

EDIZIONI SCIENTIFICHE UNIVERSITARIE

STECIOMETRIA

Come risolvere
i problemi chimici

Giorgio Gaudiano

TAMBURINI EDITORE



STECIOMETRIA

Come risolvere i problemi chimici

Giorgio Gaudiano

Professore straordinario all'Università di L'Aquila

D@ike

Ristampa riveduta e corretta della prima edizione

TAMBURINI EDITORE MILANO

1975

ERRATA CORRIGE DELLA 1ª RISTAMPA

Nella Tabella dei Pesi atomici il simbolo del berillio non è Br, ma Be

Pag.

182 4° rigo: dopo la parola « standard » aggiungere: (cioè a 25 °C e 1 atmosfera).

233 3° rigo dal basso: invece di $\frac{c_s}{c_a}$ metti $\frac{c_a}{c_s}$

234 il 1° e 2° rigo vanno così modificati:

$$\frac{3,0 \cdot 10^{-2} - c_s}{c_s} = 0,28 \quad c_s = 3,0 \cdot 10^{-2} - c_s = 0,28 \quad c_s$$

$$c_s = \frac{3,0 \cdot 10^{-2}}{1,28} = 2,34 \cdot 10^{-2}$$

234 il 5° rigo va così modificato:

$$\text{mg di NaOH} = 2,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,20 \cdot 40 \cdot 10^3 = 187$$

237 es. 27, 1° rigo: togliere le parole: 100 ml di

239 3° rigo dal basso: invece di 10^{-3} mettere 10^{-8}

240 es. 28: invece di 142 mettere 146

261 Tabella I: alla 2ª reazione in alto a destra anziché $2\text{H}_2\text{O}^+$
mettere $2\text{H}_3\text{O}^+$;
e inoltre alla 16ª reazione a destra anziché NO_3
mettere NO_3^-

299 nella nota a pie' di pagina anziché mm mettere nm

306 sopprimere il 3° e 4° rigo dal basso, cioè:
da cui:

$$[\text{HA}] = 6,35 \cdot 10^{-4} - 2,89 \cdot 10^{-5} = 6,06 \cdot 10^{-4}$$

INDICE GENERALE

Capitolo 1	La stechiometria e le sue leggi	1
	Peso atomico, peso molecolare, peso formula	2
	Significato della formula chimica	4
	Grammoatomo, grammomolecola, grammoformula	4
	<i>Esercizi risolti</i>	5
	<i>Esercizi</i>	8
Capitolo 2	Calcolo della formula di un composto	9
	Peso equivalente e grammoequivalente	14
	<i>Esercizi risolti</i>	16
	<i>Esercizi</i>	21
Capitolo 3	Calcolo dei coefficienti di reazione	25
	<i>Esercizi risolti</i>	43
	<i>Esercizi</i>	47
Capitolo 4	Calcolo dei rapporti ponderali nelle reazioni chimiche	53
	<i>Esercizi risolti</i>	58
	<i>Esercizi</i>	68
Capitolo 5	Leggi dei gas	73
	<i>Esercizi risolti</i>	79
	<i>Esercizi</i>	85

Capitolo 6 I miscugli gassosi	89
<i>Esercizi risolti</i>	98
<i>Esercizi</i>	104
Capitolo 7 La dissociazione gassosa	107
<i>Esercizi risolti</i>	112
<i>Esercizi</i>	114
Capitolo 8 I gas nelle reazioni chimiche	115
Analisi dei gas	119
<i>Esercizi risolti</i>	123
<i>Esercizi</i>	130
Capitolo 9 Proprietà colligative delle soluzioni	135
Pressione osmotica	135
Legge di Raoult	137
Crioscopia ed ebullioscopia	138
<i>Esercizi risolti</i>	140
<i>Esercizi</i>	144
Capitolo 10 Dissociazione elettrolitica	147
Contenuto e densità delle soluzioni	151
<i>Esercizi risolti</i>	154
<i>Esercizi</i>	158
Capitolo 11 Molarità e normalità	161
Analisi volumetrica	167
<i>Esercizi risolti</i>	169
<i>Esercizi</i>	176
Capitolo 12 Termochimica	181
Calore di combustione e potere calorifico	184
<i>Esercizi risolti</i>	185
<i>Esercizi</i>	188
Capitolo 13 Equilibri chimici	191
Equilibri in fase gassosa	191
Equilibri eterogenei	195

Equilibri in soluzione	196
<i>Esercizi risolti</i>	198
<i>Esercizi</i>	206
Capitolo 14 Equilibri ionici	211
Il pH	211
Idrolisi	219
Soluzioni tampone	220
Prodotto di solubilità	224
<i>Esercizi risolti</i>	226
<i>Esercizi</i>	235
Capitolo 15 Equilibri di ripartizione	241
Legge di Henry	247
<i>Esercizi risolti</i>	248
<i>Esercizi</i>	254
Capitolo 16 Potenziali di ossidoriduzione e pile	257
<i>Esercizi risolti</i>	264
<i>Esercizi</i>	269
Capitolo 17 L'elettrolisi e le leggi di Faraday	273
<i>Esercizi risolti</i>	276
<i>Esercizi</i>	280
Capitolo 18 Radiochimica	283
Analisi per diluizione isotopica	288
Altri impieghi chimici degli elementi radioattivi	289
<i>Esercizi risolti</i>	290
<i>Esercizi</i>	295
Capitolo 19 Spettrofotometria	299
<i>Esercizi risolti</i>	303
<i>Esercizi</i>	307
Tavole dei logaritmi	309

Pesi atomici relativi internazionali (1969)

Simbolo	Elemento*	Numero atomico	Peso atomico	Simbolo	Elemento*	Numero atomico	Peso atomico
Hf	Afnio	72	178,49	Md	Mendelevio	101	256
Al	Alluminio	13	26,9815	Hg	Mercurio	80	200,59
Am	Americio	95	24,3	Mo	Molibdeno	42	95,94
Sb	Antimonio	51	121,75	Ne	Neo	10	20,179
Ag	Argento	47	107,868	Nd	Neodimio	60	144,24
Ar	Argo	18	39,948	Np	Nettunio	93	237
As	Arsenico	33	74,9216	Ni	Nichelio	28	58,71
At	Astato	85	210	Nb	Niobio	41	92,906
Ac	Attinio	89	227	No	Nobelio	102	254
N	Azoto	7	14,0067	Ho	Olmio	67	164,930
Ba	Bario	56	137,34	Au	Oro	79	196,9665
Bk	Berchelio	97	247	Os	Osmio	76	190,2
Br	Berillio	4	9,01218	O	Ossigeno	8	15,9994
Bi	Bismuto	83	208,9806	Pd	Palladio	46	106,4
B	Boro	5	10,81	Pb	Piombo	82	207,2
Br	Bromo	35	79,904	Pt	Platino	78	195,09
Cd	Cadmio	48	112,40	Pu	Plutonio	94	244
Ca	Calcio	20	40,08	Po	Polonio	84	209
Cf	Californio	98	251	K	Potassio	19	39,102
C	Carbonio	6	12,011	Pr	Praseodimio	59	140,9077
Ce	Cerio	58	140,12	Pm	Prometio	61	145
Cs	Cesio	35	132,9055	Pa	Protoattinio	91	231
Cl	Cloro	17	35,453	Ra	Radio	88	226
Co	Cobalto	27	58,9332	Rn	Rado	86	222
Kr	Cripto	36	83,80	Cu	Rame	29	63,546
Cr	Cromo	24	51,996	Re	Renio	75	186,2
Cm	Curio	96	247	Rh	Rodio	45	102,9055
Dy	Disprosio	66	162,50	Rb	Rubidio	37	85,4678
Es	Einsteinio	99	254	Ru	Rutenio	44	101,07
He	Elio	2	4,0026	Sm	Samario	62	150,4
Er	Erbio	68	167,26	Sc	Scandio	21	44,9559
Eu	Europio	63	151,96	Se	Selenio	34	78,96
Fm	Fermio	100	257	Si	Silicio	14	28,086
Fe	Ferro	26	55,847	Na	Sodio	11	22,9898
F	Fluoro	9	18,9984	Sn	Stagno	50	118,69
P	Fosforo	15	30,9738	Sr	Stronzio	38	87,62
Fr	Francio	87	223	Tl	Tallio	81	204,37
Gd	Gadolinio	64	157,25	Ta	Tantalio	73	180,9479
Ga	Gallio	31	69,72	Tc	Tecnezio	43	97
Ge	Germanio	32	72,59	Te	Tellurio	52	127,60
H	Idrogeno	1	1,0080	Tb	Terbio	65	158,9254
In	Indio	49	114,82	Ti	Titanio	22	47,90
I	Iodio	53	126,9044	Th	Torio	90	232,038
Ir	Iridio	77	192,2	Tm	Tulio	69	168,9342
Yb	Itterbio	70	173,04	W	Tungsteno	74	183,85
Y	Ittrio	39	88,905	U	Urânio	92	238,029
La	Lantanio	57	138,9055	V	Vanadio	23	50,9412
Li	Litio	3	6,941	Xe	Xeno	54	131,30
Lr	Lorenzio	103	257	Zn	Zinco	30	65,37
Lu	Lutezio	71	174,97	Zr	Zirconio	40	91,22
Mg	Magnesio	12	24,305	S	Zolfo	16	32,064
Mn	Manganese	25	54,9380				

* in ordine alfabetico del nome in italiano.

LA STECHIOMETRIA E LE SUE LEGGI

La stechiometria (da στοιχεῖον = elemento e μέτρον = misura) è quel ramo della chimica che si occupa dei rapporti quantitativi nelle reazioni chimiche. Essa, consentendo, mediante il calcolo, di dare un'impostazione quantitativa ai fenomeni chimici, è strumento fondamentale per il chimico che si trovi a dover affrontare problemi di ordine pratico.

La stechiometria si fonda naturalmente sulle leggi della chimica. In particolare buona parte della stechiometria è basata sulla legge di Lavoisier, la legge di Proust, la legge di Dalton e la legge dei pesi di combinazione, dette appunto « leggi della stechiometria ». Tali leggi sono una ovvia conseguenza della struttura dell'atomo ⁽¹⁾. Per la loro discussione rimandiamo lo studente ad un qualunque testo di chimica generale. Ci limitiamo qui ad un breve commento sulla legge di Lavoisier.

LEGGE DI LAVOISIER (*principio della conservazione della massa*): *In ogni reazione chimica la massa delle sostanze che reagiscono è uguale alla massa delle sostanze che si formano nella reazione.*

In realtà tale legge non è assolutamente rigorosa dato che, per la relazione di Einstein tra massa ed energia, la massa può trasformarsi in energia e viceversa, e quindi le reazioni chimiche, essendo di solito associate a cambiamenti di energia, possono comportare variazioni della massa.

⁽¹⁾ La loro ovvietà, che può far sorridere chi conosca anche solo i più semplici rudimenti della chimica, non deve tuttavia far dimenticare che è stata proprio l'osservazione sperimentale di queste leggi, effettuata dai grandi chimici del secolo scorso, che ha permesso di far luce sulla costituzione della materia a livello atomico-molecolare.

La legge di Einstein è espressa dalla formula (1):

$$E = mc^2 \quad (1)$$

dove E è l'energia che si libera (o che viene assorbita), m è la corrispondente massa che scompare (o che si forma) e c è la velocità della luce.

Tuttavia, dato il valore estremamente elevato della velocità della luce (300.000 km/sec), anche considerando reazioni chimiche che comportino elevate variazioni di energia, la corrispondente variazione di massa è così esigua da sfuggire ad una misura sperimentale, e comunque è relativamente insignificante. Ad esempio, nella combustione di un kg di alluminio in polvere, una delle reazioni più esotermiche che si conoscano, questo metallo si trasforma in ossido svolgendo 3960 Cal. Per la legge di Einstein la quantità di materia che al massimo potrebbe scomparire in questa reazione, esprimendo c in m/sec ed E in joule (1 Cal = 4185 J), sarà:

$$m = \frac{3,960 \cdot 10^3 \cdot 4,185 \cdot 10^3}{(3 \cdot 10^8)^2} = 1,84 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$$

cioè meno di due decimillesimi di mg, pari allo 0,00000002% della massa dell'alluminio reagito.

Ai fini pratici la legge di Lavoisier va quindi considerata come pienamente valida.

PESO ATOMICO, PESO MOLECOLARE, PESO FORMULA

Il peso assoluto degli atomi dei diversi elementi, anche quelli più pesanti, è estremamente piccolo. Si pensi ad esempio che un milione di milioni di atomi di uranio, uno degli elementi più pesanti, pesa appena 0,4 milionesimi di milligrammo.

Per questioni di praticità, oltre che di ordine storico, si preferisce quindi riferirsi, anziché ai pesi assoluti degli atomi, ai loro pesi relativi, in una scala opportuna. E per prescindere anche da eventuali differenze nelle misurazioni fatte in campi gravitazionali diversi, ci si riferisce alle loro *masse* relative, anche se per motivi storici il termine « peso » atomico (P.A.) è rimasto ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Si precisa qui che quando nel testo e negli esercizi si parla di *peso*, ci si riferisce al campo gravitazionale terrestre con $g = 9,80665 \text{ m/sec}^2$, per cui ad un *grammo-massa* corrisponde un *grammo-peso*.

Come elemento di riferimento, per stabilire una scala dei pesi atomici, si è dapprima scelto l'idrogeno, il più leggero degli elementi, il cui P.A. è stato posto uguale all'unità. Successivamente, per questioni di ordine pratico, si è preso come elemento di riferimento l'ossigeno, il cui P.A. è stato posto uguale a 16,000. Dal 1961 l'elemento di riferimento è ancora stato cambiato: anziché l'ossigeno è stato preso il carbonio (precisamente l'isotopo 12 di questo elemento), il cui P.A. è stato fissato uguale a 12,0000 (1).

Oggi quindi si definisce come peso atomico di un elemento il rapporto tra la massa di un atomo di questo elemento e $1/12$ della massa di un atomo dell'isotopo 12 del carbonio (2).

Analogamente si definisce come peso molecolare di un composto chimico il rapporto tra la massa di una molecola del composto e $1/12$ della massa di un atomo dell'isotopo 12 del carbonio.

Come il P.A. anche il peso molecolare (P.M.) è un numero puro. Il P.M. ovviamente si ricava facendo la somma dei P.A. di tutti gli elementi contenuti nel composto, ciascuno moltiplicato per il numero di atomi con cui il corrispondente elemento entra nella molecola.

Per quei composti per i quali non si può parlare di molecola nel vero senso della parola, come ad esempio le sostanze ioniche allo stato condensato, anziché di peso molecolare si parla più propriamente di *peso formula* (P.F.), ricavabile, come il P.M., facendo la somma dei P.A. di tutti gli elementi contenuti nel composto, ciascuno moltiplicato per il numero di atomi con cui l'elemento appare nella formula. Così quindi, mentre per il metano, CH_4 , si parla di *peso molecolare* 16 ($12 + 1 \cdot 4 = 16$), per il solfato di sodio, Na_2SO_4 , si parla più propriamente di *peso formula* 142 ($23 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 142$). Tuttavia, per semplicità, nel testo useremo quasi sempre il termine « molecola » e « peso molecolare » anche per i composti non molecolari, tanto più che non è sempre facile sapere se un composto abbia o meno struttura molecolare vera e propria.

(1) Mentre il cambiamento dalla scala facente riferimento all'idrogeno (P.A. = 1) alla scala facente riferimento all'ossigeno (P.A. = 16,000) ha comportato modifiche di quasi l'1% sui valori dei P.A., la più recente convenzione che prende come riferimento il carbonio (P.A. = 12,0000) implica cambiamenti molto più limitati (ad esempio con la nuova scala il P.A. dell'ossigeno è passato da 16,000 a 15,9994). Naturalmente di tali cambiamenti nei normali calcoli stechiometrici, che richiedono di solito una precisione relativamente modesta, è superfluo tener conto.

(2) Si osservi come il peso atomico non ha né le dimensioni del peso né quelle della massa. Essendo un rapporto tra masse esso è un numero puro.

SIGNIFICATO DELLA FORMULA CHIMICA

Per contraddistinguere mediante simboli semplici i diversi composti chimici ci si serve, com'è noto, delle formule. Nella formula di un composto si indicano con i loro simboli i diversi elementi in esso contenuti indicando con un numero, posto alla destra di ciascun elemento, il numero di atomi con cui l'elemento entra nella molecola. La formula chimica ha quindi un significato qualitativo in quanto ci dice quali elementi sono contenuti in un composto ed anche un ben preciso significato quantitativo, in quanto, avendo indicato il numero con cui gli atomi sono combinati, ci dice in che rapporto in peso stanno i vari elementi tra di loro.

Scrivendo, per esempio, K_2SO_4 per indicare il solfato potassico, si intende dire che il potassio è legato con lo zolfo e con l'ossigeno e che questi elementi sono combinati in un rapporto in peso $2 \cdot 39,1 : 32,1 : 4 \cdot 16$ uguale al rapporto tra i P.A. degli elementi (39,1, 32,1, 16) ciascuno moltiplicato per il numero di atomi con cui l'elemento appare nella formula.

GRAMMOATOMO, GRAMMOMOLECOLA, GRAMMOFORMULA

Per i calcoli stechiometrici molto spesso i chimici si servono di una unità di massa particolare che si chiama *grammoatomo*. Per grammoatomo (g.atomo) di un elemento si definisce la quantità in grammi dell'elemento pari al suo peso atomico. Analogamente per *grammomolecola* (g.molecola o « mole ») di un composto si intende la quantità in grammi del composto pari al suo peso molecolare e per *grammoformula* (g.formula) di un composto la quantità in grammi di questo pari al suo peso formula.

È evidente che un grammoatomo di un elemento contiene un numero di atomi che è sempre lo stesso qualunque sia l'elemento considerato. Se infatti i P.A. indicano, in un'apposita scala, le reali masse degli atomi, masse di diversi elementi proporzionali ai pesi atomici conterranno lo stesso numero di atomi. Il numero di atomi contenuti in un g.atomo è stato calcolato essere $6,02 \cdot 10^{23}$.

Generalmente questo numero (*numero di Avogadro*) si simboleggia con la lettera N.

Logicamente si ha pure che in qualunque g.molecola sono contenute $6,02 \cdot 10^{23}$ molecole.

L'utilità di prendere come unità di misura, anziché il grammo, il g.atomo, poggia sul fatto che gli elementi si combinano tra di loro secondo rapporti

interi di atomi e quindi secondo rapporti di g.atomi che sono numeri *interi*. Logicamente è più semplice dire, con linguaggio chimico, che 2 g.atomi di idrogeno si combinano con 1 g.atomo di zolfo e con 4 g.atomi di ossigeno per dare una « mole » di acido solforico, anziché dire che $2 \cdot 1,0$ grammi di idrogeno si combinano con 32,1 grammi di zolfo e con $16,0 \cdot 4$ grammi di ossigeno per dare 98,1 ($2 \cdot 1,0 + 32,1 + 16 \cdot 4$) grammi di acido solforico.

Vedremo in seguito meglio come l'applicazione pratica di questi concetti sia utile per molti calcoli stechiometrici, tanto che spesso, con il simbolo di un elemento o con la formula di un composto, si indica il g.atomo dell'elemento o, rispettivamente, la g.molecola o la g.formula del composto. Per calcolare il numero di g.atomi contenuti in una certa quantità di un elemento basta dividerne la massa (*espressa in grammi*) per il P.A. Infatti, indicando con n_A il numero di g.atomi, se 1 g.atomo contiene tanti grammi dell'elemento quanto è il P.A. si potrà scrivere, per una quantità g dell'elemento (*espressa in grammi*):

$$1 : \text{P.A.} = n_A : g \quad \text{cioè} \quad n_A = \frac{g}{\text{P.A.}}$$

Analogamente per ottenere il numero di g.molecole (n_M) o di g.formula (n_F) di una certa quantità g di un composto o elemento bisogna dividerne la massa (*espressa in grammi*) per il P.M. o il P.F. rispettivamente:

$$n_M = \frac{g}{\text{P.M.}} ; \quad n_F = \frac{g}{\text{P.F.}}$$

ESERCIZI RISOLTI

1. In alcune reazioni di « fusione » nucleare (del tipo di quelle che avvengono nel sole) si può avere una scomparsa di materia corrispondente allo 0,70% della massa. Si calcoli l'energia che si libera nella fusione di 1000 grammi di elementi leggeri, esprimendola sia in erg che in milioni di elettronvolt.

Da quanto detto la massa che scompare è di 7,0 grammi. Dalla relazione di Einstein, esprimendo m in grammi e c in cm/sec ($c = 3,0 \cdot 10^{10}$ cm/sec), si ottiene direttamente l'energia in erg:

$$E = mc^2 = 7,0 (3,0 \cdot 10^{10})^2 = 6,3 \cdot 10^{21} \text{ erg}$$

Ricordando quindi che un milione di elettronvolt (MeV) equivale a $1,6 \cdot 10^{-6}$ erg, l'energia espressa in MeV è:

$$E = \frac{6,3 \cdot 10^{21}}{1,6 \cdot 10^{-6}} = 3,9 \cdot 10^{27}$$

2. Calcolare quanti grammi di zolfo sono combinati con 5,0 g di idrogeno nell'acido solfidrico H_2S .

Dato che il P.A. dell'idrogeno è 1,01 e quello dello zolfo è 32,1 avremo:

$$2,02 : 32,1 = 5,0 : x$$

da cui

$$x = \frac{5,0 \cdot 32,1}{2,02} = 80$$

3. Dalla tabella dei pesi atomici appare che il P.A. dell'oro è 197. Sapendo che un atomo di carbonio pesa $1,99 \cdot 10^{-20}$ mg calcolare quanti mg pesa un atomo di oro.

Siccome i rapporti tra i pesi atomici degli elementi coincidono per definizione con i rapporti tra i pesi effettivi degli atomi, il peso x in mg di un atomo di oro si può ricavare dalla semplice proporzione:

$$197 : 12 = x : 1,99 \cdot 10^{-20}$$

che dà

$$x = \frac{197 \cdot 1,99 \cdot 10^{-20}}{12} = 3,27 \cdot 10^{-19}$$

4. Calcolare il peso in grammi di 1 atomo di zolfo (P.A. 32,1).

Siccome in un g.atomo di zolfo, cioè in 32,1 g, sono contenuti $6,02 \cdot 10^{23}$ atomi, basterà scrivere

$$6,02 \cdot 10^{23} : 32,1 = 1 : x$$

da cui

$$x = \frac{32,1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,33 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

5. Calcolare quanti g.atomi di carbonio sono contenuti in un diamante di 4,2 decigrammi.

Essendo il diamante carbonio puro (il P.A. di C è 12) avremo, per il numero di g.atomi n_A

$$n_A = \frac{0,42}{12} = 0,035$$

6. Calcolare quanti g.atomi di ferro sono contenuti in 150 grammi di magnetite Fe_3O_4 .

In ogni molecola di magnetite sono contenuti 3 atomi di ferro; quindi in ogni mole ci saranno 3 g.atomi di ferro.

Il numero n_M delle moli di magnetite (P.M. 231,5) è

$$n_M = \frac{150}{231,5}$$

e quindi quello dei g.atomi di ferro, n_A , è

$$n_A = \frac{3 \cdot 150}{231,5} = 1,94$$

7. Calcolare quanto tempo impiegherebbero mille persone a contare il numero di atomi di ferro contenuti in un milligrammo di questo metallo, ammettendo che ogni persona riesca a contarne 100 al secondo.

È facile vedere come queste mille persone dovrebbero vivere molto a lungo per esaurire tale compito ... Infatti, essendo il P.A. del ferro 55,8, il numero di atomi n_A contenuti in un mg di questo elemento sarà:

$$n_A = \frac{0,001}{55,8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,08 \cdot 10^{19}$$

In ogni secondo le mille persone possono contare $100 \cdot 1000 = 10^5$ atomi. Quindi il numero di secondi s necessari per contare n_A atomi sarà

$$s = \frac{1,08 \cdot 10^{19}}{10^5} = 1,08 \cdot 10^{14}$$

Siccome in un anno vi sono $3,16 \cdot 10^6$ secondi occorrerà, per eseguire il conteggio, un numero di anni, a , dato da

$$a = \frac{1,08 \cdot 10^{14}}{3,16 \cdot 10^6} = 3,4 \cdot 10^7$$

cioè 34 milioni di anni!

ESERCIZI

1. Dire secondo quale rapporto in peso sono combinati l'azoto e l'idrogeno nell'ammoniaca NH_3 .
2. Calcolare quanti grammi di cloro sono combinati con 2,00 grammi di ossigeno nel clorato di potassio (KClO_3).
3. Dire se facendo reagire g 3,00 di ferro con g 3,00 di zolfo per formare il solfuro ferroso FeS rimane un eccesso di zolfo o di ferro e dire a quanti grammi ammonta questo eccesso.
4. Calcolare quanto pesano 0,0200 moli di acido benzoico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$).
5. Calcolare quante molecole di ozono (O_3) sono contenute in 120 grammi di questo gas.
6. Il P.M. dell'emoglobina è 68.000. Sapendo che l'emoglobina è contenuta nel sangue in ragione di circa 15 grammi per 100 ml, calcolare quante molecole di emoglobina sono contenute in una goccia di sangue (1 goccia $\cong$ 1/20 di ml).
7. Calcolare quanti grammi di KOH occorre prendere per avere lo stesso numero di grammoformule contenute in 10 grammi di NaOH.
8. Sapendo che la molecola dello zolfo è ottoatomica calcolare a quante grammo-molecole corrispondono 300 grammi dell'elemento.
9. Calcolare il peso di una miscela di 5 moli di $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e di 10 moli di CaSO_4 .
10. Calcolare quanti grammoatomi di ossigeno sono contenuti in g 500 di H_2SO_4 .
11. Calcolare quanti atomi di elio sono contenuti in un milligrammo di questo gas.
12. Calcolare qual è il numero di grammoatomi e di atomi di cromo in kg 1,50 di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
13. Il glucosio ha formula $(\text{CH}_2\text{O})_x$. Calcolare il valore di x sapendo che 0,01 moli di questa sostanza pesano 1,8 g.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. 1 : 0,214. | 8. 1,17. |
| 2. 1,48. | 9. g 2620. |
| 3. Rimane un eccesso di zolfo di g 1,28. | 10. 20,4 |
| 4. g 2,44. | 11. $1,51 \cdot 10^{20}$. |
| 5. $1,5 \cdot 10^{24}$. | 12. 10,2; $6,14 \cdot 10^{24}$. |
| 6. $6,6 \cdot 10^{16}$. | 13. 6. |
| 7. 14,0. | |

CALCOLO DELLA FORMULA DI UN COMPOSTO

Abbiamo visto nel capitolo I come la formula chimica abbia, oltre ad un significato qualitativo, anche un significato quantitativo.

Dalla formula di un composto chimico è quindi possibile, conoscendo i pesi atomici degli elementi che lo costituiscono, risalire alla composizione percentuale del composto, cioè alla percentuale in peso con cui gli elementi si trovano combinati nella sostanza.

Vogliamo per esempio calcolare la composizione percentuale del clorato di potassio KClO_3 . Dalla formula vediamo che una grammoformula di clorato di potassio è costituita da un grammoatomo di potassio, un grammoatomo di cloro e tre grammoatomi di ossigeno.

Il P.A. del potassio è 39,1, quello del cloro 35,45 e quello dell'ossigeno 16,0.

Il P.F. del KClO_3 sarà quindi $39,1 + 35,45 + 3 \cdot 16,0 = 122,6$.

Se 122,6 grammi di KClO_3 contengono 39,1 grammi di potassio la percentuale di questo elemento (K%) nel sale si ricaverà naturalmente dalla proporzione:

$$39,1 : 122,6 = \text{K}\% : 100$$

da cui

$$\text{K}\% = \frac{39,1}{122,6} \cdot 100 = 31,9$$

Analogamente le percentuali del cloro e dell'ossigeno saranno

$$\text{Cl}\% = \frac{35,45}{122,6} \cdot 100 = 28,9$$

$$\text{O}\% = \frac{3 \cdot 16,0}{122,6} \cdot 100 = 39,2$$

Per avere quindi la percentuale in peso di un elemento in un composto basta dividere il P.A. dell'elemento, moltiplicato per il numero delle volte con cui l'elemento entra nella formula, per il P.M. (o il P.F.) del composto e moltiplicare per 100:

$$\% = \frac{x \cdot \text{P.A.}}{\text{P.M.}} \cdot 100 \quad (1)$$

dove x è il numero di atomi con cui l'elemento entra nella formula. Spesso capita di dover calcolare in un determinato composto non la percentuale di elemento, ma quella di una sostanza, più semplice del composto, contenuta in questo stesso. Ad esempio, si voglia calcolare la percentuale di CaO contenuta nel CaCO_3 .

Il P.M. del CaO è $40,1 + 16,0 = 56,1$. Quello del CaCO_3 è $40,1 + 12,0 + 48,0 = 100,1$.

La percentuale di CaO nel CaCO_3 sarà ovviamente

$$\text{CaO}\% = \frac{56,1}{100,1} \cdot 100 = 56,0$$

Vediamo un altro esempio:

Se vogliamo ricavare la percentuale di acqua contenuta nell'allume $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (P.M. 948,7) si avrà

$$\text{H}_2\text{O}\% = \frac{24 \cdot 18,0}{948,7} \cdot 100 = 45,5$$

Con il procedimento inverso a quello che ci permette di ricavare da una data formula la percentuale degli elementi in essa contenuti si può, da queste percentuali, qualora sia noto il P.M. della sostanza, ricavarne la formula: basta considerare come incognita nella formula (1), anziché la percentuale, il numero x di atomi con cui ciascun elemento entra nella molecola. Si applica cioè la (1) nella forma:

$$x = \frac{\% \cdot \text{P.M.}}{100 \cdot \text{P.A.}} \quad (2)$$

Si abbia, per esempio, una sostanza di P.M. 76. Sapendo che essa contiene il 36,9% di azoto (P.A. 14) e il 63,1% di ossigeno (P.A. 16) calcolarne la formula.

La sostanza avrà la formula N_xO_y . Applicando la (2) si ricava subito

$$x = \frac{36,9 \cdot 76}{100 \cdot 14} = 3,2 \quad y = \frac{63,1 \cdot 76}{100 \cdot 16} = 3$$

La formula cercata è quindi N_2O_3 .

Vediamo un altro esempio:

Grammi 0,500 di un cloruro di ferro (P.A. 55,85) danno per elettrolisi g 0,328 di cloro (P.A. 35,45). Calcolare la formula del cloruro sapendo che il suo P.M. è 162,3.

Il cloruro avrà la formula Fe_xCl_y .

Per calcolare x ed y non occorre dai dati dell'esercizio risalire alle percentuali; infatti, nella formula (2) al posto del rapporto $\%/100$ si potrà porre il rapporto tra la quantità dell'elemento e la quantità corrispondente del sale dato che $\%/100 = \text{grammi elemento} / \text{grammi sale}$. La quantità di Fe contenuta negli 0,500 g di cloruro sarà $0,500 - 0,328 = 0,172$.

Quindi

$$x = \frac{0,172 \cdot 162,3}{0,500 \cdot 55,85} = 1 \quad y = \frac{0,328 \cdot 162,3}{0,500 \cdot 35,45} = 3$$

La formula è quindi $FeCl_3$.

A volte capita di conoscere la composizione centesimale di un composto senza conoscerne il P.M. In tale caso è possibile calcolarne soltanto la cosiddetta «formula minima»; la formula vera può identificarsi con questa oppure essere un suo multiplo.

Si debba per esempio calcolare la formula minima di una sostanza organica che contiene il 26,7% di carbonio, il 2,2% di idrogeno ed il 71,0% di ossigeno.

La formula sarà $C_xH_yO_z$. In 100 g di sostanza sono contenuti 26,7/12 g.atomi di carbonio, 2,2/1 g.atomi di idrogeno e 71,0/16 g.atomi di ossigeno; quindi il rapporto con cui gli atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno si trovano combinati nella molecola sarà

$$x : y : z = \frac{26,7}{12} : \frac{2,2}{1} : \frac{71,0}{16}$$

cioè

$$x : y : z = 2,2 : 2,2 : 4,4$$

e dividendo per il numero più piccolo avremo

$$x : y : z = 1 : 1 : 2$$

La formula minima è quindi CHO_2 . La formula vera è $(\text{CHO}_2)_n$ dove n è un numero intero.

Avendo a disposizione anche il P.M., il calcolo della formula vera si può fare direttamente come già visto, con la formula (2) oppure, una volta ottenuta la formula minima, si calcola il P.M. minimo corrispondente e, confrontandolo con quello reale, si ricava immediatamente n . Se, per esempio, per la sostanza $(\text{CHO}_2)_n$ sappiamo che il P.M. è 90, dato che il P.M. minimo è

$$12 + 1 + 32 = 45$$

si ha immediatamente

$$n = \frac{90}{45} = 2$$

e quindi la formula è $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Consideriamo un altro esempio:

Per decomposizione di g 2,1 di un sale si ottengono g 0,82 di ossigeno e g 1,28 di KCl (P.M. 74,6). Calcolare la formula minima del sale.

Potremo scrivere la formula $(\text{KCl})_x\text{O}_y$. Naturalmente, senza dover ricorrere alle percentuali, potremo scrivere

$$x : y = \frac{1,28}{74,6} : \frac{0,82}{16} = 1,7 : 5,1 = 1 : 3$$

La formula richiesta sarà quindi KClO_3 .

Molto utile per il calcolo delle formule è l'uso del **regolo calcolatore**, in particolare nel riportare a rapporto di numeri interi il rapporto di numeri decimali.

Si abbia, per esempio, da calcolare la formula minima di un composto che contiene il 50% di carbonio, il 10% di idrogeno ed il 40% di ossigeno.

Indicheremo al solito la formula $C_xH_yO_z$. Si avrà:

$$x : y : z = \frac{50}{12} : \frac{10}{1} : \frac{40}{16} = 4,17 : 10 : 2,5$$

Anche se dividiamo per il più piccolo di questi numeri si ottengono ancora dei numeri decimali (il rapporto si trasforma in $1,67 : 4 : 1$). È qui che l'uso del regolo calcolatore facilita il compito di riportare a rapporto di numeri interi il rapporto $4,17 : 10 : 2,5$.

Basta porre il cursore in corrispondenza di uno di questi numeri, per esempio il 4,17, sulla scala fissa; si sposta quindi la scala mobile in modo da portare un altro di questi numeri, per esempio il 2,5, in corrispondenza del cursore; basta ora una rapida scorsa con lo sguardo sulle due scale per trovare due numeri interi corrispondenti che si troveranno quindi nel rapporto $4,17 : 2,5$; questi numeri sono 5 e 3.

Si ricava quindi immediatamente che $x : y : z = 5 : 12 : 3$ e quindi la formula è $C_5H_{12}O_3$.

Un limite alla possibilità di ricavare una formula dai valori delle analisi risiede naturalmente nell'imprecisione dei dati analitici dovuti agli inevitabili errori sperimentali. Per esempio l'analisi centesimale del carbonio e dell'idrogeno eseguita con i metodi convenzionali difficilmente dà valori molto precisi. Generalmente un'analisi è considerata « buona » se la differenza tra la percentuale trovata e quella calcolata non è superiore a 0,3. Questo scarto è tale da comportare incertezze nella determinazione delle formule di sostanze con elevato numero di atomi di carbonio e idrogeno, cioè, in pratica, nelle sostanze organiche ad elevato P.M. Ad esempio è praticamente impossibile stabilire con certezza se ad un idrocarburo che ha dato all'analisi valori dell' $87,2 \pm 0,3\%$ di carbonio e del $13,0 \pm 0,3\%$ di idrogeno compete la formula C_8H_{14} ($C\% = 87,2$; $H\% = 12,8$), oppure C_9H_{16} ($C\% = 87,0$; $H\% = 13,0$), oppure ancora $C_{10}H_{18}$ ($C\% = 86,9$; $H\% = 13,1$), oppure ancora molte altre. In tal caso bisogna ricorrere, per decidere tra le possibili formule, ad una determinazione esatta del P.M., eseguita, ad esempio, con lo spettrografo di massa.

Si voglia ad esempio trovare la formula di un composto organico che all'analisi ha dato i seguenti valori: $C\% 75,0 \pm 0,3$; $H\% 5,4 \pm 0,3$; $O\% 19,7 \pm 0,3$, sapendo che il P.M. misurato allo spettrografo di massa è 642,7.

Se non si disponesse del P.M. il calcolo della formula $C_xH_yO_z$ darebbe:

$$x : y : z = \frac{75,0}{12,0} : \frac{5,4}{1,01} : \frac{19,7}{16,0} = 40 : 34 : 8$$

ma è facile vedere che per x , y e z , considerando l'imprecisione del metodo di analisi, andrebbero anche bene i valori 36, 32 e 7. Tuttavia il valore del P.M. permette di escludere questa seconda alternativa. La formula giusta è quindi $C_{40}H_{34}O_8$.

PESO EQUIVALENTE E GRAMMOEQUIVALENTE

Si definisce come *peso equivalente* (P.E.) di un elemento in un composto il rapporto tra il suo P.A. e la valenza V (1).

$$P.E. = \frac{P.A.}{V}$$

Ad esempio il P.E. del sodio (P.A. 23,0) nell'ossido Na_2O è pari al suo P.A., cioè 23,0; il P.E. del calcio nell'ossido CaO è 20,04, cioè metà del suo P.A. (40,08). Quello del fosforo nel pentossido P_2O_5 è 6,2, cioè $1/5$ del P.A. (31,0), ecc.

Si definisce inoltre come *grammoequivalente* (g.equivalente) di un elemento la quantità in grammi dell'elemento che corrisponde al suo P.E. In analogia con quanto già visto per il g.atomo, la g.molecola e la g.formula, si ha che il numero di g.equivalenti n_E di una certa quantità di un elemento si ottiene dividendone la massa (espressa in grammi) per il P.E.:

$$n_E = \frac{g}{P.E.}$$

Dalle definizioni sopra date appare che il P.E. esprime il numero di grammi dell'elemento considerato che si trovano combinati in un composto con un g.equivalente di un altro elemento, ad esempio con 8,0 grammi di ossigeno, se si tratta di un ossido, o con 1,01 grammi di idrogeno se si tratta di un idruro, o con 35,45 grammi di cloro se si tratta di un cloruro, ecc.

(1) Per la definizione di P.E. nei composti che entrano nelle reazioni di neutralizzazione e di ossido-riduzione si veda al capitolo XI.

Naturalmente il P.E. esprime anche il numero di grammi dell'elemento che sostituiscono in un composto un g.equivalente di un altro elemento. Per esempio il calcio nel solfato di calcio, CaSO_4 , si può immaginare che abbia preso il posto dei due atomi di idrogeno dell'acido solforico, H_2SO_4 ; avendo allora 40,08 grammi di calcio sostituito due g.equivalenti di idrogeno, il P.E. del calcio sarà $40,08/2 = 20,04$.

Si osservi che quanto sopra detto sul P.E. e sul g.equivalente comporta che in un composto binario i due elementi che lo costituiscono si trovano combinati con lo stesso numero di g.equivalenti. Per convincersene basta un semplice calcolo. Si consideri per esempio una quantità arbitraria di biossido di titanio, TiO_2 . Sia questa 200 grammi. In detta quantità avremo che i grammi di Ti (P.A. 47,9) presenti saranno, essendo il P.F. del TiO_2 79,90:

$$g_{\text{Ti}} = \frac{200}{79,90} \cdot 47,90 = 120,0$$

e quindi avremo per il Ti:

$$n_E = \frac{120,0}{47,90} \cdot 4 = 10,0$$

Analogamente per l'ossigeno avremo

$$n_E = \frac{80,0}{16} \cdot 2 = 10,0$$

È quindi possibile in un composto binario, conoscendo la composizione percentuale dei due elementi che lo costituiscono, calcolare il P.E. di uno dei due quando sia noto quello dell'altro. Basta per questo tener presente l'eguaglianza dei n_E . Si voglia ad esempio trovare il P.E. x di un elemento in un solfuro sapendo che questo contiene il 39,1% di zolfo.

Il P.E. dello zolfo (P.A. 32,06) è 16,03, quindi il numero di g.equivalenti sia di zolfo, sia dell'elemento di cui si vuol conoscere il P.E. x , per 100 grammi di solfuro (1) è

$$n_E = \frac{39,1}{16,03} = \frac{100 - 39,1}{x}$$

(1) È facilmente verificabile che il risultato del calcolo non dipende dalla quantità di solfuro che viene considerata. Qui si è scelta la quantità di 100 grammi per semplicità essendo noti i valori delle percentuali degli elementi.

da cui si ottiene

$$x = \frac{16,03 \cdot 60,9}{39,1} = 25,0$$

(si tratta dell'arsenico nel solfuro As_2S_3).

È importante tener presente che il P.E. dipende dalla valenza dell'elemento e quindi, per elementi che abbiano più di una valenza, si possono avere, a seconda dei composti considerati, diversi pesi equivalenti. Per esempio il P.E. dell'arsenico che abbiamo visto essere 25,0 nel trisolfuro As_2S_3 , diventa 15,0 nel pentasolfuro As_2S_5 o nel pentacloruro AsCl_5 , ecc. È importante osservare come l'analisi elementare di un composto permette di trovare il P.E. di un elemento, ma non il suo P.A. Per questo occorre infatti conoscere anche la valenza. Tuttavia disponendo di diversi valori di P.E. di un elemento, calcolati dall'analisi di numerosi composti che lo contengono è facile capire qual è il suo P.A. Questo infatti, con tutta probabilità, coinciderà con il minimo comune multiplo dei vari P.E. (metodo di Cannizzaro). Oggi comunque il P.A. degli elementi si determina con lo spettrografo di massa e il metodo di Cannizzaro ha solo interesse storico.

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quanta acqua perdono g 2,00 di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per totale disidratazione.

Il P.M. di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è 172,2.

La quantità d'acqua contenuta in una mole del sale idrato è $2 \cdot 18,0 = 36,0$ grammi.

Quindi la quantità x di acqua contenuta in 2,00 grammi del sale è

$$x = \frac{36,0 \cdot 2,00}{172,2} = 0,418 \text{ grammi}$$

2. Un minerale è costituito per il 95% di FeS_2 . Calcolare la percentuale di ferro nel minerale.

Se il minerale fosse costituito esclusivamente da FeS_2 (P.M. 120), la percentuale di ferro (P.A. 55,8) sarebbe A dove

$$A = \frac{55,8}{120} \cdot 100 = 46,5$$

Essendo il minerale puro al 95% la percentuale di ferro sarà naturalmente minore: siccome 100 parti di minerale contengono solo 95 parti di FeS_2 si potrà scrivere:

$$A : 100 = \text{Fe}\% : 95$$

da cui

$$\text{Fe}\% = \frac{A \cdot 95}{100} = 44,2$$

3. Calcolare la quantità di CO_2 contenuta in 1100 kg di dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Il P.M. della dolomite è 184,4. Quello dell'anidride carbonica è 44,0. Siccome in ogni mole di dolomite ci sono due moli di CO_2 potremo scrivere, indicando con x la quantità di CO_2 contenuta in 1100 kg del minerale:

$$2 \cdot 44,0 : 184,4 = x : 1100$$

da cui

$$x = \frac{88,0 \cdot 1100}{184,4} = 525 \text{ kg}$$

4. Un cemento è stato ottenuto per cottura di un calcare (CaCO_3) contenente il 24% di argilla, costituita per il 90% di $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e per il 10% di Fe_2O_3 . Calcolare il modulo di idraulicità (m) del cemento definito come il rapporto tra il peso del componente proveniente dal CaCO_3 (CaO) ed il peso dei componenti provenienti dall'argilla (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3), cioè

$$m = \frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Conviene eseguire il calcolo considerando 100 parti in peso (per es. 100 g) di materiale di partenza. Per effetto della cottura viene eliminata solamente l'acqua e l'anidride carbonica, quindi il rapporto espresso da m è lo stesso prima e dopo la cottura. 76 parti di CaCO_3 (P.M. 100,1) contengono x parti di CaO (P.M. 56,1). Si ha

$$x = \frac{76}{100,1} \cdot 56,1 = 42,6$$

Delle 24 parti di argilla 2,4 sono costituite da Fe_2O_3 e 21,6 da $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (P.M. 258,2). Di queste 21,6 parti, le parti y di Al_2O_3 (P.M. 102,0) e z di SiO_2 (P.M. 60,1) saranno quindi

$$y = \frac{21,6}{258,2} \cdot 102,0 = 8,5 \quad z = \frac{21,6}{258,2} \cdot 2 \cdot 60,1 = 10,1$$

Di conseguenza si avrà

$$m = \frac{x}{y + z + \text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{42,6}{8,5 + 10,1 + 2,4} = \frac{42,6}{21,0} = 2,03$$

5. Tenendo presente che la velenosità dei composti arseniosi è dovuta esclusivamente all'arsenico, dire se hanno maggior potere venefico g 0,100 di anidride arseniosa As_2O_3 o g 0,120 di acido arsenioso H_3AsO_3 .

Siano A i grammi di arsenico (P.A. 74,9) contenuti in 0,100 grammi di As_2O_3 (P.M. 197,8). Si avrà:

$$A = \frac{2 \cdot 74,9}{197,8} \cdot 0,100 = 0,076$$

mentre la quantità B di arsenico contenuta in 0,120 grammi di H_3AsO_3 (P.M. 125,9) sarà

$$B = \frac{74,9}{125,9} \cdot 0,120 = 0,071$$

Essendo $A > B$ g 0,100 di As_2O_3 sono più venefici di g 0,120 di H_3AsO_3 .

6. Calcolare la formula di un sale ossigenato del cloro sapendo che il suo P.M. è 122,5 e che contiene il 18,8% di sodio (P.A. 23) e il 29,0% di cloro (P.A. 35,45).

La percentuale di ossigeno si ricava naturalmente sottraendo da 100 le percentuali di sodio e di cloro

$$\text{O}\% = 100 - (18,8 + 29,0) = 52,2$$

La formula sarà $\text{Na}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$

$$x = \frac{18,8 \cdot 122,5}{100 \cdot 23} = 1 \quad y = \frac{29,0 \cdot 122,5}{100 \cdot 35,45} = 1 \quad z = \frac{52,2 \cdot 122,5}{100 \cdot 16} = 4$$

7. Un idrocarburo contiene l'85,7% di carbonio. Calcolarne la formula minima e quella vera sapendo che il suo P.M. è 28.

L'idrocarburo avrà la formula C_xH_y . Si avrà:

$$x : y = \frac{85,7}{12} : \frac{100 - 85,7}{1} = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$$

La formula minima è quindi CH_2 . A tale formula minima corrisponde un P.F. 14 cioè la metà del P.M. vero; quindi la formula vera è C_2H_4 (etilene).

8. L'analisi centesimale dell'antibiotico lucensomicina, contenente C, H, O, N, ha fornito i seguenti valori percentuali: C 61,3; H 7,3; N 2,0; O 29,2. Stabilire la formula dell'antibiotico sapendo che il suo P.M., determinato mediante spettrografia di massa di un suo derivato, è 707,8.

Con le solite notazioni, essendo 0,3 lo scarto ammesso per le percentuali trovate, indicando con $C_xH_yN_wO_z$ la formula della lucensomicina, avremo:

$$x = \frac{707,8 (61,3 \pm 0,3)}{100 \cdot 12,01} = 36,1 \pm 0,2$$

$$y = \frac{707,8 \cdot (7,3 \pm 0,3)}{100 \cdot 1,01} = 51,1 \pm 2$$

$$w = \frac{707,8 \cdot (2,0 \pm 0,3)}{100 \cdot 14,0} = 1,0 \pm 0,1$$

$$z = \frac{707,8 \cdot (29,2 \pm 0,3)}{100 \cdot 16,0} = 12,9 \pm 0,2$$

Da questi valori x , y , w e z , tenendo presente che il numero di atomi di idrogeno deve essere dispari ⁽¹⁾, si possono ottenere tre formule: $C_{36}H_{49}NO_{13}$, $C_{36}H_{51}NO_{13}$ e $C_{36}H_{53}NO_{13}$. Di queste quella giusta è l'ultima perchè ad essa corrisponde il P.M. 707,8.

9. L'emoglobina del cavallo contiene lo 0,335% di ferro e lo 0,390% di zolfo. Calcolarne il P.M. minimo ed il rapporto atomico con cui il ferro e lo zolfo si trovano nell'emoglobina.

Per il rapporto tra il ferro e lo zolfo avremo, indicando l'emoglobina come $(Emo-Fe_x-S_y)_n$,

$$x : y = \frac{335}{55,8} : \frac{390}{32,1} = 6 : 12 = 1 : 2$$

La formula minima sarà quindi $Emo-Fe-S_2$ e quindi, prendendo come riferimento la percentuale del ferro, avremo per il P.M. minimo:

$$0,335 : 100 = 55,8 : \text{P.M.}$$

$$\text{P.M.} = \frac{55,8 \cdot 100}{0,335} = 1,64 \cdot 10^4$$

10. Si voglia calcolare il P.E. del fosforo in un cloruro sapendo che in esso g 0,50 di fosforo si trovano combinati con g 1,73 di cloro (P.E. 35,5).

⁽¹⁾ In una formula la somma degli atomi a valenza dispari deve essere pari.

Basterà scrivere, per l'eguaglianza dei P.E.,

$$\frac{0,50}{\text{P.E.}} = \frac{1,73}{35,5}$$

da cui

$$\text{P.E.} = 10,3$$

11. Calcolare il P.E. e la valenza dell'arsenico in due suoi cloruri che contengono il 58,7% ed il 70,3% di cloro sapendo che il P.E. del cloro è 35,5 e il P.A. dell'arsenico è 74,9.

Scrivere inoltre le formule dei due sali sapendo che il P.A. del cloro coincide con il suo P.E.

Per il primo cloruro si avrà

$$\text{P.E.} = \frac{100 - 58,7}{58,7} \cdot 35,5 = 25,0$$

e la valenza V_1 sarà

$$V_1 = \frac{\text{P.A.}}{\text{P.E.}} = \frac{74,9}{25,0} = 3$$

Per il secondo cloruro si avrà

$$\text{P.E.} = \frac{100 - 70,3}{70,3} \cdot 35,5 = 15,0$$

e la valenza V_2 sarà

$$V_2 = \frac{74,9}{15,0} = 5$$

Le formule dei due cloruri saranno quindi AsCl_3 e AsCl_5 .

12. Il carbonio, elemento tetravalente, ha peso atomico 12. Qual è la percentuale di carbonio nell'anidride carbonica, cioè nel suo prodotto di combinazione con l'ossigeno?

Evidentemente, essendo il P.E. del carbonio 3 (12/4) e quello dell'ossigeno 8, nell'anidride carbonica avremo 3 g di carbonio per ogni 11 g di composto. La percentuale di carbonio sarà quindi

$$\text{C}\% = \frac{3 \cdot 100}{11} = 26,3$$

ESERCIZI

1. Calcolare le percentuali degli elementi nella formaldeide (CH_2O).
2. La criolite ha la formula $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Calcolare la percentuale degli elementi e quella del fluoruro di sodio nel minerale.
3. Calcolare la percentuale di Al_2O_3 nel caolino $2 \text{HAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
4. Un minerale contiene il 32,6% di CaO . Qual'è la percentuale del calcio nel minerale?
5. Calcolare quante tonnellate di ferro sono contenute in 50 tonnellate di un minerale che contiene il 92,0% di Fe_2O_3 .
6. Calcolare la percentuale di H_2O , CO_2 e CaO contenuti nel bicarbonato di calcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
7. Calcolare la percentuale di ferro in una miscela di ossido ferroso, FeO , ed ossido ferrico, Fe_2O_3 , in cui l' FeO è presente per il 25,0%.
8. Calcolare il rapporto tra il peso di calcio e il peso di alluminio in un cemento che contiene il 58% di CaO ed il 7% di Al_2O_3 .
9. Calcolare il modulo dei fondenti ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) di un cemento ottenuto per cottura di una marna in cui la parte argillosa è costituita per l'87% da $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ e per il 13% di Fe_2O_3 .
10. Calcolare la formula minima di un ossido di piombo contenente il 9,34% di ossigeno.
11. Calcolare la formula di un sale ossigenato del bromo sapendo che esso contiene il 23,4% di K ed il 47,9% di Br e che il suo P.M. è 167.
12. Calcolare la formula minima del talco sapendo che esso contiene il 31,9% di MgO , il 63,3% di SiO_2 ed il 4,75% di H_2O .
13. Calcolare la formula minima di un composto organico sapendo che mg 250 di esso contengono mg 100 di carbonio e mg 16,7 di idrogeno. Il resto è ossigeno. Calcolare inoltre la formula vera sapendo che il P.M. è 180.
14. Un composto organico contenente C, H ed N ha dato all'analisi i seguenti valori percentuali: C $59,5 \pm 0,3$; H $5,6 \pm 0,3$; N $34,8 \pm 0,3$. Calcolare la formula del composto sapendo che il suo P.M. è 242.
15. La percentuale di azoto nel triptofano è 13,7. Sapendo che la molecola di questo amminoacido contiene due atomi di azoto, calcolarne il P.M.
16. Calcolare il P.M. minimo di un composto organico contenente il 5,45% di azoto.

17. L'emocianina dell'*Octopus vulgaris* (una specie di seppia) è un pigmento che contiene lo 0,38% di rame. Calcolare il P.M. minimo di questo pigmento.

18. Calcolare il P.M. minimo di un composto contenente ossigeno e azoto nelle seguenti percentuali: O = 7,78%; N = 4,55%.

19. L'ATP (adenosina trifosfato) contiene C, H, N, O, P nelle seguenti percentuali: C = 23,7%; H = 3,2%; N = 13,8%; O = 41,0%; P = 18,3%. Calcolarne la formula bruta sapendo che essa coincide con la formula minima.

20. Calcolare il P.E. del magnesio sapendo che g 5,21 del suo ossido contengono g 3,14 del metallo.

21. Calcolare la percentuale di idrogeno nell'idruro di calcio, sapendo che il calcio è un elemento bivalente di P.A. 40,1.

22. Calcolare il P.E. del nichel nel suo solfuro sapendo che esso contiene il 35,35% di zolfo e che il P.E. di questo elemento è 16,05.

23. Un grammo di un metallo trivalente reagisce con g 0,344 di ossigeno. Calcolarne il P.A.

24. Calcolare il P.E. dello zolfo nei suoi 4 ossidi sapendo che in essi sono contenute le seguenti percentuali di zolfo: 66,7; 57,2; 50,1; 40,1.

25. Grammi 10,0 di calcio, ossidati totalmente con ossigeno, subiscono un aumento di peso di 4,0 grammi. Calcolare il peso equivalente del calcio.

26. Calcolare il P.E. del calcio sapendo che 5,00 grammi del suo cloruro contengono tanto cloro da poter formare 3,285 grammi di HCl (il P.E. del cloro è uguale al suo P.A.).

27. Lo stagno forma due cloruri in cui 5,00 grammi di stagno sono combinati rispettivamente con g 2,99 e con g 5,97 di cloro. Calcolare la formula minima dei due cloruri ed il P.E. dello stagno sapendo che il P.E. del cloro è 35,45.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. C = 40,0%; H = 6,67%; O = 53,3%.

2. Na = 32,9%; Al = 12,9%; F = 54,3%; NaF = 60%.

3. Al_2O_3 = 39,5%.

4. Ca = 23,3%.

5. 32,2.

6. H_2O = 11,1%; CO_2 = 54,3%; CaO = 34,6%.

7. 71,9.
8. 11,4.
9. 2,6.
10. Pb_3O_4 .
11. KBrO_3 .
12. $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
13. CH_2O ; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
14. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6$.
15. 204.
16. 257.
17. $1,7 \cdot 10^4$.
18. 616.
19. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$.
20. 12,15.
21. 4,76.
22. 29,35.
23. 69,8.
24. 16,05; 10,7; 8; 5,35.
25. 20.
26. 20,04.
27. SnCl_2 ; SnCl_4 ; 59,4; 29,7.

CALCOLO DEI COEFFICIENTI DI REAZIONE

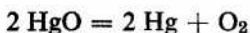
Una classificazione rigorosa e completa delle reazioni chimiche, anche prescindendo dalle reazioni organiche, assai complesse, non è facile da farsi. Tuttavia possiamo dire che la maggior parte delle reazioni chimiche si possono raggruppare nelle seguenti categorie:

1) Reazioni di *combinazione semplice*. Esempio:



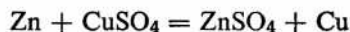
In queste reazioni, cioè, si ha la formazione di un composto a partire dagli elementi.

2) Reazioni di *decomposizione semplice*. Esempio:



Sono le reazioni inverse di quelle di combinazione semplice.

3) Reazioni di *spostamento*. Esempi:



In queste reazioni un elemento « sposta » un altro elemento da un composto prendendone il posto.

Si chiamano anche reazioni di spostamento quelle in cui un acido (o una base) sposta da un sale un altro acido (o base) più debole. Esempi:

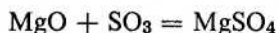


4) Reazioni di *doppio scambio*. Esempio:



Consistono nello scambio dei cationi tra due sali.

5) Reazioni di *neutralizzazione*. Esempi:



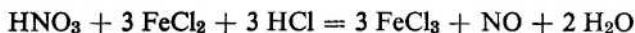
Consistono nella formazione di una sale a partire da un acido (o anidride) e una base.

6) Reazioni di *idrolisi*. Esempio:



In esse un sale viene scisso dell'acqua in base e acido.

7) Reazioni di *ossidazione-riduzione*. Esempio:



In queste reazioni vi sono due elementi che cambiano numero di ossidazione (n.o.) (v. oltre): in uno si ha aumento di n.o., cioè ossidazione, in uno diminuzione di n.o., cioè riduzione.

Nell'esempio riportato l'azoto, che nell'acido nitrico aveva n.o. 5, passa a n.o. 2 nell'NO, mentre il ferro, da n.o. 2 (FeCl_2) passa a n.o. 3 (FeCl_3). Si noti come anche le reazioni di combinazione e decomposizione semplice ed il primo gruppo di quelle di spostamento sono reazioni di ossido-riduzione.

Alle reazioni di ossido-riduzione appartengono pure le cosiddette reazioni di *disproporzionamento* o *dismutazioni*.

Esempio:



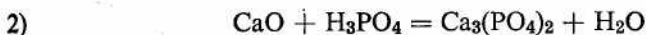
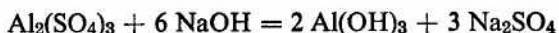
Le dismutazioni sono delle reazioni di ossido-riduzione « interna »; cioè in esse si ha uno stesso elemento che in parte si ossida e in parte si riduce.

Nell'esempio sopra riportato si ha il cloro che in parte si ossida passando da ipoclorito a clorato e in parte si riduce passando da ipoclorito a cloruro.

Per il calcolo dei coefficienti di reazione si deve tener presente il principio generale ed ovvio che l'equazione chimica va considerata come un'equazione matematica e che quindi occorre mettere a posto i coefficienti in modo che il numero di atomi di ciascun elemento a sinistra e a destra del segno di uguaglianza sia lo stesso. Tale operazione, per le reazioni dei primi 6 tipi è molto semplice, come illustrano i seguenti due esempi:



Siccome nel primo membro abbiamo 2 atomi di Al si formeranno 2 molecole di $\text{Al}(\text{OH})_3$. Occorrono quindi 6 gruppi OH che saranno forniti da 6 molecole di NaOH. I 6 atomi di Na della soda caustica si uniscono ai 3 gruppi SO_4 del solfato d'alluminio per dare 3 molecole di Na_2SO_4 . Quindi la reazione completa è:



Per la formazione di una molecola di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ occorrono 3 molecole di CaO e 2 molecole di H_3PO_4 . Avendo quindi a disposizione 6 atomi di idrogeno si formeranno 3 H_2O .

Si avrà quindi:



Per le reazioni di ossido-riduzione il calcolo dei coefficienti è spesso più complicato. Uno dei metodi più comunemente impiegati per tali calcoli è quello basato sul concetto di *numero di ossidazione*

Si definisce come *numero di ossidazione* di un elemento in un composto la carica che avrebbe l'elemento qualora tutti i legami che lo uniscono agli altri elementi fossero di natura ionica, attribuendo i doppietti elettronici degli eventuali legami covalenti all'elemento più elettronegativo.

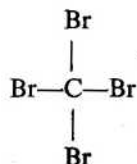
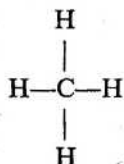
Si ricorda come l'elettronegatività di un elemento è la misura della capacità di un suo atomo di attrarre elettroni, capacità che varia da elemento a

elemento. I valori dell'elettronegatività degli elementi sono stati misurati e sono riportati su molti testi. Ma anche senza dover ricorrere a queste fonti si può spesso capire tra due diversi elementi quale sia più e quale meno elettronegativo osservandone la posizione nel sistema periodico, tenendo presente che l'elettronegatività degli elementi aumenta abbastanza regolarmente in seno a ciascun periodo nel passare dal 1° al 7° gruppo e, in seno ad uno stesso gruppo, diminuisce all'aumentare del P.A.

È noto che quando si combinano tra di loro due elementi che differiscono molto in elettronegatività (per esempio il cloro ed il sodio) il legame che si stabilisce tra i due elementi è di natura ionica, cioè tale che l'elemento più elettronegativo (il cloro) assume per ciascun legame formato, un elettrone da parte dell'altro elemento. Nell'esempio scelto il cloro, prendendo un elettrone dal sodio, viene ad assumere una carica negativa, mentre il sodio assume una carica positiva. Nel cloruro di sodio, quindi, il n.o. del cloro è -1 e quello del sodio è $+1$.

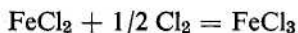
Il concetto di n.o., tuttavia, come appare dalla definizione, è stato esteso anche a quegli elementi che, non differendo di molto nell'elettronegatività, si trovano legati tra di loro con legami covalenti (si ricorda che il legame covalente è formato da una coppia di elettroni condivisa tra i due atomi). Per questi, al fine dell'assegnazione del n.o. si è stabilito di immaginare una trasformazione dei legami da covalenti a ionici, con l'intesa di attribuire le coppie di elettroni di cui sono costituiti i legami all'elemento più elettronegativo che in tal modo verrà ad assumere un numero di cariche negative (e quindi un n.o.) corrispondente al numero di legami, mentre contemporaneamente l'elemento più elettropositivo verrà ad assumere un corrispondente numero di cariche positive, il cui valore è appunto il suo n.o.

In base a questa definizione si può dire ad esempio che il carbonio, che dà sia con l'idrogeno che con il bromo tipici composti covalenti, essendo più elettronegativo dell'idrogeno, ma meno elettronegativo del bromo, nel metano, CH_4 , ha n.o. -4 (e l'idrogeno $+1$) e nel tetrabromuro di carbonio, CBr_4 , ha n.o. $+4$ (e il bromo -1).



Come già accennato le reazioni di ossido-riduzione sono quelle in cui si ha un cambiamento di n.o. Ad esempio, la reazione già vista di formazione del cloruro di sodio dagli elementi è una reazione di ossido-riduzione: per essa il cloro, ossidante, si è ridotto, e il sodio, riducente, si è ossidato. Precisamente si dice che una reazione chimica è una reazione di ossido-riduzione quando vi è un elemento (ossidante) che assume elettroni subendo una diminuzione di n.o. e un elemento (riducente) che cede elettroni subendo un aumento di n.o.

Un altro esempio di reazione di ossido-riduzione l'abbiamo nella reazione



In essa, infatti il ferro del cloruro ferroso (FeCl_2 , ovvero $\text{Fe}^{++} + 2\text{Cl}^-$), per trattamento con cloro cede a questo un elettrone per dare cloruro ferrico (FeCl_3 , ovvero $\text{Fe}^{+++} + 3\text{Cl}^-$). Il ferro subisce quindi una ossidazione e il suo n.o. sale da +2 a +3, mentre il cloro elementare si riduce, come si vede dal suo n.o. che passa dal valore 0 (tutti gli elementi allo stato di non combinazione hanno per definizione n.o. 0) al valore -1.

Prendendo un altro esempio, l'ossigeno, combinandosi con il magnesio, subisce una riduzione perchè assume due elettroni ed il suo n.o. passa da 0 a -2, mentre il magnesio si ossida perchè cede due elettroni ed il suo n.o. passa da 0 a +2:



Anche la combustione del metano, come tutte le combustioni, è un ossido-riduzione:



Per essa infatti il carbonio si ossida passando da n.o. -4 a n.o. +4, mentre il n.o. dell'ossigeno passa da 0 a -2 (1).

Ora, per poter calcolare i coefficienti nelle reazioni di ossido-riduzione occorre innanzitutto poter stabilire quali sono il valore e il segno dei n.o. degli elementi contenuti nei composti che partecipano alla reazione.

(1) Si noti come molto spesso il valore assoluto del n.o. coincide con la valenza dell'elemento nel composto in considerazione.

Questo problema è facilmente risolvibile se si tiene presente:

- 1) che tutti gli elementi allo stato di non combinazione hanno n.o. = 0;
- 2) che molti elementi allo stato di combinazione hanno solo un determinato n.o.;
- 3) che la somma algebrica dei n.o. dei diversi elementi in un composto neutro deve essere eguale a zero, e in uno ione deve essere uguale alla carica dello ione.

Nella Tabella qui appresso sono riportati i valori del n.o. dei più comuni elementi aventi n.o. fisso, almeno per alcune classi di composti.

n.o.	Elementi
- 2	ossigeno (tranne che nei perossidi)
- 1	alogeni (negli idracidi e negli alogenuri)
0	tutti gli elementi allo stato di non combinazione
+ 1	Li, Na, K, Ag, H (quest'ultimo negli idruri ha n.o. - 1)
+ 2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd
+ 3	Al

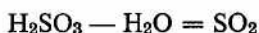
Per trovare adesso il n.o. di un elemento in un qualsiasi composto, anche senza conoscerne la struttura, conoscendo il n.o. degli altri elementi che entrano nel composto, basta ricordare il punto 3) sopra citato. Alcuni esempi, corredati da alcune semplici regole, mostreranno come si può con facilità individuare il n.o. dei vari elementi nelle più comuni categorie di composti:

A) *Composti binari*. In questo caso il problema è del tutto elementare. Esempi:

- 1) Nel composto FeCl_2 , siccome il Cl ha n.o. - 1, evidentemente l'Fe ha n.o. + 2.
- 2) Nel composto B_2O_3 , siccome l'ossigeno ha n.o. - 2, il boro avrà n.o. + 3.

B) *Ossiacidi e idrossidi*. Prendiamo come esempio l'acido perclorico, HClO_4 . In esso, siccome l'H ha n.o. + 1 e l'O ha n.o. - 2, il Cl ha n.o. + 7 ($1 + 7 - 4 \cdot 2 = 0$).

In pratica in tutti gli ossiacidi, per ricavare il n.o. del metalloide basta moltiplicare per due il numero degli atomi di ossigeno e sottrarvi il numero degli atomi di idrogeno. Così nell'acido solforico, H_2SO_4 , il n.o. dell'S è $+6$ ($4 \cdot 2 - 2 = 6$), nell'acido fosforico, H_3PO_4 , il n.o. del P è $+5$ ($4 \cdot 2 - 3 = 5$), ecc. Naturalmente se il numero di atomi del metalloide è maggiore di 1, il risultato va diviso per questo numero. Per esempio, nell'acido pirofosforico, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, il n.o. del P è $+5$ ($\frac{7 \cdot 2 - 4}{2} = 5$). Il valore del n.o. del metalloide negli ossiacidi si può del resto anche ricavare facilmente ricavando la formula dell'anidride corrispondente e ricordando che nel passare da un'anidride al corrispondente acido il n.o. non cambia. Così è facile ricavare il n.o. dello zolfo nell'acido solforoso, H_2SO_3 , ricavando da questo acido, per sottrazione di acqua, la formula della corrispondente anidride



da cui è immediato vedere che il n.o. dell'S è $+4$. Riportiamo alcuni altri esempi:

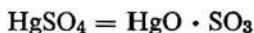
	n.o. del metalloide sia nell'ossiacido che nell'anidride
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	$+4$
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	$+6$
$\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{PO}_4$	$+5$
$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HClO}$	$+1$

Così come il n.o. di un metalloide è lo stesso nell'anidride e nell'ossiacido corrispondente, sia ha pure che il n.o. di un metallo in un ossido è lo stesso che nel corrispondente idrossido. Esempi:

	n.o. del metallo sia nell'ossido che nell'idrossido
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH}$	$+1$
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$	$+2$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al(OH)}_3$	$+3$

Si noti che negli idrossidi il n.o. del metallo coincide, salvo eccezioni, con il numero degli ossidrili.

C) *Sali degli ossiacidi.* Per trovare il n.o. del metallo o del metalloide in un sale di un ossiacido si tenga presente che il n.o. del metallo e quello del metalloide sono gli stessi che questi hanno nell'ossido e rispettivamente nell'anidride da cui possono considerarsi formati. Per esempio,



nel solfato mercurico, che può considerarsi formato dall'ossido HgO e dall'anidride SO_3 , il mercurio e lo zolfo hanno n.o. + 2 e + 6 rispettivamente, come nell'HgO e nell' SO_3 . Lo stesso poteva arguirsi dalla considerazione che un sale si può considerare come un derivato di un acido ottenuto per sostituzione (parziale o totale) degli atomi di idrogeno con un numero equivalente di atomi di metallo, cioè con un numero di atomi tale che il n.o. totale di questi sia uguale al numero di atomi di idrogeno sostituiti. Per esempio, nel solfato di tallio



abbiamo 2 atomi di Tl che sostituiscono 6 atomi di idrogeno (provenienti da 3 molecole di acido), quindi il n.o. del tallio è + 3.

Per ricavare il n.o. del metalloide in un sale ossigenato si può, da quanto detto sopra, conoscendo il n.o. del metallo, ricavare la formula dell'acido o dell'anidride da cui proviene il sale, sostituendo al metallo il numero equivalente di atomi di idrogeno o rispettivamente sottraendo dalla formula del sale quella dell'ossido del metallo e quindi calcolare il n.o. del metalloide nel modo già visto. Oppure, analogamente a quanto abbiamo già visto per gli acidi, si può sottrarre dal numero degli atomi di ossigeno moltiplicato per due il numero degli atomi del metallo moltiplicato per il suo n.o. Il risultato ottenuto va naturalmente diviso per il numero di atomi con cui il metalloide entra nella molecola del sale. Esempi:

Sale	n.o. del metallo	n.o. del metalloide
NaClO_3	+ 1	$3 \cdot 2 - 1 = + 5$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	+ 3	$\frac{12 \cdot 2 - 2 \cdot 3}{3} = + 6$
Na_3PO_4	+ 1	$4 \cdot 2 - 3 \cdot 1 = + 5$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	+ 2	$\frac{8 \cdot 2 - 3 \cdot 2}{2} = + 5$

D) *Ioni*. Basti per tutti un esempio:

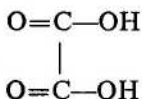
Nello ione MnO_4^- carica (-1) siccome l'ossigeno ha n.o. -2 , il manganese deve avere n.o. $+7$ ($7 - 4 \cdot 2 = -1$). Si osservi come l'Mn nello ione MnO_4^- ha lo stesso n.o. che nell'acido HMnO_4 o nei sali da cui si può considerare proveniente (es. KMnO_4).

È noto che alcuni elementi possono entrare in una stessa molecola con diversi n.o. Così per esempio l'Fe nell'ossido Fe_3O_4 entra con due atomi a n.o. $+2$ e uno con n.o. $+4$. In questi casi per calcolare il n.o. agli effetti della determinazione dei coefficienti di reazione basta calcolare il n.o. medio anche se questo non è un numero intero e se così viene ad avere un valore puramente formale. Nel caso dell' Fe_3O_4 tale n.o. medio è $8/3$ ($+3 \cdot 8/3 - 4 \cdot 2 = 0$).

Pure in modo formale si deve fare il calcolo del n.o. nei composti in cui due o più atomi di uno stesso elemento si scambiano uno o più legami tra di loro (composti perossidici con il legame $\text{O}-\text{O}$, composti organici con il legame $\text{C}-\text{C}$ ecc.).

Per esempio nel perossido di bario BaO_2 il bario ha formalmente n.o. $+4$ (mentre il suo n.o. è $+2$). Facciamo notare che, agli effetti del calcolo dei coefficienti di reazione, è indifferente porre uguale a $+4$ il n.o. del Ba (e uguale a -2 quello dell'ossigeno) o porre uguale a -1 il n.o. dell'ossigeno (e uguale a $+2$ quello del Ba).

Un altro esempio di n.o. formale che capita di frequente nelle reazioni di ossido-riduzione è quello dell'acido ossalico $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ che ha la formula di struttura



In esso il n.o. del carbonio, che in genere è 4 , ha valore formale $+3$.

Ricavato così il n.o. degli elementi che partecipano ad una reazione, vediamo come da questi si possono calcolare i coefficienti delle reazioni di ossido-riduzione. Per far questo occorre tener presente che in queste reazioni, ad una variazione di n.o. di un elemento, ne deve necessariamente corrispondere una equivalente in senso opposto in un altro elemento in modo che la somma algebrica delle variazioni di n.o. sia uguale a zero. Si calcolano quindi innanzitutto, seguendo questo criterio di equivalenza,

i coefficienti da dare agli elementi che partecipano direttamente, con un cambiamento di n.o., all'ossido-riduzione e quindi, con facili deduzioni successive, si possono calcolare i coefficienti delle altre eventuali sostanze che partecipano alla reazione senza cambiamenti di n.o.

Vediamo con alcuni esempi come si possono praticamente ricavare i coefficienti delle reazioni di ossido-riduzione:

Esempio 1°:



Occorre innanzitutto individuare quali sono gli elementi che cambiano n.o.: si vede subito che uno di questi è l'Fe che passa da n.o. + 3 a n.o. + 2 (cioè si riduce); l'altro elemento è evidentemente lo zolfo che, ossidandosi, passa da n.o. + 4 a n.o. + 6. Siccome per 1 atomo di Fe si ha una variazione di n.o. di -1 e per 1 atomo di S una variazione di n.o. di $+2$, perchè la somma algebrica delle variazioni sia uguale a zero occorre che per ogni atomo di S che si ossida ci siano 2 atomi di Fe che si riducono; si può quindi mettere il coefficiente 2 davanti all' FeCl_3 e il coefficiente 1 davanti all' SO_2 . Si può quindi costruire il seguente specchietto che riassume quanto detto fin qui:

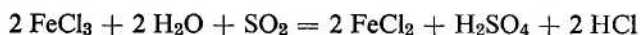
	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
Fe	+ 3	+ 2	- 1	2	2
S	+ 4	+ 6	+ 2	1	1

Dove n.o.i. e n.o.f. sono il n.o. iniziale e finale degli elementi, Δ è la variazione di n.o., r. è il rapporto secondo cui devono reagire gli atomi che partecipano all'ossido-riduzione e c.mol. è il coefficiente che di conseguenza si deve assegnare alle molecole che contengono gli elementi che partecipano all'ossido-riduzione.

Avendo preso 2 come coefficiente dell' FeCl_3 e 1 come coefficiente dell' SO_2 ne consegue che a destra del segno di uguaglianza avremo 2 FeCl_2 e 1 H_2SO_4 . Siccome gli atomi di cloro a sinistra sono 6 e di questi solo 4 servono per formare 2 FeCl_2 gli altri due andranno a formare 2 HCl ; occorrono allora

2 atomi d'idrogeno; altri 2 ne occorrono per l' H_2SO_4 e quindi il coefficiente da dare all' H_2O è 2.

A questo punto l'unico elemento di cui non si è parlato è l'ossigeno; ma, naturalmente, se in una reazione i calcoli sono stati eseguiti correttamente fino al penultimo elemento, l'ultimo deve trovarsi necessariamente in ugual numero di atomi sia a sinistra che a destra dell'uguaglianza; su questo è anzi basato il controllo dell'esattezza dei calcoli. Nel nostro caso, a sinistra abbiamo 4 atomi di O (2 dell' H_2O e 2 dell' SO_2), e a destra pure 4 atomi di O (dell' H_2SO_4). Quindi la reazione è:



Esempio 2°:

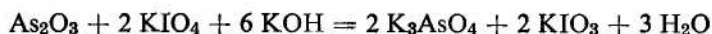


Gli elementi che cambiano di n.o. sono l'As che passa da n.o. + 3 (As_2O_3) a n.o. + 5 (K_3AsO_4) e lo iodio che passa da n.o. + 7 (KIO_4) a n.o. + 5 (KIO_3).

Costruiamo quindi il seguente specchietto:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
As	+ 3	+ 5	+ 2	$\frac{1}{1}$	1
I	+ 7	+ 5	- 2	$\frac{1}{1}$	2

Essendo uguale la variazione di n.o. di un atomo di As e quello di un atomo di I questi elementi dovranno trovarsi, com'è indicato nello specchietto, in un rapporto 1 : 1 cioè dovranno trovarsi in ugual numero. Dato quindi che in una molecola di As_2O_3 ci sono 2 atomi di As occorre prendere per una molecola di questa 2 molecole di KIO_4 . Di conseguenza si formeranno 2 molecole di K_3AsO_4 e 2 di KIO_3 . Per queste occorrono 8 atomi di K; dato che 2 sono forniti dal KIO_4 occorrono 6 KOH. Queste comportano 6 H che si potranno bilanciare dando all' H_2O il coefficiente 3. Il controllo degli atomi di ossigeno mostra come, sia a destra che a sinistra, nella reazione ci sono 17 atomi di O:



Esempio 3°:



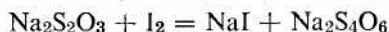
Gli elementi che cambiano n.o. sono il manganese e il ferro. Con le solite notazioni possiamo scrivere:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
Mn	+ 7	+ 2	- 5	$\frac{1}{5}$	2
Fe	+ 2	+ 3	+ 1	$\frac{5}{1}$	10

Per il bilancio dei n.o. si ha che per ogni atomo di Mn occorrono 5 atomi di Fe; siccome però il numero di atomi di K e di Fe deve essere pari [infatti si deve formare K_2SO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] occorrerà prendere 2 atomi di Mn (cioè 2 KMnO_4) e 10 di Fe (cioè 10 FeSO_4). Di conseguenza si formeranno: 1 mole di K_2SO_4 , 5 di $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e 2 di MnSO_4 . Per queste occorrono 18 atomi di S. Dato che solo 10 ne sono contenuti nelle 10 FeSO_4 occorreranno 8 molecole di H_2SO_4 , il che comporta la formazione di 8 molecole di H_2O . Il controllo può farsi al solito verificando che, sia a destra che a sinistra, vi sono 80 atomi di O:



Esempio 4°:

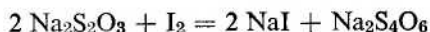


Lo zolfo del tiosolfato $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ha n.o. formale + 2 mentre nel tetrationato $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ha n.o. formale + 2,5.

Lo iodio passa da n.o. 0 a n.o. - 1. Quindi al solito potremo scrivere:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
S	+ 2	+ 2,5	+ 0,5	$\frac{2}{1}$	2
I	0	- 1	- 1	$\frac{1}{1}$	1

Per il bilancio dei n.o. occorre che per 1 atomo di iodio che si riduce si ossidino 2 atomi di S; e siccome sia la molecola del tiosolfato che quella dello iodio contengono 2 atomi di S e di I rispettivamente, i coefficienti da dare a queste molecole sono ugualmente 2 e 1. Si formeranno quindi 2 molecole di NaI e 1 di $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



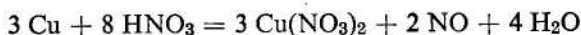
Esempio 5°:



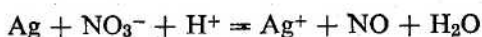
Gli elementi che cambiano n.o. sono il Cu e l'N. Possiamo costruire il solito schema:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	c.m.at.	c.mol.
Cu	0	+ 2	+ 2	<u>3</u>	3
N	+ 5	+ 2	- 3	2	2

Essendo le variazioni di n.o. + 2 per il Cu e - 3 per l'N, per due atomi di questo occorrono 3 atomi di Cu; quindi i coefficienti da dare al Cu e all' HNO_3 sarebbero 3 e 2 rispettivamente; tuttavia, siccome il Cu, una volta ossidato, si salifica con dell' HNO_3 dando 3 molecole di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, in realtà, oltre alle 2 molecole di HNO_3 che partecipano direttamente all'ossido-riduzione, in cui cioè si ha una variazione del n.o. dell'N, ne occorrono altre 6 per salificare il Cu (in queste 6, naturalmente, l'N resta sempre a n.o. + 5). Avremo quindi in tutto 8 molecole di HNO_3 e quindi si formeranno 4 molecole di H_2O . Il numero di O, sia a sinistra che a destra, è 24:



Esempio 6°:

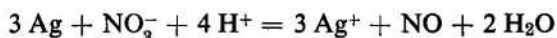


Ovviamente nelle reazioni ioniche occorre anche che la somma algebrica delle cariche a sinistra e a destra della reazione sia la stessa.

In questo caso, con le solite notazioni, possiamo scrivere, per l'Ag e l'N che sono gli elementi che cambiano n.o.:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol. o ionici
Ag	0	+ 1	+ 1	<u>3</u>	3
N	+ 5	+ 2	- 3	<u>1</u>	1

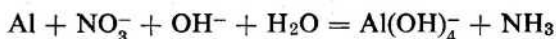
Per ogni N dell' NO_3^- che si riduce si ossidano 3 Ag. Si formano quindi 3 Ag^+ e 1 NO. Siccome così avremo a destra dell'equazione 3 cariche positive, dovremo mettere a sinistra 4 H^+ ; si formeranno quindi 2 H_2O :



Anche qui il controllo si effettua con il conteggio degli atomi di ossigeno.

In questo caso il bilancio delle cariche è stato fatto con gli ioni H^+ , dato che la reazione si effettua in ambiente acido. Per le reazioni che avvengono in ambiente alcalino il bilancio delle cariche si effettua con gli ioni OH^- , come nell'esempio seguente:

Esempio 7°:

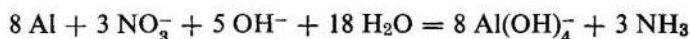


con le solite notazioni potremo scrivere:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol. o ionici
Al	0	+ 3	+ 3	<u>8</u>	8
N	+ 5	- 3	- 8	<u>3</u>	3

Il rapporto di combinazione Al/N deve essere 8/3, quindi porremo il coefficiente 8 sia per Al che per $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e il coefficiente 3 sia per NO_3^- che per NH_3 . Dal controllo delle cariche ioniche appare che a destra dell'equazione si hanno 8 cariche negative, mentre a sinistra abbiamo solo 3 cariche io-

niche negative associate agli ioni NO_3^- . Bisogna quindi aggiungere 5 cariche ioniche negative a sinistra, cioè 5 OH^- . A questo punto, avendo a destra 41 H dovremo aggiungere a sinistra 18 molecole d'acqua:



Per le reazioni di disproporzione il ragionamento da fare per il calcolo dei coefficienti è analogo a quello fatto per le altre reazioni di ossido-riduzione. Ne illustriamo due esempi:

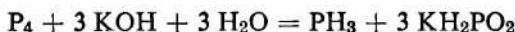


Si vede subito che questa è un reazione di disproporzione perchè vi è un solo elemento (il cloro) che cambia n.o. passando in parte da n.o. 0 a n.o. + 5 (nel KClO_3) e in parte a n.o. - 1 (nel KCl).

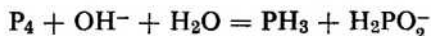
Per il bilancio dei n.o. occorre che per ogni atomo di Cl che si ossida a n.o. + 5 ce ne siano 5 che si riducano a n.o. - 1. In totale avremo quindi 6 atomi di Cl, cioè 3 Cl_2 , e si formeranno 1 molecola di KClO_3 e 5 di KCl . Perciò occorrono 6 atomi di K, cioè 6 KOH . Avendo allora a disposizione 6 atomi di H si formeranno 3 molecole di H_2O . La reazione è quindi:



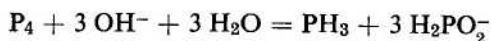
Anche qui vi è un solo elemento che cambia n.o.: il fosforo, che, da n.o. 0, passa in parte a n.o. - 3 (in PH_3) e in parte a n.o. + 1 (in KH_2PO_2). Di conseguenza per ogni atomo di P che si riduce, con una variazione di n.o. di - 3, ne occorrono 3 che si ossidano con un salto di n.o. di + 1. In totale occorrono perciò 4 P cioè 1 P_4 e si formeranno 1 PH_3 e 3 KH_2PO_2 ; occorrono quindi 3 atomi di K, cioè 3 KOH e 9 atomi di H (3 per 1 PH_3 e 6 per 3 KH_2PO_2). Di questi 9, 3 sono forniti dalle 3 molecole di KOH mentre gli altri 6 si introducono con 3 molecole di H_2O . Il controllo può farsi al solito verificando che, sia a sinistra che a destra, vi sono 6 atomi di O:



Questa stessa reazione scritta in forma ionica appare così:



Una volta stabiliti come sopra i coefficienti di P_4 (1), di PH_3 (1) e di $H_2PO_2^-$ (3) dato che a destra appaiono 3 cariche ioniche negative, occorre bilanciarle con 3 OH^- a sinistra. Inoltre, avendo a destra 9 H, occorreranno a sinistra 3 H_2O :

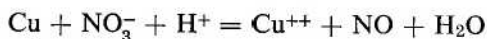


Accenniamo ora ad un altro metodo per il calcolo dei coefficienti nelle reazioni di ossido-riduzione adatto a reazioni ioniche. Si tratta di scindere la reazione in due reazioni parziali dette reazioni « elettrodiche » ⁽¹⁾ o semireazioni, che vengono bilanciate e sommate. In pratica in una di queste reazioni elettrodiche si descrive il processo ossidativo dell'elemento che si ossida, nell'altra si descrive il processo riduttivo dell'elemento che si riduce. Il bilancio di una reazione elettrodica si effettua abbastanza semplicemente aggiungendo dalla parte dell'equazione in cui appare la forma ossidata, un numero di elettroni pari al salto del n.o. dell'elemento in questione (naturalmente moltiplicato per il numero di atomi con cui l'elemento considerato appare nella reazione elettrodica). Si effettua quindi il bilancio delle cariche (*elettroni e ioni*) con l'aggiunta di ioni H^+ se si opera in ambiente acido, o ioni OH^- se la reazione avviene in ambiente basico, eventualmente aggiungendo H_2O per il bilancio degli atomi di H e di O.

Bilanciate singolarmente le due reazioni elettrodiche queste vengono moltiplicate per fattori tali da rendere uguali in tutte e due il numero degli elettroni messi in giuoco. Quindi vengono sommate in modo che gli elettroni dell'una appaiano a sinistra, quelli dell'altra a destra, in modo da poter essere eliminati.

Alcuni esempi chiariranno quanto detto.

Esempio 1°:

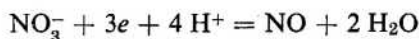


La prima reazione elettrodica è evidentemente

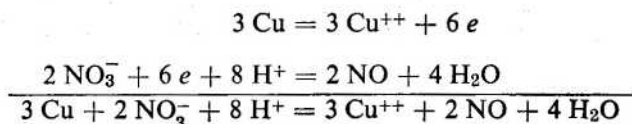


⁽¹⁾ Tali reazioni sono dette elettrodiche perchè, almeno in linea di principio, possono effettuarsi agli elettrodi di una pila.

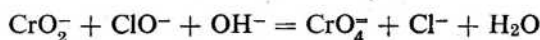
Per la seconda reazione elettrodica, in cui l' NO_3^- si riduce ad NO occorrono 3 elettroni (l' N passa infatti da n.o. + 5 a n.o. + 2). Quindi, per il bilancio delle cariche occorrono a sinistra 4 H^+ , per cui avremo a destra 2 H_2O ;



Perchè nelle due reazioni elettrodiche appaia lo stesso numero di elettroni occorre moltiplicare la prima per 3 e la seconda per 2. Infine, sommando membro a membro si ottiene l'equazione finale:



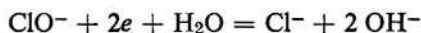
Esempio 2°:



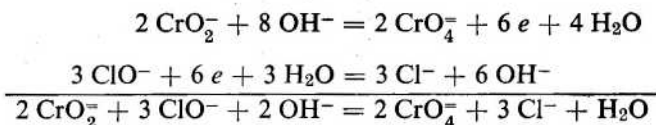
Per la prima semireazione, dato che il Cr passa da n.o. + 3 a + 6, avremo in giuoco 3e. La presenza a destra di 5 cariche negative comporta l'introduzione a sinistra di 4 OH^- , il che implica la formazione di 2 H_2O :



Per la seconda semireazione, in cui il cloro passa da n.o. + 1 a - 1 (2 elettroni), si devono aggiungere a destra 2 OH^- e quindi a sinistra una molecola di H_2O :



Moltiplicando la prima semireazione per 2 e la seconda per 3, e quindi sommando, avremo:



Si osservi che in queste reazioni, anche se non si conosce « a priori » se gli ioni H^+ od OH^- e l' H_2O appaiono a sinistra o a destra dell'equazione di reazione, questo si può determinarlo con facilità. Occorre comunque sempre sapere se la reazione decorre in ambiente alcalino o acido. Ad esempio:

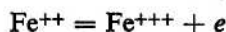
Esempio 3°:

Si sa che il ferro bivalente viene ossidato a trivalente in ambiente acido ad opera dei bromati, che vengono ridotti a bromuri.

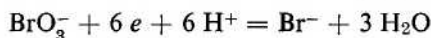
La reazione, nella sua forma essenziale sarà:



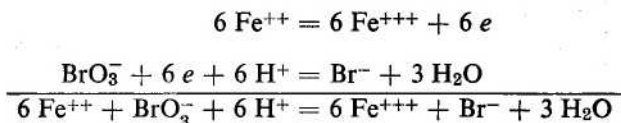
Per la prima reazione elettrodica avremo:



Per la seconda reazione elettrodica avremo che, essendo il n.o. del Br nel bromato +5 e nel bromuro — 1, bisognerà aggiungere 6e; e per il bilancio delle cariche, potendo utilizzare solo ioni H^+ , dovremo mettere a sinistra 6 H^+ , e quindi a destra 3 H_2O :



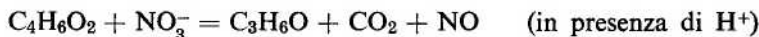
Moltiplicando adesso per 6 la prima semireazione e sommandola alla seconda avremo:



Uno dei vantaggi di questo metodo delle reazioni elettrodiche è la possibilità in molti casi di poter calcolare i coefficienti anche quando non si sia in grado di poter individuare facilmente quali siano gli elementi che si ossidano o si riducono, e quindi di poter stabilire quanti siano gli elettroni messi in giuoco. Basta infatti in tal caso fare *prima* il bilancio degli atomi di idrogeno e di ossigeno e *dopo* fare il bilancio delle cariche con gli elettroni. Illustriamo quanto detto con un esempio:

Esempio 4°:

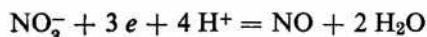
L'aldeide acetoacetica viene ossidata dall'acido nitrico ad acetone e CO_2 , mentre l'acido nitrico si riduce ad NO. In forma schematica si scriverà:



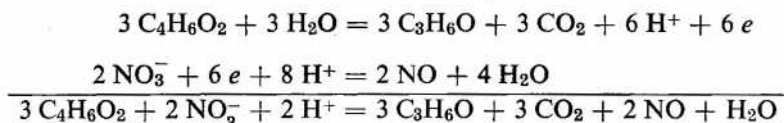
Per la prima reazione parziale, in cui l'aldeide dà acetone e CO_2 , abbiamo a sinistra 2 atomi di O, mentre a destra ce ne sono 3; evidentemente a sinistra occorre aggiungere acqua (una molecola) e di conseguenza a destra 2H^+ . Ma allora per il bilancio delle cariche occorre aggiungere a destra anche due elettroni:



Per la seconda reazione parziale avremo, come già visto nell'esempio 1º,



Moltiplicando per 3 la prima reazione parziale e sommandola alla seconda moltiplicata per due avremo:



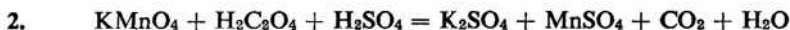
ESERCIZI RISOLTI



Con le solite notazioni possiamo scrivere:

	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
Cr	+ 6	+ 3	- 3	$\frac{2}{3}$	1
S	+ 4	+ 6	+ 2	$\frac{2}{3}$	3

Per 3 S (cioè 3 SO_2) occorrono 2 Cr (cioè 1 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Si forma quindi 1 K_2SO_4 e 1 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Occorre allora ancora un atomo di S; quindi si deve prendere una molecola di H_2SO_4 che fornisce anche una molecola di H_2O :



	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
Mn	+ 7	+ 2	- 5	$\frac{1}{5}$	2
C	+ 3	+ 4	+ 1	$\frac{5}{5}$	5

Per ogni Mn occorrono 5 C; essendoci 2 C per ogni molecola di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, per 5 molecole di questo occorrono 2 KMnO_4 . Ci saranno allora 1 K_2SO_4 , 2 MnSO_4 e 10 CO_2 . Occorrono allora 3 H_2SO_4 e siccome ci sono 16 H (10 da 5 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 6 da 3 H_2SO_4) si formeranno 8 H_2O :



Gli elementi che cambiano n.o. sono P e C

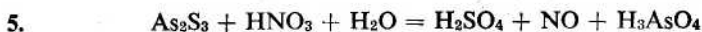
	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol.
P	+ 5	0	- 5	$\frac{2}{5}$	2
C	0	+ 2	+ 2	$\frac{5}{5}$	10

Per 2 P occorrono 5 C, ma siccome occorrono almeno 4 P (dato che la molecola del fosforo è P_4) occorre prendere 2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e 10 C. Si formerà quindi 1 P_4 e 10 CO. Essendoci 6 Ca [provenienti da 2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] si formeranno 6 CaSiO_3 ; perciò occorre prendere 6 SiO_2 :



Questa è una reazione di disproporzione in cui l'N, da n.o. + 4 passa in parte a n.o. + 5 (HNO_3) e in parte a n.o. + 2 (NO). Le variazioni di n.o. relative sono quindi + 1 e - 2 per cui, per una molecola di NO che si forma, se ne formano 2 di HNO_3 ; quindi occorrono 3 NO_2 e per fornire gli H per l' HNO_3 occorrerà 1 H_2O :

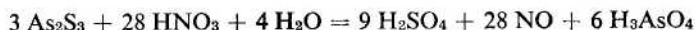




In questo caso, accanto all'elemento che si riduce (l'N, che passa da n.o. + 5 a n.o. + 2) vi sono *due* elementi che si ossidano, l'As, che passa da + 3 a + 5 e l'S che passa da - 2 a + 6. L'assegnazione dei coefficienti è comunque possibile perchè l'As e l'S si trovano in un rapporto definito dalla formula del solfuro; in questo caso, agli effetti del calcolo, conviene considerare il cambiamento del n.o. globale dell' As_2S_3 :

	n.o.i.	n.o.f.	r.	c.mol.
N	+ 5	+ 2	- 3	28
{ 2 As	+ 3 · 2 = + 6	+ 5 · 2 = + 10	{ + 4 = + 28	$\frac{28}{3}$
{ 3 S	- 2 · 3 = - 6	+ 6 · 3 = + 18		
				3

Essendo 3 il coefficiente di As_2S_3 si formano 6 H_3AsO_4 e 9 H_2SO_4 . Occorrono quindi 36 H, dei quali 28 sono forniti dall' HNO_3 e i rimanenti da 4 H_2O :

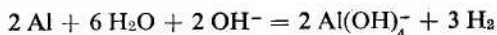


Gli elementi che cambiano n.o. sono l'Al e l'H.

Avremo:

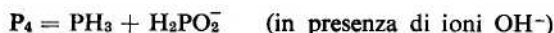
	n.o.i.	n.o.f.	Δ	r.	c.mol. o ionici
Al	0	+ 3	+ 3	$\frac{1}{3}$	2
H	+ 1	0	- 1		3

Per ogni Al che si ossida si devono ridurre 3 H, si devono cioè formare $3/2 \text{H}_2$; ovvero moltiplicando per 2, si formeranno 3 H_2 per ogni 2 atomi di Al. Siccome si formano 2 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, per bilanciare le 2 cariche negative di destra occorrono, a sinistra, 2 OH^- : il controllo degli atomi di idrogeno e di ossigeno mostra come occorranza 6 H_2O :

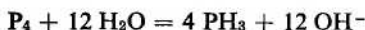


7. Il fosforo in ambiente alcalino si disproporciona dando fosfina e ipofosfito. Trovare i coefficienti di reazione con il metodo delle semireazioni, confrontandolo con i metodi già visti all'esercizio n. 2 di pag. 39.

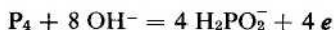
La reazione si potrà così schematizzare, tenendo presente che l'acido ipofosforoso è monobasico:



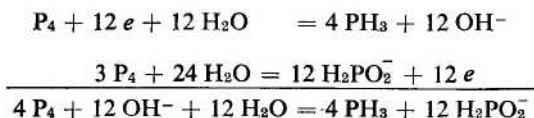
Per la prima reazione elettrodica, in cui il fosforo si riduce a fosfina occorrono 3 e per ogni P; per il bilancio delle cariche occorrono quindi 12 OH^- ; questi implicano 12 H_2O :



Per la seconda reazione, che comporta per ogni atomo di P che si ossida 1 elettrone, avremo in tutto 4 e . Il bilancio è fatto quindi con 8 OH^- :



Moltiplicando questa reazione per 3 e sommandola alla prima:



e infine dividendo per 4:



ESERCIZI

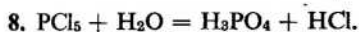
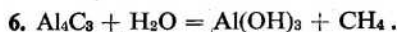
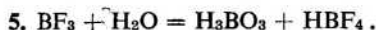
1. Calcolare il n.o. del metallo nei seguenti composti: FeO ; Fe_2O_3 ; Pb_3O_4 ; SnO_2 ; BaO ; BaO_2 ; Ag_2O ; BiCl_3 ; TiCl_4 ; GeS_2 ; CaH_2 ; LiAlH_4 .

2. Calcolare il n.o. del metalloide nei seguenti ossiacidi, sia direttamente, sia ricavandolo dalle formule delle corrispondenti anidridi: HClO_4 ; H_3AsO_4 ; HBO_2 ; H_3PO_3 ; H_2SnO_3 ; $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

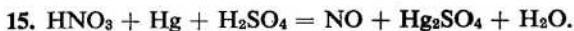
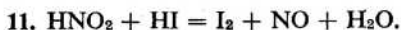
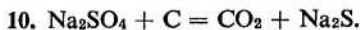
3. Scrivere in forma dualistica (ossido più anidride) i seguenti sali, sapendo che in essi il n.o. di Al è + 3, quello di Mg, Zn e Pb è + 2 e quello di K è + 1: AlPO_4 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; MgSO_4 ; $\text{Mg}_2\text{O}_2\text{P}_7$; ZnCO_3 ; $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$; PbCrO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; KAlSi_3O_8 . Calcolare inoltre negli stessi sali il n.o. del metalloide.

4. Calcolare il n.o. del metalloide nei seguenti anioni: ClO_3^- ; SO_4^- ; PO_4^- ; HSO_4^- ; HCO_3^- ; HPO_3^- ; PtCl_6^- ; S_2O_8^- .

Scrivere i coefficienti delle seguenti reazioni:



Scrivere i coefficienti delle seguenti reazioni di ossido-riduzione:



19. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{AsH}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
20. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
21. $\text{CaMnO}_3 + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.
22. $\text{KMnO}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{HCl} + \text{KCl}$.
23. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$.
24. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$.
25. $\text{KCN} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KHSO}_4$.
26. $\text{SnO}_2 + \text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SnS}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$.
27. $\text{AgCNS} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{NO}$.
28. $\text{PbS} + \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
29. $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 = \text{NO} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
30. $\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Pb} + \text{NaCl} + \text{CO}_2$.
31. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$.
32. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{NaClO}_3 = \text{PbO}_2 + \text{NaCl}$.
33. $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
34. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
35. $\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{Cu}^{++} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
36. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cr}_2\text{O}_7^- + \text{H}^+ = \text{S} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.
37. $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.
38. $\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- = \text{Mn}^{++} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
39. $\text{S}_2\text{O}_3^{--} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$.
40. $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}^+$.
41. $\text{Cr}_2\text{O}_7^- + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{Cr}^{+++} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
42. $\text{Zn} + \text{SO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
43. $\text{ClO}_3^- + \text{Fe}^{++} + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$.
44. $\text{AsO}_4^- + \text{I}^- = \text{AsO}_2^- + \text{I}_2$ (ambiente acido)
45. $\text{Hg}_2^{++} + \text{NO}_3^- = \text{Hg}^{++} + \text{NO}$ (ambiente acido)

46. $\text{NO}_3^- + \text{HCNS} = \text{NO} + \text{HCN} + \text{SO}_4^{2-}$.
47. $\text{AsO}_3^{3-} + \text{Sn}^{++} + \text{Cl}^- = \text{As} + \text{SnCl}_4$ (ambiente acido)
48. $\text{Cr}^{+++} + \text{ClO}_3^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ (ambiente basico)
49. $\text{As}_4 + \text{ClO}_3^- = \text{AsO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$ (ambiente basico)

Calcolare i coefficienti delle seguenti reazioni di disproporzione con il metodo del n.o.:

50. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$.
51. $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$.
52. $\text{NaOH} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.
53. $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
54. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
55. $\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$.
56. $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + \text{OH}^-$.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

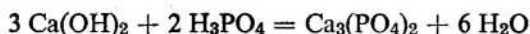
1. $\text{Fe} = +2$, $\text{Fe}^{+} = +3$, $\text{Pb} = +8/3$, $\text{Sn} = +4$, $\text{Ba} = +2$; $\text{Ba} = +4$;
 $\text{Ag} = +1$; $\text{Bi} = +3$; $\text{Ti} = +4$; $\text{Fe} = +4$; $\text{Ca} = +2$; $\text{Li} = +1$; $\text{Al} = +3$.
2. $\text{Cl} = +7$; $\text{As} = +5$; $\text{B} = +3$; $\text{P} = +3$; $\text{Sn} = +4$; $\text{Si} = +4$.
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{N}_2\text{O}_5$; $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3$; $2 \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$;
 $3 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$; $\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$; $2 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$;
 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.
4. $\text{Cl} = +5$; $\text{S} = +6$; $\text{P} = +5$; $\text{S} = +6$; $\text{C} = +4$; $\text{P} = +3$; $\text{Pt} = +4$;
 $\text{S} = +7$.
5. $4 \text{BF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{HBF}_4$.
6. $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{CH}_4$.
7. $2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SbOOH} + 6 \text{NaCl} + 3 \text{CO}_2$.
8. $\text{PCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{HCl}$.
9. $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$.

10. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} = 2 \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}$.
11. $2 \text{HNO}_3 + 2 \text{HI} = \text{I}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$.
12. $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$.
13. $\text{PbCl}_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{NaCl} + 2 \text{HCl}$.
14. $3 \text{CuO} + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{Cu} + \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
15. $2 \text{HNO}_3 + 6 \text{Hg} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NO} + 3 \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$.
16. $2 \text{As} + 5 \text{NaClO} + 3 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{NaCl} + 2 \text{H}_3\text{AsO}_4$.
17. $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.
18. $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{HNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
19. $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{Zn} + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{AsH}_3 + 6 \text{ZnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.
20. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{Cl}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$.
21. $\text{CaMnO}_3 + 6 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{MnCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.
22. $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} + 2 \text{KCl}$.
23. $8 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2 \text{MnSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{CaSO}_4$.
24. $4 \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaBH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$.
25. $2 \text{KCN} + 2 \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KHSO}_4$.
26. $2 \text{SnO}_2 + 9 \text{S} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 \text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3 \text{SO}_2 + 2 \text{CO}_2$.
27. $6 \text{AgCNS} + 16 \text{HNO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{CO}_2 + 16 \text{NO}$.
28. $3 \text{PbS} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{S} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
29. $3 \text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2 + 16 \text{HNO}_3 = 4 \text{NO} + 9 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{S} + 8 \text{H}_2\text{O}$.
30. $2 \text{PbCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = 2 \text{Pb} + 4 \text{NaCl} + 3 \text{CO}_2$.
31. $2 \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 = 2 \text{CaO} + 2 \text{Cl}_2 + 5 \text{O}_2$.
32. $3 \text{Pb}_3\text{O}_4 + 2 \text{NaClO}_3 = 9 \text{PbO}_2 + 2 \text{NaCl}$.
33. $3 \text{As}_2\text{S}_5 + 40 \text{HNO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{H}_3\text{AsO}_4 + 40 \text{NO} + 15 \text{H}_2\text{SO}_4$.
34. $\text{As}_2\text{S}_3 + 14 \text{H}_2\text{O}_2 + 12 \text{NH}_4\text{OH} = 2 (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 20 \text{H}_2\text{O}$.
35. $3 \text{Cu} + 8 \text{H}^+ + 2 \text{NO}_3^- = 3 \text{Cu}^{++} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
36. $3 \text{H}_2\text{S} + \text{Cr}_2\text{O}_7^- + 8 \text{H}^+ = 3 \text{S} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

37. $4 \text{Zn} + \text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ = 4 \text{Zn}^{++} + \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}.$
38. $16 \text{H}^+ + 2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Cl}^- = 2 \text{Mn}^{++} + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}.$
39. $\text{S}_2\text{O}_3^{--} + 4 \text{Br}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HSO}_4^- + 8 \text{Br}^- + 8 \text{H}^+.$
40. $\text{I}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{Cl}^- + 2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+.$
41. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ = 2 \text{Cr}^{+++} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}.$
42. $3 \text{Zn} + \text{SO}_3^- + 8 \text{H}^+ = 3 \text{Zn}^{++} + \text{H}_2\text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}.$
43. $2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{Fe}^{++} + 12 \text{H}^+ = 2 \text{Cl}^- + 12 \text{Fe}^{+++} + 6 \text{H}_2\text{O}.$
44. $\text{AsO}_4^{=} + 2 \text{I}^- + 4 \text{H}^+ = \text{AsO}_2^- + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$
45. $3 \text{Hg}_2^{++} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ = 6 \text{Hg}^{++} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}.$
46. $2 \text{NO}_3^- + \text{HCNS} = 2 \text{NO} + \text{HCN} + \text{SO}_4^-$
47. $2 \text{AsO}_3^{=} + 3 \text{Sn}^{++} + 12 \text{Cl}^- + 12 \text{H}^+ = 2 \text{As} + 3 \text{SnCl}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}.$
48. $2 \text{Cr}^{+++} + \text{ClO}_3^- + 10 \text{OH}^- = 2 \text{CrO}_4^{=} + \text{Cl}^- + 5 \text{H}_2\text{O}.$
49. $3 \text{As}_4 + 10 \text{ClO}_3^- + 36 \text{OH}^- = 12 \text{AsO}_4^{=} + 10 \text{Cl}^- + 18 \text{H}_2\text{O}.$
50. $4 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5.$
51. $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}.$
52. $6 \text{NaOH} + 4 \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}.$
53. $3 \text{KNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{KHSO}_4 + \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$
54. $6 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 6 \text{Cl}_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5 \text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}.$
55. $4 \text{H}_3\text{PO}_3 = 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3.$
56. $3 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-.$

CALCOLO DEI RAPPORTI PONDERALI NELLE REAZIONI CHIMICHE

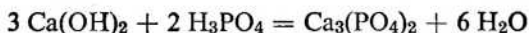
Una reazione chimica, oltre ad esprimere quali sono le sostanze che reagiscono e quali quelle che si formano ci dice anche secondo quali rapporti quantitativi le sostanze reagiscono e si formano nella reazione stessa. Se infatti ricordiamo che la formula di un composto, oltre ad avere un significato qualitativo, ne ha anche uno quantitativo e scriviamo, per esempio, la seguente reazione:



questa reazione ci dice che 3 moli (o g.formule) di Ca(OH)_2 (P.M. 74,1) reagiscono con due moli di H_3PO_4 (P.M. 98) per dare una mole di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (P.M. 310,3) e 6 moli di H_2O (P.M. 18) ovvero che g 222,3 di Ca(OH)_2 reagiscono con g 196 di H_3PO_4 dando g 310,3 di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ più g 108 di H_2O .

Stabiliti, in base ai coefficienti di reazione ed ai pesi molecolari, i rapporti quantitativi che legano le sostanze partecipanti ad una reazione, per calcolare la quantità di una sostanza che fa parte di una reazione alla quale partecipa pure un'altra sostanza in quantità nota si può ricorrere generalmente a due metodi, uno basato sul concetto di proporzionalità, l'altro basato sul concetto di g.molecola.

Consideriamo per esempio ancora la reazione:



e immaginiamo di voler calcolare quanti grammi di Ca(OH)_2 occorrono per ottenere g 125 di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, usando il metodo algebrico basato sul concetto di proporzionalità: siccome, come si è visto sopra, da 222,3 g di

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ si ottengono 310,3 g di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, basta scrivere la seguente proporzione:

$$222,3 : 310,3 = x : 125$$

da cui si ricava

$$x = \frac{125 \cdot 222,3}{310,3} = 89,5 \text{ g}$$

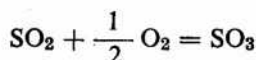
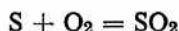
Per risolvere invece il problema con il metodo basato sul concetto di g. molecola (o di g.formula) basta considerare che da 3 moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si forma 1 mole di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Siccome il numero di moli (v. pag. 5) di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è

$$n = \frac{125}{310,3}$$

moltiplicando questo numero per 3 si otterrà il numero di moli di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e moltiplicando poi ancora per il P.M. del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si otterranno i grammi di questa sostanza occorrenti per preparare g 125 di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, cioè

$$x = \frac{125}{310,3} \cdot 3 \cdot 74,1 = 89,5$$

Generalmente è preferibile usare questo secondo metodo perchè, come vedremo meglio in seguito, esso offre spesso una maggiore rapidità di calcolo. Spesso per i calcoli stechiometrici non è necessario scrivere le reazioni che legano tra loro le sostanze in questione. Si debba, per esempio, calcolare quanti grammi di $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ si possono ottenere da 50,0 g di zolfo. Le reazioni che portano dallo zolfo all' $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ sono le seguenti:



Agli effetti della risoluzione del problema i prodotti intermedi che si formano nelle varie reazioni non ci interessano: a noi basta osservare che

per formare 1 mole di $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ occorrono 2 g.atomi di S. Si può quindi semplicemente scrivere:



e quindi essendo il numero di g.atomi di S (P.A. 32,1) uguale a

$$\frac{50,0}{32,1}$$

il numero di moli di $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (P.M. 178,2) sarà la metà e il numero di grammi sarà:

$$x = \frac{50,0 \cdot 178,2}{32,1 \cdot 2} = 138,8 \text{ grammi}$$

Si noti che, una volta stabilito il rapporto molecolare che lega le sostanze in questione, per risolvere rapidamente il problema basta scrivere una uguaglianza in cui i due membri sono costituiti dal numero di moli (o g.atomi) delle due sostanze diviso ciascuno per il relativo coefficiente di reazione o di equivalenza, cioè bisogna uguagliare le masse delle due sostanze divise per il prodotto dei loro P.M. per i relativi coefficienti ⁽¹⁾.

Nel caso sopra riportato in cui si aveva

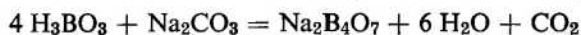


basta scrivere

$$\frac{50,0}{2 \cdot 32,1} = \frac{x}{178,2}$$

da cui si ricava immediatamente il valore della x.

In un altro esempio si voglia calcolare quanta acqua si forma da 13,0 grammi di H_3BO_3 nella reazione



⁽¹⁾ Non occorre che le masse delle sostanze siano espressi in grammi; occorre però ovviamente che si esprimano nella stessa unità per ambedue le sostanze.

Il P.M. dell' H_3BO_3 è 61,8 quello dell'acqua è 18. Basterà scrivere:

$$\frac{13,0}{4 \cdot 61,8} = \frac{x}{6 \cdot 18}$$

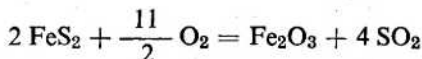
da cui

$$x = \frac{6 \cdot 18 \cdot 13,0}{4 \cdot 61,8} = 5,7 \text{ grammi}$$

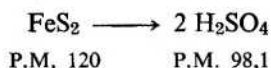
Non sempre le reazioni chimiche avvengono con rese quantitative; quasi sempre, anzi, il rendimento di una reazione è inferiore al 100%. Naturalmente nei calcoli stechiometrici occorre tener presente anche il rendimento delle reazioni.

Si voglia, per esempio, calcolare quante tonnellate di acido solforico si possono ottenere da 350 tonnellate di pirite FeS_2 sapendo che il rendimento totale del processo è dell'80%.

Le reazioni del processo sono:



Naturalmente a noi interessa soltanto stabilire il rapporto di equivalenza:



Se il rendimento del processo fosse del 100% avremmo

$$\frac{350}{120} = \frac{x}{2 \cdot 98,1}$$

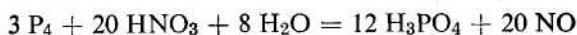
da cui

$$x = \frac{350 \cdot 2 \cdot 98,1}{120}$$

Essendo il rendimento solo dell'80% la quantità reale di H_2SO_4 ottenuta sarà (in tonnellate)

$$x_1 = \frac{80}{100} x = \frac{350 \cdot 2 \cdot 98,1 \cdot 0,8}{120} = 458$$

Nei calcoli stechiometrici si deve pure tener conto del grado di purezza delle sostanze. Si debba, per esempio, calcolare quanto acido nitrico al 75% occorre per preparare 410 g di acido fosforico all'85% con un rendimento del 90%, secondo l'equazione:



il rapporto di equivalenza è



Se le sostanze fossero pure e il rendimento fosse del 100% avremmo:

$$\frac{x}{20 \cdot 63} = \frac{410}{12 \cdot 98}$$

da cui

$$x = \frac{410 \cdot 20 \cdot 63}{12 \cdot 98}$$

Siccome però l' HNO_3 è al 75% ne occorrerà di più ed esattamente la quantità di HNO_3 al 75% sarà

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{75} = \frac{x}{0,75}$$

Siccome tuttavia dei 410 grammi di acido solo l'85% è H_3PO_4 , in realtà occorrerà una quantità x_2 di HNO_3 minore ed esattamente

$$x_2 = \frac{85}{100} \cdot x_1 = \frac{0,85 \cdot x}{0,75}$$

Infine tenendo pure conto del rendimento di reazione che è solo del 90% la reale quantità di HNO_3 necessaria sarà maggiore di x_2 e sarà precisamente:

$$x_3 = \frac{100}{90} \cdot x_2 = \frac{0,85 \cdot x}{0,90 \cdot 0,75} = \frac{0,85 \cdot 410 \cdot 20 \cdot 63}{0,90 \cdot 0,75 \cdot 12 \cdot 98} = 553 \text{ grammi}$$

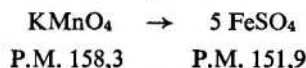
ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quanti grammi di KMnO_4 occorrono per ossidare g 0,500 di FeSO_4 a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

La reazione di ossidazione è la seguente:



Quindi il rapporto di equivalenza è



avremo quindi

$$\frac{x}{158,3} = \frac{0,500}{5 \cdot 151,9}$$

da cui

$$x = \frac{0,500 \cdot 158,3}{5 \cdot 151,9} = 0,104$$

2. La pimaricina è un antibiotico dalla formula $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_{13}$ che per trattamento con ozono ha dato, tra gli altri prodotti, tre moli di gliosale, $\text{CHO}-\text{CHO}$, per mole di antibiotico. Il gliosale è stato determinato per via ponderale trasformandolo nel suo *bis*-2,4-dinitrofenilidrazone,



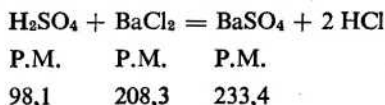
Calcolare la quantità di fenilidrazone ottenuto da 500 mg di antibiotico.

Il P.M. della pimaricina è 665,8, quello del fenilidrazone del gliosale ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_8$) è 418,3. Dato che da ogni mole di pimaricina si ottengono tre moli di fenilidrazone, la quantità x in mg di questa sostanza sarà:

$$x = \frac{500}{665,8} \cdot 3 \cdot 418,3 = 942$$

3. Calcolare quanti grammi di H_2SO_4 al 10% occorrono per precipitare completamente il bario contenuto in 150 g di una soluzione al 3% di BaCl_2 e calcolare quanti grammi di BaSO_4 si formano.

La reazione è



Per calcolare i grammi di H_2SO_4 al 10% si potrà scrivere

$$\frac{150 \cdot 0,03}{208,3} = \frac{0,1 x}{98,1}$$

da cui

$$x = \frac{98,1 \cdot 150 \cdot 0,03}{208,3 \cdot 0,1} = 21,2$$

Per i grammi di BaSO_4 :

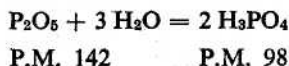
$$\frac{150 \cdot 0,03}{208,3} = \frac{y}{233,4}$$

da cui

$$y = \frac{150 \cdot 0,03 \cdot 233,4}{208,3} = 5,04$$

4. Calcolare la percentuale di H_3PO_4 in una soluzione ottenuta sciogliendo g 0,90 di P_2O_5 in 80 grammi d'acqua.

La reazione è



Da 0,90 g di P_2O_5 si formerà una quantità x di H_3PO_4 data da:

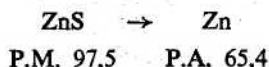
$$x = \frac{2 \cdot 98 \cdot 0,90}{142} = 1,24 \text{ grammi}$$

Il peso complessivo della soluzione è g 80,9 quindi la percentuale di H_3PO_4 è

$$\text{H}_3\text{PO}_4\% = \frac{1,24}{80,9} \cdot 100 = 1,53$$

5. Calcolare il rendimento ottenuto in un processo industriale che, partendo da 50 tonnellate di blenda (ZnS) contenenti il 7% di ganga, fornisce 29,3 tonnellate di zinco.

Il rapporto di equivalenza è



La quantità di ZnS puro contenuto nel minerale è

$$50,0 \cdot \frac{100 - 7}{100} = 50,0 \cdot 0,93 = 46,5 \text{ tonnellate}$$

La quantità teorica di Zn ricavabile dal solfuro è

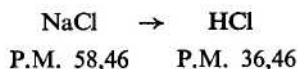
$$x = \frac{46,5 \cdot 65,4}{97,5} = 31,2 \text{ tonnellate}$$

Siccome in pratica se ne ottengono solo 29,3 tonnellate, il rendimento R del processo è

$$R = \frac{29,3}{31,2} \cdot 100 = 93,9\%$$

6. Calcolare quanto HCl al 36,00% si può teoricamente ottenere da kg 1,000 di NaCl.

Evidentemente il rapporto di equivalenza è



La quantità di HCl puro teoricamente ottenibile è

$$\frac{1000}{58,46} \cdot 36,46 = 623,7 \text{ grammi}$$

e la quantità di HCl al 36,00% ottenibile da questi 623,7 g di HCl puro si ricaverà dalla proporzione:

$$36,00 : 100 = 623,7 : x$$

da cui

$$x = \frac{623,7 \cdot 100}{36,00} = 1733 \text{ grammi}$$

7. La fermentazione del glucosio, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (P.M. 180), per la produzione dell'alcool etilico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (P.M. 46), avviene secondo la seguente reazione:



Calcolare quanto alcool al 95% si può ottenere in un processo fermentativo effettuato su due quintali di glucosio, ammettendo un rendimento complessivo dell'80%.

Se la resa fosse del 100% la quantità di alcool *puro*, in chili, sarebbe:

$$x = \frac{200}{180} \cdot 2 \cdot 46$$

e la quantità y di alcool al 95%, evidentemente maggiore, sarebbe:

$$y = \frac{x}{0,95}$$

Ma essendo il rendimento solo dell'80%, in pratica la quantità z di alcool al 95% sarà:

$$z = 0,80 y = \frac{0,80 x}{0,95} = \frac{0,80 \cdot 200 \cdot 2 \cdot 46}{0,95 \cdot 180} = 86 \text{ kg}$$

8. Mescolando 20,0 grammi di una soluzione al 3,00% di Na_2CO_3 con 30,0 grammi di una soluzione al 2,00% di CaCl_2 precipita del CaCO_3 . Dire quale dei due sali (Na_2CO_3 o CaCl_2) è in eccesso e calcolarne la percentuale nella miscela.

La reazione è



Siccome l' Na_2CO_3 e il CaCl_2 reagiscono in quantità equimolecolari bisogna vedere se si ha un maggior numero di moli di Na_2CO_3 o di CaCl_2 .

20 grammi di una soluzione al 3,00% di Na_2CO_3 (P.M. 106,0) contengono un numero di moli n_1 di questo sale dato da

$$n_1 = \frac{20 \cdot 0,0300}{106,0} = 0,00566$$

mentre il numero di moli di CaCl_2 (P.M. 111,0) è

$$n_2 = \frac{30 \cdot 0,0200}{111} = 0,00541$$

quindi il sale in eccesso è l' Na_2CO_3 ; l'eccesso sarà dato, in moli, dalla differenza

$$n_1 - n_2 = 0,00025$$

che, in grammi, sarà

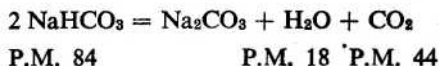
$$0,00025 \cdot 106,0 = 0,0265$$

Essendo questi i grammi di Na_2CO_3 in eccesso contenuti nei 50 grammi della miscela la percentuale in peso sarà

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = 0,0265 \cdot \frac{100}{50} = 0,053$$

9. Riscaldando 3,21 grammi di una miscela di Na_2CO_3 e NaHCO_3 si ha una perdita in peso di 0,12 grammi. Calcolare la percentuale di Na_2CO_3 contenuto nella miscela.

La perdita di peso è dovuta all' NaHCO_3 che, per riscaldamento, si trasforma in Na_2CO_3 perdendo H_2O e CO_2 secondo l'equazione:



Se quindi g $2 \cdot 84$ di NaHCO_3 perdono per riscaldamento g $18 + 44$, la quantità x di NaHCO_3 che perde 0,12 g è data dalla proporzione:

$$168 : 62 = x : 0,12$$

da cui

$$x = \frac{168 \cdot 0,12}{62} = 0,32 \text{ grammi}$$

Quindi la quantità di Na_2CO_3 sarà

$$3,21 - 0,32 = 2,89 \text{ grammi}$$

e la percentuale

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\% = \frac{2,89}{3,21} \cdot 100 = 89,9$$

10. 610 mg di una miscela di AgNO_3 e NaNO_3 vengono trattati con un eccesso di HCl : si formano 472 mg di AgCl . Calcolare la percentuale dei due sali e dell' Na nella miscela.

La quantità di AgNO_3 (P.M. 169,9) corrispondente a mg 472 di AgCl (P.M. 143,4) è

$$x = \frac{472 \cdot 169,9}{143,3} = 560 \text{ mg}$$

La quantità di NaNO_3 è

$$610 - 560 = 50 \text{ mg}$$

e quindi la quantità y di Na (P.A. 23,0) contenuta in 50 mg di NaNO_3 (P.M. 85,0) è

$$y = \frac{50 \cdot 23,0}{85,0} = 13,5 \text{ mg}$$

Quindi le 3 percentuali richieste sono

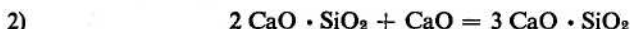
$$\text{AgNO}_3\% = \frac{560}{610} \cdot 100 = 91,8; \quad \text{NaNO}_3\% = \frac{50}{610} \cdot 100 = 8,2$$

$$\text{Na}\% = \frac{13,5}{610} \cdot 100 = 2,2$$

La percentuale di NaNO_3 si sarebbe potuta ricavare anche più semplicemente sottraendo da 100 la percentuale di AgNO_3 .

11. Calcolare in quale rapporto in peso si formano il silicato tricalcico ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ed il silicato bicalcico ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) in un cemento in cui 10 parti in peso di CaO reagiscono con quattro parti in peso di SiO_2 , sapendo che tutto il CaO e tutta l' SiO_2 reagiscono.

Possiamo immaginare (come in realtà avviene) che dapprima la silice reagisca con due moli di CaO per dare il silicato bicalcico e quindi l'eventuale eccesso di CaO reagisca con il silicato bicalcico per trasformarlo in tricalcico:



Calcoliamo ora il numero di moli di CaO e SiO_2 in una quantità arbitraria di miscela, ad esempio 100,0 g di CaO (P.M. 56,1) e 40,0 g di SiO_2 (P.M. 60,1).

Avremo:

$$n_{\text{CaO}} = \frac{100,0}{56,1} = 1,78$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{40,0}{60,1} = 0,65$$

All'inizio si formerà un numero di moli di silicato bicalcico pari al numero di moli di SiO_2 , cioè 0,65 moli, e scompariranno $0,65 \cdot 2 = 1,30$ moli di CaO . Le moli eccedenti di CaO ($1,78 - 1,30 = 0,48$) andranno quindi a formare il silicato tricalcico del quale quindi avremo 0,48 moli. Di conseguenza il numero di moli di silicato bicalcico si ridurrà a

$$0,65 - 0,48 = 0,17$$

Trasformando le moli in grammi avremo per il silicato bicalcico (P.M. 172,3):

$$0,17 \cdot 172,3 = 29 \text{ grammi}$$

e per il silicato tricalcico (P.M. 228,4)

$$0,48 \cdot 228,4 = 110 \text{ grammi}$$

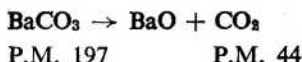
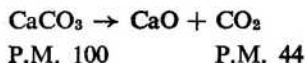
Quindi in definitiva avremo

$$\frac{\text{g di } 3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2}{\text{g di } 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2} = \frac{110}{29} = 3,8$$

12. Calcolare la perdita in peso che si ha calcinando g 1,00 di una miscela contenente l'80% di CaCO_3 e il 20% di BaCO_3 in condizioni tali da trasformare ambedue i carbonati in ossidi.

Il problema può risolversi in due modi:

A) La miscela contiene 0,80 g di CaCO_3 e 0,20 g di BaCO_3 che si decompongono secondo le equazioni:



Le perdite in peso p saranno:

$$p_{\text{CaCO}_3} = \frac{0,80}{100} \cdot 44 = 0,35 \text{ g} \quad p_{\text{BaCO}_3} = \frac{0,20}{197} \cdot 44 = 0,04 \text{ g}$$

e quindi la perdita in peso totale sarà 0,39 g.

B) Se avessimo g 1,00 di CaCO_3 puro avremmo una perdita in peso:

$$p_{\text{CaCO}_3} = \frac{1,00}{100} \cdot 44 = 0,44 \text{ g}$$

Se avessimo BaCO_3 puro avremmo una perdita in peso:

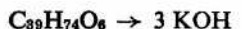
$$p_{\text{BaCO}_3} = \frac{1,00}{197} \cdot 44 = 0,22 \text{ g}$$

Essendo le percentuali di CaCO_3 80% e di BaCO_3 20% rispettivamente, avremo evidentemente che la perdita in peso della miscela sarà:

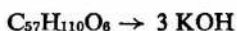
$$P = 0,80 \cdot 0,44 + 0,20 \cdot 0,22 = 0,35 + 0,04 = 0,39 \text{ g}$$

13. Si definisce numero di saponificazione (*NS*) di un grasso la quantità in mg di KOH necessari per saponificare un grammo di grasso. Calcolare la composizione percentuale di un grasso costituito di trilaurato di glicerile ($\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$) e di tristearato di glicerile ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$) sapendo che il suo *NS* è 212 e che, sia il trilaurato che il tristearato, richiedono per la saponificazione tre moli di KOH.

I rapporti di equivalenza sono:



$$\text{P.M. } 639 \quad \text{P.M. } 56$$



$$\text{P.M. } 891 \quad \text{P.M. } 56$$

Metodo A.

Se il grasso fosse costituito solamente di trilaurato, il suo *NS* sarebbe:

$$NS_l = \frac{1000}{639} \cdot 3 \cdot 56 = 263$$

mentre quello del tristearato puro sarebbe

$$NS_s = \frac{1000}{891} \cdot 3 \cdot 56 = 189$$

Indicando quindi la percentuale di trilaurato con x e quella del tristearato con y , ed indicando con NS_g il numero di saponificazione del grasso avremo:

$$x + y = 100$$

$$\frac{x}{100} \cdot NS_l + \frac{y}{100} \cdot NS_s = NS_g$$

da cui

$$2,63 x + 1,89 (100 - x) = 212$$

$$(2,63 - 1,89) x = 212 - 189 = 23$$

$$x = \frac{23}{0,74} = 31 \quad y = 69$$

Metodo B.

Consideriamo un grammo di grasso. Indicando con a i mg di trilaurato e con b i mg di tristearato avremo che la quantità q di KOH (in mg) necessaria per saponificare il trilaurato sarà:

$$q_t = \frac{a}{639} \cdot 3 \cdot 56$$

e analogamente per il tristearato:

$$q_s = \frac{b}{891} \cdot 3 \cdot 56 = \frac{1000 - a}{891} \cdot 3 \cdot 56$$

e quindi, sommando:

$$3 \cdot 56 \left(\frac{a}{639} + \frac{1000 - a}{891} \right) = 212$$

che risolto dà

$$a = 310 \quad b = 690$$

che corrispondono alle percentuali 31% e 69%.

14. A 10,00 g di una soluzione acquosa di HCl, HI e H₂SO₄ si sono aggiunti 10,00 g di una soluzione di NaOH al 4,00%. La soda in eccesso ha richiesto per la neutralizzazione 780 mg di KH(IO₃)₂. Altri 10,00 g della soluzione acida hanno dato, per trattamento con AgNO₃ in eccesso, 1083 mg di precipitato (AgCl + AgI), mentre altri 10,00 della stessa soluzione hanno dato, per trattamento con BaCl₂ in eccesso, 350 mg di BaSO₄. Calcolare la percentuale dei tre acidi nella soluzione.

780 mg di KH(IO₃)₂ (P.M. 390) corrispondono a 80,0 mg di NaOH (P.M. 40,0). Quindi dei 400 mg di NaOH, solo 320 sono serviti a neutralizzare i tre acidi. Chiamando con x i mg di HCl (P.M. 36,5), con y i mg di HI (P.M. 128) e con z i mg di H₂SO₄ (P.M. 98) in 10,00 g di soluzione, tenendo presente che una mole di NaOH neutralizza una mole di HCl o HI, ma solo mezza mole di H₂SO₄, potremo scrivere

$$\frac{x}{36,5} + \frac{y}{128} + \frac{z}{49} = \frac{320}{40,0} \quad (1)$$

D'altra parte z si può ricavare dalla quantità di BaSO₄ (P.M. 233,4)

$$z = \frac{350}{233} \cdot 98 = 147$$

per cui la (1) diventa

$$\frac{x}{36,5} + \frac{y}{128} = 8,0 - \frac{147}{49} = 8,0 - 3,0 = 5,0 \quad (2)$$

Infine per i sali di argento, essendo il P.M. dell'AgCl 143 e quello dell'AgI 235, avremo

$$\frac{x}{36,5} \cdot 143 + \frac{y}{128} \cdot 235 = 1083 \quad (3)$$

Ponendo

$$\frac{x}{36,5} = a \text{ (millimoli di HCl)}$$

$$\frac{y}{128} = b \text{ (millimoli di HCl)}$$

dalla (2) e dalla (3) avremo il sistema semplice

$$a + b = 5,0$$

$$143 a + 235 b = 1083$$

che risolto dà

$$a = 1,0 \quad b = 4,0$$

e quindi

$$x = 36,5 \quad y = 512$$

Ricordando infine che x , y e z sono i mg dei tre acidi in 10000 mg di soluzione, le percentuali saranno

$$\text{HCl} = 0,36\% \quad \text{HI} = 5,12\% \quad \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,47\%$$

ESERCIZI

1. Calcolare quanti grammi di MnO_2 occorrono teoricamente per preparare 2,2 g. molecole di Cl_2 secondo la reazione



2. Calcolare quanti grammi di ossigeno si liberano nella trasformazione di g 100 di MnO_2 in hausmannite, Mn_3O_4 .

3. Calcolare la perdita di peso che si ha nella trasformazione di 2 quintali di gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in semiidrato $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Un litro di una soluzione tampone a densità 1 contiene 0,01 moli di fosfato monopotassico e 0,01 moli di fosfato bisodico. Calcolare le percentuali di potassio, di sodio e di fosforo nella soluzione.

5. Calcolare quante tonnellate di alluminio si ottengono per elettrolisi di 10 tonnellate di allumina Al_2O_3 con un rendimento del 94%.

6. Calcolare quanti kg di NaCl occorrono per preparare 450 kg di Na_2CO_3 con il metodo Solvay ammettendo che il rendimento del processo sia dell'82%.

7. Da 11 tonnellate di azoto si sono ottenute, con un processo industriale, 6 tonnellate di NH_3 . Calcolare il rendimento del processo.

8. Calcolare quanto FeS occorre far reagire con acido cloridrico per ottenere una quantità di H_2S sufficiente per precipitare come CdS tutto il cadmio contenuto in 80 grammi di una soluzione di CdCl_2 al 7%.

9. Calcolare quanti grammi di NH_4Cl occorre trattare con NaOH per ottenere 150 grammi di una soluzione di NH_3 al 12%.

10. 320 mg di un campione di FeCl_3 , impuro per NaCl , per trattamento con NH_4OH hanno dato una quantità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ che per calcinazione ha fornito mg 148 di Fe_2O_3 . Calcolare la percentuale di FeCl_3 nel campione.

11. L'antibiotico lucensomicina ($\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{NO}_{13}$) per trattamento con acido solforico diluito decarbossila dando CO_2 che viene assorbita in una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, trasformandosi in BaCO_3 . Da 500 mg di lucensomicina si sono così ottenuti 139 mg di BaCO_3 . Calcolare quante moli di CO_2 si sono formate da una mole di lucensomicina.

12. Si definisce numero di acidità (NA) dei grassi la quantità in mg di KOH necessari per neutralizzare gli acidi grassi liberi contenuti in un grammo di grasso. Calcolare il NA di un grasso che contenga l'1,9% di acido stearico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) libero, sapendo che ogni mole di acido stearico è neutralizzata da una mole di KOH .

13. Calcolare la percentuale in peso di MgCl_2 che si forma sciogliendo g 2,0 di Mg in g 100 di una soluzione di acido cloridrico (contenente un eccesso di acido).

14. Calcolare quanti kg di CaCl_2 si ottengono per trattamento di 12,0 kg di NH_4Cl con 12,0 kg di $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

15. 120 g di Hg riscaldati all'aria subiscono un aumento di peso di g 0,4. Calcolare la percentuale di mercurio ossidato ad HgO .

16. Calcolare quanto BaSO_4 si può ottenere da 2,00 g di un campione di allume $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ contenente il 3% di impurezze costituite da cloruri.

17. Da una soluzione contenente MgCl_2 il magnesio è precipitato come fosfato ammonico magnesiaco $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ che per riscaldamento è trasformato in pirofosfato $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; calcolare quanto MgCl_2 era contenuto nella soluzione sapendo che da essa si sono ottenuti g 0,378 di $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e calcolare quanta ammoniaca si è svolta durante il riscaldamento del fosfato ammonico magnesiaco.

18. Calcolare quante tonnellate di H_2SO_4 al 98% occorrono per preparare 4 tonnellate di HNO_3 al 60% a partire dal nitrato di sodio, sapendo che occorre impiegare una quantità di H_2SO_4 superiore al teorico del 15%.

19. 300 mg di CaO contenenti il 20% di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vengono sciolti in 10,0 g di una soluzione di HCl al 5,00%. Calcolare quanti mg di KOH occorrono per neutralizzare l'acido in eccesso.

20. Una miscela di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e CuSO_4 perde per riscaldamento tutta l'acqua di cristallizzazione diminuendo del 6% del proprio peso iniziale. Calcolare la composizione percentuale della miscela.

21. Calcolare la percentuale di SO_3 libera in un campione di oleum sapendo che 220 mg di questo hanno richiesto per la neutralizzazione 182 mg di NaOH.

22. 250 mg di un miscuglio di alcool isopropilico, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, e propionaldeide $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, vengono trattati con un eccesso di cloridrato di idrossilammina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Questa reagisce esclusivamente con la propionaldeide secondo la seguente reazione:



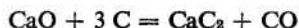
L'acido cloridrico liberatosi nella reazione richiede per la neutralizzazione 44 mg di NaOH. Calcolare la percentuale di propionaldeide nel miscuglio.

23. Calcolare quanta acqua si forma per combustione di g 100 di una miscela equimolecolare di benzene C_6H_6 e toluene C_7H_8 .

24. 200 mg di una miscela contenente il 30,0% di CaO ed il 70,0% di CaSO_4 vengono trattati con 1,00 g di HCl al 2,00%. Calcolare la composizione della miscela ottenuta dopo completo essiccamento.

25. 250 mg di un miscuglio di Ba(OH)_2 e di NaOH richiedono per la neutralizzazione mg 140,5 di HCl . Calcolare la composizione della miscela.

26. Per produrre un kg di CaC_2 all'85% occorrono 0,70 kg di coke (al 97% di carbonio) e un kg di CaO al 98%. Calcolare il rendimento del processo rispetto al coke e rispetto al CaO sapendo che la reazione è



27. Una miscela di Ba(OH)_2 e CaO per carbonatazione all'aria subisce un incremento di peso del 55%. Calcolare la composizione della miscela.

28. g 0,210 di una miscela di AgCl e AgBr danno per riduzione g 0,146 di argento metallico. Calcolare la composizione percentuale della miscela.

29. Da un litro di un'acqua naturale contenente NaCl e K_2SO_4 si sono ottenuti, per trattamento con AgNO_3 , g 0,275 di AgCl e, per trattamento con $\text{Ba(NO}_3)_2$, g 0,122 di BaSO_4 . Calcolare il contenuto di NaCl e K_2SO_4 in un m^3 di quell'acqua.

30. Ad una soluzione contenente mg 120 di CaCl_2 si aggiungono mg 225 di AgNO_3 ; dire quanto AgCl si forma e quanto CaCl_2 rimane in soluzione.

31. Mescolando una soluzione contenente g 1,00 di BaCl_2 con 50 g di una soluzione al 2,2% di Na_2SO_4 si forma un precipitato di BaSO_4 . Calcolare quanto pesa il precipitato, quale dei due sali (BaCl_2 o Na_2SO_4) è in eccesso e di quanti grammi è questo eccesso.

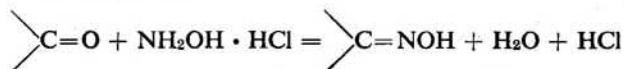
32. Calcolare l'errore assoluto (in mg di NaI) e l'errore relativo (in %) fatti in un'analisi in cui, per determinare la quantità di iodio in un campione contenente 275 mg di NaI , lo ioduro è ossidato a iodio e questo ha richiesto per la titolazione mg 285 di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

La reazione tra I_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ è



33. g 0,500 di una miscela di Li_2SO_4 , K_2SO_4 ed H_2SO_4 richiedono per la neutralizzazione 80,0 mg di NaOH . Per successivo trattamento con un eccesso di BaCl_2 si ottengono mg 928 di BaSO_4 . Supponendo che la trasformazione dei solfati in BaSO_4 sia quantitativa, calcolare la composizione della miscela.

34. 189 mg di una miscela di acetone (CH_3COCH_3), aldeide 4-bromobutirrica ($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$) ed acido formico (HCOOH) ha richiesto per la neutralizzazione dell'acido 26 mg di NaOH . Dopo neutralizzazione si è aggiunto un eccesso di cloridrato di idrossilammina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$). Per la neutralizzazione dell' HCl liberatosi sono occorsi ancora mg 67 di NaOH . Calcolare la composizione della miscela sapendo che l'acetone e l'aldeide bromobutirrica reagiscono con quantità equimolecolari di $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ per dare le corrispondenti ossime secondo la reazione:



RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 191.
2. 12,2.
3. kg 31,3.
4. K : 0,039%; Na : 0,046%; P : 0,062%.
5. 4,98.
6. kg 605.
7. 44,9%.
8. g 2,69.
9. 56,6.
10. 94%.
11. 1.
12. 3,7.
13. 7,6%.
14. 12,4.
15. 4,2%.
16. g 1,91.
17. MgCl_2 : g 0,323; NH_3 : g 0,058.
18. 4,38.
19. 190.
20. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: 16,6%; CuSO_4 : 83,4%.
21. 5%.
22. 25,5.
23. g 74,1.
24. CaO : 20,7%; CaCl_2 : 14,1%; CaSO_4 : 65,1%.
25. 180 mg di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e 70 mg di NaOH.
26. 70% rispetto al coke e 76% rispetto al CaO.
27. $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 37%; CaO : 63%.

28. AgCl : 68%; AgBr 32%.
29. NaCl : g 112; K_2SO_4 : g 91.
30. AgCl : mg 190; CaCl_2 residuo : mg 46,5.
31. BaSO_4 : g 1,12; Na_2SO_4 in eccesso : g 0,42.
32. errore assoluto : — 5 mg; errore relativo : 1,82%.
33. Li_2SO_4 : mg 201; K_2SO_4 : mg 201; H_2SO_4 : mg 98.
34. Acetone : mg 58; aldeide 4-bromobutirrica : mg 101; acido formico : mg 30.

LEGGI DEI GAS

Le sostanze chimiche allo stato gassoso obbediscono ad alcune leggi generali proprie di questo stato, che sono spesso di valido ausilio per la risoluzione di problemi di stechiometria.

Ricordiamo qui le principali leggi dei gas, limitandoci ad enunciarle e a mostrarne qualche applicazione pratica utile per i calcoli stechiometrici.

LEGGE DI BOYLE:

A temperatura costante il prodotto della pressione P per il volume V di una data massa gassosa è costante.

Cioè, in forma analitica:

$$PV = K \quad \text{ovvero} \quad PV = P'V'$$

Si debba calcolare, per esempio a quale pressione (in atmosfere) si devono sottoporre 2,00 litri di un gas che ha una pressione di 720 mm di Hg per ridurlo a 75 ml⁽¹⁾, mantenendo costante la temperatura.

Naturalmente conviene applicare la (1) nella forma

$$PV = P'V'$$

avendo l'avvertenza di usare le stesse unità, per la pressione e per il volume, in ambedue i membri dell'uguaglianza.

Esprimendo la pressione in atmosfere (1 atm = 760 mm di Hg) e il volume in litri potremo scrivere:

$$\frac{720}{760} \cdot 2,00 = x \cdot 0,075$$

⁽¹⁾ 1 ml = 1,000028 cm³.

da cui

$$x = \frac{720 \cdot 2,00}{760 \cdot 0,075} = 25,3 \text{ atm}$$

LEGGE DI GAY-LUSSAC:

A pressione costante il volume V di una data massa gassosa, per l'aumento di un grado della sua temperatura aumenta di $1/273$ del proprio volume a 0°C .

Ponendo $1/273 = \alpha$ si potrà scrivere

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (2)$$

dove V_0 è il volume a 0°C e t è la temperatura espressa in gradi centigradi. Se anzichè esprimere la temperatura in gradi centigradi, la si esprime in gradi Kelvin, dato che

$$T = t + 273$$

dove T è la temperatura assoluta (cioè la temperatura espressa in gradi Kelvin), si avrà:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0\left(1 + \frac{T}{273} - 1\right) = \frac{V_0 T}{273}$$

cioè:

$$V = K T \quad \text{ovvero} \quad \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \quad (3)$$

Si può cioè dire che il volume di una data massa gassosa, a pressione costante, è proporzionale alla temperatura assoluta.

Si voglia, per esempio, calcolare a che temperatura bisogna raffreddare 1,20 litri di un dato gas che si trova a 20°C perchè, rimanendo invariata la pressione, il suo volume si riduca a 950 ml.

Esprimendo la temperatura in gradi Kelvin e il volume in litri possiamo applicare la (3):

$$\frac{1,20}{293} = \frac{0,950}{x}$$

da cui

$$x = \frac{0,950 \cdot 293}{1,20} = 232 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

e in gradi centigradi avremo

$$t = 232 - 273 = -41 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Una legge analoga a quella di Gay-Lussac per i volumi esiste anche per le pressioni: *La pressione di una data massa gassosa, a volume costante, è proporzionale alla temperatura assoluta.*

Cioè:

$$P = K T \quad \text{ovvero} \quad \frac{P}{T} = \frac{P'}{T'} \quad (3')$$

EQUAZIONE GENERALE DI STATO DEI GAS:

Il prodotto della pressione P per il volume V di una data massa gassosa è proporzionale alla temperatura assoluta T .

L'espressione analitica della legge è:

$$P V = K T \quad \text{ovvero} \quad \frac{P V}{T} = \frac{P' V'}{T'} \quad (4)$$

Questa legge comprende sia la legge di Boyle che quella di Gay-Lussac. Infatti, ponendo nella (4) $T = \text{costante}$ si ha la legge di Boyle e ponendo invece $P = \text{costante}$ si ricava l'equazione (3) della legge di Gay-Lussac. Analogamente, ponendo $V = \text{costante}$ si ricava la (3').

L'equazione (4) è di larga applicazione in tutti i problemi che studiano la variazione contemporanea dei tre parametri P , V e T nei gas.

Nell'applicarla occorre naturalmente avere l'avvertenza di usare le stesse unità per la pressione e il volume in ambedue i membri dell'uguaglianza e di esprimere la temperatura in gradi Kelvin.

Si debba, per esempio, calcolare la pressione raggiunta da 12,60 di un gas che, da una pressione di 810 mm di Hg e da una temperatura di $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, è compresso fino a 750 ml e contemporaneamente è riscaldato a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Esprimendo P in atm, V in litri, e T in gradi Kelvin, avremo

$$\frac{810}{760} \cdot \frac{2,60}{298} = \frac{x \cdot 0,750}{373}$$

da cui

$$x = \frac{810 \cdot 2,6 \cdot 373}{760 \cdot 298 \cdot 0,750} = 4,62 \text{ atm}$$

LEGGE DI AVOGADRO:

Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono lo stesso numero di molecole (e quindi anche di g.molecole).

Si definisce come *volume molecolare* (V_m) di un gas di volume occupato da una mole del gas. Per la legge di Avogadro si ha che, alle stesse condizioni di pressione e temperatura, il volume molecolare è uguale per tutti i gas.

Per convenzione si dice che un gas si trova a *condizioni normali* (c.n.) quando si trova a 0°C ($T = 273^\circ$) e a 760 mm di Hg. Generalmente la pressione, il volume e la temperatura di un gas a c.n. si simboleggiano con P_0 , V_0 e T_0 .

Il volume molecolare dei gas a c.n. è uguale a 22,4 litri.

Se quindi consideriamo una mole di un qualsiasi gas, da questi dati potremo ricavare il valore della costante K della (4), per una mole.

Se esprimiamo P in atmosfere, V in litri e T in gradi Kelvin avremo:

$$K = \frac{P V}{T} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ (litri} \times \text{atm/grad)} \text{}$$

Questa costante (*costante universale dei gas*) si suole simboleggiare con R .

Essa ha le dimensioni di un lavoro/grado. Infatti le dimensioni di P sono quelle di una forza/superficie. Se quindi si moltiplica per un volume (V), avremo le dimensioni di una forza $\times$ lunghezza, cioè le dimensioni di un lavoro e dividendo per T avremo le dimensioni di un lavoro/grado.

Il valore di R in calorie/grado è 1,986, in joule/grado è 8,31.

L'equazione (4) per una mole di un qualsiasi gas diventa quindi:

$$PV = RT$$

e per n moli:

$$PV = nRT$$

Ricordando infine che il numero di moli di una qualsiasi sostanza è dato dal rapporto tra i grammi ed il peso molecolare, potremo scrivere l'equazione generale di stato dei gas nella forma:

$$PV = \frac{g}{\text{P.M.}} RT \quad (5)$$

L'equazione (5) racchiude tutte le leggi dei gas sopra enunciate. Occorre precisare che essa, così come pure tutte le altre leggi sui gas sopra enunciate, è rigorosamente valida soltanto per i gas ideali; i gas reali generalmente se ne discostano in maggiore o in minore misura. Per questi si usano delle equazioni di stato modificate. Noi, tuttavia, nei nostri esercizi faremo sempre uso della (5), considerandola di validità rigorosa sia per i gas che per i vapori. Nella sua applicazione si ricordi sempre che, se si usa per R il valore 0,082, occorre esprimere P in atmosfere, V in litri, g in grammi e T in gradi Kelvin.

Si debba, per esempio, calcolare quanti litri occupano kg 0,800 di Cl_2 (P.M. 70,9) a 53°C e a 790 mm di Hg.

La pressione in atmosfere è $790/760$.

La massa in grammi è 800.

La temperatura in gradi Kelvin è $273 + 52 = 325$.

Avremo quindi:

$$V = \frac{760}{790} \cdot \frac{800}{70,9} \cdot 0,082 \cdot 325 = 289 \text{ litri}$$

Una comoda applicazione della (5) è quella che ci consente il calcolo del P.M. di un gas quando se ne possano determinare sperimentalmente le grandezze P , V , g e T .

Si debba, per esempio, calcolare il P.M. di un gas sapendo che 3,12 grammi di esso occupano, a 18 °C e 750 mm di Hg, un volume di litri 2,69.

Isolando P.M. dalla (5) avremo:

$$\text{P.M.} = \frac{g}{P V} R T$$

e sostituendo

$$\text{P.M.} = \frac{3,12 \cdot 0,082 \cdot (273 + 18)}{\frac{750}{760} \cdot 2,69} = \frac{3,12 \cdot 0,082 \cdot 291 \cdot 760}{750 \cdot 2,69} = 28$$

Il calcolo del P.M. di un gas si può effettuare anche mediante la misura della sua densità.

La densità assoluta di un gas (rapporto tra massa e volume) si suole esprimere in grammi/litro. Essa (generalmente simboleggiata con d) è funzione della pressione e della temperatura del gas, come si vede dalla (5) scritta nel seguente modo:

$$d = \frac{g}{V} = \frac{\text{P.M.} \cdot P}{R T} = K \frac{P}{T} \quad (6)$$

Il concetto di densità assoluta sostanzialmente non apporta nulla di nuovo agli effetti del calcolo del P.M.; infatti, per determinare questo mediante la (6) occorre sempre fare una determinazione sperimentale, oltre che di temperatura e di pressione, anche di volume e di massa (per la determinazione della densità); è quindi più semplice applicare direttamente la (5) anzichè la (6).

Di valido aiuto per la determinazione del P.M. è invece la cosiddetta densità relativa (D) dei gas. Si definisce come densità relativa di un gas rispetto ad un altro gas il rapporto tra le densità assolute dei due gas misurate nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.

Dalla (6) si ricava immediatamente:

$$D = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\text{P.M.}_1}{\text{P.M.}_2} \quad (7)$$

dove d_1 , d_2 , P.M._1 , P.M._2 sono le densità assolute e i P.M. dei due gas.

Dalla (7) si vede che la densità relativa, a differenza della densità assoluta, è indipendente dalla pressione e dalla temperatura; essa dipende solo dal gas di riferimento.

Esiste un metodo, il *metodo di Dumas*, che permette la misura della densità relativa, e quindi del P.M., eseguendo soltanto delle determinazioni di massa. Il metodo consiste nel pesare, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione e nello stesso recipiente (un pallone di vetro), il gas di cui si vuole determinare il P.M. e un gas a P.M. noto (generalmente aria o idrogeno).

Essendo uguale il volume dei due gas, perchè pesati entrambi nello stesso recipiente, il rapporto tra il peso (ovvero tra la massa) dei due gas ci dà direttamente la densità relativa. Infatti:

$$d_1 = \frac{g_1}{V} \quad d_2 = \frac{g_2}{V} \quad D = \frac{d_1}{d_2} = \frac{g_1}{g_2}$$

Moltiplicando la densità relativa per il P.M. del gas noto si ha il P.M. cercato. Si debba, per esempio, calcolare il P.M. di un gas dai seguenti dati:

peso del pallone vuoto	= g 81,328
peso del pallone pieno del gas	= g 82,119
peso del pallone pieno di aria	= g 81,849

Il peso del gas è $82,119 - 81,328 = 0,791$ g

Il peso dell'aria è $81,849 - 81,328 = 0,521$ g

Dato che il P.M. medio dell'aria è 29,0 (v. Cap. 6) avremo:

$$\frac{0,791}{0,521} = \frac{\text{P.M.}}{29}$$

da cui

$$\text{P.M.} = \frac{0,791}{0,521} \cdot 29 = 44,0$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Un recipiente da 4,00 litri contenente idrogeno a 4,70 atmosfere viene collegato con un recipiente vuoto della capacità di 7,00 litri. Calcolare la pressione dell'idrogeno (in mm di Hg) dopo il collegamento, supponendo che la temperatura sia rimasta la stessa.

Naturalmente basta applicare la legge di Boyle:

volume iniziale = 1 4,00

pressione iniziale = 4,70 atm

volume finale = 1 11,00

pressione finale = P mm di Hg

$$4,70 \cdot 4,00 = \frac{P}{760} \cdot 11,00$$

cioè

$$P = \frac{47,0 \cdot 4,00 \cdot 760}{11,00} = 1299$$

2. Un gas occupa a 27 °C e 760 mm di Hg un volume di 0,700 litri. Calcolare quale sarà la sua pressione se si aumenta il volume a 0,800 litri e si riscalda a 100 °C.

Basta applicare l'equazione (4):

$$\frac{P V}{T} = \frac{P' V'}{T'}$$

Quando si devono risolvere problemi di questo tipo, a volte, senza dover scrivere l'equazione (4), ci si può aiutare col ragionamento nel seguente modo:

Osserviamo che, ricavando la pressione finale (P') dalla (4) si può scrivere

$$P' = P \cdot \frac{V}{V'} \cdot \frac{T'}{T}$$

Si può quindi dire che P' è uguale alla pressione iniziale P corretta, sia per la variazione di volume che per la variazione di temperatura, mediante due fattori, uno per la variazione di volume (V/V') e l'altro per la variazione di temperatura (T'/T). Ricordando questo, per poter dire immediatamente quali sono, per questi due fattori, i valori del volume e della temperatura da porre al numeratore e quali al denominatore, basta riflettere che, siccome un aumento di volume provoca una diminuzione di pressione, dei due valori del volume occorre mettere al numeratore il più piccolo, mentre, siccome un aumento di temperatura provoca un aumento di pressione, dei due valori della temperatura occorre mettere al numeratore il più grande. Avremo quindi:

$$P' = 760 \cdot \frac{0,700}{0,800} \cdot \frac{373}{300} = 827 \text{ mm di Hg}$$

Un analogo ragionamento si può fare anche quando l'incognita del problema è il volume o la temperatura (v. esercizio seguente).

3. Condizioni iniziali di un gas:

$$V = 5,00 \text{ l} \quad P = 13,0 \text{ atm} \quad t = 13^\circ\text{C}$$

Condizioni finali:

$$V' = \text{incognito} \quad P' = 80,0 \text{ atm} \quad T' = 170^\circ\text{C}$$

È ovvio che il volume iniziale si ridurrà a causa dell'aumento di pressione, a $13/80$ del valore iniziale mentre si porterà, a causa dell'aumento di temperatura, a $443/286$ del valore iniziale.

Avremo quindi:

$$V' = 5,00 \cdot \frac{13,0}{80,0} \cdot \frac{443}{286} = 1,26 \text{ litri}$$

4. Un'autoclave munita di manometro resistente fino a 1500 atmosfere e contenente idrogeno a 680 atmosfere (a 20°C), per un guasto all'apparecchio di riscaldamento, salì eccessivamente di temperatura fino a determinare lo scoppio del manometro. Calcolare la temperatura raggiunta al momento dello scoppio.

Potendosi considerare costante il volume dell'autoclave a freddo e a caldo basterà applicare la (3'):

$$\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'}$$

Se T è la temperatura assoluta al momento dello scoppio, avremo:

$$\frac{1500}{T} = \frac{680}{293}$$

da cui

$$T = \frac{1500 \cdot 293}{680} = 646^\circ\text{K}$$

e in gradi centigradi:

$$t = 646 - 273 = 373^\circ\text{C}$$

5. Calcolare il P.M. di un idrocarburo gassoso sapendo che g 2,12 di esso occupano, a c.n., un volume di l 1,83.

Dato che il volume molecolare a c.n. per tutti i gas è 22,4, avremo:

$$22,4 : M = 1,83 : 2,12$$

da cui

$$M = \frac{22,4 \cdot 2,12}{1,83} = 26$$

6. Calcolare il volume, in ml, di 1.000.000.000 di molecole di cloro (o di un qualsiasi altro gas) a c.n.

Siccome a c.n. una mole di un qualsiasi gas occupa un volume di $22,4 \cdot 10^4$ ml, dato che in una mole sono contenute N molecole ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$), potremo scrivere:

$$6,02 \cdot 10^{23} : 22,4 \cdot 10^4 = 10^9 : x$$

da cui

$$x = \frac{22,4 \cdot 10^{13}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,72 \cdot 10^{-11} \text{ ml}$$

7. Calcolare quanti kg di ossigeno sono contenuti in una bombola della capacità di 30 litri riempita, a 15°C , a 160 atmosfere.

Basta applicare la (5) nella forma

$$g = \frac{P V P.M.}{R T}$$

Sostituendo i valori e tenendo presente che il peso dell'ossigeno va calcolato in kg, avremo:

$$\text{peso dell'ossigeno} = \frac{160 \cdot 30 \cdot 32}{1000 \cdot 0,082 \cdot 288} = 6,5 \text{ kg}$$

8. Un serbatoio di un apparecchio idrogenatore della capacità di 4,00 litri contiene idrogeno a 3,75 atm a 20°C . Esso viene collegato con un recipiente da 0,50 litri in cui si è fatto il vuoto, contenente una sostanza da idrogenare (la sostanza occupa solo una parte trascurabile del recipiente). Dopo effettuata l'idrogenazione, il manometro del serbatoio segna 2,07 atmosfere a 20°C . Calcolare quante moli di idrogeno sono state assorbite.

Il numero di moli di H_2 nel serbatoio prima dell'idrogenazione era

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T}$$

Dopo l'idrogenazione era

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T}$$

La differenza, cioè il numero di moli di idrogeno assorbite, è

$$n_3 = n_1 - n_2 = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{R T}$$

e sostituendo:

$$n_3 = \frac{4,00 \cdot 3,75 - 4,5 \cdot 2,07}{0,082 \cdot 293} = \frac{5,69}{0,082 \cdot 293} = 0,237$$

9. Calcolare la formula minima e la formula vera di un idrocarburo sapendo che esso contiene l'85,7% di C e che g 0,235 di esso occupano, a 18 °C e 765 mm di Hg, un volume di 0,133 litri.

Se la formula dell'idrocarburo è C_xH_y , la formula minima (v. Cap.*2) si ricava dalle percentuali del carbonio e dell'idrogeno ($H\% = 100 - 85,7 = 14,3$) e dai rispettivi pesi atomici dalla proporzione:

$$x : y = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,15 : 14,3 = 1 : 2$$

La formula minima è quindi CH_2 . Ad essa corrisponde un P.M. minimo 14. Il P.M. vero si ricava dalla (5):

$$P.M. = \frac{g}{P V} R T = \frac{0,235 \cdot 0,082 \cdot 291}{\frac{765}{760} \cdot 0,133} = 42$$

La formula vera è quindi il triplo della formula minima ($42/14 = 3$). Essa è cioè C_3H_6 .

10. Calcolare il volume minimo che deve avere un palloncino pieno di idrogeno a 20 °C e 1,05 atm per potersi sollevare da terra, sapendo che l'involucro elastico pesa g 3,02. Le condizioni ambientali esterne siano 20 °C e 1,00 atm.

Per il principio di Archimede il palloncino si troverà in equilibrio nell'aria quando la sua massa m_1 (involucro + idrogeno) sarà uguale alla massa dell'aria spostata m_2 . La massa dell'idrogeno, se V è il volume del palloncino, si può ricavare dall'equazione di stato dei gas:

$$g_{H_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \cdot P.M. = \frac{1,05 \cdot V \cdot 2}{0,082 \cdot 293} = 0,087 V$$

e quindi

$$m_1 = 0,087 V + 3,02$$

mentre la massa dell'aria spostata sarà, essendo il P.M. dell'aria 29,

$$m_2 = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \cdot P.M. = \frac{1,00 \cdot V \cdot 29}{0,082 \cdot 293} = 1,21 V$$

Per il palloncino in equilibrio avremo:

$$0,087 V + 3,02 = 1,21 V$$

$$1,12 V = 3,02 \quad V = 2,7 \text{ litri}$$

Il palloncino dovrà quindi avere un volume superiore a 2,7 litri.

ESERCIZI

1. Calcolare il volume (in m^3) occupato da 10,0 grammi di idrogeno a 18°C e un'atmosfera.
2. Calcolare il P.M. di un gas sapendo che g 2,60 di esso occupano a 30°C e 790 mmHg 2,07 litri.
3. Una bombola da 50 litri piena di idrogeno a 150 atm a temperatura ambiente viene usata per caricare una autoclave di 4,0 litri di capacità con idrogeno a 125 atm a temperatura ambiente. Calcolare la pressione finale della bombola.
4. Calcolare la capacità di un serbatoio contenente ossigeno a 1,30 atm sapendo che per caricare un'autoclave da 800 ml di capacità a 120 atm (alla stessa temperatura del serbatoio) occorre prelevare $1/10$ dell'ossigeno del serbatoio.
5. Un tubo di quarzo saldato contiene aria a 1,00 atm a 18°C . Sapendo che il tubo può resistere al massimo ad una pressione interna di 3,50 atm, (quando la pressione esterna è di 1,00 atm) calcolare qual'è la massima temperatura alla quale lo si può scaldare.
6. Un gas occupa un volume di 780 ml a 25°C a 754 mm di Hg. Calcolare la pressione raggiunta dal gas quando lo si comprime a 100 ml e lo si riscalda a 145°C .
7. Calcolare di quale fattore si deve far aumentare la temperatura assoluta e la temperatura in gradi centigradi di un gas per portarlo, a volume costante, da una pressione di 70 atm (a 25°C) ad una pressione di 110 atm.
8. Calcolare quante molecole sono contenute in 0,100 ml di un gas a c.n.
9. Calcolare il volume di 3,10 moli di un gas a 28°C e 765 mm di Hg.
10. Calcolare l'aumento relativo di volume che si ha quando dell'acqua liquida ($d = 1$) viene vaporizzata portandola a 150°C e 1,000 atm.
11. In una reazione si sviluppano 122 ml di idrogeno misurati in una campanella sopra al mercurio. L'altezza della colonna di mercurio all'interno della campanella è di 1,9 cm sul livello del mercurio esterno. La pressione esterna è di 725 mmHg. La temperatura è 24°C . Calcolare quanti mg di idrogeno si trovano racchiusi nella campanella.
12. Calcolare di quanto diminuisce la pressione di una bombola di cloro da 30 litri a 30°C quando da essa si prelevano 100 g di Cl_2 .
13. Un recipiente da 2,00 litri aperto, pieno di cloro a 22°C , viene riscaldato a 100°C ; calcolare quanti grammi di gas fuoriescono se la pressione atmosferica è di 750 mm di Hg.

14. Calcolare quanti atomi di ossigeno (P.A. 16) contiene la molecola dell'ozono sapendo che g 0,125 di questo gas occupano, a 10 °C e 780 mm di Hg, un volume di 59 ml.

15. Calcolare quanti kg di elio sono contenuti in un pallone di 180 m³ riempito di questo gas a 1,11 atmosfere a 15 °C.

16. Un'autoclave viene caricata con 50 g di acido cinnamico (C₉H₈O₂) e idrogeno a 55 atm a 15 °C. Il volume libero dell'autoclave (cioè il volume occupato dall'idrogeno) è 400 ml. Si riscalda quindi l'autoclave a 80 °C. per effettuare l'idrogenazione dell'acido cinnamico. Sapendo che ogni mole di questo acido assorbe nell'idrogenazione una mole di idrogeno, calcolare il valore della pressione nell'autoclave alla fine dell'idrogenazione quando la temperatura è ancora 80 °C e quindi quando la temperatura è ridiscesa a 15 °C.

17. Calcolare la formula di una sostanza organica gassosa contenente l'80,0% di carbonio ed il 20,0% di idrogeno, sapendo che 1 litro della sostanza a c.n. pesa g 1,34.

18. Grammi 0,270 di una sostanza organica contenente C, H e O hanno dato per combustione g 0,594 di CO₂ e g 0,324 di H₂O. Calcolare la formula sapendo che g 0,512 di essa, a 160 °C e 750 mm di Hg, occupano un volume di 307 ml.

19. Calcolare la densità (in g/litro) dell'ossigeno a 150 °C e 450 mm di Hg.

20. Calcolare la densità dei vapori di bromo a 45 °C e 20 mmHg.

21. La densità relativa di un gas rispetto all'idrogeno è 14; calcolarne la densità rispetto al cloro.

22. Un gas a c.n. ha la stessa densità di un altro gas a 148 °C e 670 mm di Hg. Calcolare la densità relativa del primo gas rispetto al secondo.

23. 10 litri di un gas a c.n. pesano g 14,29; 5 litri di un secondo gas, a 20 °C e 752 mm di Hg, pesano g 9,06; calcolare la densità relativa del primo gas rispetto al secondo.

24. Calcolare il P.M. di un gas dai seguenti dati ricavati con il metodo di Dumas:

peso del pallone vuoto	= g 71,214
peso del pallone pieno di gas	= g 71,395
peso del pallone pieno di idrogeno	= g 71,235

25. Calcolare la formula di una sostanza organica contenente C, H e O, sapendo che essa contiene il 40,0% di carbonio e il 6,7% di idrogeno e che la sua densità gassosa relativa all'aria (P.M. 29) è 2,07.

26. 100 ml di sangue arterioso nell'uomo in riposo contengono 18 ml di ossigeno combinato nell'ossiemoglobina e 48 ml di anidride carbonica (quasi tutta sotto forma di bicarbonato). Calcolare le percentuali in peso di ossigeno e di anidride carbonica nel sangue. I volumi di O₂ e CO₂ si intendono a 37 °C e 1 atm. Si consideri la densità del sangue uguale a 1.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 0,119.
2. 30.
3. 140 atm.
4. 738 litri.
5. 746 °C.
6. 10,9 atm.
7. 1,57 per la temperatura assoluta; 7,8 per la temperatura in °C.
8. $2,69 \cdot 10^{18}$.
9. 76 litri.
10. 1930 volte il volume dell'acqua liquida.
11. 9,4.
12. 1,17 atm.
13. 1,24.
14. 3.
15. 33,8.
16. $P_{80}^{\circ} = 43$ atm; $P_{15}^{\circ} = 35$ atm.
17. C_2H_6 .
18. C_3H_8O .
19. 0,546.
20. 1,6 g/l.
21. 0,395.
22. 0,571.
23. 0,727.
24. 17.
25. $C_2H_4O_2$.
26. O_2 : 0,023%; CO_2 : 0,083%.

I MISCUGLI GASSOSI

I gas sono sempre miscibili tra di loro in ogni rapporto.

Quando due o più gas si trovano in miscuglio essi obbediscono tutti, indipendentemente gli uni dagli altri, alle leggi dei gas.

Per i miscugli gassosi vale la *legge di Dalton*:

La pressione totale di una miscela gassosa è uguale alla somma delle pressioni parziali dei componenti. Per *pressione parziale* di un componente si intende la pressione che esso eserciterebbe se, da solo, occupasse tutto il volume della miscela gassosa.

Indicando con P la pressione totale e con $p_1, p_2, \dots, p_n$ le pressioni degli n componenti, si potrà scrivere, per la legge di Dalton:

$$P = p_1 + p_2 + \dots p_n$$

Si può, cioè, dire che, in un miscuglio gassoso, le pressioni (parziali) dei singoli componenti godono della proprietà additiva. Della proprietà additiva godono pure i volumi parziali dei componenti il miscuglio, intendendo come *volume parziale* di un componente il volume che questo occuperebbe se, da solo, fosse sottoposto ad una pressione uguale alla pressione totale. Si può, cioè, scrivere:

$$V = v_1 + v_2 + \dots v_n$$

dove V è il volume totale del miscuglio gassoso e $v_1, v_2, \dots v_n$ sono i volumi parziali degli n componenti.

Applicando la legge di Boyle, per ciascun componente di un miscuglio gassoso potremo scrivere:

$$p_1 V = P v_1 \quad p_2 V = P v_2 \quad \dots \quad p_n V = P v_n$$

L'equazione generale di stato di ciascun componente sarà:

$$\begin{aligned} p_1 V &= n_1 RT \\ p_2 V &= n_2 RT \\ &\dots\dots\dots \\ p_n V &= n_n RT \end{aligned} \quad (1)$$

Sommando tutte le equazioni di stato dei singoli componenti, avremo:

$$(p_1 + p_2 + \dots p_n) V = (n_1 + n_2 + \dots n_n) RT$$

cioè:

$$PV = NRT \quad (2)$$

La (2) esprime l'equazione generale di stato valida per tutto il miscuglio costituito da N moli complessive ($N = n_1 + n_2 + \dots n_n$).

Alla stessa equazione (2) saremmo naturalmente giunti qualora avessimo scritto le equazioni di stato dei singoli componenti nelle forme equivalenti alle (1):

$$\begin{aligned} P v_1 &= n_1 RT \\ P v_2 &= n_2 RT \\ &\dots\dots\dots \\ P v_n &= n_n RT \end{aligned} \quad (3)$$

Si vogliano calcolare, per esempio, la pressione totale e le pressioni parziali di un miscuglio costituito da 2,00 g di metano CH_4 e 2,00 g di H_2 in un recipiente da 12,0 litri a 22°C .

La pressione parziale del metano (P.M. 16,0) è [formula (1)]:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{2,00 \cdot 0,082 \cdot 295}{12,0 \cdot 16,0} = 0,25 \text{ atm}$$

La pressione parziale dell'idrogeno è:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2,00 \cdot 0,082 \cdot 295}{12,0 \cdot 2,02} = 2,00 \text{ atm}$$

La pressione totale è:

$$P = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2} = 2,25 \text{ atm}$$

Si definisce come *frazione molecolare* di un componente in un miscuglio il rapporto tra il numero di moli del componente (n) e il numero totale di moli del miscuglio (N) cioè:

$$\frac{n}{N}$$

Dividendo membro a membro le equazioni di stato di ciascun componente [sia nella forma (1) che nella forma (3)] per l'equazione di stato (2) di tutto il miscuglio, si ricava che:

$$\frac{n}{N} = \frac{p}{P} = \frac{v}{V}$$

cioè la frazione molecolare di ciascun componente nel miscuglio è uguale al rapporto tra la sua pressione parziale e la pressione totale, nonché al rapporto tra il suo volume parziale e il volume totale del miscuglio.

Volendo quindi, per esempio, calcolare la frazione molecolare dell'idrogeno nel caso dell'esercizio precedente in cui si aveva una pressione parziale di idrogeno di 2,00 atmosfere e una totale di 2,25 atmosfere, si ha immediatamente:

$$\frac{n_{\text{H}_2}}{N} = \frac{p_{\text{H}_2}}{P} = \frac{2,00}{2,25} = 0,89.$$

Se dividiamo, membro a membro, tra di loro due qualsiasi (per esempio le prime due) delle equazioni (1) avremo:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

E, analogamente, dividendo membro a membro tra di loro 2 qualsiasi (per esempio, le prime due) delle equazioni (3) avremo:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

e quindi, in definitiva:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Si può quindi dire che, in un miscuglio gassoso, vi è proporzionalità diretta tra le pressioni parziali, i volumi parziali e il numero di moli dei componenti.

Si voglia, per esempio, calcolare quanti grammi di azoto si devono mescolare con 10 grammi di cloro per avere una miscela con una pressione parziale di Cl_2 pari a $1/3$ di quella dell'azoto.

Possiamo scrivere:

$$\frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = 3$$

e quindi

$$\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = 3$$

cioè:

$$n_{\text{N}_2} = 3 n_{\text{Cl}_2}.$$

Essendo il P.M. dell' N_2 28,0 e quello del Cl_2 70,9, avremo, indicando con g i grammi di azoto:

$$\frac{g}{28} = 3 \frac{10}{70,9}$$

da cui

$$g = \frac{30 \cdot 28,0}{70,9} = 11,8$$

Spesso si suole indicare la composizione di un miscuglio gassoso indicando la percentuale in volume o la percentuale in peso dei singoli componenti.

La percentuale in volume ($v\%$) di un componente in un miscuglio gassoso è il rapporto tra il suo volume parziale e il volume totale del miscuglio, moltiplicato per 100. Per il generico componente i avremo

$$v_i\% = \frac{v_i}{V} 100$$

Per quanto visto sopra, si ha anche che

$$v_i\% = \frac{p_i}{P} 100 = \frac{n_i}{N} 100$$

Si voglia calcolare, per esempio, la percentuale in volume dell'azoto nell'aria, sapendo che, per ogni mole di ossigeno, vi sono nell'aria 3,7 moli di azoto e 0,05 moli di argo.

Si avrà

$$v_{N_2}\% = \frac{3,7 \cdot 100}{1 + 3,7 + 0,05} = 78$$

La percentuale in peso ($g\%$) di un componente in un miscuglio è il rapporto tra il suo peso e il peso totale (G) del miscuglio, moltiplicato per 100. Per il generico componente i , presente con g_i grammi nel miscuglio, avremo:

$$g_i\% = \frac{g_i}{G} 100$$

Se vogliamo, per esempio, calcolare la percentuale in peso dell'azoto nell'aria, dai dati dell'esercizio precedente, basta trasformare il rapporto molecolare in rapporto ponderale:

1 mole di ossigeno pesa: $1 \cdot 32,0 = 32,0$ grammi

3,7 moli di azoto pesano: $3,7 \cdot 28,0 = 103,6$ grammi

0,05 moli di argo pesano: $0,05 \cdot 40 = 2,0$ grammi

	137,6	
peso totale		grammi di aria

Quindi la percentuale in peso dell'azoto è:

$$g_{N_2}\% = \frac{103,6}{137,6} \cdot 100 = 75,5$$

Se, di un miscuglio gassoso, si conoscono le percentuali in volume dei componenti, per ottenere da queste le percentuali in peso basta conoscere i P.M. dei singoli gas.

Si debbano, per esempio, calcolare le percentuali in peso in un miscuglio gassoso formato di CH_4 , H_2 e CO , sapendo che esso contiene il 45,0% in volume di CH_4 e il 40,0% in volume di H_2 .

Le tre percentuali in volume sono quindi:

$$v_{\text{CH}_4}\% = 45,0 \quad v_{\text{H}_2}\% = 40,0 \quad v_{\text{CO}}\% = 15,0$$

Ricordando che $v/V = n/N$, possiamo dire che, su 100 moli di miscuglio, 45 sono di CH_4 , 40 di H_2 e 15 di CO .

45,0 moli di CH_4 pesano:	$45,0 \cdot 16,0 =$	720 g
40,0 moli di H_2 pesano:	$40,0 \cdot 2,0 =$	80 g
15,0 moli di CO pesano:	$15,0 \cdot 28,0 =$	420 g
100 moli di miscuglio pesano:		1220 g

Le percentuali in peso sono quindi:

$$g_{\text{CH}_4}\% = \frac{720 \cdot 100}{1220} = 59$$

$$g_{\text{H}_2}\% = \frac{80 \cdot 100}{1220} = 6,6$$

$$g_{\text{CO}}\% = \frac{420 \cdot 100}{1220} = 34,4$$

Vediamo ora come, dalla percentuale in peso, si può passare alla percentuale in volume.

Si calcoli, ad esempio, la percentuale in volume dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio in una miscela contenente il 7,0% in peso di H_2 e il 93,0% in peso di CO .

Ricordando che la percentuale in volume è uguale alla frazione molecolare, moltiplicata per 100, ricaviamo quante moli di H_2 e quante di CO sono

contenute in una certa quantità del miscuglio. Per comodità consideriamo 100 g di miscuglio: in esso il numero di moli di H_2 e di CO è

$$n_{H_2} = \frac{7,0}{2,0} = 3,5 \quad n_{CO} = \frac{93,0}{28,0} = 3,32$$

Il numero complessivo di moli è quindi:

$$N = 3,5 + 3,32 = 6,82$$

Le percentuali in volume sono quindi:

$$v_{H_2} \% = \frac{3,5 \cdot 100}{6,82} = 51,3$$

$$v_{CO} \% = \frac{3,32 \cdot 100}{6,82} = 48,7$$

A volte (per es. nella determinazione dei P.M. secondo il metodo di Dumas) ha interesse conoscere il P.M. medio ($\overline{P.M.}$) di un miscuglio gassoso. Si definisce questo come la somma dei P.M. dei singoli componenti moltiplicato ciascuno per la propria frazione molecolare (oppure come il peso di 22,4 litri del miscuglio a c.n.). Siccome spesso, anziché conoscere direttamente le frazioni molecolari dei componenti di un miscuglio, se ne conoscono le percentuali in volume, si ricordi che le frazioni molecolari si ottengono dalle percentuali in volume dividendole per 100. Se, per esempio, vogliamo calcolare il P.M. del miscuglio gassoso dell'esercizio precedente, avremo, per le frazioni molecolari:

$$\frac{n_{H_2}}{N} = 0,513 \quad \text{e} \quad \frac{n_{CO}}{N} = 0,487$$

Il P.M. medio è quindi:

$$\overline{P.M.} = 0,513 \cdot 2,0 + 0,487 \cdot 28,0 = 1,03 + 13,64 = 14,7$$

Concetto di umidità:

Tutto quanto è stato detto finora sui miscugli gassosi vale, in prima approssimazione, anche per i vapori; molto di frequente capita, nei pro-

blemi pratici, di dover effettuare calcoli con gas contenenti vapori, in particolare con gas contenenti vapor acqueo (gas « umidi »).

È noto che ogni liquido tende, in maggiore o minore misura, ad evaporare, inviando molecole nell'ambiente che lo circonda, finchè queste esercitano sul liquido stesso una pressione tale da bilanciare questa tendenza all'evaporazione, provocandone (statisticamente) l'arresto; tale pressione si chiama *tensione di vapore*.

Ricordiamo che la tensione di vapore di un liquido *dipende solo dalla temperatura* e non dalla pressione di eventuali gas presenti.

Quando un gas si trova in contatto con un liquido per un tempo sufficiente da permettere ai vapori di questo di raggiungere una pressione pari alla tensione di vapore del liquido, si dice che il gas è « saturo » del vapore in questione.

Quando un gas contiene del vapor acqueo si può definire per esso un grado di umidità assoluta e relativa.

Per umidità assoluta si intende la quantità di acqua allo stato di vapore contenuta in un metro cubo di gas.

Per umidità relativa s'intende il rapporto, moltiplicato 100, tra la pressione parziale del vapor acqueo nell'ambiente considerato e la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura dell'ambiente stesso; ovvero il rapporto tra la quantità di acqua presente e la quantità massima che può trovarsi allo stato di vapore nell'ambiente. L'umidità relativa dà cioè un'idea di quanto l'ambiente sia vicino alla saturazione.

In un clima ad umidità media, generalmente, l'umidità relativa dell'aria ha valori del 50-70% ⁽¹⁾.

Riportiamo adesso alcuni esempi tipici di calcoli che occorre spesso dover risolvere a proposito dei gas umidi.

Si vogliano calcolare, per esempio, le percentuali in volume di vapor acqueo e di gas secco in un gas saturo di vapore acqueo a 20 °C, sapendo che la pressione del gas umido è 1 atmosfera e che la tensione di vapore dell'acqua, a 20 °C, è 17,5 mm di Hg.

Ricordando che

$$\frac{v}{V} = \frac{p}{P}$$

⁽¹⁾ È proprio l'umidità relativa, e non quella assoluta, che dà la comune sensazione di umidità.

potremo scrivere

$$v_{\text{H}_2\text{O}}\% = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{V} 100 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P} 100 = \frac{17,5}{760} 100 = 2,3$$

E la percentuale in volume del gas secco è, naturalmente, 97,7.

Si ha un altro esempio di calcolo stechiometrico da effettuarsi su un gas umido, nel metodo di V. Meyer per la determinazione del P.M. delle sostanze facilmente vaporizzabili. Il metodo consiste nel far evaporare completamente una quantità pesata della sostanza (generalmente un liquido a punto d'ebollizione non molto elevato) in un tubo riscaldato pieno d'aria, e di misurare il volume dell'aria spostata dai vapori della sostanza, raccogliendola, all'uscita del tubo, in una campanella graduata piena d'acqua, capovolta su una bacinella contenente acqua. (Per la descrizione dell'apparecchio nei suoi dettagli si veda un testo di Chimica Generale).

L'aria raccolta nella campanella è, naturalmente, satura di vapor acqueo, e di questo bisogna tener conto nel calcolo del P.M.

Si debba, per esempio, calcolare il P.M. di un liquido, dai seguenti dati ottenuti con il metodo di V. Meyer:

peso della sostanza:	64,4 mg
volume di aria spostata:	21,7 ml
pressione esterna:	761 mm di Hg
temperatura della campanella:	23 °C
tensione di vapore dell'acqua a 23 °C:	21 mm di Hg

Ovviamente, l'aria spostata, misurata nella campanella, sarà equivalente al vapore della sostanza. Quindi, per ricavare il P.M. della sostanza basterà applicare l'equazione di stato nella forma:

$$\text{P.M.} = \frac{g}{P V} R T$$

mettendo nella formula, anzichè i valori di P , V e T del vapore (difficilmente determinabili), i valori corrispondenti dell'aria spostata. Naturalmente, al posto della pressione P occorre mettere la pressione *parziale* dell'aria dentro la campanella, dato che il volume V è quello totale del miscuglio acqua-vapore. Ammettendo che il livello dell'acqua nella cam-

panella sia alla stessa altezza del livello dell'acqua nella bacinella, la pressione totale dentro la campanella sarà uguale alla pressione esterna e la pressione parziale dell'aria si otterrà da questa sottraendo la tensione di vapore dell'acqua a 23 °C. Avremo quindi

$$P = 761 - 21 = 740 \text{ mm di Hg}$$

Il P.M. sarà quindi

$$\text{P.M.} = \frac{760 \cdot 64,4 \cdot 0,082 \cdot 296}{740 \cdot 21,7} = 74$$

In un altro esempio si voglia calcolare l'umidità assoluta e l'umidità relativa in un ambiente contenente, a 23 °C, del vapor acqueo ad una pressione parziale di 16,0 mmHg (La tensione di vapore dell'acqua, a questa temperatura, è 21 mmHg).

L'umidità assoluta può essere ricavata dall'equazione generale dei gas, applicata per il vapor acqueo, ad un metro cubo d'aria. Isolando dalla formula g e ponendo al posto di V il valore 1000 (1 m³), si ha:

$$g = \frac{PV \cdot \text{P.M.}}{RT} = \frac{16,0 \cdot 1000 \cdot 18}{760 \cdot 0,082 \cdot 296} = 15,6$$

15,6, essendo la quantità d'acqua (in grammi), contenuta in un m³, è il valore dell'umidità assoluta. L'umidità relativa, indicando con p la pressione parziale del vapor acqueo e p_{23° la tensione di vapore dell'acqua a 23 °C, è

$$\frac{p}{p_{23^\circ}} \cdot 100 = \frac{1600}{21} = 76\%$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare la pressione totale e le pressioni parziali dei singoli gas in un miscuglio ottenuto riunendo in un recipiente da 10,0 litri, a 20 °C, 2,00 litri di idrogeno a c.n., 5,00 litri di azoto a 20 °C e 750 mm di Hg e 20,0 g di anidride carbonica. Per la risoluzione del problema conviene considerare separatamente i 3 gas, calcolando, per ciascuno di essi, la pressione che avrebbero qualora, separatamente, occupassero un volume di 10,0 litri a 20 °C. I valori ottenuti non sono altro che le rispettive pressioni parziali, e la loro somma è la pressione totale.

Per l' H_2 avremo:

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2,00}{10,0} \cdot \frac{293}{273} = 0,215 \text{ atm}$$

Per l' N_2 :

$$p_{\text{N}_2} = \frac{750}{760} \cdot \frac{5,00}{10,0} = 0,493 \text{ atm}$$

Per il CO_2 (P.M. 44,0)

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{20,0 \cdot 0,082 \cdot 293}{44,0 \cdot 10} = 1,09 \text{ atm}$$

La pressione totale sarà quindi:

$$P = 0,215 + 0,493 + 1,09 = 1,80 \text{ atm}$$

2. In seguito a una disattenzione, una bombola da 30 litri contenente idrogeno a 170 atm, è stata lasciata aperta, in un ambiente di 150 m^3 , tanto da farla scaricare completamente.

Ammettendo che da una finestra aperta sia fuggito il 10% dell'idrogeno che ha invaso l'ambiente, calcolare la percentuale in volume e la percentuale in peso dell'idrogeno nell'ambiente (il P.M. dell'aria è 29).

Trascurando l'idrogeno residuo che può essere rimasto nella bombola, avremo 30 litri di H_2 a 170 atm che si diffondono nell'ambiente: siccome il 10% di esso è sfuggito dalla finestra, avremo 27 litri di H_2 a 170 atm. Si suppone, naturalmente, che l'ambiente sia a pressione atmosferica, quindi l'idrogeno, passando da 170 atm a 1 atm verrà ad avere un volume parziale v_{H_2} dato da:

$$v_{\text{H}_2} = \frac{170 \cdot 27}{1000} = 4,6 \text{ m}^3$$

Essendo il volume totale $V = 150 \text{ m}^3$, la percentuale in volume dell' H_2 sarà:

$$v_{\text{H}_2} \% = \frac{4,6}{150} \cdot 100 = 3,1$$

Ricordando che la percentuale in volume è uguale alla percentuale in moli e che

3,1 moli di H_2 pesano: $3,1 \cdot 2,0 = 6,2 \text{ g}$

96,9 moli di aria pesano: $96,9 \cdot 29 = 2810 \text{ g}$

peso di 100 moli di miscuglio: $\frac{6,2}{2810} = 2816 \text{ g}$

avremo

$$g_{H_2O} \% = \frac{6,2 \cdot 100}{2816} = 0,22$$

3. Un metro cubo di un gas è saturo di umidità a 35 °C. Calcolare quanta acqua si condensa raffreddando il gas a 15 °C, sapendo che la tensione di vapore dell'acqua a 35 °C è 42 mm di Hg e a 15 °C è 13 mm di Hg, e che si ha una contrazione di volume di 90 litri.

La quantità di acqua contenuta nel gas, a 35 °C, è:

$$g_1 = \frac{P_1 V_1 \text{ P.M.}}{R T} = \frac{42 \cdot 1000 \cdot 18}{760 \cdot 0,082 \cdot 308} = 39,4 \text{ grammi}$$

Dopo il raffreddamento avremo

$$g_2 = \frac{P_2 V_2 \text{ P.M.}}{R T} = \frac{13 \cdot 910 \cdot 18}{0,082 \cdot 288 \cdot 760} = 11,9 \text{ grammi}$$

L'acqua che si condensa è quindi:

$$39,4 - 11,9 = 27,5 \text{ grammi}$$

4. Un recipiente da 5,0 litri pieno d'aria a 1,0 atm deve essere collegato direttamente ad una bombola da 30 litri carica di ossigeno a 20 atm. Dire se l'operazione è effettuabile, a temperatura costante, sapendo che il recipiente può resistere al massimo a una pressione interna di 12 atmosfere superiore alla pressione esterna.

Dato che, naturalmente, l'operazione va effettuata a pressione ambiente (1 atm), la massima pressione che si può raggiungere all'interno del recipiente è 13 atmosfere.

Il numero di moli gassose è, naturalmente, lo stesso prima e dopo il collegamento. Simbologgiando con n_1 le moli d'aria, con n_2 le moli di O_2 con n_3 le moli totali, con P_1 e V_1 la pressione e il volume dell'aria prima del collegamento, con P_2 e V_2 la pressione e il volume dell' O_2 nella bombola e con P_3 e V_3 la pressione e il volume complessivi dopo il collegamento, potremo scrivere:

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T}; \quad n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T} \quad \text{e} \quad n_3 = \frac{P_3 V_3}{R T}$$

e siccome

$$n_3 = n_1 + n_2$$

avremo

$$P_3 V_3 = P_2 V_2 + P_1 V_1$$

e sostituendo

$$P_3 (30 + 5) = 20 \cdot 30 + 1 \cdot 5$$

da cui

$$P_3 = \frac{605}{35} = 17 \text{ atm}$$

Il collegamento con la bombola non è quindi effettuabile senza provocare esplosione del recipiente.

5. Calcolare le percentuali in peso e in volume e le frazioni molecolari della seguente miscela

$$\text{H}_2 = \text{g } 12,1; \quad \text{N}_2 = 0,120 \text{ moli}; \quad \text{CO}_2 = \text{g } 11,0$$

Il peso di 0,120 moli di N_2 è

$$g_{\text{N}_2} = 0,120 \cdot 28,0 = 3,36 \text{ g}$$

Il peso totale è

$$G = 12,1 + 3,36 + 11,0 = 26,5 \text{ g}$$

Le percentuali in peso sono quindi

$$g_{\text{H}_2}\% = \frac{12,1 \cdot 100}{26,5} = 45,7$$

$$g_{\text{N}_2}\% = \frac{3,36 \cdot 100}{26,5} = 12,7$$

$$g_{\text{CO}_2}\% = \frac{11,0 \cdot 100}{26,5} = 41,5$$

Il numero di moli di H_2 e CO_2 è

$$n_{\text{H}_2} = \frac{12,1}{2,0} = 6,05 \quad n_{\text{CO}_2} = \frac{11,0}{44,0} = 0,250$$

Il numero di moli totale è:

$$N = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} = 6,05 + 0,120 + 0,250 = 6,42$$

Le frazioni molari sono quindi

$$\frac{n_{H_2}}{N} = \frac{6,05}{6,42} = 0,94 \quad \frac{n_{N_2}}{N} = \frac{0,120}{6,42} = 0,019$$

$$\frac{n_{CO_2}}{N} = \frac{0,250}{6,42} = 0,039$$

e le percentuali in volume si otterranno moltiplicando per 100 le frazioni molari:

$$V_{H_2}\% = 94 \quad V_{N_2}\% = 1,9 \quad V_{CO_2}\% = 3,9$$

6. Calcolare il P.M. medio e la densità assoluta di una miscela contenente pesi eguali di argo (P.A. 39,9) e di cloro (P.M. 70,9) a 740 mm di Hg e 18 °C.

Consideriamo 100 g della miscela: il numero di moli di argo e di cloro sarà

$$n_A = \frac{50}{39,9} = 1,25 \quad n_{Cl_2} = \frac{50}{70,9} = 0,71$$

Il numero di moli totale sarà quindi 1,96, e le frazioni molari (qualunque sia la quantità della miscela gassosa) saranno

$$\frac{n_A}{N} = \frac{1,25}{1,96} = 0,64 \quad \frac{n_{Cl_2}}{N} = \frac{0,71}{1,96} = 0,36$$

Il P.M. medio del miscuglio è quindi

$$\overline{P.M.} = 0,64 \cdot 39,9 + 0,36 \cdot 70,9 = 51,1$$

e la densità, cioè la massa in grammi di un litro del miscuglio, è

$$d = \frac{P}{R T} \overline{P.M.} = \frac{740 \cdot 51,1}{760 \cdot 0,082 \cdot 291} = 2,09$$

7. Un gas illuminante contiene il 9,0% in volume di CO. Calcolare quanti grammi di CO sono contenuti in 120 litri di gas a 780 mm di Hg e 20 °C.

120 litri di gas illuminante contengono un volume di CO dato da

$$V_{CO} = 120 \cdot \frac{9,0}{100} = 10,8 \text{ litri}$$

e quindi la sua massa sarà

$$g_{co} = \frac{P V}{R T} \text{ P.M.} = \frac{780 \cdot 10,8 \cdot 28,0}{760 \cdot 0,082 \cdot 293} = 12,9 \text{ grammi}$$

8. Un uomo respira con una frequenza di 16 respirazioni al minuto. Con ogni espirazione vengono emessi circa 0,50 litri di aria satura di vapor acqueo a 37 °C. Se l'aria inspirata ha un'umidità relativa del 50% a 25 °C, calcolare la quantità di acqua perduta durante un'ora di respirazione. (La tensione di vapore dell'acqua a 25 °C è 24 mmHg e a 37 °C è 47 mmHg).

Trascurando la differenza di volume tra l'aria inspirata e quella espirata, il volume d'aria immesso nei polmoni, e quindi espirato in un'ora è

$$V = 16 \cdot 60 \cdot 0,50 = 4,8 \cdot 10^3 \text{ litri}$$

La pressione parziale del vapore immesso, essendo trascurabile l'aumento di temperatura, è 12 mmHg, quella del vapore emesso è 47 mmHg. La differenza (35 mmHg) è dovuta all'acqua ceduta dall'organismo. Essa, in grammi, sarà

$$g = \frac{P V \text{ P.M.}}{R T} = \frac{35 \cdot 4,8 \cdot 10^3 \cdot 18}{760 \cdot 0,082 \cdot 310} = 16$$

9. Un locale del volume di 100 m³ è saturo di umidità, a 20°. Si vuole ridurne l'umidità relativa mediante un apparecchio deumidificatore, fino ad un valore del 60,0%. Calcolare quanti grammi di acqua il deumidificatore dovrà far condensare per ottenere tale risultato (La tensione di vapore dell'acqua, a 20°, è 17,5 mmHg).

Quando l'ambiente è saturo di vapore (umidità relativa 100%) esso contiene una quantità d'acqua (P.M. 18,0) facilmente ricavabile dall'equazione generale di stato dei gas applicata al componente vapor acqueo:

$$g = \frac{p_{20} \cdot V \cdot \text{P.M.}}{R T} = \frac{17,5 \cdot 1,00 \cdot 10^5 \cdot 18,0}{760 \cdot 0,082 \cdot 293} = 1,73 \cdot 10^3$$

Per ridurre l'umidità relativa al 60% dovrà condensare il 40,0% di questa quantità, cioè

$$g_{cond.} = 1,73 \cdot 10^3 \cdot 0,40 = 640$$

ESERCIZI

1. Calcolare il volume, in m^3 , occupato da una miscela di 10 grammi di ossigeno e 10 grammi di idrogeno a 18° e 1 atmosfera.
2. Calcolare le pressioni parziali dei singoli componenti di un miscuglio gassoso, a 720 mm di Hg, sapendo che esso è costituito da CO , CH_4 e N_2 in un rapporto molecolare 1 : 1 : 2.
3. Calcolare la percentuale in peso dell'ossigeno in una miscela di O_2 e N_2 contenente il 36% in volume di N_2 .
4. Calcolare quanti grammi di acqua sono contenuti in 10 litri di gas raccolto su acqua a 20°C . (la tensione di vapore dell'acqua a 20°C è 17,5 mm di Hg).
5. La frequenza normale di respirazione nell'uomo è di circa 16 inspirazioni al minuto. La quantità di aria inspirata ogni volta è di circa 0,50 litri a 20°C e un'atmosfera. Se tutto l'ossigeno inspirato viene assorbito dal sangue attraverso i polmoni, calcolare quanti grammi di ossigeno vengono assorbiti in un'ora.
6. Calcolare la percentuale in peso di ammoniaca in un miscuglio costituito da 5,00 moli di N_2 , 15,0 moli di H_2 e 2,00 moli di NH_3 .
7. 12 litri di aria, a 27°C , inquinata da idrogeno solforato, vengono fatti gorgogliare attraverso una soluzione contenente CuSO_4 ; il CuS precipitato pesa g 0,315; calcolare la pressione parziale dell' H_2S nell'aria inquinata.
8. Calcolare la percentuale in volume di H_2 , CH_4 e CO in un miscuglio in cui questi tre gas sono contenuti secondo le seguenti percentuali in peso: H_2 : 11,3%; CH_4 : 54,2%; CO : 34,5%.
9. Calcolare la densità assoluta e quella relativa di una miscela gassosa contenente, a 200°C e 12 atmosfere il 12% in volume di NH_3 , il 22% di N_2 ed il 66% di H_2 . Calcolare inoltre la quantità di NH_3 in g/l.
10. Calcolare il P.M. di una sostanza dai seguenti dati ottenuti con il metodo di V. Meyer

peso della sostanza	215 mg
volume di aria spostata	53 ml
pressione esterna	758 mm di Hg
temperatura ambiente	20°C
tensione di vapore dell'acqua a 20°C	18 mm di Hg
11. Un recipiente chiuso contiene acqua e un gas, saturo di vapor acqueo, a 35°C e 4 atm. Calcolare la pressione nel recipiente quando lo si riscalda a 100°C .

Si consideri l'acqua sufficiente per saturare tutto il gas a 100°C . Si trascuri la variazione di volume dovuta all'evaporazione dell'acqua. La tensione di vapore dell'acqua, a 35°C , è 42 mm di Hg.

12. Calcolare l'umidità relativa di un campione di aria a 26°C sapendo che 100 ml di essa, ad un'atmosfera, fatti gorgogliare attraverso acido solforico concentrato, si riducono a 98 ml (La tensione di vapore dell'acqua a 26°C è 25 mmHg).

13. Calcolare quanti m^3 di aria secca, a 25°C , occorrono per far evaporare 300 grammi di acqua, sapendo che la tensione di vapore dell'acqua, a 25°C , è 24 mm di Hg e che l'evaporazione richiede il 20% di più del teorico di aria.

14. Una miscela gassosa costituita di CO e H_2 , ha una densità relativa all'aria (PM 29) uguale a 0,59. Calcolare la composizione della miscela in volumi %.

15. Un recipiente chiuso è pieno d'azoto a 24°C . Sul fondo di esso si trova dell'acqua che satura di vapor acqueo l'azoto. Il volume libero del recipiente è di 0,950 litri. La pressione totale è 0,700 atm. Si riscalda a 60°C . Si calcoli la pressione totale all'interno del recipiente e la quantità di acqua, in grammi, che è passata dalla fase liquida alla fase vapore. Si consideri che la quantità di acqua sia sufficiente a saturare l'ambiente a 60°C . Si consideri trascurabile la variazione del volume libero del recipiente e pure trascurabile la solubilità dell'azoto nell'acqua (La tensione di vapore dell'acqua a 24°C è 22 mmHg, a 60°C è 149 mmHg).

16. 7 litri di un gas contenenti, a 80°C , allo stato di vapore, g 2,99 di alcool etilico, vengono raffreddati, a volume costante, a 25°C . Dire se si ha condensazione dei vapori di alcool e, se ciò avviene, dire quanto alcool condensa (la tensione di vapore dell'alcool, a 35°C , è 100 mm di Hg).

17. 80 ml di una miscela gassosa costituita da CO_2 , O_2 e H_2 , dopo essere passati attraverso una soluzione di KOH, si riducono a 60 ml, e dopo un successivo passaggio attraverso una soluzione di pirogallolo (riducente organico che assorbe l'ossigeno), si riducono ancora a 44 ml. Calcolare le percentuali in volume dei gas nella miscela.

18. 500 ml di azoto, a 23°C e 740 mm di Hg, vengono fatti gorgogliare attraverso del benzene, mantenuto a 23°C . Calcolare il volume del gas, saturo di vapori di benzene, se la sua pressione totale è rimasta 740 mm di Hg e calcolare la percentuale in volume e in peso del benzene in esso contenuto. (La tensione di vapore del benzene, a 23°C , è 87 mm di Hg).

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 0,126.

2. $p_{\text{CO}} = p_{\text{CH}_4} = 180 \text{ mmHg}$; $p_{\text{N}_2} = 360 \text{ mmHg}$.

3. 67.
4. 0,17.
5. 134.
6. 16,7.
7. 5,1 mmHg.
8. H_2 : 55%; CH_4 : 33%; CO : 12%.
9. $d = 2,9$ g/l; $D_r = 0,34$; $g_{NH_3}/l = 0,63$.
10. 100.
11. 5,78 atm.
12. 61%.
13. 15,5.
14. H_2 : 41,9%; CO : 58,1%.
15. 721 mmHg; 0,105.
16. Si condensano g 1,31 di alcool.
17. CO_2 : 25%; O_2 : 20%; H_2 : 55%.
18. $V = 567$ ml; $V_{benzene}\% = 11,8$; $g_{benzene}\% = 27,1$.

LA DISSOCIAZIONE GASSOSA

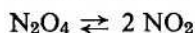
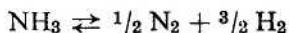
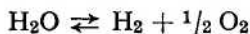
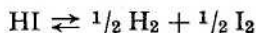
Alcuni gas, quando vengono riscaldati, subiscono, in grado più o meno elevato, un fenomeno di dissociazione.

La dissociazione gassosa fu per la prima volta dimostrata da Pébal, con la sua classica esperienza sui vapori di NH_4Cl che egli dimostrò dissociarsi secondo l'equazione



La doppia freccia sta ad indicare che la reazione è reversibile; infatti, se la temperatura non è molto elevata, l' NH_3 e l' HCl si combinano tra di loro dando NH_4Cl .

Altri esempi di dissociazione sono



Si definisce come *grado di dissociazione* di un gas il rapporto tra il numero delle molecole del gas dissociate e il numero delle molecole iniziali (cioè prima della dissociazione). Si suole simboleggiare il grado di dissociazione con la lettera α . Potremo quindi scrivere:

$$\alpha = \frac{n_1}{n_0} \quad (1)$$

dove n_1 è il numero di molecole dissociate e n_0 è il numero di molecole iniziali. Naturalmente, essendo sempre

$$0 \leq n_1 \leq n_0$$

ne consegue che

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

A volte, per indicare l'entità di una dissociazione, anzichè parlare di grado di dissociazione, si parla di *dissociazione percentuale* che non è altro che il grado di dissociazione moltiplicato per 100:

$$\text{dissociazione \%} = \frac{n_1}{n_0} 100$$

Se quindi, per esempio, abbiamo, nella seguente dissociazione:



che, di 5 moli di SO_3 , se ne dissociano 2, il grado di dissociazione è

$$\alpha = \frac{2}{5} = 0,4$$

e la dissociazione % è 40.

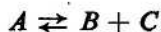
Vediamo ora come è possibile applicare l'equazione di stato ad un gas, quando questo si dissocia. In sostanza, dopo la dissociazione, avremo un miscuglio gassoso che obbedirà all'equazione generale di stato dei gas, secondo quanto abbiamo visto al cap. 6. Sarà cioè valida per esso l'equazione

$$P V = N R T$$

dove P , V ed N sono la pressione totale, il volume totale e il numero di moli totale dopo la dissociazione.

Il calcolo di N è possibile qualora sia noto il numero n_0 delle moli del gas prima della dissociazione ed il grado di dissociazione.

Consideriamo infatti un gas A che si dissocia dando, per ogni molecola, una molecola di un gas B e una molecola di un gas C :



Se il grado di dissociazione è α e il numero di moli iniziali è n_0 , il numero di moli dissociate è, per la (1), $n_0 \alpha$, mentre il numero n_A di moli rimaste indissociate è $n_0 - n_0 \alpha$. Il numero di moli, tanto di B che di C , che si formano da $n_0 \alpha$ moli di A che si dissociano è $n_0 \alpha$. Potremo quindi scrivere:

$$\begin{array}{l} n_A = n_0 (1 - \alpha) \\ n_B = n_0 \alpha \\ n_C = n_0 \alpha \\ \hline N = n_0 (1 - \alpha) + 2 n_0 \alpha = n_0 (1 + \alpha) \end{array}$$

Cioè, il numero totale di moli gassose è uguale al numero iniziale di moli moltiplicato per $(1 + \alpha)$. L'equazione di stato (2) diventa quindi

$$P V = n_0 (1 + \alpha) R T \quad (3)$$

Consideriamo ora il caso più generale di un gas che, dissociandosi, dia, per ogni molecola che si dissocia, un numero ν ($\nu = b + c + \dots$) di molecole, secondo la reazione:



Per calcolare il numero totale N di moli dopo la dissociazione, potremo scrivere

$$\begin{array}{l} n_A = n_0 (1 - \alpha) \\ n_B = b n_0 \alpha \\ n_C = c n_0 \alpha \\ \dots\dots\dots \\ \hline N = n_0 (1 - \alpha) + \nu n_0 \alpha = n_0 [1 + (\nu - 1) \alpha] \end{array}$$

e quindi l'equazione di stato diventerà:

$$P V = n_0 [1 + (\nu - 1) \alpha] R T$$

ovvero

$$P V = \frac{g}{\text{P.M.}} [1 + (\nu - 1) \alpha] R T \quad (4)$$

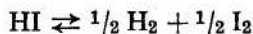
dove g è la massa del gas prima della dissociazione e P.M. è il suo peso molecolare.

ν , generalmente, è un numero piccolo, spesso non intero, Per esempio, nella reazione di dissociazione:



avremo $\nu = 1,5$.

Quando $\nu = 1$, come nel caso della dissociazione dell'HI:



il fattore $[1 + (\nu - 1)\alpha]$ della (4) diventa uguale a 1, e quindi l'equazione di stato è la stessa che si avrebbe qualora non si avesse dissociazione. In questo caso si ottiene cioè, a causa della dissociazione, un miscuglio gassoso con valori di pressione totale e volume totale, a parità di temperatura, uguale ai valori che si sarebbero avuti anche se non si fosse avuta dissociazione.

La (4), ove sia noto α , ci consente di prevedere i valori dei parametri P , V e T . Viceversa, mediante misure sperimentali di P , V e T , è possibile calcolare, con la (4), il grado di dissociazione di un gas.

Si voglia calcolare, per esempio, il grado di dissociazione dell'ipozotite, sapendo che g 2,1 di questo gas, a 60°C e 1 atm, occupano un volume di 947 ml.

La reazione di dissociazione è:



Siccome da 1 molecola di N_2O_4 (P.M. 92) si ottengono 2 molecole di NO_2 , ν sarà uguale a 2, e quindi, per la (4), sarà:

$$PV = \frac{g}{\text{P.M.}} (1 + \alpha) RT$$

da cui

$$\alpha = \frac{PV \text{ P.M.}}{g RT} - 1$$

e sostituendo

$$\alpha = \frac{0,947 \cdot 92}{2,1 \cdot 0,082 \cdot 333} - 1 = 0,52$$

Quando un gas si dissocia si osservano, naturalmente, dei valori di densità gassosa diversi dal valore teorico che si sarebbe avuto qualora non ci fosse stata dissociazione. (Fu proprio l'osservazione di questo fatto che condusse alla scoperta del fenomeno della dissociazione).

Dalla (4) possiamo calcolare esattamente i valori della densità gassosa in funzione del grado di dissociazione e possiamo confrontarli con la densità teorica.

Per la densità (assoluta) di un gas dissociato avremo

$$d = \frac{g}{V} = \frac{\text{P.M.} \cdot P}{[1 + (v-1)\alpha] RT} \quad (5)$$

Se, alla stessa temperatura e pressione, non ci fosse stata dissociazione, il valore teorico della densità (d_t) sarebbe stato:

$$d_t = \frac{\text{P.M.} \cdot P}{RT} \quad (6)$$

Confrontando la (5) con la (6) avremo:

$$\frac{d_t}{d} = 1 + (v-1)\alpha \quad (7)$$

Analogamente si può facilmente dimostrare che:

$$\frac{D_t}{D} = 1 + (v-1)\alpha \quad (8)$$

dove D_t è la densità relativa, rispetto ad un dato gas di riferimento, che si sarebbe avuta se non ci fosse stata dissociazione, e D è l'effettiva densità relativa, riferita, naturalmente, allo stesso gas, che si ha in seguito alla dissociazione.

La (7) e la (8) possono essere utilizzate per la determinazione sperimentale del grado di dissociazione.

ESERCIZI RISOLTI

1. Ad una data temperatura il PCl_5 è dissociato per il 28,0% in PCl_3 e Cl_2 . Sapendo che la pressione totale del miscuglio è 680 mm di Hg, calcolare la pressione parziale dei tre composti nel miscuglio.

La reazione di dissociazione è



Il numero di moli di PCl_5 è $n_0 (1 - \alpha) = 0,720 n_0$

Il numero di moli di PCl_3 è $n_0 \alpha = 0,280 n_0$

Il numero di moli di Cl_2 è $n_0 \alpha = 0,280 n_0$

Il numero di moli totali è $n_0 (1 + \alpha) = 1,280 n_0$

Per le leggi dei miscugli gassosi avremo:

$$\frac{p_{\text{PCl}_5}}{P} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{N}$$

dove p_{PCl_5} è la pressione parziale del PCl_5 , P è la pressione totale, n_{PCl_5} è il numero di moli di PCl_5 e N è il numero di moli totale.

Avremo quindi

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{0,720}{1,280} 680 = 382 \text{ mm di Hg}$$

Siccome le pressioni parziali del PCl_3 e del Cl_2 sono uguali, perchè si formano in quantità equimolecolari dal PCl_5 , per ottenere il loro valore basta sottrarre dalla pressione totale la pressione parziale del PCl_5 e dividere per due

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3} = \frac{680 - 382}{2} = 149 \text{ mm di Hg}$$

Lo stesso valore si sarebbe trovato qualora avessimo applicato, come nel caso del PCl_5 , l'equazione

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{P} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{N}$$

infatti, sostituendo

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{0,28}{1,28} 680 = 149 \text{ mm di Hg}$$

Naturalmente lo stesso vale per il PCl_3 .

2. Calcolare il grado di dissociazione dell' NH_4Br quando la sua densità relativa all'aria è 3,12.

La densità teorica, relativa all'aria, dell' NH_4Br indissociato è uguale al rapporto tra i pesi molecolari

$$D_t = \frac{97,9}{29,0} = 3,38$$

Essendo la dissociazione dell' NH_4Br .



si ha $\nu = 2$, e quindi, per la (8)

$$1 + \alpha = \frac{3,38}{3,12} = 1,08$$

da cui

$$\alpha = 0,08$$

3. A 900°C e 1 atm la molecola dello iodio è parzialmente dissociata in atomi. Calcolare il grado di dissociazione sapendo che la pressione parziale dello iodio allo stato atomico è 0,195 atm.

La reazione di dissociazione è



Il numero di moli di iodio monoatomico è $n_1 = 2 n_0 \alpha$

il numero di moli totale è $N = n_0 (1 + \alpha)$

Indicando con P la pressione totale e con p_1 la pressione parziale di I avremo

$$\frac{P}{p_1} = \frac{N}{n_1} = \frac{1 + \alpha}{2 \alpha}$$

da cui

$$\frac{1}{0,195} = \frac{1 + \alpha}{2 \alpha}$$

cioè

$$2 \alpha = 0,195 + 0,195 \alpha$$

$$1,805 \alpha = 0,195$$

$$\alpha = \frac{0,195}{1,805} = 0,108$$

ESERCIZI

1. Ad una data temperatura ed alla pressione di un'atmosfera il fosgene, COCl_2 , è dissociato in CO e Cl_2 per il 4,5%. Calcolare la pressione parziale del componenti la miscela, in mmHg.
2. Calcolare il grado di dissociazione e la densità assoluta dello iodio a 900°C e un'atmosfera, sapendo che la sua densità relativa all'aria è 7,9.
3. 1,00 grammi di un composto AB_2 , di P.M. 84, vengono chiusi in un recipiente di 0,50 litri e riscaldati a 225°C . Sapendo che in queste condizioni il composto è dissociato in $A + 2B$ per il 20% calcolare le frazioni molecolari e le pressioni parziali dei componenti della miscela ottenuta.
4. Calcolare il volume occupato da 5,12 g di iodio a 1100°C e 1 atm, sapendo che esso è dissociato per il 33,2% in atomi.
5. Calcolare il grado di dissociazione dello iodio a 900°C e 1 atm, sapendo che la pressione parziale degli atomi di iodio è 148 mm di Hg.
6. Calcolare il grado di dissociazione e la pressione parziale dell' HI ad una data temperatura sapendo che la pressione totale è 1 atm e la pressione parziale dell' H_2 è 212 mm di Hg.
7. A 100°C e 1 atm l'ipozotite è dissociata per l'88%. Calcolare la percentuale in volume e in peso dell' NO_2 nella miscela.
8. Calcolare il grado di dissociazione e la densità assoluta dello iodio a 1200°C e 510 mm di Hg, sapendo che la sua densità relativa all'aria è 5,95.
9. Calcolare il grado di dissociazione del PCl_5 a una certa pressione e temperatura, sapendo che la sua densità relativa all'aria è 6,3. Calcolare inoltre la percentuale in volume del Cl_2 nella miscela.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. $P_{\text{COCl}_2} = 695$; $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = 32,7$.
2. $\alpha = 0,11$; $d = 2,4$ g/l.
3. $f_{\text{AB}_2} = 0,57$; $f_A = 0,14$; $f_B = 0,29$; $p_{\text{AB}_2} = 0,78$ atm; $p_A = 0,19$ atm; $p_B = 0,39$ atm.
4. 3,02 litri.
5. 0,108.
6. $\alpha = 0,56$; $p_{\text{HI}} = 336$ mm di Hg.
7. $V_{\text{NO}_2} = 93,6\%$; $g_{\text{NO}_2} = 88\%$.
8. $\alpha = 0,47$; $d = 0,96$ g/l.
9. $\alpha = 0,14$; $V_{\text{Cl}_2} = 12,3\%$.

I GAS NELLE REAZIONI CHIMICHE

Nel capitolo 4 abbiamo studiato le relazioni ponderali nelle reazioni chimiche. Quando in una reazione chimica intervengono delle sostanze gassose è possibile calcolare, oltre alla massa, anche il volume con cui queste sostanze partecipano alla reazione.

Tra i primi studiosi che si occuparono dei volumi dei gas nelle reazioni chimiche vi fu *Gay-Lussac* che formulò la cosiddetta *legge dei volumi* (1808):

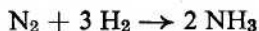
« I gas si combinano secondo rapporti volumetrici razionali e semplici e, quando il prodotto della reazione è gassoso, il suo volume è del pari in rapporto razionale e semplice con quello dei gas di partenza ».

La legge dei volumi di *Gay-Lussac*, alla luce del principio di *Avogadro*, risulta subito di chiara comprensione.

Infatti, se volumi uguali di gas diversi contengono, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, ugual numero di molecole, dato che le molecole reagiscono tra di loro secondo rapporti razionali e semplici, pure i volumi dei gas che entrano in reazione dovranno trovarsi, (a parità di pressione e temperatura) in rapporti razionali e semplici

Si vogliano calcolare, per esempio, quanti litri di NH_3 a c.n. si possono teoricamente ottenere da 5,00 litri di N_2 a 1,20 atm e a 20°C per reazione con 30,0 litri di H_2 alle stesse condizioni di pressione e temperatura. Si voglia, inoltre, calcolare il volume finale della miscela a c.n.

La reazione di sintesi dell' NH_3 è:



Come si vede dalla reazione il numero di moli di NH_3 formato è il doppio delle moli di azoto: quindi anche il volume dell' NH_3 , a 1,20 atm e a

20 °C, deve essere il doppio del volume dell'azoto, cioè 10,0 litri. Il volume, a c.n., sarà:

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{10,0 \cdot 1,20 \cdot 273}{1 \cdot 293} = 11,2 \text{ litri}$$

Dei 30,0 litri di H_2 a 1,20 atm e a 20 °C, ne reagiscono 15,0, cioè un volume triplo del volume dell' N_2 . I rimanenti 15,0 litri, a c.n., occupano un volume

$$v_{\text{H}_2} = \frac{15,0 \cdot 1,20 \cdot 273}{1 \cdot 293} = 16,8 \text{ litri}$$

Il volume finale, a c.n., sarà quindi

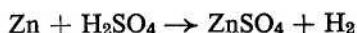
$$V = v_{\text{NH}_3} + v_{\text{H}_2} = 28,0 \text{ litri}$$

Vediamo ora con qualche esempio le relazioni quantitative che esistono tra le sostanze che partecipano a una reazione chimica quando alcune di queste sono gassose:

Esempio 1:

Si calcoli quanti grammi di Zn occorre far reagire con l'acido solforico per ottenere 725 ml di H_2 a c.n.

La reazione è



Siccome una mole di H_2 , a c.n., occupa un volume di 22,4, 725 ml di H_2 a c.n. corrispondono a un numero di moli

$$n_{\text{H}_2} = \frac{0,725}{22,4}$$

Poichè il numero di moli di H_2 è uguale al numero di g.atomi di Zn (P.A. 65,4), potremo scrivere, indicando con x i grammi di Zn

$$\frac{0,725}{22,4} = \frac{x}{65,4}$$

da cui

$$x = \frac{0,725 \cdot 65,4}{22,4} = 2,12$$

Esempio 2:

Calcolare quanti m³ di aria a 35 °C e 742 mm di Hg occorrono per la completa combustione di 18,0 kg di eptano C₇H₁₆ e quanti m³ di CO₂ a c.n. si ottengono dalla combustione. (L'aria contiene il 20% in volume di O₂).

La reazione di combustione dell'eptano è



Per una mole di C₇H₁₆ occorrono 11 moli di O₂; quindi il volume di O₂ si potrà ricavare dall'equazione di stato

$$P V = n R T$$

mettendo al posto di n il numero di moli di eptano (P.M. 100) moltiplicato per 11. Avremo quindi

$$V = \frac{760}{742} \cdot \frac{18,0}{100} \cdot 11 \cdot 0,082 \cdot 308 = 51,2 \text{ m}^3$$

e il volume di aria sarà

$$51,2 \cdot 5 = 256 \text{ m}^3$$

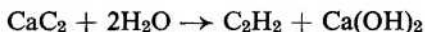
Quanto alla CO₂, siccome da ogni mole di eptano si ottengono 7 moli di CO₂, basterà moltiplicare per 22,4 · 10⁻³ il numero di moli di eptano, moltiplicato per 7, per ottenere il volume di CO₂, in m³, a c.n.

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{18,0 \cdot 22,4 \cdot 7}{100} = 28,2$$

Esempio 3:

Calcolare quanti litri di acetilene umido, a 25 °C e 770 mm di Hg, si svolgono facendo reagire 120 g di CaC₂ all'87% con acqua. (La tensione di vapore dell'acqua, a 25 °C, è 24 mm di Hg).

La reazione è



La quantità di carburo puro contenuto nei 120 g di carburo all'87% è

$$120 \cdot 0,87 = 104,4 \text{ g}$$

Siccome da una mole di CaC_2 si ottiene una mole di acetilene, il volume di acetilene si potrà calcolare dalla equazione di stato

$$PV = nRT$$

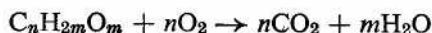
ponendo al posto di n il numero di moli di CaC_2 (P.M. 64,1) e al posto di P la pressione del gas umido diminuita della tensione di vapore dell'acqua:

$$V = \frac{760 \cdot 104,4 \cdot 0,082 \cdot 298}{(770 - 24) 64,1} = 40,5 \text{ litri}$$

Esempio 4:

Si definisce quoziente respiratorio ($Q.R.$) il rapporto tra il volume di CO_2 espirata ed il corrispondente volume di O_2 inspirato durante la respirazione. Il valore del $Q.R.$ varia a seconda delle sostanze « bruciate », ossia ossidate, con la respirazione. Calcolare il valore del $Q.R.$ quando nell'organismo vengono « bruciati » esclusivamente zuccheri.

Gli zuccheri hanno la formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ e quando vengono « bruciati » nell'organismo si trasformano in CO_2 e H_2O secondo l'equazione:



Cioè il numero delle moli di O_2 consumate è esattamente uguale al numero delle moli di CO_2 prodotte. Data quindi la proporzionalità tra moli e volumi per le sostanze gassose, si ottiene:

$$Q.R. = \frac{\text{moli di } \text{CO}_2}{\text{moli di } \text{O}_2} = \frac{n}{n} = 1$$

Esempio 5:

L'analisi elementare delle sostanze organiche si può effettuare ossidando una quantità pesata di sostanza ad alta temperatura con CuO in condizioni da trasformare tutto il carbonio in CO_2 , tutto l'idrogeno in H_2O e tutto l'azoto in N_2 . La CO_2 viene dosata per pesata, facendola assorbire

da una base, l'acqua pure per pesata facendola assorbire da un disidratante, e l' N_2 viene determinato misurandone il volume, la pressione e la temperatura. Dalle quantità di queste tre sostanze è possibile risalire alla formula minima della sostanza, come illustrato nell'esempio qui sotto: Si calcoli la formula minima $C_xH_yN_z$ di una sostanza sapendo che 35,2 mg di essa hanno dato per combustione 93,8 mg di CO_2 (P.M. 44) 28,8 mg di H_2O (P.M. 18) e 5,12 ml di N_2 misurati a c.n.

Evidentemente avremo:

$$x : y : z = \frac{93,8}{44} : \frac{28,8}{18} \cdot 2 : \frac{5,12}{22,4} \cdot 2 = 2,13 : 3,20 : 0,46 = 14 : 21 : 3$$

La formula minima è quindi



ANALISI DEI GAS

Spesso capita, specialmente nell'industria, di dover analizzare delle miscele gassose. Per questo si ricorre o a metodi basati sulla capacità di assorbimento che hanno alcune soluzioni per alcuni gas, oppure a metodi basati sulla combustione della miscela in esame con un eccesso di ossigeno o aria, seguita dalla misura dell'eventuale variazione di volume. In base a questa variazione di volume è talvolta possibile risalire alla composizione della miscela. Spesso però, specialmente per miscele un po' complesse, occorre accoppiare questo metodo con il metodo di assorbimento. Prima di chiarire con alcuni esempi questi metodi ricordiamo alcune tra le soluzioni più usate per l'assorbimento dei gas:

Soluzione alcalina (generalmente KOH) per assorbire la CO_2 .

Soluzione alcalina di pirogallolo per assorbire l' O_2 .

Soluzione ammoniacale di Cu_2Cl_2 per assorbire il CO.

Esempio 1:

250 ml di una miscela contenente CO_2 e H_2 , dopo trattamento con una soluzione di KOH, si riducono a 198 ml. Calcolare la percentuale in peso di CO_2 nella miscela.

In 250 ml vi sono evidentemente 198 ml di H_2 e 52 ml di CO_2 . Ricordando che la frazione molare della CO_2 è eguale al rapporto tra il suo volume parziale e il volume totale, cioè che

$$\frac{n_{CO_2}}{N} = \frac{v_{CO_2}}{V}$$

possiamo dire che in 25 moli di miscela vi sono 5,2 moli di CO_2

5,2 moli di CO_2 pesano	$5,2 \cdot 44 = 229$ g
19,8 moli di H_2 pesano	$19,8 \cdot 2 = 39,6$ g
25 moli di miscela pesano	268,6 g

La percentuale in peso di CO_2 è quindi

$$CO_2\% = \frac{229}{268,6} \cdot 100 = 85$$

Esempio 2:

A 45 ml di una miscela di CH_4 e N_2 , a temperatura ambiente, vengono aggiunti 50 ml di ossigeno e la miscela viene fatta esplodere. Dopo raffreddamento, il volume è di 65 ml. Calcolare le percentuali in volume del CH_4 e dell' N_2 nella miscela (Si trascuri il volume dell'acqua formata).

Quando si fa esplodere la miscela di CH_4 , N_2 e O_2 , mentre l' N_2 non reagisce, si ha la combustione del metano secondo l'equazione:



Per ogni mole di CH_4 ne scompaiono 2 di O_2 e se ne forma una di CO_2 . (Si formano anche 2 moli di H_2O , ma, dato che, a temperatura ambiente, l'acqua condensa, diminuendo moltissimo di volume, il suo volume si può trascurare rispetto al volume delle altre sostanze gassose); in complesso, per effetto della combustione di una mole di CH_4 , scompaiono 2 moli gassose dalla miscela.

Il volume scomparso è, in ml

$$V = 45 + 50 - 65 = 30$$

Data la proporzionalità tra volumi e moli, la scomparsa di 30 ml indica la presenza, nella miscela iniziale, di 15 ml di CH_4 . Quindi la miscela conteneva 15 ml di CH_4 e 30 ml di N_2 . Le percentuali sono quindi

$$v_{\text{CH}_4}\% = \frac{15}{45} \cdot 100 = 33 \quad v_{\text{N}_2}\% = \frac{30}{45} \cdot 100 = 67$$

Esempio 3:

A 50 ml di una miscela, a temperatura ambiente, di CO e H_2 si aggiungono 30 ml di O_2 e la miscela viene fatta esplodere. Dopo raffreddamento il volume è 35 ml. Calcolare la composizione della miscela (Si trascuri il volume dell'acqua formata).

Scriviamo la reazione di combustione del CO e dell' H_2 e indichiamo con x i ml di CO e con y i ml di H_2 :



Osserviamo che i ml di ossigeno occorrenti, sia nella combustione del CO che dell' H_2 , sono sempre uguali alla metà dei ml del combustibile. Essendo, quindi, la miscela costituita da 50 ml, l'ossigeno che scompare nella combustione è 25 ml; siccome inizialmente ne avevamo 30, nel residuo, dopo la combustione, ne rimangono 5. Il resto del residuo è, naturalmente, CO_2 , dato che il volume dell'acqua, essendo questa allo stato condensato, è trascurabile. Abbiamo quindi 30 ml di CO_2 che corrispondono, evidentemente, a 30 ml di CO .

Avremo quindi

$$x = 30 \quad y = 20$$

Si poteva anche risolvere il problema impostandolo nella seguente maniera: Esaminando la prima reazione si vede che, se prima dell'esplosione avevamo un volume pari a $(x + 0,5 x)$ ml, dopo l'esplosione il volume si riduce a x ml. Si ha, cioè, una diminuzione di $0,5 x$ ml. Dalla seconda reazione si vede invece che, mentre il volume iniziale era $(y + 0,5 y)$ ml,

dopo l'esplosione il volume si riduce praticamente a zero. Si ha cioè una diminuzione di volume di $1,5 y$ ml. Essendo la diminuzione totale di volume pari a 45 ml ($50 + 30 - 35 = 45$) potremo scrivere il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} 0,5 x + 1,5 y = 45 \\ x + y = 50 \end{cases}$$

che, risolto, dà

$$x = 30 \qquad y = 20$$

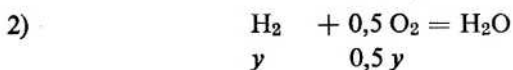
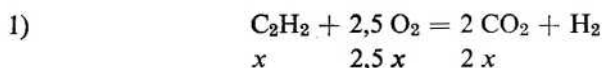
A parte alcuni casi particolarmente semplici, i problemi di questo tipo conviene, generalmente, risolverli con il secondo dei due metodi sopra riportati.

Esempio 4:

Una miscela costituita di acetilene (C_2H_2) e idrogeno viene mescolata con 100 ml di O_2 e fatta esplodere.

Dopo raffreddamento il volume è 68 ml. Per trattamento con soluzione di KOH questo volume si riduce ancora a 20 ml. Calcolare la composizione della miscela.

Scriviamo le reazioni di combustione indicando con x i ml di C_2H_2 e con y i ml di H_2 :



Il volume di CO_2 formatosi nella combustione è $2 x$, cioè il doppio del volume dell'acetilene. Dai dati del problema risulta:

$$2 x = 68 - 20 = 48$$

cioè

$$x = 24$$

L'ossigeno scomparso nella combustione, come risulta dalle equazioni di combustione, è

$$2,5 x + 0,5 y$$

e, dai dati del problema è

$$2,5 x + 0,5 y = 100 - 20 = 80$$

da cui

$$0,5 y = 80 - 2,5 x = 80 - 60 = 20$$

cioè

$$y = 40$$

La miscela era quindi costituita da 24 ml di C_2H_2 e 40 ml di H_2 .

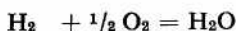
ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quanti m^3 di aria a c.n. occorrono per la combustione di un m^3 di un gas illuminante, pure a c.n., della seguente composizione in volume:

$$H_2 = 52\%; \quad CH_4 = 32\%; \quad CO = 11\%; \quad N_2 = 3\%; \quad CO_2 = 2\%$$

Calcolare, inoltre, quanti m^3 (a c.n.) e quanti kg di CO_2 si formano nella combustione.

Le reazioni di combustione sono le seguenti:



Tenendo presente che l'aria contiene il 20% in volume di O_2 , avremo

$$V_{aria} = \frac{100}{20} \left(\frac{0,52}{2} + 0,32 \cdot 2 + \frac{0,11}{2} \right) = 4,8 \text{ m}^3$$

per l'anidride carbonica

$$V_{CO_2} = 0,32 + 0,11 = 0,43 \text{ m}^3$$

$$kg_{CO_2} = \frac{0,43 \cdot 44}{22,4} = 0,84$$

2. Calcolare quanti litri di aria, misurata a 20 °C e 750 mm di Hg, occorrono per ossidare, secondo il processo di Deacon, 10,0 litri di HCl misurati alla stessa pressione e temperatura, e calcolare quanti litri di cloro, a c.n., si formano dalla reazione se il rendimento è del 62%.

La reazione di ossidazione dell'HCl secondo il processo Deacon è la seguente:



Il volume dell'O₂ è cioè 1/4 del volume dell'HCl e, quindi, il volume dell'aria necessaria per l'ossidazione è

$$V_{\text{aria}} = \frac{10,0}{4} \cdot 5 = 12,5 \text{ litri}$$

Il volume di cloro, a 20 °C e 750 mm di Hg, se il rendimento fosse del 100% sarebbe la metà del volume di HCl, cioè 5,0 litri; tenendo conto che il rendimento è del 62% e che si vuol conoscere il volume a c.n., avremo

$$V_{\text{Cl}_2} = 5,0 \cdot 0,62 \cdot \frac{750}{760} \cdot \frac{273}{293} = 2,85 \text{ litri}$$

3. Calcolare quanti litri di SO₂, a 70 °C e 780 mm di Hg, si formano nell'arrostimento di 2,00 kg di blenda pura al 95%.

L'arrostimento della blenda avviene secondo la reazione



Il numero di moli di SO₂ è quindi uguale al numero di moli di ZnS. Il volume di SO₂, a 70 °C e 780 mm di Hg, si potrà ricavare quindi dall'equazione

$$P V = n R T$$

mettendo, al posto di n , le moli di ZnS (P.M. 97,4):

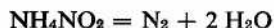
$$V = \frac{760 \cdot 2,00 \cdot 10^3 \cdot 0,95 \cdot 0,082 \cdot 343}{780 \cdot 97,4} = 535 \text{ litri}$$

Il volume di SO₂ si sarebbe anche potuto ricavare moltiplicando il numero di moli di ZnS per 22,4 e apportare al volume così trovato (corrispondente al volume a c.n.) le opportune correzioni per la temperatura e la pressione:

$$V_{\text{SO}_2} = \frac{2,00 \cdot 10^3 \cdot 0,95}{97,4} \cdot 22,4 \cdot \frac{760}{780} \cdot \frac{343}{273} = 535 \text{ litri}$$

4. Calcolare quanti ml di azoto si raccolgono in una campanella, capovolta sull'acqua, collegata con un apparecchio in cui si riscaldano 0,500 grammi di nitrito d'ammonio al 98% (La temperatura è 25 °C e la pressione ambiente è 742 mm di Hg). La tensione di vapore dell'acqua, a 25 °C, è 24 mm di Hg.

La reazione di decomposizione del nitrito d'ammonio è



Da una mole di NH_4NO_2 (P.M. 64,0) si ottiene, cioè, 1 mole di N_2 . Il volume di N_2 umido è quindi:

$$V_{\text{N}_2} = 22,4 \cdot 10^3 \cdot \frac{0,500 \cdot 0,98}{64} \cdot \frac{298}{276} \cdot \frac{760}{718} = 198 \text{ ml}$$

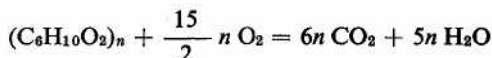
5. Calcolare il Q.R. di un organismo che « bruci » esclusivamente sostanze proteiche, sapendo che queste in media contengono:

52% di C, 7% di H, 23% di O, 16% di N e 2% di S.

Durante la ossidazione della proteina l'azoto non consuma ossigeno. Trascu-
rando l'eventuale ossigeno consumato dalla zolfo, il calcolo del Q.R. si può
fare sulla base del contenuto in C, H ed O. I rapporti atomici con cui questi
si trovano combinati nella proteina sono:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{52}{12} : \frac{7}{1} : \frac{23}{16} = 4,3 : 7 : 1,43 \approx 3 : 5 : 1$$

Per l'ossidazione delle proteine possiamo quindi scrivere:



da cui

$$\text{Q.R.} = \frac{6n}{\frac{15n}{2}} = \frac{12}{15} = 0,8$$

6. Il metodo di Van Slyke per la determinazione quantitativa degli amminoacidi è basato sulla reazione di queste sostanze con l' HNO_2 , che porta alla forma-
zione di azoto secondo la seguente reazione:



Misurando il volume dell'azoto si può risalire con il calcolo alla quantità di
amminoacido.

Si voglia determinare la percentuale di alanina, $\text{CH}_3\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$ in un campione in cui l'alanina è l'unica sostanza azotata, sapendo che 205 mg di questo hanno dato con il metodo di Van Slyke 12,2 ml di N_2 misurati a c.n.

Dalla reazione appare che ad una mole di azoto corrisponde una mole di alanina. Quindi, essendo il P.M. dell'alanina 89,1, indicando con x i mg di amminoacido, avremo:

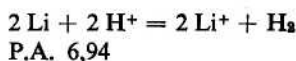
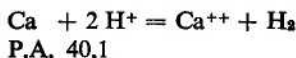
$$\frac{x}{89,1} = \frac{12,2}{22,4}$$

e quindi la percentuale y di alanina sarà

$$y = \frac{x}{205} \cdot 100 = \frac{89,1 \cdot 12,2 \cdot 100}{22,4 \cdot 205} = 23,7$$

7. 52,0 mg di una miscela di calcio e di litio, per trattamento con un acido diluito hanno dato 62,4 ml di H_2 misurati a 715 mmHg e 18 °C. Calcolare la composizione della miscela.

Le reazioni sono



Indicando con x i mg di calcio e con y i mg di litio, avremo che i ml di H_2 , a c.n., ottenibili dal Ca sono

$$\frac{x}{40,1} \cdot 22,4$$

e quelli ottenuti dal Li

$$\frac{y}{2 \cdot 6,94} \cdot 22,4$$

per cui potremo scrivere

$$x + y = 52,0$$

$$\frac{22,4 x}{40,1} + \frac{22,4 y}{2 \cdot 6,93} = 62,4$$

Risolvendo il sistema si ha

$$x = 27,4$$

$$y = 24,6$$

8. Un pallone munito di manometro contiene una miscela di O_2 e CO alla pressione di 780 mm di Hg. Dopo aver dibattuto i gas sono una soluzione di pirogallolo la pressione scende a 570 mm di Hg. Calcolare la percentuale di ossigeno nella miscela.

Data la proporzionalità tra pressione e numero di moli di gas, avremo semplicemente:

$$O_2 = \frac{780 - 570}{780} \cdot 100 = 27\% \text{ in volume}$$

e quindi $CO = 73\%$ in volume.

9. 300 ml di una miscela gassosa contenente, CO_2 , O_2 , CO , CH_4 e H_2 vengono fatti passare attraverso una soluzione di KOH . Il volume si riduce a 273 ml; dopo il passaggio attraverso una soluzione di pirogallolo il volume si riduce a 251 ml. Dopo un terzo passaggio attraverso una soluzione ammoniacale di Cu_2Cl_2 il volume diminuisce di 81 ml.

Al residuo si aggiungono 400 ml di O_2 e la miscela viene fatta esplodere. Dopo raffreddamento il volume è 290 ml. Calcolare la composizione della miscela in volumi %.

Il lavaggio con la soluzione di KOH ci dice che

$$V_{CO_2} = 300 - 273 = 27 \text{ ml}$$

Il lavaggio con la soluzione di pirogallolo ci dice che

$$V_{O_2} = 273 - 251 = 22 \text{ ml}$$

Il lavaggio con la soluzione ammoniacale di Cu_2Cl_2 ci dice che

$$V_{CO} = 81 \text{ ml}$$

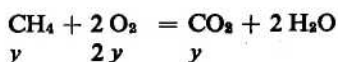
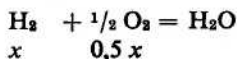
Dopo i tre lavaggi il volume sarà

$$251 - 81 = 170 \text{ ml}$$

In seguito all'esplosione si è avuta una diminuzione di volume ΔV data da

$$\Delta V = 170 + 400 - 290 = 280 \text{ ml}$$

Le reazioni di combustione di H_2 e CH_4 sono



Se x sono i ml di H_2 e y i ml di CH_4 potremo scrivere

$$\begin{cases} x + y = 170 \\ 1,5x + 2y = 280 \end{cases}$$

da cui si ricava

$$x = 120 \quad y = 50$$

Pertanto la composizione della miscela, in volumi sarà

$$CO_2 = \frac{27}{300} 100 = 9,0\% \quad O_2 = \frac{22}{300} 100 = 7,3\%$$

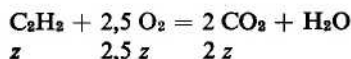
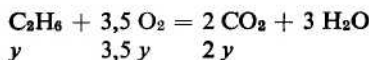
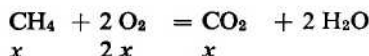
$$CO = \frac{81}{300} 100 = 27\% \quad H_2 = \frac{120}{300} 100 = 40\%$$

$$CH_4 = \frac{50}{300} 100 = 16,7\%$$

10. A 75 ml di una miscela di metano (CH_4) etano (C_2H_6) e acetilene (C_2H_2) si aggiungono 250 ml di O_2 e la miscela viene fatta esplodere.

Dopo raffreddamento la miscela occupa un volume di 170 ml. Dopo lavaggio con soluzione di KOH il volume si riduce a 45 ml. Calcolare la composizione della miscela in volumi %.

Le reazioni di combustione sono



Indicando con x , y e z i ml di CH_4 , C_2H_6 e C_2H_2 rispettivamente, trascurando il volume dell'acqua (condensata per il raffreddamento) potremo scrivere per la diminuzione di volume ΔV

$$\Delta V = 250 + 75 - 170 = 155$$

e, osservando le equazioni di combustione

$$\Delta V = 155 = 2x + 2,5y + 1,5z$$

Per i ml di CO_2 avremo

$$x + 2y + 2z = 170 - 45 = 125$$

Potremo quindi scrivere il seguente sistema di equazioni

1) $x + y + z = 75$

2) $x + 2y + 2z = 125$

3) $2x + 2,5y + 1,5z = 155$

Dalle prime due si ricava facilmente

$$x = 25 \qquad y + z = 50$$

Quindi il sistema si riduce a:

$$y + z = 50$$

$$2,5y + 1,5z = 105$$

che, risolto, dà

$$y = 30 \qquad z = 20$$

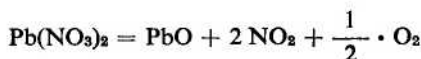
La composizione della miscela è quindi:

$$\text{CH}_4 = \frac{25}{75} 100 = 33,3\% \qquad \text{C}_2\text{H}_6 = \frac{30}{75} 100 = 40\%$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 = \frac{20}{75} 100 = 26,7\%$$

ESERCIZI

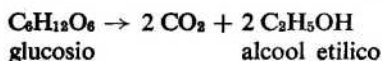
1. Calcolare quanti litri di gas d'aria, a c.n., si ottengono da 15,0 litri d'aria, a 25 °C e 740 mm di Hg.
2. Calcolare quanti litri di aria, a c.n., occorrono per la combustione di 10,0 litri di H₂S, a c.n., e calcolare quanti litri di SO₂, a 20 °C e 770 mm di Hg, si formano nella combustione.
3. Calcolare quanti litri di aria occorrono per la combustione completa di 12 litri di un gas misto contenente il 55% di H₂, il 27% di CO, il 13% di N₂, il 4% di CO₂ e l'1% di CH₄.
4. Calcolare il volume di idrogeno a c.n. che si ottiene decomponendo con acqua 150 mg di LiAlH₄ [LiAlH₄ + 4 H₂O = LiOH + Al(OH)₃ + 4 H₂].
5. Calcolare quanti litri di Cl₂, a 30 °C e 745 mm di Hg, si ottengono facendo reagire 5,0 g di MnO₂ con HCl.
6. Calcolare quanti kg di Na₂SO₃ all'87% occorrono per riempire di SO₂, a 20 °C e 1,7 atm, un recipiente di 200 litri di capacità.
7. Calcolare quanti m³ di SO₂, a 40 °C e 780 mm di Hg, si formano nell'arrostimento di un quintale di pirite al 92%, e calcolare quanti kg di H₂SO₄ al 65% si ottengono da questa SO₂, se il rendimento della sintesi è del 94%.
8. Calcolare quanti grammi di acqua si ottengono facendo esplodere un litro di miscela tonante, a 20 °C e 750 mm di Hg.
9. Calcolare quanti litri di gas, a c.n., si ottengono trattando 14,0 g di FeS, contenente il 7,0% di Fe non combinato, con HCl. Si calcoli, inoltre, la percentuale in volume di H₂ nella miscela gassosa.
10. Calcolare la formula di un idrocarburo sapendo che 0,12 moli di esso danno, per combustione, 5,38 litri di CO₂, a c.n., e g 6,48 di H₂O.
11. 1,00 g di un campione di Na₂CO₃, contenente una certa quantità di NaHCO₃, ha dato, per riscaldamento, 27 ml di CO₂, a 25 °C e 750 mm di Hg. Calcolare la percentuale dell'NaHCO₃ nel campione.
12. Il Pb(NO₃)₂ si decompone, per riscaldamento, secondo la reazione



Calcolare quanti litri di ipoazotide, a 100 °C e 1,00 atm, si ottengono da 3,00 g di Pb(NO₃)₂ sapendo che, in queste condizioni, l'ipoazotide è dissociata per l'88% secondo l'equilibrio: N₂O₄ ⇌ 2 NO₂.

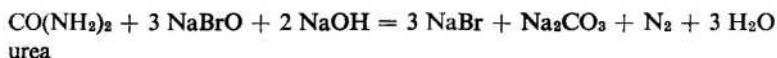
13. Una fiala di vetro da 2,00 ml capace di resistere ad una sovrappressione interna di 1,5 atmosfere è riempita per metà di eptiltriazolina (liquido a densità 0,9) sigillata a pressione ordinaria e conservata a 20°. Con il tempo eptiltriazolina si decompone secondo la reazione: $C_9H_{19}N_3 = C_9H_{19}N$ (liq.) + N_2 , finchè, per effetto della sovrappressione dovuta all'azoto formatesi, la fiala esplode. Calcolare la percentuale di triazolina decomposta al momento dello scoppio.

14. La fermentazione del glucosio avviene secondo la seguente reazione



Calcolare quanti litri di CO_2 , misurati a 22 °C e 770 mmHg, si ottengono per fermentazione di 100 g di glucosio.

15. La determinazione dell'azotemia, cioè del contenuto di azoto non proteico (sostanzialmente ureico) nel sangue si effettua sfruttando la seguente reazione dell'urea:



10 ml di un campione di sangue hanno dato 1,28 ml di N_2 misurato a c.n. Calcolare a quanti grammi di urea per litro corrisponde questo dato.

16. Calcolare quanti ml di H_2 a c.n. si ottengono per azione dell'acido solforico su 126 mg di una miscela al 50% di magnesio e zinco.

17. Calcolare la percentuale di Zn in una miscela di Zn ed Al sapendo che trattando 140 mg di questa miscela con HCl si ottengono 84,1 ml di H_2 a c.n.

18. Calcolare la percentuale di $BaCO_3$ in una miscela di $BaCO_3$ e $Ca(HCO_3)_2$ sapendo che 200 mg di questa miscela danno per trattamento con HCl 38,4 ml di CO_2 a 22 °C e 765 mmHg.

19. Calcolare la composizione di una miscela dei due amminoacidi glicina, CH_2NH_2-COOH , e fenilalanina, $C_6H_5-CH_2-CHNH_2-COOH$, sapendo che 182 mg di detta miscela, trattati con HNO_2 , secondo Van Slyke, hanno dato 43,0 ml di N_2 , misurato a 20 °C e 750 mmHg.

20. Calcolare il quoziente respiratorio di un organismo che « bruci » esclusivamente grassi. Si assuma come formula « tipo » dei grassi quella dello stearato di glicerile, $C_{57}H_{110}O_6$.

21. Calcolare la formula di un composto organico $C_wH_xN_yO_z$, di P.M. 123, sapendo che dalla sua analisi per combustione con CuO (V. esempio 5 a pag. 118), 20,1 mg di sostanza hanno dato mg 43,1 di CO_2 , mg 7,4 di H_2O e ml 1,83 di N_2 a c.n.

22. La dose letale di HCN per un uomo si aggira sui 50 mg. In una stanza di dimensioni $m\ 5,0 \times 4,0 \times 3,2$ l'aria è stata inquinata per introduzione di vapori di HCN provenienti dal trattamento di g 268 di KCN con H_2SO_4 . Nella stanza si trova una persona che respira con un ritmo di 16 respiri al minuto. Sapendo che ad ogni inspirazione l'aria introdotta nei polmoni è di l 0,72, ammettendo che l'80% dell'HCN introdotto venga assorbito dall'organismo, calcolare dopo quanto tempo la persona ha assorbito una dose letale di HCN. Calcolare inoltre la pressione parziale dell'HCN nell'ambiente, se la temperatura è di $20^\circ C$.

23. A 50 ml di una miscela di etano ed etilene si aggiungono 200 ml di O_2 e si fa esplodere. Dopo raffreddamento il volume si è ridotto a 145 ml. Calcolare la percentuale in peso di etilene nel miscuglio.

24. Un recipiente da 100 ml viene riempito con una miscela di 64 ml di H_2 e 36 ml di O_2 , a $14^\circ C$ e 750 mm di Hg e sigillato. Mediante una scintilla si provoca la combustione dell' H_2 ; quindi si riporta il recipiente a $14^\circ C$. Calcolare la pressione all'interno del recipiente (La tensione di vapore dell'acqua a $14^\circ C$ è 12 mm di Hg).

25. 80 ml di una miscela di CO, CH_4 e H_2 , trattati con soluzione ammoniacale di Cu_2Cl_2 , si riducono di 18 ml. Alla miscela residua si aggiungono 100 ml di O_2 e si fa esplodere. Dopo raffreddamento il volume è di 54 ml. Calcolare la composizione della miscela in volumi %.

26. A 70 ml di una miscela contenente CO, H_2 e N_2 si aggiungono 50 ml di O_2 e si fa esplodere. Dopo raffreddamento il volume della miscela è 70 ml. Dopo trattamento con KOH il volume si riduce ulteriormente a 30 ml. Calcolare la composizione della miscela in volumi %.

27. A 60 ml di una miscela di metano e acetilene, a $0^\circ C$ e 0,9 atm, si aggiungono 150 ml di O_2 alle stesse condizioni di temperatura e pressione. La miscela si porta a $100^\circ C$ e 0,9 atm e viene fatta esplodere. Dopo l'esplosione, il volume, riportato a $100^\circ C$ e 0,9 atm è di 260 ml. Calcolare la composizione nella miscela in volumi % e il volume, dopo l'esplosione, a $0^\circ C$ e 0,9 atm (Si trascuri il volume dell'acqua condensata e la sua tensione di vapore a $0^\circ C$).

28. In una determinazione degli idrogeni attivi secondo Zerewitinoff, 200 mg di una sostanza hanno dato un volume di metano di 81 ml, a c.n. Il metodo di Zerewitinoff, impiegato per la determinazione della percentuale di idrogeni attivi nelle sostanze organiche, è basato sul fatto che questi reagiscono quantitativamente con lo ioduro di metilmagnesio secondo l'equazione: $R-H + CH_3MgI = RMgI + CH_4$. Calcolare la percentuale di idrogeni attivi nella sostanza.

29. Nell'analisi di una sostanza organica azotata con il metodo di Dumas la sostanza viene distrutta e l'azoto viene trasformato quantitativamente in N_2

che viene dosato volumetricamente. Calcolare l'errore relativo che si commette nel calcolo della percentuale di azoto se, per un difetto di analisi, il 5% dell'azoto organico viene trasformato, anzichè in N_2 , in NO (gassoso) che si mescola all' N_2 alterando la misura volumetrica.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 16,1.
2. aria = 75 litri; SO_2 = 10,6 litri.
3. 26.
4. 354 ml.
5. 1,5.
6. 2,05.
7. SO_2 = m³ 38,4; H_2SO_4 = kg 218.
8. 0,49.
9. 3,71; 10,6%.
10. C_2H_6 .
11. 18,3%.
12. 0,52.
13. 1,95%.
14. 26,5.
15. 0,34.
16. 80,4.
17. 71.
18. 60.
19. 90 mg di glicina e 92,5 mg di fenilalanina.

20. 0,70.
21. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
22. 3 minuti e 7 secondi; $P_{\text{HCN}} = 1,2 \text{ mm Hg}$.
23. 81%.
24. 42 mmHg.
25. $\text{CO} = 22,5\%$; $\text{CH}_4 = 37,5\%$; $\text{H}_2 = 40\%$.
26. $\text{CO} = 57\%$; $\text{H}_2 = 29\%$; $\text{N}_2 = 14\%$.
27. $\text{CH}_4 = 34\%$; $\text{C}_2\text{H}_2 = 66\%$; 110 ml.
28. 1,8%.
29. + 5%.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE DELLE SOLUZIONI

Le soluzioni diluite di soluti poco volatili rispetto al solvente presentano rispetto a questo un abbassamento della tensione di vapore, un abbassamento del punto di congelamento, un innalzamento del punto di ebollizione ed una pressione osmotica, caratterizzati dall'essere tutti correlati tra di loro e di avere un valore *legato al numero di particelle* (κολλικές = = particella) *contenute nella soluzione*.

La loro misura consente quindi di « contare » tali particelle, il che equivale a dire misurarne la concentrazione, ovvero calcolarne il P.M.

PRESSIONE OSMOTICA

Quando si scioglie una sostanza (soluto) in un liquido (solvente) si ottiene una soluzione in seno alla quale le particelle di soluto, a causa del loro continuo stato di agitazione, esercitano una pressione, detta pressione osmotica, che può essere messa in evidenza, e misurata con speciali apparecchi detti osmometri. (Per maggiori particolari rimandiamo lo studente ai trattati di Chimica Generale).

Per le soluzioni diluite vale la *legge di van't Hoff* che dice che la *pressione osmotica esercitata da una sostanza in soluzione è uguale alla pressione che questa sostanza eserciterebbe qualora si trovasse ad occupare, allo stato gassoso, un volume uguale al volume della soluzione*.

In sostanza, quindi, per le sostanze in soluzione, si può applicare una equazione analoga all'equazione di stato dei gas, mettendo, al posto della pressione P , la pressione osmotica π e, al posto del volume del gas, il volume della soluzione:

$$\pi V = \frac{g}{\text{P.M.}} R T \quad (1)$$

R , per la legge di van't Hoff, è uguale alla costante dei gas, cioè è uguale a 0,082 litri $\cdot$ atmosfere.

Se in un solvente sono sciolte contemporaneamente più sostanze, la pressione osmotica è, naturalmente, uguale alla somma delle pressioni osmotiche dovute alle diverse sostanze disciolte, cioè, nell'equazione (1), al posto di $g/P.M.$, si dovrà mettere il numero totale delle moli disciolte.

Se il contenuto di una soluzione si indica con la concentrazione c_M , espressa in moli per litro di soluzione, la (1) diventa

$$\pi = c_M RT \quad (2)$$

Si voglia calcolare, per esempio, la pressione osmotica, a 18 °C, di una soluzione acquosa che contiene 1,50 g/l di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in un litro.

Il P.M. del glucosio è 180. Applicando la (1) si ricava, quindi:

$$\pi = \frac{1,50 \cdot 0,082 \cdot 291}{180} = 0,199 \text{ atm}$$

La (1) e la (2) sono abbastanza spesso impiegate per il calcolo del P.M. di sostanze in soluzione, particolarmente per sostanze ad elevato P.M., come, per esempio, i polimeri, per le quali sarebbe difficile determinare per altra via il P.M.

Si calcoli, per esempio, il P.M. di un polipropilene sapendo che, sciogliendo 2,0 grammi di questo polimero in 190 ml di eptano si ha una pressione osmotica di 48 mm di Hg, a 20 °C. (Si consideri il volume della soluzione uguale a 190 ml).

Basta applicare la (1) nella forma

$$P.M. = \frac{g}{\pi V} RT$$

Sostituendo i valori avremo

$$P.M. = \frac{2,0 \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 760}{48 \cdot 0,190} = 4 \cdot 10^3$$

LEGGE DI RAOULT

Quando si scioglie in un solvente un soluto che abbia una tensione di vapore trascurabile rispetto a quella del solvente (*) si osserva un abbassamento della tensione di vapore del solvente, secondo la *legge di Raoult* (valida solo per soluzioni diluite):

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N} \quad (3)$$

dove P_0 è la tensione di vapore del solvente puro, P è la tensione di vapore della soluzione (naturalmente misurata alla stessa temperatura di P_0), n è il numero di moli di soluto e N il numero di moli di solvente.

Chiamando il primo membro della (3) « *abbassamento relativo* » della tensione di vapore e tenendo presente che il secondo membro è la « *frazione molare* » del soluto nella soluzione, la legge di Raoult si può enunciare dicendo che « *l'abbassamento relativo che si osserva nella tensione di vapore di un solvente, quando in esso si scioglie una sostanza a tensione di vapore trascurabile rispetto a quella del solvente stesso, è uguale alla frazione molare della sostanza in soluzione* ».

L'equazione (3), per la regola dello scomponendo, si può trasformare nell'equazione equivalente:

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n}{N} \quad (4)$$

Nelle applicazioni pratiche, a volte, si preferisce usare la (4), anziché la (3), perchè, spesso consente una maggiore semplicità di calcolo.

Si osservi che, nella applicazione della (3) e della (4) la pressione può esprimersi tanto in atmosfere che in mm di Hg o in qualsiasi altra unità, purchè, naturalmente, si usi la stessa unità, sia al numeratore che al denominatore.

Si calcoli, per esempio, la tensione di vapore di una soluzione, a 18 °C, che contiene 15,0 grammi di urea (CON_2H_4) in 70 g di acqua (la tensione di vapore dell'acqua, a 18 °C, è 15,5 mm di Hg).

(*) Generalmente tutti i solidi hanno tensione di vapore molto più bassa dei liquidi e quindi alle loro soluzioni è applicabile la legge di Raoult. Comunque, in tutti gli esercizi che proporremo sulla legge di Raoult, si intende, anche se non esplicitamente detto, che la tensione di vapore del soluto è trascurabile rispetto a quella del solvente.

Applicando la (4) tenendo presente che il P.M. dell'urea è 60,0 e quello dell'acqua 18,0, chiamando x la tensione di vapore della soluzione, avremo:

$$\frac{15,5 - x}{x} = \frac{15,0 \cdot 18,0}{60,0 \cdot 70}$$

$$15,5 = x(1 + 0,064)$$

$$x = \frac{15,5}{1,064} = 14,6 \text{ mm di Hg}$$

Naturalmente, se in un solvente si sciolgono più sostanze, l'abbassamento relativo della tensione di vapore è uguale alla somma delle frazioni molari delle diverse sostanze, cioè, nella (3) e nella (4) a n bisogna sostituire il numero totale delle moli disciolte.

CRIOSCOPIA ED EBULLIOSCOPIA

Abbiamo visto che, quando si scioglie in un solvente una sostanza a tensione di vapore trascurabile rispetto a quella del solvente, si ottiene un abbassamento della tensione di vapore di questo. Ciò porta, sempre, ad un innalzamento della temperatura di ebollizione (*innalzamento ebullioscopico*) e, spesso, a un abbassamento della temperatura di congelamento (*abbassamento crioscopico*) rispetto al solvente puro. Precisamente, si ha un abbassamento della temperatura di congelamento quando, durante il congelamento, si ha la separazione di una fase solida costituita da solvente puro (Per la dimostrazione di questo fenomeno si veda un trattato di Chimica Generale). Negli esercizi che proporremo sulla crioscopia si intende che si tratta di soluzioni che soddisfano a questa condizione.

Come la pressione osmotica e l'abbassamento della tensione di vapore, così pure l'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico, dovuti alla dissoluzione di una sostanza in un solvente, sono funzione della concentrazione.

La legge che lega l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico delle soluzioni alla concentrazione è la seguente:

$$\Delta t = K \frac{g \cdot 1000}{\text{P.M.} \cdot G} \quad (5)$$

dove Δt è l'abbassamento crioscopico (o l'innalzamento ebullioscopico), g sono i grammi di soluto, P.M. è il suo peso molecolare, G sono i grammi di solvente e K è una costante che dipende solo dal solvente. Per uno stesso solvente si ha un valore della costante relativa agli abbassamenti crioscopici ($K_{cr.}$ = costante crioscopica) diverso dal valore della costante relativa agli innalzamenti ebullioscopici ($K_{eb.}$ = costante ebullioscopica). Tabelliamo qui sotto i valori delle costanti per alcune sostanze:

Sostanza	$K_{cr.}$	$K_{eb.}$	Temp. di congel. (°C)	Temp di ebolliz. (°C)
acqua	1,86	0,52	0,00	100,00
acido acetico	3,90	3,07	16,6	118,1
benzene	4,90	2,67	5,5	80,3
fenolo	7,4	3,04	41	182
canfora	39,7	—	178,5	—

Il rapporto $g \cdot 1000/\text{P.M.}$ G si chiama *concentrazione molale* della sostanza in soluzione; essa indica quante g.molecole di soluto sono disciolte in 1000 grammi di solvente puro (infatti, per $G = 1000$, la concentrazione molale è uguale a $g/\text{P.M.}$, cioè al numero di moli di soluto). La concentrazione molale si suole simboleggiare con c_m .

La (5), pertanto, si semplifica nell'espressione:

$$\Delta t = K c_m \quad (6)$$

Per $c_m = 1$ si ha $K = \Delta t$, cioè la costante K rappresenta l'abbassamento crioscopico (o l'innalzamento ebullioscopico) che si ha in una soluzione che contiene disciolta una mole di una qualsiasi sostanza in 1000 grammi di solvente puro.

La (5) e la (6) (valide solo per soluzioni diluite) sono usate molto frequentemente per la determinazione dei P.M.: basta, infatti, sciogliere una quantità pesata della sostanza di cui si vuol conoscere il P.M. in una quantità pesata di un solvente di cui siano note le costanti K , e quindi fare una misura della temperatura di congelamento (o ebollizione) della soluzione per ricavare il P.M. cercato.

Si calcoli, per esempio, il P.M. di una sostanza organica, sapendo che una soluzione che contiene 694 mg della sostanza in 11,3 g di benzene solidifica a 3,38 °C, mentre il benzene puro solidifica a 5,50 °C.

Dato che la costante crioscopica del benzene è 4,90, avremo, per la (5)

$$\text{P.M.} = \frac{4,90 \cdot 0,694 \cdot 1000}{(5,50 - 3,38) 11,3} = 142$$

L'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico, analogamente a quanto avviene per la pressione osmotica e per l'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni, godono della proprietà additiva; se, cioè, abbiamo una soluzione contenente disciolte due o più costanze, l'abbassamento crioscopico e l'innalzamento ebullioscopico della soluzione si ottengono dalla somma dei singoli Δt .

In sostanza, cioè, nella (5), si deve porre al posto di $g/\text{P.M.}$ il numero totale di moli delle sostanze disciolte.

Si debba, per esempio, calcolare la temperatura d'ebollizione di una soluzione acquosa contenente, in 120 grammi di acqua, 5,0 grammi di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; P.M. = 180) e 5,0 grammi di glicol etilenico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; P.M. = 62).

Applicando la (5) avremo:

$$\Delta t = \frac{0,52 \cdot 1000}{120} \left(\frac{5,0}{180} + \frac{5,0}{62} \right) = 0,47$$

La temperatura d'ebollizione (a 760 mm di Hg) sarà quindi 100,47 °C.

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quanti grammi di glicerina, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, si devono sciogliere in acqua per ottenere 200 ml di una soluzione isotonica (si chiamano « isotoniche » due soluzioni di eguale pressione osmotica) con una soluzione che contiene, in 800 ml, 5,00 g di saccarosio, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Due soluzioni, per essere isotoniche, devono contenere, a parità di volume, lo stesso numero di moli di soluto. Nella soluzione di glicerina vi deve quindi essere un numero di moli di glicerina (P.M. 92) uguale al numero di moli di saccarosio (P.M. 342) contenute in 200 ml della soluzione di questo. Chiamando con x i

grammi di glicerina possiamo, quindi, scrivere l'uguaglianza

$$\frac{x}{92} = \frac{200}{800} \cdot \frac{5,00}{342}$$

da cui

$$x = \frac{5,00 \cdot 92}{4 \cdot 342} = 0,336$$

2. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione che contiene disciolti in 475 ml, a 27 °C, 2,00 grammi di glicol etilenico ($C_2H_6O_2$) e 2,00 grammi di urea (CON_2H_4).

Siccome le pressioni osmotiche godono della proprietà additiva, indicando con n_1 e con n_2 le moli di glicol e di urea, avremo

$$\pi = \frac{(n_1 + n_2) R T}{V}$$

Dato che il P.M. del glicol è 62 e quello dell'urea 60

$$n_1 = \frac{2,00}{62} = 0,032 \quad n_2 = \frac{2,00}{60} = 0,0333$$

e quindi

$$\pi = \frac{0,065 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,475} = 3,39 \text{ atmosfere}$$

3. Calcolare il P.M. di una sostanza sapendo che una soluzione di essa al 6,20% in benzene (C_6H_6) ha, ad una data temperatura, una tensione di vapore di 91,20 mm di Hg, mentre, a quella stessa temperatura, il benzene puro ha una tensione di vapore di 93,90 mm di Hg.

Applicando la (4) di pag. 137, essendo il P.M. del benzene 78, avremo

$$\frac{93,90 - 91,20}{91,2} = \frac{6,20 \cdot 78}{\text{P.M.} (100 - 6,20)}$$

da cui

$$\text{P.M.} = \frac{6,20 \cdot 78 \cdot 91,2}{2,70 \cdot 93,8} = 174$$

4. Calcolare la percentuale di glicerina ($C_3H_8O_3$), che, teoricamente, deve contenere una soluzione acquosa anticongelante per auto perchè questa solidifichi a -10,0 °C.

Dalla (5) si ricava il rapporto tra i grammi di glicerina (P.M. 92) e i grammi di acqua

$$\frac{g}{G} = \frac{\text{P.M.} \cdot \Delta t}{K \cdot 1000}$$

$$\frac{g}{G} = \frac{92 \cdot 10,0}{1860} = 0,495$$

Cioè, per ogni parte di acqua, occorrono 0,495 parti di glicerina. Il peso della miscela sarà quindi, per 1 grammo di acqua, grammi 1,495 e la percentuale di glicerina sarà

$$\frac{0,495}{1,495} \cdot 100 = 33,1\%$$

5. Calcolare la formula di una sostanza organica contenente il 93,5% di C e il 6,5% di H, sapendo che una soluzione ottenuta sciogliendo g 0,821 della sostanza in 18,2 grammi di benzene, p. f. 5,50 °C solidifica 4,06°.

Dai dati della seconda parte dell'esercizio si ricava il P.M. della sostanza con la formula (5)

$$\text{P.M.} = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta t \cdot G}$$

Poichè $K = 4,90$ $g = 0,821$ $\Delta t = 5,50 - 4,06 = 1,44$ $G = 18,2$ si ottiene

$$\text{P.M.} = \frac{4,90 \cdot 0,821 \cdot 1000}{1,44 \cdot 18,2} = 154$$

Per ricavare la formula (C_xH_y) della sostanza, in base al P.M. e alle percentuali, basterà scrivere

$$x = \frac{93,5}{100} \cdot \frac{154}{12} = 12 \quad y = \frac{6,5}{100} \cdot \frac{154}{1,0} = 10$$

La formula è, quindi, $C_{12}H_{10}$.

6. Calcolare il punto di fusione ed il punto di ebollizione di una soluzione di zucchero ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in acqua che, a 20 °C, ha una pressione osmotica di 700 mm di Hg. La densità della soluzione è 1,010.

Dai dati del problema si può ricavare facilmente il numero di moli di zucchero (P.M. 342) per litro di soluzione

$$n = \frac{\pi \cdot V}{R \cdot T} = \frac{700}{760} \cdot \frac{1}{0,082 \cdot 293} = 3,83 \cdot 10^{-2}$$

Questo valore, in prima approssimazione, coincide con la concentrazione molale della soluzione e quindi, introdotto nella (6) di pag. 139 ci darebbe subito i valori di Δt richiesti. Tuttavia, se si vuole fare un calcolo più preciso, tenendo conto della densità della soluzione, bisogna prima ricavare da n il valore esatto della concentrazione molale. Considerando ancora per comodità un litro di soluzione, cioè 1010 grammi, calcoliamo quanti grammi di zucchero e quanti di acqua lo costituiscono

$$g \text{ di zucchero} = n \cdot P.M. = 3,84 \cdot 10^{-2} \cdot 342 = 13,1$$

$$g \text{ di acqua} = 1010 - 13,1 \cong 997$$

quindi, per la (5), avremo

$$\Delta t_{cr.} = \frac{1,86 \cdot 3,84 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{997} = 0,072$$

$$\Delta t_{eb.} = \frac{0,52 \cdot 3,84 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{997} = 0,020$$

e quindi avremo

$$p.f. = -0,072^{\circ}\text{C} \quad e \quad p.eb. = 100,020^{\circ}\text{C}$$

Lo studente può facilmente verificare che l'errore che si sarebbe commesso introducendo direttamente n al posto di c_m nella (6) sarebbe stato molto piccolo ⁽¹⁾.

(1) L'approssimazione fatta nel considerare la molalità uguale alla molarità è spesso giustificabile in considerazione del fatto che le leggi delle soluzioni diluite sono rigorosamente valide solo per le soluzioni diluite ideali.

ESERCIZI

1. Calcolare il P.M. di una sostanza organica sapendo che una soluzione contenente 2,75 g di essa in 215 ml di soluzione ha, a 25 °C, una pressione osmotica di 2,31 atm.
2. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione che contiene, a 18 °C, in 300 ml, g 1,50 di naftalina ($C_{10}H_8$) contenente l'8% di difenile ($C_{12}H_{10}$).
3. Il P.M. dell'albumina è 68.000. Calcolare quanto glucosio (P.M. 180) bisogna sciogliere in un litro d'acqua per avere una soluzione isotonica con una soluzione all'1% di albumina.
4. Calcolare il P.M. del saccarosio sapendo che una soluzione contenente, in 500 ml, 13 g di questa sostanza, a 20 °C, è isotonica con una soluzione acquosa, a 25 °C, contenente g 0,56 di glicina ($C_2H_5NO_2$) in 100 ml.
5. Il sangue umano ha una pressione osmotica di 6,76 atm a 0 °C. Calcolare quale percentuale di glucosio deve contenere una soluzione acquosa di questo zucchero (P.M. 180) per essere isotonica con il sangue. (Si trascuri la variazione di volume dell'acqua per l'aggiunta del glucosio).
6. La pressione osmotica del plasma sanguigno a 38 °C è 7,70 atm. Calcolarne il punto di congelamento, approssimando ad 1 la sua densità e ad 1 kg il contenuto d'acqua in un litro di plasma.
7. 200 ml di una soluzione acquosa contenente 25,2 mg di un tripeptide ottenuto per idrolisi di una proteina hanno una pressione osmotica di 11,44 mmHg a 20 °C. Calcolare il P.M. del tripeptide.
8. Calcolare la tensione di vapore, a 100 °C, di una soluzione acquosa di alanina ($C_3H_7NO_2$) al 4,0%.
9. Calcolare il P.M. di una sostanza sapendo che, sciogliendone 5,00 g in 150 g di etere ($C_4H_{10}O$), ad una data temperatura, si ottiene una soluzione avente una tensione di vapore di 285,4 mm si Hg, mentre l'etere puro, alla stessa temperatura, ha una tensione di vapore di 290,2 mm di Hg.
10. Calcolare il punto di fusione di una soluzione di acido naftoico ($C_{11}H_8O_2$) al 4,0% in fenolo (Il p.f. del fenolo puro è 41,00 °C).
11. Calcolare la temperatura d'ebollizione di una soluzione al 5,0% di saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$) in acqua, a 760 mm di Hg.
12. Calcolare la costante crioscopica del benzene sapendo che, sciogliendo in 8,14 g di esso 412 mg di una sostanza organica avente la formula $C_{12}H_{12}O_2$, si ottiene una soluzione a temperatura di congelamento 4,18 °C. (La temperatura di congelamento del benzene puro è 5,50 °C).

13. Il formaggio Camembert contiene come uniche sostanze solubili in benzene i grassi (oltre a quantità trascurabili di colesterolo). Da un campione di 2,50 g di questo formaggio, contenente il 25,5% di grassi, questi sono stati estratti con 30,0 ml di benzene ($d = 0,879$). La soluzione così ottenuta presentava un abbassamento crioscopico di 0,203 gradi. Calcolare il P.M. medio dei grassi contenuti nel Camembert.

14. Calcolare la formula di una sostanza avente formula minima CH_2O , sapendo che una soluzione acquosa all'8,0% di questa sostanza in acqua bolle, a 760 mm di Hg, a 100,25 °C.

15. Calcolare la formula di una sostanza organica contenente il 62,5% di C, il 4,2% di H e il 33,3% di O, sapendo che una soluzione di 0,512 g di questa sostanza, in 11,2 g di acido acetico, solidifica a 15,67 °C.

16. Un metodo a volte usato per determinare il P.M. delle sostanze organiche consiste nel mescolare una quantità pesata della sostanza in una quantità pure pesata di canfora e di determinare il p.f. della miscela. Calcolare il P.M. di una sostanza sapendo che una miscela di 15,0 mg di questa in g 1,00 di canfora dà una depressione del p.f. di 5,6 °C ($K_{cr.} = 39,7$).

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 135.
2. 0,92 atm.
3. 26 mg.
4. 342.
5. 5,4.
6. -0,56 °C.
7. 201.
8. 753,6 mm di Hg.
9. 147.
10. 39,21 °C.
11. 100,08 °C.

12. 4,90.

13. 577.

14. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

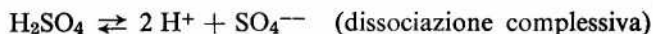
15. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$.

16. 106.

DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA

È noto che gli elettroliti, cioè gli acidi, le basi e i sali, si sciolgono in acqua (o in altri solventi ad elevata costante dielettrica) dissociandosi, in maggiore o minor grado, in ioni positivi (cationi) e negativi (anioni).

Tale fenomeno si chiama «dissociazione elettrolitica». Per la teoria della dissociazione elettrolitica rimandiamo lo studente a un trattato di Chimica Generale. Ricordiamo qui soltanto che la dissociazione degli acidi avviene con formazione di ioni idrogeno H^+ dotati di una carica positiva e di ioni negativi costituiti dal radicale acido dotato di tante cariche negative quanto è il numero di ioni idrogeno cui l'acido dà luogo. Esempi ⁽¹⁾:



La dissociazione di un idrossido avviene con formazione di ioni OH^- muniti di una carica negativa e di ioni metallici muniti di tante cariche positive quanti sono gli ioni OH^- cui l'idrossido dà luogo, cioè tante cariche positive quanto è la valenza del metallo. Esempi:



⁽¹⁾ Gli ioni in soluzione acquosa esistono in forma idrata, coordinando una o più molecole d'acqua. Nel testo comunque, per semplicità, non indicheremo l'acqua di idratazione.

La dissociazione di un sale avviene con formazione di ioni metallici positivi muniti di tante cariche quanto è la valenza del metallo e degli anioni dell'acido corrispondente al sale. Esempi:



Per effetto della dissociazione, quindi, una soluzione di un elettrolita viene a contenere un numero di particelle (ioni + molecole indissociate) maggiore del numero di molecole introdotte nella soluzione. Ciò porta come conseguenza che, in questo tipo di soluzioni, si ha una pressione osmotica, un abbassamento relativo della tensione di vapore, un abbassamento crioscopico e un innalzamento ebullioscopico maggiori di quelli che si sarebbero avuti se non ci fosse stata dissociazione. Questo perchè gli ioni si comportano, agli effetti di queste grandezze, come se fossero delle molecole neutre. Di qui la necessità di tener conto della dissociazione elettrolitica tutte le volte che si trattano problemi relativi alle grandezze sopra citate.

Analogamente a quanto abbiamo visto per la dissociazione gassosa (Capitolo 7) si definisce come *grado di dissociazione* di un elettrolita il rapporto tra il numero delle molecole di questo dissociate e il numero delle molecole iniziali. Anche per gli elettroliti il grado di dissociazione si simboleggia con la lettera α . Potremo quindi scrivere:

$$\alpha = \frac{n_1}{n_0}$$

dove n_1 è il numero delle molecole dissociate in ioni e n_0 è il numero delle molecole iniziali.

Naturalmente si avrà sempre:

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Per gli acidi e le basi α dipende, oltre che dal particolare acido (o base), dalla concentrazione (diminuisce con l'aumentare di questa) e dalla temperatura.

I sali invece, salvo rare eccezioni, sono sempre interamente dissociati ($\alpha = 1$). Con considerazioni analoghe a quelle fatte al Capitolo 7 a proposito dei gas, si può dimostrare facilmente che il numero totale (N) delle particelle (ioni + molecole dissociate) che si trovano in una soluzione in cui sono state introdotte n_0 molecole di un elettrolita che si dissocia, con un grado di dissociazione α , dando ν ioni per ogni molecola dissociata, è:

$$N = n_0 [1 + (\nu - 1) \alpha]$$

Di conseguenza, nelle formule del Capitolo 9 relative alle proprietà colligative, perchè si possano usare per le soluzioni di elettroliti, bisogna introdurre il fattore correttivo $[1 + (\nu - 1) \alpha]$.

Questo fattore va, naturalmente, a moltiplicare il secondo membro di dette formule, cioè il membro in cui appare il numero di moli di soluto.

Avremo quindi:

$$\pi V = \frac{g}{\text{P.M.}} [1 + (\nu - 1) \alpha] RT \quad (1)$$

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{n}{N} [1 + (\nu - 1) \alpha] \quad (2)$$

$$\Delta t = K \frac{g \cdot 1000}{\text{P.M.} \cdot G} [1 + (\nu - 1) \alpha] \quad (3)$$

Queste formule, in realtà, sono abbastanza esatte solo per le soluzioni degli elettroliti deboli (cioè poco dissociati) e per le soluzioni molto diluite degli elettroliti forti. Per le soluzioni più concentrate degli elettroliti forti sono valide solo in prima grossolana approssimazione. Tuttavia, negli esempi che faremo, considereremo le formule (1), (2) e (3) sempre come esatte.

Esempio 1:

Si calcoli la pressione osmotica di una soluzione acquosa contenente, in 300 ml, g 0,30 di KCl, a 18 °C.

Essendo i sali completamente dissociati ($\alpha = 1$) ed essendo $\nu = 2$ per il KCl (P.M. 74,55), applicando la (1) avremo:

$$\pi = \frac{0,30 \cdot 2 \cdot 0,082 \cdot 291}{0,300 \cdot 74,55} = 0,64 \text{ atm}$$

Esempio 2:

Si calcoli il grado di dissociazione di un acido monobasico non volatile, di P.M. 125, in una soluzione al 5,0% in acqua, a 80 °C, sapendo che questa soluzione ha una tensione di vapore di 352,3 mm di Hg, e che la tensione di vapore dell'acqua, a 80 °C, è 355,1 mm di Hg.

Essendo l'acido monobasico, chiamando R il suo radicale, la sua dissociazione sarà:



Si ha, cioè, $v = 2$,

Applicando quindi la (2) avremo:

$$\frac{355,1 - 352,3}{352,3} = \frac{5,0 \cdot 18}{125 \cdot 95} (1 + \alpha)$$

$$1 + \alpha = \frac{2,8 \cdot 125 \cdot 95}{352,3 \cdot 5,0 \cdot 18} = 1,05$$

cioè

$$\alpha = 0,05$$

Esempio 3:

Calcolare la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa di $MgCl_2$ al 2,80%.

Essendo il cloruro di magnesio (P.M. 95,2) dissociato (totalmente) in 3 ioni avremo $\alpha = 1$ e $v = 3$.

Applicando quindi la (3) avremo:

$$\Delta t = \frac{1,86 \cdot 2,80 \cdot 1000}{95,2 \cdot 97,2} \cdot 3 = 1,69$$

La soluzione solidifica, quindi, a $-1,69$ °C.

Esempio 4:

La pressione osmotica del sangue a 37 °C è 7,6 atm. Calcolare di che percentuale deve essere una soluzione di NaCl per essere isotonica col sangue. Si supponga uguale ad 1 la densità di detta soluzione.

Posta unitaria la densità della soluzione, la percentuale richiesta coincide con i grammi di NaCl contenuti in 0,1 litri di soluzione. Ricordando che l'NaCl (P.M. 58,4) è completamente dissociato, avremo:

$$\pi V = \frac{2g}{\text{P.M.}} RT$$

cioè

$$7,6 \cdot 0,1 = \frac{2x}{58,4} \cdot 0,082 \cdot 310$$

e quindi

$$x = \frac{7,6 \cdot 0,1 \cdot 58,4}{2 \cdot 0,082 \cdot 310} = 9$$

Esempio 5:

La soluzione di Darrow per il trattamento dell'acidosi del sangue si ottiene sciogliendo in un litro d'acqua 2,70 g di KCl, 5,80 g di lattato di sodio ($\text{CH}_3\text{—CHOH—COONa}$) e 4,00 g di NaCl. Calcolare la temperatura di congelamento di questa soluzione.

Il P.M. del KCl è 74,5, quello del lattato di sodio è 112 e quello dell'NaCl è 58,4. Data l'additività degli abbassamenti crioscopici e dato che si tratta di elettroliti uni-bivalenti avremo:

$$\Delta t = 1,86 \left(\frac{2,70}{74,5} + \frac{5,80}{112} + \frac{4,00}{58,4} \right) \cdot 2 = 0,58$$

Quindi la temperatura di congelamento è $-0,58^\circ\text{C}$.

CONTENUTO E DENSITÀ DELLE SOLUZIONI

Il contenuto di una soluzione può essere indicato, dal punto di vista quantitativo, esprimendone la concentrazione.

Normalmente la concentrazione di una soluzione si indica come segue:

1) mediante la percentuale in peso.

2) mediante la percentuale in volume ⁽¹⁾

3) mediante l'indicazione del rapporto tra il peso di soluto e il corrispondente volume o peso di soluzione o di solvente.

Vedremo nel prossimo capitolo come i chimici facciano uso, assai di frequente, di altri particolari tipi di concentrazione.

Una grandezza che spesso occorre conoscere, oltre alla concentrazione, per conoscere il contenuto di una soluzione, è la sua densità, definita come rapporto tra massa e volume:

$$d = \frac{m}{V} \quad (4)$$

La densità di una soluzione si esprime, di solito, in g/ml ⁽²⁾.

La percentuale in peso (g%) è data dal rapporto, moltiplicato per 100, tra i grammi di soluto (g) e i grammi di soluzione (G):

$$g\% = \frac{g}{G} \cdot 100$$

Si calcoli, per esempio, la percentuale in peso di KOH in una soluzione ottenuta sciogliendo in 100 g di acqua 2,10 g di KOH.

Essendo il peso della soluzione 102,1 grammi, avremo:

$$\text{KOH}\% = \frac{2,10}{102,1} \cdot 100 = 2,06$$

La percentuale in volume (v%) è il rapporto, moltiplicato per 100, tra il volume del soluto puro (v) ed il volume della soluzione (V):

$$v\% = \frac{v}{V} 100$$

⁽¹⁾ La percentuale in volume è meno usata della percentuale in peso, tanto che, generalmente, parlando di percentuale, nelle soluzioni, salvo che non sia altrimenti specificato, si intende parlare di percentuale in peso.

⁽²⁾ La densità di una soluzione è una funzione della concentrazione; generalmente, tuttavia, non è una semplice funzione lineare della concentrazione; per questo non è possibile prevedere con il calcolo la densità di una soluzione ad una data concentrazione: essa deve essere determinata sperimentalmente.

La percentuale in volume è usata abbastanza spesso per esprimere la concentrazione delle miscele di due liquidi.

Sapendo, per esempio, che la densità dell'alcool puro è 0,794 si voglia calcolare la percentuale in volume di una soluzione di alcool in acqua che contiene g 33,6 di alcool in 200 ml di soluzione.

I g 33,6 di alcool corrispondono ad un volume v dato dalla (4):

$$v = \frac{33,6}{0,794}$$

In 100 ml di soluzione vi sarà un volume di alcool uguale alla metà di questo volume. Quindi:

$$v\% = \frac{33,6}{0,794 \cdot 2} = 21$$

Quando si indica la concentrazione mediante il rapporto tra il peso di soluto e il corrispondente volume di soluzione, generalmente si esprime questo rapporto in grammi/litro.

Si calcoli, per esempio, la concentrazione, in g/l, di una soluzione di KOH al 14,7% in peso, sapendo che la sua densità è 1,135.

Siccome un litro di soluzione pesa g 1135, il numero di grammi di KOH contenuti in un litro di soluzione è:

$$1135 \cdot 0,147 = 167$$

Molto spesso capita di dover preparare una soluzione ad una data concentrazione disponendo di due soluzioni a concentrazione una superiore e una inferiore a quella desiderata.

Per poter calcolare in quale rapporto occorre mescolare le due soluzioni per ottenere la soluzione desiderata, occorre esprimere le diverse concentrazioni nella stessa unità (% in peso, % in volume o g/l).

Si calcoli, per esempio, quanto acido solforico al 20% in peso occorre mescolare con 5,0 kg di acido al 98% per ottenere acido al 50%.

Per risolvere questo problema basta scrivere un'uguaglianza tra la quantità di H_2SO_4 puro contenuto nelle due soluzioni al 20% e al 98% e l' H_2SO_4 puro contenuto nella soluzione al 50%.

Indicando con x i kg di H_2SO_4 al 20%, la quantità di H_2SO_4 puro contenuta in essi è $x \cdot 0,20$. La quantità di H_2SO_4 puro contenuto nella soluzione al

98% è $5,0 \cdot 0,98$. La quantità di H_2SO_4 puro contenuto nella soluzione al 50% è $(5,0 + x) 0,50$. Questa quantità è naturalmente uguale alla somma delle prime due:

$$x \cdot 0,20 + 5,0 \cdot 0,98 = (5,0 + x) 0,5$$

$$0,30 x = 4,9 - 2,5 = 2,4$$

$$x = \frac{2,4}{0,30} = 8$$

Occorrono, quindi, 8 kg di acido solforico al 20%.

Si calcoli quanti litri e quanti kg di alcool al 95% in volume ($d = 0,82$) si ottengono mescolando con alcool al 97% in volume 5,2 litri di alcool al 91% in volume. Dato che, trascurando la piccola contrazione di volume ⁽¹⁾, evidentemente, la quantità di alcool puro prima e dopo il mescolamento delle due soluzioni deve essere la stessa, indicando con x i litri di alcool al 97% necessario per l'operazione, potremo scrivere:

$$5,2 \cdot 0,91 + x 0,97 = (5,2 + x) 0,95$$

da cui si ottiene:

$$x = 10,4$$

Il volume di alcool al 95% è quindi:

$$10,4 + 5,2 = 15,6 \text{ litri}$$

e il peso

$$15,6 \cdot 0,82 = 12,8 \text{ kg}$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Si calcoli la temperatura di ebollizione, a 760 mm di Hg, di una soluzione acquosa di NaOH contenente 20 g/l di soda, ammettendo la base completamente dissociata e sapendo che la densità della soluzione è 1,020.

⁽¹⁾ La contrazione di volume è trascurabile perchè le concentrazioni sono vicine.

1000 ml di soluzione pesano g 1020; di questi, 20 sono i g di NaOH (P.M. 40) e 1000 i g di acqua. Applicando la (3) essendo $r = 2$ e $\alpha = 1$, avremo

$$\Delta t = \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{40 \cdot 1000} \cdot 2 = 0,52$$

La soluzione bolle, quindi, a 100,52 °C.

2. Un'acqua di mare è isotonica con una soluzione, di densità 1,02, che contiene il 2,80% di NaCl, lo 0,40% di $MgCl_2$ e lo 0,20% di K_2SO_4 . Calcolarne la pressione osmotica a 15 °C.

Per la pressione osmotica occorre far la somma delle pressioni osmotiche dovute ai tre sali. In un litro di soluzione vi saranno:

$$28,0 \cdot 1,02 = 28,6 \text{ g di NaCl} \quad (\text{P.M. } 58,5)$$

$$4,0 \cdot 1,02 = 4,08 \text{ g di } MgCl_2 \quad (\text{P.M. } 95,2)$$

$$2,0 \cdot 1,02 = 2,04 \text{ g di } K_2SO_4 \quad (\text{P.M. } 174,2)$$

Essendo $\nu = 2$ per l'NaCl e $\nu = 3$ per l' $MgCl_2$ e per il K_2SO_4 ed essendo $\alpha = 1$ avremo, applicando la (1)

$$\pi_{NaCl} = \frac{28,6 \cdot 2}{58,4} \cdot 0,082 \cdot 288 = 0,98 \cdot 0,082 \cdot 288 \text{ atmosfere}$$

$$\pi_{MgCl_2} = \frac{4,08 \cdot 3}{95,2} \cdot 0,082 \cdot 288 = 0,13 \cdot 0,082 \cdot 288 \text{ atmosfere}$$

$$\pi_{K_2SO_4} = \frac{2,04 \cdot 3}{174,2} \cdot 0,082 \cdot 288 = 0,035 \cdot 0,082 \cdot 288 \text{ atmosfere}$$

e la pressione osmotica totale della soluzione, e quindi dell'acqua di mare, sarà

$$= (0,98 + 0,13 + 0,035) 0,082 \cdot 288 = 27 \text{ atm}$$

3. Calcolare quanti grammi di NaCl occorre trattare con H_2SO_4 per ottenere, con rese dell'87,0%, un litro di HCl al 36,2% ($d = 1,180$).

In un litro di HCl al 36,2% sarà contenuto un numero di moli di HCl (P.M. 36,46) dato da

$$n_{HCl} = \frac{1000 \cdot 0,362 \cdot 1,180}{36,46}$$

Il numero di moli di NaCl occorrenti, essendo il rendimento di trasformazione dell'87,0%, sarà 100/87,0 del numero di moli di HCl.

Il numero di grammi dell' NaCl (P.M. 58,48) sarà quindi

$$g_{\text{NaCl}} = \frac{1000 \cdot 0,362 \cdot 1,180}{36,46} \cdot \frac{100}{87,0} \cdot 58,45 = 787$$

4. Calcolare quanti litri di NH_3 gassosa a c.n. sono sciolti in 150 ml di una soluzione acquosa di ammoniaca al 14,9% ($d = 0,94$).

Il numero di moli di NH_3 (P.M. 17,0) contenute nella soluzione sarà

$$n = \frac{150 \cdot 0,149 \cdot 0,94}{17,0}$$

Queste moli corrispondono a un volume a c.n. dato da

$$V = 22,4 \cdot n = \frac{150 \cdot 0,149 \cdot 0,94 \cdot 22,4}{17,0} = 27,7 \text{ litri}$$

5. Calcolare quanti kg di NaOH al 5,0% e al 25,0% occorre mescolare per avere 1,20 kg di una soluzione al 18,0%.

Chiamando con x i kg di NaOH al 5,0% e con y i kg di NaOH al 25,0% possiamo scrivere il seguente sistema

$$\begin{cases} x \cdot 0,050 + y \cdot 0,250 = 1,20 \cdot 0,180 \\ x + y = 1,20 \end{cases}$$

che risolto dà

$$x = 0,42 \quad y = 0,78$$

6. Calcolare quanti kg di alcool al 92% in volume ($d = 0,827$) si devono diluire con acqua per ottenere 3,25 litri di alcool al 50% in volume.

Il numero di litri di alcool al 92% si ricava dall'uguaglianza

$$x \cdot 0,92 = 3,25 \cdot 0,50$$

da cui

$$x = \frac{3,25 \cdot 0,50}{0,92} = 1,77$$

e quindi il numero y di kg sarà

$$y = x \cdot 0,827 = 1,46$$

7. Calcolare la contrazione di volume che si ha mescolando un litro di H_2SO_4 al 93,6% ($d = 1,830$) con un litro di H_2SO_4 al 32,0% ($d = 1,235$) sapendo che la soluzione risultante ha densità 1,595.

La massa della soluzione finale è

$$1,830 + 1,235 = 3,065 \text{ kg}$$

Il volume è quindi

$$\frac{3,065}{1,595} = 1,92 \text{ litri.}$$

Siccome il volume delle due soluzioni, prima del mescolamento, era di due litri, la contrazione di volume ΔV è

$$\Delta V = 2,00 - 1,92 = 0,08 \text{ litri}$$

ESERCIZI

1. Calcolare quanti grammi di allume potassico $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ si devono sciogliere in due litri di acqua (ammettendo che la soluzione risultante abbia densità 1) per avere una soluzione isotonica con una soluzione all'1,00% di glucosio ($C_6H_{12}O_6$) in acqua ($d = 1$).
2. Una soluzione acquosa di KOH contiene g 18,4 di potassa per litro ed ha densità 1,015. Calcolarne la tensione di vapore a $70^\circ C$ sapendo che a questa temperatura l'acqua ha una tensione di vapore di 233,7 mm di Hg. (Si ritenga la base completamente dissociata).
3. Calcolare la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa ottenuta sciogliendo 0,25 moli di un elettrolita binario (che cioè si scinde dando due ioni per molecola) in 625 grammi di acqua, ammettendo che l'elettrolita sia dissociato per il 32,0%.
4. Per il trattamento dell'alcalosi (spostamento del pH del sangue verso la basicità) si fa uso di una soluzione fisiologica, (isotonica con il sangue), contenente 8,3 g di NH_4Cl per litro di soluzione. Calcolare la pressione osmotica di questa soluzione a $37^\circ C$.
5. Nella cura di alcune affezioni gastriche il succo gastrico viene in parte sostituito con una soluzione che contiene in un litro 3,70 g di NaCl, 1,30 g di KCl e 3,74 g di NH_4Cl . Calcolare la pressione osmotica di questa soluzione a $37^\circ C$.
6. Calcolare la pressione osmotica di una soluzione fisiologica (isotonica col sangue), ottenuta mescolando un volume di una soluzione di lattato di sodio all'1,75% con due volumi di una soluzione di NaCl allo 0,95%. L'acido lattico è un acido organico monoprotico di formula $CH_3-CHOH-COOH$.
7. Ad una soluzione ottenuta sciogliendo 2,12 g di $CaCl_2$ in 300 g di acqua si aggiunge una soluzione contenente 0,0500 moli di $AgNO_3$ in 250 g di acqua. Si forma con rese quantitative un precipitato di AgCl che viene separato per filtrazione. Calcolare la temperatura di congelamento della soluzione.
8. 0,10 ml di HCl al 36% ($d = 1,18$) vengono aggiunti a 715 ml di una soluzione acquosa a $20^\circ C$ di acetato sodico allo 0,030%, di densità 1,0. Trascurando la dissociazione dell'acido acetico che così si libera, calcolare la pressione osmotica della soluzione.
9. Calcolare quanti litri di HNO_3 al 33% ($d = 1,20$) si possono ottenere da 10,0 kg di $NaNO_3$ al 94% ammettendo che il processo che porta dal nitrato di sodio all'acido nitrico avvenga con rese dell'89%. Si calcoli inoltre quanta acqua è contenuta nella soluzione ottenuta.

10. Calcolare quanto BaSO_4 si ottiene facendo reagire 10,2 ml di una soluzione al 38% di H_2SO_4 ($d = 1,26$) con 330 g di una soluzione al 2,50% di $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
11. Una soluzione acquosa di HNO_3 è stata ottenuta sciogliendo in 200 ml di acqua l' HNO_3 ottenuto per ossidazione di 15,0 l di NH_3 misurati a 12°C e 795 mm di Hg. Sapendo che questa soluzione ha densità 1,1 calcolarne la concentrazione in % in peso, in g/litro e in moli/litro.
12. Calcolare la contrazione di volume che si ha mescolando 50 ml di alcool ($d = 0,794$) con 75,0 ml di acqua sapendo che la soluzione risultante ha densità 0,95. Calcolare inoltre la percentuale in peso e in volume dell'alcool nella soluzione.
13. Calcolare quanti litri di HCl al 34,2% ($d = 1,17$) e quanti litri di acqua occorrono per ottenere 0,410 kg di HCl al 10,0%.
14. Dire in quale rapporto in volume si devono mescolare due soluzioni di H_2SO_4 , una al 12,0% in peso ($d = 1,08$) e una all'83,0% in peso ($d = 1,76$) per ottenere dell'acido solforico al 50,0% in peso.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 13,2.
2. 231 mm di Hg.
3. $-0,98^\circ\text{C}$.
4. 7,9 atm.
5. 7,7 atm.
6. 7,2 atm.
7. $0,27^\circ\text{C}$.
8. 0,22 atm.
9. 15,7; 12,6 kg.
10. g 6,7.
11. 17,5%; 192 g/l; 3,05 moli/litro.
12. 4,2 ml; 34,6% in peso; 41,4% in volume.
13. 0,102; 0,290.
14. 1,42.

MOLARITÀ E NORMALITÀ

Abbiamo accennato nel capitolo precedente come i chimici facciano spesso uso, per esprimere il contenuto delle soluzioni, di particolari tipi di concentrazione. Questi sono basati sul concetto di g.molecola e di g.equivalente.

Le ragioni che hanno portato i chimici a fare uso di questi particolari tipi di concentrazione sono le stesse già viste al Capitolo 1 a proposito della scelta del g.atomo, della g.molecola e del g.equivalente, al posto del grammo per indicare le quantità delle sostanze chimiche; sono cioè ragioni di maggiore semplicità di espressione e di calcolo.

Si definisce *molarità* di una soluzione il numero di moli ⁽¹⁾ di soluto contenute in un litro di soluzione. La molarità si simboleggia con la lettera *M*. Per esempio, una soluzione contenente 140 g di NaOH (P.M. 40,0) in due litri di soluzione avrà una molarità *M* data da:

$$M = \frac{140}{2,00 \cdot 40} = 1,75$$

Si dice allora che la soluzione è 1,75 molare (si scrive 1,75 *M*).

Una soluzione di Na₂CO₃ (P.M. 106) al 2,10% (*d* = 1,02) ha molarità:

$$M = \frac{21,0 \cdot 1,02}{106} = 0,20$$

Si dice che la soluzione è 0,20 molare o molar-quinta (si scrive 0,20 *M* o *M*/5).

⁽¹⁾ Se anziché di g.molecole si parla di g.formule, la *molarità* prende il nome di *formalità*.

In base alla definizione di molarità si può scrivere, indicando con M la molarità e con g i grammi di soluto di peso molecolare P.M. sciolti in un volume V di soluzione (in litri):

$$\frac{g}{\text{P.M.}} : V = M : 1$$

ovvero

$$V \cdot M = \frac{g}{\text{P.M.}} \quad (1)$$

Si calcoli, per esempio, la molarità di una soluzione di barite, sapendo che in 350 ml di essa sono disciolti 8,12 grammi di $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (P.M. 315,5).

Applicando la (1):

$$M = \frac{8,12}{315,5 \cdot 0,350} = 0,0735$$

Si noti che il prodotto $V \cdot M$ della (1) è uguale al numero di moli di soluto. Se questo è un gas, indicando con V_0 il suo volume a c.n., il numero di moli di esso è $V_0/22,4$ e quindi la (1) può trasformarsi in:

$$V \cdot M = \frac{V_0}{22,4} \quad (1')$$

Si definisce *normalità* di una soluzione il numero di g.equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione.

Il g.equivalente di un soluto è il numero di grammi del soluto che corrisponde al suo peso equivalente (P.E.).

Abbiamo già visto (Capitolo 2) che il P.E. di un elemento è stato definito come rapporto tra P.A. e valenza, ed è quindi tale che due elementi, combinandosi, reagiscono tra di loro con uno stesso numero di equivalenti. Analogamente, per i composti chimici si può definire un P.E. in modo che, quando due composti reagiscono tra di loro, reagiscono con lo stesso numero di equivalenti.

Evidentemente un composto, in genere, a seconda dei diversi tipi di reazione cui partecipa, può avere diversi P.E. Noi qui considereremo i P.E.

nelle reazioni di neutralizzazione, doppio scambio e spostamento, nonché nelle reazioni di ossido-riduzione.

Si definisce P.E. di un acido in una reazione di neutralizzazione, di spostamento ecc. il P.M. di questo diviso per la sua valenza.

Per valenza (o « basicità » « proticità ») di un acido si intende il numero di atomi di idrogeno dell'acido (1).

Per le anidridi il P.E. è uguale al rapporto tra il P.M. e la valenza dell'acido cui esse possono dar luogo.

Esempi:

acido	P.M.	Valenza	P.E.
HCl	36,46	1	36,46
CH ₃ COOH	60	1	60
H ₂ SO ₄	98,1	2	49
HOOC—COOH	90	2	45
H ₃ PO ₄	98,0	3	32,7
anidride			
SO ₃ (≡ H ₂ SO ₄)	80	2	40
Cl ₂ O ₅ (≡ 2 HClO ₃)	150,9	2 · 1	75,5

Si definisce P.E. di una base (idrossido) il P.M. di questa diviso per la sua valenza.

La valenza (o « acidità ») di una base corrisponde in genere al numero di ossidrili che essa contiene; essa quindi corrisponde alla valenza del metallo da cui è formata.

Per gli ossidi il P.E. è uguale al rapporto tra il P.M. e la valenza complessiva degli atomi del metallo contenuti nella molecola che coincide di norma con il numero degli ossidrili cui gli ossidi danno luogo quando si trasformano nei corrispondenti idrossidi.

(1) Si intendono solo gli atomi di idrogeno che in soluzione danno ioni idrogeno; per questo gli acidi monovalenti si chiamano anche monoprotici, quelli bivalenti biprotici ecc.; negli acidi inorganici, salvo rare eccezioni, tutti gli atomi di idrogeno sono ionizzabili; negli acidi organici carbossilici lo sono soltanto quelli appartenenti ai gruppi —COOH.

Esempi:

idrossido	P.M.	Valenza	P.E.
NaOH	40	1	40
Ba(OH) ₂	171,4	2	85,7
Al(OH) ₃	78	3	26
ossido			
CaO	56,1	2	28
Al ₂ O ₃	101,9	6	17

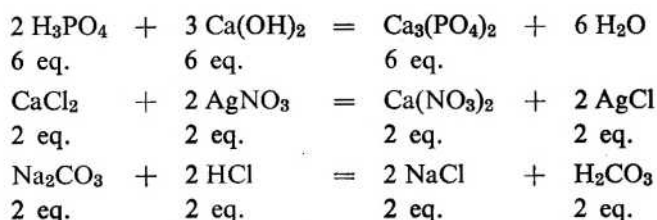
Si definisce P.E. di un sale il P.M. di questo diviso per la valenza complessiva degli atomi di metallo in esso contenuti.

Esempi:

sale	P.M.	Valenza	P.E.
KCl	74,6	1	74,6
ZnBr ₂	225,2	2	112,6
Na ₄ P ₂ O ₇	265,9	4	66,4
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,1	6	57

In base alle definizioni date per i P.E. degli acidi, delle basi e dei sali, si vede che, nelle citate reazioni di neutralizzazione, doppio scambio e spostamento, le varie sostanze vi partecipano con un ugual numero di equivalenti.

Esempi:



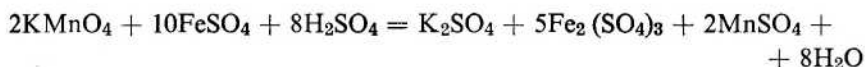
Occorre osservare, tuttavia, che in non tutte le reazioni dei tipi sopra citati, le sostanze partecipano con un ugual numero di equivalenti così

come questi sono stati definiti. Ciò avviene, per esempio, nelle reazioni di salificazione parziale:



In questa reazione 3 equivalenti di acido reagiscono con un solo equivalente di base. Ma se, per reazioni di questo tipo, definiamo P.E. dell'acido il suo P.M. diviso per il numero degli atomi di idrogeno che effettivamente partecipano alla reazione (in questo caso 1), ne consegue che, anche in questo caso, acido e base reagiscono con lo stesso numero di equivalenti. Naturalmente si tratta solo di questioni formali sulle quali non è il caso di insistere. In effetti il concetto di P.E., che nulla di sostanzialmente nuovo aggiunge alla chimica, è stato introdotto solamente per comodità di espressione e di calcolo. Lasciaremos quindi al buon senso di chi si serve del calcolo stechiometrico la scelta in ogni problema della via più comoda da seguire, utilizzando o meno, caso per caso, il concetto di P.E.

Per quanto riguarda le reazioni di ossido-riduzione, il P.E. di un composto è uguale al P.M. diviso il « numero di elettroni » che il composto formalmente dà o riceve nell'ossido-riduzione. Così ad esempio i P.E. del KMnO_4 (P.M. 158,3) e dell' FeSO_4 (P.M. 151,9) nella reazione:



sono:

$$\text{P.E.}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,3}{5} = 31,7 \quad \text{P.E.}_{\text{FeSO}_4} = \frac{151,9}{1} = 151,9$$

mentre i P.E. del P_4 (P.M. 124) e dell' HNO_3 (P.M. 63) nella reazione



sono:

$$\text{P.E.}_{\text{P}_4} = \frac{124}{4 \cdot 5} = 6,2 \quad \text{P.E.}_{\text{HNO}_3} = \frac{63}{3} = 21$$

Si noti che il P.E. dell' HNO_3 , che in questa reazione di ossidoriduzione è 1/3 del P.M., nelle reazioni di neutralizzazione è invece uguale al P.M.

In base alla definizione di normalità si può scrivere, indicando con N la normalità e con g i grammi di soluto di peso equivalente P.E., sciolti in un volume V di soluzione (in litri):

$$\frac{g}{\text{P.E.}} : V = N : 1$$

ovvero

$$V \cdot N = \frac{g}{\text{P.E.}} \quad (2)$$

Si calcoli, per esempio, la normalità di una soluzione che contiene disciolti, in 125 ml, 5,21 g di H_2SO_4 (P.M. 98,1).

Essendo l'acido solforico un acido bibasico, il suo P.E. sarà la metà del P.M. Applicando la (2) avremo quindi:

$$N = \frac{5,21 \cdot 2}{98,1 \cdot 0,125} = 0,85$$

Si dice che la soluzione è 0,85 normale e si scrive 0,85 N .

Se si vuole calcolare invece la normalità di una soluzione allo 0,10% di KMnO_4 (P.M. 158,3) in una reazione di ossido-riduzione in ambiente acido, avremo:

$$N = \frac{0,10 \cdot 10}{\frac{158,3}{5}} = 0,032$$

Se si usasse questa soluzione per una reazione di ossido-riduzione in ambiente alcalino (dove il KMnO_4 si riduce a MnO_2) avremmo:

$$N = \frac{0,10 \cdot 10}{\frac{158,3}{3}} = 0,019$$

Si noti che il prodotto $V \cdot N$ della (2) è uguale al numero di g.equivalenti di soluto. Se questo è un gas, indicando con V_0 il suo volume a c.n. e con n il numero di g.equivalenti contenuti in una mole, il numero di g.equiva-

lenti di esso è $n V_0/22,4$ e quindi la (2) può trasformarsi in:

$$V \cdot N = \frac{n V_0}{22,4} \quad (2')$$

Naturalmente la normalità e la molarità, in base alla loro definizione, sono in rapporto semplice e, precisamente, il rapporto tra la normalità e la molarità di una stessa soluzione è dato dal rapporto tra il P.M. e il P.E.:

$$\frac{N}{M} = \frac{\text{P.M.}}{\text{P.E.}} \quad (3)$$

Si calcoli, per esempio, la molarità e la normalità di una soluzione di Na_2CO_3 al 15,2% ($d = 1,16$).

Siccome un litro di soluzione pesa $g\ 1,16 \cdot 10^3$ esso conterrà un numero di grammi di Na_2CO_3 (P.M. 106) uguale a

$$1,16 \cdot 10^3 \cdot 0,152 = 1,76 \cdot 10^2$$

e quindi la molarità M è:

$$M = \frac{1,76 \cdot 10^2}{106} = 1,66$$

La normalità N , essendo il P.E. dell' Na_2CO_3 metà del P.M., è evidentemente il doppio della molarità:

$$N = 2 M = 3,32$$

ANALISI VOLUMETRICA

L'analisi volumetrica investe uno dei più importanti capitoli dell'analisi chimica quantitativa. Il suo scopo è quello di determinare la quantità incognita di una sostanza da analizzare facendola reagire con una soluzione a concentrazione nota (soluzione «titolata» o «a titolo noto») di un'altra sostanza. Misurando con precisione il volume della soluzione che ha reagito, è possibile, con semplici calcoli, risalire alla quantità della sostanza da analizzare.

Perchè sia possibile analizzare una sostanza occorre pertanto disporre di un'altra sostanza capace di reagire quantitativamente (cioè con resa del 100%) con essa e occorre anche disporre di un metodo per determinare il cosiddetto punto di equivalenza, cioè il punto esatto in cui ha termine la reazione.

Spesso l'analisi si esegue facendo gocciolare da un tubo graduato (buretta) la soluzione a titolo noto in una soluzione della sostanza da analizzare; in presenza di un « indicatore » (si veda in proposito un testo di chimica analitica) che segnala, per esempio con un cambiamento di colore, il punto di equivalenza. Questa operazione si chiama « titolazione ».

La concentrazione della soluzione impiegata nella titolazione si esprime generalmente con la normalità o, più di rado, con la molarità.

Per calcolare la quantità della sostanza analizzata, conoscendone il P.E., basta ricordare che il numero di g.equivalenti della sostanza analizzata deve essere uguale al numero di g.equivalenti della sostanza contenuta nella soluzione titolata. Questo numero di g.equivalenti è dato dal prodotto del volume in litri di soluzione impiegato per la sua normalità. Esprimendo il volume in litri e il peso incognito della sostanza da analizzare in grammi potremo scrivere:

$$V \cdot N = \frac{g}{\text{P.E.}}$$

Siccome, generalmente, si opera su quantità di sostanza inferiori al grammo e con volumi di soluzione titolata dell'ordine di poche decine di ml, si preferisce esprimere il volume in ml e il peso in mg, per cui avremo:

$$ml \cdot N = \frac{mg}{\text{P.E.}} \quad (4)$$

dove naturalmente il prodotto $ml \cdot N$ indica il numero di m.equivalenti di soluto.

La (4) è la formula fondamentale usata nei calcoli dell'analisi volumetrica. Si calcoli, per esempio, quanti mg di acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) sono contenuti in un campione che richiede per la neutralizzazione 22,7 ml di una soluzione 0,100 N di NaOH.

Il P.M. dell'acido ossalico è 90. Il P.E. è quindi 45. Dalla (4) si ricava immediatamente il peso dell'acido ossalico:

$$22,7 \cdot 0,100 \cdot 45 = 102 \text{ mg}$$

Con l'analisi volumetrica è anche possibile, sempre mediante la (4), determinare il P.E. di una sostanza titolandone una quantità esattamente pesata. Si calcoli, per esempio, il P.E. dell'acido malonico sapendo che 127,2 mg di esso vengono neutralizzati da 20,2 ml di $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 0,121 \text{ N}$.

Dalla (4) si ricava:

$$\text{P.E.} = \frac{127,2}{20,2 \cdot 0,121} = 52$$

Le soluzioni titolate per l'analisi volumetrica si preparano pesando con esattezza una certa quantità di sostanza e sciogliendola nel solvente in modo da ottenere un volume di soluzione misurabile con precisione. Oppure, quando si tratta di sostanze che è difficile pesare con esattezza, perchè igroscopiche, o che non è possibile avere allo stato di grande purezza, si prepara una soluzione a concentrazione più o meno vicina a quella desiderata, e se ne determina il titolo esatto mediante titolazione, o con una sostanza pura esattamente pesata, o con un'altra soluzione a titolo noto. Quando la determinazione del titolo si fa con un'altra soluzione a titolo noto, ricordando che, al punto di equivalenza, il numero di g.equivalenti di una soluzione deve essere uguale al numero di g.equivalenti dell'altra, la normalità desiderata si può ricavare dalla uguaglianza:

$$V' \cdot N' = V \cdot N \quad (5)$$

dove V e V' sono i volumi delle due soluzioni che si sono impiegati per giungere al punto di equivalenza e N ed N' sono le relative normalità. Si calcoli, per esempio, la normalità di una soluzione di Ba(OH)_2 sapendo che 35,0 ml di essa sono esattamente neutralizzati da 43,4 ml di una soluzione 0,16 N di HCl .

Applicando la (5) si ha immediatamente:

$$N = \frac{0,160 \cdot 43,4}{35,0} = 0,198$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quanti grammi di H_3BO_3 sono sciolti in 2,74 litri di una soluzione di questo acido al 4,75% ($d = 1,015$). Calcolare inoltre la molarità della soluzione.

Per i grammi si avrà

$$2,74 \cdot 10^3 \cdot 1,015 \cdot 0,0475 = 132$$

e per la molarità, essendo il P.M. dell' H_3BO_3 uguale a 61,84

$$M = \frac{132}{2,74 \cdot 61,84} = 0,78$$

2. Calcolare la normalità e il numero di g.equivalenti contenuti in 78 ml di una soluzione al 59,2% di H_2SO_4 ($d = 1,49$).

Ricordando che il P.E. dell' H_2SO_4 è metà del suo P.M. (98), possiamo scrivere, per la (4)

$$N = \frac{1}{V} \cdot \frac{g}{\text{P.E.}} = \frac{78 \cdot 1,49 \cdot 0,592}{0,078 \cdot 49} = 18$$

e il numero di g.equivalenti sarà

$$18 \cdot 0,078 = 1,4$$

3. Calcolare la molarità e la normalità di una soluzione acquosa di ammoniaca che contiene disciolti 11,85 litri di NH_3 gassosa (misurati a 87°C e 740 mm di Hg) in 800 ml di soluzione.

Essendo l'ammoniaca una base monovalente, la normalità della soluzione è uguale alla molarità. Applicando quindi la (1') avremo

$$V \cdot M = \frac{V_0}{22,4}$$

Essendo

$$V = 0,800 \quad \text{e} \quad V_0 = 11,85 \cdot \frac{273}{360} \cdot \frac{740}{760}$$

avremo

$$M = N = \frac{11,85 \cdot 273 \cdot 740}{22,4 \cdot 0,800 \cdot 360 \cdot 760} = 0,488$$

Si osservi che per calcolare M ed N non è stato necessario conoscere nè il P.M. nè il peso dell' NH_3 .

4. Si calcoli la normalità e la molarità di una soluzione di H_2SO_4 sapendo che per neutralizzare 1,742 grammi di Na_2CO_3 occorrono 27,4 ml della soluzione.

La normalità si può ricavare dalla (4) mettendo come P.E. la metà del P.M. dell' Na_2CO_3 (106)

$$N = \frac{1742}{27,4 \cdot 53} = 1,20$$

La molarità è metà della normalità. Quindi $M = 0,60$.

5. Calcolare la normalità di una soluzione di AgNO_3 sapendo che, per precipitare l'argento contenuto in 40,0 ml di essa, occorrono 37,2 ml di una soluzione $N/10$ di NaCl . Calcolare inoltre quanti mg di AgCl precipitano nella reazione.

Per calcolare la normalità basta applicare la (5)

$$N = \frac{37,2 \cdot 0,10}{40,0} = 0,093$$

Per calcolare i mg di AgCl (P.M. 143,3) tenendo presente che il numero di g.equivalenti di AgCl deve essere uguale al numero di g.equivalenti di NaCl e di AgNO_3 impiegati, potremo scrivere

$$\frac{\text{mg}}{143,3} = 37,2 \cdot 0,10$$

Ne risulta che la quantità di AgCl precipitato è

$$37,2 \cdot 0,10 \cdot 143,3 = 533 \text{ mg}$$

6. Calcolare quanti litri di cloro gassoso, raccolto su acqua a 25°C e 771 mm di Hg, si possono teoricamente ottenere per elettrolisi di 450 ml di una soluzione 0,250 molare di CaCl_2 .

(La tensione di vapore dell'acqua, a 25°C , è 24 mm di Hg).

Dato che da una mole di CaCl_2 si ottiene una mole di Cl_2 , avremo

$$0,450 \cdot 0,250 = \frac{V_0}{22,4}$$

da cui

$$V_0 = 0,450 \cdot 0,250 \cdot 22,4$$

Il volume alle condizioni richieste sarà

$$V_{\text{Cl}_2} = 0,450 \cdot 0,25 \cdot 22,4 \cdot \frac{298}{273} \cdot \frac{760}{771 - 24} = 2,80$$

7. Un acido organico tribasico contiene il 37,5% di C, il 4,2% di H e il 58,3% di O. Calcolarne la formula sapendo che, per neutralizzarne 182,1 mg, occorrono 28,4 ml di NaOH 0,100 M.

Dai dati della seconda parte dell'esercizio possiamo ricavare il P.E. dell'acido

$$\text{P.E.} = \frac{182,1}{28,4 \cdot 0,100} = 64$$

Essendo l'acido tribasico, il P.M. sarà il triplo del P.E.

$$\text{P.M.} = 3 \cdot 64 = 192$$

Conoscendo il P.M. e la composizione percentuale dell'acido potremo facilmente ricavare la formula $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

$$x = \frac{192 \cdot 37,5}{12 \cdot 100} = 6$$

$$y = \frac{192 \cdot 4,2}{1 \cdot 100} = 8$$

$$z = \frac{192 \cdot 58,3}{16 \cdot 100} = 7$$

La formula è quindi $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

8. Calcolare la normalità di una soluzione ottenuta mescolando 360 ml di una soluzione 2,50 N di HCl (P.M. 36,46) con 100 ml di una soluzione al 6,15% di HCl ($d = 1,03$).

Per la soluzione del problema occorre esprimere alla stessa maniera le due concentrazioni. Calcoliamo quindi la normalità della seconda soluzione. Essa sarà

$$N'' = \frac{1,03 \cdot 10^3 \cdot 0,0615}{36,46} = 1,74$$

Evidentemente il numero di g.equivalenti di HCl prima e dopo il mescolamento sarà uguale. Se chiamiamo X la normalità della soluzione dopo il mescolamento, questa eguaglianza potrà così esprimersi, considerando in prima approssimazione i volumi additivi:

$$360 \cdot 2,50 + 100 \cdot 1,74 = (360 + 100) \cdot X$$

da cui si ricava

$$X = 2,33.$$

9. Calcolare la composizione percentuale di una miscela di Ba(OH)_2 e Ca(OH)_2 sapendo che 200 mg di detta miscela vengono neutralizzati da 40,0 ml di una soluzione N/10 di HCl.

Chiamando con x i mg di Ba(OH)_2 (P.M. 171,4) e $200 - x$ i mg di Ca(OH)_2 (P.M. 74), sapendo che alla neutralità il numero di g.equivalenti di base e di acido sono eguali, avremo

$$\frac{\frac{x}{171,4}}{2} + \frac{\frac{200 - x}{74}}{2} = 40,0 \cdot 0,100$$

che risolto dà

$$x = 91 \text{ mg.}$$

Quindi

$$\text{Ba(OH)}_2 = \frac{91 \cdot 100}{200} = 45\% \quad \text{Ca(OH)}_2 = 55\%$$

10. Calcolare quanti ml di Cl_2 a c.n. si possono teoricamente ottenere da 25,0 ml di una soluzione contenente 15,2 g/l di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ per reazione con HCl. Calcolare inoltre la normalità della soluzione.

La reazione è



Essendo il numero di moli di cloro ottenuto uguale al triplo delle moli di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (P.M. 294), avremo

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{3 \cdot 15,2 \cdot 25,0 \cdot 22,4}{294} = 86,9 \text{ ml}$$

e per la normalità

$$N = \frac{\frac{15,2}{294}}{\frac{6}{1000}} = 0,31$$

11. Calcolare quanti mg di BaSO_4 si ottengono mescolando 30,0 ml di Ba(OH)_2 0,180 N con 1,50 ml di H_2SO_4 al 18,1% ($d = 1,125$).

L' H_2SO_4 ed il Ba(OH)_2 reagiscono in quantità equimolecolari. Occorre calcolare quale delle due sostanze è in difetto e da questa calcolare quanto BaSO_4 si ottiene.

Le m.moli di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e di H_2SO_4 sono

$$n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 30,0 \cdot \frac{0,180}{2} = 2,70 \quad n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1,50 \cdot 1,125 \cdot 0,181 \cdot 1000}{98} = 3,12$$

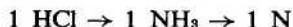
Il fattore limitante essendo il $\text{Ba}(\text{OH})_2$, avremo che i mg x di BaSO_4 (P.M. 233,4) sono

$$x = 2,70 \cdot 233,4 = 630$$

12. Il metodo di Kjeldahl per la determinazione dell'azoto nelle proteine e in molte altre sostanze organiche è basato sulla « mineralizzazione » della sostanza con acido solforico conc. in modo da trasformarne tutto l'azoto in solfato d'ammonio. Quindi si alcalinizza, si distilla l'ammoniaca e la si titola con HCl.

Calcolare la percentuale di azoto in un campione di albumina sapendo che l'ammoniaca ottenuta con il metodo di Kjeldahl da mg 12,7 di questa proteina ha richiesto per la neutralizzazione 14,4 ml di HCl N/100.

Data l'equivalenza



i mg di azoto (P.A. 14) corrispondenti all'acido impiegato sono

$$\text{mg}_N = 14,4 \cdot 0,0100 \cdot 14$$

e quindi la percentuale x di azoto nell'albumina è

$$x = \frac{\text{mg}_N}{12,7} \cdot 100 = \frac{14,4 \cdot 0,0100 \cdot 14 \cdot 100}{12,7} = 15,9$$

13. L'acido citrico è un acido tribasico dalla formula $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Una soluzione di acido citrico contenente anche acido solforico ha richiesto per la neutralizzazione 32,4 ml di NaOH 0,122 N. Dopo la neutralizzazione, per aggiunta di un eccesso di BaCl_2 si sono ottenuti 182 mg di BaSO_4 . Calcolare quanti mg di acido citrico e quanti di acido solforico erano contenuti nella soluzione.

Il numero di m.equivalenti di H_2SO_4 è uguale al numero di m.equivalenti di BaSO_4 (P.M. 233,4) ed è quindi

$$2 \cdot \frac{182}{233,4} = 1,56$$

Il numero totale di m.equivalenti di acido è indicato dall'NaOH impiegata ed è

$$32,4 \cdot 0,122 = 3,95$$

Sottraendo da questi i m.equivalenti di H_2SO_4 abbiamo i m.equivalenti di acido citrico

$$3,95 - 1,56 = 2,39$$

e quindi avremo, per l' H_2SO_4 (P.M. 98) e per l'acido citrico (P.M. 192)

$$mg_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,56 \cdot \frac{98}{2} = 76,4 \quad mg_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 2,39 \cdot \frac{192}{3} = 153$$

14. 200 mg di una miscela di KI ed MgI_2 sono stati ossidati quantitativamente a I_2 . Questo ha richiesto per la titolazione 13,45 ml di una soluzione 0,100 N di tiosolfato. Calcolare la percentuale di MgI_2 nella miscela.

Chiamiamo con x i mg di KI e con y i mg di MgI_2 . Il numero di m.equivalenti di KI (P.M. 166,0) e di MgI_2 (P.M. 278,1) sono

$$n_{\text{KI}} = \frac{x}{166,0} \quad n_{\text{MgI}_2} = \frac{y}{\frac{278,1}{2}} = \frac{2y}{278,1}$$

Il numero totale di m.equivalenti è uguale al numero di m.equivalenti di tiosolfato

$$\frac{x}{166,0} + \frac{2y}{278,1} = 13,45 \cdot 0,100$$

tenendo presente che

$$x + y = 200$$

e risolvendo il sistema si ottiene

$$x = 80 \quad y = 120$$

e quindi

$$\text{MgI}_2\% = \frac{120}{200} \cdot 100 = 60$$

ESERCIZI

1. Calcolare quanti ml di HCl al 36,2% ($d = 1,18$) occorrono per preparare due litri di una soluzione 0,0100 N di acido.
2. Calcolare quanti grammi di acido citrico (acido organico tribasico, di formula $C_6H_8O_7$) occorrono per preparare 2,00 litri di una soluzione 0,100 N.
3. Calcolare quanti grammi di $K_2Cr_2O_7$ occorrono per preparare un litro di soluzione 0,50 N di questo sale quando funge da ossidante in ambiente acido.
4. Calcolare la normalità di una soluzione ottenuta sciogliendo g 12,0 di $Na_2S_2O_3$ in acqua e portando a 500 ml.
5. Una soluzione satura di $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ contiene, a 20 °C, il 30,9% di sale idrato. Calcolare la molarità e la normalità della soluzione sapendo che essa ha densità 1,28.
6. Calcolare la normalità di una soluzione di KOH al 13,14% ($d = 1,12$).
7. Calcolare quanti ml di H_2SO_4 al 19,6% ($d = 1,14$) occorrono per neutralizzare 490 mg di KOH.
8. Calcolare la normalità di una soluzione ($d = 1,038$) ottenuta sciogliendo in 252 g di acqua 33,0 g di acido ossalico cristallizzato ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$).
9. Calcolare la composizione percentuale di una miscela di NaOH ed NaCl sapendo che 75 mg di essa richiedono per la neutralizzazione 2,01 ml di $H_2SO_4 \cdot 0,100 M$.
10. Calcolare quanto Fe_2O_3 si ottiene trattando un eccesso di una soluzione di $FeCl_3$ con 72,4 ml di NaOH 1,2 normale e calcinando il precipitato di $Fe(OH)_3$ così ottenuto.
11. Calcolare la normalità di una soluzione di KOH sapendo che 50 ml di essa vengono neutralizzati da 49,5 ml di una soluzione 0,098 N di H_2SO_4 .
12. L'acidità del succo gastrico è dovuta per la massima parte alla presenza di HCl libero. Questo può essere titolato con NaOH in presenza di un indicatore che viri a pH 3. 12,4 ml di un campione di succo gastrico hanno richiesto per la titolazione dell'HCl libero 3,7 ml di NaOH 0,10 N. Calcolare quanti grammi di HCl erano contenuti in 100 ml di quel succo gastrico.
13. 32,2 mg di fibrinogeno vengono mineralizzati in modo da trasformare tutto lo zolfo in esso contenuto in H_2SO_4 . Questo ha richiesto per la precipitazione completa come $BaSO_4$ 0,63 ml di $Ba(OH)_2$ 0,0200 M. Calcolare la percentuale di zolfo nel fibrinogeno.

14. Calcolare quanti grammi di zolfo si ottengono trattando 250 ml di una soluzione acida 0,100 *M* di H_2S con 200 ml di una soluzione allo 1,02% in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in acqua. La reazione è



15. Dire se mescolando 20,0 ml di H_2SO_4 2,12 *M* con 42,5 ml di NaOH 1,30 *M* si ottiene una soluzione acida o basica, e calcolarne la normalità.

16. A 50,0 ml di una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in acqua si aggiunge un ugual volume di una soluzione all'8,41% ($d = 1,055$) di H_2SO_4 . L'eccesso di acido richiede per la neutralizzazione 62,5 ml di NaOH 1,02 *N*. Calcolare la normalità della soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

17. Calcolare quanti ml di HCl al 37% ($d = 1,19$) e quanta acqua occorre mescolare per aver un litro di una soluzione 6,03 *N* di questo acido.

18. Calcolare quanti grammi di BaSO_4 si formano trattando del BaCl_2 in eccesso con 48,8 ml di H_2SO_4 1,25 *N*.

19. Calcolare la normalità di una soluzione ottenuta mescolando un litro di una soluzione di ammoniaca al 35% in peso ($d = 0,882$) con un litro di acqua.

20. Calcolare la normalità di una soluzione ottenuta sciogliendo g 1,12 di NaOH contenenti il 9% di impurezze neutre in 250 ml d'acqua.

21. Calcolare il P.E. di un acido organico sapendo che per neutralizzarne 175 mg occorrono 14,3 ml di KOH *N*/10.

22. 1,50 litri di una soluzione 0,200 *N* di NaOH vengono lasciati all'aria per alcuni giorni. Dopo questo periodo di tempo la normalità è scesa a 0,192. Calcolare quanti ml di CO_2 (misurati a c.n.) sono stati assorbiti dalla soluzione (Si consideri, agli effetti della neutralizzazione, il P.E. dell'anidride carbonica eguale al P.M.).

23. Calcolare quanto Cu si può ottenere facendo l'elettrolisi di 20,4 ml di una soluzione di CuSO_4 0,0800 *N*.

24. Calcolare la percentuale di SO_3 libera in un campione di oleum sapendo che 130 mg di questo hanno richiesto per la neutralizzazione 13,57 ml di NaOH 0,20 *N*.

25. Una soluzione ottenuta sciogliendo g 13,80 di Na_2CO_3 in 186,2 g di acqua ha densità 1,07. Calcolarne la percentuale in peso, la normalità e la molarità.

26. Calcolare quanti grammi di P_2O_5 occorre sciogliere in acqua per ottenere 3,2 litri di una soluzione 2,00 *N* di H_3PO_4 .

27. Calcolare quanti litri di O_2 raccolto su acqua a $22^\circ C$ e 752 mm di Hg si ottengono per decomposizione di 325 ml di una soluzione di acqua ossigenata 4,20 M (la tensione di vapore dell'acqua a $22^\circ C$ è 20 mm di Hg).

28. Un acido organico bibasico contiene il 57,8% di C, il 3,6% di H e il 38,6% di O. Calcolarne la formula sapendo che per neutralizzarne 214 mg occorrono 25,5 ml di NaOH 0,101 N .

29. Grammi 0,163 di diiodiotirosina hanno dato per completa mineralizzazione una quantità di I_2 che ha richiesto per la titolazione 9,18 ml di $Na_2S_2O_3$ 0,082 M . Calcolare la percentuale di iodio nella diiodiotirosina ed il P.M. di questa sapendo che la sua molecola contiene due atomi di iodio.

30. 352 mg di un campione di $K_2Cr_2O_7$ impuro per K_2CrO_4 hanno richiesto per la completa riduzione del cromo a Cr^{+++} 71,6 ml di SO_2 , misurati a c.n. Grammi 1,00 dello stesso campione sono stati sciolti in acqua e portati a 250 ml. Calcolare la normalità della soluzione così ottenuta e la percentuale dei due sali della miscela.

31. 25 ml di una soluzione contenente $Ba(OH)_2$ e $BaCl_2$ vengono neutralizzati con 5,0 ml di HCl 0,50 N . Per successivo trattamento con H_2SO_4 precipitano 525 mg di $BaSO_4$. Calcolare la molarità della soluzione di partenza rispetto al $Ba(OH)_2$ ed al $BaCl_2$.

32. Una soluzione acquosa di $CuCl_2$ e $PbCl_2$ viene trattata con un eccesso di H_2S ; il precipitato di CuS così ottenuto pesa 150 mg. La soluzione filtrata, dopo eliminazione dell'eccesso di H_2S , richiede per la neutralizzazione 16,3 ml di KOH 0,100 N . Calcolare quanti mg di $CuCl_2$ e quanti di $PbCl_2$ erano contenuti nella soluzione.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 1,71.

2. 12,8.

3. 24,5.

4. 0,152.

5. $M = 1,62$; $N = 3,24$.

6. 2,62.

7. 1,92.

8. 1,91.
9. $\text{NaOH} = 21,4\%$; $\text{NaCl} = 78,6\%$.
10. g 2,3.
11. 0,097.
12. 0,109.
13. 1,25.
14. 0,657.
15. Soluzione acida 0,47 *N*.
16. 0,27.
17. 500 ml di HCl al 37% e 500 ml di acqua.
18. 7,1.
19. 9,1.
20. 0,102.
21. 122.
22. 269.
23. mg 51,9.
24. 10.
25. 6,9%; $N = 1,392$; $M = 0,696$.
26. 151,5.
27. 17,2.
28. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.
29. $I = 58,6\%$; P.M. 433.
30. $N = 0,073$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 54,5\%$; $\text{K}_2\text{CrO}_4 = 45,5\%$.
31. $\text{Ba}(\text{OH})_2 : M = 0,05$; $\text{BaCl}_2 : M = 0,04$.
32. $\text{CuCl}_2 = 42 \text{ mg}$; $\text{PbCl}_2 = 139 \text{ mg}$.

TERMOCHIMICA

Quasi tutte le reazioni chimiche avvengono con un effetto termico positivo o negativo, cioè con emissione o assorbimento di calore. Le prime si chiamano esotermiche, le seconde endotermiche.

La quantità di calore che entra in giuoco in una reazione chimica si chiama « tonalità termica » o « calore di reazione » della reazione. Essa si suole indicare, accanto alla reazione alla quale si riferisce, con il numero di piccole calorie (cal) o di grandi calorie (kcal)⁽¹⁾ che ad essa competono, preceduto dal segno + o —, a seconda che si tratti di una reazione esotermica o endotermica (nel senso da sinistra verso destra).

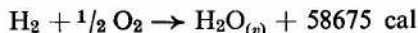
Scrivendo, per esempio:



si intende dire che, per reazione di 1 g.atomo di carbonio con 1 mole di O_2 , si forma 1 mole di CO_2 e si svolgono 94400 cal.

La tonalità termica di una reazione di formazione di un composto a partire dagli elementi si chiama « calore di formazione » del composto. Essa si riferisce sempre a 1 mole di composto.

Per esempio, nella reazione:



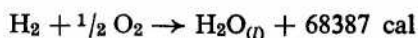
le 58675 calorie che si formano nella reazione sono il calore di formazione dell'acqua allo stato di vapore.

(1) Una grande caloria è uguale a 1000 piccole calorie.

Quando si scrive una reazione chimica indicandone la tonalità termica occorre specificare le condizioni di temperatura e di pressione alle quali la reazione avviene. Qui nel testo, tranne specificazione contraria, i valori dati e richiesti si riferiscono alle condizioni standard. Inoltre occorre specificare, in caso di dubbio, in quale stato di aggregazione si trovano le sostanze che partecipano alla reazione, se cioè sono allo stato gassoso (*g*), o di vapore (*v*), o liquido (*l*), o solido (*s*), e in questo caso anche la forma cristallina.

Questo perchè, come è noto, i passaggi da uno stato di aggregazione a un altro comportano sempre un effetto termico di cui bisogna tener conto nel calcolo delle tonalità termiche delle reazioni.

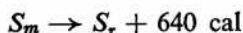
Se, per esempio, misuriamo il calore di formazione dell'acqua liquida, vediamo che questo è maggiore del calore di formazione dell'acqua allo stato di vapore, perchè l'acqua, condensandosi, cede del calore. Precisamente si ha:



La differenza fra 68387 e 58675 cal (calore di formazione dell'acqua allo stato di vapore) coincide, naturalmente, con il calore latente di evaporazione dell'acqua, cioè con il calore necessario per l'evaporazione di 1 mole di acqua (9712 cal).

Analoghe considerazioni bisogna fare per i solidi che esistono in diverse forme cristalline.

Un altro esempio è dato dal calore di combustione dello zolfo rombico che è 71080 cal, mentre quello dello zolfo monoclinico è 71720 cal. La differenza (640 cal) è il calore di trasformazione dello zolfo monoclinico in zolfo rombico:

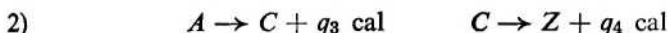
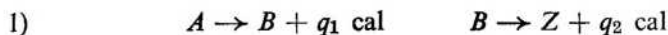


Legge fondamentale della termochimica è la *legge di Hess* che dice che *il calore ceduto o assorbito nel passaggio da un sistema chimico a un altro è indipendente dagli stadi intermedi attraverso cui passa il sistema* ⁽¹⁾.

Immaginiamo, per esempio, che partendo da un sistema *A* si possa giungere a un sistema *Z* attraverso 2 vie (per es., *B* e *C*).

⁽¹⁾ La legge è valida se durante la reazione il sistema può compiere solo lavoro *P*, *V* e la pressione è costante. Non vale invece, ad esempio, quando si compie lavoro elettrico (pile).

Possiamo scrivere:



Per la legge di Hess deve essere:

$$q_1 + q_2 = q_3 + q_4$$

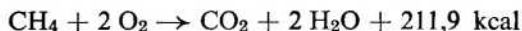
La legge di Hess trova utile applicazione nella determinazione della tonalità termica di quelle reazioni che è difficile far avvenire quantitativamente senza reazioni secondarie, o che, addirittura, è impossibile o difficile realizzare.

Si voglia, per esempio, calcolare il calore di formazione del metano dagli elementi conoscendo il calore di combustione di questi e il calore di combustione del metano.

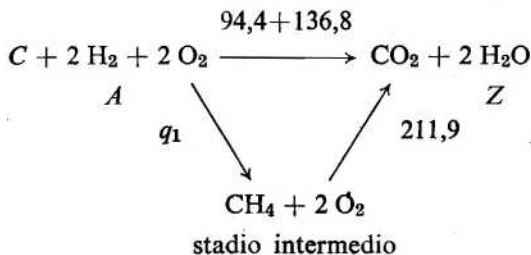
Si vuole cioè ricavare il valore q_1 della reazione:



sapendo che:



Possiamo considerare come stadio iniziale (A) gli elementi carbonio e idrogeno e come stato finale (Z) l'anidride carbonica e l'acqua. Per giungere dallo stato iniziale a quello finale si può, o effettuare direttamente la combustione degli elementi, o, da questi passare al metano e quindi effettuare la combustione di questo. Schematizzando quanto detto possiamo scrivere:



Per la legge di Hess si ha che

$$94,4 + 136,8 = q_1 + 211,9$$

da cui

$$q_1 = 231,2 - 211,9 = 19,3 \text{ kcal}$$

CALORE DI COMBUSTIONE E POTERE CALORIFICO

Di particolare interesse industriale è la conoscenza della tonalità termica delle reazioni di combustione, cioè di quelle reazioni che avvengono tra un elemento o un composto (combustibile) e l'ossigeno (comburente). Le reazioni di combustione sono quasi sempre esotermiche.

Quando ci si riferisce alla combustione di una mole (o di un g.atomo) di combustibile, il calore che entra in giuoco si chiama *calore di combustione*. Spesso, però, nell'uso pratico, ci si riferisce, per i combustibili solidi e liquidi, al grammo (o al kg) e, per quelli gassosi, al litro (o al m³) di combustibile. Si parla allora, anzichè di calore di combustione, di *potere calorifico*. Si calcoli, per esempio, il potere calorifico, in kcal/kg, del carbonio sapendo che:



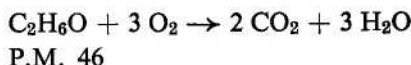
94,4 rappresenta il numero di grandi calorie che si svolgono nella combustione di 1 g.atomo di C, cioè 12 g di C. Il potere calorifico in kcal/kg, evidentemente uguale al potere calorifico in cal/g, sarà quindi:

$$\frac{94,4 \cdot 1000}{12} = 787 \text{ kcal/kg}$$

Quando in una combustione si forma dell'acqua bisogna distinguere il potere calorifico superiore (Q_s) che è il potere calorifico che si ha quando ci si riferisce all'acqua allo stato liquido, dal potere calorifico inferiore (Q_i) che è il potere calorifico che si ha quando ci si riferisce all'acqua allo stato di vapore.

Si calcoli, per esempio, il potere calorifico inferiore dell'alcool etilico sapendo che il suo potere calorifico superiore è 6900 cal/g e che il calore latente di evaporazione dell'acqua è 9712 cal/mole.

L'equazione di combustione dell'alcool etilico è:



Una mole di alcool etilico fornisce nella combustione 3 moli di acqua. Una mole di acqua, che corrisponde quindi a 46/3 grammi di alcool, condensandosi, cede 9712 cal.

Ad un grammo di alcool corrisponderà quindi un calore di condensazione x dell'acqua da esso ottenuta per combustione, dato dalla proporzione:

$$\frac{46}{3} : 9712 = 1 : x$$

da cui

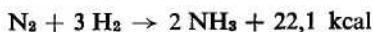
$$x = \frac{9712 \cdot 3}{46} = 633 \text{ cal}$$

Sottraendo questo calore al Q_s , si ottiene il potere calorifico inferiore Q_i :

$$Q_i = 6900 - 633 = 6267 \text{ cal/g}$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare quante calorie occorrono per la completa dissociazione di 100 g di NH_3 negli elementi, sapendo che



Naturalmente se il calore di formazione dell' NH_3 a partire dagli elementi è, per 2 moli, 22,1 kcal, la reazione inversa avverrà con assorbimento di 22,1 kcal.

Due moli di NH_3 (P.M. 17) pesano 34,0 g. Potremo quindi scrivere

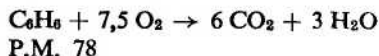
$$34,0 : 22,1 = 100 : x$$

da cui

$$x = \frac{22,1 \cdot 100}{34} = 65,0 \text{ kcal}$$

2. Calcolare il calore latente di evaporazione dell'acqua (in kcal/mole) sapendo che il potere calorifico superiore del benzene è 10,0 kcal/g e il potere calorifico inferiore è 9,6 kcal/g.

La reazione di combustione del benzene è



La differenza tra il Q_s e il Q_i del benzene è dovuta al calore di condensazione della quantità di acqua ottenuta dalla combustione di 1 g di benzene, quantità che, in moli è

$$\frac{1}{78} \cdot 3$$

Per calcolare quindi il calore latente di evaporazione dell'acqua (x), cioè il calore assorbito nell'evaporazione 1 mole di acqua, basterà scrivere la proporzione

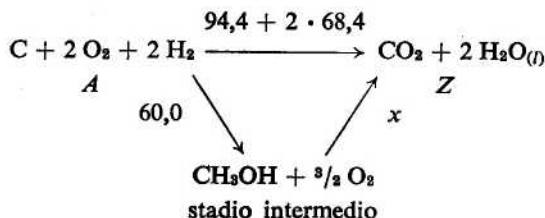
$$\frac{3}{78} : (Q_s - Q_i) = 1 : x$$

da cui

$$x = \frac{(Q_s - Q_i) 78}{3} = \frac{0,4 \cdot 78}{3} \cong 10 \text{ kcal}$$

3. Calcolare il calore superiore di combustione del metanolo sapendo che il suo calore di formazione dagli elementi è 60,0 kcal, che il calore di formazione dell'acqua liquida è 68,4 kcal e che il calore di formazione dell'anidride carbonica è 94,4 kcal.

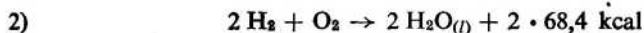
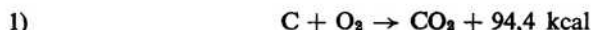
Possiamo costruire il seguente schema



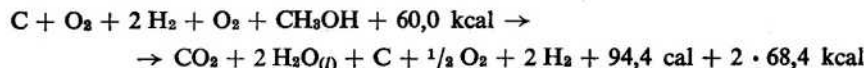
Da cui si vede che il calore di combustione del metanolo (x) è

$$x = 94,4 + 136,8 - 60,0 = 171,2 \text{ kcal}$$

Allo stesso risultato si sarebbe giunti qualora avessimo scritto le seguenti reazioni



Sommando la 1) con la 2) e sottraendo la 3) avremmo avuto



e, semplificando



4. Calcolare la quantità di calore che si ottiene nella combustione di $0,320 \text{ m}^3$ di CH_4 a c.n., sapendo che il calore di combustione del metano è di $211,9 \text{ kcal/mole}$. $0,320 \text{ m}^3$ di CH_4 a c.n. contengono un numero di moli di questo gas dato da

$$\frac{320}{22,4}$$

Quindi, la quantità di calore che si ottiene nella combustione di $0,320 \text{ m}^3$ di CH_4 è

$$\frac{320}{22,4} 211,9 = 3,03 \cdot 10^3 \text{ kcal}$$

5. Calcolare il potere calorifico (in kcal/m^3 a c.n.) di un miscuglio gassoso contenente il 45,0% in volume di H_2 , il 45,0% di CH_4 e il 10,0% di CO sapendo che il calore di combustione dell' H_2 è $68,4 \text{ kcal}$, quello del CH_4 è $211,9 \text{ kcal}$ e quello del CO è $68,0 \text{ kcal}$.

In 1000 litri di miscela a c.n. il numero delle moli di H_2 , CH_4 e CO è

$$n_{\text{H}_2} = \frac{450}{22,4} \quad n_{\text{CH}_4} = \frac{450}{22,4} \quad n_{\text{CO}} = \frac{100}{22,4}$$

E quindi la quantità di calore Q , in Cal, che si forma nella combustione di un m^3 della miscela è

$$Q = \frac{450 \cdot 68,4 + 450 \cdot 211,9 + 100 \cdot 68,0}{22,4} = 5,9 \cdot 10^3$$

ESERCIZI

1. Calcolare il calore che si svolge nella trasformazione di un grammo di diamante in grafite sapendo che il calore di combustione del diamante è di 94500 cal e quello della grafite è 94300 cal.

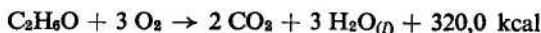
2. Calcolare il calore che si svolge facendo reagire 100 grammi di NaOH con NaHSO_4 , sapendo che



3. Calcolare il calore che occorre per trasformare 1 kg di vapor acqueo in gas d'acqua sapendo che



4. Calcolare il calore di formazione dell'alcool etilico dagli elementi, sapendo che



5. Calcolare il potere calorifico (in kcal/m³ a c.n.) del gas d'aria, sapendo che il calore di combustione del CO è 68,0 cal/mole. (Si supponga che il gas d'aria sia costituito per $\frac{1}{3}$ in volume di CO e per $\frac{2}{3}$ di N₂).

6. Calcolare il potere calorifico (in cal/g) di una miscela di 50% di benzene (C₆H₆) e metanolo (CH₃OH), sapendo che il calore di combustione del benzene è 780 kcal e quello del metanolo è 171 kcal.

7. Calcolare il calore di combustione dell'etilene, sapendo che bruciandone un litro a 15 °C e 700 mm di Hg, si ottengono 131,1 kcal.

8. Calcolare il potere calorifico superiore del metanolo (CH₃OH) sapendo che il suo potere calorifico inferiore è 4700 cal/g e che il calore latente d'evaporazione dell'acqua è 9700 cal/mole.

9. Calcolare quante calorie si ottengono nella combustione di un litro di H₂ saturo di vapore di etanolo a 35 °C e 1 atm, sapendo che la tensione di vapore dell'etanolo a 35 °C è 100 mm di Hg, che il calore di combustione dell'H₂ è 68,4 kcal e che il calore di combustione dell'etanolo è 320 kcal.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 16,7 cal.
2. 41,6 kcal.
3. $1,59 \cdot 10^3$ kcal.
4. 74,0 kcal/mole.
5. 1011.
6. $7,67 \cdot 10^3$.
7. 335 kcal/mole.
8. 5300 cal/g.
9. 4 kcal.

EQUILIBRI CHIMICI

È noto che per ogni reazione reversibile, in base alla legge di Gulderg e Waage (*legge dell'azione di massa*), si ha che, all'equilibrio, *il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze che si formano nella reazione e il prodotto delle concentrazioni delle sostanze che reagiscono, ciascuna concentrazione essendo elevata alla potenza corrispondente al coefficiente con cui la relativa sostanza compare nella reazione, è costante a temperatura costante.*

Tale costante prende il nome di costante di equilibrio e si suole simboleggiare con la lettera K_c . Il suo valore, per un dato sistema, varia con la temperatura, ma non dipende nè dalla concentrazione nè dalla pressione. Per la generica reazione:



avremo

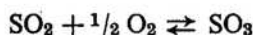
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k_c$$

Le parentesi quadre sono impiegate per indicare le concentrazioni (in moli/litro) delle diverse sostanze.

EQUILIBRI IN FASE GASSOSA

La legge dell'azione di massa è valida per tutti i tipi di equilibrio chimico. Essa riveste un particolare interesse pratico per gli equilibri nelle reazioni in fase gassosa ed è appunto di questi equilibri che vogliamo occuparci per primi.

Consideriamo, per esempio, la reazione in fase gassosa



La costante di equilibrio di questa reazione è

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Supponiamo che, ad una data temperatura, il valore di questa costante sia 0,243. La conoscenza del valore della costante ci consente immediatamente di calcolare il rapporto esatto con cui si devono trovare in equilibrio l'SO₃, l'SO₂ e l'O₂, o in che rapporto bisogna mescolare queste sostanze perchè le loro concentrazioni assumano determinati valori.

Si voglia, per esempio, calcolare quante moli di O₂ bisogna introdurre in un recipiente da 1 litro, contenente 1 mole di SO₂, perchè il 70% di questa si trasformi in SO₃.

La concentrazione (in moli/litro) dell'SO₂ all'equilibrio deve essere 0,30, quella dell'SO₃ sarà 0,70. Se la quantità di O₂ da introdurre è x moli, la concentrazione dell'O₂ all'equilibrio sarà $x - 0,35$ (dato che, per ogni mole di SO₂ che reagisce, ne reagiscono 0,5 di O₂).

Avremo quindi

$$\frac{0,70}{0,30 (x - 0,35)^{1/2}} = 0,243$$

Sviluppando ed elevando al quadrato:

$$\frac{0,49}{0,09} = 0,059 (x - 0,35)$$

da cui

$$0,059 x - 0,021 = 5,45$$

$$x = \frac{5,47}{0,059} = 93$$

Osservando l'espressione della costante di equilibrio di una reazione ci si rende conto come la variazione della concentrazione di una o più sostanze partecipanti alla reazione possa spostare l'equilibrio stesso. Se,

per esempio, aumentiamo la concentrazione di una delle sostanze che compaiono al numeratore, nell'espressione della costante d'equilibrio, perchè il valore della costante non vari, dovrà aumentare anche il valore delle concentrazioni delle sostanze che si trovano al denominatore, cioè la reazione si sposterà verso sinistra. Con analoghi ragionamenti si può prevedere in che senso si sposta l'equilibrio di reazione variando in un modo qualsiasi la concentrazione di uno o più componenti dell'equilibrio.

Consideriamo per esempio la reazione



Si è trovato che, riscaldando in un recipiente chiuso, a 440 °C, 20,5 moli di H_2 con 31,9 moli di I_2 , si sono formate 37 moli di HI.

Indicando con V il volume del recipiente avremo che le concentrazioni delle tre sostanze all'equilibrio sono:

$$[\text{HI}] = \frac{37}{V}; \quad [\text{H}_2] = \frac{20,5 - 0,5 \cdot 37}{V} = \frac{2,0}{V}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{31,9 - 0,5 \cdot 37}{V} = \frac{13,4}{V}$$

da cui

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{2,0}{V} \cdot \frac{13,4}{V}}{\left(\frac{37}{V}\right)^2} = \frac{2,0 \cdot 13,4}{37^2} = 0,020$$

Vediamo ora come si sposta l'equilibrio aumentando la quantità iniziale di I_2 , per esempio, a 50 moli.

All'equilibrio avranno reagito x moli di I_2 e x moli di H_2 e si saranno formate $2x$ moli di HI. Avremo quindi:

$$[\text{H}_2] = \frac{20,5 - x}{V}; \quad [\text{I}_2] = \frac{50 - x}{V}; \quad [\text{HI}] = \frac{2x}{V}$$

da cui

$$\frac{(20,5 - x)(50 - x)}{4x^2} = 0,020$$

Risolvendo questa equazione si ricava $x = 19,5$.

E quindi, all'equilibrio, avremo

$$[H_2] = \frac{20,5 - 19,5}{V} = \frac{1}{V} \quad [I_2] = \frac{50 - 19,5}{V} = \frac{30,5}{V}$$
$$[HI] = \frac{2 \cdot 19,5}{V} = \frac{39}{V}$$

Confrontando questi valori con i valori precedenti si vede come l'aggiunta di I_2 ha fatto diminuire la quantità di H_2 e aumentare la quantità di HI .

Spesso si suole esprimere la costante d'equilibrio delle reazioni in fase gassosa, anzichè mediante le concentrazioni, mediante le pressioni parziali dei gas partecipanti alla reazione. Ciò è possibile perchè le pressioni gassose sono proporzionali alla concentrazione (infatti $p = n/V RT = c RT = k c$). In tale caso l'espressione per la costante d'equilibrio (K_p) per la generica reazione



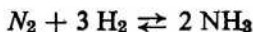
diventa ⁽¹⁾

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

Si dimostra facilmente che $K_p = K_c$ solo se $a + b = c + d$ (v. esercizio 6, pag. 202). Altrimenti si ha (v. esercizio 2, pag. 199):

$$K_p = K_c (RT)^{c+d-(a+b)}$$

Consideriamo, ad esempio, la reazione



Si calcoli il valore di K_p per questa reazione, ad una data temperatura, sapendo che, all'equilibrio, in una miscela di H_2 , e NH_3 la pressione totale è 550 atm, che il numero di moli di NH_3 è uguale a 1,10 volte il numero di moli di N_2 e questo è uguale alla metà del numero di moli di H_2 .

⁽¹⁾ Salvo indicazione contraria le pressioni si indicano in atmosfere.

Ricordando che le pressioni parziali p dei gas in un miscuglio sono date dal prodotto della pressione totale P per le frazioni molecolari, cioè

$$p = \frac{n}{N} P$$

avremo

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{1,1}{1,10 + 1,00 + 2,00} \cdot 550 = \frac{1,10}{4,10} \cdot 550 = 148 \text{ atm}$$

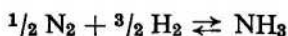
$$p_{\text{N}_2} = \frac{1,00}{4,10} \cdot 550 = 134 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2,00}{4,10} \cdot 550 = 268 \text{ atm}$$

e quindi il valore della costante sarà

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{148^2}{134 \cdot 268^3} = 8,5 \cdot 10^{-6}$$

Si osservi che il valore della costante di equilibrio è diverso se la reazione viene scritta diversamente. Se ad esempio la reazione di sintesi dell' NH_3 fosse stata scritta:



avremmo avuto:

$$K_p^* = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{148}{11,6 \cdot 4,36 \cdot 10^3} = 2,9 \cdot 10^{-3}$$

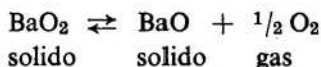
Di qui, l'importanza, nei calcoli sugli equilibri, di indicare sempre i coefficienti delle reazioni. Si osservi inoltre che nel primo caso K_p era espressa in atm^{-2} , nel secondo caso in atm^{-1} .

EQUILIBRI ETEROGENEI

Quando ad una reazione di equilibrio partecipano componenti, oltre che in fase gassosa, pure in fase condensata (liquida o solida), nell'espressione

della costante d'equilibrio le specie allo stato condensato non appaiono, dato che le loro espressioni parziali (e quindi le loro concentrazioni) nella fase gassosa, coincidendo con le tensioni di vapore, sono, a temperatura costante, costanti.

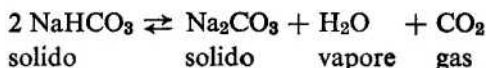
Così, ad esempio, per l'equilibrio:



avremo:

$$K_p = p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

e per la reazione



avremo:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2} \quad K_c = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CO}_2}$$

Si voglia ad esempio calcolare la K_p per l'equazione di decomposizione dell' NaHCO_3 ad una data temperatura, sapendo che riscaldando a questa temperatura dell' NaHCO_3 in un recipiente chiuso in cui sia stato fatto preventivamente il vuoto, il bicarbonato si dissocia in parte generando una pressione totale di 0,42 atm.

Evidentemente avremo

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{0,42}{2} = 0,21$$

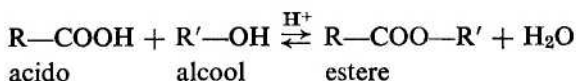
e quindi

$$K_p = 0,21^2 = 4,4 \cdot 10^{-2}$$

EQUILIBRI IN SOLUZIONE

Gli equilibri in soluzione si possono dividere in due categorie: equilibri fra specie non ioniche ed equilibri ionici. Data l'importanza e la vastità dell'argomento degli equilibri ionici, dedicheremo a questi tutto il Capitolo 14, mentre qui ci limiteremo a considerare brevemente gli equilibri non ionici.

Un tipico esempio di equilibrio non ionico è quello della reazione di esterificazione degli acidi carbossilici, che in presenza di alcoli si trasformano in esteri con una reazione reversibile, catalizzata dagli acidi:



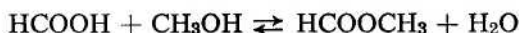
La posizione dell'equilibrio per questi sistemi naturalmente non può essere spostata mediante variazioni di pressione, ma solo modificando le concentrazioni delle specie che vi partecipano.

Si abbia ad esempio, ad una data temperatura, una miscela in equilibrio di acido formico, HCOOH , alcool metilico, CH_3OH , e formiato di metile, HCOOCH_3 , in soluzione acquosa. Le concentrazioni di equilibrio siano:

$$[\text{HCOOH}] = 0,082; \quad [\text{CH}_3\text{OH}] = 0,27; \quad [\text{HCOOCH}_3] = 0,019$$

Si debbano calcolare le nuove concentrazioni di equilibrio dopo che siano stati introdotti in 1,50 litri di soluzione 1,14 moli di CH_3OH .

La reazione è:



Essendo l'acqua in grande eccesso, la sua concentrazione può essere considerata costante e il suo valore inglobato nella costante d'equilibrio; avremo quindi:

$$K_c = \frac{[\text{HCOOCH}_3]}{[\text{HCOOH}] [\text{CH}_3\text{OH}]} = \frac{0,019}{0,082 \cdot 0,27} = 0,858$$

Per effetto dell'aggiunta di CH_3OH l'equilibrio si sposta evidentemente verso destra. Trascurando la piccola variazione di volume dovuta all'aggiunta del CH_3OH , se indichiamo con x le moli di CH_3OH che reagiscono, nel nuovo stato di equilibrio avremo:

$$\begin{aligned} [\text{HCOOH}]^* &= 0,082 - \frac{x}{1,50} = \frac{0,123 - x}{1,50} \\ [\text{CH}_3\text{OH}]^* &= 0,27 + \frac{1,14 - x}{1,50} = \frac{1,545 - x}{1,50} \\ [\text{HCOOCH}_3]^* &= 0,019 + \frac{x}{1,50} = \frac{0,028 + x}{1,50} \end{aligned}$$

e quindi

$$K_c = \frac{(0,028 + x) \cdot 1,50}{(0,123 - x)(1,545 - x)} = 0,858$$

Sviluppando

$$0,858 x^2 - 2,93 x + 0,121 = 0$$

$$x = 0,041$$

Avremo quindi:

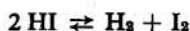
$$[\text{HCOOH}]^* = 0,082 - \frac{0,041}{1,50} = 0,055$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}]^* = \frac{1,545 - 0,041}{1,50} = 1,00$$

$$[\text{HCOOCH}_3]^* = 0,019 + \frac{0,041}{1,50} = 0,046$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Il valore della costante d'equilibrio per la reazione



è, a 440 °C, 0,020.

In un recipiente chiuso si introducono 14,58 g di HI e si riscalda a 440 °C. Calcolare quanti g di HI si dissociano.

Il numero di moli dell'HI (P.M. 127,9) introdotto nel recipiente è

$$\frac{14,58}{127,9} = 0,114$$

Chiamando con x il numero di moli dissociate, all'equilibrio, avremo

$$n_{\text{HI}} = 0,114 - x \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = \frac{x}{2}$$

e le concentrazioni molari, se il volume del recipiente è V litri, saranno:

$$[\text{HI}] = \frac{0,114 - x}{V} \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{x}{2V}$$

Sostituendo questi valori nell'espressione della costante avremo

$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{x}{2V}\right)^2}{\left(\frac{0,114 - x}{V}\right)^2} = \frac{x^2}{4(0,114 - x)^2} = 0,020$$

Estraendo la radice quadrata avremo

$$\frac{x}{2(0,114 - x)} = 0,141$$

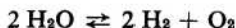
da cui si ricava

$$x = 0,025$$

Moltiplicando questo numero per il P.M. dell'HI si ricavano i grammi di HI dissociati

$$0,025 \cdot 127,9 = 3,2$$

2. A 1227°C il valore di K_c per l'equilibrio



è $3,24 \cdot 10^{-14}$. Calcolare il valore di K_p .

Per i tre componenti del miscuglio le pressioni parziali sono

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} R T$$

$$p_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2} R T$$

$$p_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2} R T$$

quindi

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} R T = K_c R T$$

cioè

$$K_p = 3,24 \cdot 10^{-14} \cdot 0,082 (1227 + 273) = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

3. Dato l'equilibrio



si esprimano la K_c e la K_p in funzione del grado di dissociazione α dell' SO_3 e della concentrazione iniziale c_0 dell' SO_3 .

Per effetto della dissociazione, all'equilibrio avremo

$$[\text{SO}_3] = c_0 (1 - \alpha) \quad [\text{SO}_2] = c_0 \alpha \quad [\text{O}_2] = 1/2 c_0 \alpha$$

da cui

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{c_0^2 \alpha^2 \cdot 1/2 c_0 \alpha}{c_0^2 (1 - \alpha)^2} = \frac{c_0 \alpha^3}{2 (1 - \alpha)^2}$$

Per il calcolo della K_p , indicando con P la pressione totale e con X le frazioni molari all'equilibrio, avremo per le pressioni p di equilibrio

$$p_{\text{SO}_3} = P \cdot X_{\text{SO}_3} = P \frac{1 - \alpha}{1 + 0,5 \alpha}$$

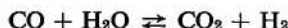
$$p_{\text{SO}_2} = P \cdot X_{\text{SO}_2} = P \frac{\alpha}{1 + 0,5 \alpha}$$

$$p_{\text{O}_2} = P \cdot X_{\text{O}_2} = P \frac{\alpha}{2 (1 + 0,5 \alpha)}$$

e quindi

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = P \frac{\alpha^3}{2 (1 + 0,5 \alpha) (1 - \alpha)^2}$$

4. Calcolare il valore della costante d'equilibrio, a 1227 °C, per la reazione di conversione del CO



sapendo che, a questa temperatura, il valore di K_c per la reazione $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ è $3,24 \cdot 10^{-14}$ e il valore di K_c per la reazione $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ è $4,6 \cdot 10^{-13}$.

Scriviamo le espressioni delle 3 costanti

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-14}$$

$$K_3 = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} = 4,6 \cdot 10^{-13}$$

Ricavando $[O_2]$ dalla K_2 e dalla K_3 avremo

$$[O_2] = K_2 \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} \quad [O_2] = K_3 \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}$$

per cui avremo

$$K_2 \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = K_3 \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}$$

e quindi

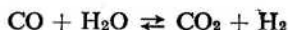
$$\frac{[CO_2]^2 [H_2]^2}{[CO]^2 [H_2O]^2} = \frac{K_2}{K_3} = K_1^2$$
$$K_1 = \frac{[CO_2] [H_2]}{[CO] [H_2O]} = \sqrt{\frac{K_2}{K_3}}$$

e sostituendo i valori numerici di K_2 e K_3 avremo

$$K_1 = \sqrt{\frac{3,24 \cdot 10^{-14}}{4,6 \cdot 10^{-18}}} = 0,27$$

5. Il valore della costante d'equilibrio per la reazione di conversione del CO è 0,27 a 1227 °C. Calcolare quale percentuale di CO a questa temperatura subisce la conversione, partendo da quantità equimolecolari di CO e H_2O .

La reazione di conversione è



e la relativa costante d'equilibrio è

$$K_c = \frac{[CO_2] [H_2]}{[CO] [H_2O]} = 0,27$$

Per comodità di calcolo immaginiamo di partire da una concentrazione di CO e $H_2O = 100$ moli/litro.

Sia x il numero di moli/litro di CO (e di H_2O) che reagiscono (cioè la percentuale di CO che subisce la conversione).

All'equilibrio avremo

$$[CO] = [H_2O] = 100 - x$$
$$[CO_2] = [H_2] = x$$

Sostituendo questi valori nell'espressione della costante avremo

$$\frac{x^2}{(100 - x)^2} = 0,27$$

cioè

$$\frac{x}{100 - x} = 0,52$$

da cui

$$x = 34$$

La percentuale x di conversione del CO, se si tiene fisso il rapporto molecolare tra CO e H₂O, non dipende dalla concentrazione di questi. Se, infatti, anziché partire da 100 moli/l fossimo partiti da un numero qualsiasi, per esempio k 100, di moli/l, avremmo avuto

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = k(100 - x); \quad [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = kx$$

da cui, per la costante di equilibrio

$$\frac{k^2 x^2}{k^2 (100 - x)^2} = \frac{x^2}{(100 - x)^2} = 0,27$$

Avremmo quindi ottenuto lo stesso valore di x per qualunque valore di k .

6. Calcolare il valore di K_c e di K_p a 2500 °K, per la reazione



sapendo che, a questa temperatura, il grado di dissociazione dell'HCl è $1,5 \cdot 10^{-2}$. Se il numero di moli di HCl, prima della dissociazione, era n_0 , dopo la dissociazione, all'equilibrio, avremo

$$n_{\text{HCl}} = n_0(1 - \alpha) \quad \text{e quindi} \quad [\text{HCl}] = c_0(1 - \alpha)$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0 \alpha}{2} \quad \text{e quindi} \quad [\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = c_0 \frac{\alpha}{2}$$

dove c_0 è la concentrazione iniziale dell'HCl.

Avremo allora

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{HCl}]} = \frac{\sqrt{\left(\frac{c_0 \alpha}{2}\right)^2}}{c_0(1 - \alpha)} = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2(1 - 1,5 \cdot 10^{-2})} = 7,6 \cdot 10^{-3}$$

Si noti che il valore di K_c non dipende da c_0 , perchè il numero delle moli a sinistra e a destra della reazione è uguale.

Il valore di K_p è uguale al valore di K_c . Infatti, indicando con p_{HCl} , p_{H_2} , e p_{Cl_2} le pressioni parziali dei tre gas, avremo

$$p_{\text{HCl}} = [\text{HCl}] R T$$

$$p_{\text{H}_2} = [\text{H}_2] R T$$

$$p_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2] R T$$

e quindi

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{HCl}}} = \frac{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot (R T)^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot (R T)^{1/2}}{[\text{HCl}] \cdot R T} = \frac{[\text{H}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}}{(\text{HCl})} = K_c$$

7. Ad una data temperatura il PCl_5 è dissociato per il 30% in PCl_3 e Cl_2 . Dire di quale fattore diminuisce la dissociazione per effetto di un raddoppiamento della pressione totale (a temperatura costante).

L'equilibrio di reazione è



Chiamando P la pressione totale all'equilibrio e con α il grado di dissociazione, avremo per le pressioni parziali

$$p_{\text{PCl}_5} = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = P \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

e quindi

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{P^2 \alpha^2}{(1 + \alpha)^2}}{\frac{P(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}} = \frac{\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)}$$

Quando $\alpha = 0,3$ avremo

$$K_p = P \frac{0,09}{1 - 0,09} = P \frac{0,09}{0,91} = 0,099 P$$

Raddoppiando la pressione, chiamando con α_1 il nuovo grado di dissociazione, avendo K_p sempre lo stesso valore, avremo

$$0,099 P = 2 P \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1^2}$$

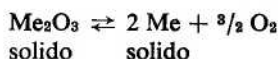
che risolto dà

$$\alpha_1 = 0,22$$

Il fattore di diminuzione sarà quindi

$$\frac{\alpha_1}{\alpha} = \frac{0,22}{0,30} = 0,73$$

8. 0,18 moli di un ossido metallico Me_2O_3 vengono introdotti in un recipiente da 1,60 litri contenente O_2 a 22°C e 760 mmHg. Il recipiente viene chiuso e riscaldato a 600°C . Sapendo che a questa temperatura la K_p per l'equilibrio



è $12,2 \text{ atm}^{1,5}$ calcolare la pressione raggiunta e la percentuale di ossido che subisce la dissociazione.

Dal valore della K_p si può immediatamente ricavare la pressione

$$K_p = p_{\text{O}_2}^{1,5} = 12,2$$

$$1,5 \log p_{\text{O}_2} = \log 12,2 = 1,0864 \quad p_{\text{O}_2} = 5,30 \text{ atm}$$

Di queste 5,30 atm una parte, p_1 , è dovuta all'ossigeno preesistente

$$p_1 = \frac{760}{760} \cdot \frac{600 + 273}{22 + 273} = 2,98 \text{ atm}$$

La pressione dovuta all' O_2 proveniente dalla dissociazione dell'ossido è quindi

$$p_2 = 5,30 - 2,98 = 2,32 \text{ atm}$$

Questa è dovuta alla dissociazione di un numero di moli di ossido pari a $2/3$ delle moli di ossigeno

$$n_{\text{Me}_2\text{O}_3} = \frac{2}{3} n_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{P V}{R T}$$

e quindi la percentuale di ossido dissociata è

$$\text{Me}_2\text{O}_3\% = \frac{n_{\text{Me}_2\text{O}_3}}{0,18} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 2,32 \cdot 1,60 \cdot 100}{3 \cdot 0,082 \cdot 873 \cdot 0,18} = 19,2$$

9. L' α -glucosio è uno zucchero destrogiro di potere rotatorio $+112^\circ$. Quando l' α -glucosio viene sciolto in acqua esso si trasforma in parte, secondo una reazione reversibile, nel suo anomero β -glucosio, avente potere rotatorio $+19^\circ$. La miscela di α e β -glucosio in equilibrio a temperatura ambiente ha un potere rotatorio di $+52,7^\circ$. Calcolare la costante dell'equilibrio α -glucosio $\rightleftharpoons$ β -glucosio.

Chiamando con X la frazione molecolare di α -glucosio all'equilibrio e $1-X$ quella del β -glucosio, avremo evidentemente

$$X \cdot 112 + (1 - X) \cdot 19 = 52,7$$

che risolta dà

$$X = 0,36$$

La costante di equilibrio è

$$K_c = \frac{[\beta\text{-glucosio}]}{[\alpha\text{-glucosio}]}$$

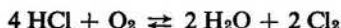
È facile vedere che in questo caso, essendo la K_c semplicemente uguale al rapporto tra le due concentrazioni, essa è identica al rapporto tra le frazioni molari.

Avremo quindi

$$K_c = \frac{1 - X}{X} = \frac{0,64}{0,36} = 1,78$$

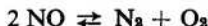
ESERCIZI

1. A 650 °C il valore di K_c per la reazione



è 32. Calcolare il valore di K_p .

2. Calcolare il grado di dissociazione dell'NO a 3000 °C sapendo che a questa temperatura, il valore della costante d'equilibrio per la reazione



è 116.

3. A 100 °C e 1 atm, l'ipozotite è dissociata per l'88%. Calcolare il valore di K_p per l'equilibrio di dissociazione



4. A 1100 °C g 5,12 di I_2 , racchiusi in un recipiente di 3,02 litri, sono dissociati per il 33,2% in iodio atomico. Calcolare il valore della costante di equilibrio per la reazione di dissociazione

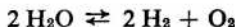


5. Ad una data temperatura il PCl_5 è dissociato per il 28% in PCl_3 e Cl_2 . Sapendo che la pressione totale del miscuglio è 680 mm di Hg, calcolare il valore di K_p per l'equilibrio



(Esprimere le pressioni in atmosfere).

6. A 3000 °K il valore di K_c per l'equilibrio



è $7,45 \cdot 10^{-6}$.

Sapendo che, riscaldando a questa temperatura, in un recipiente chiuso contenente idrogeno, del vapore acqueo, la concentrazione di questo all'equilibrio è 0,36 mol/litro e quella dell' H_2 è 0,04 mol/litro, calcolare la concentrazione dell' O_2 .

7. Ad una certa temperatura la densità relativa all'idrogeno dell' SO_3 in fase gassosa è 36,4. Calcolare la K_p dell'equilibrio



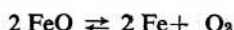
sapendo che la pressione totale è 342 mmHg.

8. Calcolare il grado di dissociazione del PCl_5 ad una certa temperatura quando 2,08 g di questa sostanza sono chiusi in un recipiente da 10 litri. Il valore di K_c per l'equilibrio

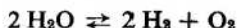


alla temperatura considerata è $2,65 \cdot 10^{-5}$.

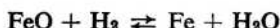
9. Calcolare la K_p per l'equilibrio



a 1000 °K sapendo che a questa temperatura la K_p per la reazione



è $1,24 \cdot 10^{-27}$ e che la K_p per l'equilibrio



alla stessa temperatura è 0,54.

10. Calcolare la densità relativa all'idrogeno dei vapori di ipoazotide ad una certa temperatura sapendo che il grado di dissociazione secondo l'equilibrio



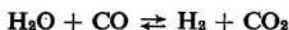
è 0,34. Calcolare inoltre il valore della K_p sapendo che la pressione totale è 0,81 atm.

11. Ad una data pressione e temperatura la resa in COCl_2 a partire da quantità equimolecolari di CO e di Cl_2 , secondo l'equilibrio $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ è del 20%. Calcolare la resa che si ottiene quando si raddoppia la pressione.

12. Ad una certa pressione e temperatura la resa in COCl_2 , a partire da quantità equimolecolari di CO e Cl_2 , secondo l'equilibrio visto all'esercizio precedente, è del 40%. Calcolare di quale fattore bisogna moltiplicare la pressione totale del sistema per ottenere una resa doppia.

13. Un recipiente da 10 litri viene riempito con 4 moli di HCl e una mole di O_2 . Quando si raggiunge l'equilibrio il 20% dell'HCl si è ossidato a cloro, secondo l'equilibrio $2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$. Calcolare la K_c della reazione.

14. A 1000 °K la K_p per la dissociazione dell'acqua ($2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$) è $1,24 \cdot 10^{-27}$ atm, quella per la dissociazione della CO_2 ($2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$) è $1,17 \cdot 10^{-21}$ atm. Calcolare la K_p per l'equilibrio

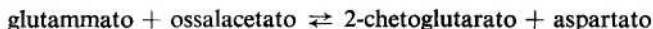


Calcolare inoltre la percentuale in volume dell' H_2 in una miscela ottenuta mescolando volumi uguali di H_2O e CO a 1000 °K.

15. Ad una certa temperatura la K_p per la reazione di dissociazione dell' NH_3 è 100 atm² (Nota: si osservino le dimensioni di K_p). Calcolare le pressioni parziali dei tre componenti all'equilibrio in un miscuglio ottenuto partendo da sola NH_3 , sapendo che la pressione totale è 180 atm.

16. La *trans*-3-fenil-6-idrossi-5,6-diidro-1,2,4 *H*-ossazina (T.O.) posta in soluzione di dimetilsolfossido a 25 °C si trasforma in parte, reversibilmente, nell'isomero *cis* (C.O.). Dagli spettri di risonanza magnetica nucleare appare che all'equilibrio la concentrazione di T.O. è diminuita, rispetto al valore iniziale, del 44%. Calcolare il valore di K_c per l'equilibrio $\text{T.O.} \rightleftharpoons \text{C.O.}$. Calcolare inoltre quanti mg di T.O. e di C.O. (P.M. 205) si trovano in 10,0 ml di una soluzione in dimetilsolfossido in cui la concentrazione totale dei due isomeri è 0,200 M.

17. Il valore di K_c per la reazione enzimatica:



condotta a pH 7,4, a 25 °C, è 6,8. Calcolare quante m.moli di 2-chetoglutarato si formano per reazione di una m.mole di glutammato con una m.mole di ossalacetato se la reazione viene condotta in presenza di 0,50 m. moli di aspartato.

18. Il glucosio-6-fosfato viene idrolizzato enzimaticamente a glucosio e fosfato inorganico secondo la reazione:



Calcolare il valore per la costante di equilibrio (escludendo l' H_2O) a 25 °C e pH 7, sapendo che in queste condizioni, partendo da una concentrazione iniziale 0,10 M di glucosio-6-fosfato, la concentrazione di questo all'equilibrio scende a $0,5 \cdot 10^{-4}$.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 0,42.

2. 0,95.

3. 13,7.

4. $4,4 \cdot 10^{-3}$.

5. 0,076.

6. $6 \cdot 10^{-4}$ moli/litro.

7. $2,6 \cdot 10^{-3}$.

8. 0,15.

9. $3,6 \cdot 10^{-28}$ atm.

10. $D = 19,6$; $K_p = 0,18$ atm:

11. 31%.

12. 13,5.

13. $5,5 \cdot 10^{-2}$.

14. $K_p = 1,03 \cdot 10^{-3}$; $H_2\% = 1,6$.

15. $p_{NH_3} = 120$ atm; $p_{N_2} = 15$ atm; $p_{H_2} = 46$ atm.

16. $K_c = 0,79$; T.O. = 230 mg; C.O. = 180 mg.

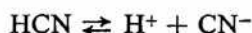
17. 0,66.

18. $2 \cdot 10^2$.

EQUILIBRI IONICI

IL pH

Le reazioni di dissociazione degli elettroliti (Capitolo 10) sono tipiche reazioni d'equilibrio. Ad esse, pertanto, come a tutte le reazioni di equilibrio, si può applicare la legge dell'azione di massa di Guldberg e Waage. Consideriamo, ad esempio, la dissociazione dell'acido cianidrico:



Per la legge di Guldberg e Waage si ha, a temperatura costante,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = K \quad (1)$$

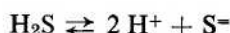
dove le parentesi quadre indicano le concentrazioni ⁽¹⁾ degli ioni o molecole espresse in grammoioni/litro o, rispettivamente, in moli/litro. (Per grammoione si intende tanti grammi dello ione quanto è il suo peso ionico; e questo è, naturalmente, uguale alla somma dei pesi atomici degli elementi che lo costituiscono).

La costante d'equilibrio K per gli elettroliti che si dissociano prende generalmente il nome di costante di dissociazione.

Un elettrolita che per dissociazione dà luogo a due soli ioni, come, ad esempio, l'acido cianidrico, si chiama binario, uno che ne dà tre si chiama ternario e così via.

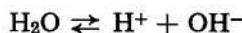
⁽¹⁾ Più che di concentrazioni bisognerebbe parlare di « attività ». Per soluzioni diluite, tuttavia, l'attività si discosta di poco dalla concentrazione. Comunque nel testo, per semplicità, ci riferiremo sempre alle concentrazioni.

Se nell'equazione di dissociazione compaiono dei coefficienti diversi da uno, questi, nell'espressione delle costanti di dissociazione andranno, naturalmente, ad esponenti. Esempio:



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Anche l'acqua, sia pure in minima quantità, è dissociata in ioni H^+ e OH^- :



La relativa costante di dissociazione è

$$K = \frac{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Data l'esiguità della dissociazione dell'acqua, la concentrazione molare dell'acqua indissociata, $[\text{H}_2\text{O}]$, si può considerare costante e, precisamente, uguale a $1000/18 = 55,5$ moli/litro. Questo valore può essere quindi inglobato nella costante di dissociazione, per cui potremo scrivere:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = K \cdot \text{cost.}$$

Il prodotto della concentrazione degli ioni idrogeno per la concentrazione degli ioni ossidrilici nell'acqua è quindi, costante, a temperatura costante. Questo prodotto prende il nome di *prodotto ionico* e si suole simboleggiare con la lettera K_w . A temperatura ambiente esso vale circa 10^{-14} ;

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

Per l'acqua pura si ha, evidentemente, che $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ e, quindi,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Introducendo in acqua un acido si avrà un prevalere degli ioni H^+ sugli ioni OH^- ; il contrario si avrà, naturalmente, introducendo in acqua una base. Comunque, in ambedue i casi deve essere rispettata la (2). Ciò significa che introducendo in acqua un acido (cioè H^+) la dissociazione dell'acqua

dovrà retrocedere fino a che il valore di $[\text{OH}^-]$ non si abbassa al punto da far rispettare la (2). Analoga considerazione va fatta quando si scioglie in acqua una base.

Le concentrazioni (o meglio le attività) degli ioni H^+ e OH^- che, nella pratica comune, si riescono a realizzare sciogliendo in acqua acidi o basi, sono di solito comprese tra i valori 1 e 10^{-14} .

Per evitare l'uso di espressioni esponenziali si suole esprimere la concentrazione degli ioni idrogeno mediante il cosiddetto pH (leggi pi-acca). Il pH è definito come il logaritmo, in base 10, dell'inverso della concentrazione degli ioni idrogeno (cioè il logaritmo cambiato di segno, della concentrazione degli ioni idrogeno)

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

Esempi

$[\text{H}^+]$	pH
10^{-2}	2
10^{-7}	7
$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
$2 \cdot 10^{-10}$	9,7

Meno usato del pH è il pOH (leggi pi-o-acca) definito come il logaritmo in base 10, dell'inverso della concentrazione degli ioni OH^-

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = -\log [\text{OH}^-]$$

Dalla definizione di pH e di pOH, tenendo presente che il prodotto ionico dell'acqua è 10^{-14} , si ricava

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (3)$$

Infatti

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = \log \frac{[\text{H}^+]}{10^{-14}} = 14 - \text{pH}$$

Dato che la concentrazione degli H^+ può avere valori compresi tra 1 e 10^{-14} ne risulta che il pH può avere valori compresi tra 0 e 14 . Le soluzioni acide in cui, cioè, $[H^+] > 10^{-7}$, hanno pH compreso tra 0 e 7 e quelle alcaline in cui, cioè, $[H^+] < 10^{-7}$, hanno pH compreso tra 7 e 14 . Alla neutralità corrisponde il pH 7 (pH dell'acqua pura).

Vediamo adesso come si calcola il pH di una soluzione acquosa di un acido debole conoscendone il grado di dissociazione.

Si abbia, ad esempio, una soluzione $0,53\ M$ di un acido monobasico dissociato per il $3,0\%$ ($\alpha = 0,030$)



Da quanto visto al Capitolo 7 e 10 avremo, indicando con c_a la concentrazione iniziale dell'acido (concentrazione « analitica »)

$$[H^+] = c_a \alpha = 0,53 \cdot 0,03 = 0,016$$

da cui

$$pH = \log \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-2}} = -\log 1,6 \cdot 10^{-2} = 1,8$$

Si noti che in questo calcolo noi abbiamo trascurato l'apporto alla concentrazione degli ioni H^+ dovuto alla dissociazione dell'acqua. Ma si vede immediatamente che la quantità di H^+ dovuta alla dissociazione dell'acqua è assolutamente trascurabile rispetto a quella dovuta alla dissociazione dell'acido. Infatti la $[H^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acqua, nell'acqua neutra, è 10^{-7} e quindi sarà ancora minore in una soluzione acida, per quanto detto a pag. 212. Di essa tuttavia bisogna tener conto nel caso di soluzioni molto diluite (v. es. 5 a pag. 227).

Se si ha un acido completamente dissociato (monobasico) la $[H^+]$ sarà, naturalmente, uguale alla concentrazione analitica dell'acido. Se abbiamo, ad esempio, una soluzione $N/100$ di HCl , dato che da ogni mole di HCl si forma un grammoione H^+ avremo

$$[H^+] = 10^{-2} \quad \text{cioè} \quad pH = 2$$

Analoghi calcoli si possono fare per le basi. Si calcoli per esempio, il pH di una soluzione $0,20\ N$ di una base debole, avente grado di dissociazione $0,063$.

Per la risoluzione si possono seguire due vie:

1) Tenendo presente la dissociazione della base:



si calcola subito il pOH. Infatti, indicando con c_b la concentrazione iniziale della base avremo

$$[\text{OH}^-] = c_b \alpha = 0,20 \cdot 0,063 = 0,0126$$

da cui

$$\text{pOH} = -\log 1,26 \cdot 10^{-2} = 1,9$$

Dal pOH si risale quindi al pH mediante la (3)

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,1$$

2) Dalla $[\text{OH}^-]$ si può ricavare, mediante la (2), la $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,26 \cdot 10^{-2}} = 7,9 \cdot 10^{-13}$$

da cui

$$\text{pH} = -\log 7,9 \cdot 10^{-13} = 12,1$$

Generalmente per il calcolo del pH di una soluzione di un acido o di una base debole ci si serve delle costanti di dissociazione. Anche se apparentemente il calcolo del pH è più semplice attraverso il grado di dissociazione che non attraverso le costanti di dissociazione, bisogna tener presente che il grado di dissociazione è, anche a temperatura costante una funzione della concentrazione, mentre la costante di dissociazione ha un valore fisso (a temperatura costante) valore che, per moltissimi acidi, è stato misurato sperimentalmente e che quindi è facile trovare nei libri.

Consideriamo, ad esempio, un acido HA che si dissocia secondo l'equazione



Se la concentrazione iniziale è c_a e α è il grado di dissociazione, avremo

$$[\text{HA}] = c_a (1 - \alpha)$$

e, trascurando gli H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua, avremo

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

Quindi

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_a (1 - \alpha)}$$

Quando K_a è molto piccolo ($< 10^{-4}$), cioè, in altre parole, quando l'acido è poco dissociato, essendo α molto piccolo, esso sarà trascurabile rispetto ad 1 e, quindi, potremo scrivere:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_a}$$

da cui:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

e quindi

$$\text{pH} = \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} \log c_a \quad (4)$$

dove con $p K_a$ si intende il logaritmo dell'inverso della costante K_a .

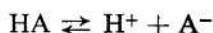
Si calcoli, ad esempio, il pH di una soluzione 0,10 M di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Applicando la (4) si ha immediatamente

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log 1,8 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \log 0,10 = \frac{4,75}{2} + 0,5 = 2,9$$

Se la costante non è abbastanza piccola, e, quindi, α non è trascurabile rispetto ad 1, per calcolare il pH sarà necessario calcolare anche il grado di dissociazione. Per far questo basta esprimere tutte le concentrazioni che

compaiono nella costante in funzione di α :



$$[\text{HA}] = c_a (1 - \alpha) \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c_a \alpha$$

quindi

$$K_a = \frac{c_a^2 \alpha^2}{c_a (1 - \alpha)} = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (5)$$

Da questa espressione è possibile calcolare, conoscendo K_a e c_a , il valore di α ; da questo poi si ricava la concentrazione degli ioni H^+ e quindi il pH. Si voglia, ad esempio, calcolare il pH di una soluzione $10^{-3} M$ di un acido monobasico avente $K_a = 2,0 \cdot 10^{-3}$.

Potremo scrivere:

$$2,0 \cdot 10^{-3} = \frac{10^{-3} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

e, semplificando e sviluppando

$$2,0 - 2,0 \alpha = \alpha^2 \quad \alpha^2 + 2,0 \alpha - 2,0 = 0$$

da cui

$$\alpha = -1,0 \pm \sqrt{1,0 + 2,0} = -1,0 \pm 1,73$$

Scartando, naturalmente, la soluzione negativa avremo $\alpha = 0,73$ e quindi

$$[\text{H}^+] = c_a \alpha = 7,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{e} \quad \text{pH} = 3,1$$

Quanto abbiamo visto per gli acidi vale, naturalmente, anche per le basi. L'espressione del pH di una soluzione di una base in funzione della costante di dissociazione e della concentrazione si ricava facilmente come segue



$$K_b = \frac{[\text{B}^+] [\text{OH}^-]}{c_b (1 - \alpha)} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_b (1 - \alpha)}$$

trascurando α (se K_b è piccolo) avremo:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log c_b$$

e quindi

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log c_b \quad (6)$$

Esempio:

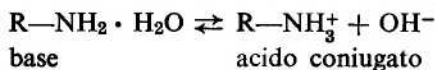
Si calcoli il pH di una soluzione 0,50 M di ammoniaca ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
Si ha, dalla (6):

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \cdot 0,3 = 11,5$$

Per quanto riguarda le basi, specialmente quelle derivate dall'ammoniaca, come le ammine ecc., in alcuni testi sono riportate, anzichè le K_b , le costanti dei corrispondenti acidi coniugati, che qui indichiamo con K_a^* , che parimenti danno un'idea della forza della basi stesse, perchè, quanto maggiore è il valore del K_a^* tanto minore è la forza della base. Il valore di K_b è legato a quello di K_a^* alla relazione semplice:

$$K_b \cdot K_a^* = K_w \quad (7)$$

Consideriamo infatti la base $\text{R}-\text{NH}_2$ che, in acqua, indichiamo come $\text{R}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Per essa avremo:



da cui

$$K_b = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

D'altra parte, per l'acido coniugato avremo:



da cui

$$K_a^* = \frac{[\text{R}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+]}{[\text{R}-\text{NH}_3^+]}$$

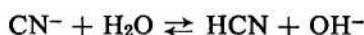
Moltiplicando sia il numeratore che il denominatore di K_a per OH^- avremo

$$K_a^* = \frac{K_w}{K_b}$$

IDROLISI

Si intende per idrolisi la reazione inversa alla salificazione. Per essa un sale reagisce con l'acqua, in maggiore o minor grado, dando l'acido e la base di cui è costituito il sale.

L'idrolisi è data dai sali provenienti da un acido e/o una base debole. Tipico è l'esempio del KCN, formato da una base forte (KOH) e da un acido debole ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$ per l'HCN). La relazione di idrolisi si può così schematizzare:



Essa avviene perchè, essendo l'HCN molto debole, la sua base coniugata, cioè il CN^- , è abbastanza forte da sottrarre ioni H^+ all'acqua. Per questa reazione di idrolisi avremo una costante d'equilibrio K_t data da:

$$K_t = \frac{[\text{HCN}] [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad (8)$$

È facile vedere quindi che l'idrolisi è tanto maggiore quanto più è debole l'acido. Nel nostro caso avremo:

$$K_t = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

Per effetto di questa idrolisi la soluzione diventa basica. Se vogliamo calcolarne il pH possiamo utilizzare la (8), ammettendo, in prima approssimazione

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] \text{ e } [\text{CN}^-] = c_s \quad (\text{concentrazione del sale})$$

per cui

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{c_s} = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{ovvero} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot c_s} \quad (9)$$

Se ad esempio nel nostro caso abbiamo $c_s = 2,5 \cdot 10^{-2}$, avremo

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}} = 5,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3,24 \quad \text{pH} = 10,76$$

Analogamente si può dimostrare che per effetto dell'idrolisi di un sale formato da una base debole e da un acido forte la soluzione diventa acida e si ha

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot c_s} \quad (10)$$

SOLUZIONI TAMPONE

Si chiama soluzione tampone una soluzione che, anche per aggiunta di notevoli quantità di acidi o di basi, o per diluizione, ha la proprietà di subire solo variazioni di pH molto piccole o nulle.

Una soluzione tampone può essere ottenuta sciogliendo insieme in acqua un acido debole e un suo sale con una base forte, o una base debole e un suo sale con un acido forte.

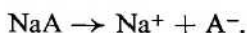
Il pH di una soluzione tampone dipende dalla costante di dissociazione dell'acido (o della base) debole e dal rapporto in cui si trovano sciolti nella soluzione l'acido (o la base) e il sale.

Consideriamo il caso di una soluzione tampone ottenuta con un acido debole ed un suo sale con una base forte. Consideriamo innanzitutto la costante di dissociazione dell'acido:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Se l'acido è debole, in prima approssimazione, si potrà porre $[\text{HA}] = c_a$. La $[\text{A}^-]$ sarà uguale, trascurando l'idrolisi del sale e la piccola quantità

di ioni A^- provenienti dalla dissociazione dell'acido, alla concentrazione c_s del sale. Infatti il sale (ad esempio un sale sodico) sarà dissociato totalmente secondo l'equazione:



Quindi

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} = K_a \frac{c_a}{c_s} \quad (\text{equazione di Henderson})$$

da cui

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a} \quad (\text{equazione di Hasselbach}) \quad (11)$$

Si calcoli, ad esempio, il pH di una soluzione che sia contemporaneamente 0,10 M rispetto all'acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e 0,10 M rispetto all'acetato sodico.

Applicando la (11):

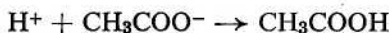
$$pH = 4,75 + \log \frac{0,10}{0,10} = 4,75$$

Vediamo adesso che pH si ha quando ad un litro di questa soluzione si aggiungono: a) 0,05 moli di HCl; b) 0,05 moli di NaOH.

a) L'HCl, essendo un acido forte, sposta dall'acetato sodico l'acido acetico, secondo la reazione:



che equivale a



L'NaCl, neutro, non influisce, evidentemente, sul pH. Per il calcolo di questo basterà applicare la (11) tenendo presente che, in seguito alla reazione con l'HCl, la concentrazione dell'acetato sodico sarà diminuita

da 0,10 a 0,05, mentre quella dell'acido acetico sarà aumentata da 0,10 a 0,15. Di conseguenza

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,05}{0,15} = 4,75 - 0,48 = 4,27$$

Si noti che se noi avessimo introdotto 0,05 moli di HCl, anzichè in un litro di soluzione tampone, in un litro d'acqua ($\text{pH} = 7$) avremmo avuto

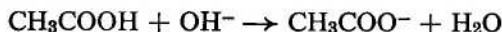
$$\text{pH} = \log \frac{1}{0,05} = 1,3$$

Si sarebbe quindi avuta una variazione di pH molto maggiore che non nel caso della soluzione tampone.

b) L'NaOH introdotta in soluzione reagisce con l'acido acetico libero dando acetato sodico



che equivale a



Di conseguenza la concentrazione dell'acido acetico diminuirà da 0,10 a 0,05; mentre quella dell'acetato sodico salirà da 0,10 a 0,15. Quindi

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,15}{0,05} = 4,75 + 0,48 = 5,23$$

Se noi avessimo introdotto 0,05 moli di NaOH, anzichè in un litro di soluzione tampone, in un litro d'acqua pura avremmo avuto

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log 0,05 = 12,7$$

Avremmo quindi avuto una variazione di pH molto maggiore che non nel caso della soluzione tampone.

Un altro tipo di tampone simile a quello già visto può essere ottenuto mescolando un acido debole bi- o poliprotico con un suo sale « acido » (un « idrogenosale »). Un esempio di tampone di questo tipo, che riveste

grandissima importanza biologica, perchè è un importante regolatore del pH del sangue, è quello costituito da una miscela di H_2CO_3 e NaHCO_3 . In questo caso, agli effetti del calcolo del pH, naturalmente va considerata solo la prima dissociazione dell'acido:



e la relativa costante K_a ($K_a = 4,3 \cdot 10^{-7}$). (Vedi es. 8 a pag. 228).

Infine ancora un tampone del tipo acido debole + sale corrispondente, può essere ottenuto mescolando due sali di uno stesso acido poliprotico a diverso grado di salificazione, cioè sali i cui anioni siano uno l'acido ed uno la base coniugata corrispondenti. Uno dei più importanti di questa categoria è il tampone costituito da NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 . L' NaH_2PO_4 è l'« acido »:



e l' Na_2HPO_4 è il sale corrispondente.

Per le soluzioni tampone ottenute da una base debole e da un suo sale con un acido forte per il calcolo del pH si deve considerare la K_b della base:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

Dato che sulla base di un ragionamento analogo a quello visto precedentemente, si può porre:

$$[\text{B}^+] = c_s \text{ (concentrazione del sale)}$$

$$[\text{BOH}] = c_b \text{ (concentrazione della base)}$$

risulta

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_s}$$

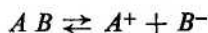
e quindi

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{c_s}{c_b}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c_b}{c_s} \quad (12)$$

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Consideriamo un elettrolita AB che si dissocia nei suoi ioni:



Per esso varrà la relazione

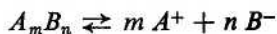
$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$$

Se la soluzione è satura la concentrazione di AB indissociato sarà costante; quindi $[AB]$ può essere conglobato nella costante K che adesso simboleggiamo con K_s . Avremo, cioè:

$$[A^+][B^-] = K[AB] = K_s$$

K_s prende il nome di *prodotto di solubilità*. Esso, naturalmente come tutte le costanti d'equilibrio, sarà solo funzione della temperatura ⁽¹⁾.

Per un generico elettrolita A_mB_n che si dissocia secondo l'equazione



avremo, naturalmente, in una soluzione satura,

$$K_s = [A^+]^m [B^-]^n \quad (13)$$

Ovviamente l'espressione non cambia se gli ioni hanno più di una carica elettrica.

Per gli elettroliti forti, per i quali il grado di dissociazione è uguale a 1, sarà facile, conoscendo la solubilità dell'elettrolita in grammi/litro, (o in moli/litro ecc.) ricavare le concentrazioni ioniche e quindi il prodotto di solubilità, e viceversa.

Si calcoli, ad esempio, il prodotto di solubilità dell'idrossido ferroso (P.M. 89,8) sapendo che la sua solubilità è $1,4 \cdot 10^{-3}$ g/litro.

⁽¹⁾ Nel presente capitolo, quando non sia specificata la temperatura per il prodotto di solubilità e per le costanti di dissociazione degli elettroliti, si intende che i valori dati sono quelli che si hanno a temperatura ambiente.

La solubilità S in moli/litro è

$$S = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{89,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Dato che $\text{Fe}(\text{OH})_2$ si dissocia totalmente secondo l'equazione



avremo, evidentemente

$$[\text{Fe}^{++}] = S = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

(nel calcolo della concentrazione degli ioni OH^- abbiamo trascurato la piccola quantità di ioni OH^- dovuti alla dissociazione dell'acqua). Pertanto il prodotto di solubilità sarà:

$$K_s = [\text{Fe}^{++}] [\text{OH}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 3,2^2 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

oppure anche $K_s = S \cdot 4S^2 = 4S^3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$.

Se ad una soluzione di un elettrolita poco solubile si aggiunge una sostanza che dà un ione uguale ad uno degli ioni dell'elettrolita, la solubilità di questo, naturalmente, diminuisce, in base alla (13).

Si voglia, ad esempio, calcolare la solubilità dell'idrossido ferroso in una soluzione 0,10 M di NaOH .

Evidentemente, nella formula

$$K_s = [\text{Fe}^{++}] [\text{OH}^-]^2$$

al posto di $[\text{OH}^-]$ si potrà mettere la concentrazione dell' NaOH (supposta completamente dissociata), trascurando la $[\text{OH}^-]$, molto esigua, dovuta all' $\text{Fe}(\text{OH})_2$ disciolto. Avremo, quindi

$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{1,6 \cdot 10^{-14}}{0,10^2} = 1,6 \cdot 10^{-12}$$

Quindi, in un litro di questa soluzione, si potranno sciogliere solo $1,6 \cdot 10^{-12}$ moli di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mentre, nel caso dell'esercizio precedente, abbiamo visto che la solubilità in acqua pura era di $1,6 \cdot 10^{-5}$ moli/litro.

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare il pH di una soluzione 0,0010 M di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ammettendo che la dissociazione della base sia completa.

Essendo la reazione di dissociazione



avremo

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 0,0010 = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

cioè

$$\text{pOH} = 2,7 \quad \text{pH} = 14 - 2,7 = 11,3$$

2. La costante di dissociazione della piridina (base organica monovalente, dalla formula $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) è $2,3 \cdot 10^{-9}$. Calcolare il pH di una soluzione contenente, in 180 ml, g 2,2 di piridina.

La concentrazione molare della piridina (P.M. 79) è

$$\frac{2,2}{79} \cdot \frac{1000}{180} = 0,154$$

Pertanto, dalla (6)

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log 2,3 \cdot 10^{-9} + \frac{1}{2} \log 0,154 = 14 - 4,3 - 0,4 = 9,3$$

3. Calcolare la costante di dissociazione di un acido monobasico sapendo che esso, in una soluzione 0,50 M è dissociato per il 20%.

Basta applicare la formula (5)

$$K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,5 \cdot 0,2^2}{0,8} = 2,5 \cdot 10^{-2}$$

4. Calcolare la costante di dissociazione e il grado di dissociazione di un acido debole monobasico, sapendo che una sua soluzione 0,10 M ha pH 3,4.

Per il calcolo della costante di dissociazione basta applicare la (4)

$$\frac{1}{2} p K_a = \text{pH} + \frac{1}{2} \log c_a$$

$$p K_a = 2 \text{pH} + \log c_a = 6,8 - 1 = 5,8$$

e, quindi,

$$K_a = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Il calcolo del grado di dissociazione si può effettuare mediante la relazione

$$[H^+] = \alpha c_a$$

Essendo $pH = 3,4$ avremo

$$[H^+] = 4 \cdot 10^{-4}$$

e, quindi,

$$\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 0,004$$

Si sarebbe anche potuto ricavare da questo valore di α il valore di K_a mediante la formula (5), come nell'esercizio precedente.

5. Calcolare il pH di una soluzione $8,0 \cdot 10^{-8}$ N di HCl.

Essendo la concentrazione dell'acido molto bassa per il calcolo del pH occorre tener conto anche degli H^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua (Per convincersene basti osservare che se non se ne tenesse conto si otterrebbe un $pH > 7$, come se si trattasse di una soluzione basica!).

Chiamando con x la concentrazione dello ione H^+ dovuta alla dissociazione dell'acqua avremo

$$K_w = [H^+] [OH^-] = (8,0 \cdot 10^{-8} + x) \cdot x = 10^{-14}$$

$$x^2 + 8,0 \cdot 10^{-8} x - 10^{-14} = 0$$

Risolvendo e scartando la soluzione negativa si ottiene

$$x = 6,6 \cdot 10^{-8}$$

e quindi, per la concentrazione totale di H^+ :

$$[H^+] = 8,0 \cdot 10^{-8} + 6,6 \cdot 10^{-8} = 1,46 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6,8$$

6. Calcolare la concentrazione di una soluzione di NH_4Cl avente pH 6,2 (K_b per l'ammoniaca $= 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Si può utilizzare la relazione (10). Dal valore del pH abbiamo

$$[\text{H}^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$$

$$c_s = [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{K_b}{K_w} = \frac{6,3^2 \cdot 10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ moli/litro}$$

7. Il valore di K_a^* per la cocaina, una base organica di P.M. 303, è $3,8 \cdot 10^{-9}$. Calcolare il pH di una soluzione satura di questa sostanza a 25 °C, sapendo che a questa temperatura la sua solubilità è di 0,16 g in 100 ml di acqua.

Indicando con $[C]$ la concentrazione molare della cocaina, avremo

$$[C] = \frac{1,6}{303} = 5,3 \cdot 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a^*} = \frac{10^{-14}}{3,8 \cdot 10^{-9}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

e quindi, per la (6) di pag. 218

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c_b = 14 - \frac{5,6}{2} - \frac{2,4}{2} = 10,0$$

8. Calcolare il rapporto tra la CO_2 libera e quella combinata come bicarbonato in un campione di sangue a pH 7,38, sapendo che la K_a' dell' H_2CO_3 nel sangue a 37 °C vale $8,0 \cdot 10^{-7}$.

Dall'equazione di Hasselbach si ha

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} \quad 7,38 = 6,10 + \log \frac{c_s}{c_a}$$

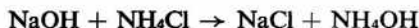
$$\log \frac{c_s}{c_a} = 1,28 \quad \frac{c_s}{c_a} = 19$$

e quindi

$$\frac{\text{moli di CO}_2 \text{ libera}}{\text{moli di CO}_2 \text{ combinata}} = \frac{1}{19}$$

9. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando un litro di una soluzione 0,20 M di cloruro ammonico con mezzo litro di una soluzione 0,26 M di NaOH (K_b per l'ammoniaca = $1,8 \cdot 10^{-5}$).

In mezzo litro di NaOH 0,26 *M* sono disciolte 0,13 moli di NaOH che, reagendo con il cloruro ammonico, daranno 0,13 moli di ammoniaca, secondo la reazione di spostamento



Rimarranno in tal modo nella soluzione un numero di moli di cloruro ammonico pari a

$$0,20 - 0,13 = 0,07$$

Resta quindi solo da applicare la formula (8)

$$\text{pH} = 14 - p K_b + \log \frac{c_b}{c_s}$$

dove, al posto del rapporto c_b/c_s basta, naturalmente, porre il rapporto tra le moli di ammoniaca e quelle di cloruro ammonico, dato che il volume è lo stesso. Infatti, simboleggiando con n il numero di moli delle sostanze e con V il volume della soluzione, avremo

$$c_b = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} \quad c_s = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V}$$

e quindi

$$\frac{c_b}{c_s} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

Sostituendo i valori nella (8) avremo

$$\text{pH} = 14 - 4,7 + \log \frac{0,13}{0,07} = 14 - 4,7 + 0,47 = 9,5$$

10. Calcolare quale variazione di pH si ha quando si aggiunge 1 ml di HCl 1 N ad un litro delle tre seguenti soluzioni

- 1) soluzione di HCl diluito, a pH 6,0.
- 2) soluzione di HCl a pH 3,0.
- 3) soluzione di HCl a pH 1,0.

Nel primo caso, trascurando l'aumento di volume dovuto all'introduzione dell'HCl 1 N avremo, per effetto di tale aggiunta

$$[\text{H}^+] = 10^{-6} + 10^{-3} \cong 10^{-3} \text{ e quindi pH } 3$$

Si avrà quindi una diminuzione di 3 unità di pH.

Sulla base delle stesse considerazioni avremo per la seconda soluzione

$$[H^+] = 10^{-8} + 10^{-8} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ e quindi } pH \text{ } 2,7$$

Si avrà cioè una diminuzione di 0,3 unità di pH.

Nel terzo caso avremo

$$[H^+] = 10^{-1} + 10^{-8} \cong 1,01 \cdot 10^{-1} \text{ e quindi } pH \cong 0,996$$

Il pH rimarrà quindi praticamente invariato.

Confrontando queste tre diverse situazioni si può osservare che una soluzione acida tanto più è concentrata, tanto più è dotata di un certo potere tamponante.

11. Confrontare il potere tamponante di due soluzioni tampone (acido acetico-acetato sodico) calcolando le variazioni di pH che si hanno per effetto dell'aggiunta di 0,40 g di NaOH ad un litro di ciascuna delle due soluzioni. Nella prima soluzione si ha $c_s = c_a = 1$ moli/litro. Nella seconda si ha $c_s = 10$ $c_a = 1$ moli/litro ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Applicando la (7) si ha, per la prima soluzione

$$pH = pK_a + \log 1 = 4,745$$

Per effetto dell'aggiunta di 0,40 g di NaOH (P.M. 40) si avrà

$$c_s = 1 + \frac{0,40}{40} = 1,01$$

$$c_a = 1 - \frac{0,40}{40} = 0,99$$

e quindi

$$pH = pK_a + \log \frac{1,01}{0,99} = 4,755$$

Si ha quindi una variazione di pH di 0,01 unità.

Per la seconda soluzione avremo, prima dell'aggiunta della soda

$$pH = pK_a + \log 10 = 5,75$$

Per effetto dell'aggiunta di g 0,40 di NaOH si avrà

$$c_s = 1 + \frac{0,40}{40} = 1,01$$

$$c_a = 0,1 - \frac{0,40}{40} = 0,09$$

da cui

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{1,01}{0,09} = 4,75 + \log 11,2 = 4,75 + 1,05 = 5,80$$

Si ha quindi una variazione di pH di 0,05 unità.

Si vede quindi come il potere tamponante di una soluzione tampone è tanto maggiore quanto più il rapporto c_s/c_a è vicino all'unità.

12. Calcolare il pH delle soluzioni ottenute aggiungendo un m.equivalente di HI (acido forte) a 100 ml delle seguenti soluzioni:

- a) Acqua pura;
- b) Soluzione contenente 0,95 m.equivalenti di acetato potassico;
- c) Soluzione contenente un m.equivalente di acetato potassico;
- d) Soluzione contenente due m.equivalenti di acetato potassico;
- e) Soluzione contenente 0,5 m.equivalenti di ammoniaca;
- f) Soluzione contenente un m.equivalente di ammoniaca;
- g) Soluzione contenente due m.equivalenti di ammoniaca;
- h) Soluzione contenente un m.equivalente di NaOH.

K_a per l'acido acetico = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_b per l'ammoniaca = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

a)

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \cdot \frac{1000}{100} = 10^{-2} \quad \text{pH} = 2$$

b) Si ha la reazione



quindi avremo 0,95 m.equiv. di CH_3COOH e 0,05 m.equiv. di HI.

Per il calcolo del pH occorre tener conto, sia dell'HI, che è poco rispetto all'acido

acetico, ma è completamente dissociato, sia dell'acido acetico, relativamente abbondante, ma poco dissociato. Partendo dalla relazione

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

indicando con x la concentrazione idrogenionica dovuta all'acido acetico dissociato avremo

$$[H^+] = c_{HI} + x = 5 \cdot 10^{-4} + x$$

$$[CH_3COO^-] = x$$

$$[CH_3COOH] = 9,5 \cdot 10^{-3} \quad (\text{trascurando la parte dissociata}).$$

Sostituendo nell'espressione della costante avremo

$$\frac{(5 \cdot 10^{-4} + x)x}{9,5 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Risolvendo si ha

$$x = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

quindi

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-4} + x = 7,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 3,14$$

c) Si forma un m.equivalente di CH_3COOH e quindi, in base alla (4):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} \log c_a = 3,37$$

d) Si forma un tampone formato da 1 m.equivalente di acido acetico e 1 m.equivalente di acetato potassico. Quindi, secondo la (11):

$$\text{pH} = p K_a + \log \frac{c_s}{c_a} = p K_a = 4,75$$

e) Si formano 0,5 m.equivalenti di NH_4I e resta un eccesso di 0,5 m.equivalenti di HI . L'idrolisi del sale è senz'altro trascurabile perchè siamo in ambiente nettamente acido e quindi il pH si può calcolare tenendo conto solo dell' HI :

$$[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,7$$

f) Si forma 1 m.equivalente di NH_4I . Questo si idrolizza, per cui [eq. (9)]:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c_s} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-12}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,87$$

g) Si ha un tampone con quantità equivalenti di ammoniaca e di NH_4I . Quindi:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b = 4,75$$

$$\text{pH} = 9,25$$

h) Si forma un m.equivalente di un sale non idrolizzabile e quindi:

$$\text{pH} = 7$$

13. Calcolare quanti mg di NaOH occorre aggiungere a 0,20 litri di HCN $3,0 \cdot 10^{-2} M$ per portare il pH a 9,7. (K_a per l' $\text{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

È facile vedere che se si neutralizzasse analiticamente tutto l' HCN avremmo, per effetto dell'idrolisi, un $\text{pH} > 9,7$. Infatti, se avessimo una soluzione $3,0 \cdot 10^{-2} M$ di NaCN avremmo

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot c_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} \cdot 3,0 \cdot 10^{-2}} = 6,45 \cdot 10^{-4}$$

cioè

$$\text{pOH} = 3,19 \quad \text{e} \quad \text{pH} = 10,81$$

Ciò significa che per avere un $\text{pH} 9,7$ occorre mettere una quantità di NaOH inferiore alla quantità teorica necessaria per salificare tutto l' HCN . Avremo cioè un tampone HCN/NaCN . Possiamo quindi, in base all'equazione di Henderson calcolare il rapporto c_s/c_a : Essendo il pH 9,7 avremo

$$[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

e quindi

$$\frac{c_s}{c_a} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{2,0 \cdot 10^{-10}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 0,28$$

D'altra parte c_a corrisponde alla concentrazione iniziale dell' HCN diminuita della concentrazione dell' NaCN (c_s). Quindi

$$\frac{c_s}{3,0 \cdot 10^{-2} - c_s} = 0,28 \quad c_s = 8,4 \cdot 10^{-6} - 0,28 c_s$$

$$c_s = \frac{8,4}{1,28} \cdot 10^{-3} = 6,56 \cdot 10^{-3}$$

Dato che l' NaCN viene tutto dall' NaOH , traducendo c_s in mg di NaOH (P.M. 40) avremo

$$\text{mg di NaOH} = 6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,20 \cdot 40 \cdot 10^3 = 52$$

14. Calcolare quanti mg di BaSO_4 rimangono disciolti in un litro di soluzione nella quale sono stati introdotti g 2,1 di BaCl_2 e g 1,96 di H_2SO_4 . (K_s per il $\text{BaSO}_4 = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

Evidentemente, quando al cloruro di bario si aggiunge l'acido solforico si forma un precipitato di solfato di bario. Nell'esempio riportato è facile vedere che l' H_2SO_4 è in eccesso rispetto al BaCl_2 . Infatti il numero di moli di BaCl_2 (P.M. 208,3) è

$$n_{\text{BaCl}_2} = \frac{2,1}{208,3} = 0,010$$

mentre il numero di moli di H_2SO_4 (P.M. 98,1) è

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2}{98,1} = 0,020$$

Di conseguenza, dopo la reazione rimarranno in soluzione un numero di moli di H_2SO_4 pari a

$$0,020 - 0,010 = 0,010$$

Quindi avremo

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,010$$

Sostituendo questo valore nell'espressione del prodotto di solubilità

$$[\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

avremo

$$[\text{Ba}^{++}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

Tale concentrazione di ioni Ba^{++} corrisponde ad un numero di moli di BaSO_4 pari ancora a $1,2 \cdot 10^{-8}$, cioè ad un peso di BaSO_4 :

$$1,2 \cdot 10^{-8} \cdot 208,3 \cdot 1000 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$$

15. Calcolare quanti g di KIO_3 si devono aggiungere ad un litro di una soluzione che contiene disciolti 0,20 g di AgNO_3 per precipitare il 99% dell'argento come AgIO_3 ($K_s = 2,3 \cdot 10^{-8}$).

La soluzione finale dovrà contenere, dopo la precipitazione, l'1% di 0,20 g di AgNO_3 (P.M. 169,9), pari a moli

$$\frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{169,9} = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

quindi dovrà essere

$$[\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

e dovremo avere

$$[\text{IO}_3^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-8}}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

A questa concentrazione di ioni IO_3^- corrisponderanno $1,9 \cdot 10^{-3}$ moli di KIO_3 . A queste si dovranno aggiungere le moli necessarie alla precipitazione del 99% dell' AgNO_3 . Siccome per ogni mole di AgNO_3 occorre una mole di KIO_3 , avremo che il numero di moli di KIO_3 necessarie per la precipitazione dell' AgNO_3 è

$$n_{\text{KIO}_3} = n_{\text{AgNO}_3} \cdot \cong \frac{0,20}{169,9} \Rightarrow 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Il numero totale di moli di KIO_3 (P.M. 214) necessarie per la precipitazione richiesta sarà, quindi,

$$1,9 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-3} = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

corrispondenti a

$$3,1 \cdot 10^{-3} \cdot 214 = 0,66 \text{ g}$$

ESERCIZI

1. Calcolare il pH di una soluzione avente $[H^+] = 3,0 \cdot 10^{-4}$.
2. Calcolare la $[H^+]$ e la $[OH^-]$ di una soluzione a pH 12,1.
3. Ad un litro di una soluzione 0,010 N di HCl si aggiungono due litri di una soluzione 0,008 N di NaOH. Calcolare il pH della soluzione ottenuta.
4. L'acidità del succo gastrico è dovuta principalmente alla presenza di HCl libero. Calcolare il pH di un succo gastrico sapendo che 12,4 ml di questo hanno richiesto per la neutralizzazione dell'HCl libero 3,7 ml di NaOH 0,10 M.
5. Calcolare il pH di una soluzione in cui si siano introdotti, per ciascun litro, 4,0 mg di NaOH e 4,0 mg di HCl.
6. Calcolare di quanto varia il pH di 300 ml di una soluzione di $Ba(OH)_2$ 0,010 M per effetto dell'aggiunta di 0,50 ml di una soluzione 10 N di H_2SO_4 .
7. Calcolare quanti ml di HCl gassoso a c.n. bisogna sciogliere in 100 ml d'acqua per ottenere una soluzione a pH 3,0.
8. Calcolare quanti litri di ammoniaca gassosa ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) a c.n. bisogna sciogliere in 100 ml di acqua per ottenere una soluzione a pH 11 (Si trascuri la variazione di volume).
9. Calcolare la costante di dissociazione di un acido debole monobasico sapendo che esso, in soluzione 0,20 M, è dissociato per l'1%.
10. Calcolare il valore di K_b per l'idrossilammina sapendo che una soluzione M/100 di questa base ha pH 9.
11. Calcolare quante moli di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) devono essere contenute in un litro di una soluzione di questo acido perchè questa abbia lo stesso pH di una soluzione $1,00 \cdot 10^{-3}$ M di HCl.
12. Una soluzione 0,10 M di un acido monobasico ha, a 25 °C, una pressione osmotica di 2,69 atmosfere. Calcolare il pH della soluzione.
13. Calcolare il pH di una soluzione al 5% di cloridrato di cocaina in acqua ($K_a^* = 3,8 \cdot 10^{-9}$; P.M. 340).
14. Calcolare la percentuale di acido acetico, CH_3COOH , ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) in un campione di aceto ($d = 1$), sapendo che il suo pH è 2,44.
15. Calcolare il pH di una soluzione $1,10 \cdot 10^{-7}$ M di NaOH.

16. Calcolare quanti ml di soluzione 0,10 *N* di acido acetico occorrono per neutralizzare (analiticamente) 50 ml di NaOH 0,12 *M* e calcolare il pH della soluzione così ottenuta (K_a per l'acido acetico = $1,8 \cdot 10^{-5}$).
17. La costante di dissociazione dell'acido formico è $2,1 \cdot 10^{-4}$. Calcolare a quale concentrazione esso è dissociato per il 5% e a quale per il 10%.
18. Calcolare il grado di dissociazione di un acido debole monobasico ($K_a = 10^{-5}$) in una sua soluzione 1 *M* quando questa contiene anche disciolti 0,475 g/litro di HCl.
19. Calcolare la concentrazione dello ione NH_4^+ in una soluzione che in due litri contiene 12 g di NaOH e 3,4 g di NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
20. Calcolare la concentrazione delle diverse specie ioniche contenute in una soluzione 0,20 *N* di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) contenente disciolti 0,365 g/litro di HCl.
21. Calcolare il pH di una soluzione ottenuta aggiungendo ad un litro di ammoniaca 2,0 *N* 20 g di HCl (K_b per l'ammoniaca = $1,8 \cdot 10^{-5}$).
22. Calcolare di quanto varia il pH di una soluzione *N*/10 di HCl per effetto di una diluizione 1 : 10 e di quanto varia, per effetto di analoga diluizione, il pH di una soluzione di acido acetico *N*/10 ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
23. Calcolare il pH di una soluzione di acido acetico ottenuta diluendo 1 : 10 una soluzione di questo acido a pH 3,0 ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
24. Calcolare quanti grammi di NaOH occorre aggiungere ad una soluzione tampone contenente g 10 di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e g 18,0 di acetato sodico per portarne il pH a 4,97.
25. Dire in che rapporto in peso occorre mescolare una soluzione di acido acetico al 3% e una soluzione di acetato sodico al 2% per avere una soluzione a pH 5 ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
26. La concentrazione molare della CO_2 libera in un campione di sangue è $1,2 \cdot 10^{-3}$, quella dello ione HCO_3^- è $2,5 \cdot 10^{-2}$. Calcolare il pH del sangue, sapendo che la K_a' dell' H_2CO_3 nel sangue a 37 °C vale $8,0 \cdot 10^{-7}$.
27. Una reazione enzimatica viene condotta in 100 ml di una soluzione tampone contenente g 1,20 di NaH_2PO_4 e g 2,84 di Na_2HPO_4 . La reazione produce un acido forte. Calcolare quanti m.equivalenti di acido sono stati prodotti al termine della reazione sapendo che il pH finale è 6,98 (K_a per l' H_2PO_4^- = $6,2 \cdot 10^{-8}$).
28. Calcolare quanti mg di NaOH occorre aggiungere a 100 ml di una soluzione $2,4 \cdot 10^{-2}$ *M* di H_3PO_4 per ottenere una soluzione a pH 7,25 (K_a per l' H_2PO_4^- = $6,2 \cdot 10^{-8}$).

29. Calcolare quanti ml di HCl al 36% ($d = 1,18$) occorre aggiungere ad un litro di ammoniaca al 7,0% ($d = 0,97$) per avere una soluzione a pH 9,20. (K_b per l'ammoniaca = $1,8 \cdot 10^{-5}$).

30. Calcolare il pH delle soluzioni ottenute aggiungendo 0,40 g di NaOH a 500 ml delle seguenti soluzioni

- a) Acqua pura;
- b) Soluzione contenente 0,60 g di acido acetico (CH_3COOH).
- c) Soluzione contenente 0,95 g di acido acetico;
- d) Soluzione contenente 0,10 g di acido acetico;
- e) Soluzione contenente 0,36 g di HCl;
- f) Soluzione 0,020 M di NH_4Cl ;
- g) Soluzione 0,040 M di NH_4Cl ;
- h) Soluzione 0,010 M di NH_4Cl ;
- i) Soluzione 0,010 N di H_2SO_4 .

(K_a per l'acido acetico = $1,8 \cdot 10^{-5}$; K_b per l'ammoniaca = $1,8 \cdot 10^{-5}$).

31. Confrontare il potere tamponante di tre soluzioni calcolando la variazione di pH che si ha per effetto dell'aggiunta di g 0,10 di NaOH ad un litro di ciascuna di esse. La prima è una soluzione diluita di HCl a pH 5,70. La seconda è una soluzione contenente g 60 di acido acetico ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e g 0,82 di acetato sodico. La terza è una soluzione di HCl a pH 2,50.

32. La solubilità dello ioduro d'argento in acqua è di $3,0 \cdot 10^{-8}$ mg/litro. Calcolare il prodotto di solubilità del sale.

33. Calcolare la solubilità in g/litro dell'AgI in una soluzione 0,01 M di KI (K_s per l'AgI = $1,6 \cdot 10^{-16}$).

34. Calcolare con quanta acqua si deve lavare un precipitato di BaSO_4 per disciogliere un mg di questo sale ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

35. Calcolare la massima concentrazione di ioni Cu^{++} che si può avere in una soluzione 0,10 M di H_2S a pH 4,0 (K_s per $\text{CuS} = 8,5 \cdot 10^{-45}$; K_a complessivo di $\text{H}_2\text{S} = 1,1 \cdot 10^{-22}$).

36. Calcolare a quale pH occorre precipitare il ferro come $\text{Fe}(\text{OH})_3$ per lasciare in soluzione una concentrazione di ioni $\text{Fe}^{+++} = 10^{-20}$ ioni/litro ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-36}$).

37. Calcolare quanti grammi di Na_2SO_4 occorre aggiungere a 200 ml di una soluzione 0,010 N di CaCl_2 perchè in soluzione rimangano soltanto 10 mg di CaCl_2 (K_s per il $\text{CaSO}_4 = 6,1 \cdot 10^{-5}$).

38. Calcolare a quale pH occorre precipitare come ZnS ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-23}$) lo zinco di una soluzione di ZnCl_2 contenente acido solfidrico $0,10\text{ M}$ (K_a complessiva $= 1,1 \cdot 10^{-22}$). Si intende la precipitazione completa quando $[\text{Zn}^{++}] = 10^{-10}$.

39. Calcolare la solubilità in mg/l dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_s = 3,7 \cdot 10^{-16}$) in una soluzione $0,10\text{ M}$ di ammoniaca ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

40. 100 ml di una soluzione acquosa contenente NaHCO_3 e CO_2 , per trattamento con un eccesso di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hanno dato 2,47 g di BaCO_3 . 100 ml della stessa soluzione hanno richiesto per la titolazione della CO_2 libera, in presenza di fenolftaleina, 48 ml di NaOH $0,10\text{ N}$ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$). Calcolare il valore della K_a^1 dell' H_2CO_3 sapendo che la soluzione aveva pH 6,57.

41. Il prodotto di solubilità dell'ossalato di calcio, CaC_2O_4 , è $2 \cdot 10^{-9}$. La K_a totale dell'acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$) è $1,9 \cdot 10^{-6}$. Calcolare qual'è la concentrazione minima in HCl che occorre per solubilizzare g 1,28 di ossalato di calcio in un litro di soluzione di questo acido.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 3,52.
2. $[\text{H}^+] = 8 \cdot 10^{-13}$; $[\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-2}$.
3. 11,3.
4. 1,53.
5. 5.
6. Da 12,3 a 11,8.
7. 2,24.
8. 0,12.
9. $2 \cdot 10^{-5}$.
10. 10^{-8} .
11. 0,056.
12. 2.

13. 4,6.
14. 4,4.
15. 7,27.
16. 60; 8,74.
17. 0,08 M; 0,019 M.
18. 0,0008.
19. $[\text{NH}_4^+] = 1,2 \cdot 10^{-5}$.
20. $[\text{H}^+] = 10^{-2}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-12}$; $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,6 \cdot 10^{-4}$.
21. 9,7.
22. Incremento di pH: 1° soluzione = 1,0; 2° soluzione = 0,5.
23. 3,5.
24. 4,2.
25. 3,6 parti di acetato sodico per una di acido acetico.
26. 7,4.
27. 2,6.
28. 142.
29. 182.
30. a) 12,3; b) 8,52; c) 4,98; d) 12,2; e) 7; f) 10,8; g) 9,25; h) 12,0; i) 12,0.
31. Incremento di pH: 1° soluzione = 5,70; 2° soluzione = 0,10; 3° soluzione = 0,68.
32. $1,6 \cdot 10^{-16}$.
33. $3,8 \cdot 10^{-12}$.
34. 0,39 litri.
35. $7,7 \cdot 10^{-30}$ moli/litro.
36. 8,7.
37. 4,1.
38. 5,0.
39. 0,12.
40. $4,3 \cdot 10^{-7}$.
41. $3,1 \cdot 10^{-2}$ M.

EQUILIBRI DI RIPARTIZIONE

La legge di ripartizione di Nernst dice che *a temperatura costante un soluto si ripartisce tra due solventi immiscibili in modo tale che il rapporto delle concentrazioni di detto soluto nelle due fasi è costante.*

Analiticamente la legge si esprime così:

$$\frac{c_1}{c_2} = K \quad (T = \text{cost.}) \quad (1)$$

dove c_1 e c_2 sono le concentrazioni nei due solventi.

K , detto *coefficiente di ripartizione*, è una caratteristica del soluto e dei due solventi considerati ed evidentemente coincide con il rapporto tra le solubilità della sostanza nei due solventi. Ad esempio, a temperatura ambiente la solubilità dello iodio in solfuro di carbonio (s_1), un liquido immiscibile con l'acqua, è circa 600 volte maggiore della sua solubilità in acqua (s_2). Il coefficiente di ripartizione dello iodio tra i due solventi è quindi:

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = 600$$

La conoscenza dei coefficienti di ripartizione è molto utile nell'impostazione dei problemi di estrazione con solvente. Si voglia ad esempio calcolare quanti mg di iodio rimangono disciolti in un litro d'acqua che, saturo di iodio a 20 °C, è stato sottoposto ad una estrazione con 0,5 litri di CS_2 . La solubilità dello iodio in acqua a 20 °C è $3 \cdot 10^2$ mg/l.

Per quanto visto sopra avremo evidentemente, chiamando con x i mg di iodio residuo nel litro d'acqua ed esprimendo le concentrazioni in mg/l:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{3 \cdot 10^2 - x}{0,5}}{x} = 600$$

La soluzione in questo caso è immediata se si osserva come, dato l'elevato valore del coefficiente di ripartizione, x è senz'altro trascurabile rispetto a $3 \cdot 10^2$, per cui l'espressione si semplifica:

$$\frac{3 \cdot 10^2}{0,5 x} = 600$$

da cui

$$x = \frac{3 \cdot 10^2}{0,5 \cdot 600} = 1$$

Si osservi che in base alla legge (1), la concentrazione di una sostanza in una soluzione, se si effettuano più estrazioni successive sempre con lo stesso volume di un solvente immiscibile, decresce in proporzione geometrica con il numero delle estrazioni. Questo fa sì che disponendo di un certo volume di solvente per estrarre una sostanza da una soluzione è più conveniente, anziché fare un'unica estrazione con tutto il solvente, dividere questo in più porzioni ed eseguire con queste numerose estrazioni consecutive. Ciò è dimostrabile matematicamente; comunque per convincersene basti un esempio:

L'N-fenildietanolammina (NF) si scioglie in acqua a temperatura ambiente in ragione di 50 g/l ed in benzene in ragione di 230 g/l. Calcolare quanti grammi di NF si possono estrarre da 900 ml di una soluzione acquosa che contiene disciolti 28 g di questa sostanza effettuando:

- A) Un'unica estrazione con 600 ml di benzene.
- B) Tre estrazioni consecutive con 200 ml di benzene ciascuna.

Nel primo caso avremo, indicando con x i grammi di NF estratti, con v_1 e v_2 il volume del benzene e della fase acquosa e con g i grammi originali di NF:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{x}{v_1}}{\frac{g-x}{v_2}} = K$$

da cui

$$\begin{aligned}\frac{x}{v_1} \cdot \frac{v_2}{g-x} &= K \\ v_2 x &= K(v_1 g - v_1 x) \\ x(v_2 + v_1 K) &= K v_1 g \\ x &= \frac{K v_1 g}{v_2 + v_1 K}\end{aligned}\quad (2)$$

Essendo

$$K = \frac{230}{50} = 4,6$$

e sostituendo nella (2) i valori forniti avremo:

$$x = \frac{4,6 \cdot 600 \cdot 28}{900 + 4,6 \cdot 600} = 21$$

Nel secondo caso, chiamando con a , b e c i grammi di NF estratti rispettivamente con la 1a, la 2a e la 3a estrazione avremo, applicando formule equivalenti alla (2):

$$\begin{aligned}a &= \frac{4,6 \cdot 200 \cdot 28}{900 + 200 \cdot 4,6} = 14 \\ b &= \frac{4,6 \cdot 200 (28 - 14)}{900 + 200 \cdot 4,6} = 7 \\ c &= \frac{4,6 \cdot 200 (28 - 14 - 7)}{900 + 200 \cdot 4,6} = 3,5\end{aligned}$$

In tutto quindi la quantità y in grammi di sostanza estratta sarà:

$$y = a + b + c = 14 + 7 + 3,5 = 24,5$$

Come si vede y è maggiore di x , cioè il metodo B delle estrazioni multiple è più efficiente del metodo A , pur impiegando lo stesso volume di benzene. Quando si effettuino n estrazioni multiple da una soluzione con volumi uguali di solvente è facile calcolare mediante semplici formule direttamente

la quantità di sostanza estratta con la generica estrazione n o quanta sostanza rimane nella soluzione dopo l' n -esima estrazione, senza dover ricorrere a calcoli intermedi.

Si abbia infatti un volume v_2 di una soluzione contenente g grammi di una sostanza che si vuole estrarre mediante n estrazioni, ciascuna con un volume v_1 di un solvente immiscibile con la soluzione. Sia K il coefficiente di ripartizione della sostanza e si voglia esprimere in funzione di g , v_1 , v_2 e K :

- la quantità di sostanza estratta dal solvente nella n -esima estrazione.
- la quantità rimasta nella soluzione dopo la n -esima estrazione.
- la quantità totale estratta nelle n estrazioni.

Indicando con x_1 la quantità di sostanza estratta con la prima estrazione avremo:

$$\frac{\frac{x_1}{v_1}}{\frac{g - x_1}{v_2}} = K$$

da cui, come già visto a pag. 243:

$$x_1 = \frac{K v_1}{v_2 + K v_1} g = R g$$

dove

$$R = \frac{K v_1}{v_2 + K v_1}$$

rappresenta la frazione di sostanza estratta.

Evidentemente la quantità m_1 di sostanza rimasta in soluzione dopo la prima estrazione sarà:

$$m_1 = g - x_1 = g (1 - R)$$

Di conseguenza la quantità x_2 di sostanza estratta con la seconda estrazione sarà:

$$x_2 = R \cdot m_1 = R g (1 - R)$$

e la quantità rimasta m_2 sarà:

$$m_2 = m_1 - x_2 = m_1 (1 - R) = g (1 - R)^2$$

Con la terza estrazione avremo:

$$x_3 = R m_2 = R g (1 - R)^2$$

$$m_3 = g (1 - R)^3$$

Per l'*ennesima* estrazione avremo pertanto:

$$x_n = R g (1 - R)^{n-1} \quad (3)$$

$$m_n = g (1 - R)^n \quad (4)$$

Infine la quantità totale X_n estratta nelle n estrazioni sarà:

$$X_n = g - m_n = g [1 - (1 - R)^n] \quad (5)$$

Si voglia per esempio calcolare quanta p.idrossibenzaldeide si estrae con l'ultima di 5 estrazioni consecutive effettuate ciascuna con 50 ml di benzene da 300 ml di una soluzione acquosa contenente 10 g di questa sostanza. Si calcoli inoltre quanta aldeide è stata estratta in tutto. Il coefficiente di ripartizione dell'aldeide tra il benzene e l'acqua è 4,0.

Innanzitutto conviene calcolare R :

$$R = \frac{K v_1}{v_2 + K v_1} = \frac{4,0 \cdot 50}{300 + 4,0 \cdot 50} = \frac{200}{500} = 0,40$$

La quantità di aldeide estratta con la quinta estrazione sarà [formula (3)]:

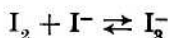
$$x_5 = R g (1 - R)^4 = 0,40 \cdot 10 \cdot 0,60^4 = 4,0 \cdot 0,1296 = 0,52 \text{ grammi}$$

e la quantità totale estratta sarà [formula (5)]:

$$X_5 = g [1 - (1 - R)^5] = 10 (1 - 0,60^5) = 9,2 \text{ grammi}$$

Quando in un solvente il soluto subisce fenomeni di dissociazione o di associazione, o comunque la sua concentrazione viene abbassata per reazione con altre specie presenti, la legge di ripartizione (1) vale solo se riferita unicamente alla forma indissociata (o non associata, o non reagita) del soluto. Classico è l'esempio dello iodio che in acqua, in pre-

senza di ioni ioduro I^- , dà origine ad un complesso I_3^- , secondo la reazione:



Si sa che il coefficiente di ripartizione dello iodio tra etere e acqua, a temp. ambiente, è $7,0 \cdot 10^2$. Si voglia calcolare quanti grammi di iodio vengono estratti da un litro di soluzione acquosa in cui si siano introdotti 0,10 moli di I_2 e 0,30 moli di NaI, per estrazione con un litro d'etere. Il valore della costante K_c per l'equilibrio di complessazione dello iodio con lo ione I^- è $6,0 \cdot 10^2$.

Chiamiamo con x la concentrazione molare dello iodio nell'etere all'equilibrio e con y quella dello iodio, *allo stato di I_2* , nell'acqua. Avremo, per la (1):

$$\frac{x}{y} = 7,0 \cdot 10^2 \quad (6)$$

D'altra parte nella fase acquosa avremo, indicando con z la concentrazione dello ione I_3^- :

$$[I_2] = y \quad [I_3^-] = z \quad [I^-] = 0,30 - z$$

per cui possiamo scrivere:

$$K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = \frac{z}{y(0,30 - z)} = 6,0 \cdot 10^2 \quad (7)$$

Infine, essendo 0,10 le moli totali di iodio (quello molecolare e quello complessato) avremo:

$$x + y + z = 0,10 \quad (8)$$

Ricavando x dalla (6) e sostituendolo nella (8) potremo esprimere z in funzione della sola y ; sostituendo quindi nella (7) questa si trasforma in un'equazione di 2° grado in y che risolta dà

$$y = 1,14 \cdot 10^{-4}$$

Da questo si ottiene, per la (6):

$$x = 8,0 \cdot 10^{-2}$$

e quindi, essendo il P.M. dello iodio 254, i grammi di iodio estratti dall'etere saranno:

$$g_{I_2} = 8,0 \cdot 10^{-2} \cdot 2,54 \cdot 10^2 = 20$$

LEGGE DI HENRY

Analoga alla legge di ripartizione di Nernst è la legge di Henry che riguarda la ripartizione di un gas tra fase gassosa e fase liquida. Secondo questa legge un gas si ripartisce tra il liquido e lo spazio ad esso sovrastante in rapporto costante di concentrazione. Data la proporzionalità per un gas tra pressione e concentrazione la legge di Henry si può esprimere così:

Ad una data temperatura la quantità di gas che si scioglie in una certa quantità di liquido è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale nell'ambiente che sovrasta il liquido.

Analiticamente:

$$c = k p$$

Questa legge è valida per i gas poco solubili e che, naturalmente, non reagiscano con il solvente nè diano fenomeni di associazione o dissociazione. Altrimenti valgono le stesse considerazioni fatte per la legge di Nernst.

Di solito la solubilità di un gas in un liquido, anzichè esprimersi in moli/litro o g/litro, come si fa di solito per i solidi, si suole esprimere in litri di gas (misurati a c.n.) che si sciolgono in un litro di liquido. La solubilità così espressa viene chiamata *coefficiente di assorbimento* (o *coefficiente di Bunsen*). Esso è funzione, oltre che della pressione del gas ⁽¹⁾, della natura del gas e del liquido, anche della temperatura; di solito esso diminuisce con l'aumentare di questa. La Tabella 1 riporta i valori dei coefficienti di assorbimento (c.a.) dei gas più comuni in acqua a diverse temperature e a pressione atmosferica.

Se una miscela di due o più gas è in equilibrio con un liquido, la legge di Henry vale per ogni componente il miscuglio autonomamente rispetto agli altri componenti. Questo comporta che se i gas del miscuglio hanno

(1) Generalmente ci si riferisce alla pressione di una atmosfera.

diversi coefficienti di assorbimento le loro frazioni molari nella fase gassosa sono diverse rispetto alla fase liquida, dove naturalmente si troveranno in quantità relativamente più abbondanti i gas aventi il maggiore coefficiente di assorbimento.

TABELLA 1
Coefficienti di assorbimento di alcuni gas in acqua a 760 mmHg

Temperatura, °C	N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂ (*)	CO	H ₂ S
0	0,0235	0,0489	0,0215	1,713	0,0354	4,670
10	0,0186	0,0380	0,0195	1,194	0,0282	3,339
20	0,0154	0,0310	0,0182	0,878	0,0232	2,582
30	0,0134	0,0261	0,0170	0,665	0,0200	2,037
40	0,0118	0,0231	0,0164	0,530	0,0177	1,660
50	0,0109	0,0209	0,0161	0,436	0,0161	1,392
100	0,0095	0,0170	0,0160	—	0,0141	0,81

(*) Segue la legge di Henry in modo soddisfacente fino a circa 5 atm.

ESERCIZI RISOLTI

1. 100 ml di acqua satura a 20° di acido naftilacetico (acido monoprotico di formula C₁₂H₁₀O₂) richiedono per la neutralizzazione 21,5 ml di NaOH 0,10 N. La solubilità di questo acido in benzene a 20° è 7,0 g per 100 ml di benzene. Calcolare il coefficiente di ripartizione dell'acido tra il benzene e l'acqua.

I grammi di acido sciolti in 100 ml di acqua, essendo 186 il P.M., sono:

$$\frac{21,5 \cdot 0,10}{1000} \cdot 186 = 0,40$$

e quindi il coefficiente di ripartizione sarà

$$K = \frac{7,0}{0,40} = 0,17$$

2. Il coefficiente di ripartizione a 20 °C dell'N-feniletanolammina tra il CCl₄ e l'acqua è 0,20. Calcolare il numero minimo di estrazioni che bisogna effettuare per estrarre almeno il 60% della sostanza contenuta in un certo volume d'acqua

utilizzando per ogni estrazione un volume di CCl_4 uguale al volume della soluzione.

Basta per questo considerare l'equazione (5) in cui si ponga

$$X_n = 0,60 \text{ g}$$

Avremo:

$$0,60 = 1 - (1 - R)^n$$

R si ricava facilmente tenendo presente che $v_1 = v_2$:

$$R = \frac{K v_1}{v_2 + K v_1} = \frac{K}{1 + K} = \frac{0,20}{1,20} = 0,167$$

Quindi

$$0,60 = 1 - 0,837^n \quad 0,837^n = 0,40$$

$$n \log 0,837 = \log 0,40$$

$$n = \frac{0,3979}{0,0773} = 5,1$$

Occorrono quindi almeno 6 estrazioni.

3. Il c.a. dell' H_2 in acqua a 20° e 760 mmHg è 0,0182. Calcolare quanti mg di H_2 si sciolgono in 250 ml d'acqua contenuti in un recipiente in equilibrio, a 20°C , con H_2 gassoso alla pressione di 2,1 atmosfere.

Per la legge di Henry il coefficiente di assorbimento a 2,1 atm sarà:

$$0,0182 \cdot 2,1 = 0,038$$

Cioè un litro di acqua in equilibrio con H_2 a 2,1 atm a 20°C scioglie 38 ml di H_2 misurato a c.n. Quindi la quantità x in mg di H_2 (P.M. 2,0) sciolta in 250 ml di acqua sarà:

$$x = 0,250 \cdot \frac{38}{22,4} \cdot 2,0 = 0,85$$

4. Il c.a. dell'ossigeno in acqua a 20°C è 0,031, in cloroformio è $0,205 \cdot 1,0$ litri di acqua a 20°C , satura di aria ad una atm, sono dibattuti con 100 ml di cloroformio. Calcolare i mg di ossigeno contenuti nell'acqua prima e dopo l'estrazione con cloroformio.

La pressione parziale dell' O_2 nell'aria è 0,20 atm, quindi i mg di O_2 (P.M. 32) sciolti nell'acqua prima dell'estrazione sono:

$$0,20 \cdot \frac{0,031 \cdot 10^3}{22,4} \cdot 32 = 8,9$$

Il coefficiente di ripartizione dell'O₂ tra cloroformio ed acqua è evidentemente:

$$K = \frac{0,205}{0,031}$$

Per la legge di ripartizione avremo, indicando con x i mg di O₂ estratti dal cloroformio:

$$K = \frac{\frac{x}{0,10}}{\frac{8,9 - x}{1,0}}$$

e quindi

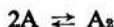
$$x = 0,10 K (8,9 - x) = 0,89 K - 0,10 x K$$

$$x (1 + 0,10 K) = 0,89 K$$

$$x = 3,5$$

Quindi nell'acqua dopo l'estrazione rimangono mg 5,4 di O₂.

5. In una soluzione benzenica $1,00 \cdot 10^{-2} M$ di una sostanza organica A esiste il seguente equilibrio di dimerizzazione:



con una costante d'equilibrio $K = 15,6$. A questo valore di concentrazione corrisponde un coefficiente di ripartizione della sostanza tra benzene ed acqua di 1,20. Calcolare il coefficiente di ripartizione che si osserva alla stessa temperatura tra benzene ed acqua nel caso in cui la concentrazione della sostanza nella fase benzenica sia doppia. Nell'acqua la sostanza esiste solamente come monomero.

Per l'equilibrio di dimerizzazione, indicando con β il grado di associazione, avremo:

$$[A] = c^{\circ} (1 - \beta)$$

$$[A_2] = c^{\circ} \frac{\beta}{2}$$

$$K = \frac{\beta}{2 c^{\circ} (1 - \beta)^2} = \frac{\beta}{0,0200 (1 - \beta)^2} = 15,6$$

che risolto dà

$$\beta = 0,200$$

da cui

$$[A] = c^{\circ} (1 - \beta) = 8,00 \cdot 10^{-3}$$

Analogamente per la soluzione a concentrazione 0,0200 M avremo:

$$K = \frac{\beta^*}{2 c^{\circ*} (1 - \beta^*)^2} = 15,6$$

che risolto dà

$$\beta^* = 0,304$$

da cui:

$$[A^*] = c^{\circ*} (1 - \beta^*) = 0,0200 \cdot 0,696 = 0,0139$$

Ma, per la legge di ripartizione, dovremo avere:

$$\frac{[A]}{[A]_{aq}} = \frac{[A^*]}{[A^*]_{aq}}$$

dove $[A]_{aq}$ e $[A^*]_{aq}$ sono le concentrazioni della sostanza in acqua nel primo e nel secondo caso.

Essendo

$$[A]_{aq} = \frac{0,0100}{1,20}$$

avremo:

$$[A^*]_{aq} = \frac{[A^*] [A_{aq}]}{[A]} = \frac{0,0139 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2}}{8,00 \cdot 10^{-3} \cdot 1,20} = 1,45 \cdot 10^{-2}$$

Quindi nel secondo caso il coefficiente di ripartizione sarà:

$$\frac{2,00 \cdot 10^{-2}}{1,45 \cdot 10^{-2}} = 1,38$$

6. A 40 °C il coefficiente di proporzionalità k nella relazione

$$P = k X$$

tra la pressione P (in mmHg) dell'etilene in equilibrio con l'acqua e la frazione molecolare dell'etilene disciolta in acqua è $1,23 \cdot 10^7$. Calcolare il c.a. dell'etilene in acqua a 40 °C e un'atmosfera.

Nelle condizioni richieste la frazione molecolare dell'etilene in acqua sarà:

$$X = \frac{P}{K} = \frac{760}{1,23 \cdot 10^7} = \frac{7,60 \cdot 10^3}{1,23 \cdot 10^7} = 6,18 \cdot 10^{-5}$$

Essendo la soluzione molto diluita, le moli di acqua in un litro di soluzione si possono considerare uguali a

$$n_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55,6$$

e quindi le moli di etilene saranno:

$$n_{et.} = X \cdot n_{H_2O} = 6,18 \cdot 10^{-5} \cdot 55,6$$

Ad esse corrisponderà un volume a c.n.:

$$V_{et.} = 6,18 \cdot 10^{-5} \cdot 55,6 \cdot 22,4 = 0,077 \text{ litri}$$

Questo valore coincide per definizione con il c.a.

7. Calcolare il pH di una soluzione satura di H_2S ottenuta facendo gorgogliare in acqua a $20^\circ C$ dell' H_2S a una atm. (K_a per la 1ª dissociazione dell' H_2S è $9,1 \cdot 10^{-8}$).

Dalla Tabella 1 appare che il c.a. dell' H_2S nelle condizioni indicate è 2,582. In un litro di soluzione avremo quindi disciolte

$$\frac{2,582}{22,4} = 0,116 \text{ moli di } H_2S$$

Potremo quindi scrivere, per l'equilibrio:



$$[H_2S] \cong 0,116 \quad [H^+] = [HS^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{0,116} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = 10^{-4}$$

$$pH = 4$$

8. Una certa quantità di aria esente da CO_2 viene equilibrata con acqua a $20^\circ C$. L'acqua così satura d'aria viene successivamente « disareata ». Calcolare la

percentuale in volume di ossigeno nel miscuglio gassoso così recuperato. Si consideri per semplicità l'aria formata all'80% in volume di N_2 e il 20% in volume di O_2 .

Il volume v_{N_2} di azoto disciolto in un volume unitario di acqua sarà evidentemente uguale al prodotto del suo c.a. (a 1 atm) per la sua pressione parziale. Indicando con P la pressione dell'aria:

$$v_{N_2} = 0,0154 \cdot 0,80 \cdot P = 0,0123 P$$

Analogamente:

$$v_{O_2} = 0,0310 \cdot 0,20 \cdot P = 0,0062 P$$

$$V_{\text{tot}} = v_{N_2} + v_{O_2} = 0,0185 P$$

e quindi

$$v_{N_2} \% = \frac{v_{N_2} \cdot 100}{V_{\text{tot}}} = \frac{1,23}{0,0185} = 66$$

$$v_{O_2} \% = 34$$

9. 100 ml di sangue contengono circa 15 g di emoglobina. Un grammo di emoglobina può fissare 2 mg di O_2 . Ammesso che nel sangue arterioso tutta l'emoglobina sia satura di O_2 e in più vi sia dell' O_2 libero, cioè semplicemente disciolto, calcolare la percentuale di O_2 libero rispetto all'ossigeno totale, sapendo che il sangue si satura di O_2 negli alveoli polmonari dove la pressione parziale dell' O_2 è 155 mmHg, e sapendo che il c.a. dell' O_2 nel plasma sanguigno, a 37 °C, è 0,02.

100 ml di sangue arterioso contengono legati all'emoglobina mg 30 di ossigeno, pari ad un volume v_{em} :

$$v_{em} = \frac{30}{32} \cdot 22,4 = 21 \text{ ml a c.n.}$$

Il volume v_s di O_2 disciolto in 100 ml è:

$$v_s = 2 \cdot \frac{155}{760} = 0,4 \text{ ml a c.n.}$$

Quindi la percentuale x di O_2 disciolto è:

$$x = \frac{0,4 \cdot 100}{21,4} \cong 2$$

ESERCIZI

1. La solubilità in acqua del pentaclorofenolo a 20°C è di 2 mg per 100 ml; la solubilità in CCl_4 è di 4 g per 100 ml. Calcolare quanti mg di pentaclorofenolo rimangono in 1,5 litri di acqua satura di questa sostanza dopo estrazione con 50 ml di CCl_4 .
2. 100 ml di una soluzione acquosa di N-feniletanolamina al 2% vengono estratti per 5 volte consecutive con 20 ml ciascuna di CCl_4 . Calcolare quanti g di questa sostanza rimangono in acqua dopo le 5 estrazioni, sapendo che il coefficiente di ripartizione tra il CCl_4 e l'acqua è 0,20.
3. Una sostanza A si ripartisce tra l'esano e l'acqua secondo un coefficiente di ripartizione 0,12. 200 ml di una soluzione acquosa di questa sostanza vengono estratti per 5 volte con 100 ml ciascuna di esano. Calcolare la percentuale di sostanza estratta.
4. Un litro di una soluzione acquosa contenente 30 g di N-feniletanolamina viene estratto ripetutamente con porzioni di benzene di 300 ml. Calcolare quante estrazioni bisogna fare perchè nell'ultimo estratto benzenico non siano contenuti più di 0,10 g di sostanza. Il coefficiente di ripartizione della N-feniletanolamina tra benzene ed acqua è 4,6.
5. 15 ml di una soluzione benzenica satura di un acido organico per evaporazione del solvente hanno lasciato un residuo che ha richiesto per la neutralizzazione 29,6 ml di NaOH 1,00 N. 50 ml della stessa soluzione vengono dibattuti con 20 ml di acqua. Sapendo che il coefficiente di ripartizione dell'acido tra benzene ed acqua è 3,0, calcolare quanti ml di NaOH 0,10 N occorrono per neutralizzare l'acido estratto dall'acqua.
6. Grammi 2,0 di un alcaloide a P.M. 171 avente una funzione basica con $K_b = 2,0 \cdot 10^{-5}$, vengono sciolti in 300 ml di cloroformio. La soluzione viene dibattuta con 200 ml di acqua. Calcolare il pH della soluzione acquosa sapendo che il coefficiente di ripartizione dell'alcaloide tra l'acqua e il cloroformio è 0,75.
7. Calcolare quanti ml di CO_2 misurati a c.n. si sprigionano a 20°C per apertura, in ambiente di CO_2 ad una atm, di una bottiglietta di 200 ml di acqua gassata che sia stata saturata di CO_2 a 3,5 atm e alla temperatura di 10°C .
8. Calcolare il pH di un'acqua gassata saturata con CO_2 a 20°C e una atm.
9. La quantità di ossigeno sciolto in 100 ml di plasma di cavallo (a 37°C), con una pressione parziale di O_2 pari a 160 mmHg, è 0,44 ml (misurati a c.n.). Calcolare il c.a. (a 1 atm) dell'ossigeno nel plasma di cavallo a 37°C .
10. A 20°C il c.a. dell' N_2 in acqua è 0,015, in benzene è 0,105; il c.a. dell' O_2 in acqua è 0,028, in benzene è 0,163.

Un certo volume di acqua saturata con aria (21% di O_2 , 78% di N_2) viene dibattuto, in atmosfera priva di aria, con del benzene. Calcolare in che rapporto molare e in che rapporto in peso si trovano i due gas nel benzene.

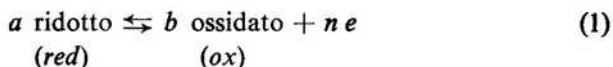
RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 0,44.
2. 1,64.
3. 25.
4. 7.
5. 11,6.
6. 10,7.
7. $6,6 \cdot 10^2$.
8. 4,9.
9. 0,21.
10. $n_{O_2}/n_{N_2} = 0,51$; $g_{O_2}/g_{N_2} = 0,58$.

POTENZIALI DI OSSIDORIDUZIONE E PILE

Richiamiamo brevemente alcuni concetti fondamentali sui potenziali *redox* e sulle pile, rimandando lo studente, per una trattazione più approfondita, ad un testo di Chimica Generale.

Per un sistema per il quale possa esistere un equilibrio di ossidoriduzione (*redox*):



il potenziale di ossidoriduzione $E_{o/r}$, indice del potere ossidante del sistema, è dato dalla formula di Nernst:

$$E_{o/r} = E_{o/r}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^b}{[red]^a} \quad (2)$$

dove R è la costante dei gas, T è la temperatura assoluta, n è il numero di elettroni che appaiono nell'equazione (1), F è il Faraday (1), $[ox]$ e $[red]$ sono le concentrazioni delle specie ossidata e ridotta ed $E_{o/r}^{\circ}$ (potenziale normale) è il potenziale del sistema quando $[ox]^b/[red]^a = 1$. Se ci si riferisce alle condizioni di 25 °C e si usano i logaritmi decimali, la (2) diventa:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]^b}{[red]^a} \quad (3)$$

Più rigorosamente, anziché le concentrazioni di *ox* e *red*, nella formula di Nernst bisognerebbe considerare le attività (a). Comunque in prima

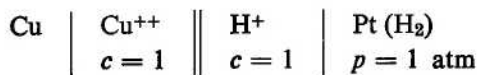
(1) Il Faraday è la quantità di corrente associata a N elettroni, dove N è il numero di Avogadro. 1 Faraday corrisponde a 96500 coulomb.

Pur non essendo possibile misurare il potenziale « assoluto » di un elettrodo in un sistema *redox*, è tuttavia possibile misurare la differenza di potenziale tra due diversi elettrodi. In pratica occorre per questo costruire una « pila », costituita da due « semielementi » contenenti i due elettrodi. La forza elettromotrice (f.e.m.) della pila ci dà la d.d.p. tra i due elettrodi a circuito aperto. Se è noto il potenziale di uno dei due (elettrodo di riferimento) si può ricavare in tal modo quello dell'altro elettrodo.

Per costruire una scala di potenziali *redox* si è deciso di prendere come elettrodo di riferimento il cosiddetto elettrodo normale a idrogeno, ponendo per convenzione uguale a 0,000 il suo potenziale. L'elettrodo normale a idrogeno si realizza facendo gorgogliare H_2 , a 25 °C e un'atmosfera, su un elettrodo di platino immerso in una soluzione acida ad attività unitaria di H^+ (in prima approssimazione $[H^+] = 1$). In base a questa convenzione si ha dunque che il potenziale di un semielemento *redox* è dato dalla f.e.m. di una pila costruita accoppiando il semielemento in questione con un elettrodo normale a idrogeno. Siccome non è molto agevole costruire un elettrodo normale a idrogeno, per le misure dei potenziali *redox* di solito si preferisce costruire delle pile con altri elettrodi di confronto di più semplice realizzazione, a potenziale noto (ad esempio l'elettrodo a calomelano illustrato nell'esercizio 3g).

Si tenga presente che mentre il potenziale di un semielemento, di solito misurato in volt, può essere positivo o negativo, la f.e.m. di una pila è sempre positiva in quanto è definita per convenzione come la d.d.p. fra l'elettrodo positivo (anodo) e quello negativo (catodo).

Ad esempio, in una pila in cui un semielemento sia costituito da una bacchetta di Cu immersa in una soluzione di Cu^{++} a concentrazione unitaria e l'altro sia l'elettrodo normale a idrogeno, pila che è schematizzata così:



la f.e.m. e è data da:

$$E_{Cu^{++}/Cu} - E_{H^+/H_2}$$

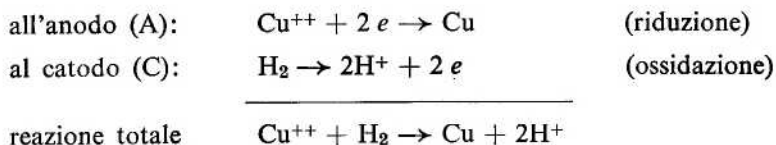
perchè il rame funge da anodo (dato sperimentale) e l'elettrodo a idrogeno da catodo. In particolare in questo caso, essendo uguale a zero il potenziale dell'elettrodo di riferimento, la f.e.m. della pila ci dà direttamente il potenziale dell'elettrodo a Cu, e precisamente il suo potenziale normale, dato che $[Cu^{++}] = 1$

$$e = E_A - E_C = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} =$$

$$= E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log 1 - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \log 1 \right) = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0$$

Costruendo pile simili, in cui si sfruttino altre semireazioni *redox*, si possono misurare i potenziali normali di altri sistemi *redox*. I valori di tali potenziali normali (o *standard*) per alcune semireazioni sono riportati nella tabella 1.

Si ricordi che quando la pila funziona, cioè eroga corrente, gli elettroni passano attraverso il conduttore esterno dal catodo all'anodo; contemporaneamente all'interfaccia elettrodo/soluzione in ambedue i semielementi avvengono scambi elettronici tra elettrodo ed elettrolita, tali che nel semielemento che funge da anodo avviene un processo riduttivo e nel semielemento che funge da catodo avviene un processo ossidativo ⁽¹⁾. Nel caso della pila vista precedentemente si ha durante il funzionamento



Man mano che questa pila eroga corrente e la reazione procede, siccome la $[\text{Cu}^{++}]$ diminuisce mentre aumenta la $[\text{H}^+]$, il potenziale dell'elettrodo di Cu diminuisce, quello dell'elettrodo a idrogeno aumenta, finchè la d.d.p. tra i due elettrodi si annulla e la pila cessa di funzionare. Si sono così raggiunte le condizioni di equilibrio per la reazione



Si osservi che la posizione dell'equilibrio (ovvero il valore della costante d'equilibrio) è stabilito dai valori dei potenziali normali E^0 . Infatti in queste condizioni di equilibrio, essendo nulla la f.e.m. della pila, avremo

$$E_A = E_C$$

⁽¹⁾ Si verifica cioè il contrario di quanto avviene con l'elettrolisi, in cui all'anodo avvengono ossidazioni e al catodo riduzioni (v. Cap. 17).

TABELLA 1 Potenziali standard di semielementi (25 °C) riferiti all'elettrodo standard di idrogeno

Reazione	E_0 (V)	Reazione	E_0 (V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,10
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,924	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,76	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} (\text{HCl 1F})$	0,15
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,7109	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,158
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,375	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2682
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-2,10	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,71	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,236
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,03	$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,682
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7628	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,7961
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,72	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,60	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,557	$\text{NO}_3 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,51	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,2
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,409	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,4026	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,40	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0,3363	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,230	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{N}_2 + 5\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,23	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1364	$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1263	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$	1,776
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{HNO}_3\text{3F})$	1,812
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,0	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

e quindi ⁽¹⁾

$$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]^* = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^{2*}}{p_{\text{H}_2}^*}$$

ovvero

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^{2*}}{[\text{Cu}^{++}]^* p_{\text{H}_2}^*} = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

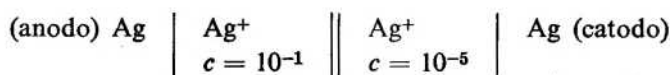
cioè

$$\frac{0,059}{2} \log K = E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

E precisamente, essendo il valore di $E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 = 0,337$, avremo

$$\log K = 11,4 \quad K = 2,5 \cdot 10^{11}$$

È facile vedere dalla formula di Nernst che di solito la grandezza che più influisce sul valore del potenziale di un elettrodo è il valore del potenziale normale, mentre le concentrazioni influiscono poco, sia perchè appaiono in un termine logaritmico, sia perchè il valore di RT/nF è piuttosto piccolo (0,059 a 25 °C). Tuttavia è possibile costruire pile in cui la d.d.p. tra i due elettrodi è dovuta essenzialmente o addirittura esclusivamente a differenze di concentrazione. Nelle cosiddette pile a concentrazione, ad esempio, i due elettrodi sono identici e le due soluzioni contengono gli stessi elettroliti, che partecipano allo stesso sistema *redox*, ma in concentrazioni diverse. Un esempio è dato dalla pila:



Per ambedue i semielementi la semireazione *redox* è



La f.e.m. di questa pila, in volt, è

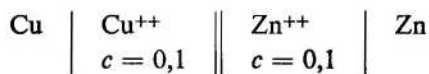
$$\begin{aligned} \text{f.e.m.} &= E_A - E_C = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log 10^{-1} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \log 10^{-5} = \\ &= 0,059 \log 10^4 = 0,236. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ L'asterisco apposto alle concentrazioni sta ad indicare che si tratta delle concentrazioni all'equilibrio.

In questa pila, durante il funzionamento, mentre la concentrazione dell' Ag^+ nella zona anodica diminuisce ($\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$), quella della zona catodica aumenta ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$). La pila cessa di funzionare quando le due concentrazioni sono diventate uguali.

Riepilogando, nell'affrontare i problemi riguardanti le pile, è bene ricordare che:

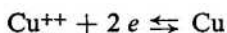
1. *A potenziale maggiore (e quindi in genere a potenziale normale maggiore) corrisponde un maggior potere ossidante.* Quindi, ad esempio, nella pila Daniell:



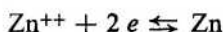
essendo

$$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^0,$$

il sistema



costituisce il sistema ossidante, mentre il sistema



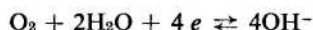
costituisce il sistema riducente. Pertanto la prima semireazione va verso destra (il Cu^{++} si riduce, mentre *ossida* lo Zn) e la seconda semireazione va verso sinistra (lo Zn si ossida mentre *riduce* il Cu^{++}).

2. Come già detto, delle previsioni di massima sulla polarità di una pila, e quindi sull'andamento delle reazioni *redox* (sia che si effettuino attraverso una pila, sia, naturalmente, che si effettuino direttamente) si possono fare sulla base dei valori dei potenziali normali. Se gli E^0 dei due semielementi della pila differiscono di molto (ad es. di più di 0,2 V), salvo forti differenze di concentrazione, si può senz'altro predire che il sistema che funge da ossidante è quello che ha il valore di E^0 più positivo. Se la differenza è piccola può essere invece necessario un calcolo esatto dei potenziali dei semielementi tenendo conto anche delle concentrazioni (v. esercizio n. 5 a pag. 266).

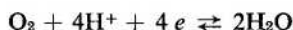
3. Con il procedere del funzionamento della pila la f.e.m. diminuisce fino ad annullarsi del tutto; contemporaneamente le reazioni procedono nel senso per il quale le concentrazioni raggiungono le condizioni di equilibrio.

ESERCIZI RISOLTI

1. Calcolare il valore di E° per la reazione



sapendo che il valore di E° per la reazione



è 1,229 V.

Il sistema è evidentemente lo stesso (O_2 in presenza di acqua). Il valore di E° della prima reazione ($[\text{OH}^-] = 1$) è evidentemente uguale al potenziale calcolato sulla seconda equazione ponendo $[\text{H}^+] = 10^{-14}$:

$$E = 1,229 + 0,059 \log [\text{H}^+] = 1,229 - 0,059 \cdot 14 = 0,403$$

2. Calcolare quale dovrebbe essere la pressione di O_2 necessaria per ossidare al 90%, a pH = 0, il Cr^{+++} a Cr_2O_7^- .

In queste condizioni considerando che da 1 Cr^{+++} si ha $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7^-$ il potenziale per il sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ è

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^-] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \frac{4,5}{1} = 1,39 \text{ V}$$

Per il potenziale dell'elettrodo ad ossigeno avremo:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{O}_2} + \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 \\ \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} &= 1,39 - 1,23 = 0,16 \quad \log p_{\text{O}_2} = 10,8 \\ p_{\text{O}_2} &= 6,3 \cdot 10^{10} \text{ atm} \end{aligned}$$

3. Ad una soluzione 0,12 M di AgNO_3 si aggiunge un eccesso di nichel in polvere. Calcolare la concentrazione degli ioni Ag^+ ad equilibrio raggiunto.

Essendo il potenziale dell'argento maggiore di quello del nichel, avremo la seguente reazione:



All'equilibrio avremo:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 = E_{\text{Ni}^{++}/\text{Ni}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log [\text{Ni}^{++}]$$

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ni}^{++}]} = -0,250 - 0,799 = -1,049$$

$$\log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ni}^{++}]} = -\frac{2 \cdot 1,049}{0,059} = -35,6$$

Dato che la reazione è praticamente quantitativa, come si può capire dall'elevata differenza tra i due potenziali normali e come meglio ancora si vede dal valore estremamente piccolo di $\log [\text{Ag}^+]^2/[\text{Ni}^{++}]$ all'equilibrio, potremo porre

$$[\text{Ni}^{++}] = \frac{0,12}{2} = 0,06$$

e quindi

$$\log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{0,06} = 2,5 \cdot 10^{-36}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3,9 \cdot 10^{-19}$$

4. Calcolare la costante d'equilibrio per la reazione di disproporzione dello ione Cu^+ :



Consideriamo le due semireazioni:



Per esse si ha:

$$E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{++}]$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,521 + 0,059 \log [\text{Cu}^+]$$

In un sistema in cui si trovino contemporaneamente Cu , Cu^+ e Cu^{++} in equilibrio, questi due potenziali devono essere uguali:

$$0,337 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{++}] = 0,521 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^+]^2$$

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 0,521 - 0,337 = 0,184$$

$$\log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]^2} = \log K = \frac{2 \cdot 0,184}{0,059} = 6,2$$

$$K = 1,6 \cdot 10^6$$

5. Dire in che senso procede la seguente reazione:



nelle seguenti condizioni:

a) $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}^{++}] = [\text{Fe}^{++}] = 0,1$

b) $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-5}$; $[\text{Cr}^{++}] = [\text{Fe}^{++}] = 0,1$

a) Il potenziale del sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{++}$ è

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{++}} = -0,41 + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{++}]} = -0,41$$

Il potenziale del sistema Fe^{++}/Fe è

$$E_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0,42 + 0,059 \log 0,1 = -0,42 - 0,059 = -0,48$$

Essendo $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{++}} > E_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}$ il sistema $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{++}$ funge da ossidante e quindi la reazione va verso destra:

b) $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{++}} = -0,41 + 0,059 \log \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = -0,65$

$$E_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0,42 + 0,059 \log 0,1 = -0,48$$

Questa volta, essendo il potenziale del ferro maggiore di quello del cromo sarà lo ione Fe^{++} a fungere da ossidante; e quindi la reazione andrà verso sinistra.

6. A 50 ml di una soluzione basica di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,8 M si aggiungono 50 ml di una soluzione 2,0 M di NaNO_3 . A reazione avvenuta la concentrazione dello ione $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ si è ridotta a $2 \cdot 10^{-2}$ moli/litro. Calcolare il pH della soluzione finale.

La reazione (v. Tabella 1) è:



Per essa si ha, all'equilibrio:

$$\frac{[\text{NO}_2^-] [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] [\text{OH}^-]^2}{[\text{NO}_3^-] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = K$$

Il valore di K si ricava dai valori di E° desunti dalla Tabella 1, uguagliando i potenziali dei corrispondenti semielementi (condizione per l'equilibrio):

$$\begin{aligned} 0,0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-] [\text{OH}^-]^2} &= 0,08 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \\ \frac{0,059}{2} \log K &= -0,08 \\ K &= 1,9 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

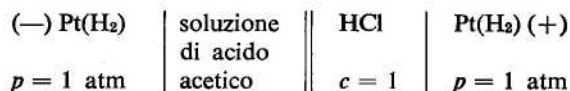
Dalla stechiometria della reazione, tenendo conto che il volume è ora di 100 ml, si ha:

$$\begin{aligned} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] &= 2 \cdot 10^{-2} & [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] &= 4,4 \cdot 10^{-1} \\ [\text{NO}_2^-] &= 4,4 \cdot 10^{-1} & [\text{NO}_3^-] &= 5,6 \cdot 10^{-1} \\ [\text{OH}^-] &= x \end{aligned}$$

Sostituendo questi valori nell'espressione della costante si ha:

$$\begin{aligned} \frac{4,4 \cdot 10^{-1} \cdot 4,4 \cdot 10^{-1} \cdot x^2}{5,6 \cdot 10^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-4}} &= 1,9 \cdot 10^{-3} \\ x^2 &= \frac{1,9 \cdot 5,6 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{4,4 \cdot 4,4 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \\ x &= 1,5 \cdot 10^{-3} \\ \text{pOH} &= 2,8 & \text{pH} &= 11,2 \end{aligned}$$

7. Calcolare quanti ml di NaOH 0,25 M devono essere aggiunti a 100 ml di una soluzione acquosa di acido acetico per portarne il pH al valore 4,75, sapendo che la forza elettromotrice della seguente pila:



è 0,177 V e che la costante dell'acido acetico è $1,8 \cdot 10^{-5}$. Occorre dapprima calcolare la concentrazione dell'acido acetico: Il potenziale del catodo (—) è:

$$E = 0,000 + 0,059 \log [H^+] = -0,177$$

e quindi

$$[H^+] = 10^{-3}$$

Da questo dato si ricava la concentrazione dell'acido acetico che è, in prima approssimazione, uguale alla concentrazione dell'acido indissociato che appare nella relazione:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

Ponendo

$$[H^+] = [A^-]$$

si ricava

$$[HA] = \frac{[H^+]^2}{K_a} = \frac{10^{-6}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$$

È evidente che per portare questa soluzione a pH 4,75 occorre aggiungere NaOH in modo da avere un tampone acido acetico/acetato sodico. Per questo tampone si ha (v. Cap. 14):

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

Siccome $pK_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,75$

avremo

$$4,75 = 4,75 + \log \frac{c_s}{c_a}$$

$$\frac{c_s}{c_a} = 1$$

In altri termini metà dell'acido acetico deve essere neutralizzato dalla soda. Le moli di acido acetico contenute nei 100 ml di soluzione sono $5,6 \cdot 10^{-3}$. Occorrono quindi $2,8 \cdot 10^{-3}$ moli di NaOH corrispondenti a x ml:

$$x = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{0,25} = 11,2$$

ESERCIZI

1. Calcolare il potenziale di un elettrodo di nichel immerso in una soluzione 0,100 M di NiSO_4 .

2. Calcolare il potenziale di un elettrodo di platino immerso in una soluzione 0,020 M di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contenente 5,0 mg/litro di $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 2,4.

3. Calcolare la f.e.m. delle seguenti pile:

a) $\text{Pt}(\text{H}_2, 1 \text{ atm})/\text{HClO}_4 10^{-3} \text{ M} / \text{AgNO}_3 10^{-1} \text{ M}/\text{Ag}$

b) $\text{Pt}(\text{H}_2, 1 \text{ atm})/\text{HClO}_4 10^{-2} \text{ M} / \text{HClO}_4 10^{-5} \text{ M}/\text{Pt}(\text{H}_2, 1 \text{ atm})$.

c) $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 1,0 \text{ M} / \text{AgCl sat}/\text{Ag}$ (K_s per $\text{AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

d) $\text{Pt}/\text{MnO}_4^- 0,010 \text{ M}; \text{Mn}^{++} 10^{-5} \text{ M}; \text{H}^+ 10^{-2} \text{ M} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-} 10^{-1} \text{ M}; \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 10^{-2} \text{ M}/\text{Pt}$

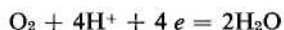
e) $\text{Fe}/\text{FeSO}_4 5,5 \text{ g/l} / \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ sat.}, \text{pH } 11/\text{Fe}$ (K_s per $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,6 \cdot 10^{-14}$).

f) $\text{Pt}(\text{Cl}_2, 1 \text{ atm})/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ sat.} / \text{HCN } 0,12 \text{ M}/\text{Pt} (\text{H}_2, 1 \text{ atm})$.

(K_s per $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2,0 \cdot 10^{-18}$; K_a per $\text{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

g) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ sat.}, \text{KCl } 1 \text{ M} / \text{plasma}, \text{pH } 7,4/\text{Pt}(\text{H}_2, 1 \text{ atm})$.

4. Il potenziale E° per la reazione:



è 1,229 V. Calcolarne il potenziale a pH 2, 7 e 10.

5. Calcolare il potenziale di un elettrodo di Pt, immerso in acqua neutra, quando sull'elettrodo si faccia gorgogliare aria a pressione atmosferica.

6. Determinare la percentuale di ferro ossidato (Fe^{+++}) in una soluzione 0,20 M di FeSO_4 , sapendo che il suo potenziale *redox* è 0,715 V.

7. La piocianina è un antibiotico che esiste sia in forma ridotta che in forma ossidata (2 elettroni in meno rispetto alla forma ridotta) con un valore di $E^\circ = -0,025 \text{ V}$. Calcolare il potenziale di una soluzione di piocianina ossidata per il 98%.

8. Calcolare il potenziale *redox* di una soluzione che sia contemporaneamente 0,12 M in HNO_3 e 0,020 M in HNO_2 , a pH 1,25.

9. A 100 ml di una soluzione 0,200 M di FeSO_4 , si aggiungono 100 ml di una soluzione acquosa contenente disciolti 135 mg di Cl_2 . Nella soluzione ottenuta si immerge un filo di Pt. Il semielemento così ottenuto è collegato con un elettrodo a calomelano ($E = 0,281 \text{ V}$). Calcolare la f.e.m. della pila così ottenuta.

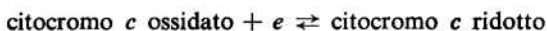
10. Calcolare la costante d'equilibrio per la reazione:



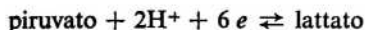
11. Calcolare la costante d'equilibrio per la reazione:



12. Il potenziale normale per il sistema:

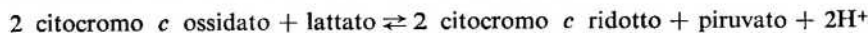


è 0,25 V; quello per il sistema:



è -0,19 V.

Calcolare la costante d'equilibrio per la reazione:



13. Calcolare il potenziale di un elettrodo di Fe immerso in 100 ml di una soluzione 0,10 M di FeSO_4 quando ad essa vengono aggiunti:

a) mg 80 di NaOH;

b) g 0,80 NaOH;

c) g 8,0 di NaOH $[K_s \text{ per } \text{Fe}(\text{OH})_2 = 1,6 \cdot 10^{-14}]$.

14. Calcolare quanti ml di KMnO_4 0,050 M occorre aggiungere a 50 ml di una soluzione acida 0,10 M di SnCl_2 per portarne il potenziale *redox* al valore di 0,17 V.

15. Dire quale reazione avviene mescolando 100 ml di una soluzione 0,18 M di AgNO_3 con 100 ml di una soluzione 0,12 M di SnSO_4 . Calcolare inoltre le concentrazioni cationiche ad equilibrio raggiunto ed il potenziale *redox* della soluzione finale.

16. Calcolare la costante d'equilibrio per la reazione dell'esercizio precedente.

17. Calcolare qual'è il massimo pH al quale può avvenire la reazione:



in una soluzione in cui $[\text{Pb}^{++}] = 10^{-2}$, sovra la quale sovrasti idrogeno a pressione atmosferica.

18. Calcolare la pressione di H_2 necessaria per ridurre, a pH 7, il Pb^{++} a Pb (Si consideri il piombo completamente ridotto quando $[\text{Pb}^{++}] = 10^{-14}$).

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. $-0,279 \text{ V}$.
2. $1,24 \text{ V}$.
3. a) $0,917 \text{ V}$; b) $0,177 \text{ V}$; c) $0,293 \text{ V}$; d) $1,19 \text{ V}$; e) $0,187 \text{ V}$; f) $1,997 \text{ V}$; g) $0,71 \text{ V}$.
4. a) $1,11 \text{ V}$; b) $0,82 \text{ V}$; c) $0,64 \text{ V}$.
5. $0,804 \text{ V}$.
6. 10% .
7. $0,025 \text{ V}$.
8. $0,85 \text{ V}$.
9. $0,452 \text{ V}$.
10. $2,2$.
11. $5 \cdot 10^{15}$.
12. $8 \cdot 10^{14}$.
13. a) $-0,44 \text{ V}$; b) $-0,55 \text{ V}$; c) $-0,83 \text{ V}$.
14. 33 .
15. $\text{Sn}^{++} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Ag}$.
 $[\text{Ag}^+] = 1,7 \cdot 10^{-11}$; $[\text{Sn}^{++}] = 0,015$; $[\text{Sn}^{4+}] = 0,045$; $E = 0,164 \text{ V}$.
16. 10^{-22} .
17. $3,1$.
18. $2,1 \cdot 10^3 \text{ atm}$.

L'ELETTROLISI E LE LEGGI DI FARADAY

È noto che, facendo passare la corrente continua attraverso una soluzione di un elettrolita, gli ioni positivi (cationi) contenuti nella soluzione migrano verso il polo negativo (catodo) e gli ioni negativi (anioni) migrano verso il polo positivo (anodo). Giunti agli elettrodi gli ioni neutralizzano la loro carica trasformandosi in elementi o radicali; si ha, cioè, la decomposizione dell'elettrolita ad opera della corrente elettrica. Tale fenomeno si chiama *elettrolisi*.

L'elettrolisi è legata alle due *leggi di Faraday*:

- 1) *La quantità di un elettrolita decomposta per effetto della corrente è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità che è passata attraverso la soluzione.*
- 2) *La stessa quantità di elettricità decompone, in tutti gli elettroliti, quantità chimicamente equivalenti, cioè quantità proporzionali ai pesi equivalenti degli elettroliti.*

In particolare per la decomposizione di 1 g.equivalente di un qualsiasi elettrolita, occorrono 96500 coulomb (26,8 ampère × ora). Tale quantità di elettricità si chiama « Faraday ».

L'espressione matematica delle leggi di Faraday è la seguente:

$$\frac{g}{\text{P.E.}} = \frac{Q}{96500} = \frac{I \cdot t}{96500} \quad (1)$$

dove g sono i grammi di elettrolita di peso equivalente P.E. decomposti da una quantità (in coulomb) di corrente. Al posto di Q , se si conosce l'intensità di corrente I (in ampère) e il tempo t (in secondi) per cui passa la corrente, si può porre il prodotto $I \cdot t$.

Se il tempo si esprime in ore, naturalmente, al posto di 96500 bisogna scrivere 26,8.

Osservando la (1) si vede che il rapporto $Q/96500$ è uguale al numero di g.equivalenti di sostanza decomposta; se il prodotto della decomposizione è un gas, il numero di g.equivalenti è

$$\frac{nV_0}{22,4}$$

dove V_0 è il volume del gas formatosi a c.n. e n è la sua valenza (cioè il numero di g.equivalenti contenuti in una mole) e quindi la (1) diventa

$$\frac{nV_0}{22,4} = \frac{Q}{96500} \quad (2)$$

Prima di mostrare alcune applicazioni numeriche sull'elettrolisi richiamo alcune nozioni elementari sulle unità elettriche:

L'unità per la quantità di elettricità è il coulomb (C).

L'unità per l'intensità di corrente è l'ampere (A).

L'unità per il potenziale è il volt (V).

L'unità per la potenza è il watt (W).

L'unità per l'energia è il joule (J).

A volte è comodo usare altre unità.

1 ampere · ora (Ah) = 3600 C (è la quantità di elettricità erogata per 1 h da una corrente dell'intensità di 1 A).

1 kilowatt (kW) = 1000 W

1 kilowattora (kWh) = 3600000 W · sec = 3600000 J.

Ricordiamo infine che

$$C = A \cdot \text{sec} \quad W = V \cdot A \quad J = W \cdot \text{sec}$$

Applicando le leggi di Faraday si voglia calcolare, per esempio, quanti mg di Cu si depositano da una soluzione di CuSO_4 attraverso cui passa, per 1' e 45'', una corrente dell'intensità di 0,800 A.

Essendo il P.E. del Cu metà del P.A. (63,6) (perchè ogni ione Cu^{++} possiede due cariche, ovvero, perchè il rame, nel CuSO_4 , è bivalente), esprimendo il tempo in secondi ($1' \text{ e } 45'' = 105''$) applicando la (1) otterremo i grammi di Cu (g)

$$\frac{\frac{g}{63,6}}{2} = \frac{105 \cdot 0,800}{96500}$$

Quindi i mg di Cu saranno

$$\frac{105 \cdot 0,800 \cdot 63,6 \cdot 1000}{96500 \cdot 2} = 27,7$$

In un altro esempio si voglia calcolare per quanto tempo occorre far passare la corrente, attraverso una cella contenente H_2SO_4 , per ottenere 100 ml di H_2 a c.n., impiegando una potenza di 4,60 W e una differenza di potenziale di 2,10 V.

Ricordando che $A = W/V$ e tenendo presente che una mole di H_2 contiene 2 g.equivalenti di idrogeno, indicando con x i secondi necessari per l'elettrolisi, applicando la (2) possiamo scrivere:

$$\frac{2 \cdot 0,100}{22,4} = \frac{\frac{4,60}{2,10} \cdot x}{96500}$$

da cui

$$x = \frac{2 \cdot 0,100 \cdot 96500 \cdot 2,10}{22,4 \cdot 4,60} = 393$$

Il tempo necessario è quindi

$$6' \text{ e } 33''$$

A volte, durante l'elettrolisi, a causa di reazioni secondarie che possono avvenire agli elettrodi, l'utilizzazione della corrente non è realizzabile al 100%. Si chiama «rendimento di corrente» il rapporto, moltiplicato per 100, tra la quantità teorica di corrente necessaria per l'elettrolisi di una certa quantità di sostanza e la quantità che occorre impiegare in pra-

tica; ovvero il rapporto, moltiplicato per 100, la quantità di sostanza decomposta da una certa quantità di corrente e la quantità teorica che si sarebbe dovuta decomporre.

Si calcoli, per esempio, il rendimento di corrente in un'elettrolisi effettuata per due ore con un'intensità di corrente di 1,70 A attraverso una soluzione di NaCl, sapendo che in tale elettrolisi si sono ottenuti 1,42 litri di Cl_2 a 750 mm di Hg e 28 °C.

Applicando la (2) si può calcolare il volume teorico di Cl_2 a c.n. (V_0) che si dovrebbe ottenere nell'elettrolisi:

$$\frac{2 V_0}{22,4} = \frac{1,70 \cdot 2}{26,8}$$

da cui

$$V_0 = \frac{1,70 \cdot 22,4}{26,8}$$

Questo volume, ridotto alle condizioni date dall'esercizio è

$$V = V_0 \cdot \frac{760}{750} \cdot \frac{301}{273}$$

Dividendo il volume realmente ottenuto per questo valore e moltiplicando per 100 si ottiene il rendimento di corrente:

$$\frac{1,42 \cdot 26,8 \cdot 750 \cdot 273 \cdot 100}{1,70 \cdot 22,4 \cdot 760 \cdot 301} = 89\%$$

ESERCIZI RISOLTI

Calcolare quanti ml di O_2 a c.n. si svolgono all'anodo facendo passare attraverso una cella contenente solfato d'argento (Ag_2SO_4) una quantità di corrente che fa depositare al catodo 347 mg di Ag.

Per risolvere questo problema non occorre calcolare la quantità di corrente che passa attraverso la cella; basta tener presente che, per la 2° legge di Faraday, il numero di g.equivalenti di Ag (P.A. 107,9) depositati al catodo deve essere uguale al numero di g.equivalenti di O_2 svolti all'anodo. Ricordando, quindi,

che una mole di O_2 contiene 4 g.equivalenti, potremo scrivere, indicando con x i ml di O_2 a c.n.

$$\frac{347}{107,9} = \frac{4x}{22,4}$$

da cui

$$x = \frac{347 \cdot 22,4}{107,9 \cdot 4} = 18$$

2. Calcolare il P.E. di un metallo sapendo che, facendo passare attraverso una soluzione di un suo sale una corrente di 0,400 A per 1 h, 25' e 47", si depositano al catodo 0,627 g del metallo.

Il numero di secondi per cui passa la corrente è

$$3600 + 25 \cdot 60 + 47 = 5147$$

Applicando la (1) si ricava quindi il P.E. desiderato

$$P.E. = \frac{96500 \cdot 0,627}{0,400 \cdot 5147} = 29,4$$

3. Calcolare quanti grammi di Au si depositano al catodo in una cella contenente un sale di oro trivalente durante un'elettrolisi durata 27' e 58", impiegando una d.d.p. di 1,20 V e una potenza di 2,70 W.

L'intensità di corrente è 2,70/1,20 A; la quantità di elettricità in coulomb (Q) è quindi

$$Q = \frac{2,70}{1,20} (27 \cdot 60 + 58) = 1678 \cdot \frac{2,70}{1,20}$$

Applicando la (1), tenendo presente che il P.E. dell'Au è, in questo caso $1/3$ del P.A. (197,2), indicando con x i g di Au, potremo scrivere

$$\frac{3 \cdot x}{197,2} = \frac{2,70 \cdot 1678}{1,20 \cdot 96500}$$

da cui

$$x = \frac{2,70 \cdot 1678 \cdot 197,2}{3 \cdot 1,20 \cdot 96500} = 2,57$$

4. 400 ml di una soluzione, contenenti g 0,387 di $HgCl_2$, vengono elettrolizzati per 145" con un'intensità di corrente di 0,75 A. Sapendo che il rendimento

di corrente è del 92%, calcolare la molarità della soluzione rispetto al cloruro mercurico rimasto in soluzione.

La quantità teorica x di HgCl_2 (P.M. 271,5) decomposta dal passaggio della corrente si ricava dalla uguaglianza

$$\frac{2x}{271,5} = \frac{0,75 \cdot 145}{96500}$$

da cui

$$x = \frac{0,75 \cdot 145 \cdot 271,5}{2 \cdot 96500} = 0,153 \text{ g}$$

Essendo il rendimento di corrente del 92%, la quantità di HgCl_2 effettivamente decomposto è

$$0,153 \cdot 0,92 = 0,141 \text{ g}$$

I grammi rimasti in soluzione sono

$$0,387 - 0,141 = 0,246$$

La molarità della soluzione è quindi

$$M = \frac{0,246}{0,400 \cdot 271,5} = 0,00227$$

5. Calcolare quanti Wh occorre impiegare per far depositare al catodo tutto il rame contenuto in 1,20 l di una soluzione 0,070 M di CuCl_2 , usando una d.d.p. di 2,10 V.

Il numero di g.equivalenti di Cu contenuti nella soluzione è

$$1,20 \cdot 0,070 \cdot 2 = 0,168$$

Indicando con x gli ampere · ora necessari per l'elettrolisi, possiamo scrivere l'uguaglianza

$$0,168 = \frac{x}{26,8}$$

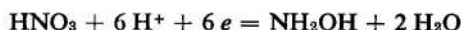
da cui

$$x = 26,8 \cdot 0,168 = 4,5$$

Quindi il numero di Wh necessario è

$$\text{Wh} = V \cdot x = 2,1 \cdot 4,5 = 9,5$$

6. Per riduzione catodica dell'acido nitrico con catodi di piombo amalgamato si ottiene idrossilammina secondo la seguente reazione elettrochimica



Calcolare per quanto tempo occorre condurre l'elettrolisi per ottenere 100,0 grammi di NH_2OH usando una corrente di 1,45 A, sapendo che il rendimento di corrente è dell'80%.

Per una mole di NH_2OH (47 g) occorrono evidentemente 6 Faraday, cioè una quantità di corrente, in Ah

$$Q = 26,8$$

e quindi un tempo, in ore

$$t = \frac{6 \cdot 26,8}{1,45}$$

Essendo tuttavia il rendimento di corrente solo dell'80%, il tempo realmente necessario, per 100,0 g sarà

$$t' = t \cdot \frac{100,0}{47} \cdot \frac{100}{80} = \frac{6 \cdot 26,8 \cdot 10000}{1,45 \cdot 47 \cdot 80} = 295 \text{ ore}$$

7. Calcolare l'incidenza dell'energia elettrica sul prezzo dell'alluminio, sapendo che questo viene ottenuto per elettrolisi dell' Al_2O_3 fuso impiegando un voltaggio di 6,4 V. Si supponga che l'energia elettrica costi 10 lire al kWh.

Riferiamoci ad un kg di alluminio. Essendo il P.A. dell'Al 27, in un chilo di questo metallo avremo un numero di g.equivalenti n dato da

$$n = \frac{1000}{27} \cdot 3$$

Per questo occorre una quantità di corrente, in Ah

$$Q = n \cdot 26,8$$

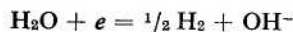
con un impiego di energia, E , in kWh

$$E = \frac{V \cdot Q}{1000} = \frac{6,4 \cdot 26,8 \cdot 1000 \cdot 3}{27 \cdot 1000} = 19,0$$

Quindi il costo dell'energia elettrica necessaria per ottenere un kg di Al è 190 lire.

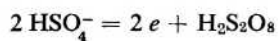
ESERCIZI

1. Calcolare per quanto tempo occorre far passare una corrente di 1,85 A attraverso una soluzione di H_2SO_4 per ottenere 35,0 ml di H_2 misurati a 17°C e 740 mm di Hg.
2. Calcolare quanti mg di Pt si ottengono in un'elettrolisi di un sale di Pt tetra-valente impiegando una potenza di 1,200 W e una d.d.p. di 0,800 V per 15'.
3. Calcolare quanti ml di O_2 , raccolto su acqua a 25°C e 750 mm di Hg, si ottengono elettrolizzando per 20' e 20" una soluzione di NaOH, usando una d.d.p. di 4,2 V e impiegando una potenza di 3,1 W.
4. Calcolare quanti ml di miscela tonante, a c.n., si ottengono elettrolizzando una soluzione di KOH per 10', impiegando una corrente di 1,45 A.
5. Calcolare il rendimento di corrente in un'elettrolisi durata 2 h, impiegando una d.d.p. di 1,98 V e una potenza di 2,20 W, sapendo che in tale elettrolisi si sono ottenuti, da una soluzione di CuSO_4 , g 2,45 di Cu.
6. Calcolare il P.E. di un metallo in un suo sale sapendo che, facendo l'elettrolisi di questo sale per 2' e 15" con una corrente di 0,200 A, si ottengono 27,3 mg di metallo.
7. Calcolare l'energia impiegata per l'ottenimento di 1,00 kg di Na, per l'elettrolisi dell' NaCl fuso, impiegando una d.d.p. di 5,0 V. (Il rendimento di corrente è dell'89%).
8. Calcolare la molarità di una soluzione di AgNO_3 , sapendo che, elettrolizzando 250 ml con una corrente di 0,550 A per 7' rimangono nella soluzione 214 mg di AgNO_3 .
9. Nell'elettrolisi dell' NaCl in acqua con elettrodi di ferro, mentre all'anodo si svolge cloro, nella zona catodica si forma dell' NaOH a causa della scarica degli ioni H^+ dell'acqua



Calcolare quanti ml di H_2SO_4 0,220 M occorrono per neutralizzare l' NaOH formatasi durante un'elettrolisi condotta per 15' e 30" con un'intensità di corrente di 0,85 A.

10. L'acqua ossigenata si può preparare per elettrolisi dell' H_2SO_4 con forti intensità di corrente, usando anodi di Pt liscio, con voltaggio di 6,5 V. La reazione può essere così schematizzata:



Si calcoli il tempo e l'energia necessaria per ottenere 100 g di H_2O_2 , impiegando una corrente di 50 A, se il rendimento del processo è del 75%.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 2' e 29".
2. 684.
3. 60.
4. 151.
5. 93%.
6. 97,6.
7. 6,5 kWh.
8. 0,0147.
9. 18,6.
10. 25'; 13,7 kWh.

RADIOCHIMICA

È noto che i nuclei di alcuni elementi (elementi radioattivi) sono instabili e subiscono spontaneamente una disintegrazione che consiste nella emissione di particelle α , particelle β e raggi γ , mentre di conseguenza l'elemento radioattivo si trasforma in un altro elemento. Questo può essere stabile oppure, a sua volta, può subire la disintegrazione radioattiva trasformandosi ancora in un altro elemento e così via, finché non si giunge ad un elemento stabile.

Per i dettagli sulla radioattività rimandiamo lo studente ai testi di Chimica Generale o di Fisica. Richiamiamo qui solamente alcuni concetti fondamentali.

Le particelle α sono costituite da due protoni e due neutroni; sono, in sostanza, nuclei di elio, e ad esse compete quindi massa 4 e carica + 2. Per effetto della perdita di una particella α un elemento si trasforma nell'elemento avente numero atomico (Z) inferiore di due unità e numero di massa (A) inferiore di quattro unità ⁽¹⁾. Le particelle β sono elettroni. La loro massa è circa 1/1840 della massa del protone e la loro carica vale - 1. Essi provengono dalla trasformazione di un neutrone (n) del nucleo per questa emissione, si trasforma in protone (p)

$$n = p + \beta^{(2)}$$

Di conseguenza, per effetto della perdita di una particella un elemento si

⁽¹⁾ Si ricorda che il numero atomico (Z) è dato dal numero di protoni del nucleo e il numero di massa (A) ci dà il numero dei protoni più il numero dei neutroni. Il protone ha massa 1 e carica + 1; il neutrone ha massa 1 e carica 0. Un elemento può esistere in diverse forme isotopiche che differiscono solo per il numero di neutroni, cioè per il numero di massa.

⁽²⁾ Si forma anche un neutrino, di carica nulla e massa trascurabile.

trasforma nell'elemento avente numero atomico superiore di un'unità e uguale numero di massa.

I raggi γ sono radiazioni di natura ondulatoria che spesso vengono emesse da nuclei che perdono particelle α e particelle β .

La velocità con cui un elemento radioattivo « decade », cioè si trasforma in un altro elemento perdendo particelle α o β , dipende dalla maggiore o minore stabilità del nucleo e non può essere influenzata con gli ordinari metodi chimico-fisici (variazioni di temperatura, di concentrazione, di pressione). Tale velocità segue una legge del primo ordine⁽¹⁾; cioè, se abbiamo un numero N di atomi al tempo t , in un piccolo intervallo di tempo Δt il numero di atomi che si disintegrano ($-\Delta N$) è

$$-\Delta N = \lambda N \Delta t \quad \text{ovvero} \quad -\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N \quad (1)$$

dove λ è una costante che si chiama *costante di disintegrazione*. Davanti a ΔN si pone il segno meno perchè si definisce esattamente

$$\Delta N = N_{\text{al tempo } (t + \Delta t)} - N_{\text{al tempo } t'}$$

da cui discende che ΔN è negativo. D'altra parte il numero di atomi che si disintegrano è sempre un numero positivo; di qui l'introduzione del segno meno.

Il significato di λ lo si ricava ponendo $N = 1$ e $\Delta t = 1$ sec. Appare subito che λ è la probabilità di un singolo atomo di disintegrarsi in un secondo, ovvero anche la frazione di atomi che decadono nell'unità di tempo. Se N è molto grande, dall'equazione (1), espressa in termini infinitesimali, si ricava, per integrazione

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{ovvero} \quad \lambda t = 2,3 \log N_0/N \quad (2)$$

dove N è il numero di atomi che ancora esistono al tempo t e N_0 è il numero di atomi che esistevano al tempo zero.

Più ancora di λ , che è una costante caratteristica di ogni elemento radioattivo e che è tanto maggiore quanto più instabile è l'elemento, per caratterizzare un elemento radioattivo si usa il cosiddetto *periodo di semi-trasformazione* $t_{1/2}$ che, come dice la stessa parola, è il tempo che impiega

⁽¹⁾ Si veda un testo di Chimica Generale.

un qualunque numero di atomi dell'elemento radioattivo a disintegrarsi per metà. È facile vedere che

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Infatti, al tempo di $t_{1/2}$ avremo $N = 1/2 N_0$ e quindi, per la (2)

$$t_{1/2} = \frac{2,3 \log 2}{\lambda} \quad \text{cioè} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (3)$$

Ciò significa che $t_{1/2}$ è una costante, caratteristica per ciascuna specie radioattiva.

La misura della velocità di disintegrazione radioattiva, — $\Delta N/\Delta t$, cioè della cosiddetta « attività » è facilmente effettuabile sperimentalmente. L'attività è per definizione uguale al numero di decadimenti al secondo; tuttavia, per questioni di comodità, spesso come unità pratica per la misura della radioattività si usa il « curie » che è l'attività di un grammo di radio; oppure, più spesso si usano i suoi sottomultipli millicurie ($1 \text{ mc} = 10^{-3}$ curie) e microcurie ($1 \mu\text{c} = 10^{-6}$ curie). Un curie corrisponde a $3,70 \cdot 10^{10}$ decadimenti al secondo. In altre parole una qualunque sostanza che dà $3,70 \cdot 10^{10}$ decadimenti al secondo si dice che ha un'attività di un curie. È facile vedere come misurando la radioattività di un elemento puro (oppure in percentuale nota, se in miscela con altri elementi non radioattivi), è possibile ricavare il valore di λ e di $t_{1/2}$. Ad esempio, sapendo (da misure sperimentali) che un grammo di ^{238}U (cioè l'isotopo dell'uranio a numero di massa 238) emette $1,2 \cdot 10^4$ particelle α al secondo è facile calcolare λ nel modo seguente: basta considerare che, essendo il numero di Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$, il numero di atomi di uranio contenuti in un grammo di questo elemento è

$$N = \frac{1}{238} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,53 \cdot 10^{21}$$

E quindi, per l'equazione (1) si ha

$$\lambda = \frac{1,2 \cdot 10^4}{2,53 \cdot 10^{21}} = 4,7 \cdot 10^{-18} \text{ sec}^{-1} \quad \text{e} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ sec}$$

Nella Tabella sono riportati i valori di $t_{1/2}$ per alcuni elementi radioattivi ed il tipo di particelle emesse. Si osservi come, accanto ad elementi che si decompongono molto lentamente, come ad esempio ^{238}U ($t_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{17}$ sec, ovvero $4,5 \cdot 10^9$ anni), ve ne sono alcuni estremamente instabili con valori di $t_{1/2}$ di frazioni di secondo, come ad esempio ^{217}At ($t_{1/2} = 10^{-2}$ sec). Ciò significa, ad esempio, che in un anno, l'attività dell' ^{238}U diminuisce di appena l' $1,5 \cdot 10^{-8}\%$, mentre basta un millesimo di secondo per ridurre l'attività dell' ^{217}At del 7%. Infatti, applicando direttamente la (1), cosa lecita perchè essendo il tempo considerato molto piccolo rispetto al periodo di semitrasformazione, N può essere considerato costante ⁽¹⁾, avremo, per ^{238}U

$$\frac{-\Delta N}{N} \% = \Delta t \lambda 100 = \frac{1 \cdot 0,693 \cdot 100}{4,5 \cdot 10^9} = 1,5 \cdot 10^{-8}$$

mentre per ^{217}At

$$\frac{-\Delta N}{N} \% = \Delta t \lambda 100 = \frac{10^{-3} \cdot 0,693 \cdot 100}{10^{-2}} = 7$$

Un'applicazione molto comune delle misure di radioattività consiste nel ricavare da questa la quantità di un certo elemento radioattivo, di cui si conosce il valore di λ , presente in una miscela di altre sostanze non radioattive. Si voglia calcolare ad esempio quale percentuale di ^{14}C si trova accanto al carbonio normale ^{12}C in un campione di glucosio, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, che mostra un'attività specifica ⁽²⁾ di 10^{-3} $\mu\text{C}/\text{mg}$.

Dalla Tabella si ricava per il ^{14}C il valore di $t_{1/2} = 5,6 \cdot 10^3$ anni, cioè $5,6 \cdot 10^3 \cdot 3,15 \cdot 10^7$ sec $= 1,8 \cdot 10^{11}$ sec.

1 mg di ^{14}C puro avrà quindi un'attività $-\Delta N/\Delta t$ data da

$$\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \lambda N = \frac{0,693}{1,8 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{14} = 1,7 \cdot 10^9 \text{ dis/sec}$$

cioè

$$\frac{1,7 \cdot 10^9}{3,70 \cdot 10^{10}} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ curie, ovvero } 46 \text{ mc}$$

⁽¹⁾ Per un calcolo più preciso occorre applicare l'equazione (2). Si veda, ad esempio, l'esercizio 5 a pag. 292.

⁽²⁾ Si intende generalmente per attività specifica, a_s , l'attività di un mg di sostanza radioattiva.

TABELLA

Periodi di semitrasformazione di alcuni elementi radioattivi
s = secondi; *m* = minuti; *h* = ore; *d* = giorni; *y* = anni.

Elemento	<i>t</i> _{1,2}	Particella emessa	Elemento	<i>t</i> _{1,2}	Particella emessa
¹¹⁰ Ag	270 <i>d</i>	β	²³⁷ Np	2,2 · 10 ⁶ <i>y</i>	α
²⁸ Al	2,3 <i>m</i>	β	³² P	14,3 <i>d</i>	β
⁷⁶ As	26,5 <i>h</i>	β	²³¹ Pa	3,2 · 10 ⁴ <i>y</i>	α
²¹⁷ At	10 ⁻² <i>s</i>	α	²¹⁰ Pb	25 <i>y</i>	β
¹⁹⁸ Au	2,7 <i>d</i>	β	²¹² Pb	11 <i>h</i>	β
¹⁴ C	5,6 · 10 ³ <i>y</i>	β	²¹⁶ Po	0,16 <i>s</i>	α
⁴⁶ Ca	164 <i>d</i>	β	²¹⁸ Po	3 <i>m</i>	α
¹¹⁶ Cd	43 <i>d</i>	β	²²² Ra	38 <i>s</i>	α
³⁶ Cl	3,1 · 10 ⁵ <i>y</i>	β	²²⁶ Ra	1600 <i>y</i>	α
⁶⁰ Co	5,25 <i>y</i>	β	³⁵ S	87,1 <i>d</i>	β
⁶⁴ Cu	12,8 <i>h</i>	β	³¹ Si	2,65 <i>h</i>	β
⁵⁹ Fe	45,1 <i>d</i>	β	⁹⁰ Sr	28 <i>y</i>	β
²²¹ Fr	4,8 <i>m</i>	α	²⁰⁸ Th	3,1 <i>m</i>	β
¹³¹ I	8 <i>d</i>	β	²³¹ Th	25 <i>h</i>	β
⁴² K	12,5 <i>h</i>	β	²³² Th	1,4 · 10 ¹⁰ <i>y</i>	α
²⁸ Mg	21,4 <i>h</i>	β	²³⁵ U	7 · 10 ⁸ <i>y</i>	α
²⁴ Na	15 <i>h</i>	β	²³⁸ U	4,5 · 10 ⁹ <i>y</i>	α
⁶³ Ni	85 <i>y</i>	β			

Dal confronto con l'attività del campione di glucosio si vede come questo contiene lo 0,046% di ¹⁴C. Per ricavare la percentuale rispetto al ¹²C contenuto nel campione bisogna prima ricavare la percentuale di carbonio nel glucosio (P.M. 180)

$$C = \frac{6 \cdot 12}{180} \cdot 100 = 40$$

Quindi la percentuale di ¹⁴C rispetto all'isotopo ¹²C è

$$\frac{0,046}{40} = 0,11\%$$

ANALISI PER DILUIZIONE ISOTOPICA

Una delle più comuni applicazioni analitiche della radioattività è la cosiddetta *analisi per diluizione isotopica*. Questa è spesso impiegata quando si deve dosare la quantità di una sostanza contenuta in un miscuglio difficilmente analizzabile con i metodi tradizionali. Sia m_x la quantità di sostanza da analizzare nel miscuglio. Per eseguire l'analisi si aggiunge al miscuglio una quantità nota, m^0 , ad attività specifica nota a_s^0 , di un campione identico alla sostanza da analizzare, ma « marcato » con un isotopo radioattivo ⁽¹⁾. Se si isola quindi, dopo aver bene mescolato, una quantità qualunque della sostanza da analizzare, questa risulterà « contaminata » dalla sostanza radioattiva. Misurandone l'attività specifica, a_1 è possibile risalire alla quantità m_x con un semplice calcolo. Basta infatti considerare che l'attività specifica del campione isolato dopo il mescolamento sarà ridotta, rispetto alla attività specifica del campione marcato per lo stesso fattore per il quale questo si è « diluito » nel miscuglio con la sostanza non radioattiva. Tale fattore di diluizione evidentemente è

$$\frac{m^0}{m_x + m^0}$$

Potremo cioè scrivere

$$\frac{a_s^1}{a_s^0} = \frac{m^0}{m_x + m^0}$$

da cui, con ovvi passaggi

$$m_x = m^0 \left(\frac{a_s^0}{a_s^1} - 1 \right) \quad (4)$$

Si calcoli ad esempio la quantità di glicina contenuta in una miscela di amminoacidi ottenuta per idrolisi di una proteina, sapendo che, per aggiunta a detta miscela di 5,0 mg di glicina marcata con ¹⁴C (attiv. spec. 0,77 μ C/mg) e successivo isolamento dalla miscela di alcuni mg di glicina, questa ha mostrato un'attiv. spec. di 0,11 μ C/mg.

Da la (4) si ricava che la quantità incognita m_x di glicina nel campione era, in mg

$$m_x = 5,0 \left(\frac{0,77}{0,11} - 1 \right) = 30$$

⁽¹⁾ Per i composti organici generalmente si usa marcare con ¹⁴C.

ALTRI IMPIEGHI CHIMICI DEGLI ELEMENTI RADIOATTIVI

La misura della radioattività di materia organica derivata da vegetali morti permette di calcolare l'età di tale materia. Infatti, quando la pianta è vivente, la materia di cui è costituita viene sintetizzata a partire dalla CO_2 naturale, che mostra una certa radioattività dovuta al fatto che l'azoto, ^{14}N , negli strati alti dell'atmosfera, per azione dei neutroni prodotti dai raggi cosmici, viene trasformato in piccola parte in ^{14}C (e poi, con l'ossigeno, in $^{14}\text{CO}_2$ radioattiva). Ne consegue che i composti organici biosintetizzati mostrano una radioattività di 14 decadimenti per minuto per grammo di carbonio. Una volta morto l'organismo la radioattività della materia decresce naturalmente in ragione del valore di $t_{1/2}$ del ^{14}C ($5,6 \cdot 10^3$ y). Una misura di radioattività consente quindi di risalire all'epoca della morte della pianta. Esempio:

Un campione di cellulosa ritrovato in una tomba dell'antico Egitto mostrava un'attività di 8,7 decadimenti per minuto per grammo di carbonio. Calcolare l'età del campione.

Per la (2) avremo:

$$\frac{0,693 t}{5,6 \cdot 10^3} = 2,3 \log \frac{14}{8,7}$$

da cui

$$t = 2,3 \log \frac{14}{8,7} \cdot \frac{5,6 \cdot 10^3}{0,693} = 3,9 \cdot 10^3 \text{ anni}$$

Si trattava quindi di un campione del 2000 a. C. circa.

Un campo di larga applicazione degli isotopi radioattivi è quello dello studio del meccanismo delle reazioni chimiche, ed in particolare dei meccanismi di biogenesi di composti organici prodotti dagli organismi viventi. Quando ad esempio si vuol vedere se un certo composto è un precursore per la biosintesi di una determinata sostanza, si somministra all'organismo che sintetizza la sostanza una certa quantità del presunto precursore «marcato» con un isotopo radioattivo. Dopo un certo tempo si controlla la eventuale radioattività della sostanza prodotta dall'organismo. La presenza di radioattività conferma evidentemente l'incorporazione del precursore radioattivo. Inoltre utili informazioni biogenetiche nonché strut-

turali si possono ricavare mediante l'individuazione della posizione degli atomi radioattivi nella molecola.

Esempio:

La lucensomicina è un antibiotico complesso derivato da numerose molecole di acido acetico ed acido propionico. Un campione di lucensomicina ottenuto per fermentazione in presenza di acido propionico marcato su un atomo di carbonio con ^{14}C , ha mostrato un'attività specifica di $3,6 \cdot 10^4$ decadimenti per minuto per millimole. Per demolizione acida è stata ottenuta della CO_2 che è stata trasformata in BaCO_3 . Questo ha mostrato un'attività specifica di $1,8 \cdot 10^4$ decadimenti per minuto per millimole. Calcolare quante molecole di acido propionico sono incorporate nella molecola della lucensomicina.

Dato che il BaCO_3 è radioattivo evidentemente il carbonio della sua molecola proviene dall'acido propionico. E siccome esso rende ragione di metà della radioattività totale dell'antibiotico (riferito ad una mole), si deduce che le molecole di acido propionico incorporate dalla lucensomicina sono due.

ESERCIZI RISOLTI

1. Dire quale elemento si ottiene dal ^{14}C per emissione β .

La perdita di una particella β comporta l'ottenimento di un nuovo elemento avente uguale A e Z superiore di un'unità. Quindi il nuovo elemento avrà $A = 14$ e $Z = 7$. Dalla tavola degli elementi è facile vedere come questi dati corrispondono all'isotopo ^{14}N .

2. Calcolare quanti ml di N_2 a c.n. si ottengono per disintegrazione radioattiva di kg 1,00 di ^{14}C , in un anno.

Dato che il periodo di semitrasformazione del ^{14}C è molto maggiore di un anno si può considerare che l'attività del ^{14}C nel corso di un anno non cambi sensibilmente. Quindi possiamo applicare la (1) considerando in prima approssimazione che N non vari. Avremo quindi

$$-\frac{\Delta N}{N} = \lambda \Delta t = \frac{0,696}{5,6 \cdot 10^6} \cdot 1 = 1,24 \cdot 10^{-4}$$

cioè, di 1000 g di ^{14}C subiranno la trasformazione in ^{14}N solo 0,24 g, che corrispondono ad un volume V di azoto dato da

$$V = \frac{0,124 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{28} = 99 \text{ ml}$$

3. 120 mg di ^{232}Th danno 10^4 disintegrazioni in 3 minuti e 25 secondi. Calcolare il valore di $t_{1/2}$ di questo elemento.

Applicando la (1) si ha

$$\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \lambda N = \frac{0,693}{t_{1/2}} \cdot N$$

dato che

$$-\Delta N = 10^4, \quad \Delta t = 3 \cdot 60 + 25 = 205 \text{ sec} \quad e$$

$$N = \frac{0,12}{232} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$$

si ottiene

$$t_{1/2} = \frac{6,93 \cdot 10^{-1} \cdot 1,20 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,05 \cdot 10^3}{232 \cdot 10^4} = 4,43 \cdot 10^{17} \text{ sec}$$

cioè $1,4 \cdot 10^{10}$ anni.

4. Calcolare l'attività specifica in curie/mg di un campione di I_2O_7 in cui tutto lo iodio è costituito dall'isotopo 131.

Per risolvere questo esercizio ci si può servire della equazione (1) tenendo presente che la molecola di I_2O_7 contiene due atomi di I e che quindi al posto di N si deve mettere il doppio del numero di molecole di I_2O_7 (P.M. 374); cioè si ha per un mg di sostanza

$$N = \frac{10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2}{3,74 \cdot 10^3}$$

e quindi, dato che $\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \frac{0,693}{t_{1/2}} \cdot N$ si ha:

$$\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \frac{0,693 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2}{8 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 3,74 \cdot 10^3} = 3,25 \cdot 10^{12} \text{ dis/sec}$$

cioè

$$\frac{3,25 \cdot 10^{12}}{3,70 \cdot 10^{10}} = 88 \text{ curie/mg}$$

5. Calcolare dopo quanto tempo l'attività di un campione di ^{60}Co si riduce del 10%.

Applicando la (2) in forma logaritmica e ponendo $N_0/N = 100/90$ avremo

$$t = \frac{2,3}{\lambda} \log \frac{100}{90} = \frac{2,3 t_{1/2}}{0,693} \log \frac{100}{90} = \frac{2,3 \cdot 5,25 \cdot 0,046}{0,693} = 0,80 \text{ anni}$$

cioè 9 e 19 giorni circa.

6. Calcolare l'attività in μC di un grammo di uranio arricchito contenente il 60% di ^{238}U e il 40% di ^{235}U .

L'attività dell' ^{238}U presente nella miscela è

$$\begin{aligned} \frac{-\Delta N}{\Delta t} &= \lambda N = \frac{0,693}{t_{1/2}} \cdot \frac{0,60 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}}{238} = \\ &= \frac{6,93 \cdot 10^{-1} \cdot 6,0 \cdot 10^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4,5 \cdot 10^9 \cdot 3,15 \cdot 10^7 \cdot 2,38 \cdot 10^2} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ dis/sec} \end{aligned}$$

Per l' ^{235}U avremo, analogamente

$$\frac{-\Delta N}{\Delta t} = \frac{6,93 \cdot 10^{-1} \cdot 4,0 \cdot 10^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{7 \cdot 10^8 \cdot 3,15 \cdot 10^7 \cdot 2,35 \cdot 10^2} = 3,22 \cdot 10^4 \text{ dis/sec}$$

In tutto, quindi

$$\frac{7,4 \cdot 10^3 + 3,22 \cdot 10^4}{3,70 \cdot 10^4} = 1,1 \mu\text{C}$$

7. L'aria contenuta in un laboratorio chimico contiene anidride carbonica, in parte proveniente dalla respirazione delle persone che si trovano in esso o dall'atmosfera esterna, in parte da una bombola aperta che contiene CO_2 di origine minerale, non radioattiva. Un campione di CO_2 del laboratorio è stato trasformato in BaCO_3 che ha mostrato una radioattività di 0,40 decadimenti per secondo per grammo. Calcolare la percentuale di CO_2 proveniente alla bombola.

Dato che la CO_2 dell'atmosfera o di origine biologica (respirazione) ha una radioattività di 14 decadimenti per secondo per grammo di carbonio, ogni grammo

di BaCO_3 ottenuto da essa, essendo la frazione del carbonio (P.A. 12) nel BaCO_3 (P.M. 197)

$$\frac{12}{197} = 0,061$$

avrà un'attività di

$$14 \cdot 0,061 = 0,85 \text{ dec/sec}$$

La percentuale di CO_2 di origine atmosferica o biologica sarà quindi

$$\frac{0,40}{0,85} \cdot 100 = 47\%$$

e quella della CO_2 proveniente dalla bombola sarà 53%.

8. A 100 mg di una miscela di esteri metilici dell'acido valeriano e dell'acido capronico sono stati aggiunti 10,0 mg di estere metilico dell'acido valerianico preparati per reazione del diazometano (CH_2N_2) marcato con ^{14}C , sull'acido valerianico (La reazione avviene con rapporto molecolare 1 : 1). Mediante gas cromatografia preparativa si isolano dalla miscela 20,0 mg di estere metilico dell'acido valerianico, che mostrano un'attività di 2,2 μc . Calcolare la composizione della miscela originale sapendo che il diazometano aveva un'attività di 95 $\mu\text{c}/\text{m.mole}$.

10,0 mg di valerianato marcato (P.M. 116) corrispondono a

$$\frac{10,0}{116} = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ m.moli}$$

e quindi hanno un'attività di

$$8,6 \cdot 10^{-2} \cdot 95 = 8,2 \mu\text{c}$$

Se 20,0 mg di prodotto ottenuta dalla cromatografia mostrano un'attività di 2,2 μc , la quantità complessiva di valerianato, dopo l'aggiunta dell'estere radioattivo sarà

$$x = 20,0 \frac{8,2}{2,2} = 74 \text{ mg}$$

Togliendo da questa i 10,0 mg di estere radioattivo si ottiene per la miscela

64 mg di valerianato di metile

36 mg di capronato di metile.

9. Un campione dell'antibiotico pinaricina ottenuto per fermentazione in presenza di acetato sodico (CH_3COONa) marcato con ^{14}C , mostra un'attività di $2,4 \cdot 10^6$ dec/min per m.mole. Per ossidazione cromica si ottiene da questo campione dell'aldeide crotonica, isolata come 2,4-dinitrofenilidrazone, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$. L'attività di questo è di $1,6 \cdot 10^3$ dec/min per mg. L'ulteriore ossidazione di questo porta all'ottenimento di acido acetico, che mostra un'attività di $3,3 \cdot 10^3$ dec/min per mg. Calcolare di quante unità acetica è costituita la pimaricina e di quante l'aldeide crotonica.

Per confrontare la radioattività della pimaricina con quelle dei prodotti di demolizione, conviene esprimere anche queste in dec/min. per m.mole. Essendo i P.M. del 2,4-dinitrofenilidrazone e dell'acido acetico 250 e rispettivamente 60, avremo per il primo

$$1,6 \cdot 10^3 \cdot 250 = 4 \cdot 10^5 \text{ dec/min per m.mole}$$

e per il secondo

$$3,3 \cdot 10^3 \cdot 60 = 2 \cdot 10^5 \text{ dec/min per m.mole}$$

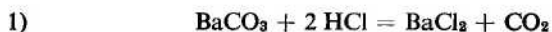
Quindi le unità acetiche incorporate nella pimaricina e nell'aldeide crotonica sono

$$\frac{2,4 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^5} = 12 \text{ per la pimaricina}$$

$$\frac{4 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^5} = 2 \text{ per l'aldeide crotonica}$$

ESERCIZI

1. Dire in quale elemento si trasforma il ^{64}Cu , sapendo che è un isotopo del rame β emittente.
2. Dire in quali elementi si trasforma, per emissione α , l' ^{235}U .
3. L' ^{235}U perde una particella α , quindi una β e poi ancora una particella α . Dire in quale elemento si è trasformato a questo punto.
4. Calcolare l'attività specifica in curie/mg del ^{210}Pb .
5. Calcolare il valore di $t_{1/2}$ per il ^{63}Ni sapendo che 1,00 g di $^{63}\text{NiCl}_2$ ha un'attività di 31,4 curie.
6. Calcolare quanti mg di ^{212}Pb si ottengono da 100,0 mg di ^{216}Po in un secondo.
7. Calcolare quanto tempo occorre per ridurre di 10.000 volte la attività di un campione di ^{115}Cd .
8. Una miscela di acetato sodico CH_3COONa e di acetato marcato con ^{14}C ($^{14}\text{CH}_3\text{COONa}$) ha un'attività specifica di 1000 curie/mg. Calcolare la percentuale di acetato marcato nella miscela.
9. Calcolare l'attività specifica di una miscela al 50% di $^{90}\text{SrCO}_3$ e SrCO_3 non radioattivo.
10. Un grammo di una miscela di ^{235}U e ^{238}U ha un'attività di 0,68 $\mu\text{C}/\text{mg}$. Calcolare la composizione della miscela.
11. Calcolare qual'è la quantità di ^{226}Ra che dà 10 dis/sec.
12. Calcolare l'attività di 1,00 mg di $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$ contenente il 20% di $^{28}\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$ e calcolare a quanto si riduce l'attività del campione dopo 12 ore.
13. Calcolare la percentuale di attività perduta in un anno dal ^{60}Co .
14. Calcolare l'attività specifica, in curie/m.mole di un campione di urea preparata a partire da CO_2 marcata per il 3% con ^{14}C .
15. Il corpo umano contiene lo 0,35% di K. Di questo lo 0,012% è costituito da ^{40}K , radioattivo ($t_{1/2} = 1,4 \cdot 10^9$ y). Calcolare la attività specifica del corpo umano, dovuta al potassio.
16. L'acido acetico marcato al carbossile con ^{14}C si può ottenere dal carbonato di bario mediante le seguenti reazioni:



Calcolare l'attività specifica, in $\mu\text{c}/\text{mg}$ dell'acido acetico ottenuto utilizzando del carbonato di bario ad attività specifica di 4,9 $\text{mc}/\text{m.mole}$.

17. Un campione di triptofano marcato al carbossile con ^{14}C ha un'attività di 3,2 $\text{mc}/\text{m.mole}$. Calcolare la percentuale delle molecole che contengono il ^{14}C .

18. Ad un idrolizzato acido di proteina contenente numerosi amminoacidi, tra cui una quantità incognita di cistina (P.M. 240) vengono aggiunti 5,4 mg di cistina marcata con ^{35}S , con un'attività specifica di 200 $\text{mc}/\text{m.mole}$. Si è quindi isolata dalla miscela una certa quantità di cistina che ha mostrato un'attività specifica di 67 $\mu\text{c}/\text{mg}$. Calcolare la quantità di cistina contenuta nell'idrolizzato.

19. Nell'acqua contenuta in un pozzo si sono sciolti 87 mg di una sostanza radioattiva, con un'attività di 25 $\mu\text{c}/\text{mg}$. Un litro di acqua prelevata dal pozzo ha mostrato un'attività di 6,15 $10^3 \text{ dec}/\text{sec}$. Calcolare il volume di acqua contenuto nel pozzo.

20. Allo scopo di verificare il numero di unità acetiche incorporate nella molecola dell'antibiotico lucensomicina è stata effettuata una fermentazione in presenza di acetato marcato con ^{14}C . Il campione di lucensomicina ottenuto ha mostrato un'attività di $1,44 \cdot 10^6 \text{ dec}/\text{min}$ per m.mole. Il campione è stato quindi diluito con 9 parti di lucensomicina non radioattiva e quindi sottoposto ad ossidazione con ozono. Si è così ottenuto del gliosale ($\text{CHO}-\text{CHO}$) radioattivo. La radioattività è stata misurata sul 2,4-dinitrofenilidrazone del gliosale $[(\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)_2]$ che aveva un'attività di $1,7 \cdot 10^3 \text{ dec}/\text{min}$ per mg. Calcolare il numero di unità acetiche da cui proviene la molecola della lucensomicina.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. ^{64}Zn .

2. ^{229}Th .

3. ^{227}Ac .

4. $7 \cdot 10^{-2}$.

5. 85 anni.

6. 98,7.
7. 1 anno e 106 giorni.
8. 4,2.
9. 43 mc/mg.
10. ^{235}U : 19%; ^{238}U : 81%.
11. $2,7 \cdot 10^{-7}$ mg.
12. $2,0 \cdot 10^2$ curie; $1,3 \cdot 10^2$ curie.
13. 12.
14. 0,20.
15. $2,7 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{C}/\text{mg}$.
16. 82.
17. 5.
18. 62 mg.
19. $1,3 \cdot 10^4$ litri.
20. 12.

SPETTROFOTOMETRIA

La spettrofotometria, cioè la tecnica che permette di misurare l'assorbimento della luce che attraversa una soluzione, offre uno dei più validi metodi della chimica analitica quantitativa. Per mezzo di essa è possibile dosare con rapidità e soddisfacente precisione quantità anche molto piccole di sostanze di cui si conoscano le caratteristiche di assorbimento. La spettrofotometria può essere utilizzata sia nel campo della luce visibile (λ compreso tra 400 e 800 nm ⁽¹⁾), sia in quello della luce ultravioletta (100-400 nm), sia infine, anche se meno comunemente, nel campo della luce infrarossa (800-50.000 nm).

La spettrofotometria è governata dalla legge di Lambert-Beer che dice che quando un raggio di luce di una certa lunghezza d'onda attraversa una soluzione di una sostanza assorbente, l'intensità I della luce trasmessa è legata all'intensità I_0 della luce incidente dalla seguente relazione:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad (1)$$

dove ϵ (coefficiente di estinzione molare) è una costante caratteristica della sostanza (oltre che della lunghezza d'onda della luce), c è la concentrazione molare ed l è la lunghezza del tragitto percorso dalla luce all'interno della soluzione. In altri termini, per una soluzione di una data sostanza in un solvente trasparente, il logaritmo della trasmittanza $T (I/I_0)$ è funzione lineare della concentrazione e della lunghezza del tragitto luminoso.

Generalmente gli spettrofotometri forniscono direttamente il cologaritmo della trasmittanza che è una grandezza comunemente chiamata assor-

(1) 1 mm (nanometro) = 10^{-9} m.

banza (A) [o estinzione (E) o densità ottica (D.O.)]. Per questo motivo, anzi, generalmente la legge di Lambert-Beer si suole scrivere così:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (2)$$

in un'espressione molto semplice da usare nei calcoli.

La (2) consente di ottenere il valore di ϵ di una sostanza quando ne sia nota la concentrazione molare e viceversa, se è noto il valore del coefficiente d'estinzione, permette di ricavare la concentrazione. Questa seconda possibilità è largamente sfruttata in chimica analitica quantitativa. Infatti i valori di ϵ per molte sostanze sono noti, o comunque si possono facilmente determinare disponendo anche solo di quantità minime (frazioni di mg) di un campione di sostanza pura, facendone una misura di assorbanza in una soluzione a concentrazione nota.

Generalmente le misure allo spettrofotometro si effettuano in celle da 1 cm per cui si pone $l = 1$ e la (2) risulta così ulteriormente semplificata.

Si voglia calcolare, ad esempio, la concentrazione in mg/litro dell'acetone in una soluzione sapendo che un campione di questa soluzione posto in una cella di quarzo (trasparente ai raggi U.V.) da 1 cm presenta un'assorbanza di 0,70 per la luce di lunghezza d'onda 271 nm. Il valore di ϵ per l'acetone, a questa lunghezza d'onda è 15,8.

Dalla (2) si ricava immediatamente la concentrazione molare:

$$c = \frac{A}{\epsilon}$$

Essendo il P.M. dell'acetone 58, la concentrazione x in mg/litro sarà:

$$x = c \cdot 58 \cdot 10^3 = \frac{A}{\epsilon} \cdot 58 \cdot 10^3 = \frac{0,70 \cdot 58 \cdot 10^3}{15,8} = 2,6 \cdot 10^3$$

In un altro esempio si voglia calcolare il valore di ϵ , a 412 nm, di una sostanza a P.M. 160 sapendo che una soluzione alcoolica contenente 18 mg/l di questa sostanza ha un'assorbanza, a 412 nm, di 0,62.

Dalla (2) si ha:

$$\epsilon = \frac{A}{c} = \frac{0,62}{\frac{18 \cdot 10^{-3}}{160}} = 5,5 \cdot 10^3$$

Quando il P.M. della sostanza non è noto la concentrazione si esprime di solito in grammi di sostanza per 100 ml di soluzione ⁽¹⁾ e, riferendosi a spessori di soluzione di 1 cm ($l = 1$), il coefficiente di estinzione molare ε viene ad essere sostituito dal coefficiente $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (leggi: *e, un per cento un centimetro*). La (2) diventa quindi:

$$A = E_{1\text{cm}}^{1\%} c^* \quad (3)$$

La relazione tra ε ed $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ si ricava facilmente confrontando la (2) con la (3). Indicando con g i grammi di sostanza sciolti nel volume V (in ml) di soluzione avremo:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} c^* = \varepsilon c$$

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \varepsilon \cdot \frac{c}{c^*} = \varepsilon \cdot \frac{\frac{g \cdot 1000}{\text{P.M.} \cdot V}}{\frac{g \cdot 100}{V}} = \varepsilon \frac{10}{\text{P.M.}} \quad (4)$$

Si osservi che $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ coincide con l'estinzione (assorbanza) dovuta ad una soluzione all'1% posta in una cella da 1 cm.

Si voglia ad esempio calcolare il valore di $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ e il valore di ε per una sostanza a P.M. 200 sapendo che sciogliendone 1,2 mg in 100 ml d'acqua la soluzione così ottenuta, in cella da 1 cm, presenta, ad una certa lunghezza d'onda, un'assorbanza di 0,48.

Si ricava immediatamente:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{c^*} = \frac{0,48}{1,2 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^2$$

e quindi

$$\varepsilon = E_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot \frac{\text{P.M.}}{10} = \frac{4,0 \cdot 10^2 \cdot 200}{10} = 8,0 \cdot 10^3$$

L'analisi spettrofotometrica consente di calcolare la composizione di miscele di due (o anche più) sostanze di cui si conoscano i valori di ε ,

⁽¹⁾ In questo Capitolo indicheremo con c^* questo tipo di concentrazione, per distinguerla dalla concentrazione molare.

anche se dette sostanze presentano sovrapposizioni negli assorbimenti (purchè naturalmente abbiano diversi valori di ϵ). Per ridurre al minimo gli errori occorre scegliere due lunghezze d'onda tali che ad una di queste le due sostanze assorbano con valori di ϵ abbastanza vicini, o addirittura uguali (punto *isosbestico*), mentre all'altra assorbano con intensità molto diverse (al limite una assorba molto, l'altra non assorba affatto). Possibilmente inoltre le lunghezze d'onda scelte devono essere in punti piani della curva di assorbimento (per esempio vicino ai massimi di assorbimento) perchè in queste condizioni le letture di assorbanza sono meno soggette ad errori.

I problemi di questo tipo si risolvono mediante un semplice sistema di due equazioni in due incognite. Infatti, per la prima lunghezza d'onda, indicando con A_a' e A_b' l'assorbanza dovuta alle due sostanze, con ϵ_a' ed ϵ_b' i loro coefficienti d'estinzione e con c_a e c_b le loro concentrazioni, potremo scrivere:

$$A' = A_a' + A_b' = \epsilon_a' c_a + \epsilon_b' c_b$$

E per la seconda lunghezza d'onda, analogamente:

$$A'' = A_a'' + A_b'' = \epsilon_a'' c_a + \epsilon_b'' c_b$$

Essendo noti o misurabili A' , A'' , ϵ_a' , ϵ_a'' , ϵ_b' , ϵ_b'' rimangono solamente le due incognite c_a e c_b .

Si voglia per esempio calcolare la concentrazione molare di due sostanze a e b , contemporaneamente presenti in una soluzione, in base ai seguenti dati: l'assorbanza della soluzione a 218 nm ($l = 1$) è 0,38, a 289 nm è 1,60; i valori dei coefficienti di assorbimento sono, a 218 nm, $\epsilon_a = 8,5 \cdot 10^3$, $\epsilon_b = 9,8 \cdot 10^3$ e a 289 nm $7,2 \cdot 10^4$ e $1,3 \cdot 10^4$ rispettivamente.

In base a quanto sopra detto potremo scrivere il seguente sistema:

$$0,38 = 8,5 \cdot 10^3 c_a + 9,8 \cdot 10^3 c_b$$

$$1,6 = 7,2 \cdot 10^4 c_a + 1,3 \cdot 10^4 c_b$$

Il sistema risolto porta ai seguenti valori:

$$c_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \qquad c_b = 2,3 \cdot 10^{-5}$$

ESERCIZI RISOLTI

1. Una soluzione di cromato di potassio posta in una cella da 1 cm assorbe il 20% della luce incidente a 360 nm. Calcolare la percentuale di luce assorbita dalla stessa soluzione posta in una cella da 3 cm e la percentuale di luce assorbita, in una cella da 1 cm, da una soluzione a concentrazione doppia.

a) Secondo la legge di Lambert-Beer (2), nella cella da 3 cm avremo per la prima soluzione:

$$\log \frac{100}{x} = \varepsilon c 3$$

dove x è la percentuale di luce trasmessa, mentre nella cella da 1 cm abbiamo:

$$\log \frac{100}{100 - 20} = \varepsilon c$$

Quindi:

$$\log \frac{100}{x} = 3 \log \frac{100}{80}$$

$$\log 100 - \log x = 3 \log 1,25$$

$$\log x = 2,0 - 0,29 = 1,71$$

$$x = 51$$

Quindi la luce viene assorbita per il 49%.

Più semplicemente, data la reazione logaritmica tra la trasmittanza ed I , si può scrivere:

$$\frac{I}{I_0} (3 \text{ cm}) = \left[\frac{I}{I_0} (1 \text{ cm}) \right]^3 = 0,80^3 = 0,51$$

corrispondente ad una percentuale di luce assorbita del 49%.

b) Per la prima soluzione avremo:

$$\log \frac{100}{80} = \varepsilon c$$

Per la seconda soluzione, a concentrazione doppia, avremo:

$$\log \frac{100}{y} = \varepsilon 2 c$$

dove y è la percentuale di luce trasmessa.

Quindi:

$$\log \frac{100}{y} = 2 \log \frac{100}{80} = 0,194$$

$$\log y = 2,00 - 0,194 = 1,806$$

$$y = 64$$

e quindi la percentuale di luce assorbita è 36.

Anche qui, con ragionamento analogo a quello visto sopra, si sarebbe potuto scrivere direttamente:

$$\frac{I}{I_0}(2c) = \left[\frac{I}{I_0}(c) \right]^2 = 0,80^2 = 0,64$$

che corrisponde al 36% di luce assorbita.

2. 3,85 mg di vitamina A (P.M. 286) sono stati sciolti in 100 ml di cicloesano. 10 ml di questa soluzione sono stati quindi portati a 100 ml con cicloesano. La soluzione così diluita presentava, in cella da 1 cm, a 328 nm, un'assorbanza di 0,68. Calcolare il valore del $\log \varepsilon$ e di $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ per la vitamina A a questa lunghezza d'onda.

Potremo scrivere:

$$\varepsilon = \frac{A}{c}$$

dove c , la concentrazione molare corrispondente a 3,85 mg/l è:

$$c = \frac{3,85 \cdot 10^{-3}}{286}$$

Quindi:

$$\varepsilon = \frac{0,68 \cdot 286}{3,85 \cdot 10^{-3}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-1} \cdot 2,86 \cdot 10^2}{3,85 \cdot 10^{-3}} = 5,05 \cdot 10^4$$

$$\log \varepsilon = 4,7$$

E dalla (4):

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{10}{\text{P.M.}} \varepsilon = \frac{5,05 \cdot 10^5}{2,86 \cdot 10^2} = 1,77 \cdot 10^3$$

3. Calcolare la percentuale di lucensomicina (P.M. 708; $\varepsilon = 8,3 \cdot 10^4$ a 303 nm) in un campione di questo antibiotico che, in concentrazione di 6,2 mg/l, presenta a 303 nm ($l = 1$) un'assorbanza di 0,61.

Se l'antibiotico fosse puro al 100% la soluzione dovrebbe avere un'assorbanza:

$$A = \varepsilon c l = \frac{8,3 \cdot 10^4 \cdot 6,2 \cdot 10^{-3}}{7,08 \cdot 10^2} = 0,73$$

Quindi, data la proporzionalità tra assorbanza e concentrazione, la percentuale x di antibiotico puro è:

$$x = \frac{0,61}{0,73} \cdot 100 = 84$$

4. Il trattamento basico della lucensomicina (P.M. 708) trasforma questa sostanza, per mezzo di una reazione di retroaldolizzazione, in un'aldeide polienica avente un valore di $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^4$ a 380 nm. 7,1 mg di lucensomicina, per trattamento con base, hanno fornito una certa quantità di aldeide che è stata sciolta in 50 ml di cloroformio. 10 ml di questa soluzione sono stati quindi diluiti a 100 ml con altro cloroformio; la soluzione così diluita ha mostrato un'assorbanza di 0,48 a 380 nm. Calcolare il rendimento della reazione di retroaldolizzazione.

La concentrazione dell'aldeide nella soluzione diluita è:

$$c = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0,48}{6,0 \cdot 10^4} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ moli/litro}$$

In base alla diluizione effettuata si ricava il numero di moli di aldeide n_a :

$$n_a = \frac{8,0 \cdot 10^{-6}}{1000} \cdot 500 = 4,0 \cdot 10^{-6}$$

Il numero di moli di lucensomicina n_l era:

$$n_l = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{708} = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{7,08 \cdot 10^2} = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

Quindi il rendimento x della reazione è:

$$x = \frac{4,0 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 40\%$$

5. Un acido organico HA (P.M. 342) che si dissocia in acqua secondo l'equilibrio:



ha, nella sua forma anionica (A^-) un forte assorbimento a 475 nm. Infatti il suo sale sodico NaA a questa lunghezza d'onda assorbe con un valore di $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^4$. Calcolare la K_a dell'acido sapendo che una soluzione che contiene 21,7 mg di acido in 100 ml d'acqua, in cella da 1 cm, ha un'assorbanza di 0,52 a 475 nm. L'acido indissociato non ha, a questa lunghezza d'onda, alcun assorbimento.

Dai dati forniti si può ricavare la concentrazione dell'anione. Infatti per esso, solo responsabile dell'assorbimento, avremo:

$$[\text{A}^-] = \frac{A}{\varepsilon} = \frac{0,52}{1,8 \cdot 10^4} = 2,89 \cdot 10^{-5}$$

La concentrazione molare totale dell'acido è:

$$\frac{21,7 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{342} = \frac{2,17 \cdot 10^{-1}}{3,42 \cdot 10^2} = 6,35 \cdot 10^{-4}$$

Avremo quindi:

$$[\text{HA}] = 6,35 \cdot 10^{-4} - 2,89 \cdot 10^{-5} = 6,06 \cdot 10^{-4}$$

da cui

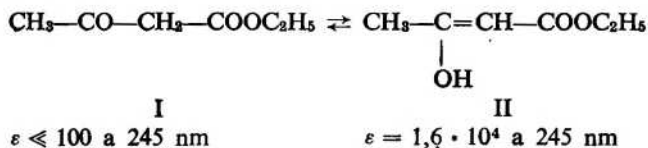
$$[\text{HA}] = 6,35 \cdot 10^{-4} - 2,89 \cdot 10^{-5} = 6,06 \cdot 10^{-4}$$

E quindi:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-]^2}{[\text{HA}]} = \frac{8,35 \cdot 10^{-10}}{6,06 \cdot 10^{-4}} = 1,38 \cdot 10^{-6}$$

ESERCIZI

1. Una soluzione di griseofulvina ad una data concentrazione trasmette il 90% della luce a 289 nm. Calcolare l'assorbanza di questa sostanza a concentrazione doppia.
2. Una sostanza a P.M. 240 assorbe a 481 nm con $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$. Calcolare quanti mg di questa sostanza bisogna sciogliere in 100 ml di soluzione per avere un'assorbanza di 0,50 ($l = 1$).
3. Calcolare il valore di $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, a 220 nm, di una sostanza a P.M. 656 sapendo che una soluzione $3,2 \cdot 10^{-6}$ M di questa sostanza, in una cella da 4 cm, ha un'assorbanza, a questa lunghezza d'onda, di 0,62.
4. La riboflavina (vitamina B₂, avente formula C₁₇H₂₀N₄O₆) presenta tre massimi di assorbimento a 260 nm ($\epsilon = 2,77 \cdot 10^4$), 375 nm ($\epsilon = 1,06 \cdot 10^4$) e 450 nm ($\epsilon = 1,22 \cdot 10^4$). Calcolare la percentuale di luce trasmessa a queste lunghezze d'onda da una soluzione contenente 1,9 mg di questa vitamina in 100 ml, in una cella da 1 cm.
5. 3,80 mg di un campione di clorofilla *b* (P.M. 907) ($\epsilon = 3,8 \cdot 10^5$ a 465 nm), impuro per la presenza di una sostanza incolore, vengono sciolti in 25,0 ml di alcool. 1,00 ml di questa soluzione vengono diluiti a 100 ml con alcool. La soluzione così ottenuta ha un'assorbanza di 0,48 in cella da 1 cm, a 465 nm. Calcolare la purezza del campione di clorofilla.
6. Una miscela di acetone (C₃H₆O) ed etanolo è stata trattata con 2,4-dinitrofenilidrazina. In queste condizioni l'acetone si trasforma quantitativamente nel suo 2,4-dinitrofenilidrazone (DNF). Da 10 mg di miscela si è ottenuta una certa quantità di DNF che sciolta in 50 ml di alcool, per successiva diluizione 1 : 10 ha dato un'assorbanza di 1,44 a 362 nm ($l = 1$). Calcolare la percentuale di acetone nella miscela sapendo che a 362 nm $\epsilon = 2,15 \cdot 10^4$ per il DNF.
7. 10 grammi di un campione di burro hanno fornito per distillazione in corrente di vapore una piccola quantità di diacetile (C₄H₆O₂) che è stato quindi trasformato nella sua *bis*-fenilimmina. Questa, sciolta in 100 ml di etanolo, ha dato un'assorbanza di 0,70 a 300 nm. Calcolare il contenuto di diacetile nel burro sapendo che a 300 nm $\epsilon = 2,0 \cdot 10^3$ per la *bis*-fenilimmina del diacetile.
8. L'estere acetacetico esiste in equilibrio tra una forma chetonica (I) ed una forma enolica (II):



La posizione dell'equilibrio dipende dal solvente in cui l'estere è disciolto.

Una soluzione contenente 42,7 mg/l di estere in alcool mostra un'assorbanza di 0,65 a 245 nm. Calcolare la percentuale della forma enolica nella soluzione.

9. Calcolare la percentuale di DPNH (difosfopiridinnucleotide ridotto) in una miscela di DPNH e DPN⁺ (difosfopiridinnucleotide ossidato) sapendo che una soluzione dei due a 340 nm mostra un'assorbanza di 0,45 e a 260 nm un'assorbanza di 1,68. A 340 nm assorbe solamente il DPNH ($\epsilon = 6,2 \cdot 10^3$), a 260 nm sia il DPNH che il DPN⁺ hanno $\epsilon = 1,54 \cdot 10^4$.

10. Un idrolizzato acido di proteina contenente tirosina e triptofano ad opportuna diluizione mostra un valore di assorbanza di 0,73 a 278 nm e 0,69 a 294 nm. I valori di ϵ per la tirosina e il triptofano a 278 nm sono $1,5 \cdot 10^3$ e rispettivamente $5,5 \cdot 10^3$, mentre a 294 nm il valore di ϵ è $2,4 \cdot 10^3$ per ambedue gli amminoacidi. Calcolare in che rapporto molare si trovano i due amminoacidi in soluzione.

11. Una soluzione di NAD⁺ (nicotinammide-adenina-dinucleotide) parzialmente ridotto a NADH mostra un'assorbanza di 0,32 a 340 nm ed un'assorbanza di 1,42 a 260 nm. A questa lunghezza d'onda sia il NAD⁺ che il NADH hanno un valore di $\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$, mentre a 340 nm assorbe solo il NADH, con un valore di $\epsilon = 6,2 \cdot 10^3$. Calcolare le concentrazioni molari del NAD⁺ e del NADH nella soluzione ed il suo potenziale *redox* ($E^\circ = -0,32$ V per il sistema NAD⁺/NADH che coinvolge 2 elettroni).

12. Una soluzione $1,2 \cdot 10^{-3}$ M di un acido HA, il cui anione A⁻ assorbe a 312 nm con un $\epsilon = 1,19 \cdot 10^4$ ha una trasmittanza del 13,8% della luce di questa lunghezza d'onda in una cella da 1 cm. Calcolare il pH della soluzione e la K_a dell'acido.

RISULTATI DEGLI ESERCIZI

1. 0,09.
2. 0,57.
3. 73.
4. 4,0% a 260 nm; 29,2% a 375 nm; 24,2% a 450 nm.
5. 75,4%.
6. 19,5.
7. 0,03%.
8. 12.
9. 69.
10. 3 moli di tirosina per mole di triptofano.
11. NAD⁺ = $2,2 \cdot 10^{-5}$; NADH = $5,2 \cdot 10^{-5}$; $E = -0,31$.
12. pH = 4,14; $K_a = 5,0 \cdot 10^{-6}$.