



## Il potenziale chimico

- Per un sistema ad un solo componente  $G/n = \mu$  ; il potenziale coincide con il valore dell'energia di Gibbs molare  $G_m$ , valore che abbiamo indicato anche con  $\Delta G_r^\circ$  :

$$\mu = G_m$$

Per un gas ideale, con  $p^\circ = 1 \text{ atm}$ , vale l'espressione:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln (p/p^\circ)$$

## Il potenziale chimico

- Il potenziale chimico è una grandezza parziale molare ed è dato dalla derivata parziale dell'energia libera di Gibbs o energia di Gibbs  $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i)$  rispetto al numero di moli del componente  $i$ -esimo, mantenendo costante pressione, temperatura e composizione rispetto alle altre  $j$ -esime specie:
 
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$
- Essendo  $G$  una funzione omogenea del primo ordine, per il teorema di Eulero si ha una relazione molto importante, e ricordando che  $T$  e  $p$  sono costanti:
 
$$G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i \mu_i$$
- L'energia libera di una miscela è la somma delle energie molari parziali dei diversi componenti chimici, moltiplicate per il loro numero di moli.

## Energia di Gibbs

Quoziente di reazione e costante di equilibrio

- Abbiamo ricavato importanti relazioni fra la variazione  $\Delta G_r^\circ$  dell'energia di Gibbs dovuta ad una reazione nelle condizioni standard e
- il quoziente di reazione  $Q$  (concentrazioni qualunque)
- la costante di equilibrio  $K$  (concentrazioni all'equilibrio)

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

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

**Un problema fisico:** le sostanze reali non si comportano come i gas ideali e le soluzioni non sono soluzioni ideali  
**Un problema matematico:** dato che il logaritmo è una funzione trascendente i valori di  $Q$  e  $K$  vanno espressi come numeri puri e non come rapporti fra potenze delle concentrazioni o delle pressioni relative

## Fugacità e attività

- Per superare i problemi posti dal comportamento reale delle sostanze e dall'uso di funzioni trascendenti si sono elaborati i concetti di fugacità e attività
- La **fugacità** di un gas reale può essere definita come il valore  $f$  che rende vera l'espressione:  
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f$$
- La fugacità di un gas è il valore adimensionale che risulta dalla relazione  $f = c_f \cdot p$ , dove  $c_f$  ha le dimensioni dell'inverso di una pressione
- Nelle trattazioni elementari ammettiamo che sia  $f = p$ , allora per un gas reale abbiamo:  
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p$$

In questa espressione  $p$  va inteso come un valore numerico adimensionale corrispondente alla pressione del gas reale
- Analogamente assumiamo che l'**attività** di una  $j$ -esima sostanza reale in soluzione sia un valore adimensionale  $a_j$  che poniamo numericamente eguale alla concentrazione  $[j]$

## Nomenclatura IUPAC Idrossidi e idracidi

- Per gli **idrossidi** (composti ternari) le regole sono le stesse per gli ossidi utilizzando il termine idrossido con l'opportuno prefisso seguito dal nome del metallo
- la formula  $Ba(OH)_2$  si legge diidrossido di bario
- Per gli **idracidi** (composti binari) la nomenclatura si ha aggiungendo la desinenza ico al nome del non metallo
- ad esempio HCl si legge cloruro di idrogeno

## Nomenclatura tradizionale degli idracidi

- Nelle lezioni di questo corso si è sempre utilizzato il nome "cloruro di idrogeno" per indicare la sostanza HCl (g) e il nome "acido cloridrico" per indicare la sostanza HCl (aq)
- acido fluoridrico = HF
- acido cloridrico = HCl
- acido bromidrico = HBr
- acido iodidrico = HI
- acido solfidrico = H<sub>2</sub>S
- acido azotidrico = HN<sub>3</sub>
- acido cianidrico = HCN
- acido selenidrico = H<sub>2</sub>Se

## Nomenclatura IUPAC Ossiacidi

- Per gli **ossiacidi**: il nome si indica come "acido [prefisso] [aggettivo] derivato dal nome del non metallo"
- L'**aggettivo** derivato dal nome del non metallo deve terminare sempre in **-ico**
- si utilizza il termine **osso** per indicare l'ossigeno, preceduto da un prefisso che riporta il **numero degli atomi di ossigeno (n.a.o.)**
- tra parentesi tonde, tramite un numero romano, viene indicata il **numero di ossidazione (n.o.)** del non metallo
- Per scrivere correttamente la formula dell'acido il numero degli atomi di idrogeno si ricava come differenza nei numeri di ossidazione: 2-n.a.o. – n.o. = numero degli atomi di idrogeno
- ad esempio HNO<sub>2</sub> si chiamerà acido diossotritrico(III);

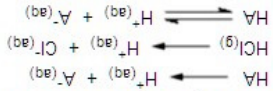
## Nomenclature usuale e IUPAC Ossiacidi!

$H_3BO_3$	acido triossoborico(III)	Acido bórico
$HNO_2$	acido diossinitrico(III)	Acido nitroso
$HNO_3$	acido triossinitrico(V)	Acido nitrico
$H_2SO_3$	acido triossosolfonico(V)	Acido solforoso
$H_2SO_4$	acido tetraossosolfonico(VI)	Acido solforico
$HClO$	acido ossoclorico(I)	Acido ipocloroso
$HClO_2$	acido diossoclorico(III)	Acido cloroso
$HClO_3$	acido triossoclorico(V)	Acido clorico
$HClO_4$	acido tetraossoclorico(VII)	Acido perclorico

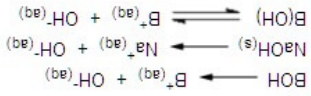
## Acidi e basi secondo Arrhenius

Nel 1887 Arrhenius, basandosi sulla sua teoria della dissociazione elettrolitica, definì in maniera chimicamente concreta gli acidi e le basi:

• **ACIDO**: qualunque sostanza che, sciolta in acqua, si dissocia formando protoni (ioni  $H^+$ )



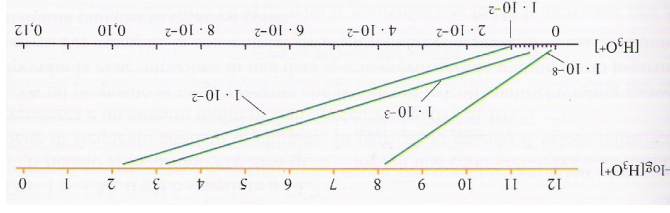
• **BASE**: qualunque sostanza che, sciolta in acqua, si dissocia formando ioni idrossido ( $OH^-$ )



Nel caso in cui un acido o una base risulta debole si ricorre al consueto simbolismo della doppia freccia ad indicare l'equilibrio dovuto alla parziale dissociazione.

## Acidità e problemi di misura

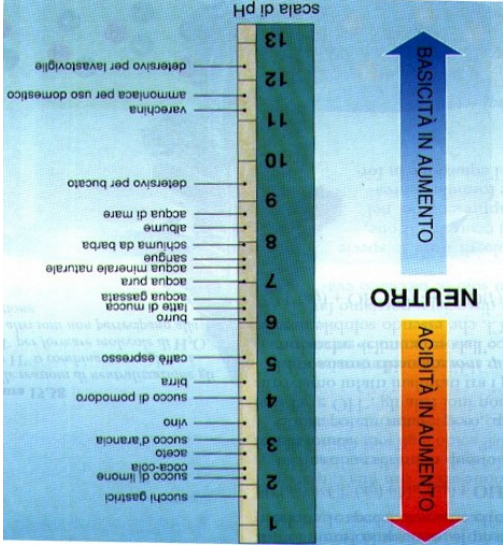
- La misura dell'acidità di una soluzione è rilevante per il controllo di molte fermentazioni industriali
- Søren Peter Lauritz Sørensen era un chimico danese a capo dei Laboratori della Carlsberg e propose una procedura per esprimere le concentrazioni dello ione  $H^+$



- Esprime in  $mol \cdot L^{-1}$  le concentrazioni  $[H_3O^+]$  dello ione  $H^+$  in molte soluzioni comuni si collocherebbero in un intervallo molto ristretto
- Risulta più conveniente esprimerle come  $pH = -\log [H_3O^+]$
- Sørensen indicò con  $pH$  l'acronimo di *pondus Hydrogenii*

- $pH$  è un valore che esprime l'acidità o la basicità di una soluzione, indice della concentrazione di ioni idrogeno disciolti nella soluzione, stessa
- Acidità della soluzione e  $pH$  sono in relazione inversa
  - maggiore è la concentrazione di idrogenioni, minore è il valore di  $pH$  e viceversa.
- L'acqua pura, ha  $pH$  uguale a 7, valore che corrisponde a neutralità della soluzione.
- Quando il  $pH$  è inferiore a 7 la soluzione è acida, quando è superiore è basica, o alcalina.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$



### Acidi e basi di uso quotidiano

- L'aranciata ha pH 3,5, quindi  $[H_3O^+] = 10^{-3,5} M = 3 \times 10^{-4} M$
- L'acqua pura ha pH = 7, quindi  $[H_3O^+] = 10^{-7,00} M = 1,0 \times 10^{-7} M$

### Acidi e basi Teoria di Brønsted e Lowry

Nel 1923 Johannes Nicolaus Brønsted (danese) e Thomas Martin Lowry (inglese), contemporaneamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una definizione di acido e di base nota come teoria di Brønsted-Lowry che, pur includendo la teoria di Arrhenius, ne superava alcuni limiti:

- **ACIDO**: la specie chimica che dona protoni (ioni  $H^+$ )
- **BASE**: la specie chimica che accetta protoni (ioni  $H^+$ )

NOTE:

- non vengono presi in considerazione gli ioni  $OH^-$
- non necessariamente deve essere presente il solvente acqua (il concetto acido-base viene generalizzato ed esteso a tutti i solventi)
- deve essere presente una base affinché un acido si comporti da tale (lo stesso dicasi per una base): una reazione acido-base consiste in un trasferimento protonico.

### pOH e pK

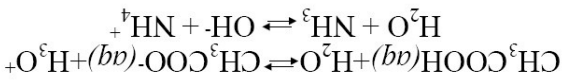
- Analogamente al pH si definisce un pOH:

$$pOH = - \log[OH^-]$$

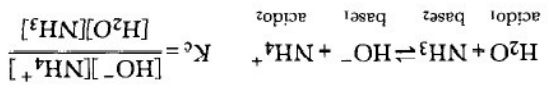
- Più in generale il valore negativo del logaritmo dell'espressione numerica di una certa grandezza è spesso utilizzato in chimica quando si ha a che fare con valori numerici molto piccoli, così può risultare utile esprimere una costante di equilibrio come pK, anziché con il semplice valore K:

$$pK = - \log K$$

### Equilibri di Brønsted



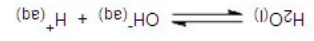
$$K_c = \frac{[base1][acido2]}{[acido1][base2]}$$



$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

## Autonizzazione dell'acqua

L'acqua ultrapura presenta una minima conduttività elettrica (0,055 micro-Siemens/cm a 25°C) dovuta certamente alla presenza di ioni in soluzione. Se si ragiona secondo la definizione di Arrhenius, si può ritenere che l'acqua subisce una dissociazione molto parziale del tipo:



Mentre in termini di Brønsted-Lowry, più corretti e appropriati, l'acqua subisce una autoprotolisi, nel senso che alcune (pochissime) molecole di acqua trasferiscono un protone ad un'altra molecola d'acqua con la formazione di ioni idrossido e idronio:



Tuttandosi di acqua pura, la sua concentrazione è un ben preciso valore costante pari a 55,55 mol/L (in termini termodinamici corretti significa che la sua attività è unitaria), e pertanto non viene inclusa nell'espressione della costante di equilibrio che verrà rappresentata dal prodotto della concentrazione degli ioni idrossido e idronio (**prodotto ionico dell'acqua**):

$$K_c = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

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

## Acido e base coniugata Costante acida, costante basica e $K_w$

L'ammoniaca come base:  
 $\text{H}_2\text{O}(l) + \text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{OH}^-(aq) + \text{NH}_4^+(aq)$

Lo ione ammonio come acido:  
 $\text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad \log K_a + \log K_b = \log K_w$$

## Prodotto ionico dell'acqua

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$pK_w = -\log K_w$$

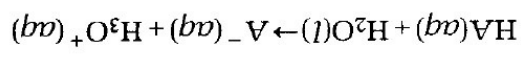
$$pK_w = -\log (1,0 \times 10^{-14}) = 14,00$$

$$-\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) = -\log K_w$$

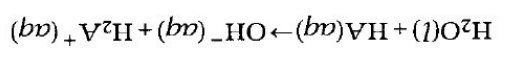
$$pH + pOH = pK_w = 14$$

## Acidi forti e deboli

- Un acido AH che è un donatore di protoni più forte di  $\text{H}_3\text{O}^+$  può cedere  $\text{H}^+$  ad  $\text{H}_2\text{O}$ , ed è un acido forte
- Se come donatore di protoni ha una forza  $< \text{H}_3\text{O}^+$  ma  $> \text{H}_2\text{O}$  è un acido debole



• Se la sua forza è  $> \text{H}_2\text{O}$  è una base



## pH di acidi e basi forti

- Un acido forte è tutto ionizzato, quindi il pH può essere calcolato direttamente dalla concentrazione dell'acido.
  - Es. HCl 0,1 M  $\text{pH} = -\log 0,10 = 1,0$
- Per basi forti conc. base = [OH<sup>-</sup>]
- $$\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log K_w$$
- $$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

## Idrolisi dei sali

- I sali di una base o un acido debole cambiano il pH di una soluzione acquosa.
- Es. cloruro di ammonio. L' $\text{NH}_4^+$  si comporta da acido
$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$
- Lo ione acetato si comporta da base
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$