

Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti

www.minerva.unito.it



Lezione 39
2010

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 $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ 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.

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 ΔG_f° :

$$\mu = G_m$$

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

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

Energia di Gibbs

Quoziente di reazione e costante di equilibrio

- Abbiamo ricavato importanti relazioni fra la variazione ΔG_r° 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)

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

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

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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ si legge diidrossido di bario
- Per gli **idracidi** (composti binari) la nomenclatura si ha aggiungendo la desinenza uro al nome del non metallo
 - ad esempio HCl si legge cloruro di idrogeno

Nomenclatura tradizionale degli idracidi

- acido fluoridrico = HF
- acido cloridrico = HCl
- acido bromidrico = HBr
- acido iodidrico = HI
- acido solfidrico = H₂S
- acido azotidrico = HN₃
- acido cianidrico = HCN
- acido selenidrico = H₂Se

- 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)

Nomenclatura IUPAC

Ossiacidi

- **Per gli ossiacidi:** Il nome si indica come "**acido** [**prefisso** indicante il numero di atomi di ossigeno] **osso** [**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: $2 \cdot n.a.o. - n.o. = \text{numero degli atomi di idrogeno}$
- ad esempio HNO_2 si chiamerà acido diossotrico(II);

Nomenclature usuale e IUPAC

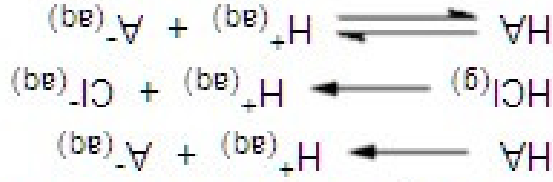
Ossiacidi

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

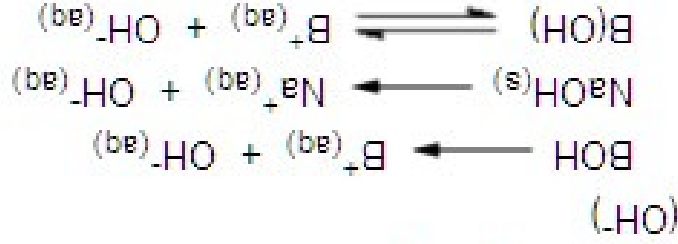
Acidi e basi secondo Arrhenius

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^+)



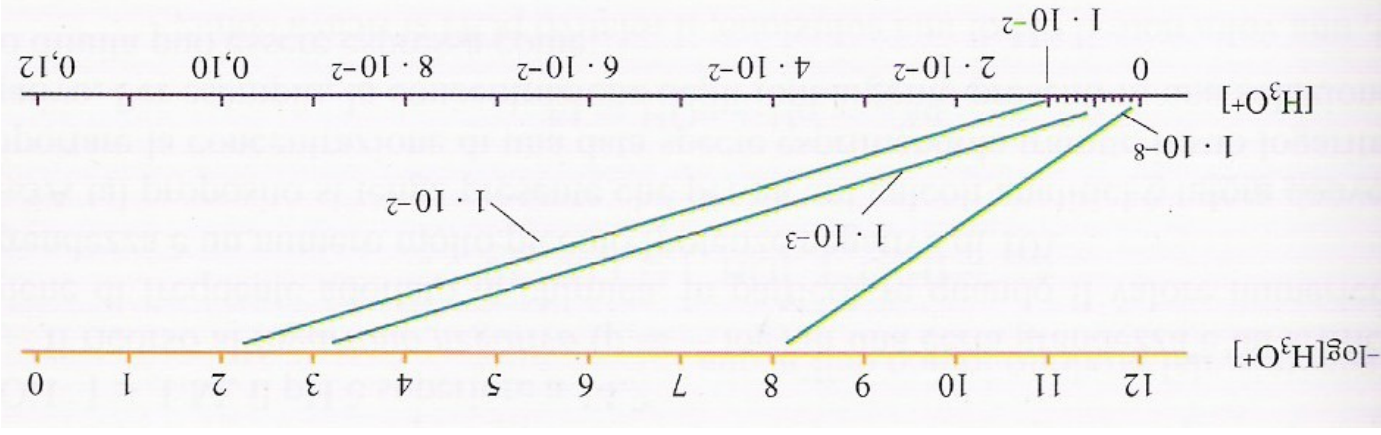
- **BASE**: qualunque sostanza che, sciolta in acqua, si dissocia formando ioni idrossido



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^+



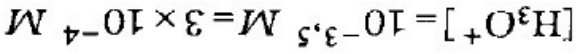
- Espresse in $mol L^{-1}$ le concentrazioni $[H_3O^+]$ dello ione H^+ in molte soluzioni comuni si collocherebbero in un intervallo molto ristretto
- Risulta più conveniente esprimerle come $pH = -\log[H_3O^+]$
- Sørensen indicò con pH l'acronimo di *pondus Hydrogenii*

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

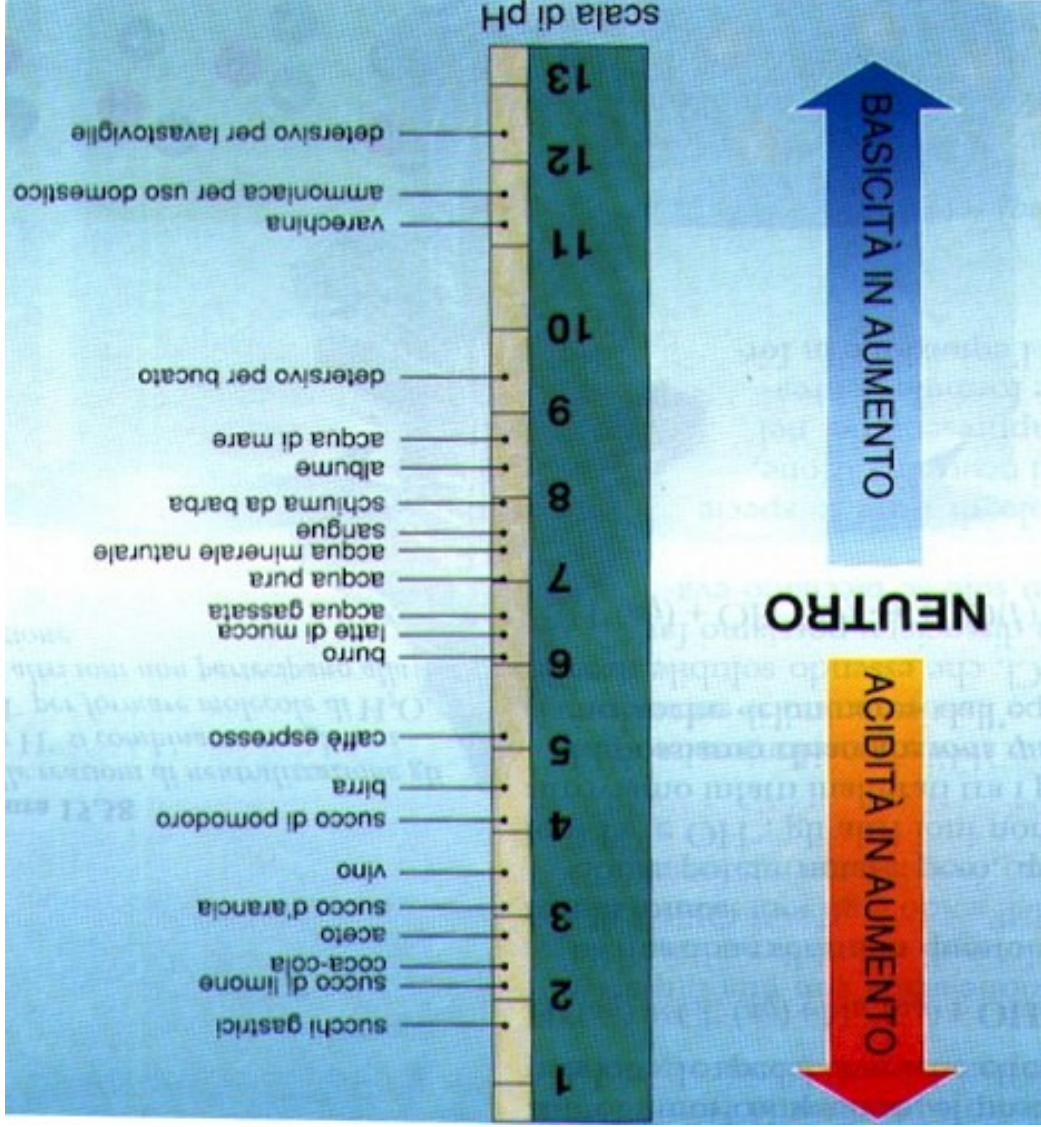
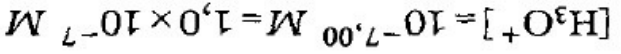
- pH è un valore che esprime l'acidità o la basicità di una soluzione, indice della concentrazione di ioni idrogeno disciolti nella soluzione stessa
- Acidità della soluzione e pH sono in relazione inversa
 - maggiore è la concentrazione di idrogenioni, minore è il valore di pH e viceversa.
- L'acqua 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.

Acidi e basi di uso quotidiano

- L'aranciata ha pH 3.5, quindi



L'acqua pura ha pH = 7, quindi



pOH e pK

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

- Analogamente al pH si definisce un pOH:

- 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:

$$\text{pK} = -\log K$$

Acidi e basi

Teoria di Brønsted e Lowry

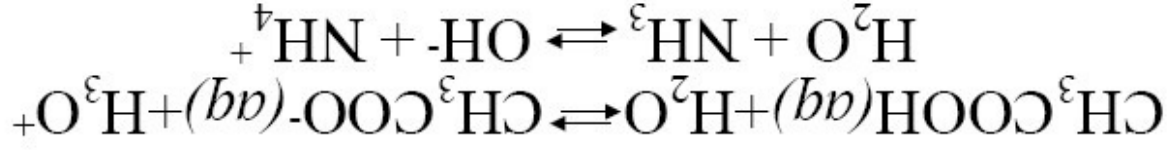
Nel 1923 Johannes Nicolaus Brønsted (danese) e Thomas Martin Lowry (inglese), contemporaneamente ed indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una definizione di acido e di base nota come teoria di Brønsted-Lowry che, pur includendo la teoria di Arrhenius, ne superava alcuni limiti:

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

NOTE:

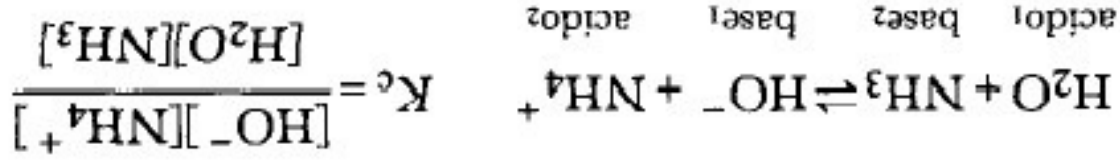
- non vengono presi in considerazione gli ioni OH^-
- non necessariamente deve essere presente il solvente acqua (il concetto acido-base viene generalizzato ed esteso a tutti i solventi)
- deve essere presente una base affinché un acido si comporti da tale (lo stesso dicasi per una base): una reazione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

Equilibri di Brønsted



acido 1 + base 2 \rightleftharpoons base 1 + acido 2

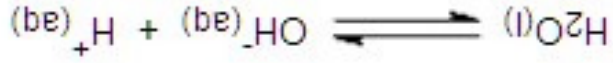
$$K_c = \frac{[\text{base}_1][\text{acido}_2]}{[\text{acido}_1][\text{base}_2]}$$



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua ultrapura presenta una minima conducibilità 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:



Trattandosi di acqua pura, la sua concentrazione è un ben preciso valore costante pari a 55.555 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**):

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

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

Prodotto ionico dell'acqua

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

$$\text{p}K_w = -\log K_w$$

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

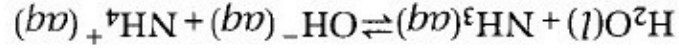
$$-\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) = -\log K_w$$

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

Acido e base coniugata

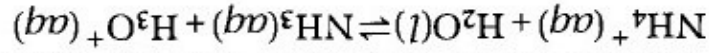
Costante acida, costante basica e K_w

L'ammoniacca come base:



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

Lo ione ammonio come acido



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

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

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

Acidi forti e deboli

- Un acido AH che è un donatore di protoni più forte di H_3O^+ può cedere H^+ ad H_2O , ed è un acido forte
 - Se come donatore di protoni ha una forza $< H_3O^+$ ma $> H_2O$ è un acido debole
 - $$HA(aq) + H_2O(l) \rightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
 - Se la sua forza è $> H_2O$ è una base
 - $$H_2O(l) + HA(aq) \rightarrow OH^-(aq) + H_2A^+(aq)$$

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⁻]

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

Idrolisi dei sali

- I sali di una base o un acido debole cambiano il pH di una soluzione acquosa.
- Es. cloruro di ammonio. L' NH_4^+ si comporta da acido



- Lo ione acetato si comporta da base

