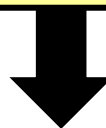


ORIENTAMENTO CONSAPEVOLE 2021-2022

CORSO DI CHIMICA

2^a PARTE: SOLUZIONI, EQUILIBRIO E CINETICA CHIMICA,
pH, SISTEMI TAMPONE,
PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI

**LINK DI ACCESSO PER POTER ACCEDERE AI TEST DI AMMISSIONE
DEGLI ANNI PRECEDENTI PER IL CORSO DI LAUREA IN MEDICINA E
CHIRURGIA E PER QUELLO DI ODONTOIATRIA E PROTESI DENTARIA**



https://accessoprogrammato.miur.it/2021/ME_HP.html

PESO ATOMICO, PESO MOLECOLARE, MOLE

Nucleoni (protoni e neutroni) \rightarrow Ordine di grandezza: 10^{-24} g

Si preferisce quindi utilizzare la seguente grandezza di riferimento:
 $1/12$ della massa dell'isotopo $^{12}\text{C} = 1.6605 \times 10^{-24}$ g

Tale massa è chiamata unità di massa atomica (u.m.a.)
o equivalentemente Dalton (Da)

Qualsiasi massa atomica quindi, è rapportata alla massa presa come riferimento (u.m.a.); pertanto la massa atomica è una grandezza relativa, e di conseguenza il valore numerico è puro, adimensionale.

Massa atomica in g ● Massa atomica di riferimento ● Massa atomica relativa

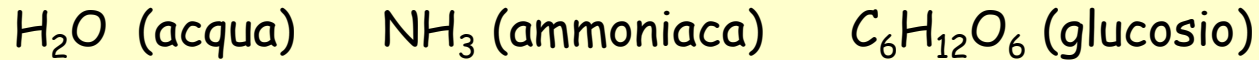
		1.66×10^{-24} g ($1/12$ ^{12}C)	
H \Rightarrow	1.673×10^{-24} g /	1.66×10^{-24} g	1.008 u.m.a.
O \Rightarrow	2.656×10^{-23} g /	1.66×10^{-24} g	15.99 u.m.a.
U \Rightarrow	3.951×10^{-22} g /	1.66×10^{-24} g	238.03 u.m.a.

MASSA ATOMICA MEDIA

Media delle masse atomiche di tutti gli isotopi di un certo elemento

	Massa isotopica (u.m.a.)	Abbondanza relativa	
Cloro-35	34,96885	0,75771	$34,96885 \times 0,75771 = 26,4962 +$
Cloro-37	36,96590	0,24229	$36,96590 \times 0,24229 = \underline{8,9565}$
			Massa atomica media 35,4527

Per **MOLECOLA** si deve intendere la più piccola unità discreta, cioè che esiste singolarmente, costituita da 2 o più atomi uguali o diversi, che mantiene le stesse caratteristiche chimiche del composto, ad es.:



Peso Molecolare: somma dei pesi atomici di tutti gli atomi che costituiscono la molecola "discreta"

Per composti costituiti da un insieme continuo di atomi si parla di **formula empirica** o **unità formula**, che indica solo il tipo di atomi e in quale rapporto sono presenti, essendo per tali composti impossibile identificare una singola molecola, caso ad esempio dei composti ionici, ad es. NaCl, o delle strutture cristalline dei metalli

Peso Formula: somma dei pesi atomici di tutti gli atomi che costituiscono l'unità formula

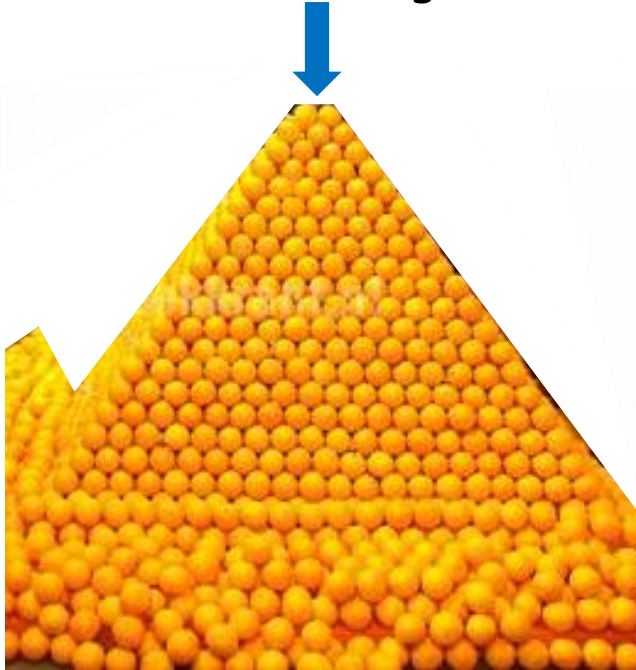
N (NUMERO DI AVOGADRO): numero di atomi presenti in 12 g di ^{12}C = 6.022×10^{23}



DEFINIZIONE DI MOLE

Si definisce **MOLE** la quantità di materia che contiene un numero di Avogadro di particelle (6.022×10^{23} atomi, molecole o altre unità fondamentali)

contiene il
numero di Avogadro



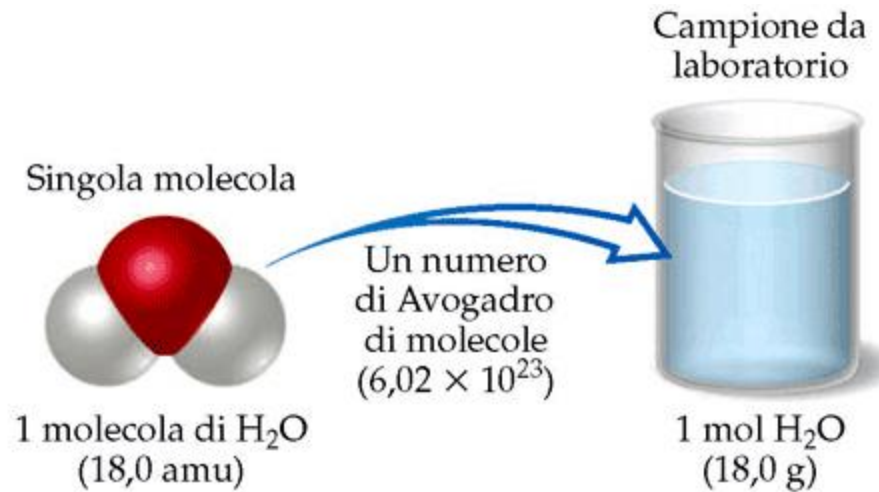
1 mole di arance
(peso: $6,022 \times 10^{19}$ tonnellate)

Moli di alcuni elementi



La quantità in grammi presente in una mole (g/mole) di un elemento o composto è chiamata **MASSA** o **PESO MOLARE**

La massa molare (MM) è numericamente equivalente alla massa atomica o molecolare espressa in u.m.a.



RELAZIONE MASSA MOLARE ↔ **MASSA ATOMICA O MOLECOLARE**

$$\frac{X \text{ (Massa in g di una mole)}}{N \text{ (numero di Avogadro)}} = Y \text{ (massa in grammi di un atomo)}$$

$$\frac{Y}{\text{u.m.a. } (1.66 \times 10^{-24} \text{ g})} = X \text{ (massa atomica in Dalton)}$$

Es.: **SACCAROSIO**

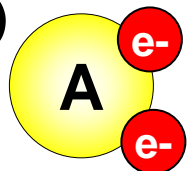
$$\frac{342,3 \text{ (Massa in g di una mole)}}{6,022 \times 10^{23} \text{ (numero di Avogadro)}} = 5,68 \times 10^{-22} \text{ (massa in grammi di una molecola di saccarosio)}$$

$$\frac{5,68 \times 10^{-22}}{\text{u.m.a. } (1.66 \times 10^{-24} \text{ g})} = 342,2 \text{ (massa molecolare in Dalton)}$$

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX)

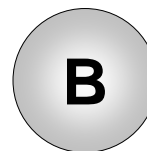
Composto A ridotto
(agente riducente)

Fe

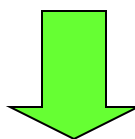


Composto B ossidato
(agente ossidante)

Cu⁺⁺



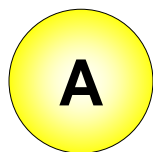
*A è ossidato, perde
elettroni
(n. ossidazione aumenta)*



*B è ridotto, acquista
elettroni
(n. ossidazione diminuisce)*

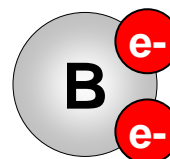
Composto A ossidato

Fe⁺⁺



Composto B ridotto

Cu



Una reazione di ossidoriduzione comporta sempre il trasferimento di elettroni da una sostanza che si ossida (riducente) ad una che si riduce (ossidante).

Il numero degli elettroni che sono ceduti dalla sostanza riducente deve essere uguale al numero degli elettroni che sono acquistati dalla sostanza ossidante.

Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione

Metodo delle semi-reazioni

1. Si identificano gli elementi in cui varia il loro numero di ossidazione a seguito della reazione, e di conseguenza si scompone la reazione in una semireazione di ossidazione e in una semireazione di riduzione.
2. Si determina il numero di elettroni in gioco in ciascuna delle due semireazioni.
3. Si bilanciano gli elettroni in modo tale che il loro numero nella semireazione di ossidazione sia pari a quello nella semireazione di riduzione.
4. Si sommano le semireazioni così modificate e si aggiunge un opportuno numero di molecole d'acqua per bilanciare gli atomi di idrogeno e di ossigeno, o di ioni H^+ per bilanciare le cariche elettriche.

Esempio:

Bilanciare la seguente reazione: $MnO_4^- + H_2S + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + S + H_2O$

Si osserva che: Mn passa da n.o. +7 a +2 \Rightarrow si riduce
S passa da n.o. -2 a 0 \Rightarrow si ossida

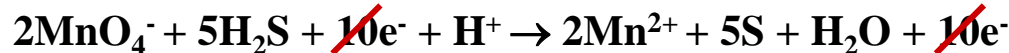
➡ Semireazione di riduzione: $Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

➡ Semireazione di ossidazione: $S^{2-} \rightarrow S^0 + 2e^-$

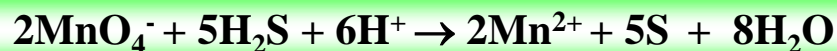
➡ Per avere gli stessi elettroni in gioco
➡ $(\times 2) Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$
➡ $(\times 5) S^{2-} \rightarrow S^0 + 2e^-$

Quindi si avrà: $2Mn^{+7} + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+}$; $5S^{2-} \rightarrow 5S^0 + 10e^-$

➡ Si sommano ora le due semireazioni, quindi:



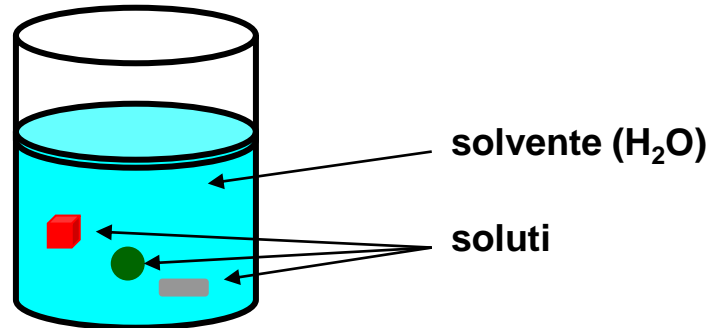
➡ Si bilanciano ora gli atomi di O e di H e le cariche elettriche, pertanto alla fine la reazione bilanciata sarà quindi:



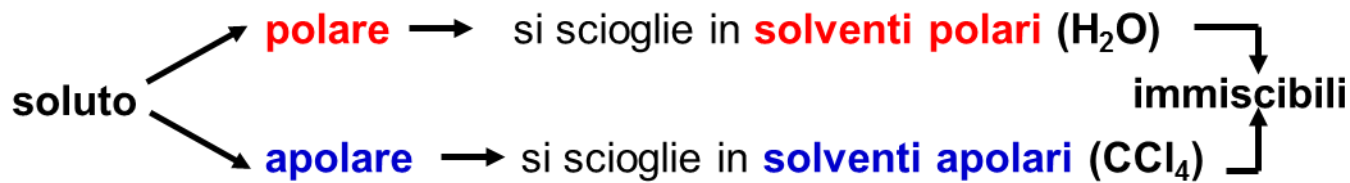
Soluzioni

Si definisce **soluzione** una miscela omogenea di più componenti.

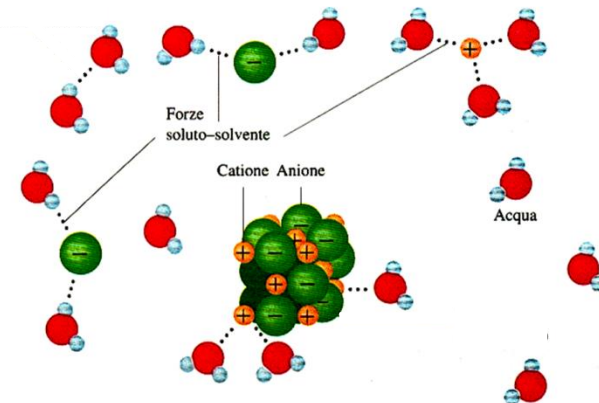
Il componente presente in maggior quantità (componente disperdente) è detto **solvente**, gli altri componenti (componenti dispersi) sono chiamati **soluti**.



Il processo di solubilizzazione presuppone l'esistenza di interazioni intermolecolari tra solvente e soluto con caratteristiche simili



Interazioni tra molecole d'acqua (solvente polare) e ioni di un sale (soluto polare)

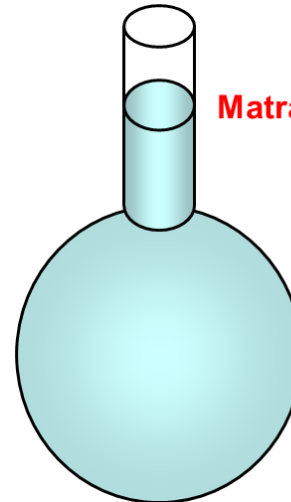


Si definisce **concentrazione** la quantità di soluto sciolta in un dato volume di solvente.

Si definisce **solubilità** la massima concentrazione realizzabile per un certo soluto in un dato volume di solvente ad una determinata temperatura. La si può anche definire come la **concentrazione della soluzione satura**.

Alcuni modi di esprimere la concentrazione di una soluzione

- Molarità
- Normalità
- Percentuale peso/volume
- Percentuale volume/volume



Matraccio: serve a misurare i volumi delle soluzioni

Alcuni modi di esprimere la composizione di un sistema (miscela) (non è specificato il volume)

- Frazione molare
- Percentuale peso/peso

MOLARITA' (M)

Numero di moli di soluto sciolte in 1 L di soluzione

$$M = n(\text{moli})/V \quad \text{ma } n(\text{moli}) = m(\text{massa})/\text{PM} \text{ (peso molecolare),}$$
$$\text{quindi: } M = m/\text{PM} \times 1/V$$

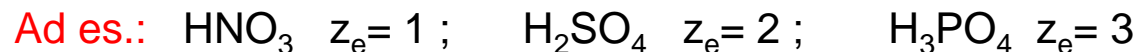
NORMALITA' (N)

Numero di equivalenti (grammoequivalenti) di soluto sciolti in 1 L di soluzione

Il numero di equivalenti (N_e) è dato dalla seguente relazione:

$$N_e = z_e \times n(\text{moli})$$

dove z_e è il *numero di equivalenza* che dipende dalla natura del soluto e dalla reazione a cui partecipa. **Nelle reazioni acido-base** esso è dato dal numero di protoni coinvolti nella reazione; **nelle reazioni di ossido-riduzione** è dato invece dalla variazione del numero di ossidazione del soluto al termine della reazione.



Se abbiamo una soluzione 1 M di H_2SO_4 questa equivarrà ad una soluzione 2 N, in quanto:

$$N = z_e \times M \quad ; \quad z_e = 2 \rightarrow 1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 \equiv 2 \text{ N}$$

PERCENTUALE PESO/VOLUME (W/V)

Indica i grammi di soluto sciolti in 100 ml di soluzione.

PERCENTUALE VOLUME/VOLUME (V/V)

Indica i millilitri di soluto sciolti in 100 ml di soluzione.

FRAZIONE MOLARE (χ)

Indica il numero di moli di un soluto A diviso il numero totale di moli presenti (dei soluti e del solvente) in soluzione.

PERCENTUALE PESO/PESO (W/W)

Indica i grammi di soluto sciolti in 100 grammi di soluzione.

Esempi di calcolo sulle soluzioni

1. Pesando 53.5 g di CaCl_2 , solubilizzando in acqua e portando tutto ad un volume finale di 250 ml, quale è la molarità della soluzione ? (P.F.) $\text{CaCl}_2 = 110.98$ u.m.a.

Per conoscere il numero di moli: $53.5(\text{g})/110.98(\text{g}/\text{mole}) = 0.48$ moli
quindi 0.48 moli si trovano in 250 ml di H_2O
da cui in 1 L si troveranno $0.48 \times 4 = 1.92$ moli,
per cui la soluzione sarà 1.92 M (molare).

2. Calcolare la percentuale in peso (w/w) di MgCl_2 in una soluzione ottenuta sciogliendo 200 g di questo sale in 1.2 Kg di H_2O .

$$1.2 \text{ Kg} = 1200 \text{ g} ; \quad 1200 + 200 = 1400 \text{ g totali}$$

$$\text{quindi } \% \text{ MgCl}_2 = 200/1400 \times 100 = 14.3\%$$

3. Calcolare quanti grammi di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bisogna aggiungere per ottenere una soluzione di 30 ml al 15% (w/v).

$$15(\text{g}) : 100(\text{ml}) = X(\text{g}) : 30(\text{ml}) \quad \text{da cui } X = (15 \times 30)/100 = 4.5 \text{ g}$$

4.5 g sono sciolti in acqua e il tutto portato a 30 ml.

4. Determinare la frazione molare di KCl (P.F.= 74.56 u.m.a.) avendo sciolto 35 g di tale sale in 90 g di H_2O (P.M.= 18.0 u.m.a.).

$$n \text{ (moli) KCl} = 35/74.56 = 0.47 ; \quad n \text{ (moli) H}_2\text{O} = 90/18 = 5$$

$$\text{quindi : } \chi_{\text{KCl}} = 0.47/(5 + 0.47) = 0.086$$

REAZIONI CHIMICHE

(aspetto quantitativo)

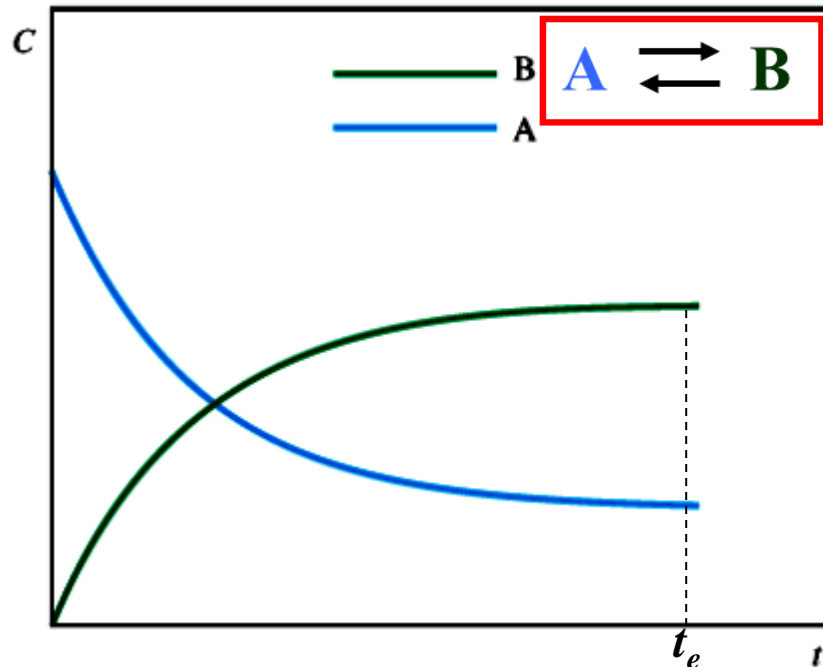
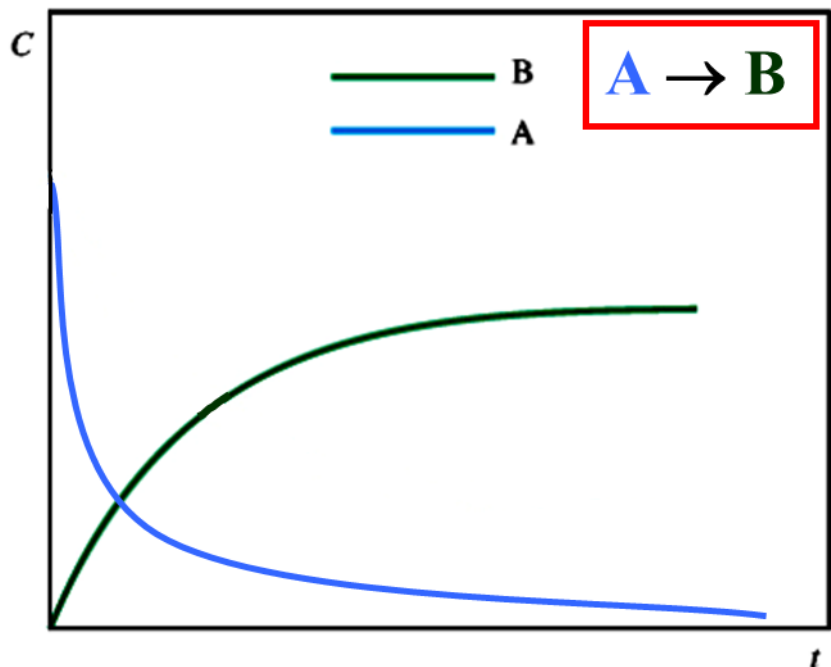


REAZIONI A COMPLETAMENTO O QUANTITATIVE

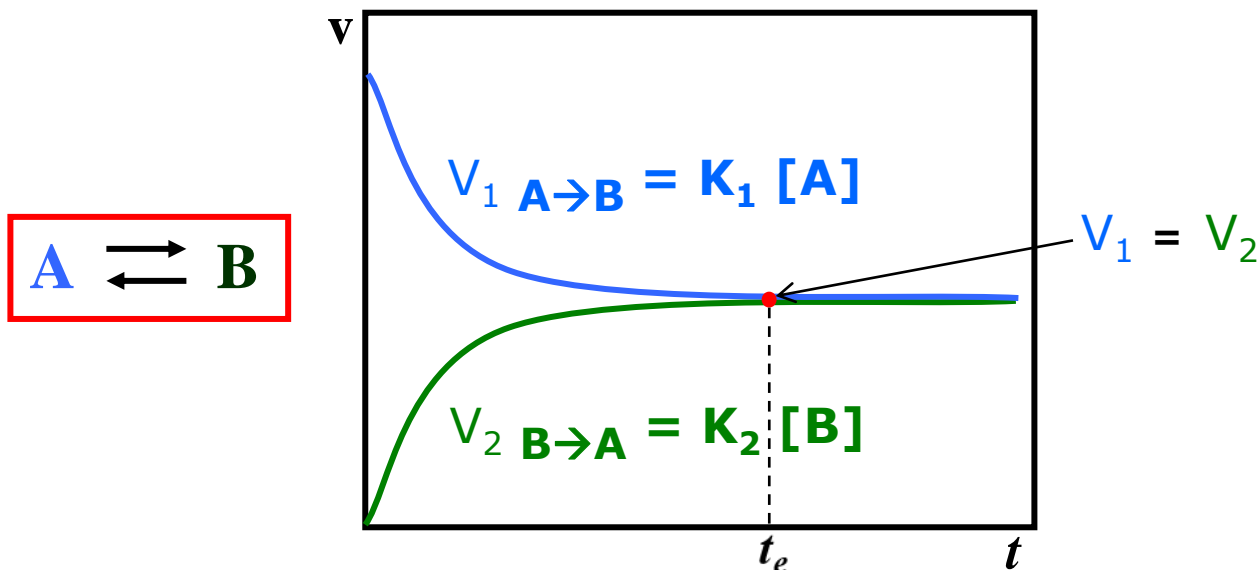
Alla fine della reazione non è possibile apprezzare il reagente in quanto presente in concentrazioni estremamente basse (reagente quasi del tutto consumato)

REAZIONI ALL'EQUILIBRIO

Ad un certo tempo t_e dall'inizio della reazione, le concentrazioni del reagente e del prodotto rimangono costanti nel tempo e sono entrambe apprezzabili (reagente non completamente consumato)



Una reazione, ad equilibrio raggiunto, rappresenta quindi uno **stato stazionario dinamico** nel quale i processi chimici avvengono con la stessa velocità da sinistra verso destra e da destra verso sinistra.



Viene definita costante di equilibrio (K_e o K_{eq}) il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e quelle dei reagenti (al raggiungimento dell'equilibrio) ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico:

$$K_e = \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$$

Legge dell'azione di massa

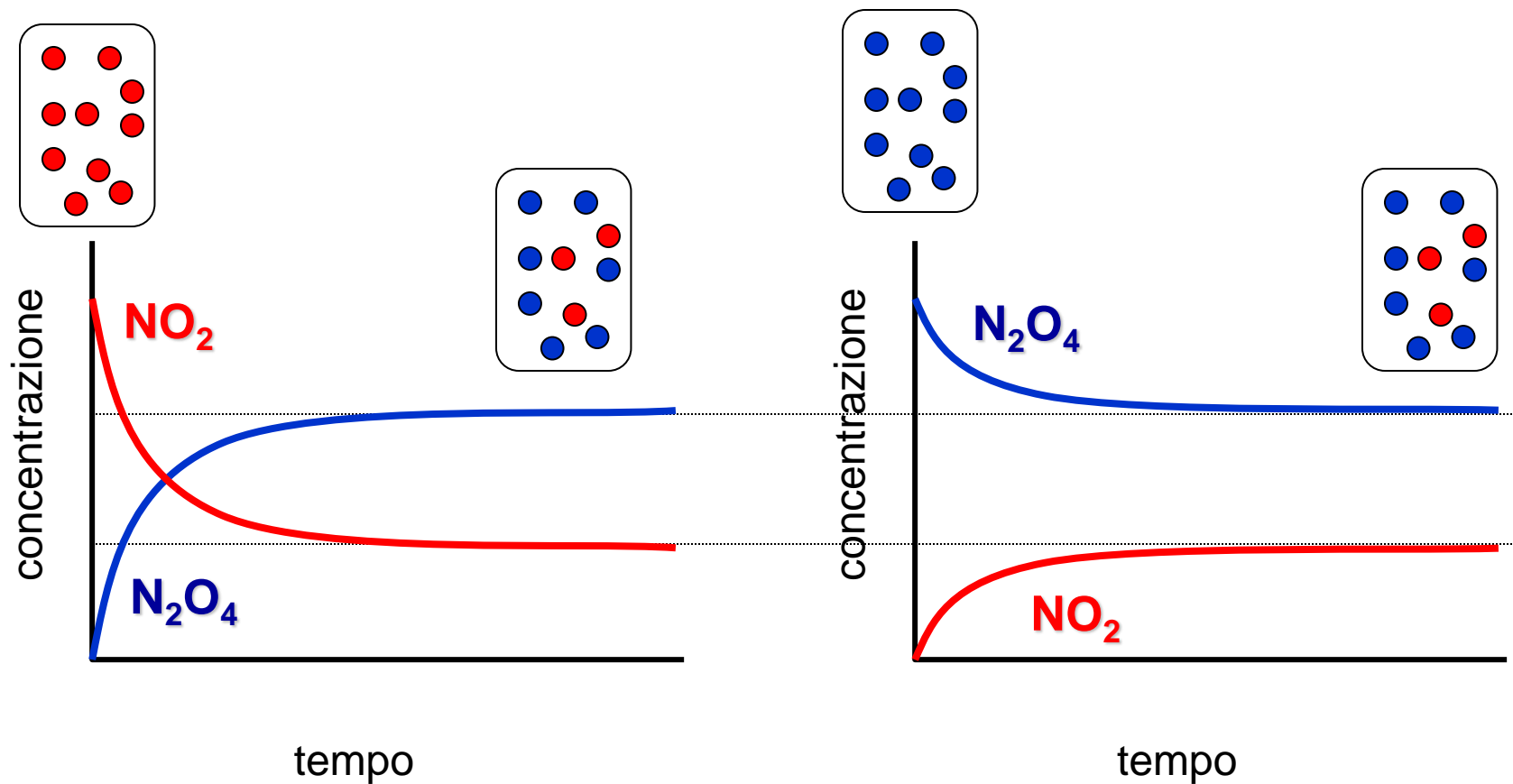
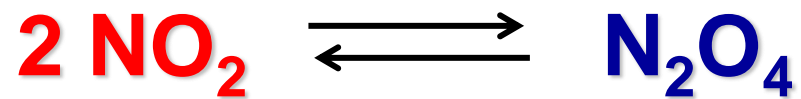
Per una generica reazione:



Quando la reazione avrà raggiunto l'equilibrio, la K_e assume un valore che non cambierà più e caratteristico per ogni specifica reazione ad una determinata temperatura. In tali condizioni, vi è la maggiore stabilità e non sarà più possibile ottenere dalla reazione lavoro utile.

biossido d'azoto

tetrossido d'azoto



Principio di Le Chatelier (o dell'equilibrio mobile)

Se un sistema all'equilibrio subisce una alterazione, il sistema reagirà in modo da annullare, almeno in parte, l'alterazione subita.



Le perturbazioni al sistema all'equilibrio possono essere arrecate da:

- **Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto**
- **Variazione della temperatura (K_e varia)**
- **Variazione della pressione o del volume**

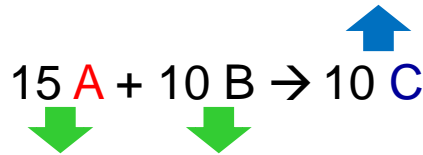
Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto

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

Consideriamo la generica reazione: $A + B \rightarrow C$

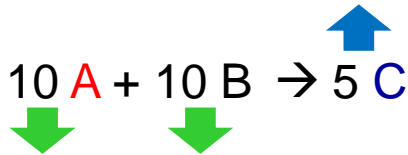
partendo con 20A e 20B si perviene all'equilibrio: $10 A + 10 B \rightleftharpoons 10 C$

Se si aggiunge altro reagente (A o B) la reazione tenderà a spostarsi verso destra



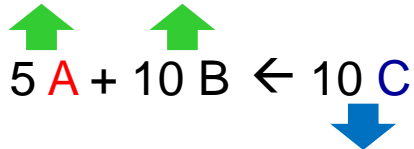
in questo caso C aumenterà, A e B diminuiranno e la K_e rimarrà costante

Se si sottrae il prodotto (C) la reazione tenderà ancora a spostarsi verso destra



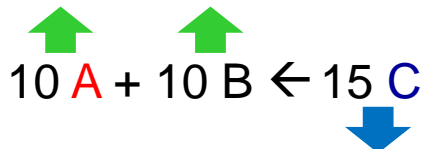
anche in questo caso C aumenterà, A e B diminuiranno e la K_e rimarrà costante

Se si sottrae il reagente (A o B) la reazione tenderà a spostarsi verso sinistra



in questo caso A e B aumenteranno, C diminuirà e la K_e rimarrà costante

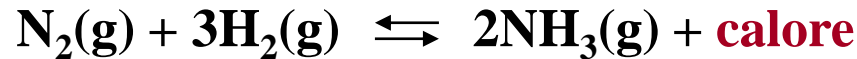
Se si aggiunge altro prodotto (C) la reazione tenderà ancora a spostarsi verso sinistra



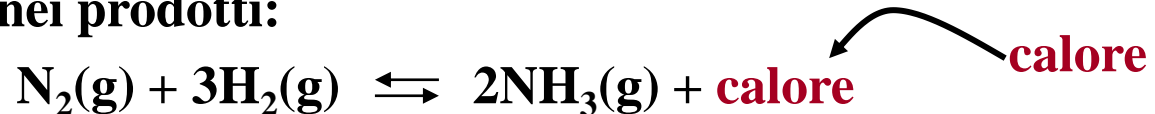
in questo caso C diminuirà, A e B aumenteranno e la K_e rimarrà costante

Variazione della temperatura

Supponiamo di avere la **reazione esotermica** di formazione dell'ammoniaca a partire da azoto e idrogeno:



Se aumentiamo la temperatura del sistema, in pratica aumentiamo la quantità di calore nei prodotti:



Il sistema perturbato reagirà pertanto spostandosi verso i reagenti (\leftarrow), dove vi è assorbimento di calore, per ripristinare la condizione d'equilibrio.

Per una **reazione esotermica** quindi:

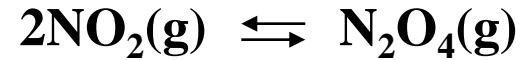
aumento di T \implies spostamento verso i reagenti (\leftarrow) \implies K_e diminuisce
diminuzione di T \implies spostamento verso i prodotti (\rightarrow) \implies K_e aumenta

Per una **reazione endotermica** al contrario:

aumento di T \implies spostamento verso i prodotti (\rightarrow) \implies K_e aumenta
diminuzione di T \implies spostamento verso i reagenti (\leftarrow) \implies K_e diminuisce

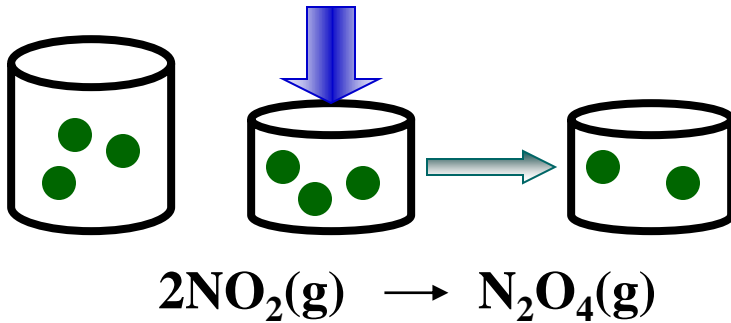
Variazione della pressione o del volume

Consideriamo una reazione in cui il reagente e il prodotto si trovano in fase gassosa:

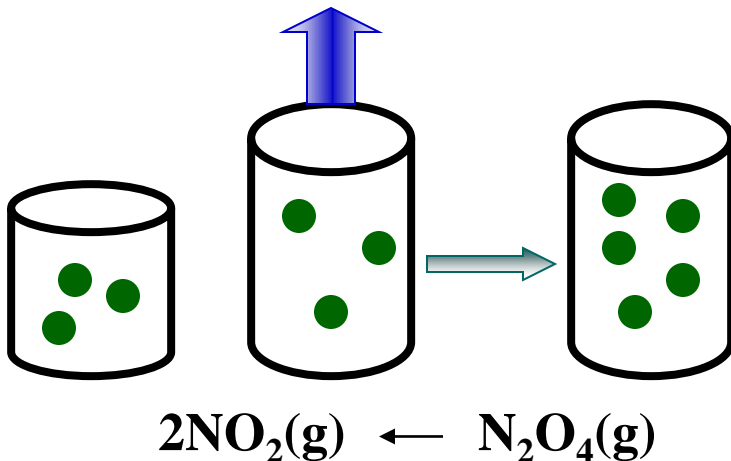


La costante di equilibrio K_p è:
$$K_p = \frac{p \text{ N}_2\text{O}_4}{p (\text{NO}_2)^2}$$

Se a temperatura costante:



aumentiamo la pressione del sistema diminuendo il suo volume, il sistema reagirà spostandosi verso la situazione in cui vi è una diminuzione del numero totale di moli, abbassando così la pressione e riportandola al valore iniziale



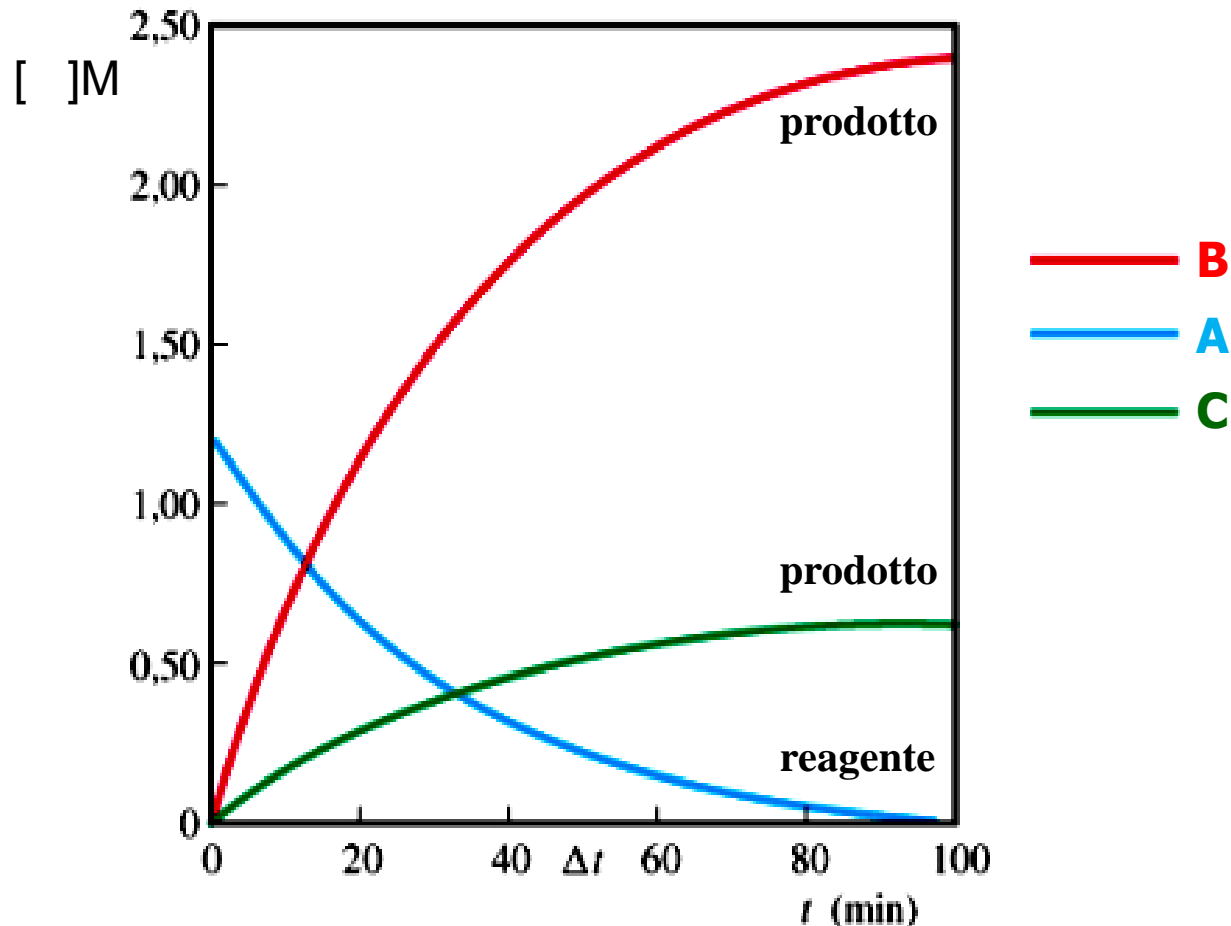
diminuiamo la pressione del sistema aumentando il suo volume, il sistema reagirà spostandosi verso la situazione in cui vi è un aumento del numero totale di moli, aumentando così la pressione e riportandola al valore iniziale

VELOCITA' DI REAZIONE

Considerando ad esempio , la seguente generica reazione:



si definisce **VELOCITÀ DI REAZIONE** la diminuzione nel tempo della concentrazione dei reagenti o all'opposto, l'aumento nel tempo della concentrazione dei prodotti.

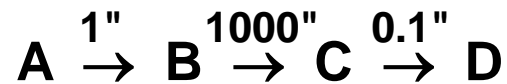


Per **meccanismo di reazione** si deve intendere il percorso che le molecole dei reagenti devono seguire per essere convertite in quelle dei prodotti.

Una reazione può avvenire in un unico stadio, ad es. $A \rightarrow B$
oppure in più stadi, ad es. $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$
Ogni stadio è detto **processo elementare**

Nel meccanismo di reazione a più stadi, lo stadio che determina la velocità globale della reazione è quello più lento (stadio limitante)

Supponiamo di avere una reazione che avviene in tre stadi ed ogni stadio è caratterizzato dall'aver una sua velocità:



stadio limitante

$$V_{B \rightarrow C} \cong V_{A \rightarrow D}$$

Uno degli obiettivi dello studio cinetico di una reazione è comprendere il suo meccanismo di reazione

A tale scopo è importante stabilire la relazione esistente tra la concentrazione dei reagenti e la velocità della reazione

Prendiamo ad esempio la generica reazione:



è possibile verificare sperimentalmente se la velocità della reazione dipende linearmente dalla concentrazione del solo reagente A (reazione di 1° ordine) o è proporzionale al quadrato della concentrazione di A (reazione di 2° ordine) o se è correlata linearmente sia alla concentrazione di A che a quella di B (reazione di 2° ordine).

Considerando la legge cinetica (o della velocità): $V = K [\text{reagenti}]$

dove K è una costante cinetica che dipende dalla reazione e dalla temperatura, avremo ad esempio:

$V = K[A]$ reazione di 1° ordine (in quanto la [A] ha esponente 1)

$V = K[A]^2$ reazione di 2° ordine (in quanto la [A] ha esponente 2)

$V = K[A][B]$ reazione di 2° ordine (in quanto la somma degli esponenti di A e B è 2)

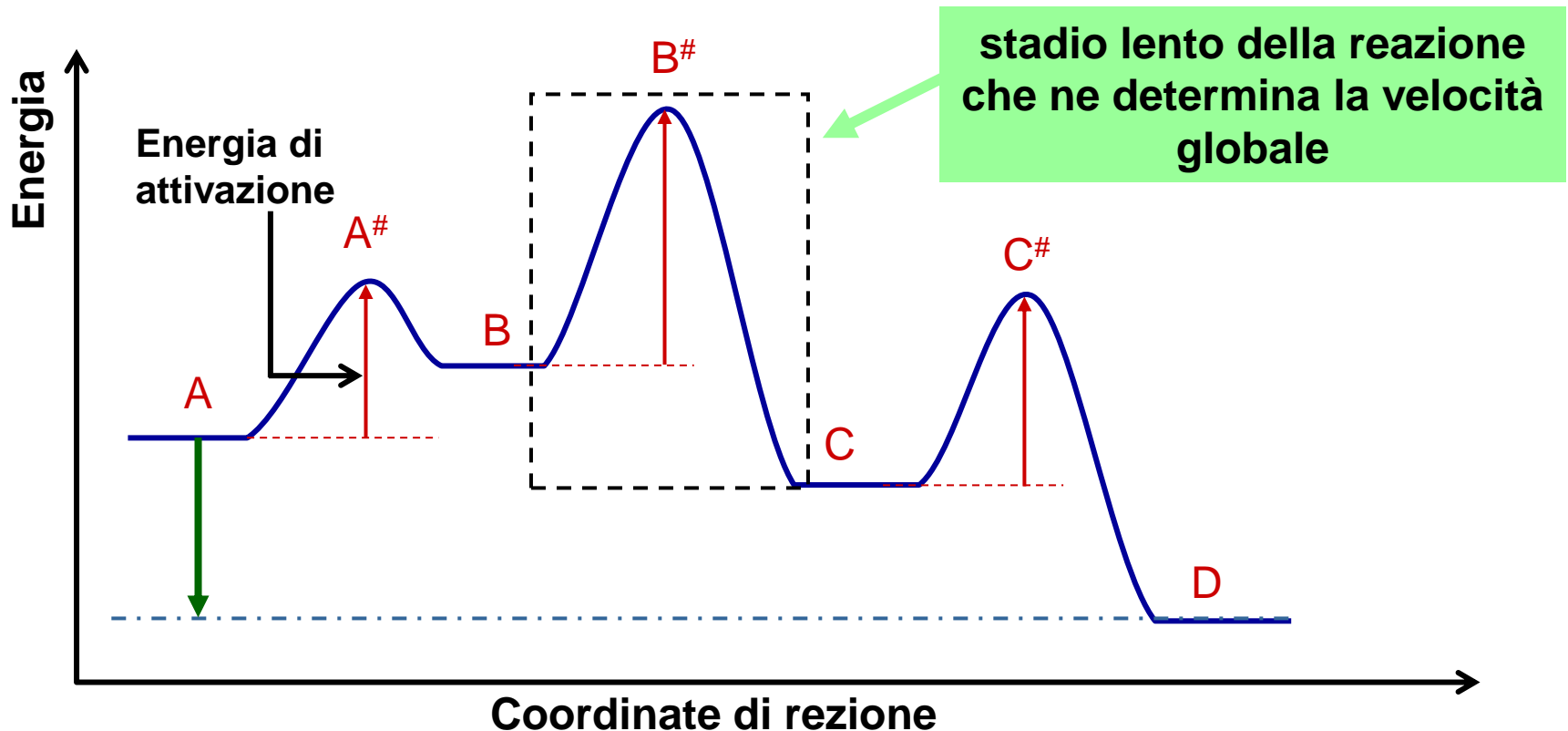
N.B.: Esistono reazioni di 3° ordine (rare) e reazioni di ordine zero (la velocità è indipendente dalla concentrazione dei reagenti). **L'ordine di reazione deve essere sempre verificato nello stadio più lento (limitante).**

(TEORIA DELLE COLLISIONI) ➡ Una reazione chimica può avvenire quando:

1. Le molecole dei reagenti si devono incontrare
2. Gli urti devono essere sufficientemente energetici
3. L'incontro tra le molecole dei reagenti deve avvenire secondo una corretta orientazione

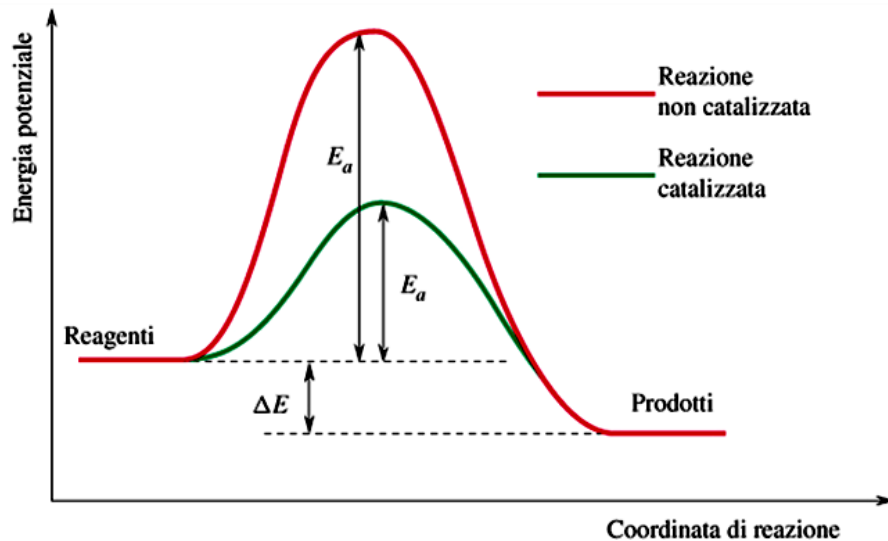
A → D reazione complessiva (meccanismo di reazione a 3 stadi)

Ogni stadio presenta una barriera energetica da superare (picchi delle curve che rappresentano gli stadi della reazione)



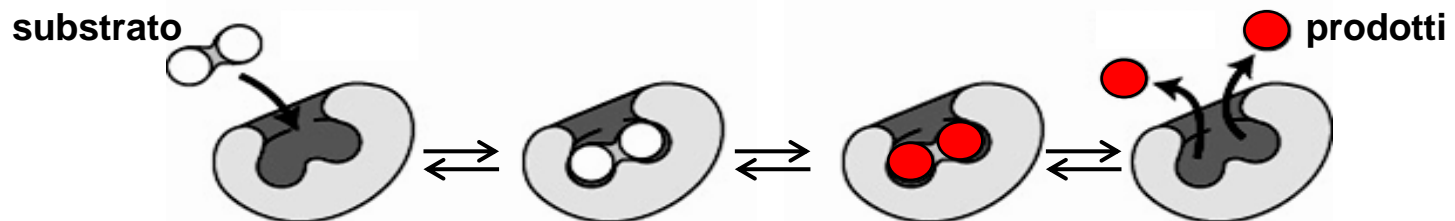
CATALIZZATORI

Sostanze in grado di determinare un aumento della velocità di reazione (la costante di equilibrio non cambia). Pur partecipando alla reazione (legano reagenti e prodotti) non vengono consumati nel corso di essa. Esiste una **catalisi omogenea** (catalizzatori e reagenti si trovano nella stessa fase) e una **catalisi eterogenea** (catalizzatori e reagenti si trovano in fasi differenti)



Un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione di una reazione, ciò permette di reclutare, alla stessa temperatura, un maggior numero di molecole dotate di energia sufficiente a raggiungere lo stato di transizione.

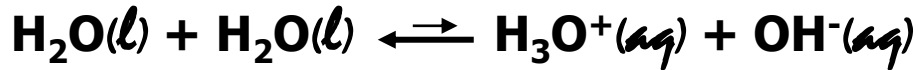
L'azione del catalizzatore è quella di fornire una "via alternativa" al cammino di reazione, un meccanismo di reazione differente, in cui l'energia di attivazione risulterà più bassa rispetto all'energia di attivazione della reazione non catalizzata. Il catalizzatore facilita l'incontro tra le molecole dei reagenti disponendoli secondo la corretta orientazione



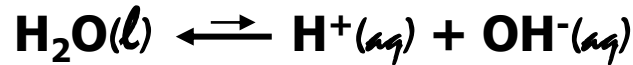
Autoionizzazione dell'acqua

L'acqua è una sostanza **anfotera** (secondo Bronsted e Lowry può cedere o acquistare protoni), pertanto si può avere una **reazione di autoionizzazione o autoprotolisi**

(l'equilibrio comunque è molto spostato a sinistra):



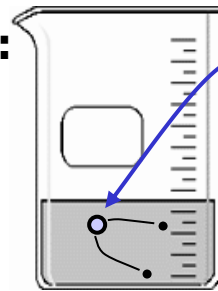
semplificando possiamo anche scrivere:



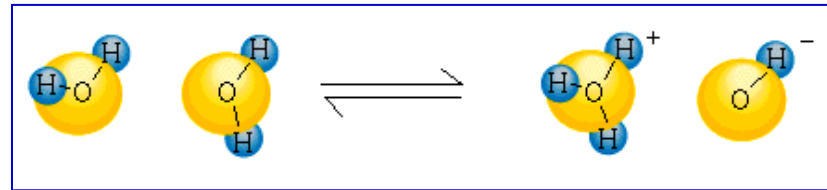
$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{1} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$$

Misure sperimentali di conducibilità elettrica indicano che: $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a 25°C)

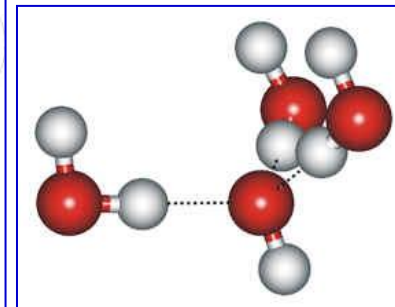
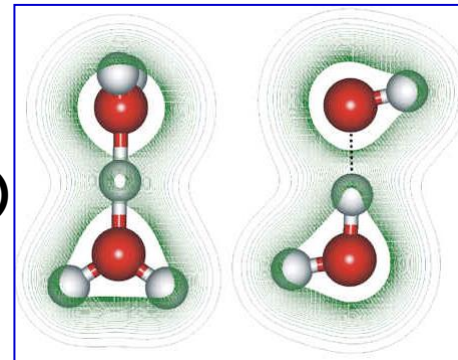
Prodotto ionico dell'acqua è costante a temperatura costante



La frazione di molecole di H_2O che dissociano è molto piccola, circa **una ogni 555 milioni circa**.



Gli ioni idronio e idrossido stabiliscono legami con più molecole d'acqua in strutture regolari



A 25°C in acqua pura: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Quando in una soluzione acquosa:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M \Rightarrow$ la soluzione è detta neutra

$[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7} M$ e $[OH^-] < 10^{-7} M \Rightarrow$ la soluzione è detta acida

$[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7} M$ e $[OH^-] > 10^{-7} M \Rightarrow$ la soluzione è detta basica

Per evitare di esprimere la $[H^+]$ con numeri molto piccoli, Sorensen introdusse il concetto di pH, definito come:

$$\text{pH} = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]$$

da cui

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Risultano definiti "automaticamente" altri parametri in scala p:

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = \text{p}K_w = 14.00$$

$[H^+] \text{ mol/L}$		$[OH^-] \text{ mol/L}$	
1	10^0	0.000000000000001	10^{-14}
0.1	10^{-1}	0.000000000000001	10^{-13}
0.01	10^{-2}	0.00000000000001	10^{-12}
0.001	10^{-3}	0.0000000000001	10^{-11}
0.0001	10^{-4}	0.00000000001	10^{-10}
0.00001	10^{-5}	0.000000001	10^{-9}
0.000001	10^{-6}	0.00000001	10^{-8}
0.0000001	10^{-7}	0.0000001	10^{-7}
0.00000001	10^{-8}	0.000001	10^{-6}
0.000000001	10^{-9}	0.00001	10^{-5}
0.0000000001	10^{-10}	0.0001	10^{-4}
0.00000000001	10^{-11}	0.001	10^{-3}
0.000000000001	10^{-12}	0.01	10^{-2}
0.0000000000001	10^{-13}	0.1	10^{-1}
0.00000000000001	10^{-14}	1	10^0

Quindi l'acidità di una soluzione acquosa in cui abbiamo, ad esempio, che $[H^+] = 0.001 = 10^{-3} M \Rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$ e $\text{pOH} = \text{p}K_w - \text{pH} = 14 - 3 = 11$

IDROLISI SALINA

La dissoluzione di un sale in acqua comporta la solvatazione degli ioni dai quali è composto.

In alcuni sali, gli ioni rimangono solvatati e non partecipano ad alcuna reazione e quindi non provocano alcuna variazione di pH.

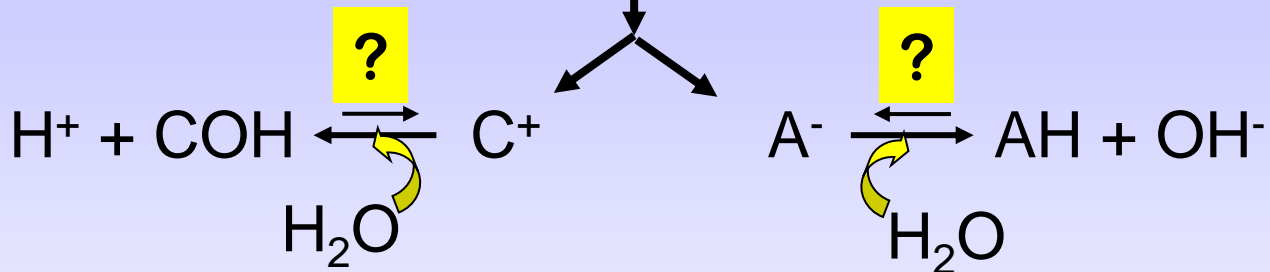
Altri sali, invece reagiscono con le molecole d'acqua di solvatazione secondo reazioni acido-base provocando l'idrolisi (rottura) delle molecole d'acqua con conseguente variazione del pH.

Meccanismo generale



SALE (CATIONE-ANIONE)

100 % DISSOLUZIONE



Sono possibili 4 casi

1.Sale neutro
(derivante da acido forte e base forte , es. NaCl , K₂SO₄)
nessuna reazione
↓
nessuna variazione di pH (pH = 7, neutro)

2.Sale basico
(derivante da acido debole e base forte , es. NaHCO₃ , KCN)
reazione che avviene: $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
↓
aumento del pH (pH > 7, alcalino o basico)

3.Sale acido
(derivante da acido forte e base debole , es. NH₄Cl , ZnCl₂)
reazione che avviene: $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
↓
diminuzione del pH (pH < 7, acido)

4.Sale
(derivante da acido debole e base debole); es. (CH₃COONH₄ ⇒ K_a = K_b ⇒ sale neutro)
oppure:
↓
aumento o diminuzione del pH a seconda delle forze relative dell'acido e della base da cui il sale deriva

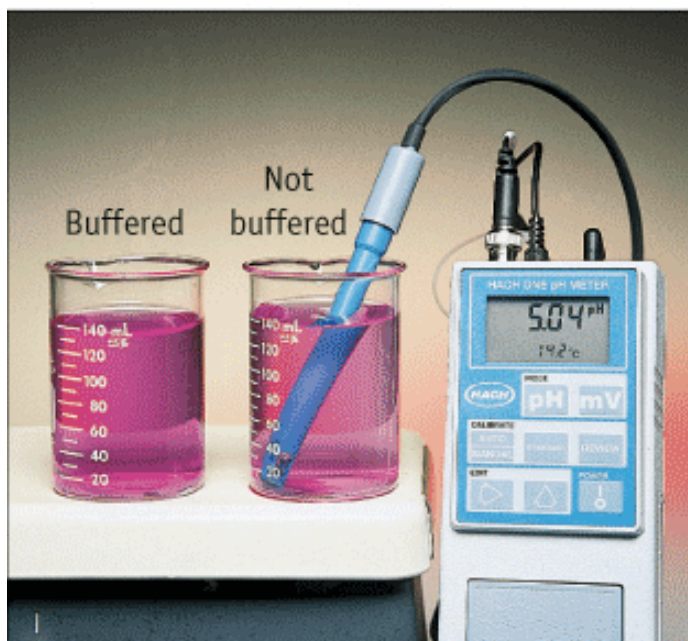
SOLUZIONI TAMPONE

Si definiscono **soluzioni tampone** quelle soluzioni il cui pH non varia in maniera apprezzabile all'aggiunta di moderate quantità di acido o di base, anche forte.

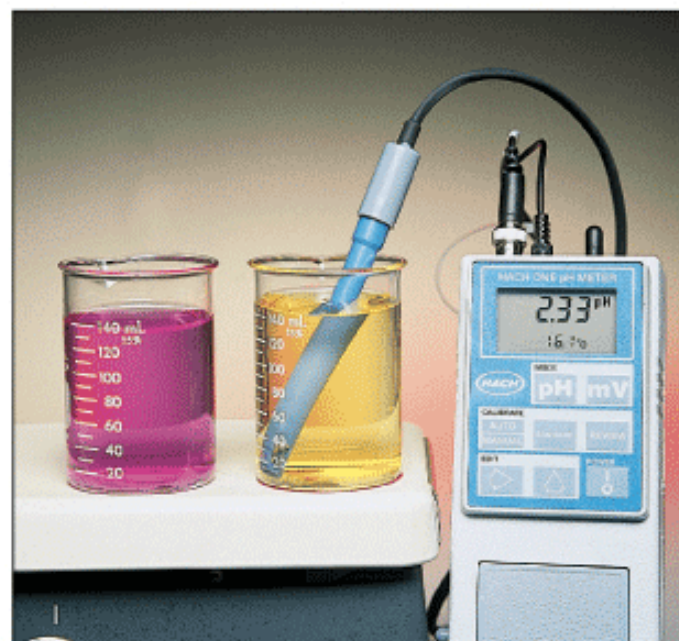
Tali soluzioni tampone sono formate da concentrazioni approssimativamente uguali di o:

- un acido debole e il suo sale con una base forte \Rightarrow (es. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$)
oppure:
- una base debole e il suo sale con un acido forte \Rightarrow (es. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$)

Prima

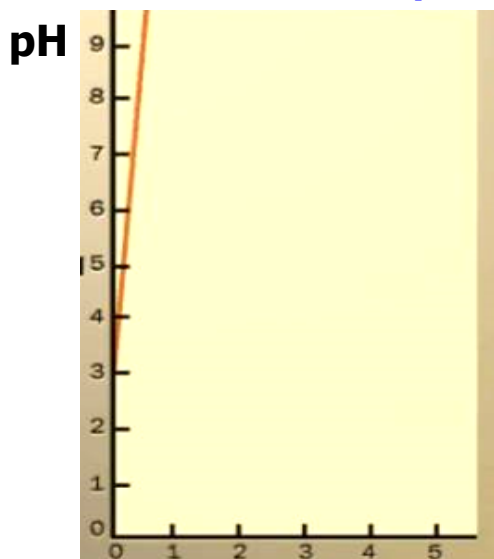


Dopo l'aggiunta di HCl 0.10 M



Schema di funzionamento di un sistema tampone costituito da un acido debole e dalla sua base coniugata

Sistema senza tampone



Equiv. di OH⁻ aggiunti

Sistema con tampone

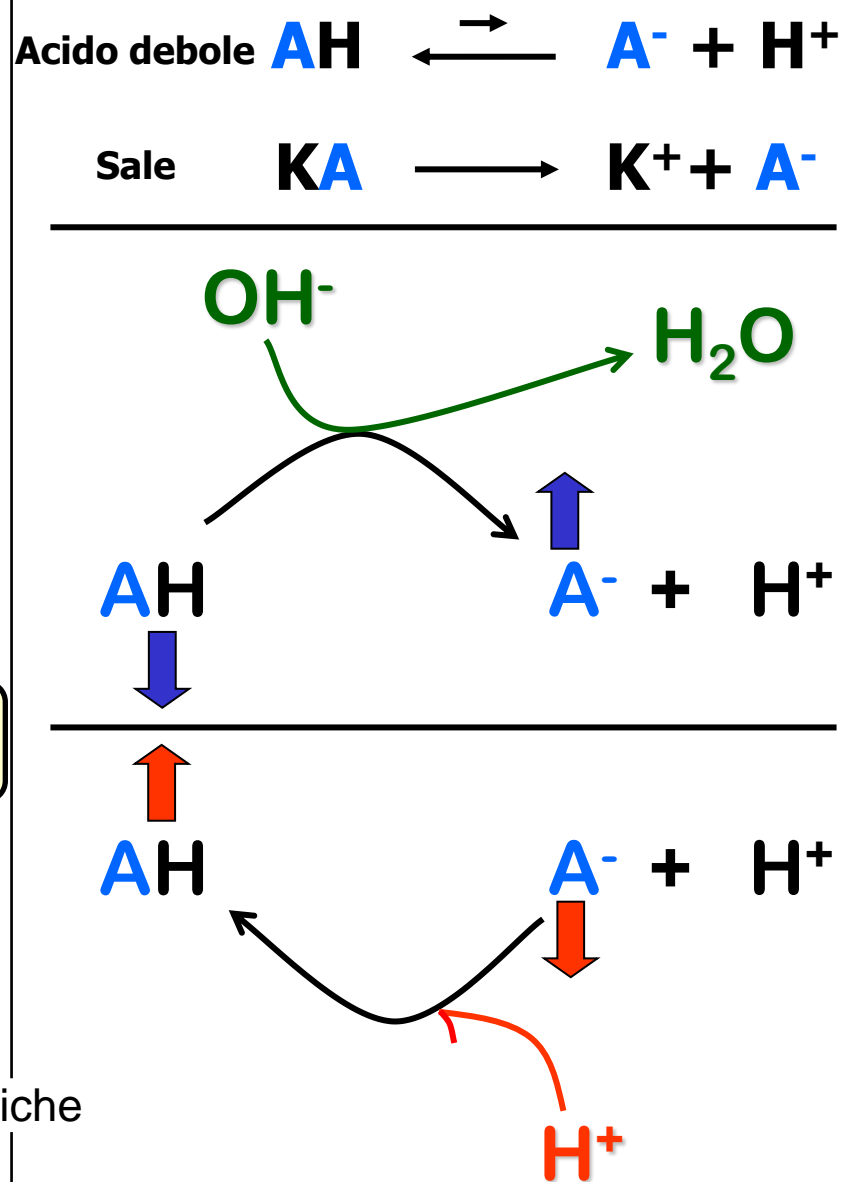


Equiv. di OH⁻ aggiunti

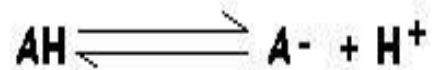
L'intervallo di tamponamento rappresenta l'intervallo di pH in cui il sistema tampone funziona.

Al centro di tale intervallo (punto di flesso) si avrà la massima capacità tamponante; in tale punto la concentrazione dell'acido debole (AH) sarà uguale a quella della sua base coniugata (A⁻).

Il limite minimo e il limite massimo dell'intervallo di tamponamento saranno determinati dalle caratteristiche specifiche dell'acido debole e dal rapporto delle concentrazioni di AH e A⁻ con: $0.1 < [A^-]/[AH] < 10$



Equazione di Henderson-Hasselbalch



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right)$$

o equivalentemente

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{sale}]}{[\text{acido}]} \right)$$

Tale equazione consente di determinare, noto il pK_a dell'acido, il pH della soluzione tampone conoscendo il rapporto all'equilibrio tra la concentrazione del sale e quella dell'acido, oppure di conoscere tale rapporto, noto il pH della soluzione. **Con essa è possibile verificare di quanto il pH è variato all'aggiunta di un acido o di una base dopo il raggiungimento di un nuovo equilibrio.**

N.B.: Se diluisco con acqua la soluzione tampone (contenente il sale e l'acido ad un determinato rapporto) il pH rimarrà inalterato in quanto tale rapporto non cambia (sono diluiti in egual misura sia il sale che l'acido)

Esempi delle più comuni soluzioni tampone:

Acido acetico (CH_3COOH) /acetato di potassio (CH_3COOK)

Acido formico (HCOOH)/formiato di sodio (HCOONa)

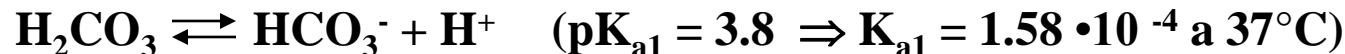
Sistema tampone acido carbonico/bicarbonato

(principale tampone del sangue)

pH del sangue = 7.36 – 7.38



A.C.

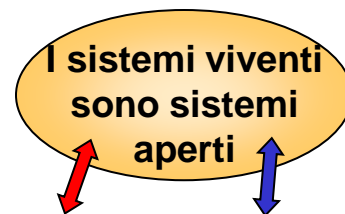


Considerando l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

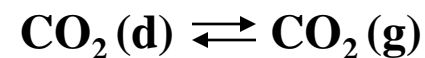
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

avremo pertanto:

$$\text{pH} = 6.1 + \log 20 = 6.1 + 1.3 = \underline{7.40}$$

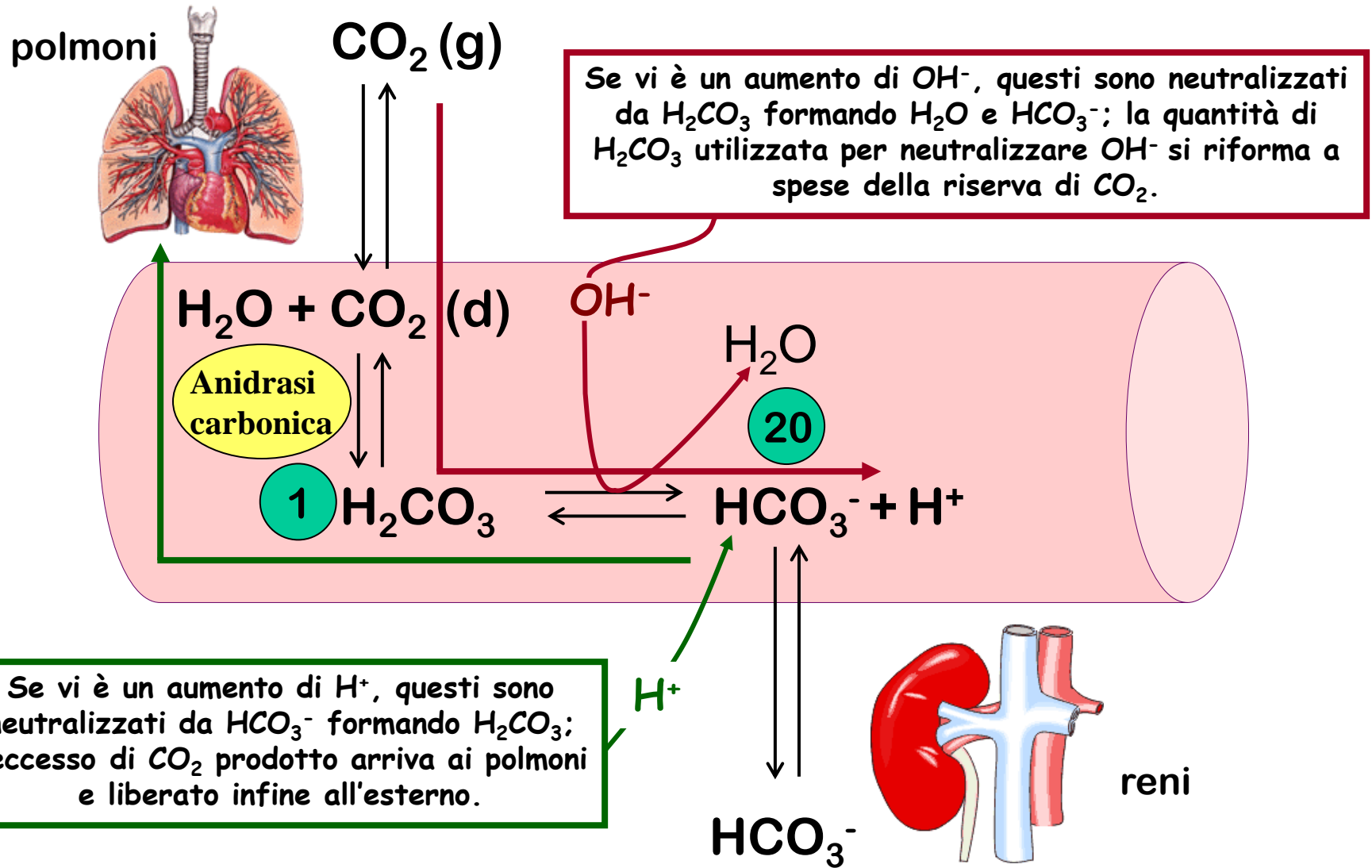


energia materia



N.B. : la $\text{CO}_2(\text{d})$ è in equilibrio con la $\text{CO}_2(\text{g})$ in modo tale che il rapporto $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ sia sempre intorno a 20

Sistema tampone acido carbonico/bicarbonato (2)



Iperventilazione ⇒ aumento rilascio CO_2 dai polmoni ⇒ alcalosi

Enfisema , Asma , Diabete ⇒ aumento di CO_2 nel sangue ⇒ acidosi

CLASSIFICAZIONE IDROCARBURI

IDROCARBURI

Composti che contengono solo H e C.
Si ottengono dal petrolio e dal gas naturale

ALIFATICI

a catena aperta,
oppure a ciclo ma non
aromatici (alicyclici)

SATURI

legami semplici

ALCANI

INSATURI

legami doppi e tripli

DIENI

due doppi legami

ALCHINI

un triplo legame

ALCHENI

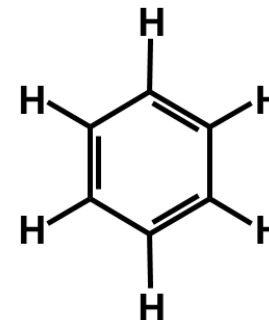
un doppio legame

AROMATICI

tutti a ciclo
e aromatici

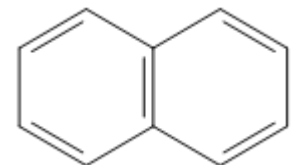
BENZENICI

un anello benzenico



POLICICLICI

più anelli
benzenici uniti

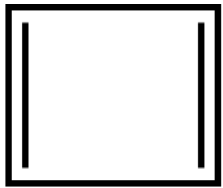


AROMATICITA'

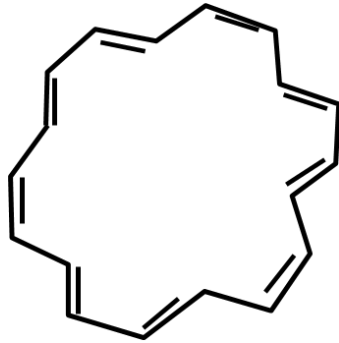
REGOLA DI HÜCKEL:

Un composto è aromatico quando:

1. è ciclico e planare.
2. su ciascun atomo del ciclo vi è un orbitale p.
3. il numero degli elettroni delocalizzati (elettroni π) è pari a $4n + 2$, con n numero intero (da 0 a $+\infty$)

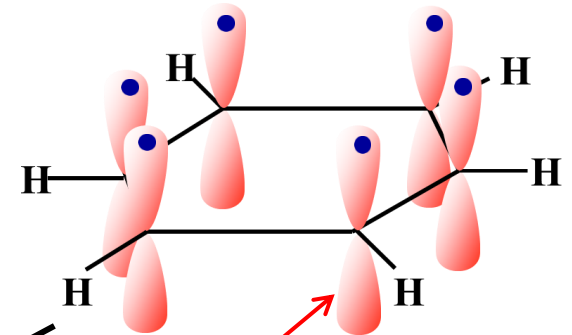
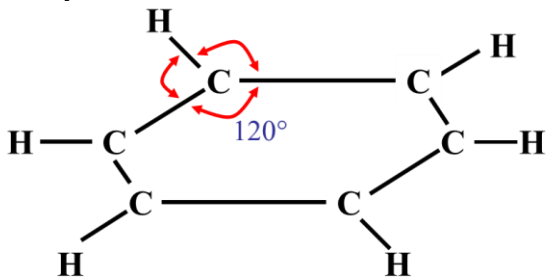


CICLOBUTADIENE
non aromatico

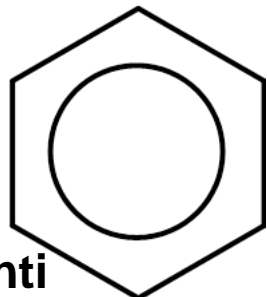
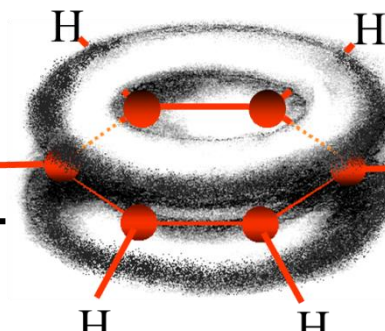


18 - ANNULENE
aromatico

Il benzene è aromatico in quanto è ciclico e planare, ogni atomo di carbonio presenta un orbitale di tipo **p** e vi sono **6 elettroni** delocalizzati sull'anello.



6 orbitali atomici p tra loro paralleli, ognuno con 1 elettrone

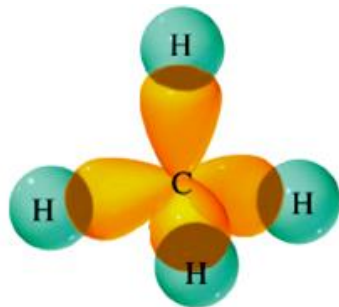
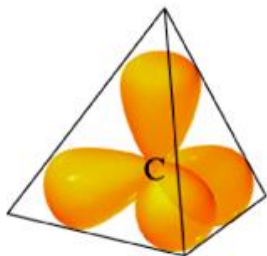


Non esistono 3 legami singoli e 3 doppi, ma **6 legami C-C equivalenti**

ALCANI: formula generale C_nH_{2n+2}

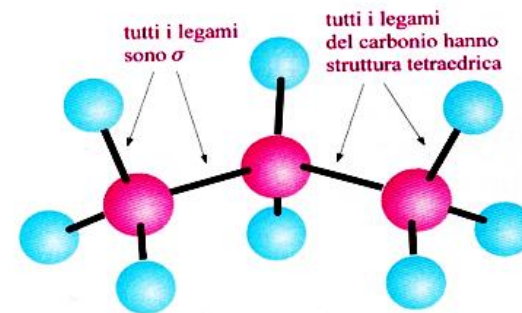
Presentano solo legami semplici; la loro desinenza è **-ano**

L'alcano più semplice è **il metano (CH_4)**



Angolo di legame: $109,5^\circ$

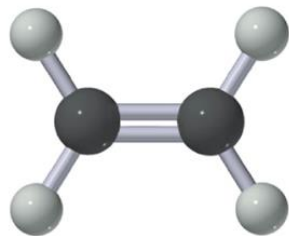
Propano ($CH_3-CH_2-CH_3$)



ALCHENI: formula generale C_nH_{2n}

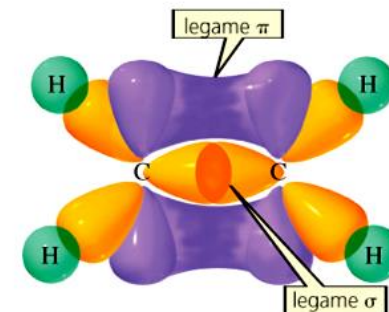
Presentano nella struttura un doppio legame; la loro desinenza è **-ene**

L'alchene più semplice è **l'etene o etilene ($H_2C=CH_2$)**



I due atomi di C del $C=C$ e i 4 atomi legati direttamente al $C=C$ sono tutti disposti sullo stesso piano. Sopra e sotto il piano tra i due atomi di carbonio vi è la nuvola elettronica del doppio legame

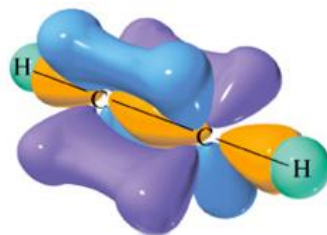
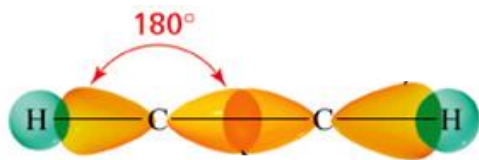
Angolo di legame: 120°



ALCHINI: formula generale C_nH_{2n-2}

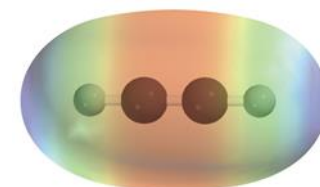
Presentano nella struttura un triplo legame; la loro desinenza è **-ino**

L'alchino più semplice è **l'etino o acetilene ($HC\equiv CH$)**

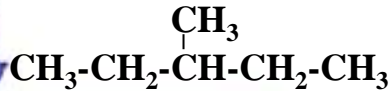
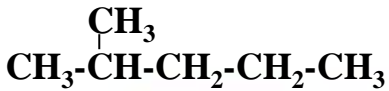


Angolo di legame: 180°

Gli alchini hanno una **struttura lineare** e le nuvole elettroniche dei due doppi legami formano una **simmetria cilindrica**

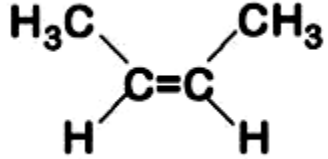
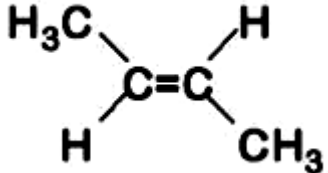


Isomeri
Composti differenti con la stessa formula molecolare



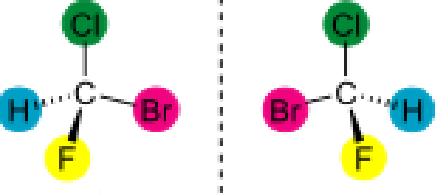
Isomeri costituzionali
Isomeri con un ordine diverso con cui sono legati gli atomi nelle loro molecole

Stereoisomeri
Isomeri con lo stesso ordine con cui sono legati gli atomi nelle loro molecole, ma con una differente disposizione tridimensionale dei loro atomi o gruppi di atomi nello spazio



Isomeri di catena

Isomeri di posizione



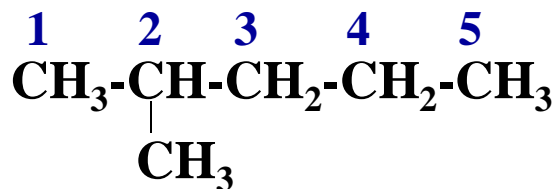
Enantiomeri
Stereoisomeri le cui molecole sono l'una l'immagine speculare dell'altra

Diastereoisomeri
Stereoisomeri le cui molecole non sono l'una l'immagine speculare dell'altra

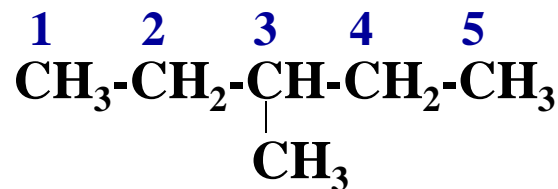
ISOMERIA DI CATENA

Per alcani a più elevato numero di atomi di C possono esistere più modi di concatenare insieme gli atomi di C e quindi si possono formare catene lineari o ramificate.

Esempi:



2-metilpentano



3-metilpentano

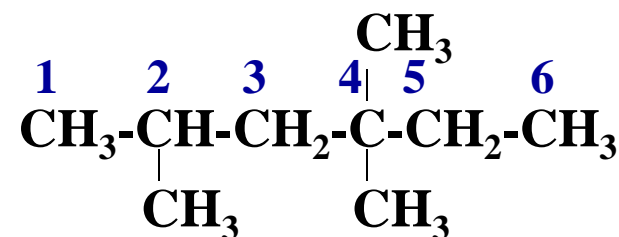
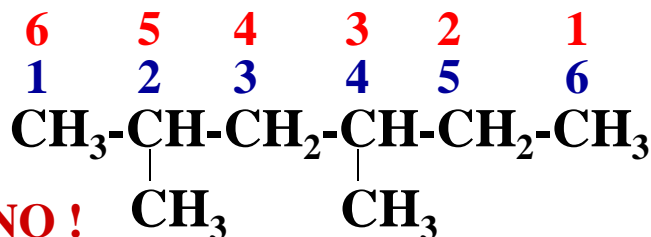
Le regole di nomenclatura dei composti organici secondo IUPAC impongono che:

- I) Si debba considerare, per assegnare il nome all'alcano, la catena a più alto numero di atomi di C.
- II) Si debba assegnare all'atomo di C che presenta gruppi sostituenti il numero più basso possibile della catena dell'alcano.

Prendiamo alcuni casi esemplificativi:

2,4-dimetilesano

3,5-dimetilesano **NO!**



2-metil-4,4-dimetilesano

Alcuni gruppi alchilici:

CH₃- : metile


CH₃-CH₂- : etile

CH₃-CH₂-CH₂- : propile

CH₂=CH- : vinile

CH₂=CH-CH₂- : allile

 : fenile

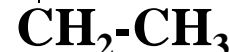
-CH₂- : benzile

6 5 4 3 2 1

1 2 3 4 5 6



3-etilesano



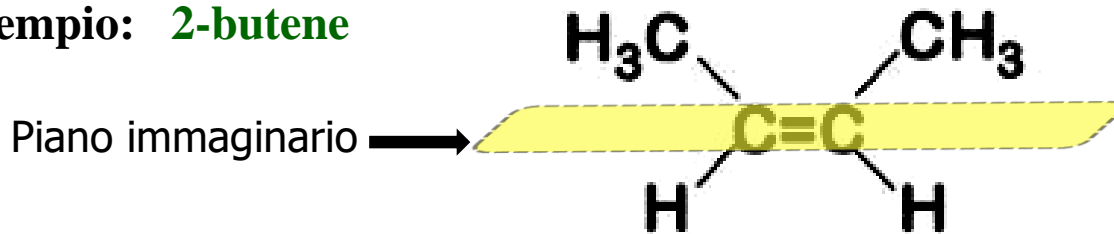
ISOMERIA CIS-TRANS (GEOMETRICA)

E' una **diastereoisomeria** in cui un composto può presentarsi in due forme geometriche differenti aventi distinte proprietà fisiche e chimiche.

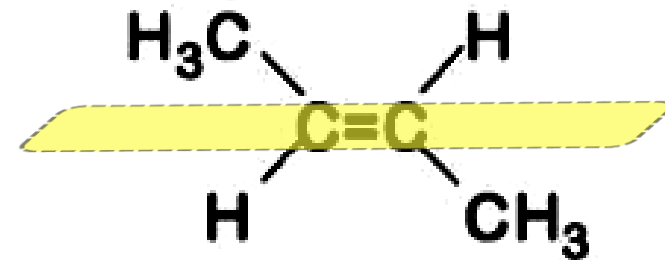
Condizioni necessarie affinché esista isomeria cis-trans sono:

1. Assenza della libera rotazione C-C (composti ciclici e alcheni).
2. Su ciascuno dei due atomi di carbonio interessati i due sostituenti devono essere diversi.

Esempio: **2-butene**

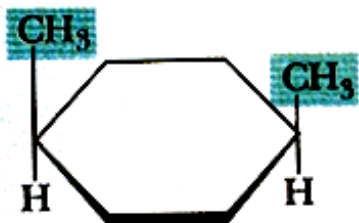


I due gruppi più voluminosi si trovano dalla stessa parte di un piano che taglia in due la molecola
(*cis*2-butene)



I due gruppi più voluminosi si trovano da parte opposta rispetto ad un piano che taglia in due la molecola
(*trans*2-butene)

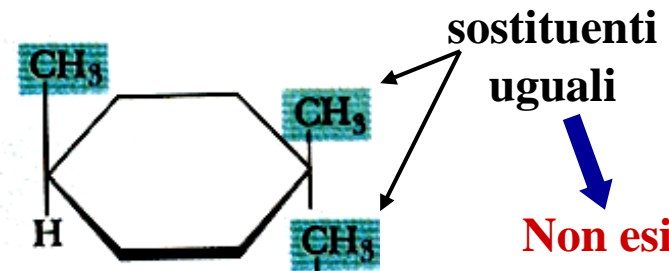
Esempio: **1,4-dimetilcicloesano**



cis-1,4-Dimetilcicloesano



trans-1,4-Dimetilcicloesano



1,1-4-trimetilcicloesano

sostituenti uguali

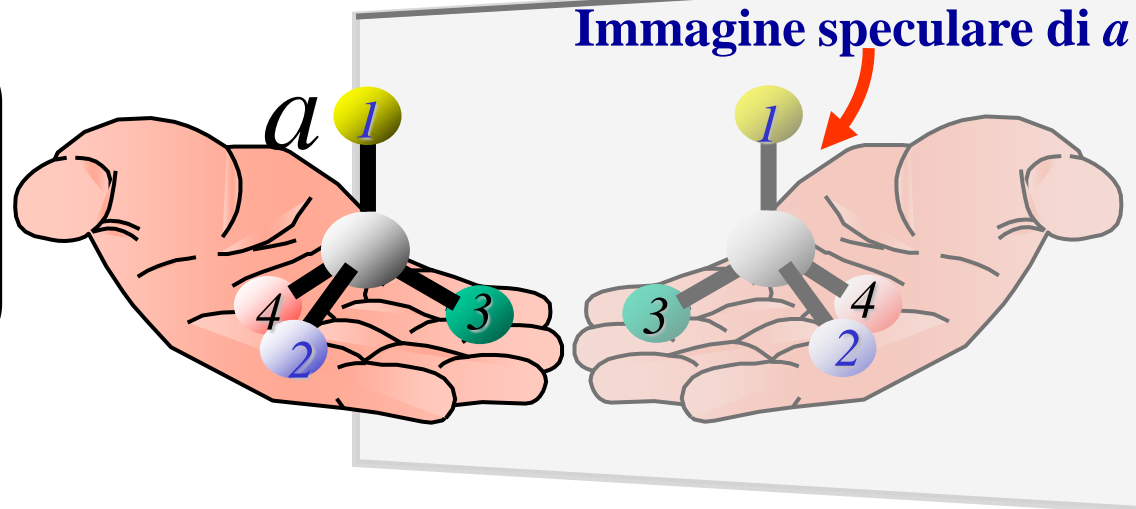
Non esiste isomeria cis-trans !

ISOMERIA OTTICA (ENANTIOMERIA)

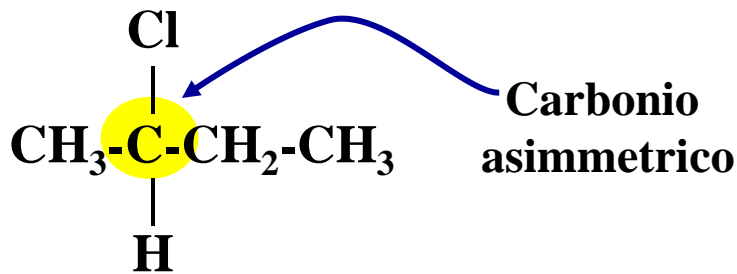


Una molecola in cui un atomo di carbonio presenta 4 legami con 4 gruppi tutti diversi dà origine ad un centro stereogenico e la molecola è chirale.

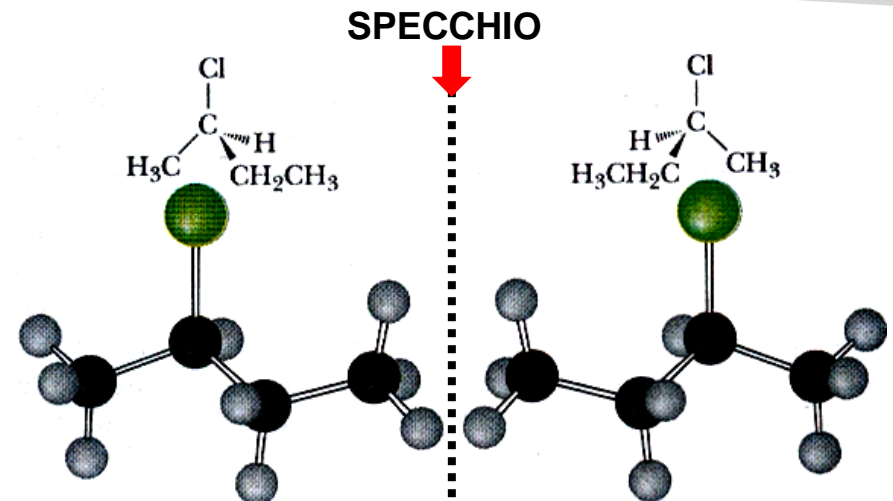
Condizione necessaria e sufficiente affinché una molecola sia chirale è la sua non sovrapponibilità alla sua immagine speculare



Esempio : 2-clorobutano

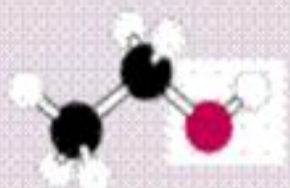
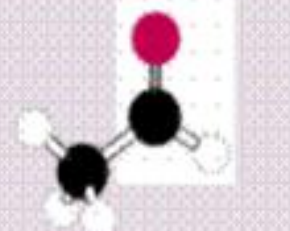
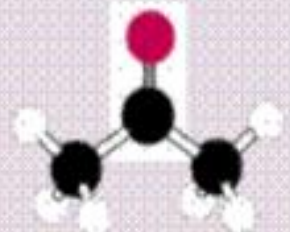


Per n uguale al numero di carboni chirali in una molecola avremo un numero massimo di stereoisomeri pari a 2^n

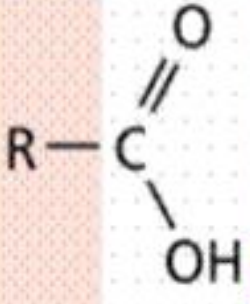

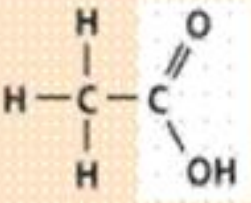
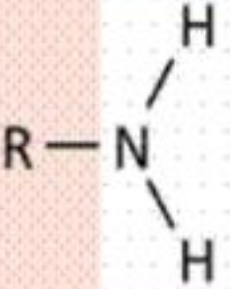
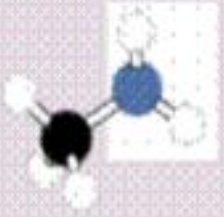
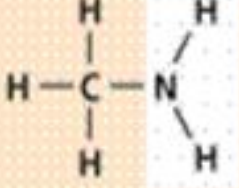


Per $n = 1$ avremo 2 stereoisomeri detti **enantiomeri** (l'uno immagine speculare dell'altro)

GRUPPI FUNZIONALI DEI PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI

Composto	Gruppo funzionale	Formula di struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini
Alcoli suffisso: -olo	Gruppo Ossidrilico -OH	$R-OH$	
Aldeidi suffisso: -ale	Gruppo Carbonilico R-CO-H	$R-C(=O)H$	
Chetoni suffisso: -one	Gruppo Carbonilico R-CO-R	$R-C(=O)R$	

GRUPPI FUNZIONALI DEI PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI

Composto	Gruppo funzionale	Formula di struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini
Acidi carbossilici suffisso: -oico	Gruppo Carbossilico R-COOH		
		 acido etanoico	
Ammine suffisso: -ammina	Gruppo amminico -NH₂		
		 metilammina	

GRUPPI FUNZIONALI DEI PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI

Composto

Gruppo
funzionale

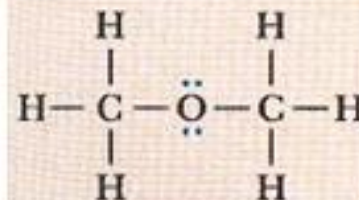
Formula di
struttura estesa

Modello a sfere
e bastoncini

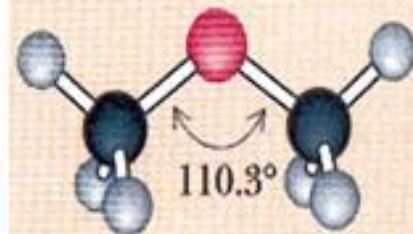
Eteri

Gruppo
eterico
R-O-R

R-O-R'



Dimetiletere

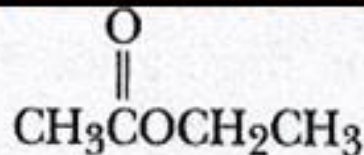


suffisso: **-etere**

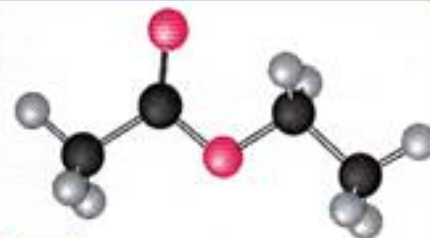
Esteri

Gruppo
estereo
R-CO-O-R'

R-C(=O)-O-R'



**Etanoato di etile
(Acetato di etile)**



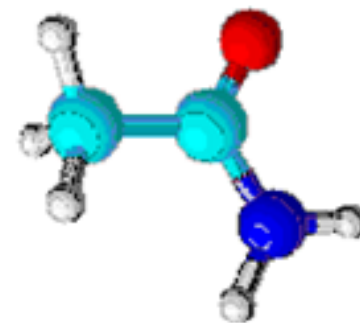
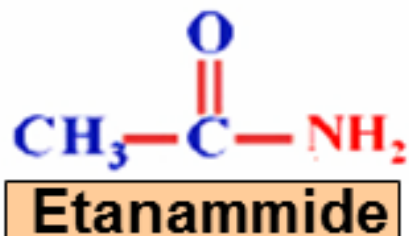
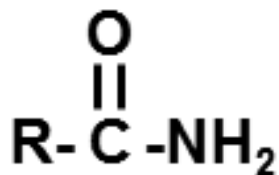
suffisso: **R-ato di (gruppo R')**

GRUPPI FUNZIONALI DEI PRINCIPALI COMPOSTI ORGANICI

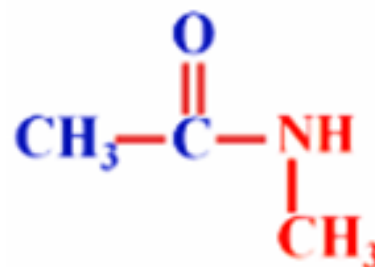
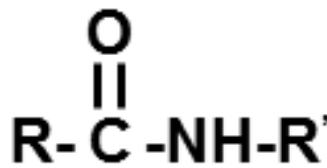
Composto	Gruppo funzionale	Formula di struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini
----------	-------------------	-----------------------------	------------------------------

Ammidi

Gruppo ammidico
 $R-CO-NH_2$
 (ammide 1^a)



$R-CO-NH-R'$
 (ammide 2^a)



N-metil etanammide

$R-CO-NR'-R''$
 (ammide 3^a)



N-metil,N-etil etanammide

suffisso: -ammide

Esempi di test di Chimica per l'ammissione al
Corsi di Laurea Magistrale in Medicina e Chirurgia
e di Odontoiatria e Protesi dentaria

- L'equazione $2A + B \rightarrow C + 2D$ rappresenta una reazione che avviene in un unico stadio. Quale tra le seguenti scritte ne rappresenta la legge della velocità ?

A) $k[2A][B]$ ~~B) $k[A]^2[B]$~~ C) $k[A]^2[B]/[C][D]^2$ D) $k[C][D]/[A][B]$ E) $k[C][D]^2/[A]^2[B]$

- Il pH di una soluzione contenente acido formico 0,4 M e formiato di sodio 1,0 M è 4,15. Quale sarà il pH della medesima soluzione se viene diluita di 10 volte ?

A) 5,15 B) 4,05 ~~C) 4,15~~ D) 0,415 E) 3,15

- Affinché un composto sia aromatico è necessario che:

A) I suoi atomi siano ibridizzati sp^3

B) Contenga solo atomi di carbonio e idrogeno

C) Contenga legami tripli

~~D) Contenga elettroni π delocalizzati~~

E) Non sia ciclico

- In una soluzione acquosa la concentrazione molare degli ioni OH^- è $5,8 \times 10^{-9}$. Qual è il valore del pH della soluzione ?

A) 8,2 B) 9,8 C) 6,1 ~~D) 5,8~~ E) 4,2

- Quale fra le seguenti affermazioni riguardanti molecole organiche è corretta ?

- A) Gli alcoli contengono sempre legami covalenti doppi
- B) Le ammidi non contengono alcun atomo di azoto
- C) Le aldeidi non contengono il gruppo carbonilico
- ~~D) Le ammidi contengono il gruppo carbonilico~~
- E) Gli alcheni includono sempre legami carbonio-carbonio tripli

- Quale delle seguenti affermazioni riguardanti chetoni e aldeidi è corretta ?

- A) Le aldeidi hanno due atomi di ossigeno legati al carbonio carbonilico
- B) Le aldeidi hanno due atomi di carbonio legati al carbonio carbonilico
- ~~C) Le aldeidi hanno un atomo di ossigeno ed uno di idrogeno legati al carbonio carbonilico~~
- D) I chetoni hanno sempre un atomo di idrogeno legato al carbonio carbonilico
- E) I chetoni contengono sempre doppi legami carbonio-carbonio

PER OTTENERE LE SLIDES RELATIVE
AL CORSO DI ORIENTAMENTO
CONSAPEVOLE IN CHIMICA

Inviare per e-mail la richiesta con oggetto:
Richiesta slides Chimica Orientamento Consapevole

Indirizzo e-mail: giuseppe.capitanio@uniba.it

Importante:

I due files delle slides, dato le loro dimensioni, saranno inviati tramite il programma WE TRANSFER e saranno disponibili per 7 giorni per poterli scaricare.