

# Stechiometria

dal testo di  
M. Freni e A. Sacco

The image is a composite graphic for a chemistry textbook. It features a periodic table of elements in the background, with the first few elements highlighted in green. Overlaid on the table are several handwritten chemical equations on a grid background:

$$d = \frac{300}{450} = 0,667$$

$$\frac{1}{2} P_{H_2} = 450 + 300 = 750 \text{ mmHg}$$

$$V_{H_2} + V_{CH_4} + V_{N_2} = 4000 \text{ ml}$$

$$V_{CH_4} + V_{N_2} = 25 \text{ ml}$$

$$2H_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

$$V_{O_2} + V_{CO_2} = 70 \text{ ml}$$

Below the equations, there is a sketch of a book with the title "STECHEMETRIA" written on its cover. Next to the book is a sketch of a calculator and a pencil.

3 <b>Li</b> Litio 6,941	4 <b>Be</b> Berillio 9,0122	21 <b>Sc</b> Scandio 44,9559	22 <b>Ti</b> Titanio 47,867	23 <b>V</b> Vanadio 50,9415	24 <b>Cr</b> Cromo 51,9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54,9380	26 <b>Fe</b> Ferro 55,845	27 <b>Co</b> Cobalto 58,9332	28 <b>Ni</b> Nichel 58,6934	29 <b>Cu</b> Rame 63,546	30 <b>Zn</b> Zinco 65,38	31 <b>Ga</b> Gallio 69,723	32 <b>Ge</b> Germanio 72,64	33 <b>As</b> Arsenico 74,9216	34 <b>Se</b> Selenio 78,96	35 <b>Br</b> Bromo 79,904	36 <b>Kr</b> Kripton 83,80
11 <b>Na</b> Sodio 22,9898	12 <b>Mg</b> Magnesio 24,3050	39 <b>I</b> Iodio 126,905	40 <b>Zr</b> Zirconio 91,224	41 <b>Nb</b> Niobio 92,9064	42 <b>Mo</b> Molibdeno 95,96	43 <b>Tc</b> Tecnezio (98)	44 <b>Ru</b> Rutenio 101,07	45 <b>Rh</b> Rodio 102,9055	46 <b>Pd</b> Palladio 106,42	47 <b>Ag</b> Argento 107,8682	48 <b>Cd</b> Cadmio 112,411	49 <b>In</b> Indio 114,818	50 <b>Sn</b> Stagno 118,710	51 <b>Sb</b> Antimonio 121,76	52 <b>Te</b> Tellurio 127,60	53 <b>I</b> Iodio 126,905	54 <b>Xe</b> Xenone 131,29
19 <b>K</b> Potassio 39,0983	20 <b>Ca</b> Calcio 40,078	57 <b>La</b> Lantano 138,9055	72 <b>Hf</b> Afnio 178,49	73 <b>Ta</b> Tantalio 180,9479	74 <b>W</b> Tungsteno 183,84	75 <b>Re</b> Renio 186,207	76 <b>Os</b> Osmio 190,23	77 <b>Ir</b> Iridio 192,217	78 <b>Pt</b> Platino 195,084	79 <b>Au</b> Oro 196,9666	80 <b>Hg</b> Mercurio 200,59	81 <b>Tl</b> Tallio 204,383	82 <b>Pb</b> Piombo 207,2	83 <b>Bi</b> Bismuto 208,9804	84 <b>Po</b> Polonio 209	85 <b>At</b> Astatina 210	86 <b>Rn</b> Radone 222
37 <b>Rb</b> Rubidio 85,4678	38 <b>Sr</b> Stronzio 87,62	89 <b>Ac</b> Attinio	104 <b>Rf</b> Rifornio (261)	105 <b>Dh</b> Darmstadtio (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgio (263)	107 <b>Bh</b> Bohrio (264)	108 <b>Hs</b> Hassium (265)	109 <b>Mt</b> Meitnerio (266)	110 <b>Ds</b> Darmstadtio (267)	111 <b>Rg</b> Roentgenio (268)	112 <b>Cn</b> Copernicio (269)	113 <b>Nh</b> Nihonio (270)	114 <b>Fl</b> Flerovio (271)	115 <b>Mc</b> Moscovio (272)	116 <b>Lv</b> Livermorio (273)	117 <b>Ts</b> Tennessio (274)	118 <b>Og</b> Oganesson (276)



V edizione

# Stechiometria

dal testo di

M. Freni e A. Sacco

*a cura di*

**A. Caselli**

**S. Rizzato**

**F. Tessore**



A. Caselli, S. Rizzato, F. Tessore  
**Stechiometria** dal testo di M. Freni e A. Sacco – V edizione  
Copyright © 2015, EdiSES s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0  
2019 2018 2017 2016 2015

*Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata*

*A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale,  
del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

*A cura di:*

**Alessandro Caselli, Silvia Rizzato, Francesca Tessore**  
*Dipartimento di Chimica – Università degli Studi di Milano*

*Progetto grafico e fotocomposizione a cura di*  
doma book di Di Grazia Massimo - Napoli

*Stampato presso la*  
Tipolitografia Sograte s.r.l.  
Zona Ind. Regnano - Città di Castello (PG)

*per conto della*  
EdiSES s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

ISBN 978 88 7959 883 5

www.edises.it  
info@edises.it



## Presentazione

Ho accolto l'invito a scrivere la prefazione a questa nuova edizione della "STECIOMETRIA" con grande gratificazione e piacere. Ciò per due ragioni importanti: la prima è di rendere omaggio agli stessi giovani che con grande abilità e passione sono riusciti a ricucire le molte discrepanze presenti nel vecchio testo; la seconda è l'occasione di ricordare con stima e affetto sia i miei due maestri Prof. Lamberto Malatesta e Prof. Adriano Sacco, che hanno seguito il nascere del testo e che mi hanno elargito preziosi consigli nella stesura del vecchio, sia mio marito, il Prof. Antonio Vegeto, che con tanta pazienza e cura ha seguito negli anni la mia carriera di docente e di ricercatrice.

In questa nuova stesura è stata inserita qualche variante necessaria e preziosa, come il capitolo sulle formule di Lewis, fondamentale per la comprensione del comportamento chimico delle sostanze. Si è anche cercato di eliminare gli errori presenti nelle soluzioni degli esercizi e di rendere questi ultimi piacevoli, nel limite della materia. Personalmente sono convinta che i calcoli chimici servano ad aprire la mente a metodi scientifici di risoluzione di problemi pratici che sono di grande aiuto per la comprensione delle scienze.

Infine, ringrazio con affetto i miei numerosi nipoti che con le loro domande, intelligenti e spontanee, mi hanno consentito di rimanere al corrente degli attuali problemi scientifici e di metodologia d'insegnamento.

**Prof. ssa M. Freni**





## **Prefazione**

Quando ci è stato proposto di scrivere un nuovo libro di stechiometria per i corsi di Chimica Generale, la reazione spontanea è stata quella di pensare che non fosse necessario produrre l'ennesimo eserciziaro e questo perché un testo eccellente, in realtà, esisteva già, "Stechiometria" di M. Freni e A. Sacco.

Su questo testo, noi e molte altre generazioni di studenti di chimica (e, più in generale, dei corsi di laurea scientifici) abbiamo iniziato a porre le basi della nostra formazione. Si tratta, a nostro giudizio, di un libro fondamentale. Nonostante ciò, ci è parsa subito chiara la necessità di operare un'adeguata revisione del testo che rendesse il volume più adatto alle esigenze di studio degli odierni corsi universitari.

Abbiamo cercato di apportare delle modifiche che, nel rispetto dello spirito del testo originario, consentissero di rinnovare parte dei capitoli, alleggerendo la trattazione di qualche argomento, ormai considerato "accessorio". È stato invece aggiunto un capitolo sulle formule di Lewis, che nonostante sia una tematica non appartenente in senso stretto alla stechiometria "classica", rappresenta comunque un bagaglio di conoscenza fondamentale per lo studente che voglia affacciarsi al mondo della chimica.

Siamo profondamente grati alla Prof.ssa Freni e al Prof. Sacco per aver accolto con entusiasmo e passione questa nostra idea, elargendoci preziosi consigli e suggerimenti in corso d'opera, e vogliamo dedicare questo lavoro alla memoria del Prof. Sacco, che ha avuto modo di aiutarci nella rivisitazione di quasi tutti i capitoli di questa edizione. In particolare, ci piace sottolineare che il primo capitolo è stato interamente riscritto da Lui e per questo motivo non è stato modificato.

**Alessandro Caselli**

**Silvia Rizzato**

**Francesca Tessore**



## **Indice generale**

<b>CAPITOLO 1 Strumenti di calcolo</b>	<b>1</b>
1.1 Richiami matematici	1
1.1.1 Frazioni ordinarie. Somma e prodotto	1
▶ Proprietà delle frazioni	2
▶ Proprietà delle proporzioni	2
1.1.2 Potenze e notazione esponenziale dei numeri	2
1.1.3 Logaritmi	3
1.2 Calcolatori elettronici	3
1.3 Grandezze fisiche e unità di misura	3
1.3.1 Grandezze fondamentali e derivate	4
1.3.2 Dimensioni delle grandezze fisiche	6
1.3.3 Fattori di conversione delle grandezze fisiche	6
1.3.4 Sensibilità degli strumenti di misura. Precisione e accuratezza delle misure	8
1.3.5 Errori delle misure e cifre significative	8
1.3.6 Arrotondamento dei valori numerici delle misure	9
1.3.7 Esecuzione dei calcoli numerici con le grandezze fisiche	10
1.3.8 Formule di calcolo approssimate	10
1.4 Problemi con risoluzione	11
Problemi da risolvere	16
<b>CAPITOLO 2 Peso atomico e peso molecolare. Mole e peso molare</b>	<b>17</b>
2.1 Simboli chimici e formule chimiche	17
2.2 Peso atomico e peso molecolare	18
2.3 Concetto di mole e peso molare	19
2.4 Percentuale degli elementi e formula minima	22
2.4.1 Percentuali degli elementi nei composti	22
2.4.2 Calcolo della formula minima (o empirica) di un composto	29
2.5 Problemi con risoluzione	32
2.5.1 Problemi di argomento biologico	40
Problemi da risolvere	42
<b>CAPITOLO 3 Formule di Lewis</b>	<b>45</b>
3.1 Legame chimico	45
3.2 Teoria di Lewis	45
3.3 Simboli e strutture di Lewis	45
3.3.1 Costruzione delle formule di Lewis dei composti molecolari	47

3.4	Risonanza	48
3.5	Eccezioni alla regola dell'ottetto	49
3.6	Cariche formali	50
3.7	"Forma" delle molecole	51
	3.7.1 Teoria VSEPR	51
	3.7.2 Teoria del legame di valenza	53
	▶ Orbitali ibridi	53
3.8	Problemi con risoluzione	55
	Problemi da risolvere	58

## **CAPITOLO 4 Reazioni chimiche** **61**

4.1	Tipi di reazioni chimiche e numero di ossidazione degli atomi nei composti	61
4.2	Bilancio delle reazioni acido-base	63
	4.2.1 Reazioni fra ioni	64
4.3	Bilancio delle reazioni di ossido-riduzione. Reazioni di dismutazione o di disproporzionamento	65
4.4	Bilancio delle reazioni elettrodiche	73
4.5	Significato delle equazioni chimiche. Calcoli stechiometrici	77
	4.5.1 Stechiometria di sostanze gassose	78
	4.5.2 Resa di una reazione	78
4.6	Problemi con risoluzione	82
	Problemi da risolvere	91

## **CAPITOLO 5 Stato gassoso** **95**

5.1	Leggi dei gas ideali	95
	5.1.1 Temperatura e pressione	95
	5.1.2 Legge di Boyle, legge di Gay-Lussac e legge di Avogadro	96
	▶ Legge di Boyle	96
	▶ Legge di Charles e Gay-Lussac	96
	▶ Legge di Avogadro	96
	5.1.3 Equazione di stato dei gas	97
5.2	Miscugli gassosi	100
	5.2.1 Legge di Dalton e legge di Amagat	100
	▶ Pressione parziale	100
	▶ Legge di Dalton	100
	▶ Volume parziale	100
	▶ Legge di Amagat	100
	5.2.2 Equazione di stato per le miscele di gas	100
5.3	Peso specifico e densità relativa dei gas	105
5.4	Gas saturi. Umidità relativa	107
5.5	Gas reali	109

5.6	Problemi con risoluzione	111
5.6.1	Problemi di argomento biologico	117
	Problemi da risolvere	120

## **CAPITOLO 6 Soluzioni** **125**

6.1	Soluzioni: soluti e solventi	125
6.2	Concentrazioni espresse in unità fisiche	126
6.2.1	Composizione percentuale in massa o peso (massa %)	126
6.2.2	Composizione percentuale in volume (volume %)	126
6.2.3	Composizione percentuale massa/volume (m/V %)	126
6.2.4	Concentrazione in massa di soluto (C)	127
6.2.5	Parti di soluto per cento parti di solvente	127
6.2.6	La concentrazione in "volumi" dell'acqua ossigenata	127
6.3	Concentrazioni espresse in unità chimiche	128
6.3.1	Frazione molare ( $\chi$ )	128
6.3.2	Molarità o concentrazione molare (M)	129
6.3.3	Normalità o concentrazione equivalente (N o $C_{eq}$ )	129
6.3.4	Molalità ( $\mathcal{M}$ )	131
6.4	Miscele di soluzioni e diluizioni	136
6.5	Analisi volumetrica	138
6.6	Problemi con risoluzione	141
	Problemi da risolvere	153

## **CAPITOLO 7 Proprietà colligative delle soluzioni** **161**

7.1	Proprietà colligative delle soluzioni	161
7.1.1	Elettroliti forti e deboli	161
7.1.2	Coefficiente di van't Hoff	161
7.1.3	Comportamento degli elettroliti forti	162
7.1.4	Osmolarità	163
7.2	Tensione di vapore	164
7.2.1	Tensione di vapore delle soluzioni: la legge di Raoult	164
7.3	Ebullioscopia e crioscopia	167
7.4	Osmosi e pressione osmotica	170
7.4.1	Relazione tra pressione osmotica e abbassamento relativo della tensione di vapore	171
7.5	Coefficiente di attività e osmotico – Forza ionica	172
7.6	Solubilità dei gas nei liquidi. Legge di Henry	174
7.6.1	Coefficiente di assorbimento (o di Bunsen)	175
7.7	Problemi con risoluzione	176
7.7.1	Problemi di argomento biologico	187
	Problemi da risolvere	189

<b>CAPITOLO 8</b>	<b>Accenni di termodinamica e cinetica chimica</b>	<b>193</b>
8.1	Calore di reazione e primo principio della termodinamica	193
8.2	Capacità termica. Calore specifico e calore molare	194
8.3	Entalpia delle reazioni di formazione e di combustione. Legge di Hess	195
8.4	Spontaneità delle reazioni (secondo e terzo principio della termodinamica)	197
8.5	Energia libera e concentrazione	206
8.6	Energia libera e costante d'equilibrio	207
8.7	Accenni di cinetica chimica. Velocità di reazione. Reazioni del primo ordine	209
8.8	Influenza della temperatura sulla velocità di reazione. Energia di attivazione	210
	Problemi da risolvere	212
<b>CAPITOLO 9</b>	<b>Equilibrio chimico</b>	<b>215</b>
9.1	Equilibrio chimico nei sistemi omogenei	215
9.2	Influenza delle variabili intensive sulla posizione dell'equilibrio	220
9.2.1	Influenza della temperatura (a pressione costante)	221
9.2.2	Influenza della pressione totale (a temperatura costante)	222
9.2.3	Influenza della concentrazione (a temperatura costante)	222
9.3	Equilibri ionici	226
9.3.1	Comportamento degli elettroliti deboli	226
9.3.2	Grado di dissociazione degli elettroliti deboli	227
9.4	Ioni complessi	228
9.5	Equilibrio chimico nei sistemi eterogenei	231
9.6	Legge di ripartizione	233
9.7	Sali poco solubili	236
9.7.1	Equilibri simultanei di precipitazione	239
9.7.2	Solubilità di sali poco solubili in presenza di agenti complessanti	244
9.8	Problemi con risoluzione	246
9.8.1	Problemi di argomento biologico	258
	Problemi da risolvere	260
<b>CAPITOLO 10</b>	<b>Equilibri ionici: acidi e basi</b>	<b>267</b>
10.1	Prodotto ionico dell'acqua e pH	267
10.2	Acidi e basi in soluzione acquosa diluita	269
10.2.1	Acidi forti	269
10.2.2	Basi forti	272
10.2.3	Acidi deboli	273
10.2.4	Basi deboli	275

10.3	Acidi poliprotici e miscele di acidi	278
10.3.1	Acido solforico	279
10.3.2	Acidi poliprotici deboli	281
10.4	Anfoliti	288
10.5	Idrolisi	289
10.5.1	Sale derivato dalla reazione tra un acido forte monoprotico e una base debole	290
10.5.2	Sale derivato dalla reazione tra una base forte e un acido debole monoprotico	292
10.5.3	Sale derivato dalla reazione tra una base forte e un acido debole poliprotico	294
10.6	Soluzioni tampone	305
10.7	Equilibri simultanei in ambiente acquoso	310
10.7.1	Solubilità di sali poco solubili in presenza di acidi forti	311
10.8	Problemi con risoluzione	317
10.8.1	Problemi di argomento biologico	332
	Problemi da risolvere	339

## **CAPITOLO 11 Elettrochimica**

**347**

11.1	Introduzione: unità elettriche	347
11.2	Celle elettrochimiche: celle galvaniche o voltaiche	348
11.3	Potenziale di elettrodo	350
11.3.1	Potenziale normale o standard	350
11.4	Lavoro elettrico ed energia libera di Gibbs	355
11.5	Equazione di Nernst e potenziali di riduzione	357
11.6	Pile a concentrazione	362
11.6.1	Applicazioni: misura del pH di una soluzione	362
11.6.2	Applicazioni: equilibri di precipitazione e complessazione	364
11.7	Celle elettrolitiche. Elettrolisi e legge di Faraday	365
11.8	Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche	367
11.9	Conducibilità a diluizione infinita	369
11.10	Problemi con risoluzione	371
	Problemi da risolvere	383

## **CAPITOLO 12 Esercizi di ricapitolazione**

**387**

12.1	Problemi con risoluzione	387
	Problemi da risolvere	431

Appendici	A-1
-----------	-----



capitolo

# 3

# Formule di Lewis

## 3.1 Legame chimico

I **legami chimici** sono quelle forze che tengono uniti gli atomi nei composti e negli elementi. La **connettività atomica**, ovvero l'ordine in cui gli atomi di una molecola sono connessi e la distribuzione reciproca degli ioni in un composto ionico, deve essere determinata sperimentalmente. Per rappresentare la struttura delle molecole e il trasferimento elettronico nei composti ionici si può ricorrere al metodo di Lewis.

## 3.2 Teoria di Lewis

Le idee alla base della teoria di Lewis sono:

- 1) nella formazione dei legami chimici sono coinvolti i soli elettroni di "valenza";
- 2) tra gli atomi si possono formare due tipi di legame: il *legame ionico*, che comporta un trasferimento di elettroni da un atomo ad un altro con conseguente formazione di una coppia ionica (catione e anione), e il *legame covalente*, risultato della condivisione di una coppia elettronica;
- 3) la *regola dell'ottetto*: gli elettroni sono trasferiti o condivisi in numero tale da consentire agli atomi coinvolti nella formazione dei legami di raggiungere l'ottetto, ovvero la configurazione elettronica a guscio completo di elettroni  $ns^2 np^6$  ( $8 e^-$ ) o  $1s^2$  ( $2 e^-$ ).

## 3.3 Simboli e strutture di Lewis

Il **simbolo di Lewis** di un atomo si ottiene disponendo attorno al simbolo dell'elemento chimico un numero di punti pari al numero di elettroni di valenza, rispettando la distribuzione a doppietti ed elettroni spaiati che caratterizza la configurazione elettronica dell'elemento.

## ESERCIZI

## 1 Scrivere il simbolo di Lewis per un atomo di silicio.

La configurazione elettronica del silicio (Si, numero atomico  $Z = 14$ ) è:  $[\text{Ne}]3s^23p^2$ . Gli elettroni di valenza sono quattro, due accoppiati e due spaiati. Il simbolo di Lewis per un atomo di silicio è quindi:



La struttura di Lewis di un composto ionico o molecolare si ottiene combinando i simboli di Lewis degli elementi che costituiscono il composto in esame, in modo che sia evidente il tipo di legame chimico coinvolto (covalente o ionico).



## 2 Scrivere la struttura di Lewis del cloruro di sodio.

Il cloruro di sodio è un composto salino, basato su un legame di tipo ionico. La configurazione elettronica del cloro ( $Z = 17$ ) è  $[\text{Ne}]3s^23p^5$  mentre quella del sodio ( $Z = 11$ ) è  $[\text{Ne}]3s^1$ . Il trasferimento di un elettrone dal sodio al cloro, con conseguente formazione di una coppia ionica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), garantisce il raggiungimento dell'ottetto per entrambi gli atomi.

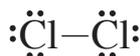


Il legame ionico si forma tra un metallo e un non metallo che a seguito del trasferimento elettronico si trasformano rispettivamente in un catione e in un anione con la configurazione elettronica dei gas nobili che precedono l'elemento metallico e seguono quello non metallico nella tavola periodica degli elementi.

3 Scrivere la struttura di Lewis del cloro molecolare,  $\text{Cl}_2$ .

Il cloro elementare di formula  $\text{Cl}_2$  è un composto molecolare basato su un legame di tipo covalente, che consiste nella messa in compartecipazione o condivisione di due elettroni, ciascuno proveniente da uno dei due atomi di cloro coinvolti nella formazione del legame. Ogni legame covalente formato consente all'atomo di aumentare di un'unità il conteggio elettronico di valenza.

Il cloro ( $Z = 17$ ), la cui configurazione elettronica è  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ , ha bisogno di un solo elettrone, ovvero di formare un solo legame covalente, per raggiungere l'ottetto.

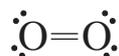


Il legame covalente si forma in generale tra non metalli. Possono essere trasferiti più elettroni. Ciascun atomo può legarsi a uno o più atomi diversi.



#### 4 Scrivere la struttura di Lewis dell'ossigeno molecolare O<sub>2</sub>.

La configurazione elettronica dell'ossigeno ( $Z = 8$ ), è  $[\text{He}]2s^22p^4$ . I due atomi di ossigeno hanno bisogno di due elettroni per raggiungere l'ottetto e devono, quindi, formare due legami covalenti.



### 3.3.1 COSTRUZIONE DELLE FORMULE DI LEWIS DEI COMPOSTI MOLECOLARI

Per scrivere la formula di Lewis di una molecola o di uno ione molecolare è possibile seguire un semplice schema di validità generale:

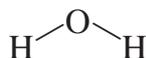
- calcolare il numero totale degli elettroni di valenza nella molecola (o ione molecolare);
- identificare l'atomo centrale e legare gli atomi "terminali" all'atomo centrale attraverso legami covalenti singoli. Se la molecola è più complessa si disegna lo scheletro strutturale della molecola connettendo gli atomi con legami singoli. Per ogni legame singolo nella struttura, si sottraggono due elettroni al conteggio elettronico totale;
- assegnare a ciascun atomo terminale un numero di doppietti elettronici sufficiente a raggiungere l'ottetto e sottrarre tali elettroni al conteggio elettronico totale;
- se avanzano ancora elettroni, assegnarli all'atomo centrale;
- controllare che l'atomo centrale abbia raggiunto l'ottetto; se così non è, trasformare uno o più doppietti solitari, di uno o più atomi terminali, in doppietti di legame con l'atomo centrale fino a soddisfare l'ottetto.

#### Esercizio

#### 1 Scrivere la struttura di Lewis dell'acqua.

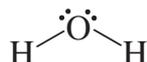
Per scrivere la formula di Lewis dell'acqua, composto molecolare, è possibile seguire lo schema proposto al paragrafo precedente.

L'ossigeno ha sei elettroni di valenza e ciascuno dei due atomi di idrogeno uno. Il numero totale di elettroni di valenza dell'acqua è quindi 8. Si lega l'ossigeno (atomo centrale) ai due atomi di idrogeno (terminali):



gli elettroni ancora disponibili sono:  $8 e^- - 2 e^- \cdot 2 \text{ legami} = 4 e^-$

Poiché i due idrogeni terminali risultano possedere una configurazione elettronica a guscio completo di elettroni, gli elettroni avanzati sono assegnati all'atomo centrale:



L'ossigeno, atomo centrale, ha raggiunto l'ottetto.



*Gli atomi di idrogeno possono formare un solo legame covalente (che permette loro di raggiungere la configurazione elettronica dell'elio, 1s<sup>2</sup>) e sono, quindi, sempre terminali.*

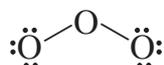
## 3.4 Risonanza

Talvolta può capitare di poter scrivere, per una data specie chimica, più formule di Lewis plausibili nessuna delle quali rappresenta la vera struttura del composto, ma ciascuna delle quali contribuisce a descriverne la struttura reale. Il fenomeno è chiamato **risonanza**. L'insieme delle strutture di Lewis che concorrono a rappresentare la struttura reale è chiamato **ibrido di risonanza**.

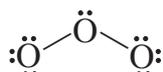
### ESERCIZIO

#### 1 Scrivere la struttura di Lewis dell'ozono, $O_3$ .

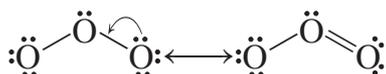
Nell'ozono il numero totale di elettroni di valenza è 18 ( $6 e^- \cdot 3$  atomi di ossigeno). Si lega un atomo di ossigeno (atomo centrale) agli altri due atomi di ossigeno (terminali). Si assegnano tre doppietti elettronici a ciascun atomo di ossigeno terminale in modo che si raggiunga l'ottetto.



Gli elettroni ancora disponibili sono:  $18 e^- \cdot 2 e^- \cdot 2$  legami  $- 6 e^- \cdot 2 = 2 e^-$ . Gli elettroni avanzati sono assegnati all'atomo di ossigeno centrale.



L'ossigeno centrale non ha raggiunto l'ottetto. Si converte un doppietto solitario di un ossigeno terminale in un doppietto di legame. In questo modo il conteggio elettronico dell'atomo centrale aumenta di due unità, senza che si modifichi il numero degli elettroni di valenza dell'atomo terminale.



Poiché i due atomi di ossigeno terminali sono equivalenti, il doppio legame potrà formarsi indistintamente con ciascuno dei due atomi. La struttura reale è, quindi, meglio rappresentata da un ibrido di risonanza tra le seguenti strutture:



Nessuna delle due formule, considerate singolarmente, rappresenta in modo corretto la struttura della molecola. La struttura vera è un "ibrido" delle strutture rappresentate.

## 3.5 Eccezioni alla regola dell'ottetto

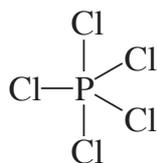
Esistono alcune eccezioni alla regola dell'ottetto. Le principali riguardano molecole contenenti un numero dispari di elettroni o che presentano atomi con un numero di elettroni di valenza minore di otto (ottetto incompleto) o maggiore di otto (espansione dell'ottetto).

Nello scrivere le formule di Lewis occorre tener presente il massimo numero di legami che un elemento può formare: l'idrogeno può formare un solo legame, gli elementi del secondo periodo possono formare un massimo di quattro legami covalenti; gli elementi appartenenti al terzo periodo e successivi possono formare più di quattro legami covalenti e, quindi, espandere l'ottetto.

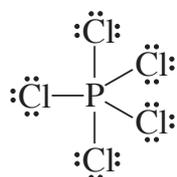
### ESERCIZI

#### 1 Scrivere la struttura di Lewis del pentacloruro di fosforo, $\text{PCl}_5$ .

Il numero totale di elettroni di valenza della molecola è 40. Si legano i cinque atomi di cloro all'atomo di fosforo (atomo centrale).



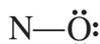
Assegnando tre doppietti elettronici a ciascun cloro terminale, in modo che possa raggiungere l'ottetto, si esauriscono gli elettroni.



Attorno al fosforo si contano cinque doppietti di legame, ovvero, 10 elettroni. Si ha, quindi, espansione dell'ottetto.

#### 2 Scrivere la struttura di Lewis del monossido di azoto, $\text{NO}$ .

La molecola contiene un numero dispari di elettroni di valenza, 11 ( $5 e^-$  per l'azoto e  $6 e^-$  per l'ossigeno). Almeno uno degli atomi non potrà, quindi, avere otto elettroni nel guscio di valenza. Si considera l'azoto atomo centrale e lo si lega all'ossigeno. Si attribuiscono tre doppietti all'ossigeno in modo che possa raggiungere l'ottetto.



Gli elettroni ancora disponibili sono:  $11 e^- - 2 e^- - 6 e^- = 3 e^-$ . Gli elettroni avanzati sono assegnati all'atomo centrale.



L'azoto possiede 5 elettroni di valenza. Si converte un doppietto solitario dell'ossigeno terminale in un doppietto di legame.



L'azoto in questa formula possiede 7 elettroni di valenza, che rappresenta la struttura della molecola di NO. La conversione di un altro doppietto solitario dell'ossigeno a doppietto di legame porterebbe, infatti, il conteggio elettronico dell'azoto a 9.

## 3.6 Cariche formali

La **carica formale** di un atomo in una molecola rappresenta la carica che tale atomo avrebbe se gli elettroni di legame venissero equamente divisi tra gli atomi legati, indipendentemente dalla loro elettronegatività.

Le cariche formali si calcolano utilizzando la seguente espressione:

$$\text{carica formale} = n^\circ \text{ elettroni di valenza} - \frac{1}{2} n^\circ \text{ elettroni di legame} - n^\circ \text{ elettroni dei doppietti solitari}$$

Il termine “formale” sta a indicare che le cariche così calcolate non sono reali.

Il calcolo delle cariche formali consente di individuare strutture di Lewis plausibili che, pur violando la regola dell'ottetto, devono essere prese in considerazione per rappresentare correttamente la struttura molecolare. È, inoltre, possibile escludere strutture di Lewis che rispettano la regola dell'ottetto ma che presentano una distribuzione inverosimile delle cariche formali.

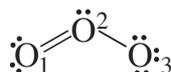
Valgono, in linea generale, le seguenti regole. La struttura di Lewis più plausibile:

- non ha cariche formali;
- se sono presenti cariche formali, queste devono essere le più piccole possibili;
- le cariche formali negative devono trovarsi sull'atomo più elettronegativo;
- se la molecola è neutra, la somma delle cariche formali deve essere uguale a zero; se la molecola è carica, la somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica dello ione.

### ESERCIZIO

#### 1 Calcolare le cariche formali nella molecola dell'ozono.

Si applica a ciascuno dei tre atomi di ossigeno l'espressione sopra riportata.



	O(1)	O(2)	O(3)
elettroni di valenza	6	6	6
½ elettroni di legame	2	3	1
elettroni dei doppietti solitari	4	2	6
<b>Carica formale</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>

La somma delle cariche formali ( $0 + 1 - 1 = 0$ ) è zero. La molecola, infatti, è neutra.

**10** Un sale complesso ha la seguente composizione percentuale: Co 25,3%; NH<sub>3</sub> 29,1%; Cl 45,6%. 0,25 g del composto sono sciolti in 18,5 g di acqua: la soluzione ottenuta congela a -0,216°C. Sapendo che la costante crioscopica dell'acqua è di 1,86°C · kg/mol e che il complesso contiene un solo atomo metallico, stabilire in quanti e quali ioni dissocia il sale complesso in soluzione acquosa.

La formula del complesso è:



in cui  $x$ ,  $y$  e  $z$  devono stare fra loro nel rapporto:

$$x : y : z = \frac{m_{\text{Co}} \text{ (g)}}{MM_{\text{Co}} \text{ (g/mol)}} : \frac{m_{\text{NH}_3} \text{ (g)}}{MM_{\text{NH}_3} \text{ (g/mol)}} : \frac{m_{\text{Cl}} \text{ (g)}}{MM_{\text{Cl}} \text{ (g/mol)}}$$

$$\frac{25,3 \text{ (g)}}{58,93 \text{ (g/mol)}} : \frac{29,1 \text{ (g)}}{17,03 \text{ (g/mol)}} : \frac{45,6 \text{ (g)}}{35,45 \text{ (g/mol)}} = 0,4293 : 1,708 : 1,286$$

Dividendo i valori ottenuti per il numero più piccolo si ottiene la formula minima del sale complesso:

$$\frac{0,4293}{0,4293} : \frac{1,708}{0,4293} : \frac{1,286}{0,4293} = 1 : 4 : 3$$

$$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_3$$

Poiché il sale complesso contiene un solo atomo metallico, quest'ultima è anche la formula molecolare del complesso a cui corrisponde un peso molare di 233,4 (g/mol).

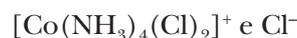
Dalla relazione:

$$\Delta T_c = K_c \cdot i \cdot M$$

si ricava:

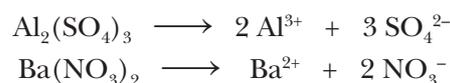
$$i = \frac{\Delta T_c \cdot MM_{\text{sale}} \cdot m_{\text{acqua}}}{K_c \cdot m_{\text{sale}} \cdot 1000} = \frac{0,216 \text{ (}^\circ\text{C)} \cdot 233,41 \text{ (g/mol)} \cdot 18,5 \text{ (g)}}{1,86 \text{ (}^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol)} \cdot 0,25 \text{ (g)} \cdot 1000 \text{ (g/kg)}} = 2$$

che, considerando il complesso completamente dissociato, coincide con  $v$  ovvero il numero di ioni in cui il sale dissocia:



**11** Calcolare la pressione osmotica a 30°C di una soluzione ottenuta miscelando un volume di soluzione 0,0025 molare di solfato di alluminio con un uguale volume di soluzione 0,0030 molare di nitrato di bario. (Si consideri perfettamente insolubile il solfato di bario che si forma e unitario il coefficiente d'attività degli ioni).

Il solfato di alluminio e il nitrato di bario in soluzione si dissociano completamente secondo le equazioni:



Il numero di moli di  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^-$  contenuti in  $V$  litri di soluzione di solfato d'alluminio e in un ugual volume di soluzione di nitrato di bario, è dato da:

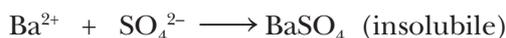
$$n_{Al^{3+}} = M \text{ (mol/L)} \cdot 2 \cdot V(L) = 0,0025 \text{ (mol/L)} \cdot 2 \cdot V(L) = 0,005 \cdot V(\text{mol})$$

$$n_{SO_4^{2-}} = M \text{ (mol/L)} \cdot 3 \cdot V(L) = 0,0025 \text{ (mol/L)} \cdot 3 \cdot V(L) = 0,0075 \cdot V(\text{mol})$$

$$n_{Ba^{2+}} = M \text{ (mol/L)} \cdot 1 \cdot V(L) = 0,003 \text{ (mol/L)} \cdot 1 \cdot V(L) = 0,003 \cdot V(\text{mol})$$

$$n_{NO_3^-} = M \text{ (mol/L)} \cdot 2 \cdot V(L) = 0,003 \text{ (mol/L)} \cdot 2 \cdot V(L) = 0,006 \cdot V(\text{mol})$$

Per la reazione:



0,003 · V moli di Ba<sup>2+</sup> (reagente limitante) reagiscono con altrettante moli di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> per dare solfato di bario insolubile che precipita dalla soluzione.

In soluzione rimangono perciò:

$$n_{Al^{3+}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}$$

$$n_{SO_4^{2-}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)} - 3 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)} = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}$$

$$n_{NO_3^-} = 6 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}$$

ed essendo 2V il volume totale, le concentrazioni risultano:

$$[Al^{3+}] = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}}{2 \cdot V \text{ (L)}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4,5 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}}{2 \cdot V \text{ (L)}} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$[NO_3^-] = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ (mol)}}{2 \cdot V \text{ (L)}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

La concentrazione ionica totale (osmolarità) della soluzione è quindi data da:

$$[Al^{3+}] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] = (2,5 \cdot 10^{-3} + 2,25 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-3}) \text{ (mol/L)} = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

e la pressione osmotica è:

$$\pi = \text{osmolarità} \cdot R \cdot T = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)} \cdot 0,082 \text{ (L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K)} \cdot 303,16 \text{ (K)} = 0,193 \text{ (atm)}$$

12

Una soluzione acquosa di un non-elettrolita, di peso molare 93,0 g/mol, ha una pressione osmotica di 2,40 atm a 5°C. Calcolare quanto ghiaccio si separa raffreddando 100 g di soluzione a 0,300°C, sapendo che la costante crioscopica dell'acqua è di 1,86°C · kg mol<sup>-1</sup>.

La pressione osmotica consente di ricavare la molarità della soluzione dalla relazione:

$$\pi \cdot V = n \cdot i \cdot R \cdot T$$

da cui, ponendo  $i = 1$  (poiché il soluto è un non-elettrolita):

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{2,40 \text{ (atm)}}{0,082 \text{ (L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K)} \cdot 278,16 \text{ (K)}} = 0,105 \text{ (mol/L)}$$

Poiché la soluzione è diluita, la sua densità si può considerare uguale a quella dell'acqua, ovvero pari a 1 kg/L.

$$\text{concentrazione} = 0,105 \text{ (mol/L)} \cong 0,150 \text{ (mol/kg di soluzione)}$$

Inoltre, poiché il peso molecolare del soluto non è molto elevato, si può far coincidere la molarità con la molalità della soluzione:

$$0,105 \text{ (mol/kg di soluzione)} \cong 0,105 \text{ (mol/kg di solvente)}$$

e quindi calcolare l'abbassamento crioscopico:

$$\Delta T_c = K_c \cdot i \cdot \mathcal{M} = 1,86 \text{ (}^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol)} \cdot 1 \cdot 0,105 \text{ (mol/kg)} = 0,195 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

La soluzione congela perciò a  $-0,195^\circ\text{C}$

Raffreddando la soluzione a  $-0,300^\circ\text{C}$ , parte del solvente si separa come ghiaccio e la molalità della soluzione restante aumenta. Infatti, perché a tale temperatura la soluzione possa esistere come tale, la sua concentrazione molale deve essere:

$$\mathcal{M} = \frac{\Delta T_c}{K_c} = \frac{0,300 \text{ (}^\circ\text{C)}}{1,86 \text{ (}^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol)}} = 0,161 \text{ (mol/kg)}$$

Poiché le moli di soluto contenute inizialmente in 1000 g di acqua sono 0,105 e non variano dopo l'abbassamento della temperatura a  $0,300^\circ\text{C}$ , per avere una molalità pari a 0,161 mol/kg occorre che la quantità di solvente presente sia:

$$0,161 \text{ (mol/kg)} = \frac{0,105 \text{ (mol)}}{m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (g)}} \cdot 1000 \text{ (g/kg)}$$

$$\text{da cui: } m_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (g)} = 652 \text{ (g)}$$

Ossia si devono separare come ghiaccio:

$$1000 - 652 = 348 \text{ (g) di acqua}$$

Le 0,105 moli di soluto presenti in soluzione corrispondono a una massa di:

$$m_{\text{soluto}} \text{ (g)} = n_{\text{soluto}} \text{ (mol)} \cdot MM_{\text{soluto}} \text{ (g/mol)} = 0,105 \text{ (mol)} \cdot 93,0 \text{ (g/mol)} = 9,77 \text{ (g)}$$

La massa totale della soluzione, che contiene 0,105 moli di soluto in 1000 g di acqua, da cui si separano, a  $-0,300^\circ\text{C}$ , 348 g di acqua, è pari a:

$$m_{\text{soluzione}} \text{ (g)} = 1000 + 9,77 = 1009,77 \text{ (g)}$$

Da 100 g di soluzione si separano perciò, a  $0,300^\circ\text{C}$ :

$$1009,77 \text{ (g di soluzione)} : 348 \text{ (g di ghiaccio)} = 10 \text{ (g di soluzione)} : x \text{ (g di ghiaccio)}$$

$$x = 34,5 \text{ (g di ghiaccio)}$$

13

**Se un albero cresce fino ad un'altezza di 18 m e si suppone che a quell'altezza la concentrazione della linfa sia 0,10 M espressa in moli di saccarosio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), calcolare la concentrazione della soluzione di saccarosio che si deve avere al suolo a  $27^\circ\text{C}$ .**

La pressione esercitata da una colonna di liquido, sulla base della colonna stessa, è data da:

$$P \text{ (Pa)} = h \text{ (m)} \cdot g \text{ (m/s}^2\text{)} \cdot d \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

dove  $h$  è l'altezza della colonna di liquido e  $d$  la densità del liquido.

La colonna di linfa, ovvero di soluzione di saccarosio 0,10 M, alta 18 m deve esercitare una pressione al suolo tale da opporsi a una parte della pressione osmotica esercitata dalla soluzione a concentrazione  $x$  molare alla base dell'albero, ovvero a quella porzione di pressione determinata dalla differenza tra la concentrazione della soluzione al suolo e quella in cima all'albero, che è pari a ( $x$  M - 0,10 M).

Applicando l'approssimazione  $d_{\text{soluzione}} \cong d_{\text{solvente}}$ , valida nel caso di soluzioni diluite, è possibile calcolare la pressione esercitata dalla colonna di linfa:

$$P \text{ (Pa)} = 18 \text{ (m)} \cdot 9,789 \text{ (m/s}^2\text{)} \cdot 1 \text{ (kg/m}^3\text{)} = 176.202 \text{ (Pa)}$$

che convertita in atmosfere è pari a:

$$P \text{ (atm)} = \frac{176.202 \text{ (Pa)}}{101.325 \text{ (Pa/atm)}} = 1,74 \text{ (atm)}$$

Questo è anche il valore della porzione di pressione osmotica esercitata verso l'alto dalla soluzione al suolo, annullata dalla pressione esercitata alla base dalla colonna di linfa. Tale pressione osmotica è determinata, a 27°C, da una soluzione di concentrazione pari a:

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{1,74 \text{ (atm)}}{0,082 \text{ (L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K)} \cdot 300,16 \text{ (K)}} = 0,071 \text{ (mol/L)}$$

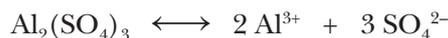
La concentrazione della soluzione al suolo è quindi:

$$x \text{ (mol/L)} - 0,10 \text{ (mol/L)} = 0,071 \text{ (mol/L)}$$

$$x \text{ (mol/L)} = 0,10 \text{ (mol/L)} + 0,071 \text{ (mol/L)} = 0,171 \text{ (mol/L)}$$

#### 14 Calcolare il coefficiente d'attività medio di una soluzione $10^{-3}$ molare di solfato d'alluminio.

Il solfato d'alluminio in soluzione si dissocia completamente secondo l'equazione:



Le concentrazioni degli ioni in soluzione sono quindi:

$$[\text{Al}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

La forza ionica della soluzione che contiene i due sali è data da:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \left( c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2} \cdot \left( 2 \cdot 10^{-3} \cdot (3)^2 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot (2)^2 \right) = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

Il coefficiente di attività medio si ricava dall'espressione:

$$\log f_{\pm} = - 0,51 \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{\mu} = - 0,51 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \sqrt{1,5 \cdot 10^{-2}} = - 0,375$$

da cui:

$$f_{\pm} = - 0,422$$

**23** Ad una soluzione di un acido debole monoprotico vengono aggiunti 2,40 g di un suo sale di potassio. La soluzione risultante ha pH 4,80. Calcolare quanti grammi di sale per litro di soluzione si devono ulteriormente aggiungere per portare il pH a 5,00, supponendo che l'aggiunta del sale non provochi variazioni di volume della soluzione iniziale.

La soluzione di un acido debole e di un suo sale costituisce un tampone acido, per cui vale:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_A}{C_S}$$

Per le due soluzioni in esame:

$$10^{-4,80} = K_a \cdot \frac{C_A}{C_{S1}}$$

$$10^{-5,00} = K_a \cdot \frac{C_A}{C_{S2}}$$

Dividendo membro a membro risulta:

$$\frac{10^{-4,80}}{10^{-5,00}} = \frac{C_{S2}}{C_{S1}} = \frac{C_{S2}}{2,40 \text{ (g/L)}}$$

per cui

$$C_{S2} = \frac{10^{-4,80}}{10^{-5,00}} \cdot 2,40 \text{ (g/L)} = 3,80 \text{ (g/L)}$$

**24** La soluzione di Fehling, usata per riconoscere i gruppi riducenti negli zuccheri, contiene 34,64 g di  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  e 173,0 g di tartrato di sodio e di potassio ( $NaOOC-CHOH-CHOH-COOK$ ) in 1,00 L di NaOH 1,00 M. Sapendo che avviene la reazione



e che la costante di instabilità dello ione complesso è  $3,1 \cdot 10^{-7}$ , calcolare quanto  $Cu^{2+}$  libero è presente in soluzione e valutare se in queste condizioni precipita l'idrossido  $Cu(OH)_2$ , il cui prodotto di solubilità è  $4,8 \cdot 10^{-20}$ .

La formazione del complesso  $[Cu(\text{tartrato})_2]^{2-}$  è altamente favorita, come si evince dal valore piccolo della costante di instabilità. Si può, quindi, supporre che esso si formi in modo quantitativo a partire dalla quantità di ione  $Cu^{2+}$  e tartrato presenti in soluzione inizialmente.

$$n_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = n_{Cu^{2+}} = \frac{m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \text{ (g)}}{MM_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \text{ (g/mol)}} = \frac{34,64 \text{ (g)}}{249,6 \text{ (g/mol)}} = 0,1388 \text{ (mol)}$$

$$n_{\text{tartrato di sodio e potassio}} = n_{\text{tartrato}^{2-}} = \frac{m_{\text{tartrato di sodio e potassio}} \text{ (g)}}{MM_{\text{tartrato di sodio e potassio}} \text{ (g/mol)}} = \frac{173,0 \text{ (g)}}{210,2 \text{ (g/mol)}} = 0,8230 \text{ (mol)}$$

La quantità di complesso che si forma per litro di soluzione è quindi data da:

$$M_{\text{complesso}} = M_{Cu^{2+}} = 0,1388 \text{ (mol/L)}$$

e restano:

$$n_{\text{tartrato}^{2-}} = n_{\text{iniziali}} - n_{\text{reagite}} = (0,8230 - 2 \cdot 0,1388) \text{ (mol)} = 0,5454 \text{ (mol)}$$

cioè:

$$M_{\text{tartrato}} = 0,5454 \text{ (mol/L)}$$

Si consideri, ora, l'equilibrio di dissociazione del complesso, con le opportune concentrazioni:

	$[\text{Cu}(\text{tartrato})_2]^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+}$	+	$2 \text{ tartrato}^{2-}$
i)	0,1388 (mol/L)		0		0,5454
v)	-x		+x		+2x
eq)	0,1388 - x		+x		0,5454 + 2x

Sostituendo i valori numerici nell'espressione della costante di instabilità:

$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{tartrato}^{2-}]^2}{[\text{Cu}(\text{tartrato})_2^{2-}]} = 3,1 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot (0,5454 + 2x)^2}{0,1388 - x}$$

Per il piccolo valore della costante di instabilità, si possono trascurare il termine +2x al numeratore e il termine -x al denominatore, ottenendo

$$x = \frac{3,1 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1388}{(0,5454)^2} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/L)} = [\text{Cu}^{2+}]$$

effettivamente trascurabile come atteso in base alla stabilità del complesso.

Per spiegare la mancata precipitazione dell'idrossido insolubile  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , bisogna considerarne l'equilibrio di solubilità:



la cui costante di equilibrio è data da:

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 4,8 \cdot 10^{-20}$$

e valutare il quoziente di reazione, che nel caso in esame è dato da:

$$Q = 1,4 \cdot 10^{-7} (1,00)^2 = 1,4 \cdot 10^{-7}$$

perché in NaOH 1,00 M:

$$[\text{OH}^{-}] = 1,00 \text{ (mol/L)}$$

In questo caso:

$$Q \gg K_s$$

quindi  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  precipita.

## Problemi da risolvere

### Problemi sul pH

- Calcolare il pH e la concentrazione degli ioni  $\text{OH}^-$  in una soluzione 0,001 M di HCl.  
(R. 3;  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$ )
- Calcolare il pH e il pOH di una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M.  
(R. 1,4; 12,6)
- Calcolare il pH di una soluzione di  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,01 M.  
(R. 12,3)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 12,6 mg di  $\text{HNO}_3$  in 37 mL di acqua.  
(R. 2,27)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 8 mg di NaOH in 40 mL di acqua.  
(R. 11,7)
- Calcolare la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e quella degli ioni  $\text{OH}^-$  in una soluzione di pH 4,35.  
(R.  $4,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ )
- Calcolare la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  in una soluzione di pH 0,35.  
(R.  $2,24 \text{ mol/L}$ )
- a) Dato pH = 14,73, calcolare  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  e pOH; b) dato  $[\text{OH}^-] = 5,2 \cdot 10^{-4}$ , calcolare pH, pOH e  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ; c) dato  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \cdot 10^{-5}$ , calcolare il pH.  
(R. a)  $1,9 \cdot 10^{-15}$ ; 5,3; -0,73; b) 10,7; 3,3;  $1,9 \cdot 10^{-11}$ ; c) 4,62)
- Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 30 mL di HCl 0,5 M e 5 mL di NaOH 1,0 M.  
(R. 0,54)
- Calcolare quanta acqua occorre aggiungere a un litro di una soluzione di acido forte monoprotico avente pH 2,1 per ottenere una soluzione a pH 4,0.  
(R. 79,4 L)
- Si vuol portare il pH di una soluzione di un acido debole monoprotico da 2,5 a 3,0. Calcolare il rapporto fra la concentrazione iniziale e finale dell'acido.  
(R. 10)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 1,0 mg/L di HCN ( $K_a = 3,0 \cdot 10^{-10}$ )  
(R. 6,97)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 3,0 mg/L di anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $K_b = 4,0 \cdot 10^{-10}$ ).  
(R. 6,82)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 1,3 mg/L di  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$ ).  
(R. 6,99)
- Calcolare il pH di una soluzione contenente 5,3 mg/L di fenolo ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ).  
(R. 7,08)
- Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 72 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M con 8,5 mL di KOH 1,0 M.  
(R. 12,21)
- Calcolare il pH di una soluzione 0,2 M di un acido debole monoprotico ( $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ).  
(R. 2,02)
- Calcolare il grado di dissociazione, il pH e la costante di dissociazione di una base organica debole monobasica in soluzione acquosa 0,005 M, sapendo che in queste condizioni la concentrazione di  $\text{OH}^-$  in soluzione è di  $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .  
(R. 0,15; 10,88;  $1,2 \cdot 10^{-4}$ )
- Si titola con NaOH un acido debole con costante di dissociazione  $1,0 \cdot 10^{-6}$ . Quale sarà il valore del pH al punto di equivalenza se la concentrazione di  $\text{Na}^+$  aggiunto è 0,04 M?  
(R. 9,30)
- Calcolare il pH di una soluzione di NaOH contenente: a) 0,0040 g/L e b) 0,0040 mol/L  
(R. a) 10; b) 11,6)
- Calcolare il pH di una soluzione di HCl contenente: a) 0,0036 g/L e b) 0,0036 moli/L.  
(R. a) 4,0; b) 2,4)
- A 500 mL di una soluzione di KOH 0,020 M si aggiungono 20 mL di una soluzione di HCl M/10 e 30 mL di una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  M/20. Calcolare il pH della soluzione risultante.  
(R. 12)

- 23.** A 500 mL di una soluzione di KOH 0,10 M si aggiungono 100 mL di una soluzione di HCl M/5 e 60 mL di una soluzione di HF M/2. Calcolare il pH della soluzione risultante, sapendo che la costante di dissociazione dell'acido fluoridrico è  $2,0 \cdot 10^{-4}$ .  
(R. 8,3)
- 24.** Un sapone commerciale è costituito da palmitato di sodio. Sapendo che l'acido palmitico ha  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$ , calcolare il pH di una soluzione 0,10 M di sapone.  
(R. 10)
- 25.** Una soluzione di un sale alcalino di un acido debole ha pH 11. Calcolare a quale concentrazione occorre portare la soluzione del sale perché il pH diminuisca di una unità.  
(R. cento volte più concentrata)
- 26.** Una soluzione di una base debole ha pH 9,5. Si vuole portare il pH a 9. Calcolare in quale rapporto stanno fra loro le concentrazioni iniziale e finale della base.  
(R.  $10^{-1}$ )
- 27.** Si miscela, di uno stesso acido debole, un litro di soluzione a pH 4,0 con un litro di una soluzione a pH 3,2. Calcolare il pH della soluzione risultante.  
(R. 3,3)
- 28.** Un volume di una soluzione di un acido debole monoprotico AH avente pH 3,5 viene miscelato con un volume doppio di una soluzione dello stesso acido avente pH 4,5. Calcolare il pH della soluzione risultante.  
(R. 3,7)
- 29.** Si hanno due soluzioni A' e A'' rispettivamente a pH 3,0 e pH 3,5 a) di un acido forte e b) di un acido debole. Calcolare nei due casi in quale rapporto ( $V_{A'}/V_{A''}$ ) bisogna miscelarle per ottenere una soluzione avente pH 3,1.  
(R. a) 0,5; b) 2)
- 30.** Un volume di una base debole monofunzionale B avente pH 10,5 viene miscelato un volume doppio di una soluzione della stessa base avente pH 9,5. Calcolare il pH della soluzione ottenuta.  
(R. 10,3)
- 31.** Si hanno due soluzioni B' e B'' rispettivamente a pH 11,0 e a pH 10,5 a) di una base forte e b) di una base debole. Calcolare nei due casi in quale rapporto in volume ( $V_{B'}/V_{B''}$ ) occorre miscelarle per ottenere una soluzione avente pOH 3,1.  
(R. a) 2,32; b) 1,44)
- 32.** Si vuol preparare una soluzione a pH 3,5 avendo a disposizione due soluzioni, una a pH 2,5 e una a pH 12. Indicare in quale rapporto vanno miscelate le due soluzioni, supponendo che entrambe siano costituite da elettroliti forti.  
(R. 3,62)

### Problemi sugli equilibri acido-base, idrolisi e soluzioni tampone

- 1.** Una soluzione di un acido debole monoprotico 0,050 M ha pH 3,0. Calcolare: a) la percentuale di dissociazione; b) la  $K_a$  dell'acido; c) il volume  $V_b$  di una soluzione di idrossido di sodio 0,050 M da aggiungere ad un volume  $V_a$  della prima soluzione per neutralizzarla ed in tale caso d) il pH della soluzione ottenuta.  
(R. a) 2% b)  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ; c)  $V_a = V_b$ ; d) 8,5)
- 2.** Una soluzione di una base monofunzionale 0,050 M ha pH 11. Calcolare: a) la percentuale di dissociazione; b) la  $K_b$  della base; c) il volume  $V_a$  di una soluzione di acido cloridrico 0,050 M da aggiungere ad un volume  $V_b$  della prima soluzione per neutralizzarla ed in tale caso d) il pH della soluzione ottenuta.  
(R. a) 2% b)  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ; c)  $V_a = V_b$ ; d) 5,5)
- 3.** Si titolano 150 mL di una soluzione di un acido debole monoprotico di  $K_a = 9,0 \cdot 10^{-5}$  con 15 mL di una soluzione di idrossido alcalino 0,10 M. Calcolare: a) il pH al punto di equivalenza e b) come varia il pH della soluzione iniziale di acido debole se a 100 mL di questa si aggiunge 1,0 mL di una soluzione di acido cloridrico 1,0 M.  
(R. a) 8,0; b) da 3,2 a 2,0)
- 4.** Si titolano 150 mL di una soluzione di una base debole monofunzionale di  $K_b = 9,0 \cdot 10^{-5}$  con 15 mL di acido cloridrico 0,10 M. Calco-



678	Stronzio 87,62	Ittrio 88,9058	Zirconio 91,224	Niobio 92,9064	Molibdeno 95,96	Tecnezio (98)	Ruthenio 101,07	Rodio 102,9055	Palladio 106,42	Argento 107,8682	Cadmio 112,411
5	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80

A. CASELLI • S. RIZZATO • F. TESSORE

# Stechiometria

dal testo di

M. Freni e A. Sacco



[www.edises.it](http://www.edises.it)



ISBN 978-88-7959-883-5



9 788879 598835

€ 29,00