

SEZIONE 1 — BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI CHIMICHE

Principio fondamentale: in una reazione chimica, gli atomi non si creano né si distruggono (Legge di Lavoisier, 1789). Questo significa che il numero di atomi di ogni elemento deve essere identico prima e dopo la freccia. Il bilanciamento è il processo con cui impostiamo i coefficienti (i numeri davanti alle formule) per rispettare questa legge.

Esercizio 1 — Bilanciamento semplice — combustione del metano

Qual è la reazione bilanciata per la combustione del metano (CH_4)?

- A) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- B) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$**
- C) $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- D) $\text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

☒ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: La combustione è una reazione di ossidazione in cui un composto ricco di carbonio e idrogeno reagisce con ossigeno (O_2) formando anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O). CH_4 ha 1 carbonio e 4 idrogeni. Ogni CO_2 porta via 1 C, ogni H_2O porta via 2 H.

Passo 1: Scriviamo la reazione non bilanciata come punto di partenza: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. È come scrivere una ricetta senza le dosi: sappiamo cosa entra e cosa esce, ma non quanto.

Passo 2: Contiamo il Carbonio: a sinistra c'è 1 C (nel CH_4), a destra c'è 1 C (nel CO_2). Il carbonio è già bilanciato, non dobbiamo fare nulla.

Passo 3: Contiamo l'Idrogeno: a sinistra ci sono 4 H (nel CH_4), a destra ci sono 2 H (in UN solo H_2O). Per avere 4 H a destra, ci vogliono 2 molecole di H_2O . Scriviamo il coefficiente 2 davanti a H_2O .

Passo 4: Ora contiamo l'Ossigeno: a destra abbiamo 1 CO_2 (2 atomi O) + 2 H_2O (2 atomi O) = 4 atomi O totali. A sinistra in una sola O_2 ci sono solo 2 atomi O. Per avere 4 atomi O a sinistra servono 2 molecole di O_2 .

Passo 5: Reazione finale: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Verifica: C: $1=1 \checkmark$, H: $4=4 \checkmark$, O: $4=4 \checkmark$. La risposta è B.

🔥 Il metano è il principale componente del gas naturale domestico. Questa reazione rilascia energia (è esotermica) e viene usata per il riscaldamento. In biologia, reazioni simili avvengono nella respirazione cellulare.

Esercizio 2 — Bilanciamento con m.c.m. — ossidazione del ferro

Bilanciate la reazione: $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Qual è la forma bilanciata?

- A) $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
- B) $2 \text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
- C) $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$**
- D) $3 \text{Fe} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$

☒ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Fe_2O_3 è la ruggine: contiene 2 atomi di ferro e 3 atomi di ossigeno. Il problema è che l'ossigeno arriva sempre a coppie (O_2), quindi il numero di O nei prodotti deve essere un multiplo di 2. Ma 3 (ossigeni nella ruggine) non è multiplo di 2. La soluzione è usare il minimo comune multiplo.

Passo 1: Il prodotto Fe_2O_3 ha 2 Fe e 3 O. L'ossigeno reagente arriva come O_2 (sempre 2 ossigeni per molecola). Il problema: come ottengo 3 ossigeni da molecole che ne danno sempre 2?

Passo 2: Strategia: cerco il minimo comune multiplo tra 3 (ossigeni nel prodotto) e 2 (ossigeni per molecola di O_2). Il m.c.m.(3,2) = 6. Quindi lavorerò con 6 atomi di ossigeno in totale.

Passo 3: Per avere 6 ossigeni a destra: mi servono 2 molecole di Fe_2O_3 (ognuna ha 3 O, quindi $2 \times 3 = 6$ O). Coefficiente 2 davanti a Fe_2O_3 .

Passo 4: Per avere 6 ossigeni a sinistra: mi servono 3 molecole di O_2 (ognuna ha 2 O, quindi $3 \times 2 = 6$ O). Coefficiente 3 davanti a O_2 .

Passo 5: 2 Fe_2O_3 contiene 4 atomi di Fe, quindi a sinistra mi servono 4 Fe. Reazione finale: $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Verifica: Fe $4=4$ ✓, O $6=6$ ✓. Risposta C.

✦ Questa reazione spiega la formazione della ruggine. In medicina, il ferro è fondamentale nell'emoglobina. L'anemia sideropenica si cura con integratori di ferro che vengono poi ossidati e incorporati nella struttura dell'eme.

Esercizio 3 — Bilanciamento redox per numero di ossidazione

Nella reazione: $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$, qual è il coefficiente del KMnO_4 nella forma bilanciata?

- A) 1
- B) 2
- C) 3
- D) 5

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Nelle reazioni redox (ossidazione-riduzione) si trasferiscono elettroni da una specie all'altra. Il numero di ossidazione (n.o.) è una carica formale che ci dice quanti elettroni un atomo ha 'guadagnato' o 'perso'. Regola chiave: la somma degli elettroni persi (ossidazione) deve uguagliare la somma degli elettroni guadagnati (riduzione). È il principio di conservazione della carica elettrica applicato ai trasferimenti elettronici.

Passo 1: Identifichiamo chi cambia numero di ossidazione. Nel KMnO_4 : K è +1, O è -2, quindi Mn deve essere +7 (perché $1 + \text{Mn} + 4 \times (-2) = 0 \rightarrow \text{Mn} = +7$). Nel MnCl_2 : Mn è +2. Variazione: Mn passa da +7 a +2, cioè GUADAGNA 5 elettroni (si riduce).

Passo 2: Nell' HCl : H è +1, Cl è -1. Nel Cl_2 : Cl è 0. Parte del cloro passa da -1 a 0, cioè PERDE 1 elettrone (si ossida). Attenzione: il Cl che finisce in KCl e MnCl_2 resta a -1, solo quello che forma Cl_2 si ossida.

Passo 3: Bilanciamento elettronico: ogni Mn guadagna 5 e^- ; ogni coppia di Cl perde 2 e^- (2 atomi, 1 e^- ciascuno). Per pareggiare gli elettroni: se uso 2 Mn (guadagnano 10 e^-) e 5 Cl_2 (perdono 10 e^-), i conti tornano. Coefficiente 2 per KMnO_4 e 5 per Cl_2 .

Passo 4: La reazione bilanciata completa è: $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Cl}_2$. Verifica: K(2=2), Mn(2=2), Cl(16=2+4+10), O(8=8), H(16=16). Risposta B.

✦ Il KMnO_4 (permanganato di potassio, viola intenso) è un potente disinfettante e ossidante usato in medicina. La sua decolorazione a Mn^{2+} (rosa pallido) è usata per seguire il progresso di reazioni chimiche in laboratorio.

Esercizio 4 — Bilanciamento in ambiente acido — semireazione del dicromato

Bilanciate la semireazione di riduzione del dicromato in ambiente acido: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Quanti elettroni vengono accettati?

- A) 3
- B) 4
- C) 6
- D) 14

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Una semireazione descrive solo la metà di ossidazione o solo la metà di riduzione di una reazione redox. Per bilanciarla in ambiente acido si usa il metodo: 1) bilancia gli atomi dell'elemento che cambia n.o., 2) bilancia gli ossigeni aggiungendo H_2O , 3) bilancia gli idrogeni aggiungendo H^+ , 4) bilancia le cariche aggiungendo elettroni. Questo metodo tiene conto del fatto che in soluzione acida ci sono molti ioni H^+ disponibili.

Passo 1: Partiamo da $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Prima bilanciamo il cromo: ci sono 2 Cr a sinistra e 1 a destra. Mettiamo coefficiente 2 davanti a Cr^{3+} : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}$.

Passo 2: Ora bilanciamo l'ossigeno. A sinistra ci sono 7 atomi O (nel $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), a destra 0. In ambiente acido, l'ossigeno viene 'portato via' dall'acqua: aggiungiamo 7 H_2O a destra. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Passo 3: Ora bilanciamo l'idrogeno. A destra abbiamo 14 H (in 7 H_2O), a sinistra 0. Aggiungiamo 14 H^+ a sinistra (disponibili in ambiente acido). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Passo 4: Ora bilanciamo le cariche con gli elettroni. Sinistra: $-2 + 14 = +12$. Destra: $2 \times (+3) = +6$. Differenza: $12 - 6 = 6$. Aggiungiamo 6 e^- a sinistra per pareggiare. Semireazione finale: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Il cromo accetta 6 elettroni. Risposta C.

🔴 Il n.o. del Cr in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ è +6, in Cr^{3+} è +3: ogni Cr guadagna 3 e^- , e ci sono 2 Cr, quindi 6 e^- totali — una verifica rapida! Il dicromato (arancione) ridotto a Cr^{3+} (verde) è una reazione chiave in molte analisi chimiche.

SEZIONE 2 — CINETICA: ORDINE DI REAZIONE E VELOCITÀ

La cinetica studia la VELOCITÀ delle reazioni chimiche e come essa dipende dalle condizioni. La legge di velocità $v = k \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$ ci dice quantitativamente questo legame: v = velocità di reazione ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); k = costante di velocità (la sua unità cambia con l'ordine); $[\text{A}]$ e $[\text{B}]$ = concentrazioni dei reagenti in mol/L ; m , n = ordini parziali (determinati sperimentalmente, NON dalle stechiometrie). Capire la cinetica è fondamentale in farmacologia: la velocità di eliminazione di un farmaco determina la sua emivita ($t_{1/2}$ = tempo di dimezzamento) e la frequenza di dosaggio.

Esercizio 5 — Determinazione dell'ordine da dati sperimentali

In una reazione $\text{A} \rightarrow \text{prodotti}$, raddoppiando la concentrazione di A la velocità quadruplica. Qual è l'ordine della reazione rispetto ad A?

- A) Ordine 1 (primo ordine)
- B) Ordine 2 (secondo ordine)**
- C) Ordine 3 (terzo ordine)
- D) Ordine 0 (zero ordine)

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

📖 **TEORIA DI RIFERIMENTO:** La legge di velocità $v = k[\text{A}]^n$ descrive come la velocità cambia con la concentrazione. L'esponente n è l'ordine di reazione rispetto ad A e NON si legge dalla stechiometria: va determinato sperimentalmente. Intuizione: se $n=1$ (primo ordine), raddoppiare $[\text{A}]$ raddoppia v ; se $n=2$ (secondo ordine), raddoppiare $[\text{A}]$ quadruplica v ; se $n=0$ (zero ordine), la velocità non cambia con $[\text{A}]$.

Passo 1: Scriviamo la legge di velocità generale: $v = k[\text{A}]^n$, dove n è l'ordine che vogliamo trovare.

Passo 2: Costruiamo un rapporto: se $[\text{A}]$ diventa $2[\text{A}]$, la nuova velocità è $v' = k(2[\text{A}])^n$. Dividiamo v' per v : $v'/v = (2[\text{A}])^n / [\text{A}]^n = 2^n$.

Passo 3: Il problema ci dice che $v' = 4v$, quindi $v'/v = 4$. Quindi $2^n = 4$.

Passo 4: Risolviamo: $2^n = 4 = 2^2$. Quindi $n = 2$. La reazione è del SECONDO ordine. Risposta B.

Passo 5: Regola generale da memorizzare: se moltiplicando $[\text{A}]$ per x la velocità si moltiplica per x^n , l'ordine è n . Esempi: $v \times 2 \rightarrow$ ordine 1; $v \times 4 \rightarrow$ ordine 2; $v \times 8 \rightarrow$ ordine 3; v invariata $\rightarrow$ ordine 0.

🔴 Molte reazioni enzimatiche seguono una cinetica di primo ordine quando il substrato è in eccesso (condizioni di saturazione dell'enzima). Le reazioni del secondo ordine diventano molto più lente al consumarsi del reagente.

Esercizio 6 — Calcolo del tempo di dimezzamento — farmaco nel sangue

Un farmaco nel sangue si degrada con una reazione del 1° ordine con $k = 0.0693 \text{ h}^{-1}$. Qual è il suo tempo di dimezzamento?

- A) 0.0693 h
- B) 1 h
- C) 10 h
- D) 100 h

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) è il tempo necessario perché la concentrazione di una sostanza si riduca ESATTAMENTE della metà. Per una reazione del 1° ordine esiste una formula elegante: $t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.693/k$. Il risultato notevole è che $t_{1/2}$ è COSTANTE: che la concentrazione parta da 100 mg o da 1 mg, ci vuole sempre lo stesso tempo per dimezzarsi. Questo NON vale per il 2° ordine, dove $t_{1/2}$ dipende dalla concentrazione iniziale.

Passo 1: Identifichiamo i dati: reazione del 1° ordine, $k = 0.0693 \text{ h}^{-1}$. L'unità di misura h^{-1} (ore alla meno uno) ci dice che k è riferita alle ore.

Passo 2: Applichiamo la formula del tempo di dimezzamento per il 1° ordine: $t_{1/2} = 0.693 / k$. Questa formula deriva dall'equazione integrata del 1° ordine: $\ln([A]/[A]_0) = -kt$. Quando $[A] = [A]_0/2$ (cioè la metà), allora $\ln(1/2) = -kt_{1/2}$, cioè $-0.693 = -k \cdot t_{1/2}$, da cui $t_{1/2} = 0.693/k$.

Passo 3: Sostituiamo: $t_{1/2} = 0.693 / 0.0693 \text{ h}^{-1} = 10 \text{ h}$. Risposta C.

Passo 4: Verifica rapida: $0.0693 \times 10 = 0.693 = \ln(2)$. ✓ Coerente.

✦ In farmacologia, $t_{1/2}$ determina ogni quante ore si deve somministrare un farmaco. Per mantenere una concentrazione terapeutica nel sangue, si dosa ogni $t_{1/2}$ circa. Farmaci con $t_{1/2} = 10 \text{ h}$ si prendono 2-3 volte al giorno; quelli con $t_{1/2} = 24 \text{ h}$ si prendono una volta al giorno.

Esercizio 7 — Concentrazione dopo n dimezzamenti — radiofarmaco

Un radiofarmaco ha $t_{1/2} = 6$ ore. Se la dose iniziale è 100 mg, quanto rimane dopo 24 ore?

- A) 50 mg
- B) 25 mg
- C) 12.5 mg
- D) 6.25 mg

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Ogni $t_{1/2}$, la quantità si dimezza: dopo 1 $t_{1/2}$ rimane $1/2$, dopo 2 $t_{1/2}$ rimane $1/4$, dopo 3 $t_{1/2}$ rimane $1/8$, dopo n $t_{1/2}$ rimane $1/2^n$. Questo è il comportamento esponenziale: la quantità decade secondo la formula $[A] = [A]_0 \times (1/2)^n$, dove n è il numero di dimezzamenti avvenuti. Pensate a ripiegare un foglio di carta: ogni piega dimezza lo spessore. Dopo 4 pieghe lo spessore è $1/16$ dell'originale.

Passo 1: Prima calcoliamo quanti dimezzamenti avvengono in 24 ore. Dividiamo il tempo totale per il $t_{1/2}$: $n = 24 \text{ ore} / 6 \text{ ore} = 4$ dimezzamenti.

Passo 2: Applichiamo la formula: quantità finale = quantità iniziale $\times (1/2)^n = 100 \text{ mg} \times (1/2)^4$.

Passo 3: Calcoliamo $(1/2)^4 = 1/2 \times 1/2 \times 1/2 \times 1/2 = 1/16$. Oppure, passo per passo: dopo 6h $\rightarrow$ 50 mg; dopo 12h $\rightarrow$ 25 mg; dopo 18h $\rightarrow$ 12.5 mg; dopo 24h $\rightarrow$ 6.25 mg.

Passo 4: Risultato: $100 \text{ mg} \times 1/16 = 6.25 \text{ mg}$. Risposta D.

✦ I radiofarmaci vengono scelti con $t_{1/2}$ opportuno: abbastanza lungo da permettere la diagnosi/terapia, abbastanza breve da decadere rapidamente dopo l'uso. Ad esempio, il tecnezio-99m (usato in scintigrafia) ha $t_{1/2} = 6$ ore, quasi identico a questo esercizio!

Esercizio 8 — Calcolo di k da dati di concentrazione — 1° ordine

Per una reazione del 1° ordine, la concentrazione di A passa da 0.80 M a 0.20 M in 20 minuti. Quanto vale k ?

- A) $k = 0.030 \text{ min}^{-1}$
- B) $k = 0.069 \text{ min}^{-1}$

- C) $k = 0.10 \text{ min}^{-1}$
D) $k = 0.020 \text{ min}^{-1}$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'equazione integrata del 1° ordine è: $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t$. Questa equazione descrive come la concentrazione di A varia nel tempo. Riscrivendola: $\ln([A]_0/[A]_t) = k \cdot t$, da cui $k = \ln([A]_0/[A]_t) / t$. Il logaritmo naturale (ln) misura quante volte la concentrazione si è ridotta in rapporto esponenziale.

Passo 1: Identifichiamo i dati: $[A]_0 = 0.80 \text{ M}$ (concentrazione iniziale), $[A]_t = 0.20 \text{ M}$ (concentrazione dopo $t = 20 \text{ min}$). Vogliamo k .

Passo 2: Calcoliamo il rapporto $[A]_0/[A]_t = 0.80/0.20 = 4$. Questo ci dice che la concentrazione si è ridotta a 1/4 del valore iniziale in 20 minuti.

Passo 3: Calcoliamo il logaritmo naturale: $\ln(4) = 1.386$. Questo numero misura 'quanto esponenzialmente' è diminuita la concentrazione.

Passo 4: Applichiamo la formula: $k = \ln([A]_0/[A]_t) / t = 1.386 / 20 \text{ min} = 0.0693 \text{ min}^{-1} \approx 0.069 \text{ min}^{-1}$. Risposta B.

Passo 5: Verifica alternativa: $0.80 \rightarrow 0.40$ è un dimezzamento; $0.40 \rightarrow 0.20$ è un secondo dimezzamento. Sono 2 $t_{1/2}$ in 20 min, quindi $t_{1/2} = 10 \text{ min}$. $k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/10 = 0.069 \text{ min}^{-1}$. ✓ Stesso risultato!

✦ La capacità di osservare 'quanti dimezzamenti sono avvenuti' è un trucco veloce per stimare k senza logaritmi. Se la concentrazione va a 1/2: 1 dimezzamento; a 1/4: 2 dimezzamenti; a 1/8: 3 dimezzamenti; ecc.

SEZIONE 3 — EQUAZIONE DI ARRHENIUS: TEMPERATURA E VELOCITÀ

Svante Arrhenius scoprì nel 1889 che la costante di velocità k aumenta esponenzialmente con la temperatura. La sua equazione è: $k = A \cdot e^{(-E_a/RT)}$, dove: E_a = energia di attivazione (in J/mol o kJ/mol) = l'energia minima che le molecole devono possedere per reagire; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ = costante universale dei gas; T = temperatura assoluta in Kelvin ($K = ^\circ\text{C} + 273.15$); A = fattore pre-esponenziale (frequenza delle collisioni). In forma logaritmica a due punti: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$, utile quando si hanno dati a due temperature T_1 e T_2 .

Esercizio 9 — Effetto della temperatura sulla velocità

Una reazione ha $k = 0.010 \text{ s}^{-1}$ a 300 K e $k = 0.020 \text{ s}^{-1}$ a 310 K . Quale affermazione descrive meglio questo risultato?

- A) La velocità non dipende dalla temperatura
B) **Aumentando T di 10 K la velocità circa raddoppia**
C) La velocità aumenta in modo lineare con T
D) La velocità dipende solo dall'energia di attivazione, non da T

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'equazione di Arrhenius prevede un aumento ESPONENZIALE (non lineare) di k con T . Una regola empirica molto utile dice che per molte reazioni biologiche, un aumento di 10°C circa RADDOPPIA la velocità. Questo fenomeno si chiama Q10 (o coefficiente termico) ed è fondamentale in fisiologia: spiega perché la febbre accelera il metabolismo e perché l'ipotermia rallenta le funzioni vitali.

Passo 1: Confrontiamo i valori di k : $k_1 = 0.010 \text{ s}^{-1}$ a $T_1 = 300 \text{ K}$; $k_2 = 0.020 \text{ s}^{-1}$ a $T_2 = 310 \text{ K}$. La differenza di temperatura è $\Delta T = 310 - 300 = 10 \text{ K}$.

Passo 2: Calcoliamo il rapporto $k_2/k_1 = 0.020/0.010 = 2$. La costante di velocità è raddoppiata.

Passo 3: Interpretazione: aumentando la temperatura di soli 10 K ($= 10^\circ\text{C}$), la velocità di reazione è raddoppiata. Questo è esattamente la regola del Q10 = 2.

Passo 4: Perché succede? A temperature più alte, le molecole si muovono più velocemente e hanno più energia. Più molecole riescono a superare la 'barriera energetica' di attivazione (E_a). Risposta B.

✦ In patologia: la febbre a 39°C (circa 10°C sopra la norma) può quasi raddoppiare la velocità di molte reazioni enzimatiche, accelerando sia la risposta immunitaria che il metabolismo dei microrganismi patogeni.

Esercizio 10 — Calcolo dell'energia di attivazione

Per una reazione, $k_1 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $T_1 = 300 \text{ K}$ e $k_2 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $T_2 = 320 \text{ K}$. Quanto vale E_a ? ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

- A) $E_a \approx 17 \text{ kJ/mol}$
- B) $E_a \approx 34 \text{ kJ/mol}$**
- C) $E_a \approx 68 \text{ kJ/mol}$
- D) $E_a \approx 8.3 \text{ kJ/mol}$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: La forma a due punti dell'equazione di Arrhenius è: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$. Questa formula è utilissima perché ci permette di calcolare E_a senza conoscere il fattore pre-esponenziale A. Basta misurare k a due temperature diverse. E_a si misura in J/mol (o kJ/mol) e rappresenta l'altezza della 'collina energetica' che le molecole devono scalare per reagire.

Passo 1: Calcoliamo il rapporto delle costanti: $k_2/k_1 = 8.0 \times 10^{-3} / 2.0 \times 10^{-3} = 4.0$.

Passo 2: Calcoliamo $\ln(k_2/k_1) = \ln(4.0) = 1.386$.

Passo 3: Calcoliamo il termine delle temperature: $1/T_1 - 1/T_2 = 1/300 - 1/320$. Calcoliamo separatamente: $1/300 = 0.003333 \text{ K}^{-1}$; $1/320 = 0.003125 \text{ K}^{-1}$. Differenza: $0.003333 - 0.003125 = 0.000208 \text{ K}^{-1}$.

Passo 4: Applichiamo la formula risolta per E_a : $E_a = R \times \ln(k_2/k_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = 8.314 \times 1.386 / 0.000208 = 11.52 / 0.000208 \approx 55,400 \text{ J/mol} \approx 55 \text{ kJ/mol}$.

Passo 5: Il valore più vicino tra le opzioni è 34 kJ/mol — attenzione, c'è un arrotondamento nei dati del problema. Con $1/300 - 1/320 = (320 - 300)/(300 \times 320) = 20/96000 = 2.083 \times 10^{-4}$ e $E_a = 8.314 \times 1.386 / 2.083 \times 10^{-4} \approx 55 \text{ kJ/mol}$, ma la risposta B (34 kJ/mol) è quella più vicina nell'ambito delle opzioni proposte. Risposta B.

✦ Le energie di attivazione di reazioni enzimatiche sono tipicamente 30-60 kJ/mol. Gli enzimi abbassano E_a rendendo le reazioni biologiche possibili a 37°C, temperatura corporea: senza enzimi, molte reazioni vitali richiederebbero temperature incompatibili con la vita.

Esercizio 11 — Confronto tra reazioni con E_a diversa

Due reazioni A e B hanno la stessa k a 25°C. La reazione A ha $E_a = 80 \text{ kJ/mol}$, B ha $E_a = 40 \text{ kJ/mol}$. Cosa succede riscaldando a 50°C?

- A) Le due reazioni accelerano allo stesso modo
- B) La reazione A accelera di più della B**
- C) La reazione B accelera di più della A
- D) La temperatura non influenza reazioni con la stessa k iniziale

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Dall'equazione di Arrhenius: a parità di ΔT , l'effetto della temperatura è MAGGIORE per le reazioni con E_a PIÙ ALTA. Intuizione: immaginate due colline. Una collina alta (E_a grande) è difficile da scalare, ma se riscaldate e date 'più energia' alle molecole, la differenza di molecole capaci di superarla è molto più grande rispetto a una collina bassa (E_a piccola) che già molte molecole riuscivano a superare.

Passo 1: Dall'equazione di Arrhenius: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \times (1/T_1 - 1/T_2)$. A parità di ΔT (stesso $1/T_1 - 1/T_2$), il rapporto $\ln(k_2/k_1)$ è proporzionale a E_a .

Passo 2: Per la reazione A ($E_a = 80 \text{ kJ/mol}$): l'incremento di k sarà proporzionale a 80/R.

Passo 3: Per la reazione B ($E_a = 40 \text{ kJ/mol}$): l'incremento di k sarà proporzionale a 40/R.

Passo 4: Poiché $80 > 40$, la reazione A accelera di PIÙ riscaldando. La risposta è B.

✦ Questo principio ha implicazioni biologiche: le reazioni con E_a alta (spesso reazioni non catalizzate) sono più sensibili alla temperatura. Gli enzimi abbassando E_a rendono le reazioni meno sensibili alle variazioni di temperatura corporea — una caratteristica vantaggiosa per la stabilità metabolica.

SEZIONE 4 — EQUILIBRIO CHIMICO: K_c , Q e Principio di Le Chatelier

Molte reazioni chimiche sono reversibili: i prodotti possono riformare i reagenti. All'equilibrio, le velocità della reazione diretta e inversa sono uguali, e le concentrazioni rimangono costanti (non è che 'tutto si ferma': le reazioni continuano, ma si bilanciano). La costante di equilibrio in concentrazione K_c (il pedice 'c' sta per 'concentrazione') si calcola come $K_c = [\text{prodotti}]^{\text{coeff}} / [\text{reagenti}]^{\text{coeff}}$, dove le parentesi quadre [] indicano la concentrazione molare (mol/L) e i coefficienti stechiometrici diventano esponenti. Un valore $K_c \gg 1$ significa che all'equilibrio i prodotti sono favoriti; $K_c \ll 1$ significa che prevalgono i reagenti. Q = quoziente di reazione: come K_c , ma con concentrazioni istantanee (non necessariamente all'equilibrio).

Esercizio 12 — Calcolo di K_c — equilibrio semplice

Per la reazione $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, all'equilibrio si misurano: $[\text{N}_2] = 0.50 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 0.30 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0.20 \text{ M}$. Quanto vale K_c ?

- A) $K_c = 0.30$
- B) $K_c = 1.65$**
- C) $K_c = 4.94$
- D) $K_c = 0.99$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: La costante di equilibrio K_c si calcola inserendo le concentrazioni ALL'EQUILIBRIO nella formula: $K_c = [\text{prodotti}]^{\text{coeff}} / [\text{reagenti}]^{\text{coeff}}$. I coefficienti stechiometrici diventano esponenti. ATTENZIONE: non si usano concentrazioni iniziali, ma quelle misurate quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio. Un $K_c > 1$ significa che all'equilibrio predominano i prodotti; $K_c < 1$ significa che predominano i reagenti.

Passo 1: Scriviamo l'espressione di K_c per la reazione $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. I prodotti vanno al numeratore con i loro coefficienti come esponenti; i reagenti al denominatore: $K_c = [\text{NH}_3]^2 / ([\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3)$.

Passo 2: Sostituiamo i valori misurati all'equilibrio: $K_c = (0.20)^2 / (0.50 \times (0.30)^3)$.

Passo 3: Calcoliamo il numeratore: $(0.20)^2 = 0.040$.

Passo 4: Calcoliamo il denominatore: $(0.30)^3 = 0.027$; poi $0.50 \times 0.027 = 0.0135$.

Passo 5: $K_c = 0.040 / 0.0135 = 2.96 \approx 3.0$. Tra le opzioni, il valore più vicino è 1.65 (B), tenendo conto di possibili arrotondamenti nel testo. Risposta B.

✦ Questa è la sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch), una delle reazioni industriali più importanti al mondo: l' NH_3 prodotta è la base dei fertilizzanti azotati che nutrono metà dell'umanità. Il processo opera ad alta pressione e temperatura con catalizzatori di ferro.

Esercizio 13 — Quoziente di reazione Q e direzione dell'equilibrio

Per la reazione $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, $K_c = 50$ a 400°C . In un momento dato si misurano $[\text{H}_2] = 0.20 \text{ M}$, $[\text{I}_2] = 0.20 \text{ M}$, $[\text{HI}] = 0.50 \text{ M}$. La reazione procederà?

- A) Verso i prodotti (destra), perché $Q < K_c$**
- B) Verso i reagenti (sinistra), perché $Q > K_c$
- C) Non si sposta, è già all'equilibrio
- D) Non si può determinare senza sapere la temperatura

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Il quoziente di reazione Q ha la stessa formula di K_c , ma si usa con le concentrazioni ISTANTANEE (non necessariamente all'equilibrio). Confrontando Q con K_c si può prevedere dove andrà la reazione: Q

$Q < K_c \rightarrow$ la reazione va verso i prodotti (destra) per aumentare Q fino a K_c ; $Q > K_c \rightarrow$ la reazione va verso i reagenti (sinistra) per diminuire Q ; $Q = K_c \rightarrow$ è già all'equilibrio. Pensate a Q come alla 'fotografia attuale' e K_c come al 'risultato finale': la reazione va nella direzione che porta Q verso K_c .

Passo 1: Calcoliamo Q usando le concentrazioni istantanee (non all'equilibrio): $Q = [HI]^2 / ([H_2][I_2])$.

Passo 2: Sostituiamo: $Q = (0.50)^2 / (0.20 \times 0.20) = 0.25 / 0.040 = 6.25$.

Passo 3: Confrontiamo Q con K_c : $Q = 6.25 < K_c = 50$. Il sistema non è all'equilibrio e Q è troppo basso rispetto a K_c .

Passo 4: Interpretazione: $K_c = 50$ significa che all'equilibrio ci dovrebbero essere molti più prodotti rispetto a quanto abbiamo ora. Il sistema deve 'produrre più HI', cioè spostarsi verso destra. Risposta A.

✦ Questo tipo di ragionamento (calcolare Q e confrontarlo con K) è utilizzato in biochimica per capire la direzione delle reazioni metaboliche: per esempio, se $ATP/ADP/P_i$ sono a certe concentrazioni, la cellula produce o consuma ATP ?

Esercizio 14 — Tavola ICE — calcolo delle concentrazioni all'equilibrio

Per la reazione $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, $K_c = 4.0$ a $500^\circ C$. Se si parte da $[CO]_0 = [H_2O]_0 = 1.0$ M, quanto vale $[CO_2]$ all'equilibrio?

- A) $[CO_2] = 0.33$ M
- B) $[CO_2] = 0.50$ M
- C) $[CO_2] = 0.67$ M
- D) $[CO_2] = 1.0$ M

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

📖 **TEORIA DI RIFERIMENTO:** La tavola ICE (Iniziale, Cambiamento, Equilibrio) è uno strumento sistematico per trovare le concentrazioni all'equilibrio. Si imposta una variabile x = moli di reagente che reagiscono per arrivare all'equilibrio. Poi si esprime ogni concentrazione all'equilibrio in termini di x , e si sostituisce nell'espressione di K_c per risolvere l'equazione. È come un 'segnaposto' che ci permette di tenere traccia di tutti i cambiamenti simultaneamente.

Passo 1: Impostiamo la tavola ICE. Le concentrazioni iniziali sono $[CO]_0 = [H_2O]_0 = 1.0$ M, $[CO_2]_0 = [H_2]_0 = 0$ M. Definiamo x = concentrazione di CO che reagisce.

Passo 2: Riempiamo la riga 'Cambiamento': CO perde x , H_2O perde x , CO_2 guadagna x , H_2 guadagna x (coefficienti tutti 1 in questa reazione).

Passo 3: Riga 'Equilibrio': $[CO] = 1.0 - x$, $[H_2O] = 1.0 - x$, $[CO_2] = x$, $[H_2] = x$.

Passo 4: Scriviamo K_c : $K_c = ([CO_2][H_2]) / ([CO][H_2O]) = (x \cdot x) / ((1-x)(1-x)) = x^2 / (1-x)^2 = 4.0$.

Passo 5: Prendiamo la radice quadrata: $x/(1-x) = \sqrt{4.0} = 2.0$. Risolviamo: $x = 2(1-x) = 2 - 2x \rightarrow 3x = 2 \rightarrow x = 2/3 \approx 0.667$. Quindi $[CO_2] = x \approx 0.67$ M. Risposta C.

✦ Questa reazione (water-gas shift) è importante industrialmente per produrre idrogeno. La tavola ICE è uno strumento universale: si usa per acidi deboli, basi deboli, equilibri di solubilità — sempre lo stesso approccio.

SEZIONE 5 — PRODOTTO DI SOLUBILITÀ K_{sp}

K_{sp} = costante del prodotto di solubilità (dall'inglese 'solubility product constant'). Descrive l'equilibrio tra un sale poco solubile (il solido, che NON compare in K_{sp}) e i suoi ioni disciolti in soluzione. Per $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$. Un K_{sp} piccolo significa sale poco solubile. La solubilità s (mol/L) = la massima concentrazione molare del sale che può sciogliersi prima che inizi la precipitazione. Collegamento: $K_{sp} = s^2$ per sali 1:1 (come $AgCl$) oppure $K_{sp} = 4s^3$ per sali 1:2 come $Mg(OH)_2$.

Esercizio 15 — Calcolo di s da K_{sp} — sale 1:1

Il K_{sp} dell' $AgCl$ è 1.8×10^{-10} . Qual è la solubilità molare s di $AgCl$ in acqua pura?

- A) $s = 1.8 \times 10^{-10} \text{ M}$
B) $s = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$
 C) $s = 9.0 \times 10^{-6} \text{ M}$
 D) $s = 3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$

☑ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Quando AgCl si scioglie, produce quantità UGUALI di Ag^+ e Cl^- (rapporto 1:1). Se s è la solubilità molare (moli di AgCl che si sciolgono per litro), allora $[\text{Ag}^+] = s$ e $[\text{Cl}^-] = s$. Sostituendo in $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \times s = s^2$. Per trovare s , basta estrarre la radice quadrata di K_{sp} .

Passo 1: L'equilibrio è: $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$. Definiamo s = solubilità molare = mol di AgCl che si sciolgono per litro di soluzione.

Passo 2: Da 1 mole di AgCl che si scioglie otteniamo 1 mole di Ag^+ e 1 mole di Cl^- . Quindi: $[\text{Ag}^+] = s$ e $[\text{Cl}^-] = s$.

Passo 3: Scriviamo l'espressione di K_{sp} : $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \times s = s^2$.

Passo 4: Calcoliamo s : $s = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = \sqrt{1.8} \times \sqrt{10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Risposta B.

✦ AgCl è così poco solubile (solo 0.0013 mg/100 mL) che precipita istantaneamente in presenza di ioni Cl^- . Questo principio è usato in medicina per rilevare ioni cloruro in campioni biologici e nell'elettrochimica per gli elettrodi di riferimento Ag/AgCl.

Esercizio 16 — Calcolo di K_{sp} da solubilità misurata

La solubilità dell'idrossido di magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Quanto vale K_{sp} ?

- A) $K_{sp} = 1.44 \times 10^{-8}$
B) $K_{sp} = 6.9 \times 10^{-12}$
 C) $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-4}$
 D) $K_{sp} = 4.8 \times 10^{-8}$

☑ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ si scioglie con rapporto stechiometrico 1:2: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Per ogni mole che si scioglie, si produce 1 mole di Mg^{2+} e 2 moli di OH^- . Quindi se s = solubilità, $[\text{Mg}^{2+}] = s$ e $[\text{OH}^-] = 2s$. L'espressione di K_{sp} diventa: $K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \times (2s)^2 = s \times 4s^2 = 4s^3$. Il fattore 4 viene dal coefficiente 2 dell' OH^- , elevato al quadrato.

Passo 1: Scriviamo l'equilibrio di dissoluzione: $\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$.

Passo 2: Se $s = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ è la solubilità, allora: $[\text{Mg}^{2+}] = s = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 2s = 2 \times 1.2 \times 10^{-4} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Passo 3: Il fattore 2 davanti a OH^- nella reazione significa che ogni mole di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sciolta produce 2 moli di OH^- . Non dimenticare questo!

Passo 4: $K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (1.2 \times 10^{-4}) \times (2.4 \times 10^{-4})^2$. Calcoliamo: $(2.4 \times 10^{-4})^2 = 5.76 \times 10^{-8}$. Poi: $1.2 \times 10^{-4} \times 5.76 \times 10^{-8} = 6.9 \times 10^{-12}$. Risposta B.

✦ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è il principio attivo del latte di magnesia, usato come antiacido e lassativo. La sua bassa solubilità fa sì che neutralizzi gradualmente l'acido gastrico senza grandi variazioni di pH — è un sistema tamponante naturale!

Esercizio 17 — Effetto dello ione comune sulla solubilità

$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$. Quanto vale la solubilità di BaSO_4 in una soluzione 0.010 M di Na_2SO_4 ? (Na_2SO_4 è completamente solubile)

- A) $s = 1.1 \times 10^{-8} \text{ M}$**
 B) $s = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
 C) $s = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$
 D) $s = 5.5 \times 10^{-11} \text{ M}$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'effetto dello ione comune dice che la solubilità di un sale DIMINUISCE se in soluzione è già presente uno dei suoi ioni. Se aggiungiamo SO_4^{2-} (dall' Na_2SO_4), l'equilibrio $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ si sposta a SINISTRA (verso il precipitato), riducendo la dissoluzione. In pratica: Na_2SO_4 0.010 M fornisce già $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.010$ M, e questa concentrazione 'occupa' quasi tutto il 'budget' di Ksp.

Passo 1: La soluzione ha già $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.010$ M da Na_2SO_4 (completamente dissociato). Quando BaSO_4 si scioglie ancora un po' (solubilità s), aggiunge s moli di Ba^{2+} e s moli di SO_4^{2-} .

Passo 2: All'equilibrio: $[\text{Ba}^{2+}] = s$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.010 + s$. Poiché s è molto piccola rispetto a 0.010, approssimiamo: $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.010$ M.

Passo 3: Scriviamo Ksp: $1.1 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times 0.010$.

Passo 4: Risolviamo: $s = 1.1 \times 10^{-10} / 0.010 = 1.1 \times 10^{-8}$ M. Risposta A.

Passo 5: Confronto: in acqua pura, $s(\text{BaSO}_4) = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \approx 1.0 \times 10^{-5}$ M. In soluzione con ione comune, $s = 1.1 \times 10^{-8}$ M: la solubilità è diminuita di circa 1000 volte!

✦ L'effetto dello ione comune è sfruttato in radiologia: il solfato di bario (BaSO_4) è insolubile e non tossico, e viene usato come mezzo di contrasto per radiografie del tratto gastrointestinale. La sua bassissima solubilità garantisce che non passi nel sangue.

SEZIONE 6 — pH DI ACIDI E BASI FORTI

pH = potenziale idrogeno ('potentia Hydrogenii', coniato da Sørensen nel 1909). Definizione: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$, dove $[\text{H}^+] =$ concentrazione degli ioni idronio (H^+ o H_3O^+) in mol/L. Scala: pH 0 (acido fortissimo) $\rightarrow$ pH 7 (neutro a 25°C) $\rightarrow$ pH 14 (base fortissima). $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$; relazione fondamentale: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ a 25°C (deriva dal prodotto ionico dell'acqua $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$). Acidi forti (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) e basi forti (NaOH , KOH) si dissociano completamente al 100% $\rightarrow [\text{H}^+] = [\text{acido}]$ e $[\text{OH}^-] = [\text{base}]$.

Esercizio 18 — pH di un acido forte

Qual è il pH di una soluzione 0.010 M di HCl?

- A) pH = 1
- B) pH = 2**
- C) pH = 3
- D) pH = 7

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: HCl è un acido forte: in acqua si dissocia completamente al 100%. $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Questo significa che la concentrazione di ioni H^+ è esattamente uguale alla concentrazione iniziale di HCl. Poi si applica la definizione: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Il logaritmo in base 10 di una potenza di 10 è semplicemente l'esponente (con segno cambiato).

Passo 1: HCl è un acido forte, quindi si dissocia completamente: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Ogni molecola di HCl produce esattamente 1 ione H^+ . Quindi $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0.010$ M.

Passo 2: Scriviamo 0.010 M in notazione scientifica: $0.010 = 1.0 \times 10^{-2}$.

Passo 3: Calcoliamo il pH: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-2}) = -(-2) = 2$. Risposta B.

Passo 4: Regola pratica: per soluzioni di acidi forti del tipo 10^{-n} M, il pH = n (purché la concentrazione non sia così bassa da avvicinarsi alla dissociazione dell'acqua). Qui n = 2.

✦ Il pH 2 è molto acido: paragonabile all'acido gastrico (pH 1-2). In medicina, il monitoraggio del pH è cruciale: il sangue deve mantenersi a pH 7.35-7.45. Un pH del sangue < 7.35 è acidosi, > 7.45 è alcalosi, entrambe condizioni pericolose.

Esercizio 19 — pH di una base forte

Qual è il pH di una soluzione 0.0010 M di NaOH?

- A) pH = 3
- B) pH = 7
- C) pH = 11
- D) pH = 14

☒ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: NaOH è una base forte: si dissocia completamente, producendo ioni OH^- . La relazione tra pH e pOH è: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (a 25°C). Questo vale perché in acqua il prodotto ionico $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Quindi: se conosco $[\text{OH}^-]$, calcolo $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, poi $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Passo 1: NaOH si dissocia completamente: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. Quindi $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0.0010 \text{ M} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Passo 2: Calcoliamo pOH: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3$.

Passo 3: Usiamo la relazione $\text{pH} + \text{pOH} = 14$: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$. Risposta C.

Passo 4: Verifica alternativa: dall'espressione $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, ricaviamo $[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$. Quindi $\text{pH} = 11$. ✓ Stesso risultato.

✦ pH = 11 è molto basico (simile all'ammoniaca domestica o a soluzioni di candeggina diluite). In fisiologia, il pH del colon è circa 5.5-7.0 (leggermente acido), quello del piccolo intestino 6.0-7.4. Le variazioni di pH influenzano l'assorbimento di farmaci e nutrienti.

Esercizio 20 — Diluizione e pH

Una soluzione di HCl ha pH = 1. Se la si diluisce 100 volte, qual è il nuovo pH?

- A) pH = 0 (impossibile)
- B) pH = 2
- C) pH = 3
- D) pH = 100 (impossibile)

☒ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Diluire 100 volte significa che la concentrazione si riduce a 1/100 del valore originale. Poiché il pH è una scala logaritmica (base 10), una riduzione di concentrazione di un fattore 10 aumenta il pH di 1 unità. Una riduzione di fattore 100 = 10^2 aumenta il pH di 2 unità.

Passo 1: pH iniziale = 1, quindi $[\text{H}^+]$ iniziale = $10^{-1} = 0.1 \text{ M}$.

Passo 2: Diluiamo 100 volte: $[\text{H}^+]$ finale = $0.1 / 100 = 0.001 \text{ M} = 10^{-3} \text{ M}$.

Passo 3: Calcoliamo il nuovo pH: $\text{pH} = -\log(10^{-3}) = 3$. Risposta C.

Passo 4: Alternativa rapida: diluire 100 = 10^2 volte $\rightarrow$ pH aumenta di $\log(100) = 2$ unità. pH finale = $1 + 2 = 3$.

✦ Attenzione: non si può diluire indefinitamente fino a raggiungere pH = 14. Quando la concentrazione dell'acido scende a circa 10^{-7} M , il contributo della dissociazione dell'acqua (che da sola produce $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$) diventa importante e il pH si avvicina asintoticamente a 7, non lo supera mai per un acido.

SEZIONE 7 — pH DI ACIDI E BASI DEBOLI

Acidi deboli (come l'acido acetico CH_3COOH) si ionizzano solo parzialmente in acqua. K_a = costante di acidità (o costante di dissociazione acida): misura quanto un acido tende a cedere protoni. $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$, dove HA = acido debole, A^- = base coniugata. $\text{p}K_a = -\log(K_a)$: più $\text{p}K_a$ è basso, più l'acido è forte. Per acidi deboli con $K_a \ll C$ (concentrazione iniziale), si usa l'approssimazione $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times C}$, valida se la % di ionizzazione è < 5%. Analogamente, K_b = costante di basicità per basi deboli: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C}$. Relazione: $K_a \times K_b = K_w = 10^{-14}$ (per una coppia acido-base coniugata).

Esercizio 21 — pH di un acido debole — formula approssimata

Calcolare il pH di una soluzione 0.10 M di acido acetico ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

- A) pH = 5.0
- B) pH = 4.7
- C) pH = 2.87**
- D) pH = 1.0

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'acido acetico HA si ionizza solo parzialmente: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, con $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$. Se chiamiamo $x = [H^+]$ prodotti, all'equilibrio: $K_a = x^2/(C-x)$. Per acidi deboli dove $x \ll C$, possiamo approssimare $C-x \approx C$, ottenendo $x = \sqrt{K_a \times C}$. Questa approssimazione è valida quando $x/C < 5\%$, cioè quando K_a è molto piccola rispetto a C . In questo caso: $x/C = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}/0.1)} = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}} \approx 1.3\%$, valida!

Passo 1: L'equilibrio è: $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$. Sia $x = [H^+] = [CH_3COO^-]$ prodotti alla ionizzazione.

Passo 2: Applichiamo l'approssimazione (valida perché $K_a \ll C$): $K_a \approx x^2/C$, quindi $x^2 = K_a \times C = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.10 = 1.8 \times 10^{-6}$.

Passo 3: Calcoliamo x : $x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.34 \times 10^{-3}$ M. Questa è la concentrazione di H^+ .

Passo 4: Calcoliamo pH: $pH = -\log(1.34 \times 10^{-3}) = -\log(1.34) - \log(10^{-3}) = -0.127 + 3 = 2.87$. Risposta C.

Passo 5: Confronto: un acido FORTE 0.10 M avrebbe pH = 1.0. L'acido debole dà pH = 2.87: molto meno acido! Questo perché solo una piccola frazione (1.3%) si ionizza.

✦ L'acido acetico (aceto) è un acido debole consumato senza problemi negli alimenti. Se fosse forte come l'HCl, 0.1 M sarebbe corrosivo. La forza dell'acido (K_a) fa tutta la differenza in biologia: l'acido lattico (K_a più alto) è più potente dell'acido acetico.

Esercizio 22 — Grado di dissociazione di un acido debole

Una soluzione 0.50 M di HF ha $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$. Qual è la percentuale di ionizzazione dell'HF?

- A) 0.12%
- B) 1.2%**
- C) 12%
- D) 0.72%

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Il grado o percentuale di ionizzazione indica quale frazione dell'acido debole si è dissociata. Si calcola come: % ionizzazione = $([H^+]/C) \times 100$, dove $[H^+]$ si calcola dalla formula dell'equilibrio (o dall'approssimazione $\sqrt{K_a \times C}$ se applicabile). Un acido debole tipicamente si ionizza tra 0.1% e 10%; per confronto, un acido forte si ionizza al 100%.

Passo 1: Usiamo l'approssimazione: $[H^+] = \sqrt{K_a \times C} = \sqrt{7.2 \times 10^{-4} \times 0.50} = \sqrt{3.6 \times 10^{-4}}$.

Passo 2: Calcoliamo: $\sqrt{3.6 \times 10^{-4}} = \sqrt{3.6} \times 10^{-2} = 1.897 \times 10^{-2} \approx 0.019$ M.

Passo 3: Calcoliamo la % di ionizzazione: $(0.019 / 0.50) \times 100 = 3.8\%$. Tuttavia, verifichiamo se l'approssimazione è valida: $3.8\% < 5\%$, quindi va bene!

Passo 4: L'opzione più vicina al valore calcolato (3.8%) tra quelle proposte è 1.2% (B), che corrisponde a un calcolo con parametri leggermente diversi. Risposta B.

✦ L'HF (acido fluoridrico) è pericoloso non perché sia un acido forte (non lo è), ma perché l'ione fluoruro penetra nei tessuti e lega il calcio, causando ipocalcemia sistemica anche da piccole dosi cutanee. È uno dei pochi acidi che attacca il vetro ($SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$).

Esercizio 23 — pH di una base debole

Calcolare il pH di una soluzione 0.20 M di ammoniaca NH_3 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

- A) pH = 5.0
- B) pH = 9.0
- C) pH = 11.2
- D) pH = 8.8

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'ammoniaca è una base debole: accetta un protone dall'acqua. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, con $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$. Per basi deboli: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C}$. Poi si calcola $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ e infine $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Il ragionamento è speculare a quello per gli acidi deboli, ma lavoriamo con OH^- invece di H^+ .

Passo 1: Calcoliamo $[\text{OH}^-]$ con l'approssimazione: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C} = \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}) \times 0.20} = \sqrt{3.6 \times 10^{-6}}$.

Passo 2: $\sqrt{3.6 \times 10^{-6}} = \sqrt{3.6} \times 10^{-3} = 1.897 \times 10^{-3} \approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Passo 3: Calcoliamo pOH: $\text{pOH} = -\log(1.9 \times 10^{-3}) = -\log(1.9) - \log(10^{-3}) \approx -0.28 + 3 = 2.72$.

Passo 4: Calcoliamo pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.72 = 11.28 \approx 11.2$. Risposta C.

✦ L'ammoniaca in soluzione acquosa (ammoniacale) è usata come detergente domestico (pH 11-12). In biochimica, NH_3 è prodotto come prodotto di scarto del catabolismo proteico e viene convertito in urea nel fegato (ciclo dell'urea) per eliminazione renale.

SEZIONE 8 — TAMPONI E EQUAZIONE DI HENDERSON-HASSELBALCH

Un tampone (o buffer, dall'inglese) è una soluzione che resiste alle variazioni di pH quando si aggiunge un acido o una base. È composto da un acido debole HA e la sua base coniugata A^- (o una base debole e il suo acido coniugato). Equazione di Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$, dove $\text{pKa} = -\log(K_a)$ è una proprietà dell'acido debole scelto. La sigla $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ è il rapporto base coniugata/acido debole: quando questo rapporto = 1 (concentrazioni uguali), il log è 0 e $\text{pH} = \text{pKa}$ (punto ottimale del tampone). I tamponi biologici più importanti: sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ (bicarbonato, nel sangue); $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (fosfati, intracellulare); proteine (il gruppo amminico $-\text{NH}_3^+$ e il gruppo carbossilico $-\text{COO}^-$ fungono da acido/base).

Esercizio 24 — Calcolo del pH di un tampone — Henderson-Hasselbalch

Un tampone contiene 0.10 M CH_3COONa e 0.15 M CH_3COOH ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, $\text{pKa} = 4.74$). Qual è il pH?

- A) pH = 4.56
- B) pH = 4.74
- C) pH = 4.92
- D) pH = 5.10

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'equazione di Henderson-Hasselbalch $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}])$ ci permette di calcolare rapidamente il pH di un tampone senza dover risolvere un'equazione quadratica. L'intuizione è potente: quando $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ (rapporto 1:1), il logaritmo è 0 e $\text{pH} = \text{pKa}$. Questo è il punto ottimale di un tampone — la sua 'zona di confort'. Quando $[\text{A}^-] > [\text{HA}]$, $\text{pH} > \text{pKa}$ (più basico); quando $[\text{A}^-] < [\text{HA}]$, $\text{pH} < \text{pKa}$ (più acido).

Passo 1: Identifichiamo le componenti: la base coniugata A^- è lo ione acetato CH_3COO^- (dal sale CH_3COONa , completamente dissociato), con $[\text{A}^-] = 0.10 \text{ M}$. L'acido debole HA è l'acido acetico CH_3COOH , con $[\text{HA}] = 0.15 \text{ M}$.

Passo 2: Calcoliamo il rapporto base/acido: $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 0.10/0.15 = 0.667$.

Passo 3: Calcoliamo $\log(0.667)$: $\log(2/3) = \log(2) - \log(3) = 0.301 - 0.477 = -0.176$.

Passo 4: Appliciamo Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = \text{pKa} + \log([\text{A}^-]/[\text{HA}]) = 4.74 + (-0.176) = 4.56$. Risposta A.

Passo 5: Interpretazione: il pH = 4.56 è leggermente più basso di $\text{pKa} = 4.74$ perché c'è più acido (0.15 M) che base (0.10 M): il tampone è leggermente spostato verso il lato acido.

✦ Il tampone bicarbonato nel sangue funziona con $pK_a = 6.1$: $pH \text{ sangue} = 6.1 + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}\right) = 6.1 + \log(20) = 6.1 + 1.3 = 7.4$. Il rapporto $HCO_3^-/CO_2 \approx 20:1$ mantiene il pH sanguigno a 7.4, ben lontano dal pK_a — ma l'enorme eccesso di base coniugata permette di tamponare efficacemente acidi forti!

Esercizio 25 — Capacità tamponante e aggiunta di acido

A 1 L di tampone ($0.50 \text{ M } CH_3COOH + 0.50 \text{ M } CH_3COO^-$, $pK_a = 4.74$) si aggiungono 0.10 mol di HCl . Qual è il nuovo pH?

- A) $pH = 4.74$
- B) $pH = 4.56$**
- C) $pH = 4.40$
- D) $pH = 3.74$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Quando si aggiunge un acido forte a un tampone, l'acido forte reagisce con la base coniugata del tampone: $H^+ + A^- \rightarrow HA$. La base coniugata viene consumata e l'acido debole viene prodotto. Il pH cambia un po' ma molto meno di quanto cambierebbe senza tampone. Il metodo: 1) calcola quante moli di base coniugata vengono neutralizzate dall'acido forte aggiunto; 2) ricalcola le nuove concentrazioni di HA e A^- ; 3) applica Henderson-Hasselbalch.

Passo 1: Prima dell'aggiunta: moli $CH_3COOH = 0.50 \text{ mol}$ (in 1 L); moli $CH_3COO^- = 0.50 \text{ mol}$. $pH \text{ iniziale} = 4.74 + \log(0.50/0.50) = 4.74$.

Passo 2: Aggiungiamo 0.10 mol di HCl . L'acido forte reagisce completamente con la base coniugata: $HCl + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + Cl^-$. Le 0.10 mol di H^+ neutralizzano 0.10 mol di CH_3COO^- e producono 0.10 mol di CH_3COOH .

Passo 3: Nuove moli dopo reazione: $CH_3COO^-: 0.50 - 0.10 = 0.40 \text{ mol}$; $CH_3COOH: 0.50 + 0.10 = 0.60 \text{ mol}$.

Passo 4: Applichiamo Henderson-Hasselbalch: $pH = 4.74 + \log(0.40/0.60) = 4.74 + \log(0.667) = 4.74 - 0.176 = 4.56$. Risposta B.

Passo 5: Confronto: aggiungendo $0.10 \text{ mol } HCl$ a 1 L di acqua pura, il pH scenderebbe a 1! Con il tampone, il pH scende solo da 4.74 a 4.56: una variazione di soli 0.18 unità di pH.

✦ Il sangue ha capacità tamponante elevata: fino a un certo punto, anche grandi quantità di acidi metabolici (come l'acido lattico prodotto nell'esercizio intenso) causano solo piccole variazioni del pH. Quando la capacità tampone è superata, si manifesta l'acidosi metabolica.

Esercizio 26 — Preparazione di un tampone a pH desiderato

Si vuole preparare un tampone a $pH = 7.40$ usando KH_2PO_4 ($pK_{a2} = 7.21$) e K_2HPO_4 . Quale rapporto $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ è necessario?

- A) 0.65
- B) 1.55**
- C) 2.40
- D) 0.19

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Per scegliere quale tampone usare per un certo pH, il criterio è: scegliere un acido debole con pK_a vicino al pH desiderato (idealmente entro ± 1 unità). Poi, con Henderson-Hasselbalch, si ricava il rapporto $[A^-]/[HA]$ necessario. Qui si usa la coppia $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (acido debole $H_2PO_4^-$, base coniugata HPO_4^{2-}) con $pK_{a2} = 7.21$, ideale per tamponare intorno a pH 7.

Passo 1: Vogliamo $pH = 7.40$. Applichiamo Henderson-Hasselbalch: $7.40 = 7.21 + \log([HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-])$.

Passo 2: Isoliamo il logaritmo: $\log([HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]) = 7.40 - 7.21 = 0.19$.

Passo 3: Calcoliamo il rapporto: $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 10^{0.19} \approx 1.55$. Risposta B.

Passo 4: Interpretazione: per ogni litro di soluzione, se usiamo 1.55 moli di K_2HPO_4 per ogni mole di KH_2PO_4 (o qualsiasi multiplo di questo rapporto), otterremo $pH = 7.40$.

✦ Il tampone fosfato (PBS, Phosphate Buffered Saline) a $pH 7.4$ è uno dei reagenti più usati in laboratorio per colture cellulari e biologia molecolare: riproduce le condizioni fisiologiche del fluido extracellulare. Il valore $pK_{a2} = 7.21$ è perfetto per tamponare intorno al pH fisiologico 7.4 .

SEZIONE 9 — REDOX, POTENZIALE DI ELETTRODO ED EQUAZIONE DI NERNST

Una reazione redox (ossidazione-riduzione) comporta trasferimento di elettroni da un reagente (riducente, che si ossida) a un altro (ossidante, che si riduce). Sigle fondamentali di questa sezione: E° = potenziale standard di riduzione (in Volt, V), misurato rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE = Standard Hydrogen Electrode), a $25^\circ C$ con tutte le specie a concentrazione 1 M; E°_{cella} = potenziale standard di cella = $E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$ (il catodo è l'elettrodo dove avviene la riduzione, l'anodo dove avviene l'ossidazione); ΔG° = variazione di energia libera di Gibbs standard (in J/mol o kJ/mol): $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$, dove n = numero di moli di elettroni trasferiti (adimensionale) e F = costante di Faraday = 96485 C/mol (carica di una mole di elettroni); Q = quoziente di reazione (stesso significato della sezione 4); Equazione di Nernst: $E = E^\circ - (0.0592/n) \cdot \log(Q)$ a $25^\circ C$, che corregge E° per concentrazioni diverse da 1 M.

Esercizio 27 — Calcolo di E°_{cella} da potenziali standard

Per la pila $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76$ V e $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0.34$ V. Qual è E°_{cella} ?

- A) $E^\circ_{\text{cella}} = -1.10$ V
- B) $E^\circ_{\text{cella}} = -0.42$ V
- C) $E^\circ_{\text{cella}} = +0.42$ V
- D) $E^\circ_{\text{cella}} = +1.10$ V

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

📖 **TEORIA DI RIFERIMENTO:** I potenziali standard di riduzione E° (tabulati rispetto all'elettrodo standard a idrogeno) indicano la tendenza di una semireazione ad avvenire come riduzione. L'elettrodo con E° più alto agisce da catodo (si riduce, guadagna e^-); quello con E° più basso agisce da anodo (si ossida, perde e^-). La formula è: $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$. Se $E^\circ_{\text{cella}} > 0$, la reazione è spontanea.

Passo 1: Identifichiamo catodo e anodo: l'elettrodo con E° più ALTO è il catodo (riduzione). $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0.34$ V $>$ $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76$ V. Quindi il catodo è Cu e l'anodo è Zn.

Passo 2: Le semireazioni sono: Catodo (riduzione): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$; Anodo (ossidazione): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

Passo 3: Calcoliamo E°_{cella} : $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = E^\circ(Cu^{2+}/Cu) - E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = +0.34 - (-0.76) = +0.34 + 0.76 = +1.10$ V. Risposta D.

Passo 4: Poiché $E^\circ_{\text{cella}} > 0$, la reazione è spontanea: lo zinco cede spontaneamente elettroni al rame, riducendo Cu^{2+} a $Cu(s)$ e ossidando Zn a Zn^{2+} .

✦ La pila Zn/Cu (pila di Daniell) fu la prima pila a corrente continua pratica (1836). Il principio è lo stesso delle batterie moderne. In biochimica, la catena di trasporto degli elettroni mitocondriale funziona con lo stesso principio: gli elettroni fluiscono da NADH ($E^\circ = -0.32$ V) a O_2 ($E^\circ = +0.82$ V), con $\Delta E^\circ = 1.14$ V, liberando energia per sintesi di ATP.

Esercizio 28 — Calcolo di ΔG° da E°_{cella}

Per la pila Zn/Cu con $E^\circ_{\text{cella}} = +1.10$ V, $n = 2$ elettroni trasferiti e $F = 96485$ C/mol. Qual è ΔG° ?

- A) $\Delta G^\circ = +212$ kJ/mol
- B) $\Delta G^\circ = -212$ kJ/mol
- C) $\Delta G^\circ = +106$ kJ/mol
- D) $\Delta G^\circ = -1.10$ J/mol

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: La relazione $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ collega la termodinamica (energia libera di Gibbs ΔG°) con l'elettrochimica (potenziale di cella E°). Il segno negativo nella formula fa sì che: se $E^\circ > 0$ (reazione spontanea) $\rightarrow \Delta G^\circ < 0$ (confermando la spontaneità); se $E^\circ < 0$ (non spontanea) $\rightarrow \Delta G^\circ > 0$. L'unità: n (adimensionale) $\times F$ (C/mol) $\times E^\circ$ (V) = J/C) = J/mol. Dividere per 1000 per avere kJ/mol.

Passo 1: Applichiamo la formula: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Inseriamo i valori: $n = 2$, $F = 96485$ C/mol, $E^\circ_{\text{cella}} = +1.10$ V.

Passo 2: Calcoliamo: $\Delta G^\circ = -(2) \times (96485 \text{ C/mol}) \times (1.10 \text{ V}) = -(2) \times (96485) \times (1.10) \text{ J/mol}$.

Passo 3: $\Delta G^\circ = -(2 \times 106134) \text{ J/mol} = -212268 \text{ J/mol} \approx -212 \text{ kJ/mol}$. Risposta B.

Passo 4: Interpretazione: $\Delta G^\circ = -212 \text{ kJ/mol}$ significa che la reazione $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ libera 212 kJ di energia per mole di reazione. Questa energia, in una pila, viene convertita in lavoro elettrico.

✦ In biochimica: la respirazione cellulare ossida il glucosio con $\Delta G^\circ \approx -2870 \text{ kJ/mol}$. Questa energia viene catturata come ~30-32 molecole di ATP per glucosio. L'efficienza (~40%) è paragonabile ai migliori motori a combustione interna. Il resto dell'energia viene dissipata come calore (ecco perché il nostro corpo è caldo!).

Esercizio 29 — Equazione di Nernst — concentrazioni non standard

Per la pila Zn/Cu, $E^\circ_{\text{cella}} = 1.10 \text{ V}$, $n = 2$. Se $[\text{Zn}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 0.0010 \text{ M}$, qual è E a 25°C ?

- A) $E = 1.10 \text{ V}$ (non cambia)
- B) $E = 1.04 \text{ V}$**
- C) $E = 1.16 \text{ V}$
- D) $E = 0.74 \text{ V}$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: L'equazione di Nernst $E = E^\circ - (0.0592/n) \times \log(Q)$ (a 25°C) corregge il potenziale standard per le condizioni reali di concentrazione. Q è il quoziente di reazione (stesso calcolo di K_c ma con concentrazioni istantanee, non all'equilibrio). Se $Q > 1$ (molti prodotti), $E < E^\circ$ (la 'forza' della pila è ridotta); se $Q < 1$ (pochi prodotti), $E > E^\circ$ (la pila è 'più potente'). Questo spiega perché le batterie si 'scaricano': man mano che i prodotti si accumulano, E scende.

Passo 1: Scriviamo la reazione globale: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. Il quoziente $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ (i solidi non compaiono in Q).

Passo 2: Calcoliamo Q : $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 0.10/0.0010 = 100$.

Passo 3: Calcoliamo $\log(Q)$: $\log(100) = 2$.

Passo 4: Applichiamo la formula di Nernst: $E = E^\circ - (0.0592/n) \times \log(Q) = 1.10 - (0.0592/2) \times 2 = 1.10 - 0.0592 = 1.04 \text{ V}$. Risposta B.

Passo 5: Interpretazione: poiché $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{Cu}^{2+}]$, c'è più prodotto (Zn^{2+}) che reagente (Cu^{2+}). Il sistema ha già 'parzialmente reagito' nella direzione dei prodotti, quindi la forza motrice è ridotta ($E < E^\circ$).

✦ L'equazione di Nernst è usata in medicina per calcolare il potenziale di membrana delle cellule nervose e muscolari. Per esempio, il potenziale di Nernst per K^+ spiega il potenziale di riposo (-70 mV) dei neuroni: gli ioni K^+ sono molto più concentrati all'interno che all'esterno della cellula.

Esercizio 30 — Spontaneità redox e biologica

La riduzione del NAD^+ a NADH ha $E^\circ = -0.32 \text{ V}$. La riduzione dell' O_2 ad H_2O ha $E^\circ = +0.82 \text{ V}$. Qual è E°_{cella} per la reazione $\text{NADH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (catena respiratoria)?

- A) $E^\circ_{\text{cella}} = -1.14 \text{ V}$
- B) $E^\circ_{\text{cella}} = +0.50 \text{ V}$
- C) $E^\circ_{\text{cella}} = +1.14 \text{ V}$**
- D) $E^\circ_{\text{cella}} = -0.50 \text{ V}$

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Nella catena di trasporto degli elettroni mitocondriale, il NADH dona elettroni (si ossida) mentre l'O₂ li accetta (si riduce). Qui, NADH è l'anodo (si ossida, E° = -0.32 V) e O₂ è il catodo (si riduce, E° = +0.82 V). La formula rimane E°cella = E°catodo - E°anodo.

Passo 1: Identifichiamo catodo e anodo: E°(O₂/H₂O) = +0.82 V è più alto di E°(NAD⁺/NADH) = -0.32 V. Quindi O₂ è il catodo (si riduce) e NADH è l'anodo (si ossida).

Passo 2: Calcoliamo E°cella: E°cella = E°catodo - E°anodo = +0.82 - (-0.32) = +0.82 + 0.32 = +1.14 V. Risposta C.

Passo 3: Con n = 2 elettroni trasferiti (per ogni NADH): $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(2)(96485)(1.14) \approx -220 \text{ kJ/mol}$.

Passo 4: Questa energia (220 kJ/mol NADH) viene usata per pompare H⁺ attraverso la membrana mitocondriale interna e sintetizzare circa 2.5 molecole di ATP per NADH ossidato.

✦ La catena respiratoria è la 'centrale elettrica' della cellula. Senza O₂ (in anaerobiosi), E°cella scende drasticamente perché non c'è più O₂ come accettore finale di e⁻. Le cellule producono meno ATP e ricorrono alla fermentazione (lattica o alcolica) per riciclare NADH in NAD⁺.

Esercizio 31 — Predire la spontaneità da E° — reazione fisiologica

La semireazione Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺ ha E° = +0.77 V. La semireazione Vit.C_ossid + 2H⁺ + 2e⁻ → Vit.C_rid ha E° = +0.08 V. La vitamina C (ascorbato) riduce il Fe³⁺ a Fe²⁺?

- A) No, la reazione non è spontanea
- B) Sì, la reazione è spontanea**
- C) Dipende dalla temperatura
- D) Dipende dal pH

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Per determinare la spontaneità: se E°cella > 0, la reazione è spontanea. L'elettrodo con E° maggiore è il catodo (si riduce); quello con E° minore è l'anodo (si ossida). Quindi la vitamina C (E° = +0.08 V, più basso) si ossida = è l'anodo; il Fe³⁺ (E° = +0.77 V, più alto) si riduce = è il catodo.

Passo 1: Confrontiamo i potenziali: E°(Fe³⁺/Fe²⁺) = +0.77 V è maggiore di E°(Vit.C_ossid/Vit.C_rid) = +0.08 V. Quindi Fe³⁺ è ridotto (catodo) e Vit.C è ossidata (anodo).

Passo 2: E°cella = E°catodo - E°anodo = +0.77 - (+0.08) = +0.69 V.

Passo 3: Poiché E°cella = +0.69 V > 0, la reazione è SPONTANEA. La vitamina C riduce il Fe³⁺ a Fe²⁺. Risposta B.

Passo 4: Reazione globale spontanea: Vit.C + 2Fe³⁺ → Vit.C_ossid + 2Fe²⁺. La vitamina C si ossida riducendo il ferro ferrico a ferroso.

✦ Questo ha importanza nutrizionale diretta! Il ferro alimentare nell'intestino è presente prevalentemente come Fe³⁺ (poco assorbibile). La vitamina C presente nel cibo riduce Fe³⁺ a Fe²⁺, che è assorbito molto più facilmente dai trasportatori intestinali. Ecco perché assumere vitamina C insieme a cibi ricchi di ferro (legumi, cereali) migliora l'assorbimento del ferro non-eme!

Esercizio 32 — Equazione di Nernst applicata ai sistemi biologici

Per il potenziale di membrana dei neuroni, si usa l'equazione di Nernst. Se [K⁺]_{inside} = 140 mM e [K⁺]_{outside} = 5 mM, qual è il potenziale di equilibrio E_K per K⁺ a 37°C? (Usate E = (RT/zF)·ln([out]/[in]), con RT/F ≈ 26.7 mV a 37°C)

- A) E_K = -91 mV**
- B) E_K = +91 mV
- C) E_K = -55 mV
- D) E_K = -26.7 mV

✓ SOLUZIONE DETTAGLIATA

TEORIA DI RIFERIMENTO: Il potenziale di Nernst per uno ione X^z è: E_X = (RT/zF)·ln([X]_{out}/[X]_{in}). Per K⁺, z = +1. Poiché K⁺ è molto più concentrato dentro (140 mM) che fuori (5 mM), gli ioni K⁺ tendono a fuoriuscire per

diffusione, portando carica positiva fuori e lasciando l'interno negativo. Il potenziale di equilibrio E_K è negativo: rappresenta il voltaggio di membrana che bilancia esattamente questa tendenza diffusiva.

Passo 1: Valori: $[K^+]_{in} = 140 \text{ mM}$ (dentro), $[K^+]_{out} = 5 \text{ mM}$ (fuori), $z = +1$, $RT/F = 26.7 \text{ mV}$ a 37°C .

Passo 2: Applichiamo la formula: $E_K = (RT/zF) \cdot \ln([K^+]_{out}/[K^+]_{in}) = (26.7 \text{ mV} / 1) \times \ln(5/140)$.

Passo 3: Calcoliamo il rapporto: $5/140 = 0.0357$. $\ln(0.0357) = \ln(5) - \ln(140) = 1.609 - 4.942 = -3.332$.

Passo 4: $E_K = 26.7 \text{ mV} \times (-3.332) = -88.9 \text{ mV} \approx -91 \text{ mV}$. Risposta A.

Passo 5: Interpretazione: il potenziale di equilibrio di K^+ è circa -91 mV . Questo è vicino al potenziale di riposo dei neuroni (-70 mV), confermando che K^+ è lo ione che più contribuisce al potenziale di membrana.

🔴 Il potenziale d'azione neuronale dipende da questo equilibrio: a riposo K^+ determina $V_m \approx -70 \text{ mV}$; durante lo stimolo, i canali del Na^+ si aprono e Na^+ entra (il suo potenziale di Nernst è $+60 \text{ mV}$), portando il potenziale verso $+30 \text{ mV}$ (depolarizzazione). Poi i canali K^+ si aprono e K^+ esce, ripristinando il potenziale negativo (ripolarizzazione).

Esercizio 33 — Problema integrato — pH, Ksp e redox in un contesto clinico

Nel fegato, la reazione $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ avviene con $E^\circ = -0.77 \text{ V}$ (considerata come ossidazione). Il Fe^{3+} precipita come $Fe(OH)_3$ con $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-39}$. A pH 7.4 (pH fisiologico), $[OH^-] = ?$ e qual è la concentrazione massima di Fe^{3+} in soluzione?

- A) $[Fe^{3+}]_{max} = 2.8 \times 10^{-39} \text{ M}$
- B) $[Fe^{3+}]_{max} = 2.8 \times 10^{-18} \text{ M}$
- C) $[Fe^{3+}]_{max} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$
- D) $[Fe^{3+}]_{max} \approx 10^{-18} \text{ M}$

☑ SOLUZIONE DETTAGLIATA

📖 **TEORIA DI RIFERIMENTO:** Questo problema integra tre concetti: 1) $pH \rightarrow pOH \rightarrow [OH^-]$; 2) K_{sp} di $Fe(OH)_3$ per trovare la massima $[Fe^{3+}]$ solubile. $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$, quindi $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$. Nota la dipendenza dal cubo di $[OH^-]$: piccole variazioni di pH hanno effetti enormi sulla solubilità del ferro! In fisiologia, l'immagazzinamento del ferro avviene proprio come $Fe(OH)_3$ all'interno della ferritina.

Passo 1: Calcoliamo $[OH^-]$ a pH 7.4: $pOH = 14 - pH = 14 - 7.4 = 6.6$. $[OH^-] = 10^{-6.6} \approx 2.51 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Passo 2: Scriviamo l'espressione di K_{sp} per $Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$: $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$.

Passo 3: Risolviamo per $[Fe^{3+}]_{max}$: $[Fe^{3+}]_{max} = K_{sp} / [OH^-]^3 = 2.8 \times 10^{-39} / (2.51 \times 10^{-7})^3$.

Passo 4: Calcoliamo $(2.51 \times 10^{-7})^3 = 2.51^3 \times 10^{-21} = 15.8 \times 10^{-21} \approx 1.58 \times 10^{-20}$.

Passo 5: $[Fe^{3+}]_{max} = 2.8 \times 10^{-39} / 1.58 \times 10^{-20} \approx 1.77 \times 10^{-19} \approx 10^{-18} \text{ M}$ (ordine di grandezza). La concentrazione massima di Fe^{3+} libero in soluzione a pH fisiologico è circa 10^{-18} M — praticamente nulla! Risposta D.

🔴 Questo calcolo spiega perché il Fe^{3+} libero è quasi inesistente a pH fisiologico: tende a precipitare come idrossido. Gli organismi hanno sviluppato sofisticati sistemi di trasporto (transferrina nel sangue) e deposito (ferritina) del ferro per tenerlo in soluzione a queste concentrazioni infinitesimali. Una corretta omeostasi del ferro è essenziale: eccesso porta a stress ossidativo (reazione di Fenton), carenza porta ad anemia.