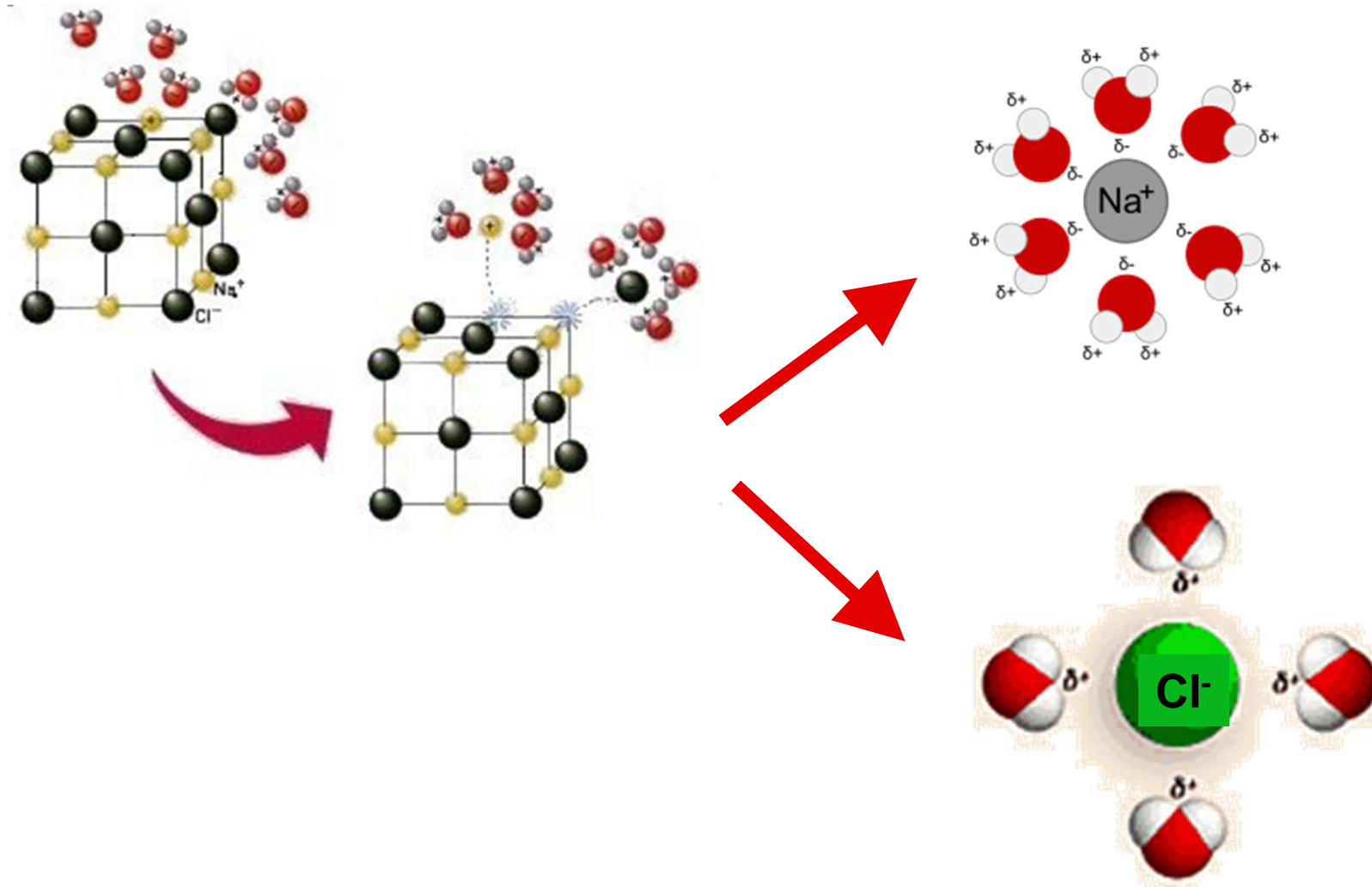


SOLUBILITA'
EQUILIBRI ETEROGENEI



Cosa succede quando si scioglie un sale (NaCl) in acqua



LEGAME IONE – DIPOLO

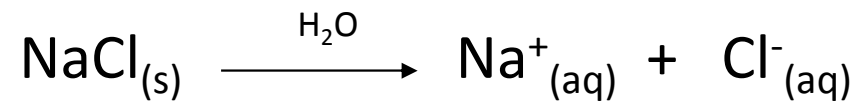
Se sciogliamo in un solvente polare (tipo H_2O) una sostanza ionica (tipo NaCl) questa si dissocia in ioni positivi e ioni negativi.

Le molecole polari del solvente, attratte dagli ioni, si orientano e circondano ogni ione di sostanze polari (dipoli).

In questo caso tra le molecole polari e gli ioni si stabilisce un debole **legame ione-dipolo**.

SOLUBILITA'

La solubilità di un composto è **la quantità di sostanza che si solubilizza in un certo volume a temperatura costante**

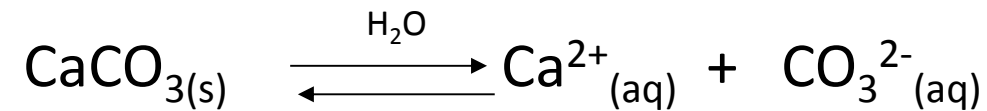


NaCl è un sale **molto solubile**; in acqua è completamente dissociato in ioni



Soluzione satura:

soluzione contenente ioni e composto solido



Sale **poco solubile** in acqua. Solido in equilibrio con gli ioni

Posso scrivere una K di equilibrio: **K_{ps} (Prodotto di solubilità)**

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \times 10^{-9}$$



Attenzione: nelle costanti di equilibrio non si mettono mai i composti solidi

Linee guida per la solubilità

Cationi **sempre solubili**: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+

Anioni **generalmente solubili**: NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-}

(tranne solfati di Pb, Ba, Hg, Ca e Ag)

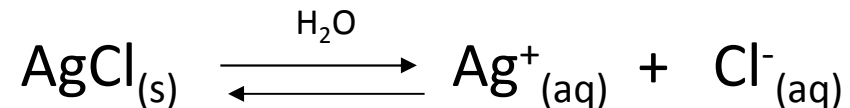
Anioni **generalmente insolubili**: OH^- (tranne alcuni idrossidi dei gruppi I e II), CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , S^{2-} ; alogenuri e cianuri e tiocianuri di Ag, Hg, Pb

- Solubilità in acqua di alcuni composti di uso comune

CHIMICAMENTE.IT

<i>Composto</i>		<i>Solubilità in H₂O (g/100 ml)</i>	
NH ₄ Cl	cloruro di ammonio	29,7	a 0°C
NH ₄ NO ₃	nitrato di ammonio	118,3	a 0°C
As ₂ O ₃	anidride arseniosa	1,2	a 2°C
BaCO ₃	carbonato di bario	0,0022	a 18°C
CaCl ₂	cloruro di calcio	59,5	a 0°C
CaCO ₃	carbonato di calcio	0,00153	a 25°C
Ca ₃ (PO ₄) ₂	fosfato di calcio	0,002	—
FeCl ₂	cloruro ferroso	64,4	a 10°C
KBr	bromuro di potassio	53,48	a 0°C
K ₂ CO ₃	carbonato di potassio	129,4	—
KClO ₄	perclorato di potassio	0,75	a 0°C
KF	fluoruro di potassio	92,3	a 18°C
K ₂ CrO ₄	cromato di potassio	6,38	a 20°C
KNO ₃	nitrato di potassio	31,6	a 20°C
K ₂ SO ₄	solfato di potassio	12,0	a 25°C
AgCl	cloruro di argento	0,000089	a 10°C
CH ₃ COONa	acetato di sodio	119	a 0°C
NaCl	cloruro di sodio	35,7	a 0°C
Na ₂ CO ₃	carbonato di sodio	7,1	a 0°C
NaNO ₃	nitrato di sodio	73	a 0°C
Na ₂ SO ₄	solfato di sodio	4,76	a 0°C

EFFETTO IONE A COMUNE



Soluzione acquosa satura di AgCl. Aggiungo un po' di NaCl che si scioglie e si dissocia completamente. Che effetto avrà l'aggiunta di Cl⁻ sulla solubilità di AgCl ?

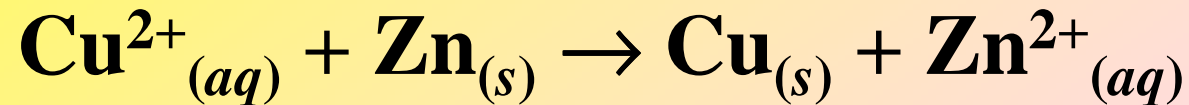


Attenzione: è necessario ragionare sulla costante di equilibrio tenendo conto del principio di Le Chatelier

Elettrochimica

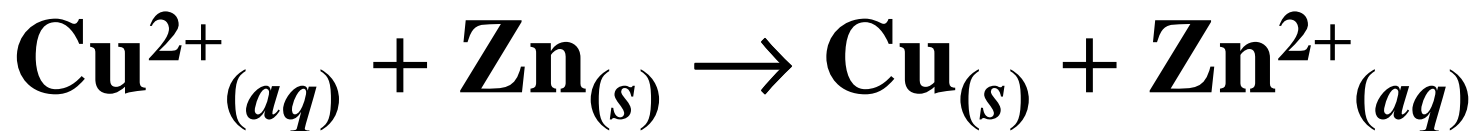
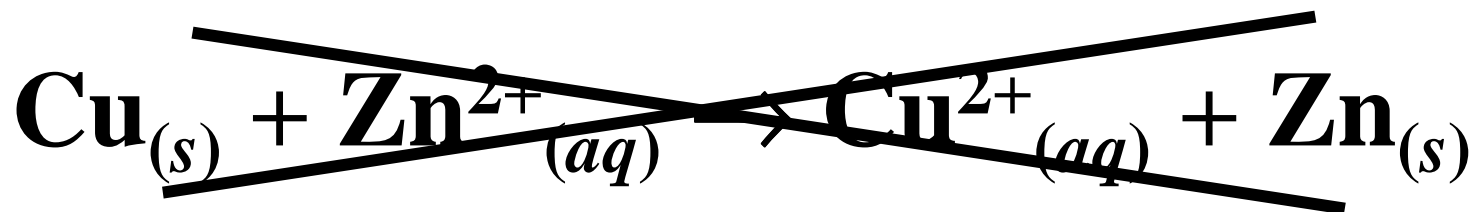
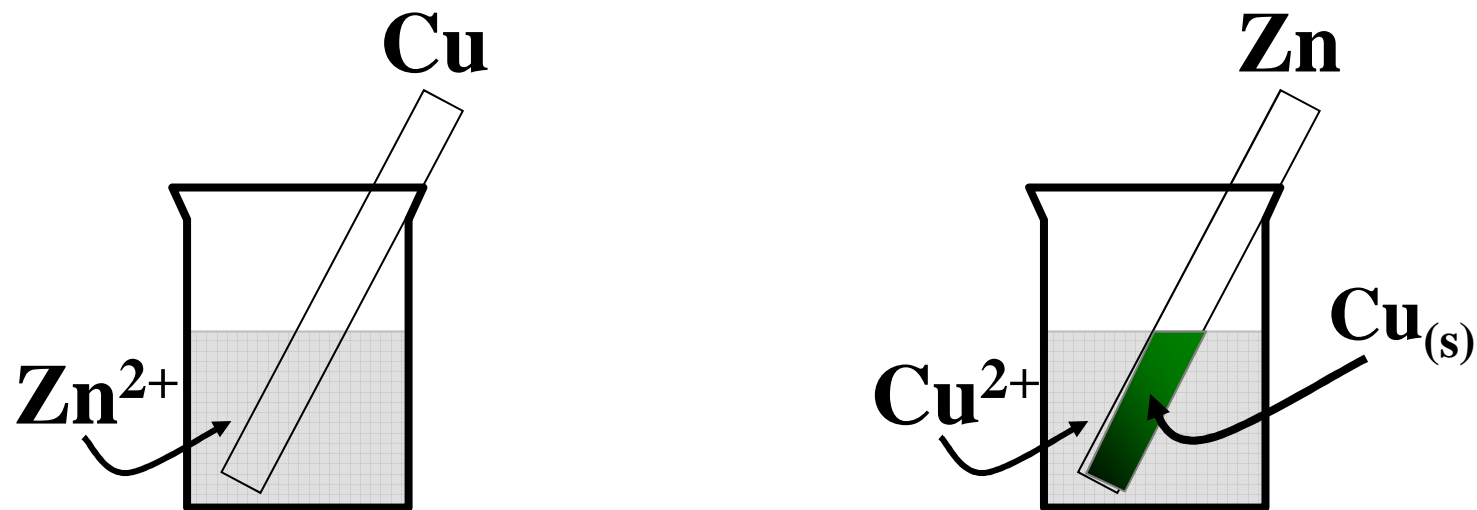
Pile o Celle galvaniche

Trasformano l'energia che si libera nel corso di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica

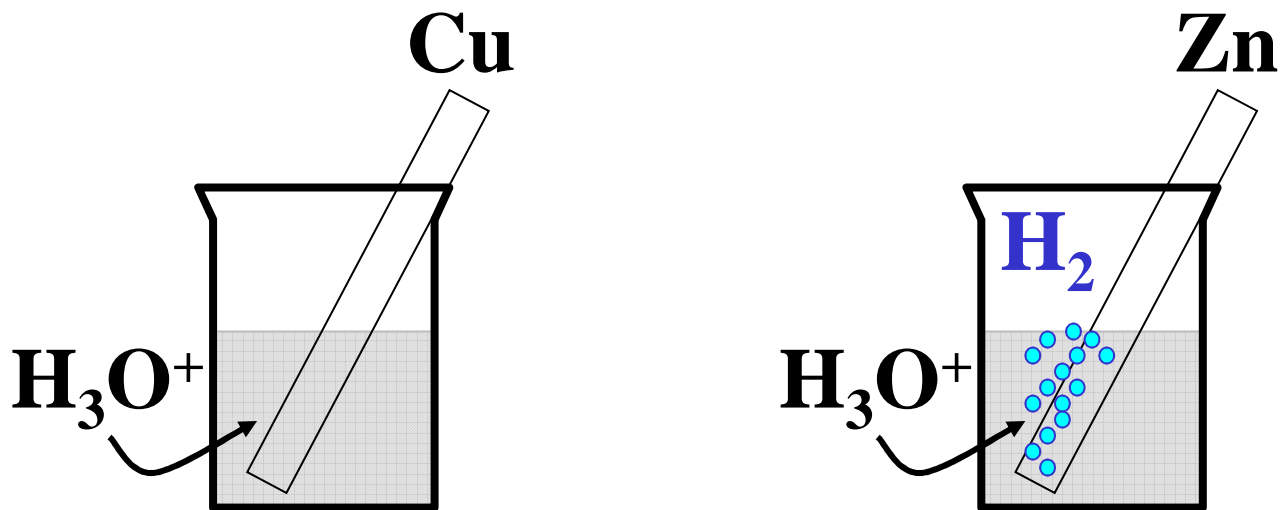


Trasferimento di elettroni per contatto diretto delle sostanze → reazione per *via chimica*

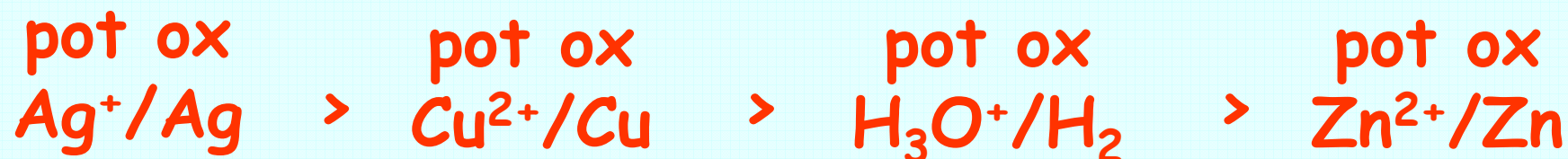
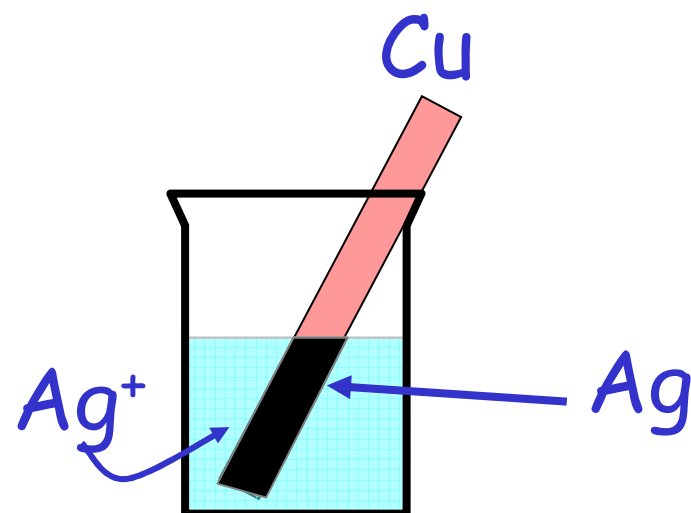
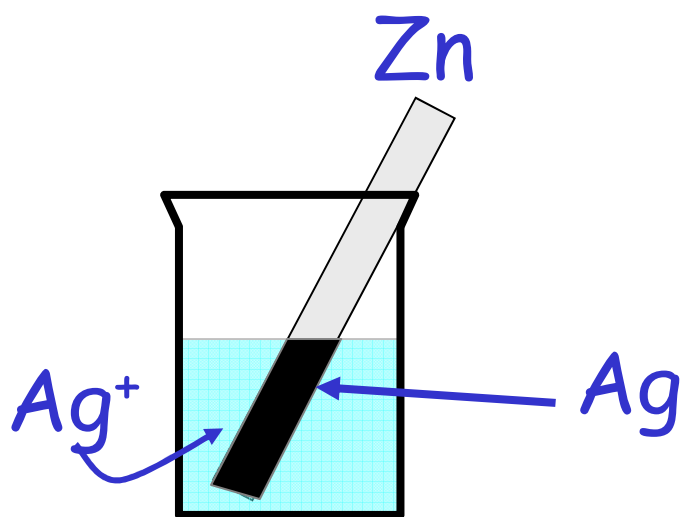
Ossidante tenuto separato dal riducente → gli elettroni si spostano lungo un conduttore metallico → **reazione per *via elettrochimica***



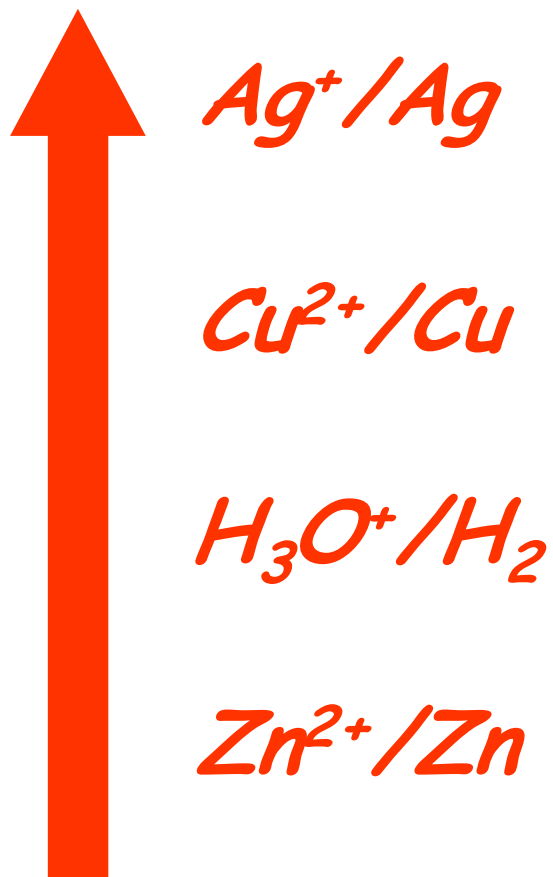
Potere ossidante di $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} >$ potere ossidante di Zn^{2+}/Zn



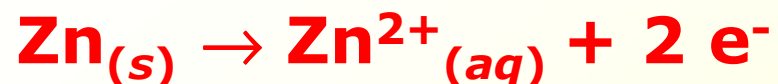
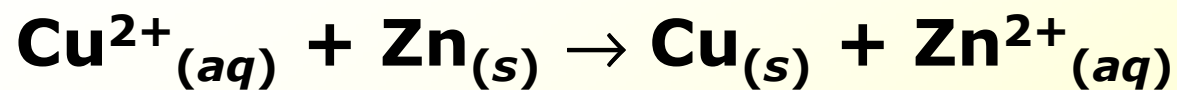
Pot ox Cu^{2+}/Cu > pot ox $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ > pot ox Zn^{2+}/Zn



Scala qualitativa del potere ossidante



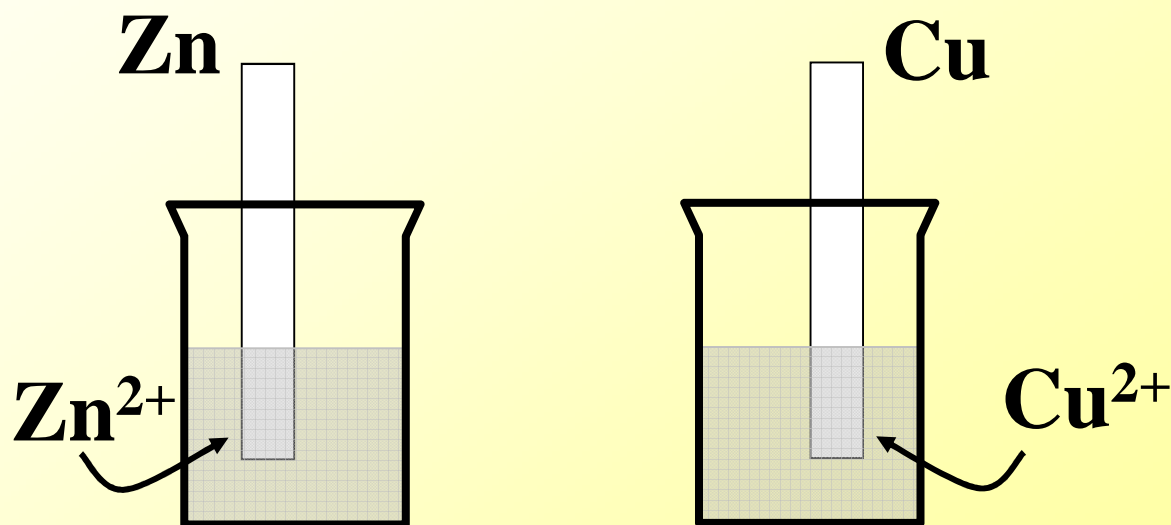
Si può fare una scala quantitativa?



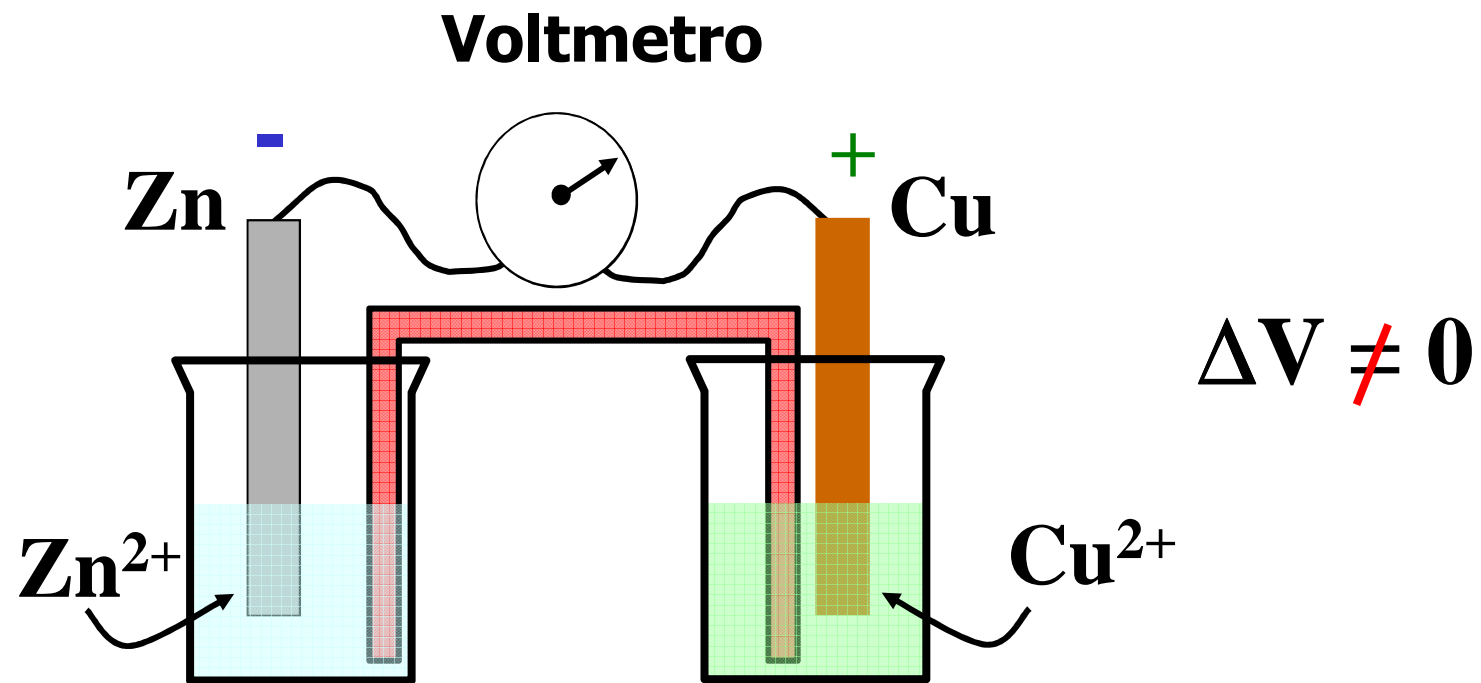
ossidazione



riduzione



Se questa reazione è spontanea gli elettroni tenderanno ad andare spontaneamente da sinistra a destra (da Zn a Cu)



$\text{Cl}^- \leftarrow \text{ponte salino} \rightarrow \text{K}^+$

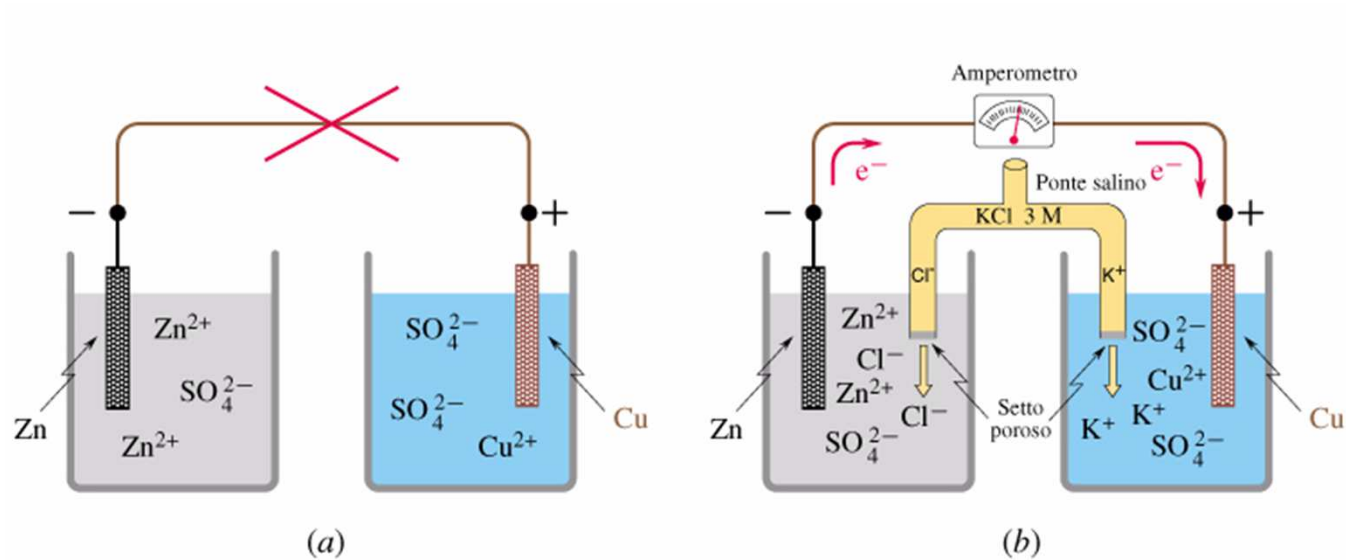
Anodo

Catodo

Ossidazione

Riduzione

Pila Daniell



I due contenitori sono chiamati *semicelle o semipile* perché in ognuno dei due avviene una semireazione

Le due lamine metalliche sono dette *elettrodi* e sono collegate tra loro attraverso un *filo metallico* che conduce gli elettroni dalla cella ove avviene l'ossidazione alla cella di riduzione

Nel contenitore con la soluzione di rame gli ioni Cu^{2+} tendono a ridursi e a depositarsi come rame metallico sulla lamina:



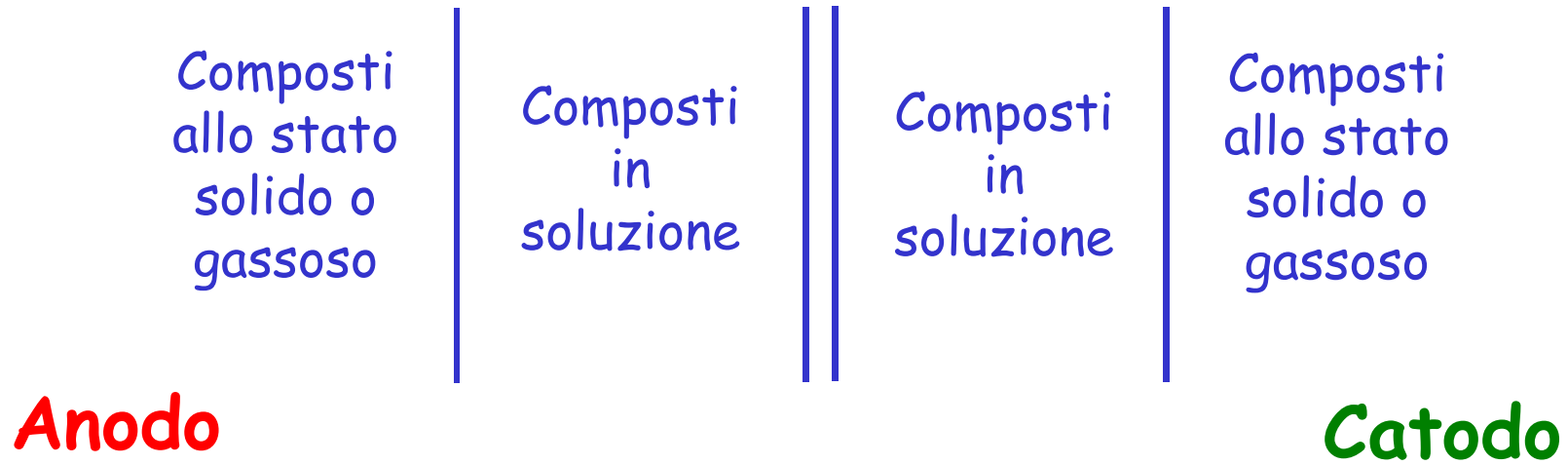
La lamina di zinco tende a passare in soluzione come Zn^{2+}



La reazione globale che avviene nella pila è



Schematizzazione di una pila:



Esempio:



Ponte salino



Spontaneità delle ossidoriduzioni

Le comuni semireazioni sono organizzate in una tabella, espresse sempre come reazioni di riduzione; per ogni semireazione è riportato il

Potenziale standard di riduzione (E° , volt)

rappresenta la tendenza di una certa sostanza a ridursi

Condizioni standard: 25 °C, concentrazione 1 M (o $P = 1$ atm se gas)

Nella pila vista prima:

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

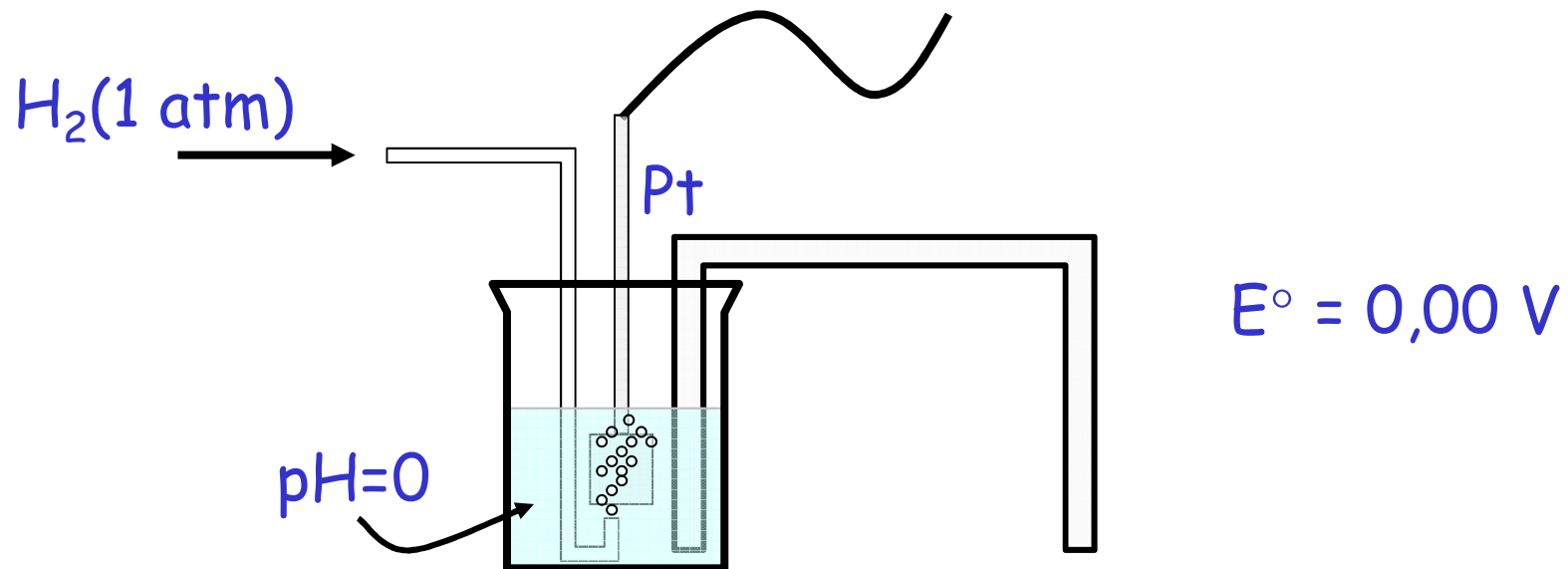
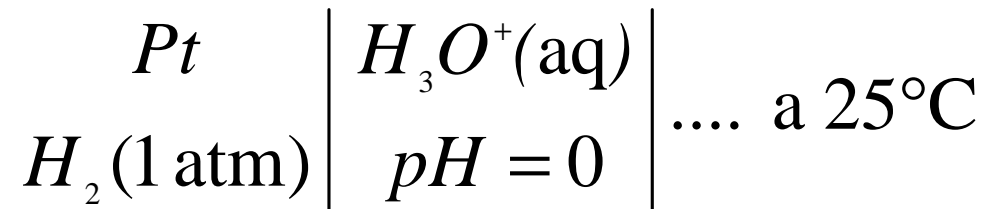
Il rame ha maggior tendenza a ridursi rispetto allo Zn

Valore elevato di E° \rightarrow elevata tendenza di quella sostanza a ridursi e ad agire da ossidante

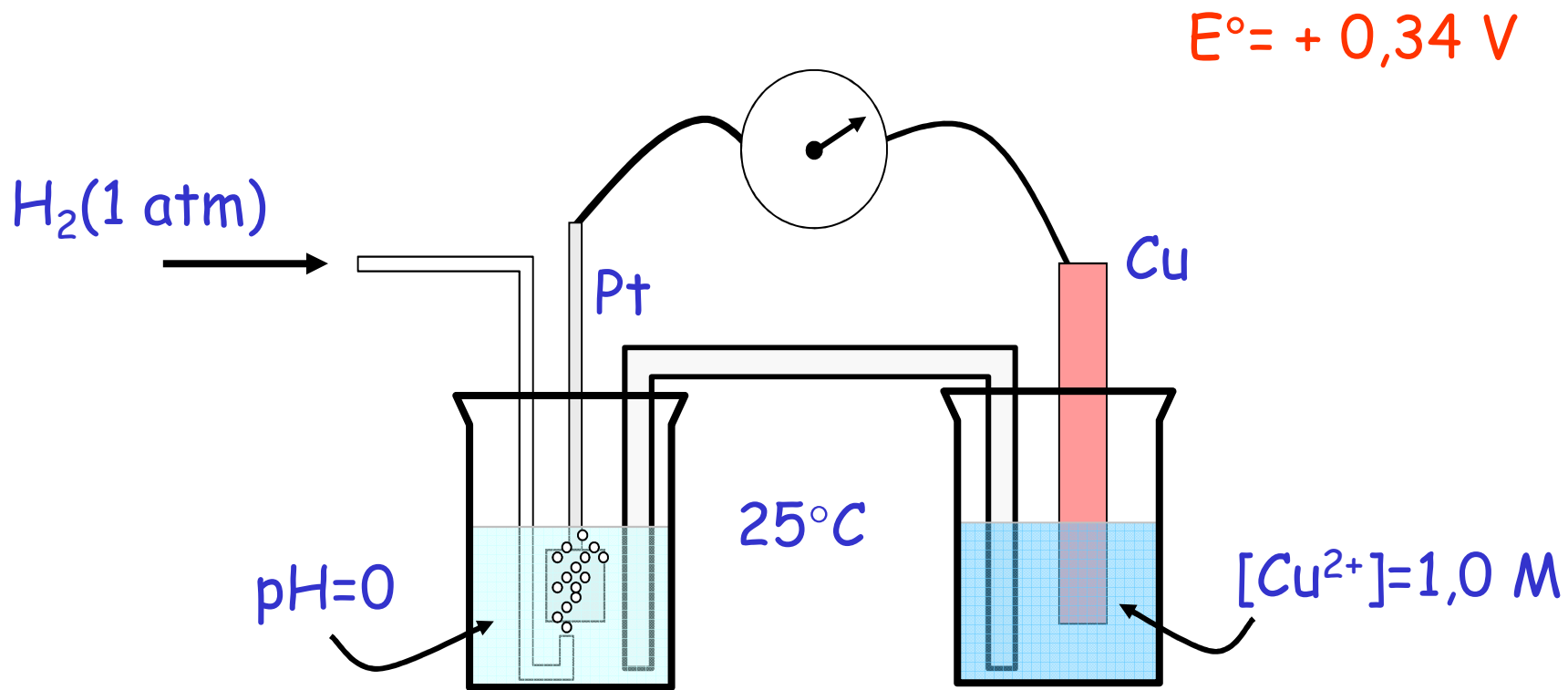
Valore basso di E° \rightarrow bassa tendenza della sostanza a ridursi

ELETTRODO AD IDROGENO

Elettrodo standard di riferimento



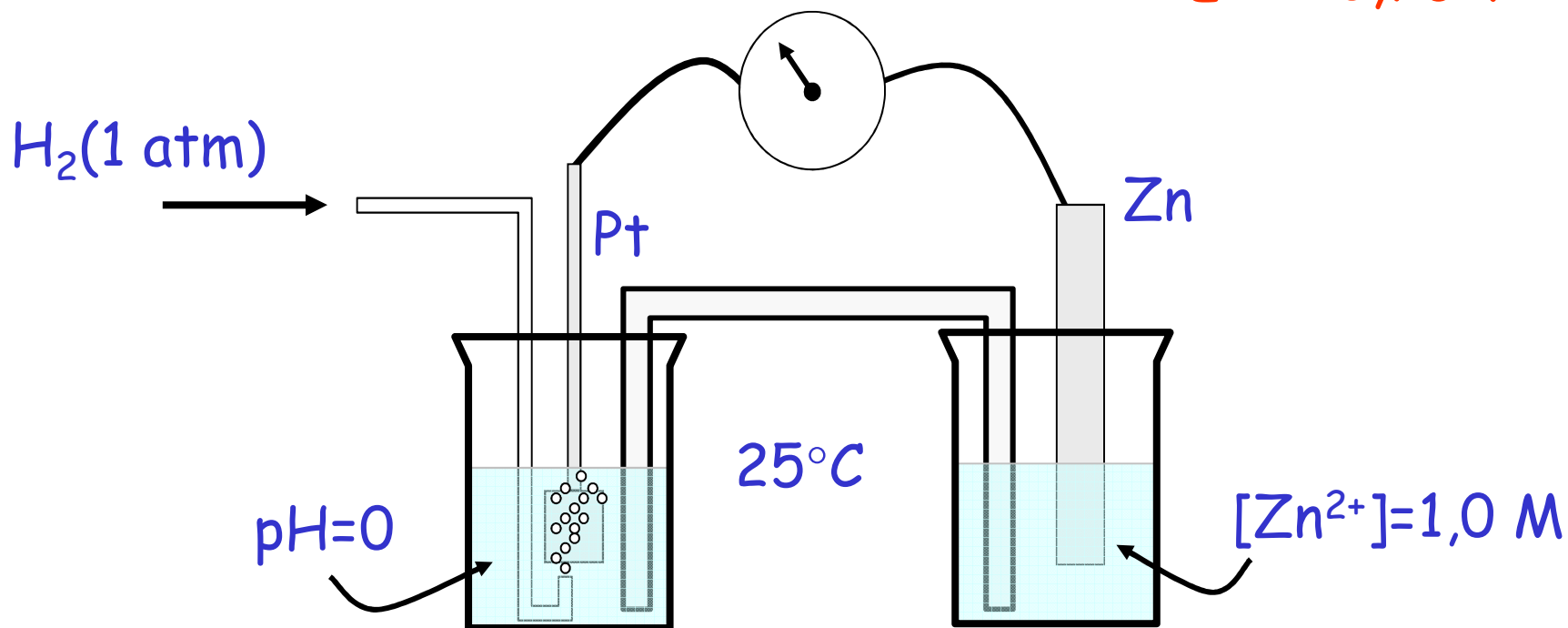
Potenziali standard di riduzione: riferiti ad un elettrodo standard ad idrogeno il cui $E^\circ = 0,000 \text{ V}$ per convenzione



Potenziale standard di riduzione:



$$E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$



Reazione	E^0 (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,866
$CrO_4^{2-} + 8H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 12H_2O$	+ 2,320
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2,010
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O$	+ 1,776
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+ 1,692
$HClO + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 2H_2O$	+ 1,611
$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	+ 1,507
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+ 1,498
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,358
$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$	+ 1,232
$O_2(g) + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$	+ 1,229
$IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 9H_2O$	+ 1,195
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+ 1,180
$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 6H_2O$	+ 0,957
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0,800
$ClO^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 2OH^-$	+ 0,782
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,771
$O_2(g) + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$	+ 0,695
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0,342
$IO_3^- + 3H_2O + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 6OH^-$	+ 0,204
$SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + 5H_2O$	+ 0,172
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,151
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,080
$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2H_2O$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	- 0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	- 0,138
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	- 0,257
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	- 0,447
$2CO_2(g) + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + 2H_2O$	- 0,490
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	- 0,762
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	- 1,662
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	- 2,372
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	- 2,710

Potenziali standard di riduzione

Tendenza a ridursi e a comportarsi da ossidante

USO DELLA TABELLA DEI POTENZIALI DI RIDUZIONE

Spiegare quale tra i seguenti metalli: Zn, Fe, Cu viene ossidato più facilmente da una soluzione acquosa acida con $[H^+] = 1 \text{ M}$



$$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = +0,000 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,342 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,762 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,447 \text{ V}$$

Zn ha E° più basso \rightarrow si ossida più facilmente

Stabilire cosa succede e cosa si forma nelle seguenti reazioni:



Dalla tabella:



Fe ha E° più piccolo e in presenza di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tende ad ossidarsi a Fe^{3+} .

La reazione sarà:



Perché le soluzioni acquose di Fe^{2+} non sono stabili all'aria? Ha influenza il pH ?

Prendiamo in esame le possibili semireazioni

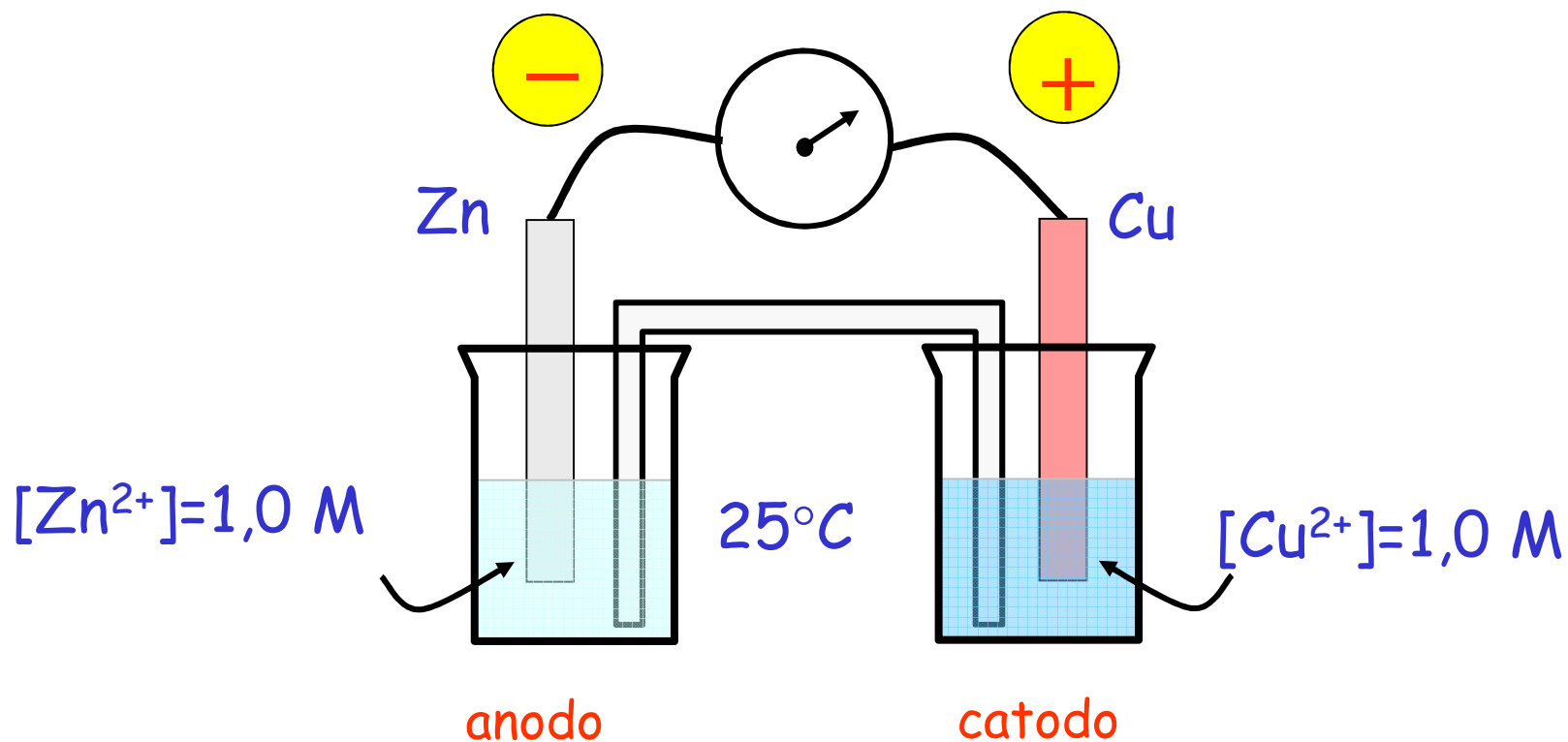


Si vede che l'ossigeno disciolto in acqua tende a ridursi ossidando il Fe^{2+} a Fe^{3+}

Il potere ossidante dell'ossigeno aumenta all'aumentare della concentrazione di ioni H^{+} .

Quindi l'ossidazione del Fe è più pronunciata in ambiente acido

La differenza tra il potenziale (ΔV) del catodo e quello dell'anodo rappresenta la **forza elettromotrice** (o **potenziale**) della pila (*f.e.m.*, E) e si misura in volt (V)

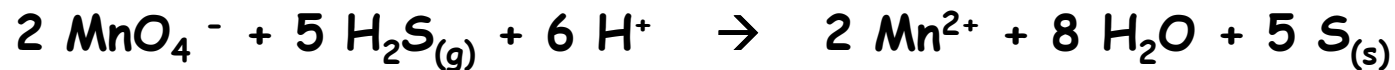


$$\Delta V = E_{cat}^o - E_{an}^o = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

La f.e.m. misura la **tendenza di una reazione di ossidoriduzione ad avvenire spontaneamente**

La f.e.m. di un'ossidoriduzione **spontanea è positiva**; se è negativa la reazione avviene in senso inverso

Es. Calcolare fem e dire se in c.s. la reazione è spontanea:



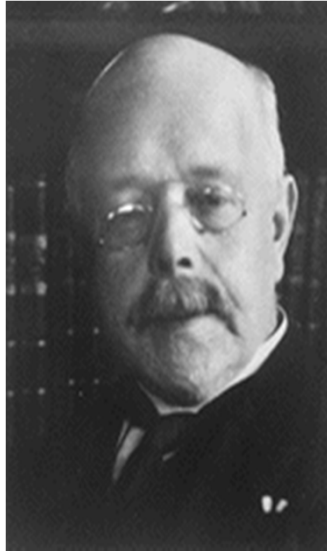
$$E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = + 1.51 \text{ V} \quad e \quad E^\circ_{\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}_{(g)}} = + 0.14 \text{ V}$$

~~~~~

$$E^\circ = E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}_{(g)}}$$

Quindi:  $E^\circ = +1.51 - 0.14 = + 1.37 \text{ V} \rightarrow$  La reazione è spontanea

## Equazione di Nernst



**Walter Hermann Nernst**  
Briesen 1864 - Berlino 1940  
Premio Nobel per la Chimica 1920

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Potenziale standard della cella

Quoziente di reazione

Numero degli elettroni

Si usa per calcolare il potenziale di una cella non allo stato standard

In condizioni di equilibrio la reazione non procede  
→  $E = 0$

$$E = 0 = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log K_c$$

$$E^\circ = \frac{0,059}{n} \log K_c$$

Costante di  
reazione

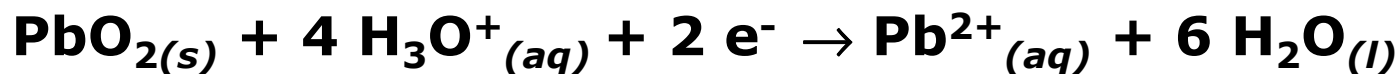


Come si calcola il potenziale in condizioni non std. per le seguenti semireazioni:



$$\mathbf{E^\circ = 1,491 V}$$

$$E = 1,491 - \frac{0,059}{5} \log_{10} \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}$$



$$\mathbf{E^\circ = 1,460 V}$$

$$E = 1,460 - \frac{0,059}{2} \log_{10} \frac{[Pb^{2+}]}{[H_3O^+]^4}$$



## Concentrazione

- 1) Calcolare la molarità di una soluzione che contiene 0,300 moli di HCl in un volume di 545 mL
- 2) Si sciolgono 10,30 g di idrossido di sodio in 200 mL di acqua. Calcolare la molarità
- 3) Calcolare i grammi di KOH contenuti in 153 mL di soluzione 0,180 M
- 4) Calcolare il volume di soluzione necessario per ottenere una soluzione 0,015 M con 100 mg di NaCl

## MOLARITA'

- 1- Sono stati preparati 100 mL di una soluzione acquosa contenente 6 g di metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Calcolare la molarità
- 2- E' necessario preparare 300 mL di una soluzione acquosa di 0,6 M di NaCl. Quanto sale bisognerà utilizzare?
- 3- Calcolare la M di  $\text{O}_2$  nell'oceano sapendo che la sua quantità disciolta a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm è 5,77 mL/L.

## Calcolo del pH

- 1) Calcolare il pH di una soluzione in cui  $[H^+] = 2,70 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- 2) Calcolare la concentrazione degli ioni  $H^+$  in una soluzione con  $\text{pH} = 7,843$
- 3) Calcolare il pH di una soluzione in cui  $[OH^-] = 0,5 \text{ M}$
- 4) Calcolare il pH di una soluzione contenente 0,27 moli di acido nitrico in un volume totale di 500 mL
- 5) Calcolare il pH di una soluzione contenente 20 mg di NaOH in 600 mL totali.
- 5) Calcolare il pH di una soluzione ottenuta sciogliendo 18 g di  $\text{Ca(OH)}_2$  in acqua (Volume totale: 750 mL)