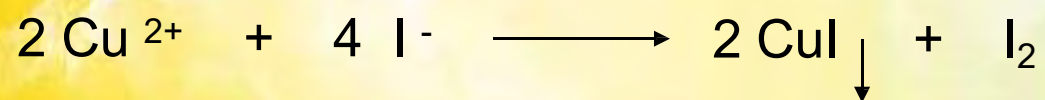


Ricapitolazione

Esempio



Avviene?????



$$E_0 = 0,15 \text{ V}$$



$$E_0 = 0,53 \text{ V}$$

$$\Delta E = 0,15 - 0,53 = -0,38$$

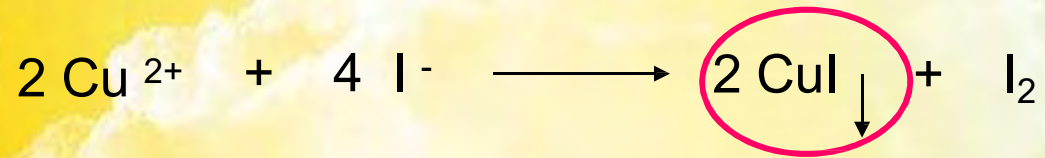
$\Delta G > 0$ non dovrebbe avvenire

ma poiché

H₂

Cu

I₂



$$E = 0,15 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$



$$K_s = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \gg 1$$

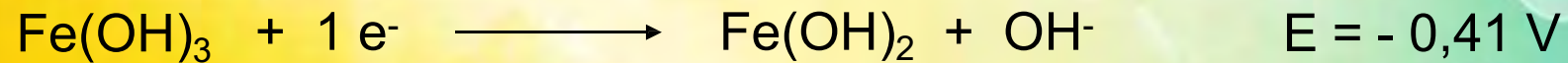
$$E > E_0 \quad (0.15)$$

$$E > 0,53$$



Esempio

In ambiente basico



$$E = E_0 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

PH

$$K_{S_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^{-}]^3 = 10^{-35}$$

$$K_{S_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2 = 10^{-16}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = ?$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = ?$$

$$\text{A pH} = 14$$

$$[\text{OH}^-] = 1$$

$$K_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-35}$$

$$K_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-16}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-35}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-16}$$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[10^{-35}]}{[10^{-16}]}$$

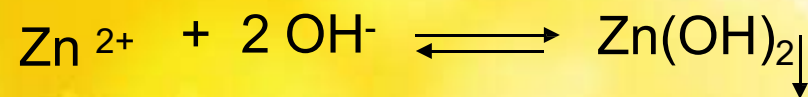
$$E = -0,41 \text{ V}$$

Riesco a sciogliere i metalli riducenti in ambiente acido



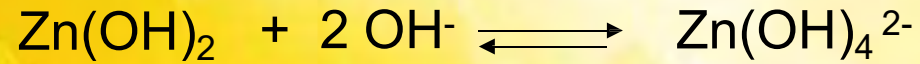
... e in ambiente basico?????

$$E = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$$



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-15}$$

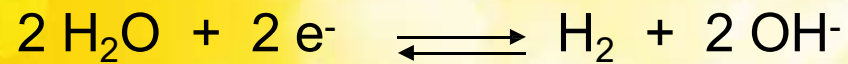
. . e in ambiente fortemente basico?????



$$E_0 = -1,22 \text{ V}$$



$$K_{\text{inst}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]} = 10^{-30}$$

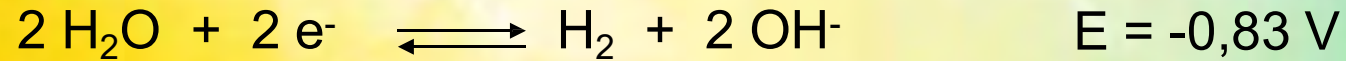


$$E = -0,83 \text{ V}$$

Acqua come ossidante

Il potenziale redox può essere influenzato dal pH

Acqua come OSSIDANTE



In ambiente basico



$E = 0,00 \text{ V}$ In ambiente acido

$$E = 0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1$$

$$E = 0 + 0,059 \log [\text{H}^+]$$

Se $\text{pH} = 14$

$$E = 0 + 0,059 \log 10^{-14}$$

$$E = -0,826 \text{ V}$$

Il potenziale redox può essere influenzato dal pH

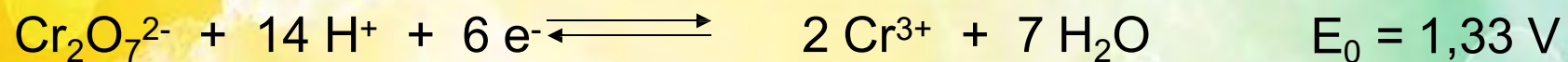


$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + 8 \cdot \frac{0,059}{5} \log [\text{H}^+]$$

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$$

$$E = 1,51 + 0,09 \log [\text{H}^+] = 1,51 - 0,09 \text{ pH}$$



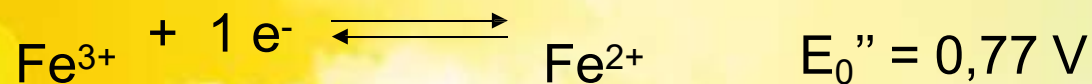
$$E = E_0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = 1,33 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} + 14 \cdot \frac{0,059}{6} \log [\text{H}^+]$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$$

$$E = 1,33 - 0,14 \text{ pH}$$

Potenziale redox e K eq



$$K_{eq} = \frac{[\text{Sn}^{4+}]_{2+} [\text{Fe}^{2+}]_{3+}^2}{[\text{Sn}^{2+}]_{2+} [\text{Fe}^{3+}]_{3+}^2}$$

All'equilibrio $E' = E''$

$$0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$0,77 - 0,15 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0,77 - 0,15 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2} = 20$$

$$0,62 = \frac{0,059}{2} \log K_{\text{eq}} \cong 20$$

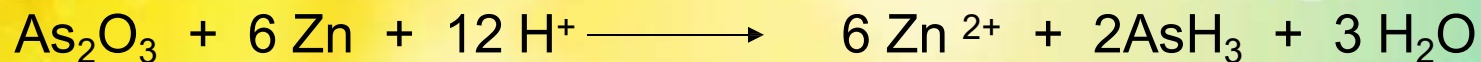
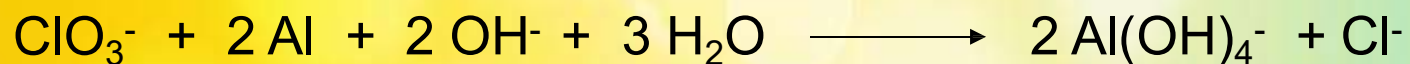
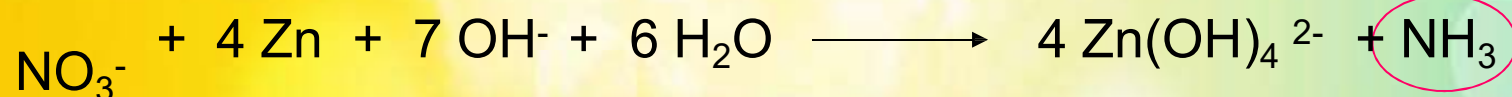
$$K_{\text{eq}} \cong 10^{20}$$

RIDUCENTI

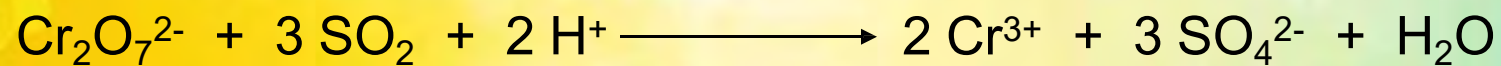
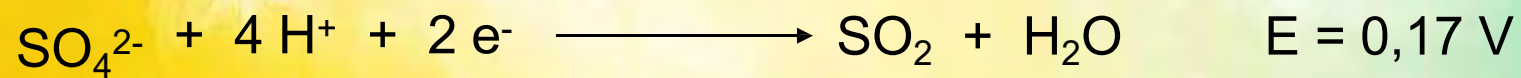
Metalli riducenti

Zn Al

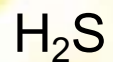
Lega di Devarda



Anidride solforosa



Acido solfidrico



OSSIDANTI

Alogeni

HNO_3

Acqua regia

H_2SO_4 concentrato

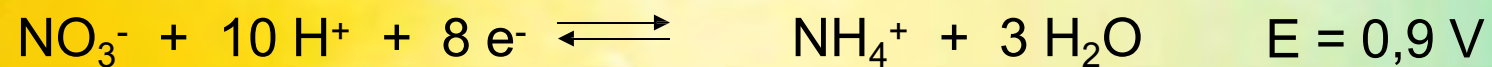
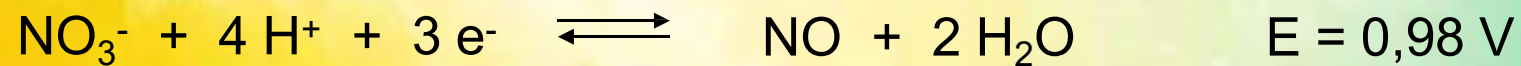
H_2O_2

KMnO_4

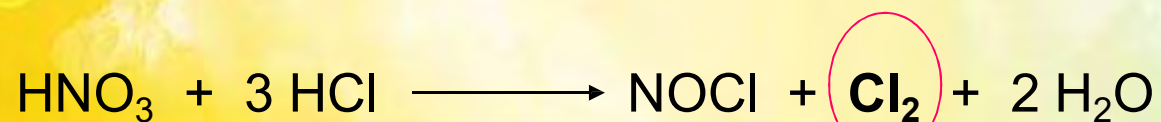
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

MnO_2 , PbO_2

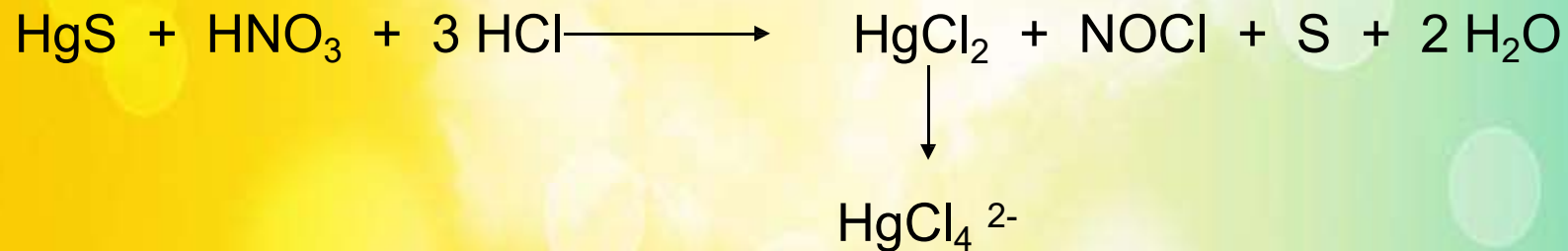
HNO₃



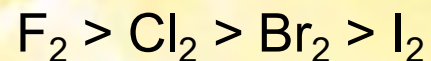
Acqua regia



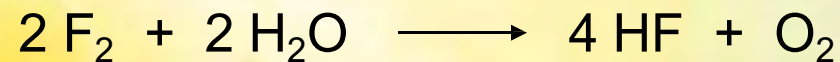
ha potenziale > del teorico



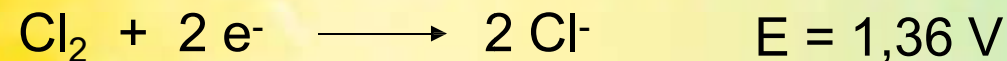
Alogeni



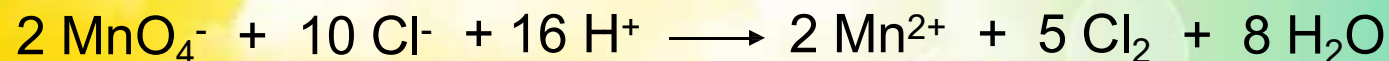
Fluoro



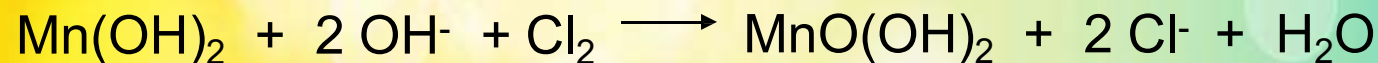
Cloro



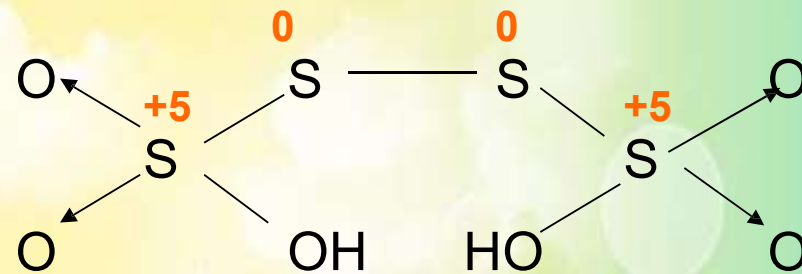
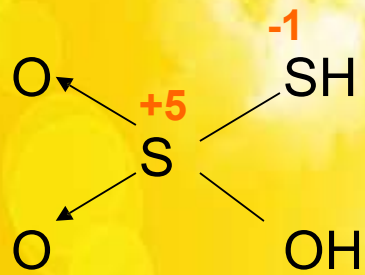
ambiente acido



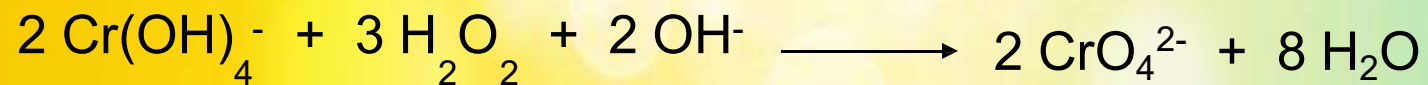
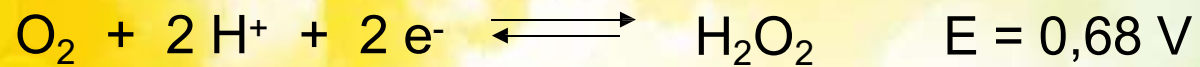
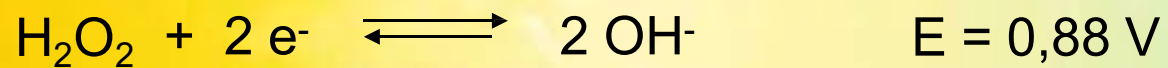
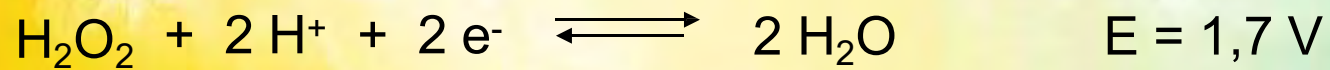
ambiente basico



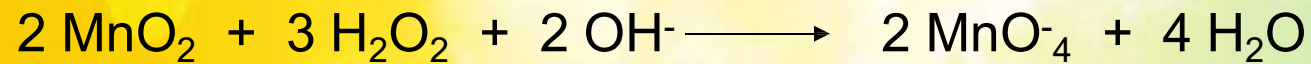
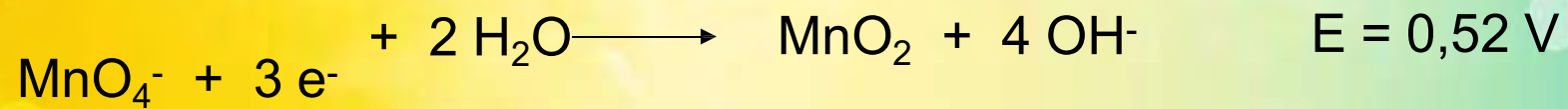
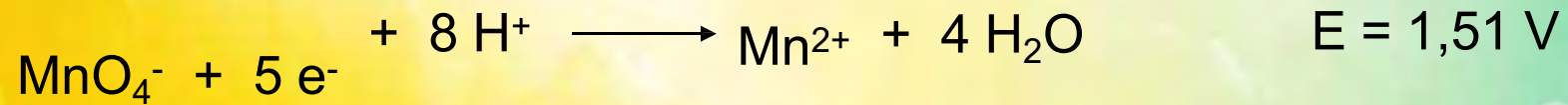
Iodio

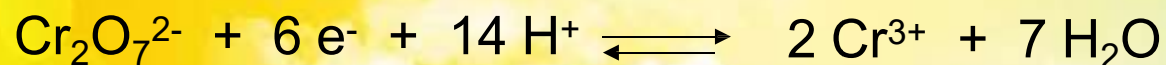


H₂O₂



KMnO₄





$$E = 1,33 \text{ V}$$



$$E = 1,36 \text{ V}$$



$$E = 1,06 \text{ V}$$

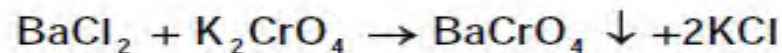


$$E = 0,51 \text{ V}$$



Solubilità

35.0 ml di soluzione 0.10 M di cloruro di bario vengono trattati con 60.0 ml di soluzione 0.08 M di cromato di potassio. Calcolare la concentrazione di equilibrio dello ione Ba^{2+} ($K_s = 2.3 \cdot 10^{-10}$).



Calcolare la concentrazione minima di ammoniaca necessaria per iniziare la precipitazione di idrossido ferroso da una soluzione $1 \cdot 10^{-2}$ M di solfato ferroso [$K_s = 1.64 \cdot 10^{-14}$; $K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$].

La solubilità del cloruro di argento in acqua pura, a temperatura ambiente, è 0.20 mg in 100.0 ml. Calcolare: a) il prodotto di solubilità; b) la concentrazione degli ioni cloruro di una soluzione acquosa satura di cloruro di argento e che è stata inoltre trattata con una quantità di nitrato di argento tale che il contenuto di equilibrio di questo è 0.010 moli/litro.

Solubilità

Ad una soluzione di 50.0 ml di cloruro di magnesio 0.10 M vengono aggiunti 50.0 ml di soluzione 1.0 M di ammoniaca. Quanto cloruro di ammonio solido deve essere aggiunto alla soluzione per evitare la precipitazione dell'idrossido di magnesio? [$K_s = 1.0 \cdot 10^{-11}$; $K_b = 1.80 \cdot 10^{-5}$].

Con quanta acqua si deve lavare un precipitato di ossalato di calcio perché passino in soluzione al massimo 0.20 mg di sale? ($K_s = 1.80 \cdot 10^{-9}$).

Determinare la massa di ione bario che rimane in soluzione quando 35.0 ml di soluzione 0.10 M di cloruro di bario vengono trattati con 60.0 ml di soluzione 0.080 M di cromato di potassio. ($K_s = 2.3 \cdot 10^{-10}$).

Nel corso di una determinazione quantitativa dei solfati, 0.215 g di solfato di bario ($K_s = 1.2 \cdot 10^{-10}$) vengono lavati con 400 ml di acqua. Quale errore percentuale viene commesso a causa della solubilizzazione del solfato di bario?

Idrolisi e soluzioni tampone

- Calcolare concentrazione idrogenionica e pH di una soluzione di acido acetico $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ [$K_a = 1.9 \times 10^{-5}$].
- Calcolare il pH della soluzione ottenuta miscelando **35.0 ml** di soluzione **0.20 N** di ammoniaca e **30.0 ml** di soluzione **0.45 N** di ammoniaca ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)
- Calcolare il pH di una soluzione di acetato di sodio $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($K_a = 2.80 \times 10^{-5}$; $K_w = 1.5 \times 10^{-14}$).
- Calcolare il pH di una soluzione $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ di piridina (C_6H_5N ; $K_b = 1.81 \times 10^{-9}$).
- Calcolare quanta acqua deve essere aggiunta a **150.0 ml** di una soluzione **0.40 M** di acido fluoridrico affinché si abbia $pH = 2.50$ ($K_a = 7.40 \times 10^{-4}$).
- Un acido debole monoprotico è ionizzato per lo **0.030%** in una soluzione **0.10 M**. In quale misura si ionizzerà in una soluzione **0.010 M** ?
- Calcolare il pH di una soluzione $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ in idrossido di potassio e **0.10 M** in fluoruro di sodio ($K_a = 7.5 \times 10^{-4}$).
- Un acido debole HA è stato combinato con idrossido di sodio nelle seguenti proporzioni: **0.20 moli** di HA e **0.08 moli** di idrossido di sodio. Diluita la miscela al volume totale di **1.0 litri**, se n'è misurato il pH . Se $pH = 4.80$, quale è la pK_a dell'acido? Quante altre moli di idrossido di sodio occorrerebbero per innalzare il pH della soluzione a **5.00** ? Quanto varrebbe il pH se venissero aggiunte le moli di idrossido di sodio necessarie a raggiungere il punto di equivalenza?

Soluzioni Tampone

- L'ammoniaca ha $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$. Sapendo che **200.0 ml** di una soluzione di questa base vengono titolati da **50.0 ml** di una soluzione **1.0 N** di acido cloridrico, calcolare: a) normalità, pH e grado di dissociazione della soluzione iniziale di base; b) il pH della soluzione ottenuta dopo aver aggiunto **30.0 ml** di soluzione di acido cloridrico; c) il pH della soluzione ottenuta alla fine della titolazione.
- Calcolare quale volume di soluzione **10.0 M** di idrossido di sodio è necessario aggiungere a **500 ml** di soluzione tampone acido acetico/acetato di sodio per aumentare il pH di **0.20 unità**. Il pH iniziale è **4.70** e le concentrazioni iniziali dell'acido acetico e dell'acetato di sodio sono entrambe **0.500 M**.
- Una soluzione contiene acido acetico **0.100 M** ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) e acetato di sodio **0.100 M**. Calcolare: a) il pH della soluzione; b) la variazione di pH a seguito dell'aggiunta di **20.0 ml** di soluzione **1.0 M** di acido cloridrico a **800 ml** di soluzione tampone.
- **140 ml** di una soluzione tampone contengono **4.365×10^{-4} moli** di ioni e **5.583×10^{-3} moli** di molecole **HCN** ($K_a = 4.93 \times 10^{-10}$). Calcolare come varia il pH se a questa soluzione vengono aggiunti **130 ml** di soluzione **0.25 M** di idrossido di calcio. Calcolare anche le concentrazioni di **HCN** e dopo l'aggiunta.

Soluzioni Tampone

-Si devono preparare **750 ml** di un tampone acido acetico – acetato di sodio a **pH = 4.50**. Si hanno a disposizione acido acetico glaciale e acetato di sodio solido. Il primo è al **99%** in massa ed ha **d = 1.05 g/ml**. Se il tampone deve essere **0.30 M** in acido acetico, quanti grammi di acetato e quanti ml di acido acetico occorrerà adoperare? ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

-- Si titolano **25.0 ml** di soluzione **0.20 M** di acido acetico con soluzione **0.20 M** di idrossido di sodio. Calcolare il **pH**: a) prima dell'aggiunta di idrossido di sodio; b) dopo aggiunta di **12.5 ml** di soluzione di idrossido di sodio; c) dopo aggiunta di **25.0 ml** di soluzione di idrossido di sodio; d) dopo aggiunta di **26.0 ml** di soluzione di idrossido di sodio ($K_a = 1.74 \times 10^{-5}$).

- Calcolare il volume di soluzione **0.15 M** di acido cloridrico che è necessario aggiungere a **2.0 litri** di soluzione **0.10 M** di ammoniaca ($K_a = 1.0 \times 10^{-9.2}$) per ottenere un tampone a **pH = 8.70**. Calcolare inoltre la variazione di **pH** che si verifica quando al tampone così preparato vengono aggiunti **63.0 ml** di soluzione **0.45 N** di idrossido di sodio.