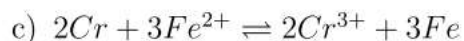
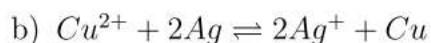
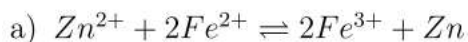


Esercitazione 14 - Squadra 1 (Chimica e Materiali) 14/12/2020

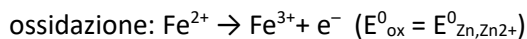
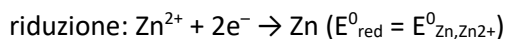
13.7 Quali delle seguenti reazioni sono termodinamicamente favorite in condizioni standard?



Per verificare se la reazione avverrà spontaneamente dobbiamo calcolare:

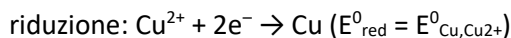
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}} \text{ se } \Delta E^0 > 0 \rightarrow \Delta G < 0 \text{ quindi la reazione è spontanea}$$

a)



$$\Delta E^0 = E^0_{Zn,Zn^{2+}} - E^0_{Fe^{2+},Fe^{3+}} = -0,76V - (+0,77V) = -1,534V \rightarrow \text{non è spontanea}$$

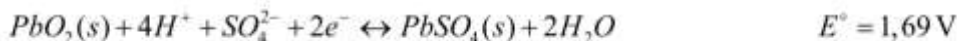
b)



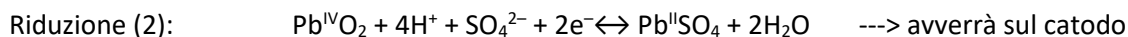
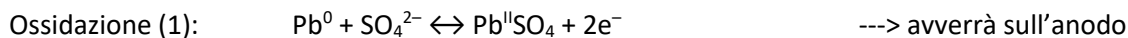
$$\Delta E^0 = E^0_{Cu,Cu^{2+}} - E^0_{Ag,Ag^+} = 0,34V - (+0,8V) = -0,46V \rightarrow \text{non è spontanea}$$

$$c) \Delta E^0 = E^0_{Fe,Fe^{3+}} - E^0_{Cr,Cr^{3+}} = -0,44V - (-0,74V) = +0,3V \rightarrow \text{spontanea}$$

14.1 Nella batteria piombo-acido avvengono le seguenti reazioni:



Quali reazioni avvengono al catodo e all'anodo quando si carica rispettivamente scarica? Quante batterie sono necessarie per ottenere un potenziale di 24V? Come si cambia la potenziale quando si aggiunge i seguenti sali: a) $NaNO_3$, b) $Pb(NO_3)_2$ c) Na_2SO_4 ?



$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}} = 1,69V - (-0,36V) = 2,05V > 0 \text{ questa reazione è spontanea}$$

quindi la reazione (la somma delle semi-reazioni) $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ quando si scarica!

$\Delta E > 0$, $\Delta G < 0$ la reazione è spontanea quindi l'energia interna chimica \rightarrow lavoro elettrico = cella galvanica / scarica batteria

$\Delta E < 0$, $\Delta G > 0$ la reazione non è spontanea quindi lavoro elettrico \rightarrow l'energia interna chimica = carica batteria

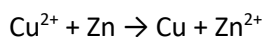
$2 \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ sarebbe il carico della batteria

Esercizio 13.7:

a,b) il carico della batteria

c) lo scarico della batteria

14.2 Considerando la pila Daniell. Quale potenziale si aspetta sotto condizioni normali? Una nuova cella viene costruita da barre di Cu (2,1g) e Zn (0,9g) (completamente in soluzione), CuCl_2 (0,4g), ZnCl_2 (0,2g) e 90ml di acqua. Quale potenziale iniziale avrà questa cella? Come sarà la potenziale quando sono consumati 0%, 50%, 75% e 99% dello zinco?



Ossidazione: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Riduzione: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$

Per calcolare la potenziale sotto condizioni standard:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = +0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = +1,1\text{V}$$

Quando le condizioni non sono standard si prende l'equazione di Nernst (estensione dell'equazione di prima):

$$\Delta E = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{ox}} - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad \text{R...la costante dei gas universali } 8,314 \text{ J/Kmol}$$

z...sono gli elettroni che vengono trasferiti

T...Temperatura

F...la costante di Faraday 96485 C/mol

Q...come per l'equilibrio chimico, lo stato attuale = conc.prodotti/conc.reagenti

In questo caso $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$

Perché si riferisce alle attività quindi $Q = a(\text{Zn}^{2+}) * a(\text{Cu}) / [a(\text{Cu}^{2+}) * a(\text{Cu})]$

Per ioni liberi l'attività = concentrazione

Per solidi = 1

$$\rightarrow Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$$

Per calcolare Q e poi ΔE abbiamo bisogno delle concentrazioni

$$C = n/V = m/(M \cdot V)$$

siccome Vol=costante si può usare n

Sappiamo che Zn metallico è la componente eccessiva

	$\text{Cu}^{2+} +$	$\text{Zn} \rightarrow$	$\text{Cu} +$	Zn^{2+}
Inizio della reazione	$n^0_{\text{Cu}^{2+}}$	n^0_{Zn}	n^0_{Cu}	$n^0_{\text{Zn}^{2+}}$
nel mezzo	$n^0_{\text{Cu}^{2+}} - x$	x	$n^0_{\text{Cu}} + x$	$n^0_{\text{Cu}} + x$

$$\text{alla fine della reaz.} \quad n_{\text{Cu}^{2+}}^0 - n_{\text{Zn}}^0 \quad 0 \quad n_{\text{Cu}}^0 + n_{\text{Zn}}^0 \quad n_{\text{Zn}^{2+}}^0 + n_{\text{Zn}}^0$$

x una nuova grandezza per esprimere quanto dello zinco metallico è già consumato

inizio: $x = 0$ (0%)

fine: $x = 1$ (100%)

$$x = n_{\text{Zn}} / n_{\text{Zn}}^0 \quad n_{\text{Zn}} \dots \text{Zn attuale} \quad / \quad n_{\text{Zn}}^0 \dots \text{iniziale}$$

$$\Delta E = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0 - RT/zF \cdot \ln Q = +1,1V - RT/zF \cdot \ln([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$$

$$\Delta E = 1,1V - 8,314J/Kmol \cdot 298K / 2 / 96485 C/mol \cdot \ln([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]) \quad 1J = C \cdot V$$

$$1,1V - 0,01284V \cdot \ln([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$$

$$1,1V - 0,01284V \cdot \ln(n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{Cu}^{2+}}) \quad x = n_{\text{Zn}}/n_{\text{Zn}}^0 \rightarrow n_{\text{Zn}} = x \cdot n_{\text{Zn}}^0$$

$$\Delta E(x) = 1,1V - 0,01284V \cdot \ln((n_{\text{Zn}^{2+}}^0 + x \cdot n_{\text{Zn}}^0) / (n_{\text{Cu}^{2+}}^0 - x \cdot n_{\text{Zn}}^0)) \quad n = m \cdot M$$

$$= 1,1V - 0,01284V \cdot \ln((m_{\text{ZnCl}_2}^0 \cdot M_{\text{ZnCl}_2} + x \cdot m_{\text{Zn}}^0 M_{\text{Zn}}) / (m_{\text{CuCl}_2}^0 M_{\text{CuCl}_2} - x \cdot m_{\text{Zn}}^0 M_{\text{Zn}}))$$

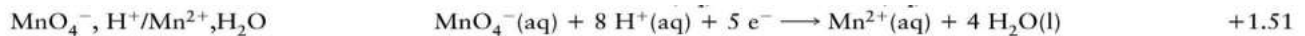
$$= 1,1V - 0,01284V \cdot \ln(\{ 0,2g \cdot (65,38 + 2 \cdot 35,45)g/mol + x \cdot 0,9g \cdot 65,38G/mol \} / \{ 0,5g \cdot (63,55 + 2 \cdot 35,45)g/mol - x \cdot 0,9g \cdot 65,38G/mol \})$$

$$\Delta E(x) = 1,1V - 0,01284V \cdot \ln(\{ 27,256 + x \cdot 58,842 \} / \{ 67,225 - x \cdot 58,842 \})$$

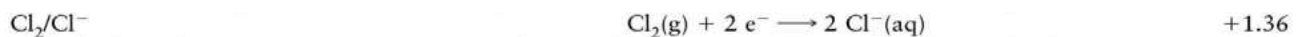
X (%)	Q	ΔE in V
0	0,405	1,111
50	1,499	1,095
75	3,091	1,086
99	9,531	1,071
99,9	10,192	1,0702
99,9999	10,271	1,0701

14.3 Una cella galvanica consiste da $KMnO_4$ (1,3 M), $MnCl_2$ (2,4 M) e acqua. Per quale valore pH si può ossidare gli ioni Cl^- ?

Riduzione:



Ossidazione:



$\Delta E > 0$ la reazione è spontanea

$\Delta E < 0$ non avverrà

Dobbiamo calcolare quando si cambia ($\Delta E = 0$)

$$\Delta E = E_{\text{red}}^0 - RT/zF \cdot \ln Q_{\text{red}} - E_{\text{ox}}^0 + RT/zF \cdot \ln Q_{\text{red}}$$

$$\Delta E = E_{\text{MnO}_4, \text{Mn}^{2+}}^0 - RT/zF \cdot \ln \{ [\text{Mn}^{2+}] / ([\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]) \} - E_{\text{Cl}_2, 2\text{Cl}}^0 + RT/zF \cdot \ln \{ [\text{Cl}^-]^2 / [\text{Cl}_2] \}$$

$\Delta E > 0$ quindi

$$0 < E_{\text{MnO}_4, \text{Mn}^{2+}}^0 - RT/zF \cdot \ln \{ [\text{Mn}^{2+}] / ([\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]) \} - E_{\text{Cl}_2, 2\text{Cl}}^0 + RT/zF \cdot \ln \{ [\text{Cl}^-]^2 \}$$

$$0 < 1,51\text{V} - 8,314\text{J/Kmol} \cdot 298\text{K} / 5 / 96485 \text{ C/mol} \cdot \ln (*2,4/1,3/[\text{H}^+]^8) - 1,36\text{V} + 8,314\text{J/Kmol} \cdot 298\text{K} / 2 / 96485 \text{ C/mol} \cdot \ln(2,4^2)$$

$$0 < 1,51\text{V} - 0,00514\text{V} \cdot \ln(*2,4/1,3/[\text{H}^+]^8) - 1,36\text{V} + 0,0225\text{V}$$

$$0,00514\text{V} \cdot \ln(*2,4/1,3/[\text{H}^+]^8) < 0,1725\text{V}$$

$$\ln(*2,4/1,3/[\text{H}^+]^8) < 33,56$$

$$2,4/1,3/[\text{H}^+]^8 < e^{33,56}$$

$$[\text{H}^+] > [2,4/1,3/ e^{33,56}]^{(1/8)} > 0,0163 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} < -\lg(0,0163 \text{ mol/l}) < 1,79$$

concentrazioni per acqua e Cl_2 (g) non ci sono perché loro attività sono 1