

direzione in cui gli H_3O^+
si consumano



$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = K_a \frac{C_a + 10^{-3}}{C_s - 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{0,1 + 10^{-3}}{0,1 - 10^{-3}} = 1,84 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_f = -\log 1,84 \cdot 10^{-5} = 4,735$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f = 0,01$$

Questo vuol dire che la soluzione tampone funziona poiché abbiamo una variazione di PH molto piccola

ESERCIZIO:

Una soluzione 0,2 molare di un acido debole HA, ha un PH=1,24, 100 ml di questa soluzione sono addizionati con 100 ml di una seconda soluzione dello stesso acido a concentrazione incognita. Il PH finale dopo il mescolamento risulta essere uguale a 1,32. Calcolare la concentrazione incognita di HA nella seconda soluzione.

$$\text{Dati:} \begin{cases} C_{A_1} = 0,2 \text{ M} \rightarrow 100 \text{ ml} \\ pH_1 = 1,24 \\ C_{A_2} = ? \rightarrow 100 \text{ ml} \\ pH_f = 1,32 \end{cases}$$



$$pH_1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 0,057 \text{ M}$$

notiamo che C_{A_1} non è $\gg [\text{H}_3\text{O}^+]_1$

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1^2}{C_{A_1} - [\text{H}_3\text{O}^+]_1} \quad \cdot \text{ipotesi: } \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AC}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AC}} = 0,057 \text{ M} \end{array} \right.$$

$$= \frac{(0,057)^2}{0,2 - 0,057} = 0,023$$

$$pH_f = 1,32 \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 0,048 \text{ M}$$

• verifica ipotesi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{0,048} \ll 0,057 \quad \text{OK!}$$

$$C_{A_2} V_f = C_{A_1} V_1 + C_{A_2} V_2$$

$$\begin{matrix} ? & " & 0,2 & " & ? & 0,048 \\ ? & 200 & \text{M} & 100 & ? & \text{M} \end{matrix}$$

• ipotesi : $\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{AC}} \\ C_{\text{AC}} \gg [\text{A}^-]_{\text{F}} \end{cases}$

$$C_{\text{AC}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{F}}^2}{K_a} = \frac{(0,048)^2}{0,023} = 0,1\text{M}$$

• verifica ipotesi :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{0,048} \ll 0,048 \text{ OK!}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{AC}} &= 0,1\text{M} & \Rightarrow C_{\text{AC}} \gg [\text{A}^-]_{\text{F}} \\ [\text{A}^-]_{\text{F}} &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{F}} = 0,048 & \text{NON è verificata} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{F}}^2}{C_{\text{AC}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow 0,023 = \frac{(0,048)^2}{C_{\text{AC}} - 0,048} \Rightarrow C_{\text{AC}} = 0,148\text{M}$$

$$\begin{array}{ccc} 0,2\text{l} & 0,1\text{l} & \\ \parallel & \parallel & \\ 200\text{ml} & 100\text{ml} & \\ \parallel & \parallel & \\ \Rightarrow C_{\text{AC}} V_{\text{F}} & = C_1 V_1 + C_2 V_2 & \Rightarrow C_2 = 0,096\text{M} \\ \parallel & \parallel & \\ 0,148 & 0,2\text{M} & \\ & & 100\text{ml} \\ & & \parallel \\ & & 0,1\text{l} \end{array}$$

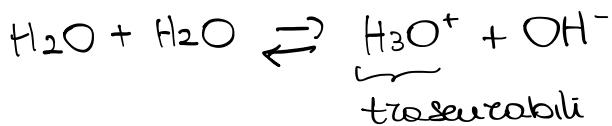
ESERCIZIO:

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta mescolando 80ml di una soluzione 10^{-4} Molare di acido nitrico con 70 ml di una soluzione $1,5 \cdot 10^{-3}$ Molare di un acido debole HA la cui $K_a = 8 \cdot 10^{-4}$

Dati : $\begin{cases} 80\text{ml} & 10^{-4}\text{M} \quad \text{HNO}_3 \text{ (acido forte)} \\ 150\text{ml} \end{cases}$ pH ?

$\begin{cases} 70\text{ml} & 1,5 \cdot 10^{-3}\text{M} \quad \text{HA} \quad (K_a = 8 \cdot 10^{-4}) \end{cases}$

Dati: $\begin{cases} 80 \text{ ml } 10^{-4} \text{ M HNO}_3 \text{ (acido forte)} \\ 150 \text{ ml } 70 \text{ ml } 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M HA (} K_a = 8 \cdot 10^{-4} \text{)} \end{cases}$ pH?



se
 $10^{-4} : 1000 = x : 80 \Rightarrow x = 8 \cdot 10^{-6} \text{ moli di HNO}_3$

$$8 \cdot 10^{-6} : 150 = y : 1000 \Rightarrow y = 5,33 \cdot 10^{-5} \text{ M} = C_{\text{HNO}_3}$$

$$1,5 \cdot 10^{-3} : 1000 = z : 70 \Rightarrow z = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ moli HA}$$

$$1,05 \cdot 10^{-4} : 150 = w : 1000 \Rightarrow w = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M} = C_{\text{HA}}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_T [\text{A}^-]}{8 \cdot 10^{-4} [\text{HA}]} = \frac{\overbrace{[\text{H}_3\text{O}^+]_T [\text{A}^-]}{C_{\text{HA}} - [\text{A}^-]}}{C_{\text{HA}} - [\text{A}^-]} = \frac{(5,33 \cdot 10^{-5} + x) x}{7 \cdot 10^{-6} - x}$$

$$\Rightarrow 8 \cdot 10^{-4} (7 \cdot 10^{-6} - x) = 5,33 \cdot 10^{-5} x + x^2$$

$$\Rightarrow x = 4,35 \cdot 10^{-4} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_T = 5,33 \cdot 10^{-5} + 4,35 \cdot 10^{-4} = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 4,88 \cdot 10^{-4} = 3,31$$

ESERCIZIO:

Abbiamo 1litro di una soluzione 10^{-3} Molare di un acido debole HA che viene mescolata con 1litro di

una soluzione sempre 10^{-3} Molare di KOH, si ottiene una soluzione il cui PH = 8,70. Calcolare la K_a di HA e il PH della soluzione iniziale.

Dati: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ l} \quad C_{A_1} = 10^{-3} \text{ M} \\ 2 \text{ l} \quad C_{B_2} = 10^{-3} \text{ M} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{HA} \\ \text{KOH} \\ (\text{idrossido di} \\ \text{potassio}) \end{array} \right\} \text{pH}_f = 8,70$

$K_a(\text{HA})? \quad \text{pH}_i? \quad (\text{soluzione di HA})$

Da questo mescolamento si ha la formazione di un SALE

$$\text{pOH}_f = 14 - 8,70 = 5,3 \rightarrow [\text{OH}^-]_f = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Soluzione finale $\left\{ \begin{array}{l} V_f = 2 \text{ l} \\ C_{A_1\text{HA}} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ C_{B_2\text{KOH}} = \frac{10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 5 \cdot 10^{-4} \text{ M di sale} = C_s \\ \downarrow \\ \text{idealisasi basica} \end{array}$

\downarrow
sono uguali
 \downarrow
moli acido = moli base

\downarrow
si formano lo stesso numero di
moli di sale

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-6} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_a} 5 \cdot 10^{-4}}$$

$$\begin{matrix} " \\ 5 \cdot 10^{-6} \end{matrix} \quad (5 \cdot 10^{-6})^2 = \frac{10^{-14}}{K_a} \cdot 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow K_a = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$C_{A_1} = 10^{-3} \text{ M} \quad K_a = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \sqrt{K_a C_{A_1}}$$

• ipotesi: $\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}} \\ C_{A_1} \gg [A^-]_i \end{array} \right.$

$$= \sqrt{2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,4 \cdot 10^{-5} = 4,85$$

• verifica ipotesi:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{1,4 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-9}}{1,4} \ll 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ OK!} \\ \\ C_{\text{A}^-} = 10^{-3} \text{ M} \\ \\ [\text{A}^-]_i = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \\ \\ C_{\text{A}^-} \gg [\text{A}^-]_i \text{ OK!} \end{array} \right.$$

ESERCIZIO:

A 25 ml di una soluzione 0,2 Molare di un acido debole HA avente PH=2,78 vengono aggiunti 25 ml di una soluzione 0,1 Molare di KOH. Successivamente sono aggiunti ulteriori 25 ml della stessa soluzione 0,1 Molare di KOH, calcolare il PH dopo la prima aggiunta e il PH dopo la seconda aggiunta.

Dati:	25 ml	0,2 M	HA	acido debole	pH = 2,78
	25 ml	0,1 M	KOH	base forte	pH ₁ ?
	25 ml	0,1 M	KOH		pH ₂ ?

$$\text{pH} = 2,78 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\textcircled{2} \text{ mescolamento} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{HA} \quad 25 \text{ ml} \\ \text{KOH} \quad 25 \text{ ml} \end{array} \right\} 50 \text{ ml}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{A}^-\text{HA}} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ M} \\ C_{\text{A}^-\text{KOH}} = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ M} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow \text{si forma il sale} \\ \text{Cs} = 0,05 \text{ M} \end{array}$$

\downarrow

questa volta non sono uguali

\downarrow

si forma solo finché c'è disponibilità di base

\downarrow

sono uguali

avendo il massimo potere tamponante

\downarrow

soluzione tampone

\downarrow

eq. di Henderson-Hasselbalch

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\underline{k_a} \underline{C_a}}{\underline{?} \downarrow C_s}$$

$$\begin{aligned} k_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \\ &= \frac{(1,66 \cdot 10^{-3})^2}{0,2} = 1,38 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

• ipotesi : $\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ acido} \\ C_a \gg [A^-] \end{cases}$

• verifica ipotesi : $\left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-9}}{1,38} \ll 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ OK!} \\ C_a = 0,2 \text{ M} \\ [A^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,66 \cdot 10^{-3} \quad C_a \gg [A^-] \text{ OK!} \end{array} \right.$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,38 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,05}{0,05} = 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ (concentrazione costante)}$$

$$\text{pH} = -\log 1,38 \cdot 10^{-5} = 4,86$$

(2°) mescolamento \rightarrow 50 ml } 75 ml
25 ml }

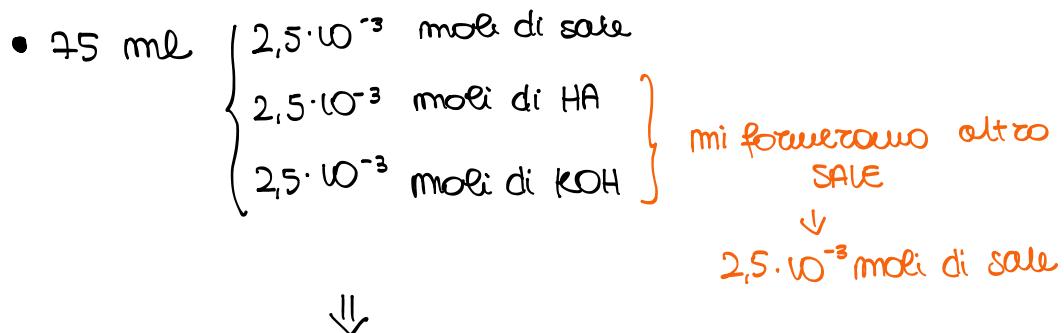
• 50 ml $\begin{cases} \text{sale } C_s = 0,05 \text{ M} \\ \text{acido } C_a = 0,05 \text{ M} \end{cases}$

$$0,05 : 1000 = x : 50 \Rightarrow x = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli sale} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{nei 50 ml}$$

$$q = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli HA} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$$

• 25 ml di KOH 0,1 M

$$0,1 : 1000 = X : 25 \Rightarrow X = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli KOH}$$



in totale: $5 \cdot 10^{-3}$ moli di sale in 75 ml

acido debole + base forte \rightarrow idrolisi BASICA

$$5 \cdot 10^{-3} : 75 = X : 1000 \Rightarrow X = 0,067 \text{ M}$$

$$[\text{OH}]^- = \sqrt{K_w C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,067} = 6,67 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 6,67 \cdot 10^{-6} = 5,15$$

$$\text{pH} = 14 - 5,15 = 8,85$$

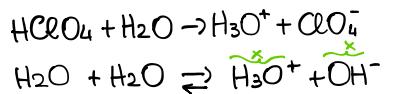
ESERCIZIO:

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

acido pereluvico (acido forte)

- (a) 0,5 litri HClO_4 10^{-9} M
- (b) 0,5 litri HClO_4 10^{-2} M + 0,25 litri NH_3 $0,02 \text{ M}$
- (c) 1 litro HClO_4 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + 1 litro NH_3 10^{-2} M

a) soluzione diluitissima di acido forte



$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = (10^{-9} + x) x \Rightarrow 10^{-14} = 10^{-9} x + x^2$$

$$x = 9,95 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_T = 10^{-9} + 9,95 \cdot 10^{-8} = 1,005 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1,005 \cdot 10^{-7} = 6,68$$

La quantità di acido forte così piccola che il pH varia di pochissimo

b) 0,75 l HClO₄ (acido forte)

NH₃ (base debole)

$$\left\{ 10^{-2} : 1000 = x : 500 \Rightarrow x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol di HClO}_4 \right.$$

$$\left\{ 5 \cdot 10^{-3} : 0,75 = y : 1 \Rightarrow y = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ M} = C_{\text{HClO}_4} \right.$$

$$\left\{ 0,02 : 1000 = x : 250 \Rightarrow x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol di NH}_3 \right.$$

$$\left\{ 5 \cdot 10^{-3} : 0,75 = y : 1 \Rightarrow y = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ M} = C_{\text{NH}_3} \right.$$

hanno lo stesso
concentrazione

base debole + acido forte \rightarrow SALE $C_s = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



idrolisi ACIDA

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_w}{k_b} C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 6,66 \cdot 10^{-3}} = 1,92 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log 1,92 \cdot 10^{-6} = 5,71$$

$$\begin{array}{l} \text{C) } 1 \text{ l HClO}_4 \quad 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ \quad 1 \text{ l NH}_3 \quad 10^{-2} \text{ M} \end{array} \left. \right\} V = 2 \text{ l} \quad \begin{array}{l} \text{HClO}_4 \quad C_a = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ \text{NH}_3 \quad C_b = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{array}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} C_s = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ C_b = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{cases} \Rightarrow \text{SOLUZIONE TAMPONE} \quad \begin{array}{l} (\text{NH}_3 \text{ base d.}) \\ (\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ sale}) \end{array}$$

hanno concentrazioni diverse

↓
si formerà sale con

$$C_s = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Eq. di Henderson - Hasselbalch

calcoliamo gli [OH⁻] perché abbiamo base debole

$$[\text{OH}^-] = k_b \frac{C_b}{C_s} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (massimo potere tampone)} \quad \text{temponante}$$

S

←, → ←, →

$$\rho\text{OH} = 4,74$$

$$\rho\text{H} = 14 - 4,74 = 9,26$$

Lezione 20. 07-12-21

lunedì 13 dicembre 2021 16:09

ELETROCHIMICA:

$$(\Delta G^\circ < 0)$$

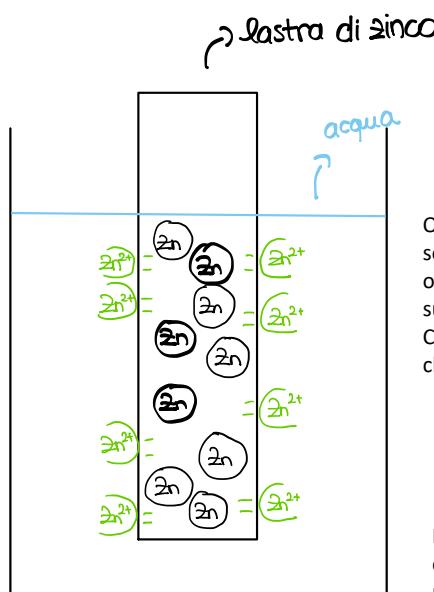
Partiamo dalle reazioni di ossido riduzione che avvengono spontaneamente, esse sono potenzialmente una sorgente di energia perché praticamente queste reazioni sono caratterizzate dal fatto che c'è una specie che si ossida quindi che cede elettroni e contemporaneamente c'è una specie che si riduce cioè che acquista elettroni.

Le reazioni di ossido riduzione avvengono perlopiù in soluzione aquosa e questo trasferimento di elettroni avviene in maniera caotica quindi è un processo che non può essere sfruttato per produrre energia (ci sarà solo una produzione di calore).

Una **pila** è un dispositivo che riesce a convertire l'energia chimica prodotta da una reazione di ossido riduzione in energia elettrica, ciò avviene perché nella pila la soluzione in cui c'è la specie che si ossida e la soluzione in cui c'è la specie che si riduce vengono separate, ovvero c'è una soluzione in cui avviene la semi reazione di riduzione e un'altra soluzione in cui avviene la semi reazione di ossidazione, gli elettroni che vengono ceduti da una e acquistati dall'altra non vengono trasferiti più in maniera caotica ma vengono trasferiti attraverso un conduttore metallico esterno che collega le due parti, quindi si crea una corrente continua che può essere sfruttata per produrre lavoro.

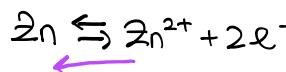
COMPORTAMENTO DI UN METALLO IN SOLUZIONE:

Lastra metallica di zinco immerse in acqua. Il metallo può essere descritto come un reticolo di ioni positivi circondati da una nube di elettroni.



Quando la lastra viene immersa in acqua comincia ad avversi il passaggio in soluzione di ioni Zn^{2+} rimanendo in prossimità della superficie del metallo. Per ogni ione Zn^{2+} che passa in soluzione c'è una coppia di elettroni che rimane sulla superficie del metallo.

Con il passare del tempo si viene a costruire una sorta di equilibrio, la reazione che avviene è:



(la quantità di ioni Zn^{2+} è piccola)

Ma questo equilibrio è continuamente sottoposto a perturbazioni perché non essendoci altri ioni Zn^{2+} se uno di questi si allontana dalla superficie del metallo non può essere rimpiazzato. Viceversa se la barra di zinco è immersa nella soluzione di un sale di zinco (ad esempio il sulfato di zinco) ci sono già ioni Zn^{2+} e quindi non appena uno ione Zn^{2+} rilasciato dal metallo si dovesse allontanare dall'interfaccia ci sarà uno ione Zn^{2+} presente nella soluzione che lo sostituisce e l'equilibrio è stabile.

Raggiunto l'equilibrio ci sarà una differenza di potenziale costante.

Quello che si riesce a misurare non è la differenza di potenziale tra metallo (zinco) e soluzione ma si misura la differenza di potenziale tra il metallo e l'elettrodo che immerge in soluzione.

Le **pile** fanno proprio questo ovvero misurano la differenza di potenziale tra due elettrodi metallici ciascuno immerso in un'appropriata soluzione e opportunamente collegati.

Appropriata : soluzione di un sale di quel metallo



(soluzio di zinco)

Zinco → sale di zinco $ZnSO_4$

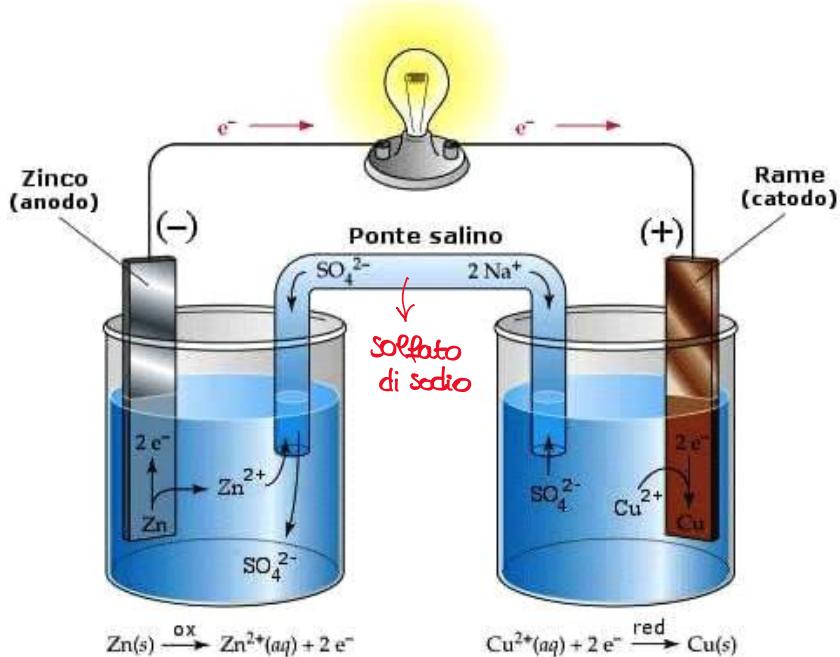
Rame → sale di rame $CuSO_4$
(soluzio di rame)



Qui abbiamo una lastra di zinco immersa in un sale di zinco è una lastra di rame immersa in un sale di rame.

L'insieme costituito dalla barra metallica (elettrodo) e dalla soluzione (sale del metallo) in cui la barra è immersa si chiama **semi elemento**, una pila è fatta da due semi elementi.

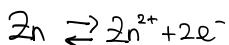
PILA DANIELL :



Abbiamo due semi elementi, un semi elemento di zinco immerso in una soluzione di solfato di zinco e un semi elemento di rame immerso in una soluzione di solfato di rame.

Inizialmente consideriamo i due semi elementi non collegati:

Nel semi elemento di zinco avviene la reazione

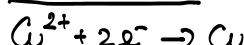


Non nel semi elemento di rame avviene la reazione

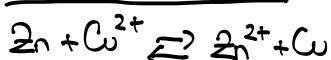
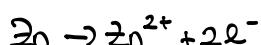
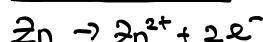


È stato notato che la tendenza che ha lo zinco a passare in soluzione è molto maggiore della tendenza che ha il rame a passare in soluzione, quindi la barretta di zinco si carica negativamente molto più velocemente di quanto non faccia la barretta di rame.

Se dopo che si sono instaurati gli equilibri collego con il filo metallico i due elettrodi, siccome sulla barra di zinco c'è un eccesso di elettroni essi cominciano a migrare dallo zinco verso il rame, nel momento in cui arrivano due elettroni a livello del rame viene richiamato uno ione Cu^{2+} dalla soluzione e quindi viene favorita la reazione di riduzione:



Dall'altro lato ogni volta che due elettroni si allontanano uno ione Zn^{2+} passa in soluzione per rimpiazzare questi due elettroni, quindi viene favorita la reazione di ossidazione:



L'elettrodo dove avviene la reazione di riduzione rappresenta il catodo della pila mentre quello dove avviene l'ossidazione rappresenta l'anodo della pila

PONTE SALINO → ELETTRONEUTRALITÀ

La continua reazione di ossidazione arricchirebbe la soluzione di ioni Zn^{2+} quindi verrebbe ad esserci un eccesso di cariche positive. Se la soluzione si carica positivamente questo ostacola l'ulteriore passaggio in soluzione di ioni Zn^{2+} .

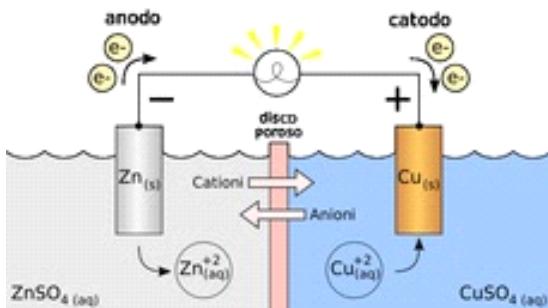
Per quanto riguarda il rame c'è la reazione di riduzione e quindi c'è consumo di ioni Cu^{2+} quindi si riduce il numero delle cariche positive e viene ad esserci un eccesso di carica negativa. Quindi da una parte abbiamo un eccesso di carica negativa e dall'altro un eccesso di carica positiva è quindi la pila si ferma.

Questo però non avviene poiché c'è un elemento che completa il sistema della pila che il **ponte salino** esso è un tubo a forma di U le cui estremità sono immerse nelle due soluzioni, a queste estremità ci sono dei tappi porosi, all'interno del tubo c'è una soluzione di un elettrolita forte (solitamente un sale, ad esempio solfato di sodio), da questi tappi porosi escono ed entrano gli ioni che serviranno a bilanciare le soluzioni. Dall'estremità del tubo immersa nella soluzione dove tende ad accumularsi carica positiva usciranno ioni negativi che quindi servono a controbilanciare l'eccesso di carica positiva, dall'altro lato dove tende ad accumularsi la carica negativa gli ioni negativi tenderanno ad uscire attraverso il tubo così da bilanciarsi.

Ciò permette di stabilire **L'ELETTRONEUTRALITÀ** delle soluzioni.

La pila si scaricherà quando la reazione di ossido riduzione raggiunge lo stato di equilibrio.

Un'alternativa al ponte salino può essere il **setto poroso** o membrana permeabile:



I due semi elementi sono uno accanto all'altro e sono separati dal setto poroso.

Attraverso questa membrana semi permeabile ci sarebbe il continuo passaggio di ioni negativi dalla soluzione dove tendono ad accumularsi le cariche negative verso la soluzione dove tende ad esserci un accumulo di cariche positive.

FORZA ELETTROMOTRICE: φ_{em}

La massima differenza di potenziale che può essere misurata fra due elettrodi si chiama forza elettromotrice, la differenza di potenziale è massima quando il circuito è aperto cioè quando non c'è passaggio di corrente (ovvero quando c'è un passaggio di corrente infinitesimo così piccolo da non perturbare lo stato di equilibrio).

Per il calcolo della forza elettromotrice utilizziamo l'equazione di Nernst:

$$\underbrace{\Delta E}_{\text{f}_{\text{eu}}} = \underbrace{\Delta E^0}_{\text{f}_{\text{eu}} \text{ standard}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_a^a a_b^b}{a_c^c a_d^d}$$

EQUAZIONE DI NERNST

Dimostrazione eq. :

$$\mathcal{L}_{\text{utile}} = -\Delta G$$

Lavoro utile che il sistema è in grado di compiere durante una trasformazione.

$$(\text{all'equilibrio } \Delta G = 0 \rightarrow \mathcal{L}_{\text{utile}} = 0)$$

$$\mathcal{L}_{\text{utile}} = \mathcal{L}_{\text{elettrico}} = q \frac{\Delta E}{ddp}$$

$$\text{nel caso delle pile } \mathcal{L}_{\text{elettrico}} = \frac{nF}{q} \Delta E$$

carica elettrica trasportata da una mole di elettroni
ddp

$$1 \text{ mole } e^- = 1F \\ n \text{ mole } e^- = nF$$

numero di mole di elettroni che circolano durante il tempo di funzionamento delle pile

$$\Rightarrow -\Delta G = nF \cdot \Delta E \Rightarrow \Delta E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

generica reazione:



$aT = \text{costante}$

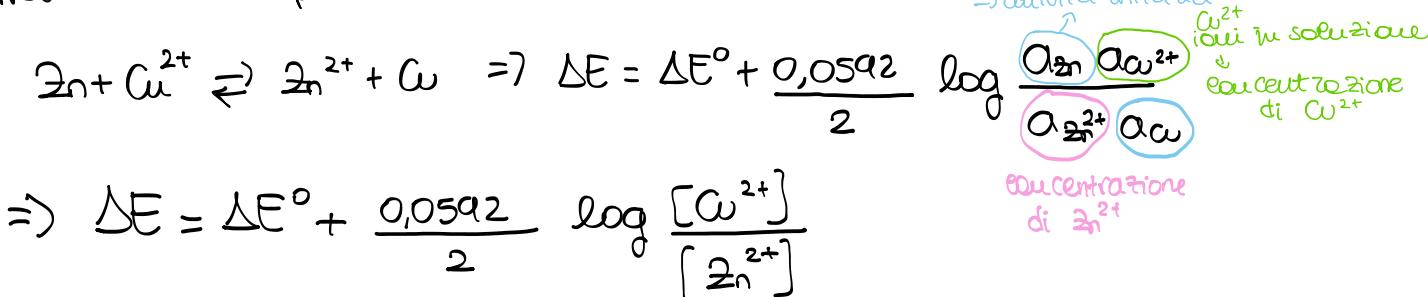
$$\Rightarrow \Delta E = \frac{RT}{NF} \ln k - \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_c^e a_d^d}{a_a^a a_b^b}$$

\downarrow costante = ΔE°

numero di elettroni scambiati nel processo di ossido riduzione della pila

$$t = 25^\circ\text{C} \Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_a^a a_b^b}{a_c^c a_d^d} \quad \text{c.v.d.}$$

nel caso della pila Zn-Cu:



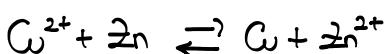
L'equazione di Nernst non serve solo a calcolare la forza elettromotrice di una pila ma anche a calcolare il potenziale di un singolo semi elemento poiché ogni semi elemento ha un proprio potenziale.

Semi elemento di rame (Consideriamo sempre come semi reazione quello di riduzione)



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \quad \begin{matrix} \text{attività forze ossidate} \\ \text{attività forze ridotta} \end{matrix}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \Rightarrow \text{POTENZIALE DEL SEMI ELEMENTO DI RAME}$$



$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ) + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\Delta E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$$

$$\Delta E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] \right)$$

ferm

POTENZIALE DEL SEMI ELEMENTO DI RAME (norma)

POTENZIALE DEL SEMI ELEMENTO DI ZINCO (norma)

POTENZIALE DI
SEMIELEMENTO DI RAME
(Catodo)

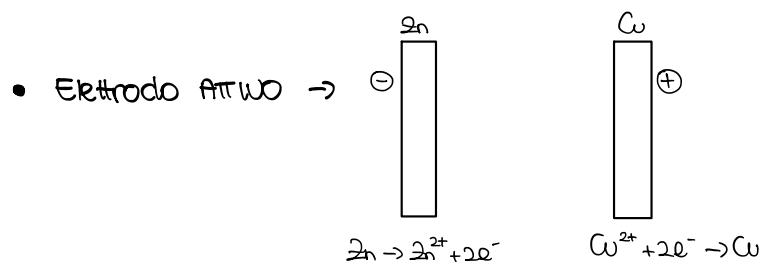
POTENZIALE DI
SEMIELEMENTO DI ZINCO
(anodo)

$$\Rightarrow f_{\text{erm}} = \text{potenziale catodo} - \text{potenziale anodo}$$

Se non sappiamo qual è il catodo e qual è l'anodo calcoliamo il potenziale con l'equazione di Nernst e poi confrontiamo i due valori, il semi elemento che ha il valore di potenziale maggiore è il catodo p, quello che ha il valore di potenziale minore è l'anodo, perché è una forza elettromotrice deve essere per forza una quantità positiva.

ELETRODI ATTIVI ED INERTI:

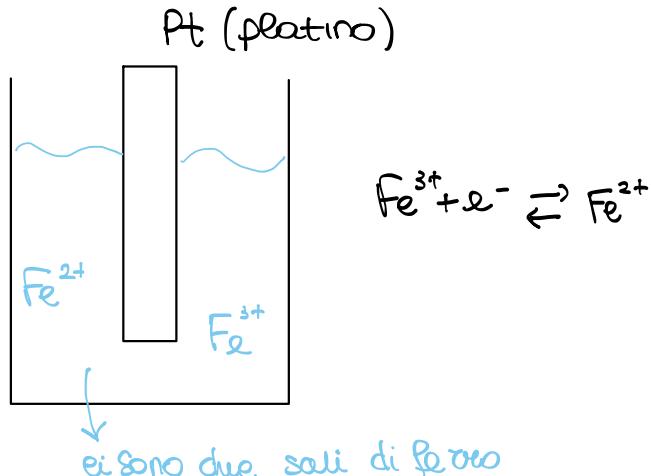
I semi elementi che abbiamo visto finora sono semi elementi con elettrodo attivo (attivo perché l'elettrodo partecipa attivamente al processo di ossidazione o riduzione), esiste un'altra categoria che quella con l'elettrodo inerte (cioè non prende parte attiva alla reazione di ossidazione o di riduzione)



Man mano che la pila funziona la barretta di zinco si consuma ovvero si assottiglia perché il metallo passa continuamente in soluzione quindi diventa fisicamente più sottile

E man mano che la pila funziona si forma rame metallico che si deposita sulla barretta e quindi la barretta si ingrandisce, aumenta di peso

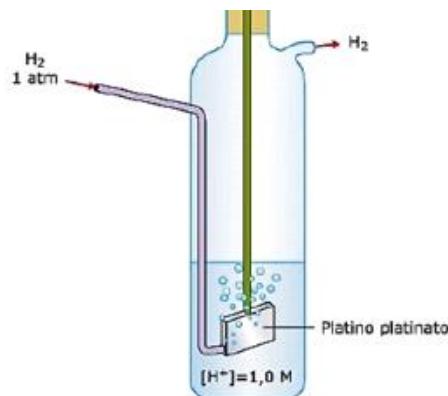
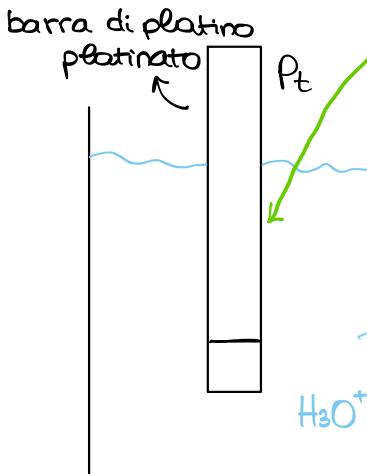
- Elettrodo INERTE
 - ↓
 - funziona da conduttore per gli elettroni



SEMIELEMENTO A IDROGENO: (elettrodo inerte)

barra di platino platinato P_L





Platino platinato: Vuol dire che la barretta è ricoperta da uno strato sottile di polvere di platino, serve per fare da catalizzatore, ciò serve a favorire la reazione (a velocizzare la reazione) (i catalizzatori sono dei metalli).

Le molecole di H₂ si assorbono sulla superficie del catalizzatore e ciò favorisce la rottura del legame tra i due atomi di idrogeno e quindi favorisce la reazione inversa.

Reazione che avviene:



la reazione inversa avviene
molto più lentamente della diretta
perché per avvenire ha bisogno di molta
energia

↓
per velocizzarla si ricorre al CATALIZZATORE

↓
l'elettrodo sarà quindi attivo dal punto di
vista cinetico

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log \frac{\alpha_{\text{H}_3\text{O}}^2}{\underbrace{\alpha_{\text{H}_2} \cdot \alpha_{\text{H}_2}^2}_{\text{H}_2 \text{ gas a } P=1 \text{ atm}}} \quad 1 \left(\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O liquido puro} \\ \downarrow \text{attività unitaria} \end{array} \right)$$

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{P}{P_{\text{standard}}} = \frac{1}{2} = 1$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + 0,0592 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

quando $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M} \Rightarrow$ sei ELEMENTO STANDARD A IDRUGENO

quando $[H_3O^+] = 1 M \Rightarrow$ SEMI ELEMENTO STANDARD A IDRGENO

$$\Rightarrow E_{H_3O^+/H_2} = E_{H_3O^+/H_2}^\circ + 0,0592 \log 1$$

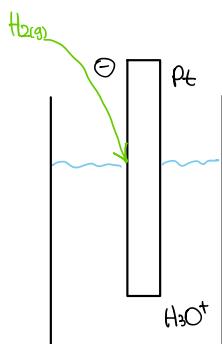
\downarrow
per convenzione vale 0

$$E_{H_3O^+/H_2} = 0 \text{ a tutte le temperature}$$

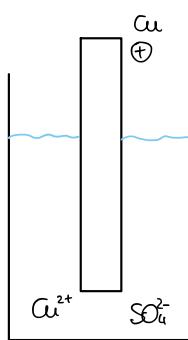
È stata fatta questa scelta di attribuirgli valore zero in modo tale da calcolare i potenziali standard di tutti gli altri semi elementi.

Calcoliamo quello del semi elemento di rame:

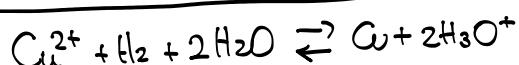
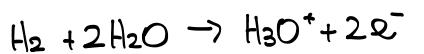
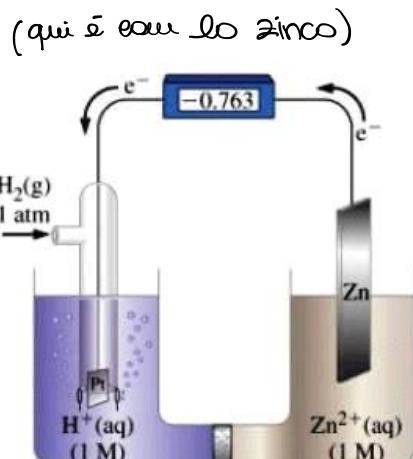
$$E_{Cu^{2+}/Cu} ?$$



$$[H_3O^+] = 1 M$$



$$[Cu^{2+}] = 1 M$$



$$f_{Cu} = E_{\text{cattodo}} - E_{\text{anodo}} = \left(E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [Cu^{2+}] \right) - \left(E_{H_3O^+/H_2}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [H_3O^+] \right)$$

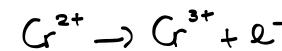
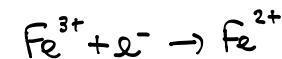
\downarrow per convenzione

$$\Rightarrow f_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ$$

CALCOLO DELLA K_{eq} DI UNA RED-OX IN BASE AI DATI DI POTENZIALE:



ponte
 salino



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

↓ complessivamente
↑

Man mano che vengono le reazioni la concentrazione di Fe^{3+} tende a diminuire e la concentrazione di Fe^{2+} tende ad aumentare, complessivamente il potenziale tende a diminuire.

$$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

↑ complessivamente
↓

Qui ma mano che avvengono le reazioni la concentrazione di Cr^{2+} tende a diminuire e la concentrazione di Cr^{3+} tende ad aumentare, complessivamente il potenziale tende a diminuire.

all'equilibrio i due potenziali si egualano $E_{\text{au}} = \phi$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}$$

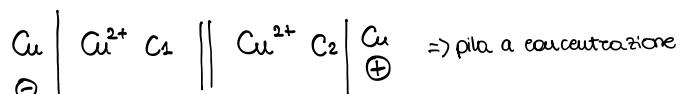
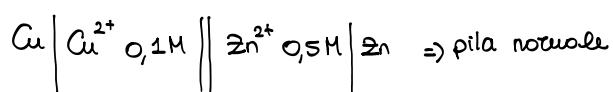
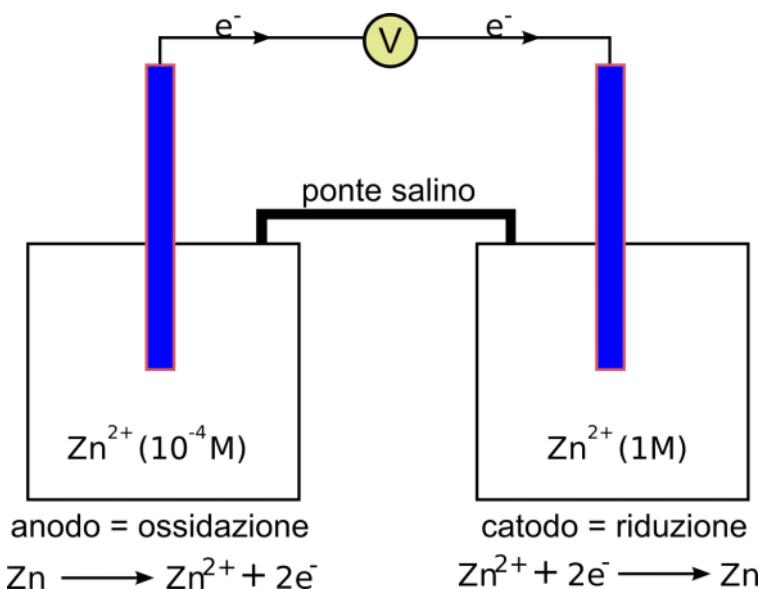
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\circ} + 0,0592 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]}$$

$$\frac{\Delta E^{\circ}}{0,0592} = \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}^{2+}]}$$

$$\frac{\Delta E^{\circ}}{0,0592} = \log K \Rightarrow K = 10^{\frac{\Delta E^{\circ}}{0,0592}}$$

COSTANTE
DI
EQUILIBRIO

PILE A CONCENTRAZIONE:



Abbiamo uguali semi elementi (in questo caso di rame) immersi nella stessa soluzione, l'unica differenza è la concentrazione della soluzione degli ioni Cu²⁺

i potenzialmo :



$$f_{\text{em}} = \frac{0,0592}{n} \log \frac{\text{C}_2}{\text{C}_1}$$

n° elettroni scambiati

$$f_{\text{em}} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{\text{C}_2}{\text{C}_1}$$

$$q = it$$

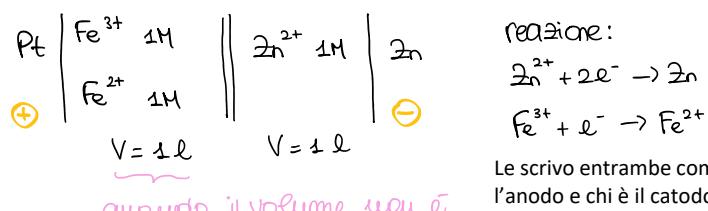
$$nF = it$$

$\begin{cases} i = \text{intensità di corrente (A)} \\ t = \text{tempo di funzionamento (sec.)} \\ q = \text{quantiità totale di carica elettrica} \end{cases}$

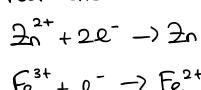
$$q = nF$$

↓
moli di e⁻ che hanno circolato

ESERCIZIO:



reazione:

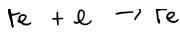


Le scrivo entrambe come riduzione perché stabilirò dopo chi è l'anodo e chi è il catodo.

$V = 1 \text{ l}$

$V = 1 \text{ l}$

quando il volume non è
specificato si intende
1 litro



Le scrivo entrambe come riduzione perché stabilirò dopo chi è
l'anodo e chi è il catodo.

per? Siamo in condizioni standard.

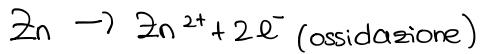
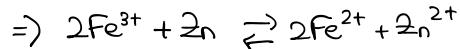
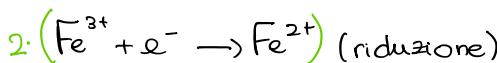
$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

↓
anodo

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V} \quad (\text{valori presi dalle tabelle})$$

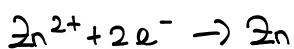
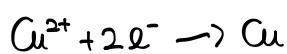
↓
Catodo

$$f_{\text{em}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,77 - (-0,76) = 1,53 \text{ V}$$



ESERCIZIO:

Cu	Cu^{2+}	\parallel	Zn^{2+}	Zn	fem?
⊕	0,1 M		0,01 M	⊖	

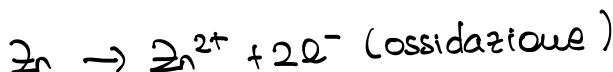


qui non siamo in
condizioni standard.

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \underbrace{E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}}_{0,34} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{0,1 \text{ M}}}_{0,1 \text{ M}} = 0,31 \text{ V}$$

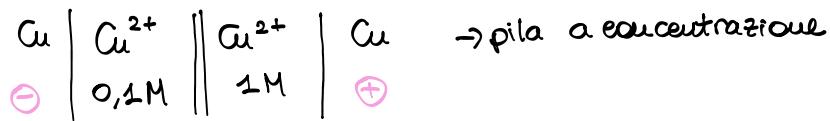
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \underbrace{E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}}_{-0,76} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{0,01 \text{ M}}}_{0,01 \text{ M}} = -0,80 \text{ V}$$

Rame catodo - Zinco anodo



$$\varphi_{\text{eu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,31 - (-0,80) = 1,11 \text{ V}$$

ESERCIZIO:



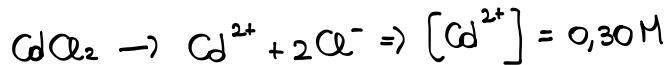
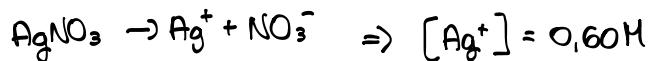
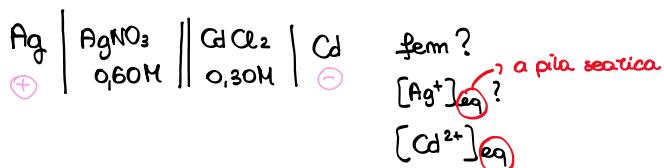
φ_{eu} ?

reazione complessiva

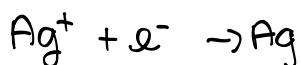


$$\varphi_{\text{eu}} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,029 \text{ V}$$

ESERCIZIO:

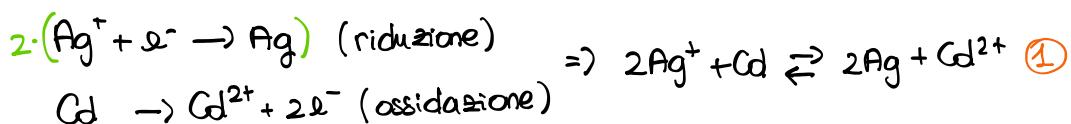


semireazioni:



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}}_{0,80} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{[\text{Ag}^+]}_{0,60} = 0,787 \text{ V} \quad \oplus$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \underbrace{E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}}_{-0,40} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{[\text{Cd}^{2+}]}_{0,30} = -0,415 \text{ V} \quad \ominus$$



$$\text{fem} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,787 - (-0,40) = 1,202 \text{ V}$$

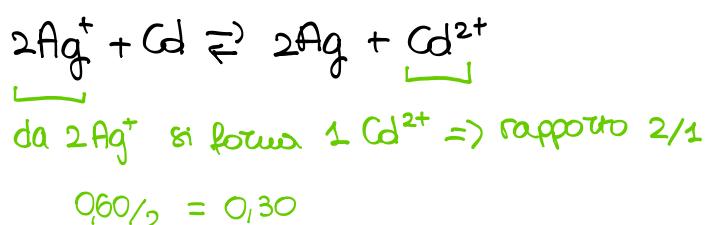
A pila scattica :

Dobbiamo vedere dove si sposta l'equilibrio quindi dobbiamo calcolare la K_{eq} :

$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,0592}} = 10^{\frac{2(0,80 + 0,40)}{0,0592}} = 4,1 \cdot 10^{40} \gg \emptyset$$

Una costante di equilibrio così grande vuol dire che l'equilibrio è completamente spostato verso i prodotti $\text{eq} \rightarrow$

Se guardiamo la reazione 1 scritta precedentemente notiamo che se l'equilibrio è spostato verso destra allora gli ioni Ag^+ più tenderanno a consumarsi quasi del tutto



quindi ipotizziamo:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \approx \emptyset$$

$[\text{Cd}^{2+}]$ che si formano

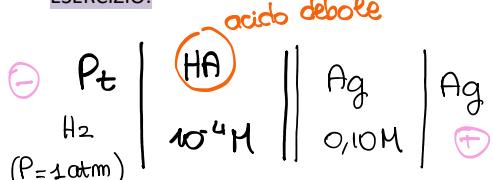
$$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}} = \underbrace{[\text{Cd}^{2+}]_0}_{(\text{iniziali})} + \frac{[\text{Ag}^+]_0}{2} = 0,30 + 0,30 = 0,60$$

• verifichiamo ipotesi:

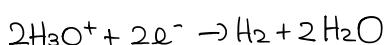
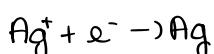
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq}}}{K_{\text{eq}}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{0,60}{4,1 \cdot 10^{40}}} = 3,9 \cdot 10^{-21} \text{ M} \approx \emptyset \text{ OK!}$$

ESERCIZIO:



reazioni di riduzione:



$$K_a(\text{HA}) = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = \underbrace{E_{Ag^+/Ag}^\circ}_{0,80} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Ag^+]}{0,10} = 0,74V \oplus$$

$$E_{H_3O^+/H_2} = E_{H_3O^+/H_2}^\circ + 0,0592 \log [H_3O^+] = 0,0592 \log [H_3O^+] \\ = -0,248V \ominus$$



$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} \\ = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}} = 1,08 \cdot 10^{-4} M$$

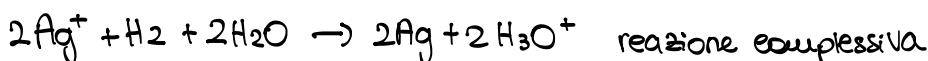
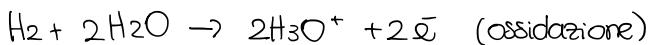
ipotesi: $\begin{cases} [H_3O^+]_{H_2O} \ll [H_3O^+]_{ac} \\ C_a \gg [A^-] \end{cases}$

verifica ipotesi: $\begin{cases} [H_3O^+]_{H_2O} = \frac{10^{-4}}{1,08 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-4}}{1,08} \ll 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ ok!} \\ C_a = 10^{-4} M \quad [A^-] = [H_3O^+]_{ac} = 1,08 \cdot 10^{-4} M \\ C_a \gg [A^-] \text{ NON è verificata} \end{cases}$

$$\frac{K_a}{1,16 \cdot 10^{-4}} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a \cdot [H_3O^+]} \Rightarrow 1,16 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{10^{-4} - x} \Rightarrow x = 6,2 \cdot 10^{-5} M$$

$\frac{\text{''}}{[H_3O^+]}$

$$\varphi_{\text{emf}} = 0,74 - (-0,248) = 0,988 V$$



ESERCIZIO:

Cu	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu	$\bullet \varphi_{\text{emf}}$? $\bullet t$?
+	$0,85 M$	$0,05 M$	-	<ul style="list-style-type: none"> calcolare per quanto tempo potrà funzionare erogando una corrente di intensità costante pari a 800 mA

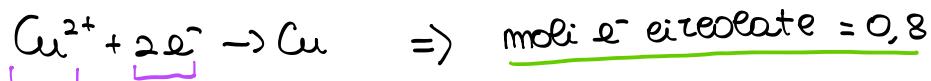


$$\varphi_{\text{emf}} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,85}{0,05} = 0,036 V$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{0,85 + 0,05}{2} = 0,45 \text{ M} \quad (\text{in entrambe le zemicelle})$$

$$\text{moli Cu}^{2+} \text{ consumate} = 0,85 - 0,45 = 0,4 \frac{\text{moli}}{\text{litro}}$$

(formate)



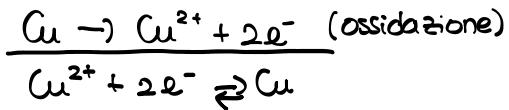
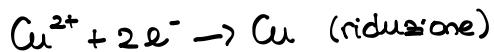
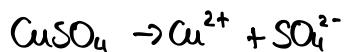
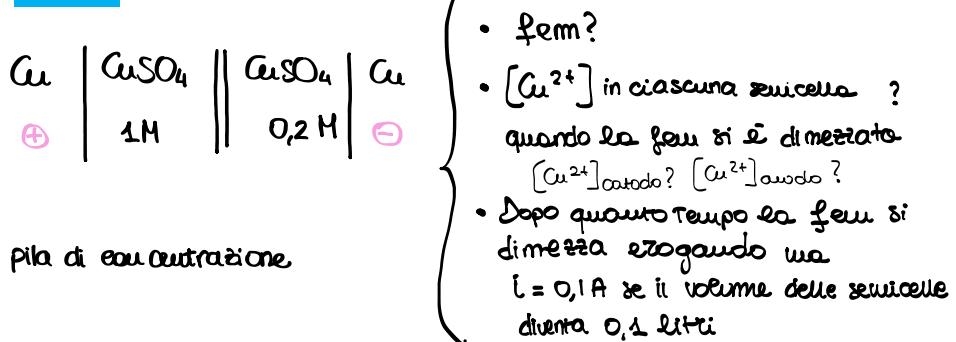
per ogni mole
di Cu^{2+} che si
consuma
se ne consumano
2 moli di elettroni

$$q = i \cdot t \Rightarrow t = \frac{q}{i} = \frac{nF}{i} = \frac{0,8 \cdot 96500}{9,8} = 8000 \text{ sec.}$$

Lezione 21. 14-12-21

mercoledì 22 dicembre 2021 14:05

ESERCIZIO:



$$E_{\text{cell}} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,2} = 0,02 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ V}$$

al catodo avviene la riduzione
quindi avrà 1 - una certa x
che si consuma

$$0,01 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1-x}{0,2+x}$$

$$\Rightarrow x = 0,176 \text{ moli Cu}^{2+} \text{ consumate/foramate in 1 litro}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{cat.}} = 1 - 0,176 = 0,824 \text{ M}$$

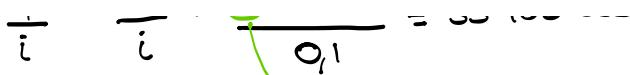
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{anodo}} = 0,2 + 0,176 = 0,376 \text{ M}$$

$$i = 0,1 \text{ A}, V = 0,1 \text{ l}$$

$$q = i \cdot t \Rightarrow t = \frac{q}{i} = \frac{nF}{i} = \frac{n \cdot 96500}{0,1} = 33968 \text{ sec.}$$

$$0,176 \text{ moli Cu}^{2+} \text{ consumate/foramate in 1 litro}$$

7



0,176 moli Cu^{2+} consumate/foramate in 1 litro



per ogni mole di Cu^{2+} che si consuma \Rightarrow moltipliciamo
ci vogliono 2 moli di e^- per 2

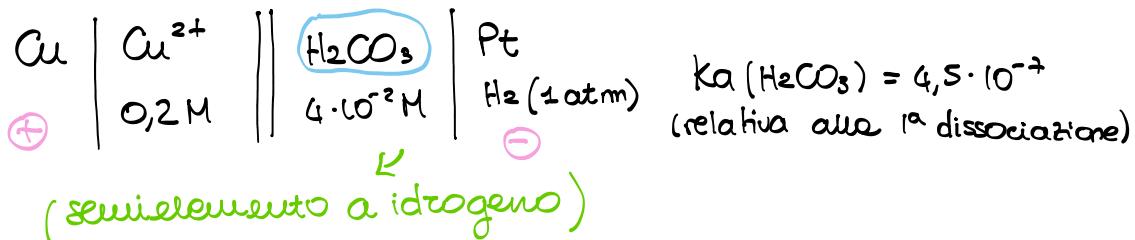
$$0,176 \cdot 2 = 0,352 \text{ moli } e^- \text{ (1 litro)}$$

$$0,352 : 1 = x : 0,1 \Rightarrow x = 0,0352 \text{ moli } e^- \text{ circolate}$$

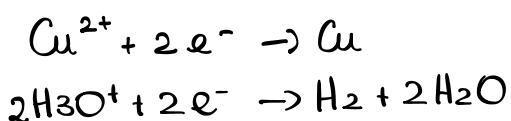
in 0,1 litri

ESERCIZIO:

acido carbonico - acido debole



- { • form?
- Concentrazione delle specie ioniche a pila scarica?



reazione di 1^a dissociazione di H_2CO_3 :



$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{\text{KaCa}} \\ &= \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4 \cdot 10^{-2}} = \\ &= 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

ipotesi: $\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}} \\ \text{Ca} \gg [\text{HCO}_3^-] \end{cases}$

Verifica ipotesi: $\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-10}}{1,34} \ll 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ OK!} \\ \text{Ca} = 4 \cdot 10^{-2} \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ \text{Ca} \gg \text{HCO}_3^- \text{ OK!} \end{cases}$

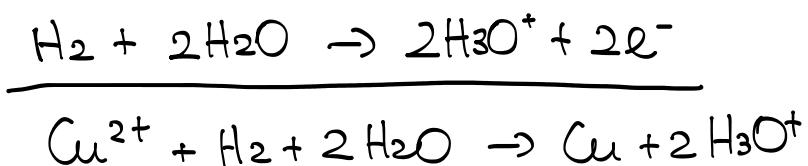
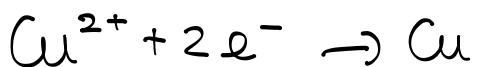
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca} = 4 \cdot 10^{-2} \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ \text{Ca} \gg [\text{HCO}_3^-] \text{ ok!} \end{array} \right.$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,0592}{2} \cdot 0,2 = 0,32 \text{ V} \quad \oplus$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^\chi = 0,0592 \log 1,34 \cdot 10^{-4} = -0,23 \text{ V} \quad \ominus$$

$$E_{\text{cell}} = 0,32 - (-0,23) = 0,55 \text{ V}$$



A pila scatta:

$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{2\Delta E^\circ}{0,0592}} = 10^{\frac{2 \cdot 0,34}{0,0592}} = 3,06 \cdot 10^6 \gg 0$$

$K_{\text{eq}} \gg 0$ equilibrio spostato verso i prodotti
 $\text{eq} \longrightarrow$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 0 \text{ (ipotesi)}$$

per ogni Cu^{2+} che si consuma

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \underbrace{2[\text{Cu}^{2+}]_0}_{\substack{\text{ottenuti dal} \\ \text{funzionamento} \\ \text{delle pila}}} + X$$

quelli che derivano
dalla dissociazione
dell'acido debole

Per il principio di Le Chatelier
l'equilibrio di dissociazione dell'acido
debole si sposta verso i reagenti avendo
nella direzione in cui si consuma
 H_3O^+

$$X < 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{concentrazione iniziale di } [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 0,4 + X$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{acido}} = X$
" "

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{C_a - [\text{HCO}_3^-]} = \frac{(0,4 + X)X}{4 \cdot 10^{-2} - X}$$

trascutabile
rispetto 0,4

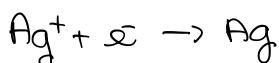
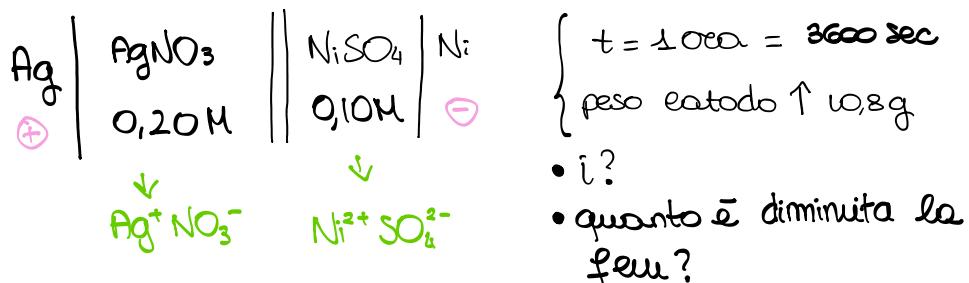
$$4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{0,4X}{4 \cdot 10^{-2} - X} \Rightarrow X = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = (0,4 + 4,5 \cdot 10^{-8}) \text{ M} = 0,4 \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \approx 0 \quad K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{(0,4 + 4,5 \cdot 10^{-8})^2}{3,06 \cdot 10^{-11}} = 5,23 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

ESERCIZIO:



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \underbrace{E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}}_{0,80} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]}}_{\substack{0,20 \\ +}} = 0,758 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \underbrace{E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}}_{-0,257} + \frac{0,0592}{2} \log \underbrace{\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]}}_{\substack{0,10 \\ -}} = -0,286 \text{ V}$$

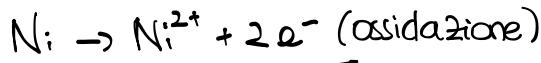
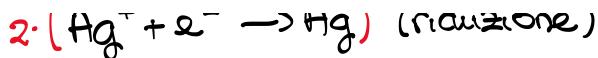
$$\text{f.e.m.} = 0,758 - (-0,286) = 1,044 \text{ V}$$

$$\uparrow 10,8 \text{ g Ag} \Rightarrow \frac{10,8}{\text{PA(Ag)}} = \frac{10,8}{107,86} = 0,10 \text{ moli Ag formate} = 0,10 \text{ moli Ag}^+ \text{ consumate}$$

numero di moli che hanno eziolato
 $q = it \Rightarrow i = \frac{q}{t} = \frac{0F}{t}$ per 1 mole di Ag^+ che si consuma
 serve 1 mole di $e^- \Rightarrow 0,10 \text{ moli } e^-$

$$\Rightarrow i = \frac{0,10 \cdot 96500}{3600} = 2,68 \text{ A}$$

2. ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$) (riduzione)



\uparrow si consumano

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,0592 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{\text{---}} = 0,74 \text{ V}$$

$$[\text{Ag}^+]_0 - [\text{Ag}^+]_{\text{consumati}} = 0,20 - 0,10 = 0,10$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,257 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{\text{---}} = -0,28 \text{ V}$$

\downarrow si formano
da 2 Ag⁺ che si consumano
si forma 1 Ni²⁺

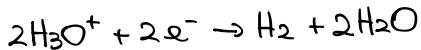
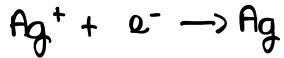
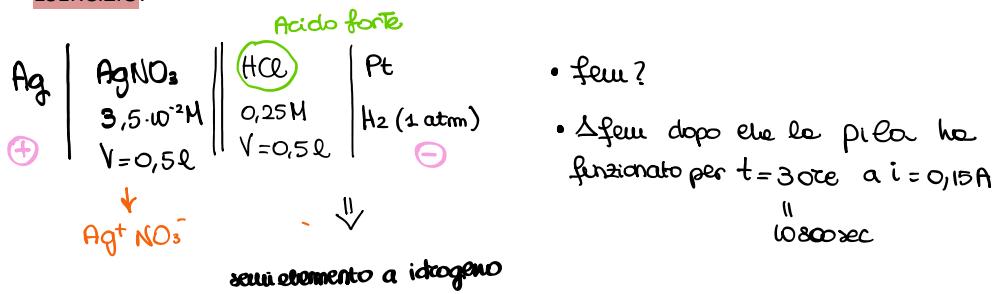
$$[\text{Ni}^{2+}]_0 + \frac{1}{2} [\text{Ag}^+]_{\text{consumati}}$$

$$0,10 \quad 0,10$$

$$\Delta E_{\text{m}} = 0,74 - (-0,28) = 1,020 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{m}} = 1,044 - 1,020 = 0,024 \text{ V}$$

ESERCIZIO:



$3,5 \cdot 10^{-2}$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}}_{0,80} + \underbrace{0,0592 \log \frac{[\text{Ag}^+]}{\text{---}}}_{1} = 0,724 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = \underbrace{E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^{\circ}}_{0} + 0,0592 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{---}} = -0,036 \text{ V}$$

$$[\text{HCl}] = 0,25 \text{ M}$$