

Calcolare la conc. che deve avere lo ione  $\text{CeO}_2^-$  affinché l'elettrodo relativo alla coppia  $\text{CeO}_2/\text{CeO}_2^-$  assuma un potenziale pari a 1,13V quando la pressione della specie gassosa  $\text{CeO}_2$  è di 1 atm ( $E^\circ = 1,15$ )



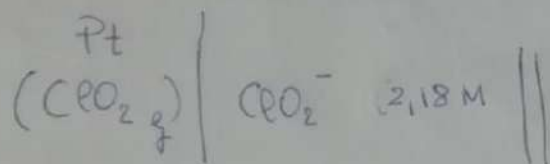
$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{P_{\text{CeO}_2}}{[\text{CeO}_2^-]}$$

$$1,13 = 1,15 + 0,059 \log \frac{1}{x}$$

$$\log \frac{1}{x} = \frac{1,13 - 1,15}{0,059}$$

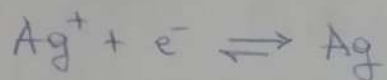
$$\log x = \frac{1,15 - 1,13}{0,059} = 0,338$$

$$x = 2,18 \text{ mol/l}$$

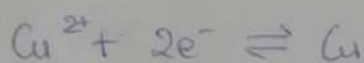


Una pila è realizzata accoppiando un elettrodo di argento ( $[Ag^+] = 3 \cdot 10^{-3} M$ ) con un elettrodo di rame ( $[Cu^{2+}] = 0,9 M$ ). Calcolare la f.e.m. nota che

$$E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = 0,80 V \quad e \quad E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 V$$



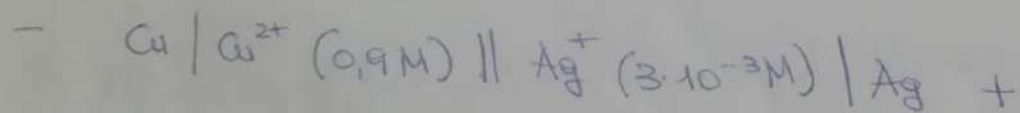
$$E_1 = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = 0,8 + 0,059 \log(3 \cdot 10^{-3}) = 0,615 V$$



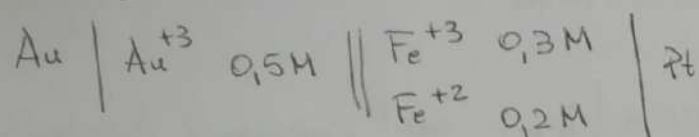
$$E_2 = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log 0,9 = 0,339 V$$

$$E_{Ag} > E_{Cu} \Rightarrow Ag \text{ CATODO}$$

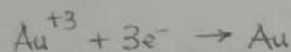
$$E = E^+ - E^- = 0,615 - 0,339 = 0,314 V$$



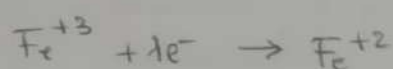
o Data la seguente pila



determinare la polarità e calcolare la f.e.m. noti i potenziali standard delle coppie  $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} = 1,50 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$



$$E_{\text{sx}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{3} \log [\text{Au}^{3+}] = 1,50 + \frac{0,059}{3} \log 0,5 = 1,494 \text{ V}$$



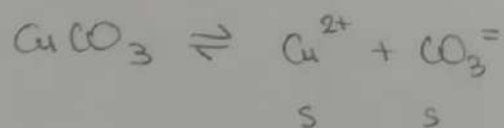
$$E_{\text{dx}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,3}{0,2} = 0,78 \text{ V}$$

$$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}} = \text{catodo} \rightarrow \text{polo positivo}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \text{anodo} \rightarrow \text{polo negativo}$$

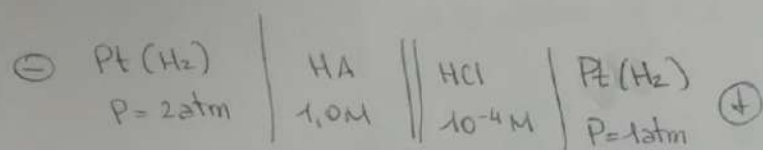
$$f.e.m. = E^{+} - E^{-} = 1,494 - 0,78 = 0,714$$

o Calcolare la solubilità molare di  $\text{CuCO}_3$  sapendo che  $K_{\text{ps}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$



$$K_{\text{s}} = S^2 \rightarrow S = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-10}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

La pila



ha una fem pari a 0,068 V a 25°C. Determinare il pH della soluzione di HA e la costante di equilibrio dell'acido.

\* Questa è una pila di concentrazione: la coppia redox è la stessa per i due semielementi i cui potenziali sono diversi per via della diversa concentrazione delle specie ossidate e/o ridotte in soluzione.

La semireazione è  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (o  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ )

$$E_+ = 0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}} = \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-4}}{1} = -0,236$$

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

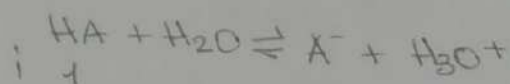
$$\Delta E = 0,068 = E_+ + E_- \rightarrow$$

$$0,068 = -0,236 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]}{2}$$

$$\Rightarrow -\log [\text{H}^+] = 5 \Rightarrow \text{pH} = 5$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5}\text{M}$$

Possiamo ora ricavare il valore di  $K_a$

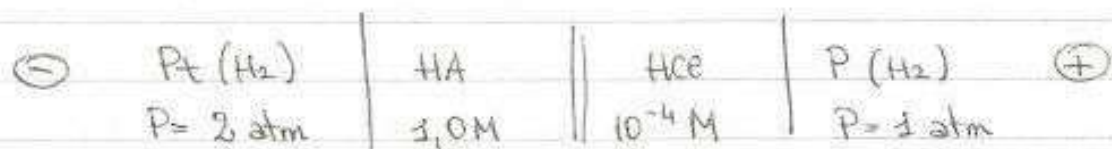


$$\text{eq. } 1-x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_a = \frac{x^2}{1-x} = \frac{(10^{-5})^2}{10^{-5}} = 10^{-5}$$

in prima approssimazione trascuriamo la dissociazione dell'acido, poi controlliamo (dal valore di  $K_a$ ) se non aver fatto errori troppo grandi

La pila



ha una f.e.m. pari a  $0,068 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Determinare il pH della soluzione di HA e la costante di equilibrio dell'acido.

Questa è una pila "di concentrazione": la coppia redox è la stessa per i due semielementi i cui potenziali sono diversi per via della diversa concentrazione della specie ossidata e/o di quella ridotta.



$$E_+ = \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-4})^2}{1} = -0,236$$

*HCl è un acido forte completamente dissociato*

$$E_- = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1}$$

*liberanti della dissociazione di HA, quindi secondo l'equilibrio  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$*

Sappiamo che  $\Delta E = 0,068 = E_+ - E_-$  quindi

$$0,068 = -0,236 - \left( \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{1} \right)$$

Risolviendo si ottiene  $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,00 \Rightarrow \text{pH} = 5$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$

Possiamo ricavare il valore di  $K_a$ :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}] - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{(10^{-5})^2}{1,0 - 10^{-5}} = 10^{-10}$$

*con gli ioni all'equilibrio*



Determinare la f.e.m. della pila



e stabilire quale delle due soluzioni elettrolitiche, ciascuna del volume di 50 mL, deve essere diluita, e con quale volume di acqua, per far sì che il valore della f.e.m. si annulli. I potenziali standard delle coppie  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  valgono  $-0,40$  e  $-0,44 \text{ V}$ .

Calcoliamo i potenziali dei semielementi per stabilire la polarità della pila e quindi la f.e.m.

coppia redox  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ , reazione:  $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}^0$   
↑  
solido  $\Rightarrow a = 1$

$$\begin{aligned} E_{\text{sx}} &= -0,40 + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cd}^{2+}} = \\ &= -0,40 + \frac{0,059}{2} \log 4 \cdot 10^{-2} = -0,441 \text{ V} \end{aligned}$$

A destra

coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ , reazione  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$

$$E_{\text{dx}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \log 0,7 = -0,445 \text{ V}$$

Quindi 
$$\Delta E = E_+ - E_- = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 0,004 \text{ V} = 4 \text{ mV}$$
  
$$-0,44 - (-0,445)$$

Il problema chiede quale delle due soluzioni si deve diluire

per avere  $\Delta E = 0$ , diluire la soluzione significa abbassare la conc. della specie ossidata e quindi fare diminuire il potenziale. Perciò la soluzione da diluire è quella di  $\text{Cd}^{2+}$  in modo da diminuire il potenziale fino al semiequilibrio fino a  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0$ .

Di che conc. di  $\text{Cd}^{2+}$  ho bisogno?

$$-0,445 = -0,40 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cd}^{2+}]$$

$$\log [\text{Cd}^{2+}] = -1,523 \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

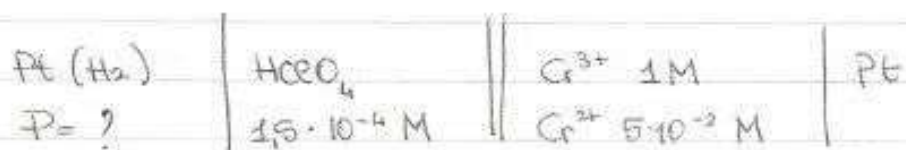
Calcoliamo il volume di acqua da aggiungere:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

$$4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,050 = 3 \cdot 10^{-2} \cdot (0,050 + x)$$

$$x = 16,64 \text{ mL di acqua da aggiungere!}$$

Data la pila



sapendo che il potenziale standard della coppia Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup> vale  $E^{\circ} = -0,401V$  stabilisce per quale valore della pressione di idrogeno si avrà forza elettromotrice nulla.

fem nulla significa  $\Delta E = 0$  cioè  $E_{+} = E_{-}$

A destra

coppia redox Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>, reazione  $Cr^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}$

$$E_{dx} = -0,401 + 0,059 \log \frac{a_{Cr^{3+}}}{a_{Cr^{2+}}} =$$

$$= -0,401 + 0,059 \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} = -0,324$$

A sinistra

coppia redox H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> reazione:  $2H_3O^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$

$$E_{sx} = \frac{0,059}{2} \log \frac{(a_{H_3O^{+}})^2}{a_{H_2}} = \frac{0,059}{2} \log \frac{(1,5 \cdot 10^{-4})^2}{P}$$

HClO<sub>4</sub> è un acido forte completamente dissociato in acqua.

Quindi:

$$-0,324 = \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(1,5 \cdot 10^{-4})^2}{P}$$

$$-0,324 = 0,059 \log (1,5 \cdot 10^{-4}) - \frac{0,059}{2} \log P$$

$$-0,098 = -\frac{0,059}{2} \log P$$

$$3,322 = \log P$$

$$\Rightarrow P = 2099 \text{ atm}$$