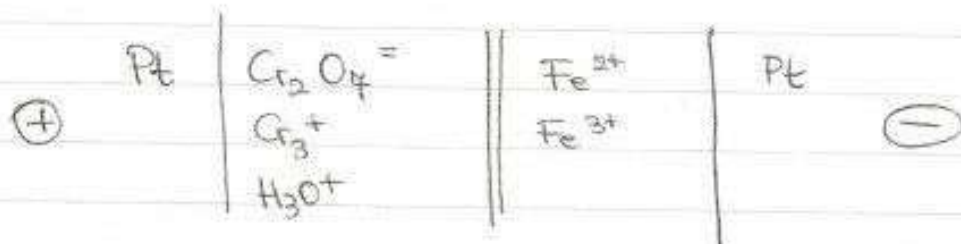
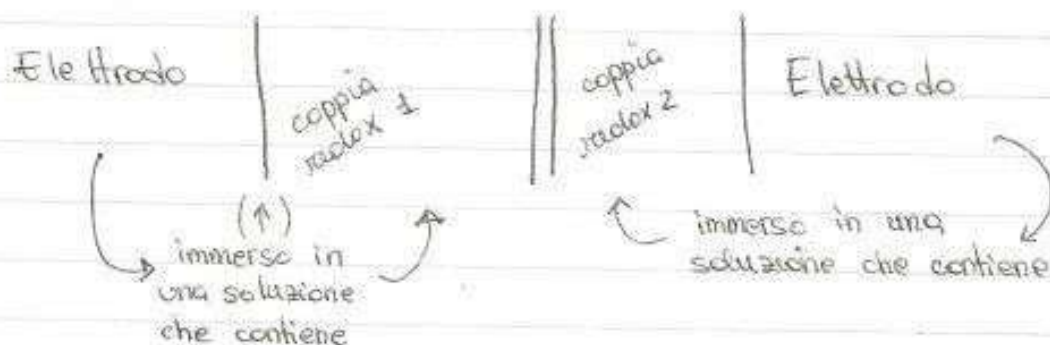


La pila \* sarà:



\* la pila si legge



**Domanda:** fra gli elementi della mia coppia redox (per ciascuna semicella) ce n'è uno che potrebbe essere solido e potrebbe costituire l'elettrodo? La risposta è sì se avete  $\text{Ag}^0$  oppure  $\text{Fe}^0$  oppure  $\text{Cu}^0$ , ( $\text{Pb}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  etc cioè metalli con numero di ossidazione zero). In tutti gli altri casi, cioè quando avete coppie di ioni e un gas dovete usare l'elettrodo di platino scelto perché a) consente il passaggio di  $e^-$  che altrimenti sarebbero confinati nella soluzione (quindi niente pila) e b) è inerte e non influisce sulla reazione.

**Nella cella:** devo mettere TUTTI GLI ELEMENTI della coppia redox, cioè tutto che quello che compare nella semireazione, tranne l' $\text{H}_2\text{O}$  e gli  $e^-$ ...

Data la reazione di ossidoriduzione:



a) bilanciare con il metodo ionico elettronico

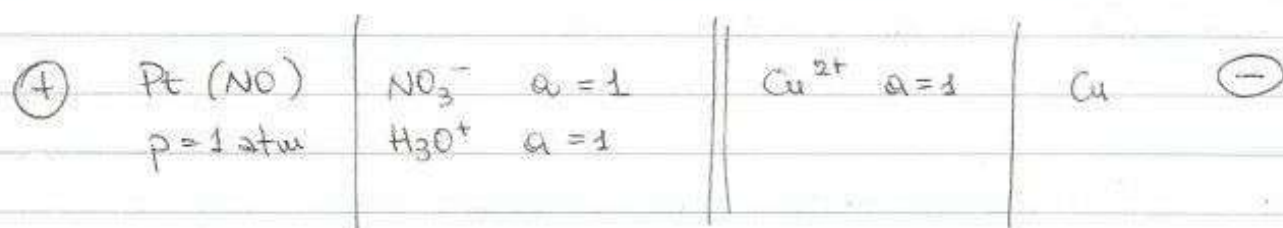
b) schematizzare la cella galvanica di cui la reazione rappresenta il processo elettromotore, indicandone anche la polarità in condizioni standard, noti i valori dei potenziali standard  $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,96$  e  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$

Dati gli  $E^\circ$ , in condizioni standard so che il nitrato si ridurrà e il rame si ossiderà:

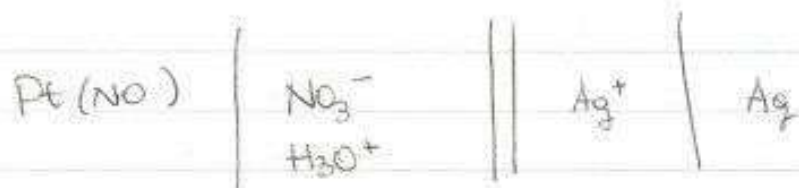


1. bilancia le unità di N coinvolte nella reazione e il numero di ossidazione
2. conta gli elettroni
3. bilancia le cariche
4. bilancia le masse

La pila è:

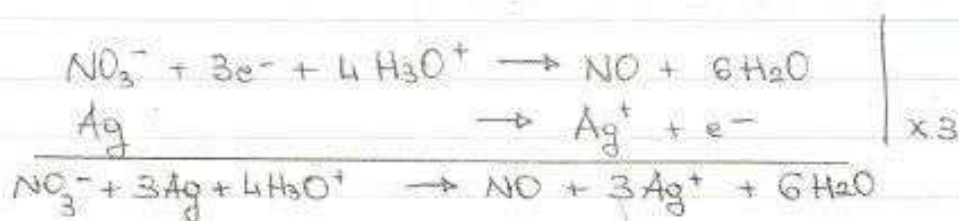


A  $25^{\circ}\text{C}$ , noto che per la cella galvanica rappresentata dallo schema



- i potenziali standard valgono  $E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,96 \text{ V}$  e  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$
- scrivere le reazioni che avvengono agli elettrodi e la reazione globale che costituisce il processo elettromotore della cella;
  - calcolare la f.e.m. in condizioni standard

- a) dai valori dei potenziali ed essendo in condizioni standard sappiamo che il nitrato si riduce e l'argento si ossida  
 $(E^{\circ}_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} > E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}})$



b)  $\Delta E = E_+ - E_- = 0,96 - 0,80 = 0,16$

Calcolo della costante di equilibrio nota la p.e.m.

Consideriamo la reazione:



Possiamo scrivere per i semielementi (supponendo le reazioni già bilanciate per il numero di elettroni scambiati):



I potenziali dei due semielementi sono:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{oss}_1]^c}{[\text{red}_1]^a}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{oss}_2]^b}{[\text{red}_2]^d}$$

All'equilibrio, quando  $\Delta E = 0$ , si avrà  $E_1 = E_2$  cioè

$$E_1^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{oss}_1]^c}{[\text{red}_1]^a} = E_2^\circ + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{oss}_2]^b}{[\text{red}_2]^d}$$

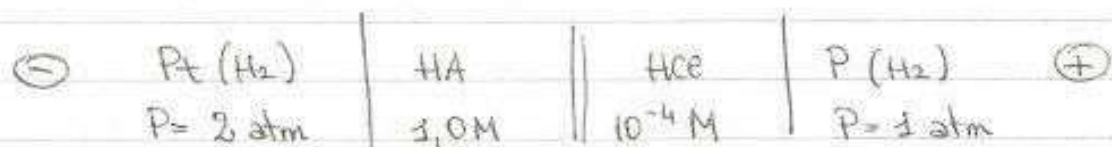
$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,0591}{n} \left( \log \frac{[\text{oss}_2]^b}{[\text{red}_2]^d} - \log \frac{[\text{oss}_1]^c}{[\text{red}_1]^a} \right)$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{oss}_2]^b \cdot [\text{red}_1]^a}{[\text{red}_2]^d \cdot [\text{oss}_1]^c}$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,0591}{n} \log K_c \rightarrow \log K_c = \frac{n \Delta E^\circ}{0,0591}$$



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.

La reazione è:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

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

*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

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

Risolvendo 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*

Il potenziale standard delle coppie  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  e  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  valgono rispettivamente 0,80 e 0,96 V. Sapendo che la p.e.m. della pila



vale 0,208 V, a 25°C, calcolare il valore del prodotto di solubilità di AgCl alla stessa temperatura

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{tot}} [\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$$

Per trovare  $[\text{Ag}^+]$  uso la relazione  $\Delta E = E_+ - E_-$

Al catodo (+)

Coppia redox:  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  reazione:  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

$$E_+ = E_0 + \frac{0,059}{3} \log \frac{a_{\text{NO}_3^-} \cdot (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^4}{a_{\text{NO}}} =$$

$$= 0,96 + \frac{0,059}{3} \log \frac{0,1 \cdot (10^{-7})^4}{1} = 0,389 \text{ V}$$

All'anodo (-)

Coppia redox:  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  reazione:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

$$E_- = E_0 + 0,059 \log \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} =$$

$$= 0,80 + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \leftarrow \text{quello che vogliamo trovare}$$

\* In realtà la reazione a questo elettrodo è l'ossidazione H<sub>2</sub> per convenzione tutte le reazioni si esprimono come riduzioni (a meno che non si chiedi diversamente)

→

sappiamo che  $\Delta E = E_+^* - E_- = 0,208$  quindi:

$$0,208 = 0,389 - (0,80 + 0,059 \log [Ag^+])$$

$$0,181 = 0,80 + 0,059 \log [Ag^+]$$

$$-10,49 = \log [Ag^+]$$

$$[Ag^+] = 3,22 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

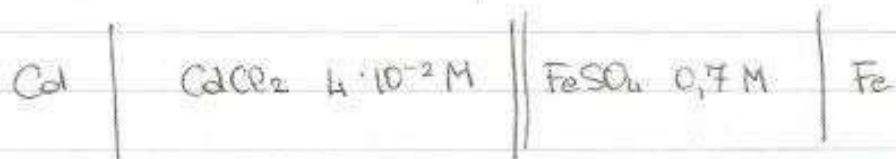
Quindi per il  $K_s$ :

$$K_s = [Ag^+] \cdot \left( [Cl^-]_{da \text{ AgCl}} + [Ce^-]_{da \text{ KCl}} \right) =$$

$$= 3,22 \cdot 10^{-11} \cdot (3,22 \cdot 10^{-11} + 4,5) =$$

$$= 1,6 \cdot 10^{-10}$$

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?

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

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

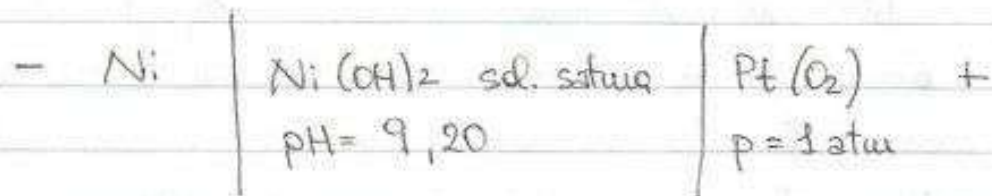
Calcoliamo il volume di acqua da aggiungere:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

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

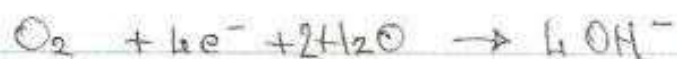
$$x = 16,64 \text{ mL di acqua da aggiungere!}$$

4 Si calcoli a  $25^\circ\text{C}$ , la f.e.m. della cella galvanica



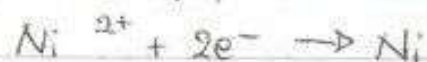
sapendo che a questa temperatura  $K_s = 5,47 \cdot 10^{-16}$  per l'idrossido di Nichel e che la f.e.m. standard della pila vale  $0,651\text{V}$ .

Catodo (+)



$$E_+ = E_+^\circ + \frac{0,059}{4} \log \frac{a_{\text{O}_2}}{(a_{\text{OH}^-})^4} = E_+^\circ + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(a_{\text{OH}^-})^4}$$

Anodo (-)



$$E_- = E_-^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} = E_-^\circ + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Ni}^{2+}}$$

Prodotto di solubilità:

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5,47 \cdot 10^{-16} \quad \text{dato che} \quad \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

Per il calcolo della f.e.m.:  $\Delta E = E_+ - E_-$

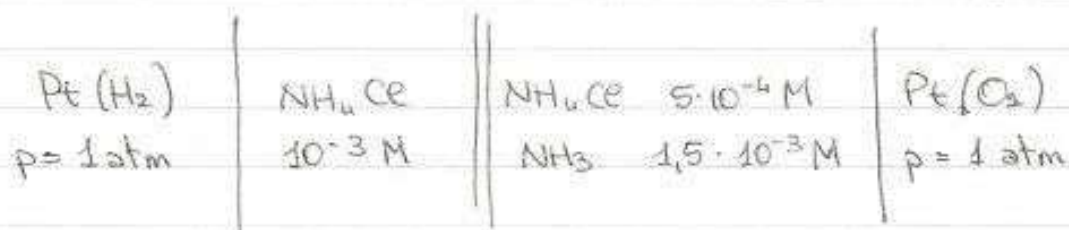
$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(a_{\text{OH}^-})^4} - \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Ni}^{2+}} =$$

$$= \Delta E^\circ - \frac{0,059}{4} \left( -\log \frac{1}{(a_{\text{OH}^-})^4} + 2 \log a_{\text{Ni}^{2+}} \right) =$$

$$= \Delta E^\circ - \frac{0,059}{4} \left( \log (a_{\text{OH}^-})^4 + \log (a_{\text{Ni}^{2+}})^2 \right) =$$

$$= \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \left( \log a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4 \right) = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \log K_s = 1,10\text{V}$$

Sapendo che la costante di dissociazione dell'ammoniaca vale  $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5} M$  e che il potenziale standard della coppia  $O_2 / OH^-$  vale  $0,40 V$  calcolare, a  $25^\circ C$ , la f.e.m. della pila:



Per calcolare il potenziale dei semielementi non ho bisogno di conoscere la polarità della pila (che peraltro non posso stabilire a priori perché non sono in condizioni standard) ma mi servirà comunque per il calcolo della f.e.m. dato che  $\Delta E = E_+ - E_-$ .

A sinistra:

coppia redox  $H_3O^+ / H_2$ , reazione  $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

$$E_{sx} = E_{sx}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{(a_{H_3O^+})^2}{a_{H_2}}$$

L'equilibrio che genera gli  $H_3O^+$  coinvolti nella reazione redox è la dissociazione dell'acido debole  $NH_4^+$  proveniente dal sale:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$  poi  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$   
sono in condizioni che mi permettono di usare la formula approssimata per il calcolo della conc. dell' $H_3O^+$ :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_a} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot 10^{-3}} = 7,45 \cdot 10^{-7}$$

**\*tip** un modo per controllare che quello che stiamo facendo abbia senso è chiedersi che pH ci dobbiamo aspettare per la soluzione che stiamo analizzando: dato che ho bisogno di una



quantità di  $H_3O^+$  significativa per generare un potenziale che faccia funzionare la pila e' logico aspettarsi un pH acido.  
In effetti  $[H_3O^+] = 7,45 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = 6,13$ . So che, almeno qualitativamente, sto lavorando bene...

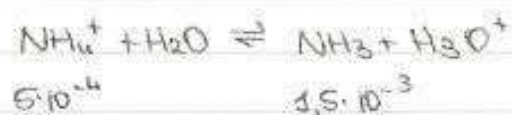
$$E_{sx} = \frac{0,059}{2} \log (7,45 \cdot 10^{-4})^2 = -0,362 \text{ V}$$

Cella a destra:

coppia redox  $O_2/OH^-$ , reazione:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

$$E_{dx} = E_{dx}^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{p_{O_2}}{(a_{OH^-})^4}$$

La reazione che genera gli  $OH^-$  coinvolti nella redox e' l'equilibrio del tampone dovuto alla presenza ~~de~~ in soluzione di un acido debole ( $NH_4^+$ ) e della sua base coniugata ( $NH_3$ ):



oppure



$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_b} =$$

$$= 5,6 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 1,852 \cdot 10^{-10}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_a} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4}} =$$

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

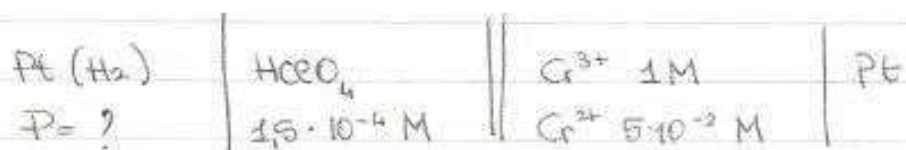
$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

$$E_{olx} = 0,40 + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{5,4 \cdot 10^{-5}} = 0,652 \text{ V}$$

$$f_{em}: \Delta E = E_+ - E_- = 0,652 - (-0,362) = 1,014 \text{ V}$$



Data la pila



sapendo che il potenziale standard della coppia Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup> vale  $E^{\circ} = -0,401V$  stabilire 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:

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

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

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

$$3,322 = \log P$$

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