

## ESERCIZI SULLA f.e.m. DELLE PILE Kps, Keq E ?G

### ESERCIZI SULLA f.e.m. DELLE PILE

**1-Calcolare la fem della pila Zn/z<sup>n+2</sup> 0,01 ||Pb<sup>+2</sup> 0,06 M/Pb**

$$E^{\circ}_{Zn} = -0,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Pb} = -0,13 \text{ V}$$

$$\text{pertanto } E_{Zn} = -0,76 + 0,06/2 \log 10^{-2} = -0,76 - 2 \times 0,06/2 = -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ V}$$

$$E_{Zn} = -0,76 - 0,06 = -0,82 \text{ V}$$

$$E_{Pb} = -0,13 + 0,06/2 \log 6 \times 10^{-2} = -0,13 - 0,06 \log 6 = -0,13 - 0,047 = -0,177 \text{ V}$$

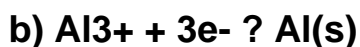
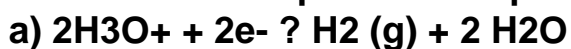
$$\text{f.e.m.} = E_{cat} - E_{an} = E_{Pb}$$

il catodo è l'elettrodo di Pb in quanto  $E = -0,13$  è più positivo dell'elettrodo di Zn  $E^{\circ} = -0,76$

$$\text{quindi f.e.m.} = E_{Pb} - E_{Zn}$$

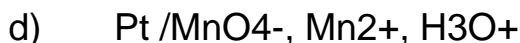
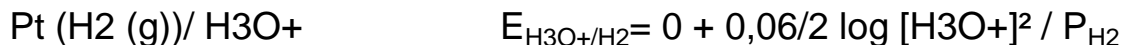
$$\text{fem} = -0,177 - (-0,82) = 0,64 \text{ V}$$

**2 Indicare gli schemi dei semielementi formati dalle seguenti semireazioni e scrivere la corrispondente equazione di Nernst:**



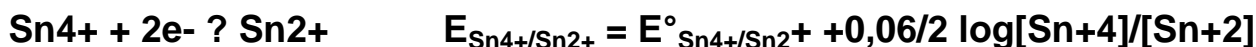
soluzione

a) per l'elettrodo ad idrogeno sappiamo che  $E^{\circ} = 0$  per convenzione

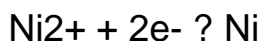


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,06/5 \log [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

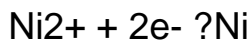
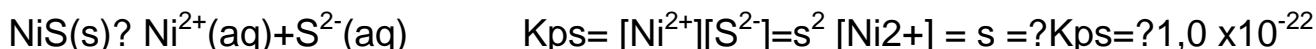
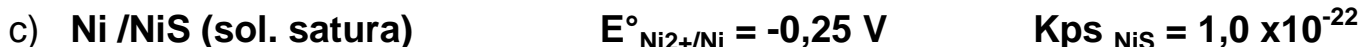
### 3- Calcolare il potenziale dei seguenti semielementi:



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,13 + 0,06/2 \log 0,01/0,1 = 0,10 \text{ V}$$



$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0,06/2 \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + 0,06/2 \log 0,01 = 0,31 \text{ V}$$

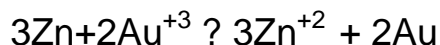
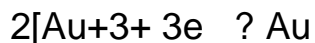


$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + 0,06/2 \log [\text{Ni}^{2+}] = -0,25 + 0,06/2 \log 10^{-11} = 0,575 \text{ V}$$

4- La concentrazione di una soluzione di Zn<sup>2+</sup> è 0.2M mentre quella di Au<sup>3+</sup> è 0.1M. Calcolare la fem della pila: Zn/Zn<sup>2+</sup>//Au<sup>3+</sup>/Au ed indicare la polarità della pila, dire se la reazione avviene spontaneamente e calcolare la costante di equilibrio. (E°Zn<sup>2+</sup>/Zn = -0.76 V; E°Au<sup>3+</sup>/Au = 1.498 V) .

soluzione

la reazione è la seguente



questa reazione ha un quoziente  $Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}]^3 \times [\text{Au}]^2}{[\text{Zn}]^3 \times [\text{Au}^{+3}]^2}$

cioè  $Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}]^3}{[\text{Au}^{+3}]^2}$  che è il quoziente di reazione che non è però all'equilibrio

**l'equazione di Nernst è:**

$$\text{f.e.m} = E^\circ(\text{pila}) - 0,059 \times \log Q$$

$$\text{dai valori di } E^\circ \text{Zn} = -0,76 \text{ V e } E^\circ \text{Au} = 1,498 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{pila}) = 1,498 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 2,258 \text{ V},$$

essendo la f.e.m. = 2,258 V la reazione avviene così come è scritta cioè è spontanea e la reazione non è all'equilibrio.

Quando la reazione raggiunge l'equilibrio allora la f.e.m. della pila è f.e.m.=0 quindi  $Q = K_{eq}$

e pertanto  $K_{eq}$

$$0 = 2,258 \text{ V} - 0,059/6 * \log(K_{eq})$$

$$\log(K_{eq}) = 229,63$$

$$K_{eq} = 10^{229,63}$$

Dato il valore molto grande di  $K_{eq}$  la reazione redox è spontanea e l'equilibrio è spostato completamente verso i prodotti.

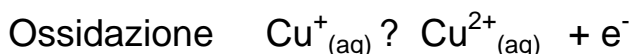
**5- Calcoliamo la costante di equilibrio relativa alla dismutazione  $\text{Cu}^+_{(aq)}$  ?**

**$\text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  a 298 K, sapendo che**

**$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,520 \text{ V}$**

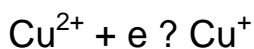
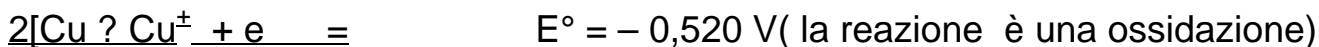
**$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,340 \text{ V}$**

La dismutazione è la somma delle seguenti due semireazioni



per calcolare la  $K_{eq}$  è necessario conoscere il potenziale di riduzione della coppia redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  combinando opportunamente i due potenziali noti. Se consideriamo la reazione

$\text{Cu}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^-$  possiamo notare che è possibile ottenerla sommando le due reazioni viste sopra



Moltiplichiamo ciascun potenziale per il numero di elettroni della relativa semireazione e sommando

$(+ 0,340 \times 2) + (- 0,520 \times 1) = + 0,160 \text{ V}$

Il potenziale così ottenuto va diviso per il numero di elettroni della semireazione finale

$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = + 0,160 : 1 = 0,160 \text{ V}$

Ora possiamo calcolare il potenziale in condizioni standard della reazione complessiva di dismutazione come differenza tra il potenziale di riduzione della reazione catodica (semireazione di riduzione) e di quella anodica (semireazione di

ossidazione)

$$E^\circ \text{Pila} = E^\circ \text{cat} - E^\circ \text{an} = 0,520 - 0,160 = + 0,360 \text{ V}$$

La costante di equilibrio è data da :

$$0 = E^\circ \text{ pila} \times 0,0591/n \log \text{Keq} \qquad \log \text{Keq} = n(E^\circ \text{pila}) / 0,0591 \quad n=1$$

$$\log \text{keq} = 0,360/0,0591 = 6,1$$

$$\text{Keq} = 1,26 \times 10^6$$

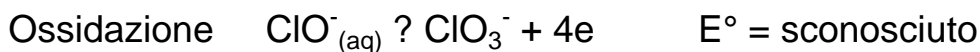
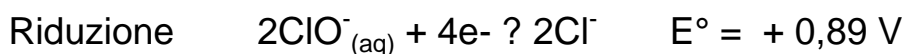
### 6-Calcoliamo la costante di equilibrio relativa alla dismutazione



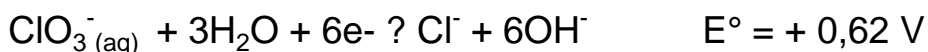
in ambiente basico a 298 K, sapendo che il potenziale standard delle seguenti semireazioni di riduzione



La dismutazione è la somma delle seguenti due semireazioni



Dobbiamo calcolare il potenziale di riduzione della coppia redox  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$ , che caratterizza la semireazione di ossidazione, combinando opportunamente i due potenziali noti. La semireazione di riduzione desiderata si può ottenere come somma delle seguenti due semirazioni



????????????????????????????????



Il potenziale della coppia redox  $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}^-$  si ottiene sommando i potenziali delle due semireazioni ciascun potenziale moltiplicato per il numero di elettroni della relativa semireazione. Il potenziale così ottenuto va diviso per il numero di elettroni della semireazione-somma (4 elettroni)

Ora possiamo calcolare il potenziale in condizioni standard della reazione complessiva di dismutazione come differenza tra il potenziale di riduzione della reazione catodica (semireazione di riduzione) e di quella anodica (semireazione di ossidazione)

$$E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{an}} = 0,89 - 0,485 = + 0,405 \text{ V}$$

Essendo il numero di elettroni scambiati nella reazione bilanciata di dismutazione pari a  $n = 4$ , la costante di equilibrio varrà

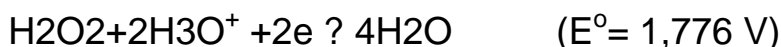
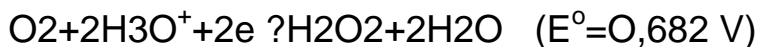
$$\log K_{\text{eq}} = 4 \times 0,405 / 0,0591 = 27,41$$



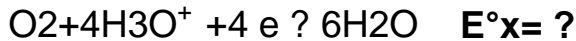
$$K_{\text{eq}} = 1,29 \times 10^{27}$$

**7- Quando l'ossigeno esercita la sua azione ossidante, esso può ridursi ad acqua ossigenata ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ), e questa poi ad acqua ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), oppure ridursi direttamente ad acqua ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ). Noti i valori dei potenziali standard  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,682 \text{ V}$  ed  $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,776 \text{ V}$ , si calcoli il valore del potenziale standard della riduzione diretta  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ .**

Le semireazioni sono:



sommando ambedue le reazioni:



che è la riduzione diretta e l'energia di quest'ultima è quindi la somma delle energie delle semireazioni

$$\Delta G^\circ_{\text{ultima reazione}} = \Delta G^\circ_{\text{prima semireazione}} + \Delta G^\circ_{\text{seconda semireazione}}$$

sappiamo però che  $-\Delta G^\circ = nFE^\circ$

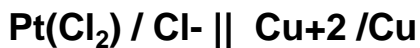
quindi

$$[-2 \times F \times 0,682] - [2 \times F \times 1,774] = -4 \times F \times E^\circ_x$$

da cui

$$E^\circ_x = 1,23 \text{ V}$$

**7- Alla temperatura di 25,0 °C, la l.e.m. della pila**



$$(p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}) \quad [\text{Cl}^-] = 0,001 \text{ M} \quad [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$$

**$E = 1,256 \text{ V}$ . Calcolare la costante dell'equilibrio  $\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Cu}^2$**

sappiamo che  $\log K_{\text{eq}} = n(E_{\text{ox}} - E_{\text{rid}}) / 0,0591$

essendo  $E_{\text{ox}} - E_{\text{rid}} = \text{f.e.m. } E_{\text{pila}}$  ed essendo  $E_{\text{pila}} = 1,256 \text{ V}$  si ha

$$1,256 = [E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - 0,0591 \times \log 10^{-3}] - [E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,0591/2 \log 10^{-1}] \quad \text{da cui}$$

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 1,049 \text{ V}$$

$$\log K_{\text{eq}} = 2 \times 1,049 / 0,0591 = 35,50$$

$$K_{\text{eq}} = 3,2 \times 10^{-35}$$

**6- Stimare la stabilità dell'acqua in condizioni standard a pH = 7 e a pH = 3, considerando le due semireazioni.**

(Stabilità dell'acqua significa la tendenza che ha l'H<sub>2</sub>O a scindersi nei suoi due componenti cioè O<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>). Sappiamo che:



soluzione

**Il potenziale della prima semireazione** è dato in condizioni standard e quindi per [OH<sup>-</sup>] = 1 M e dunque un pH = 14. La dipendenza di tale potenziale dal pH per 1 atm di pressione è



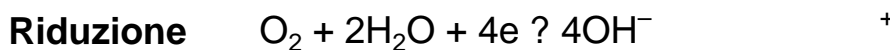
Il potenziale della seconda semireazione è dato in condizioni standard e quindi per [H<sup>+</sup>] = 1 M e dunque un pH = 0. La dipendenza di tale potenziale dal pH per 1 atm di pressione è



Al variare del pH i due potenziali variano quindi nello stesso modo (al crescere del pH decrescono) e della stessa quantità (una variazione di 0,05916 V per ogni punto di pH)

La prima semireazione manterrà dunque a qualsiasi pH un potenziale superiore alla seconda e quindi la prima si ridurrà a spese della seconda che si ossiderà.

La reazione spontanea complessiva sarà





**Ossidazione**  $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e$

????????????????????????????????????

**Totale**  $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$

Infatti  $4H^+ + 4OH^-$  del secondo membro è uguale a  $2H_2O$  che si semplifica con  $2H_2O$  del primo membro

Il potenziale complessivo (potenziale di cella) è indipendente dunque dal pH

██

La costante di equilibrio della reazione totale sarà

██

Il potenziale della reazione opposta, avrà lo stesso valore ma segno opposto

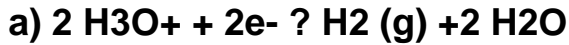
$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$   $E = -1,2292 V$

La costante di tale equilibrio, che ci informa della tendenza dell'acqua a scindersi negli elementi che la costituiscono (e quindi della sua stabilità), è

██

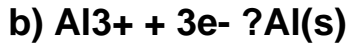
che è così piccolo da poter dire che l'acqua non ha praticamente alcuna tendenza a scindersi negli elementi che la costituiscono.

**8- Indicare gli schemi dei semielementi formati dalle seguenti semicoppie redox e scrivere la corrispondente equazione di Nernst:**



schema : **Pt (H<sub>2</sub> (g))/ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>**

$$\text{Nernst: } E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,059/2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / P_{\text{H}_2}$$



schema : **Al/Al<sup>3+</sup>**

$$\text{Nernst : } E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + 0,059 / 3 \log [\text{Al}^{3+}]$$



schema : **Pt (O<sub>2</sub> (g))/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

$$\text{Nernst: } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0,059/4 \log P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

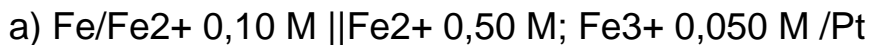


schema: **Pt /MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

Nernst :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + 0,059/5 \log [\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

**7- Calcolare la f.e.m. delle seguenti pile:**

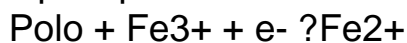


sapendo che :

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$$

al polo positivo si ha



$$E_{\text{polo} +} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{polo } +} = 0,80 + 0,059 \log \frac{0,05}{0,5} = \mathbf{0,74 \text{ V}}$$

Al polo negativo si ha :



$$E_{\text{polo } -} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + 0,059/2 \log 0,1 = \mathbf{-0,47 \text{ V}}$$

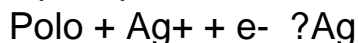
$$E_{\text{pila}} = E_{\text{polo } +} - E_{\text{polo } -}$$

$$E_{\text{pila}} = \mathbf{0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ V}}$$

b) Pt (H<sub>2</sub> p = 1,0 atm) / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,050 M || AgNO<sub>3</sub> 0,10 M / Ag

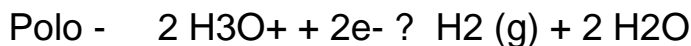
$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

al polo positivo



$$E_{+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \log 0,1 = \mathbf{0,74 \text{ V}}$$

al polo negativo



$$P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ atm} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \times 0,05 = 0,1 \text{ M}$$

$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$$

$$E_{\text{polo } -} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,059/2 \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

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

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{polo } +} - E_{\text{polo } -} = \mathbf{0,74 - (-0,059) = 0,80 \text{ V}}$$

c) Pt (H<sub>2</sub> p = 2,0 atm) / CH<sub>3</sub>COOH 0,10 M || AgCl(sol. satura) / Ag

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V} \quad ?$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_{ps} \text{ AgCl} = 1,5 \times 10^{-10}$$

### il polo positivo è



$\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  da cui si evince

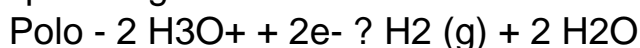
$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$  poichè  $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$

$[\text{Ag}^+] = s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,7 \times 10^{-10}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$

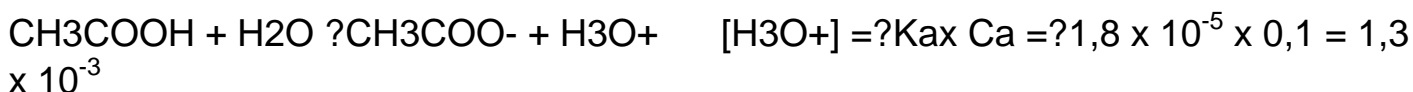
pertanto

**Epolo+ =  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \log 1,3 \times 10^{-5} = 0,51 \text{ V}$**

il polo negativo è:



$P_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ atm}$   $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$



**Epolo neg =  $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,059/2 \log (1,8 \times 10^{-6})^2/2 = 0,059 \log 0,1 = -0,15 \text{ V}$**

**Epila =  $E^+ - E^- = 0,51 - (-0,15) = 0,66 \text{ V}$**

**8- Calcolare quale deve essere la concentrazione dello ione  $\text{Ag}^+$  perché la f.e.m. della pila sia pari a**

**zero, sapendo che  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,74 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$ .**

soluzione



$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$



$E_{\text{polo+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  ma essendo  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

**$E_{\text{polo+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,74 \text{ V}$**

Epila= Epolo positivo - Epolonegativo

in questo caso Epila = 0= Epolo positivo - Epolo negativo da cui  
Epolo positivo=Epolo negativo

$$\text{pertanto } E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,74 \text{ V}$$

$$\log[\text{Ag}^+] = (E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}) / 0,059$$

$$\log [\text{Ag}^+] = 0,74 - 0,8 / 0,059 = -10,1 \text{ V}$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-10,1} = 9,7 \times 10^{-11} \text{ M}$$

9- La forza elettromotrice della seguente pila a concentrazione:

Ag / AgBr (sol. satura); KBr 0,10 M || AgNO3 0,10 M / Ag

è pari a 0,605 V.

Calcolare la solubilità ed il prodotto di solubilità del bromuro di argento.

soluzione

sia al polo positivo che a quello negativo la reazione è  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$  ?

$$\text{Epolo positivo} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo positivo}}$$

$$\text{Epolo negativo} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo negativo}}$$

Epila = Epolo positivo - Epolo negativo

$$\text{Epila} = (E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo positivo}}) - (E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo negativo}})$$

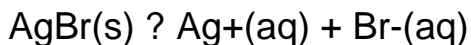
$$\text{Epila} = 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo positivo}} - 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo negativo}}$$

$$0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo negativo}} = 0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo positivo}} - \text{Epila} \quad \text{da cui}$$

$$\log[\text{Ag}^+]_{\text{polo neg}} = (0,059 \log[\text{Ag}^+]_{\text{polo positivo}} - \text{Epila}) / 0,059$$

$$\log[\text{Ag}^+]_{\text{polo neg}} = (0,059 \log 0,1 - 0,605) / 0,059 = 10,3$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-10,3} = 5,0 \times 10^{-11} \text{ M}$$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad \text{ma } [\text{Br}^-] = 0,1 \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-11} \times 0,1 = 5,0 \times 10^{-12}$$

11- A 25° C, la seguente pila ha una f.e.m. di 0,569 V:



11 Calcolare la costante di equilibrio della reazione di ossidoriduzione che si instaura in tale pila

$$(R = 0,0821 \text{ atm.l.K}^{-1} = 8,31 \text{ J .K}^{-1} \text{ F} = 96500 \text{ C}) .$$

soluzione



$$E_{\text{polo positivo}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$



$$E_{\text{polo neg}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Ni}^{2+}]$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{polo positivo}} - E_{\text{polo negativo}}$$

$$E_{\text{pila}} = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]) - (E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Ni}^{2+}])$$

$$E_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{pila}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

in questa espressione l'incognita è  $E^\circ_{\text{pila}}$  che però può essere calcolata da

$$E_{\text{pila}} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$E_{pila} = 0,059/2 \log 0,05/0,25$$

$$E_{pila} = 0,59V$$

dalla relazione  $-nFE_{pila} = -RT \ln K_{eq}$  quindi  $nFE_{pila} = RT \ln K_{eq}$

$$\ln K_{eq} = nFE_{pila} / RT \quad \ln K_{eq} = 2 \times 96500 \times 0,59 / 8,31 \times 298$$

$$\ln K_{eq} = 45,98 \quad \text{da cui}$$

$$K_{eq} = e^{45,98}$$

$$K_{eq} = 9,3 \times 10^{19}$$

**12 -una pila  $ZnSO_4$  1M ||  $H_2/H^+$  /Pt ha f.e.m.=0,63 V. Calcolare il PH  $E^\circ$   
 $Zn/Zn^{2+} = -0,76$  V**

soluzione

$E_{pila} = E$  polo positivo-  $E$  polo negativo

$$E_{pila} = E_{H_2/H^+} - E_{Zn/Zn^{2+}}$$

$$0,63 = 0,06/2 \log [H^+]^2 - (-0,76)$$

$$0,63 - 0,76 = 0,06 \log [H^+]$$

$$-0,13/0,06 = \log [H^+]$$

$$PH = -\log [H^+] = 0,13/0,06 = 2,16$$

**Indicare il valore della f.e.m. (E) di una pila in cui un elettrodo è costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione di ioni  $Cu^{2+}$   $2,50 \cdot 10^{-2}$  M e l'altro da una lamina di Zn immersa in una soluzione di ioni  $Zn^{2+}$   $1,30 \cdot 10^{-3}$  M, entrambi in condizioni standard e a 25 °C. [ $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,342$  V e  $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,760$  V]: A) -1,14 V B) 1,14 V C) 2,30 V D) 1,98 V:**

soluzione

lo schema di questa pila è mostrato in figura:

che si scrive:





I potenziali standard di riduzione tabulati sono:

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,342 \text{ V}$$

e ricordando che l'ossidante è l'elemento il cui Potenziale di Riduzione Standard è più positivo ( o meno elettronegativo) .

Il potenziale E dell'anodo e del catodo quando  $[\text{Cu}^{2+}] = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  e  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  è **calcolabile dall'equazione di Nernst**

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^{\circ}(\text{Cu}) + 0.059/2 \log 0,025 = 0.34 + 0.030 \times -1,6 = 0,34 - 0,048 = \mathbf{0,294 \text{ V}}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\circ}(\text{Zn}) + 0.059/2 \log 0,0013 = -0.76 - 0.03 \times -2,88 = -\mathbf{0,847 \text{ V}}$$

pertanto

$$E_{\text{Zn}} = -0,847 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0,294 \text{ V}$$

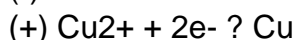
$$\mathbf{F.E.M} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,294 - (-0,847) = \mathbf{1,141 \text{ V}}$$

**13- Una pila Daniell è costituita da una lamina di zinco immersa in 2 litri di soluzione 0.1M di ZnSO<sub>4</sub> e da una lamina di rame immersa in una soluzione 1M di CuSO<sub>4</sub>. Calcolare la f.e.m. iniziale della pila e la sua f.e.m. dopo che ha erogato una corrente costante di 5.1A per 21 ore.**

$$\mathbf{(E^{\circ}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.763 \text{ e } E^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.337)}$$

soluzione

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono:



La f.e.m. iniziale della pila è data da:

$$E = E_c - E_a = E^{\circ} - 0,059/2 \times \log [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] = 1,1 - 0,059/2 \log 0,1/1 = 1,13 \text{ V}$$

Dopo che la pila ha erogato una quantità di elettricità pari a:

$$\mathbf{5.1 \text{ A} \cdot 21 \text{ h} = 107.10 \text{ A h}}$$

la concentrazione dello Zn<sup>2+</sup> in soluzione aumenta, ed essendo noto che 1Faraday = 26.8 A · h /eq

$$[\text{Zn}^{2+}] = (0.1 \times 2 + 107.10/26,8 \times 2) / 2 = 1.10 \text{ moli/L}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = (1 \times 2 - 107.10/2 \times 26,8) / 2 = 9.33 \cdot 10^{-4} \text{ moli/L}$$

per cui la f.e.m. finale della pila è:

$$E = 1.1 - 0,059/2 \log 1,10 / 9.33 \cdot 10^{-4} = 1.01 \text{ V}$$