

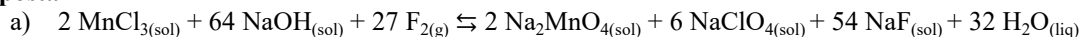
USARE I DATI NELLE APPENDICI DEL LIBRO QUANDO NECESSARIO (Es. per i pesi atomici)

ESERCIZI PER PARAGRAFO CAPITOLO 7

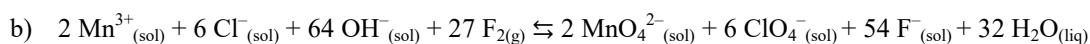
Esercizio 7.b.1 Bilanciare la seguente reazione di ossidoriduzione: a) in forma molecolare e b) in forma ionica. Quindi scrivere le espressioni delle costanti di equilibrio nei due casi:



Risposta

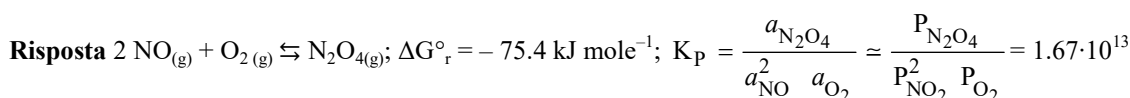


$$K = \frac{a_{\text{Na}_2\text{MnO}_4}^2 a_{\text{NaClO}_4}^6 a_{\text{NaF}}^{54} a_{\text{H}_2\text{O}}^{32}}{a_{\text{MnCl}_3}^2 a_{\text{NaOH}}^{64} a_{\text{F}_2}^{27}} \approx \frac{[\text{Na}_2\text{MnO}_4]^2 [\text{NaClO}_4]^6 [\text{NaF}]^{54}}{[\text{MnCl}_3]^2 [\text{NaOH}]^{64} P_{\text{F}_2}^{27}}$$



$$K = \frac{a_{\text{MnO}_4^{2-}}^2 a_{\text{ClO}_4^{-}}^6 a_{\text{F}^{-}}^{54} a_{\text{H}_2\text{O}}^{32}}{a_{\text{Mn}^{3+}}^2 a_{\text{Cl}^{-}}^6 a_{\text{OH}^{-}}^{64} a_{\text{F}_2}^{27}} \approx \frac{[\text{MnO}_4^{2-}]^2 [\text{ClO}_4^{-}]^6 [\text{F}^{-}]^{54}}{[\text{Mn}^{3+}]^2 [\text{Cl}^{-}]^6 [\text{OH}^{-}]^{64} P_{\text{F}_2}^{27}}$$

Esercizio 7.b.2 Bilanciare la reazione di ossidoriduzione in fase gassosa omogenea $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$ e dopo aver calcolato ΔG° per la reazione a partire dai valori di ΔG°_f di NO (87.6 kJ mole⁻¹) e di N₂O₄ (99.8 kJ mole⁻¹) a 25 °C, scrivere la costante di equilibrio e calcolarne il valore a 25 °C. (N.B. per O_{2(g)} $\Delta G^\circ_f = 0.0$ kJ mole⁻¹).



Esercizio 7.b.3 Utilizzando i dati ricavati nell'**Esercizio 7.b.2** stabilire il verso in cui procede la reazione se la pressione dei 3 componenti gassosi (NO, O₂ e N₂O₄) in un recipiente chiuso è tale da risultare: a) $\Delta G_r = -10.0$ kJ mole⁻¹; b) $\Delta G_r = 10.0$ kJ mole⁻¹; c) $\Delta G_r = 0.0$ kJ mole⁻¹ (vedi equazione 7.1).

Risposta a) $\Delta G_r < 0$ reazione a destra (QR < K_P); b) $\Delta G_r > 0$ reazione a sinistra (QR > K_P); c) $\Delta G_r = 0.0$ reazione all'equilibrio (QR = K_P)

Esercizio 7.c.1 Guardando la Figura 7.2, assegnare la tipologia (A-D) dei seguenti elettrodi:

- lamina di argento metallico ricoperta di AgBr_(s) ed immersa in una soluzione contenente ioni argento;
 - lamina di platino immersa in una soluzione contenente ioni Mn²⁺ e MnO₄⁻;
 - lamina di zinco immersa in una soluzione contenente ioni Zn²⁺;
 - lamina di platino sulla quale gorgoglia cloro gassoso (Cl₂), il tutto immerso in una soluzione contenente ioni cloruro.
- Risposta** a) B - elettrodo di seconda specie; b) C - elettrodo di terza specie; c) A - elettrodo di prima specie; d) D - elettrodo di quarta specie

Esercizio 7.c.2 Un elettrodo come quello della Figura 7.2-A funge da catodo in una pila il cui anodo è del tipo rappresentato nella Figura 7.2-D, essendo le due soluzioni collegate da un ponte salino di CaCl₂.

- scrivere le semireazioni anodica e catodica separatamente;
- scrivere la reazione complessiva bilanciata;
- se si lascia funzionare la pila in modo da ridurre 0.01 moli di Cu²⁺ quante moli di H⁺ saranno prodotte e quante moli di Ca²⁺ e Cl⁻ saranno rilasciate dal ponte salino?

Risposta a) l'anodo è sede delle reazioni di ossidazione, quindi $\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{H}^{+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^{-}$ mentre al catodo si ha la riduzione $\text{Cu}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$; b) reazione complessiva: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{sol})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{sol})}$; c) si producono 0.02 moli di H⁺, quindi per mantenere l'elettroneutralità di tutte le soluzioni, dal ponte salino si liberano 0.01 moli di Ca²⁺ (nella soluzione catodica) e 0.02 moli di Cl⁻ (nella soluzione anodica).

Esercizio 7.d.1 Due pile presentano la stessa fem (ΔE). La prima pila (A) funziona sulla base della seguente reazione $\text{Ag}^{+}_{(\text{sol})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{3+}_{(\text{sol})}$, mentre per la seconda (B) la reazione è $2 \text{Ag}^{+}_{(\text{sol})} + \text{Fe}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})}$. Quale delle due pile presenta il valore maggiore di ΔG nelle condizioni date? N.B. usare l'equazione 7.4 (con k = nF) e la condizione ΔE_A = ΔE_B.

Risposta ΔG_B = 2 ΔG_A

Esercizio 7.d.2 Una cella galvanica è costituita da due elettrodi di prima specie (vedi Figura 7.2), con il catodo di argento (Ag⁺/Ag) e l'anodo di rame (Cu/Cu²⁺).

- a) Scrivere la reazione che governa il funzionamento della pila, la quale, a 25 °C, presenta $\Delta G^\circ = -88.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 b) Calcolare il ΔG per la reazione redox quando al catodo $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ M}$ e all'anodo $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$ (equazione 7.1).
 c) Calcolare la fem della pila nelle condizioni del punto precedente.

Risposta a) $2 \text{Ag}_{(\text{sol})}^+ + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{sol})}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$; b) $\Delta G = \Delta G^\circ = -88.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; fem = 0.46 V

Esercizio 7.e.1 Indicare le risposte corrette: per realizzare la deposizione catodica del rame in un elettrodo di prima specie (vedi Figura 7.2-A) avente potenziale $E = 1.5 \text{ V}$ è opportuno utilizzare un anodo avente potenziale: a) $E = 2.0 \text{ V}$; b) $E = 1.5 \text{ V}$; c) $E = 0.5 \text{ V}$; d) $E = -0.5 \text{ V}$.

Risposta Le risposte "c" e "d" sono entrambe corrette (per le convenzioni adottate, la fem di una pila funzionante deve essere espressa da un numero positivo; $\Delta E_{\text{d}} = 2.0 \text{ V} > \Delta E_{\text{c}} = 1.0 \text{ V}$).

Esercizio 7.e.2 Per i casi "c" e "d" dell'Esercizio 7.e.1 è possibile stabilire quale delle due possibilità è quella cui corrisponde la reazione termodinamicamente più favorita?

Risposta Non è possibile, perché per una pila $\Delta G = -n F \Delta E$ ed il testo dell'esercizio non specifica i valori di n_{c} e n_{d} . A parità di elettroni scambiati (nella reazione bilanciata) si potrebbe affermare che con l'elettrodo "d" la reazione è maggiormente favorita (per entrambe le reazioni $\Delta G < 0$, ma $\Delta G_{\text{d}} < \Delta G_{\text{c}}$).

Esercizio 7.e.3 Per i quattro elettrodi rappresentati in Figura 7.2-A,D, scrivere a) la corrispondente semireazione di riduzione; b) schematizzare l'elettrodo; c) scrivere l'equazione di Nernst pertinente (in solvente acquoso a 25 °C).

Risposta

Elettrodo A: a) $\text{Cu}_{(\text{sol})}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$; b) $\text{Cu}_{(\text{s})} | [\text{Cu}^{2+}] ||$;

$$\text{c) } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Elettrodo B: a) $\text{CuS}_{(\text{s})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{S}^{2-}$; b) $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{CuS}_{(\text{s})} | [\text{S}^{2-}] ||$;

$$\text{c) } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} =$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} (\log K_{\text{ps,CuS}} - \log [\text{S}^{2-}])$$

Elettrodo C: a) $\text{Fe}_{(\text{sol})}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{sol})}^{2+}$; b) $\text{Pt}_{(\text{s})} | [\text{Fe}^{3+}], [\text{Fe}^{2+}] ||$;

$$\text{c) } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Elettrodo D: a) $\text{H}_3\text{O}_{(\text{sol})}^+ + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$; b) $\text{Pt}_{(\text{s})} | \text{H}_{2(\text{g})} | [\text{H}_3\text{O}^+] ||$;

$$\text{c) } E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.0 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Esercizio 7.e.4 Per l'elettrodo in Figura 7.2-D, già trattato nell'Esercizio 7.e.3, calcolarne il valore del potenziale nelle seguenti condizioni di pH: a) 3.57; b) 7.60; c) 9.27; d) 12.7, considerando la specie gassosa e il solvente ad attività unitaria.

Risposta Considerando la definizione di $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, il potenziale dell'elettrodo (vedi Elettrodo D nell'esercizio

Esercizio 7.e.3 con $P_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ atm}$) si può scrivere come: $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0.0592 \text{ pH}$, quindi:

a) $E = -0.21 \text{ V}$; b) $E = -0.50 \text{ V}$; c) $E = -0.55 \text{ V}$; d) $E = -0.75 \text{ V}$.

Esercizio 7.e.5 Sapendo che il potenziale standard di riduzione dell'ossigeno ad acqua è di 1.229 V, scrivere la semireazione di riduzione e l'equazione di Nernst per il potenziale dell'elettrodo. Calcolare quindi il valore del potenziale elettrodico nelle seguenti condizioni di pH (considerando l'attività dell'ossigeno gassoso e dell'acqua unitarie): a) $\text{pH} = 7.00$; b) $\text{pH} = 5.57$; c) $\text{pH} = 2.35$.

Risposta $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}_{(\text{sol})}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$; Considerando la definizione di $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$, l'equazione di Nernst si può scrivere come segue

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.229 \text{ V} - (0.0592 \text{ V}) \text{ pH}$$

da cui: a) $E = 0.815 \text{ V}$; b) $E = 0.900 \text{ V}$; c) $E = 1.09 \text{ V}$

Esercizio 7.e.6 Il potenziale standard per la reazione di riduzione dello ione permanganato (VII) a diossido di manganese (IV) solido in ambiente alcalino è di 0.588 V. Scrivere la semireazione di riduzione bilanciata e fornire uno schema del corrispondente semielemento. Quindi, scrivere l'equazione di Nernst pertinente e calcolare il valore del

potenziale elettrodo nelle seguenti soluzioni acquose: a) KMnO_4 0.250 M, KOH $1.00 \cdot 10^{-3}$ M; b) KMnO_4 0.250 M, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $1.00 \cdot 10^{-2}$ M; c) KMnO_4 0.010 M, KOH 2.50 M. Considerare unitaria l'attività del solvente.

Risposta $\text{MnO}_4^- (\text{sol}) + 3 e^- + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4 \text{OH}^- (\text{sol}); \quad \text{Pt} | \text{MnO}_4^- (\text{sol}), \text{OH}^- (\text{sol}) | \text{MnO}_2 (\text{s}) ||$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{3} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4}$$

quindi risulta: a) $E = 0.813 \text{ V}$; b) $E = 0.710 \text{ V}$; c) $E = 0.517 \text{ V}$

Esercizio 7.e.7 Scrivere la reazione di riduzione dell'ossigeno in ambiente alcalino, definirne il relativo schema elettrodo e l'equazione di Nernst corrispondente. Quindi, calcolare il potenziale di riduzione standard dell'elettrodo sapendo che il suo potenziale in una soluzione contenente $0.475 \text{ g litro}^{-1}$ di idrossido di potassio presenta un potenziale di 0.523 V . Considerare unitaria l'attività del gas e quella del solvente.

Risposta $\text{O}_2 (\text{g}) + 4 e^- + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 4 \text{OH}^- (\text{sol}); \quad \text{Pt} | \text{O}_2 (\text{g}) 1 \text{ atm} | \text{OH}^- (\text{sol});$

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\circ - (0.0592 \text{ V}) \log[\text{OH}^-]$$

$E^\circ = 0.646 \text{ V}$

Esercizio 7.e.8 Scrivere la reazione di riduzione dell'idrazina acquosa (N_2H_4) ad ammoniaca in ambiente basico, definirne il corrispondente schema elettrodo e calcolarne il potenziale standard di riduzione sapendo che il potenziale del semielemento considerato, in una soluzione acquosa tamponata a un pH di 12.00 unità contenente $0.25 \text{ mol litro}^{-1}$ di idrazina e $1.0 \text{ mol litro}^{-1}$ di ammoniaca è di 0.20 V . Considerare l'attività del solvente unitaria.

Risposta $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{sol}) + 2 e^- + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{sol}) + 2 \text{OH}^- (\text{sol}); \quad \text{Pt} | \text{N}_2\text{H}_4 0.25 \text{ M} | \text{NH}_3 1.0 \text{ M}, \text{pH} = 12.00 ||; E^\circ = + 0.10 \text{ V}.$

Esercizio 7.e.9 Il potenziale elettrodo di seguito schematizzato, dove "Sol. A" rappresenta una soluzione di cromato di potassio tamponata a $\text{pH} = 10.75$, è di 0.188 V : $\text{Pt} | \text{Sol. A} | \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) ||$. Calcolare la concentrazione molare dello ione cromato nella soluzione sapendo che il valore del potenziale standard della coppia $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ è di -0.12 V . Considerare unitaria l'attività del solvente.

Risposta $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.25 \text{ M}$

Esercizio 7.e.10 Calcolare il potenziale dell'elettrodo a idrogeno di seguito schematizzato (vedi pure **Esercizi 7.e.3-4**), dove "Sol. A" rappresenta una soluzione acquosa di un acido debole 0.10 M con $K_a = 1.0 \cdot 10^{-5}$: $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) 1.0 \text{ atm} | \text{Sol. A} ||$. Considerare unitaria l'attività del solvente.

Risposta $E = -0.177 \text{ V}$

Esercizio 7.e.11 Calcolare il potenziale dell'elettrodo a idrogeno di seguito schematizzato, dove "Sol. A" rappresenta una soluzione acquosa di una base debole 0.10 M con $K_b = 1.0 \cdot 10^{-5}$: $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) 1.0 \text{ atm} | \text{Sol. A} ||$. Considerare unitaria l'attività del solvente.

Risposta $E = -0.650 \text{ V}$

Esercizio 7.e.12 Calcolare il potenziale dell'elettrodo a ossigeno di seguito schematizzato, dove "Sol. A" rappresenta una soluzione acquosa 0.25 M di ammoniaca, una base debole con $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$, noto il potenziale di riduzione standard $E^\circ \text{O}_2/\text{OH}^- = +0.401 \text{ V}$: $\text{Pt} | \text{O}_2 (\text{g}) 1.0 \text{ atm} | \text{Sol. A} ||$. Considerare unitaria l'attività del solvente.

Risposta $E = +0.559 \text{ V}$

Esercizio 7.e.13 Un elettrodo a idrogeno, di seguito schematizzato, è immerso in una soluzione 0.15 M di un acido debole HA: $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) 1.0 \text{ atm} | \text{HA} 0.15 \text{ M} ||$. Sapendo che il sistema presenta un potenziale di -0.123 V , dopo aver calcolato $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nella soluzione elettrodo (vedi pure **Esercizi 7.e.3-4**), determinare la costante di dissociazione della specie HA.

Risposta $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.36 \cdot 10^{-3}$; $K_a = 4.6 \cdot 10^{-4}$

Esercizio 7.e.14 Calcolare a) il potenziale di un elettrodo a idrogeno, di seguito schematizzato, immerso in una soluzione 0.200 M di un acido debole HA avente costante di dissociazione $K_a = 7.5 \cdot 10^{-6}$ (vedi pure **Esercizio 7.e.13**): $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}) 1.0 \text{ atm} | \text{HA} 0.200 \text{ M} ||$. Calcolare inoltre il potenziale assunto dall'elettrodo dopo aggiunta alla soluzione di b) $0.150 \text{ moli litro}^{-1}$ di KOH e c) ulteriore aliquota di $0.050 \text{ moli litro}^{-1}$ di KOH , considerando trascurabile la variazione di volume in seguito all'aggiunta di base.

Risposta a) $E = -0.172 \text{ V}$; b) $E = -0.331 \text{ V}$; c) -0.544 V

Esercizio 7.e.15 Calcolare il potenziale dell'elettrodo (N.B. di seconda specie) di seguito schematizzato: $\text{Ag} (\text{s}) | \text{AgI} (\text{s})$ soluzione satura $||$, sapendo che il potenziale standard di riduzione della coppia Ag^+/Ag è di 0.80 V e che la costante di solubilità dello ioduro di argento è $K_s = 1.5 \cdot 10^{-16}$.

Risposta $E = 0.332 \text{ V}$

Esercizio 7.e.16 Sapendo che il potenziale standard di riduzione della coppia Fe^{2+}/Fe è -0.44 V e che la costante di solubilità dell'idrossido di ferro (II) vale $7.9 \cdot 10^{-15}$, calcolare il potenziale dell'elettrodo (N.B. di seconda specie) di seguito schematizzato: $\text{Fe} \mid \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \text{ soluzione satura} \parallel$.

Risposta $E = -0.549 \text{ V}$

Esercizio 7.e.17 Il potenziale dell'elettrodo di seguito schematizzato vale $+0.195 \text{ V}$: $\text{Cu} \mid \text{CuCO}_3(\text{s}) \text{ soluzione satura} \parallel$. Sapendo che per la specie CuCO_3 si ha $K_s = 2.5 \cdot 10^{-10}$, calcolare il potenziale standard E° della coppia Cu^{2+}/Cu . Calcolare inoltre il potenziale E dell'elettrodo in una soluzione satura di carbonato di rame (II) contenente carbonato di potassio 0.200 M . (N.B. Effetto dello ione comune carbonato).

Risposta $E^\circ = 0.337 \text{ V}$; $E = 0.0739 \text{ V}$

Esercizio 7.e.18 Sapendo che per la coppia Zn^{2+}/Zn si ha $E^\circ = -0.763 \text{ V}$, calcolare la concentrazione di equilibrio di ioni solfuro che deve essere presente in una soluzione satura di solfuro di zinco, specie poco solubile con $K_s = 2.0 \cdot 10^{-25}$, affinché il potenziale dell'elettrodo di seconda specie $\text{Zn} \mid \text{ZnS}(\text{s}) \text{ soluzione satura} \parallel$ raggiunga il valore $E = -1.475 \text{ V}$.

Risposta $[\text{S}^{2-}] = 0.250 \text{ M}$

Esercizio 7.f.1 Dire se le seguenti affermazioni riguardanti le pile a concentrazione sono vere o false:

- la fem dipende solo dalla concentrazione/pressione della specie attiva nei due elettrodi;
- il potenziale di ciascun elettrodo dipende solo dalla concentrazione della specie attiva;
- la costante della reazione che governa il funzionamento della pila è uguale a zero;
- il ΔG° della reazione che governa il funzionamento della pila è uguale a zero;
- il ΔG della reazione che governa il funzionamento della pila è uguale a zero;
- il ΔE° della reazione che governa il funzionamento della pila è uguale a zero;
- la pila funziona se la sua fem è maggiore di zero.

Risposta a) vera; b) falsa; c) falsa; d) vera; e) falsa; f) vera; g) vera

Esercizio 7.f.2 Data la seguente pila: $\text{Ni} \mid \text{A} \parallel \text{B} \mid \text{Ni}$ in cui A e B sono soluzioni acquose del volume di un litro contenenti: a) A $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ M}$ e B $[\text{Ni}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$; b) A $[\text{Ni}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ e B $[\text{Ni}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$. Dire se si tratta di pile a concentrazione scrivendo la reazione che governa il funzionamento delle pile e l'espressione della fem. Calcolare la fem nei due casi. Le due pile sono fatte funzionare fino scaricarsi completamente (fem = 0); calcolare la quantità di Ni^{2+} trasformato in ciascun elettrodo e la carica elettronica erogata ($F = 96485 \text{ C mole}^{-1}$).

Risposta Sono entrambe pile a concentrazione costituite da due elettrodi di nichel di prima specie, quindi la reazione

che governa il funzionamento di queste pile è $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$. Per entrambe risulta fem = $\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_A}{[\text{Ni}^{2+}]_B}$,

in quanto la fem deve essere maggiore di zero ed in entrambi i casi abbiamo $[\text{Ni}^{2+}]_A > [\text{Ni}^{2+}]_B$. Peraltro la fem delle pile

date è la stessa, perché per entrambe la condizione data è $\frac{[\text{Ni}^{2+}]_A}{[\text{Ni}^{2+}]_B} = 10$. Quindi, per entrambe le pile all'inizio risulta

fem = 0.0296 V .

Una volta che la pila sarà scarica (fem = 0) avremo che $\frac{[\text{Ni}^{2+}]_A}{[\text{Ni}^{2+}]_B} = 1$, condizione che implica $\frac{[\text{Ni}^{2+}]_{A\text{-inizio}} - x}{[\text{Ni}^{2+}]_{B\text{-inizio}} + x} = 1$, in

cui x indica la concentrazione di Ni^{2+} (ovvero le moli di Ni^{2+} visto che il volume delle soluzioni A e B è di un litro) complessivamente in gioco. Per la pila a) si calcola facilmente $x = 0.45$, che sono le moli di Ni^{2+} consumate al catodo A e formate all'anodo B, pari a 0.90 moli di elettroni (vedi reazione), ovvero 86836 C , mentre per la pila b) $x = 0.045$ sono le moli di Ni^{2+} in gioco, corrispondenti a 0.090 moli di elettroni, ovvero solo 8684 C di carica elettronica (N.B. per le due pile la fem iniziale è la stessa, ma la carica erogata dipende dalla quantità delle specie attive in gioco).

Esercizio 7.f.3 Per la pila a concentrazione $\text{Cu} \mid [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M} \parallel [\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ M} \mid \text{Cu}$, le cui soluzioni elettrolitiche hanno il volume di un litro ciascuna, scrivere la reazione che governa il funzionamento della pila e calcolare la fem: a) nelle condizioni iniziali date (e confrontarla con quella ottenuta nel caso "a" dell'Esercizio 7.f.2); b) dopo che la pila ha erogato una carica di 45000 C ($F = 96485 \text{ C mole}^{-1}$).

Risposta La reazione che governa la pila è $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$ e dovendo essere fem > 0

a) fem = $\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{catodo}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{anodo}}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0.1} = 0.0296 \text{ V}$ (ovviamente è lo stesso valore ottenuto nel

caso "a" dell'Esercizio 7.f.2).

Erogare 45000 C di carica elettrica, significa $45000 \text{ C}/96485 \text{ C mole}^{-1} = 0.4664$ moli di elettroni, corrispondenti a $0.4664/2 = 0.233$ moli di rame scaricati agli elettrodi (vedi reazione), quindi avremo

$$b) \text{ fem} = \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{catodo}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{anodo}}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1 - 0.233}{0.1 + 0.233} = 0.0107 \text{ V}$$

Esercizio 7.f.4 Una pila basata su due elettrodi a idrogeno è costruita facendo gorgogliare dalla stessa bombola $\text{H}_{2(\text{g})}$ su due elettrodi di platino, uno immerso in un litro di acqua pura e l'altro in un litro di soluzione acquosa 1 M di HCl. Calcolare il pH delle due soluzioni dopo che la pila ha erogato una corrente media di 1.200 A per 5.0 ore ($F = 96485 \text{ C mole}^{-1}$).

Risposta La reazione che governa la pila è $2 \text{H}^{+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$ ma essendo la pressione di $\text{H}_{2(\text{g})}$ nei due elettrodi uguale (provenendo dalla stessa bombola) e dovendo essere $\text{fem} > 0$

$$\text{fem} = \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{H}^{+}]_{\text{catodo}}^2}{[\text{H}^{+}]_{\text{anodo}}^2} = 0.0592 \text{ V} (\text{pH}_{\text{anodo}} - \text{pH}_{\text{catodo}})$$

in cui l'anodo è quello con acqua pura ($\text{pH} = 7$), mentre il catodo ($[\text{H}^{+}] = 1 \text{ M}$) inizialmente ha $\text{pH} = 0$.

1.200 A per 5.0 ore (pari a $5.0 \text{ h} \times 3600 \text{ s h}^{-1} = 18000 \text{ s}$) significa $1.200 \text{ A} \times 18000 \text{ s} = 21600 \text{ C}$ di carica elettrica, corrispondenti a $21600 \text{ C}/96485 \text{ C mole}^{-1} = 0.2239$ moli di elettroni, ovvero 0.2239 moli di H^{+} (vedi reazione). Dato che le due soluzioni hanno volume 1 litro, le moli di soluto coincidono numericamente con la corrispondente concentrazione molare, cosicché la condizione finale implica:

per il catodo: $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ M} - 0.2239 \text{ M} = 0.7761 \text{ M}$, quindi $\text{pH} = -\log 0.7761 = 0.11$

per l'anodo: $[\text{H}^{+}] = 10^{-7} \text{ M} + 0.2239 \text{ M} \approx 0.2239 \text{ M}$, quindi $\text{pH} = -\log 0.2239 = 0.65$

Esercizio 7.g.1 Stabilire la veridicità delle seguenti affermazioni:

- l'elettrolisi consiste nella trasformazione dell'energia elettrica (ΔE) in energia chimica (ΔG);
- come nelle celle galvaniche, nelle celle elettrolitiche si ha ossidazione all'anodo e riduzione al catodo;
- come nelle celle galvaniche, nelle celle elettrolitiche l'anodo è il polo negativo e il catodo quello positivo;
- la prima legge di Faraday, afferma che la quantità di sostanza scaricata all'elettrodo è proporzionale alla differenza di potenziale applicata;
- la seconda legge di Faraday stabilisce che per diverse sostanze, una stessa quantità di carica determina la scarica di un uguale numero di moli di sostanze;
- il peso equivalente di una sostanza è pari alla massa di quella sostanza che scambia 1.0 mole di elettroni;
- il rendimento di un processo elettrolitico si può esprimere come il rapporto fra la corrente teorica e quella effettivamente utilizzata nel tempo di esecuzione del processo stesso;
- il rendimento di un processo elettrolitico si può esprimere come il rapporto fra la quantità di materia effettivamente scaricata e quella teoricamente prevista dalla seconda legge di Faraday.

Risposta a) vera; b) vera; c) falsa; d) falsa; e) falsa; f) vera; g) vera; h) vera

Esercizio 7.g.2 Calcolare il peso equivalente delle sostanze indicate (di cui il peso atomico/molecolare è riportato fra parentesi) nelle seguenti semireazioni:

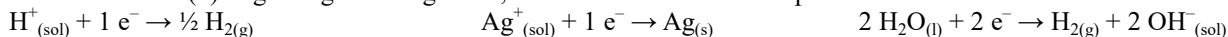
- Cu^{2+} (63.5 uma) in $\text{Cu}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$
- Cu^{2+} (63.5 uma) in $\text{CuS}_{(\text{s})} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{S}^{2-}$
- Fe^{3+} (55.8 uma) in $\text{Fe}^{3+}_{(\text{sol})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})}$
- Fe^{3+} in $\text{Fe}^{3+}_{(\text{sol})} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$
- Fe^{2+} in $\text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$
- FeNO_3 (117.8 uma) in $\text{Fe}^{3+}_{(\text{sol})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})}$
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (303.8 uma) in $\text{Fe}^{3+}_{(\text{sol})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{sol})}$
- O_2 (32.0 uma) in $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{e}^{-} + 4 \text{H}^{+}_{(\text{sol})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- $\text{Be}(\text{MnO}_4)_2$ (247.0 uma) in $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{sol})} + 3 \text{e}^{-} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4 \text{OH}^{-}_{(\text{sol})}$
- $\text{MnO}_{2(\text{s})}$ (87.0 uma) in $\text{MnO}_4^{-}_{(\text{sol})} + 3 \text{e}^{-} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4 \text{OH}^{-}_{(\text{sol})}$
- $\text{NO}_{(\text{g})}$ (30.0 uma) in $\text{NO}_3^{-}_{(\text{sol})} + 3 \text{e}^{-} + 4 \text{H}^{+}_{(\text{sol})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Risposta a) 31.75 g; b) 47.8 g; c) 55.8 g; d) 18.6 g; e) 27.9 g; f) 117.8 g; g) 151.9 g; h) 8.0 g; i) 41.2 g; j) 29.0 g; k) 10.0 g

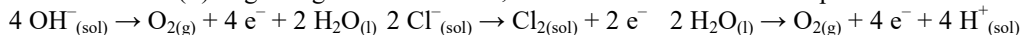
Esercizio 7.g.3 In una soluzione acquosa satura di AgCl si introducono due lamine di metallo inerte collegate ad un generatore di tensione elettrica (es. una pila). Indicare quali specie presenti in soluzione migrano verso gli elettrodi e scrivere tutte le semireazioni che potrebbero avere luogo.

Risposta Per la cella elettrolitica data (in soluzione acquosa):

- verso il catodo (-) migrano gli ioni Ag^{+} e H^{+} , cosicché tutte le riduzioni possibili sono:



- verso l'anodo (+) migrano gli ioni Cl^{-} e OH^{-} , cosicché tutte le ossidazioni possibili sono:



Esercizio 7.g.4 Indicare per quanto tempo è necessario elettrolizzare una soluzione di AgNO_3 per depositare un grammo di Ag (107.9 uma) impiegando una corrente di 0.5 A in un apparato di elettrolisi con resa del 90 %.

Risposta Per l'argento nella semireazione $\text{Ag}^+_{(\text{sol})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$ risulta $PE = 107.9 \text{ g}$, quindi occorrono 894.2 C (seconda legge di Faraday), che diventano 993.6 C considerando un rendimento del 90 %. Pertanto sono necessari 1987 s (33.1 minuti).

Esercizio 7.g.5 Determinare il peso atomico (PA) di un metallo M sapendo che il suo sale cloruro di formula MCl_2 sottoposto ad elettrolisi allo stato fuso per 1.5 ore con una corrente di 1.25 A e rendimento dell'80 %, deposita al catodo 6.57 g del metallo.

Risposta $PE = 29.35 \text{ g}$, ed essendo la semireazione $\text{M}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{M}_{(\text{s})}$, risulta $PA = 58.7 \text{ uma}$

Esercizio 7.g.6 Quando si sottopongono ad elettrolisi con una corrente costante di 2.4 A per 3 ore un litro delle soluzioni 0.8 M dei sali: a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($M_m = 236.4 \text{ uma}$); b) $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ($M_m = 527.2 \text{ uma}$), si osserva la deposizione catodica del cadmio metallico (N.B. le due celle sono collegate "in serie"). Dire se la quantità di Cd depositato è diversa nei due casi e dopo aver calcolato la quantità di carica impiegata nell'elettrolisi, determinare il numero di moli di sale scaricato nei due casi, assumendo che il rendimento dei processi sia unitario (N.B. valutare il peso equivalente (PE) delle sostanze elettrolizzate).

Risposta Nelle due celle "in serie" passa la stessa quantità di carica e la riduzione catodica è la stessa nei due casi: $\text{Cd}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$, quindi la quantità di Cd scaricata sarà la stessa (prima legge di Faraday). Carica complessiva = 25920 C. a) per $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$: $PE = 118.2 \text{ g}$; scaricate 0.134 moli; b) per $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$: $PE = 87.87 \text{ g}$; scaricate 0.045 moli (seconda legge di Faraday).

Esercizio 7.g.7 Due celle elettrolitiche separate contengono disciolti: la prima un sale di Cu^{2+} (63.5 uma), la seconda un sale di Au^{3+} (197.0 uma). Le due celle sono fatte attraversate dalla stessa quantità di elettricità, cosicché si osserva il deposito di 1.0 g di Cu. Calcolare la massa di Au depositato sull'altro catodo.

Risposta Per la seconda legge di Faraday, a parità di carica (e di rendimento) il rapporto delle masse scaricate è pari al rapporto dei pesi equivalenti delle specie interessate ($PE_{\text{Cu}} = 31.75 \text{ g}$; $PE_{\text{Au}} = 65.67 \text{ g}$), Quindi si depositano 2.1 g di Au.

Esercizio 7.g.8 Stabilire la veridicità delle seguenti affermazioni che riguardano l'elettrolisi di una soluzione contenenti più specie chimiche. Aumentando progressivamente la differenza di potenziale applicata agli elettrodi:

- si riducono al catodo tutte le sostanze il cui potenziale standard è maggiore di zero e si ossidano all'anodo tutte quelle con potenziale standard minore di zero;
- al catodo si riduce per prima la specie ossidante con potenziale di scarica più alto;
- all'anodo si ossida per prima la specie riducente con potenziale di scarica maggiore;
- al catodo si riducono progressivamente le specie ossidanti con potenziale di scarica via via decrescente;
- all'anodo si ossidano progressivamente le specie riducenti con potenziale di scarica via via crescente;
- la sovratensione non può alterare l'ordine di scarica anodico o catodico delle varie sostanze;
- la sovratensione ha l'effetto di aumentare sia il potenziale anodico, sia il potenziale catodico di scarica.

Risposta a) falsa; b) vera; c) falsa; d) vera; e) vera; f) falsa; g) falsa

Esercizio 7.g.9 Calcolare a 25°C la minima tensione (ΔE_{min}) da applicare a una cella elettrolitica per iniziare l'elettrolisi di una soluzione acquosa di MgBr_2 1.0 M con elettrodi di platino (si trascuri la sovratensione e si consideri pari a 1 atm la pressione delle specie gassose).

N.B. Le possibili reazioni catodiche (–) di riduzione sono:

- $\text{Mg}^{2+}_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$ $E^\circ = -2.38 \text{ V}$
- $2 \text{H}^+_{(\text{sol})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ $E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{sol})}$ $E^\circ = -0.83 \text{ V}$

mentre quelle anodiche di ossidazione sono:

- $2 \text{Br}^-_{(\text{sol})} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^-$ $E^\circ = 1.09 \text{ V}$
- $4 \text{OH}^-_{(\text{sol})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4 \text{e}^-$ $E^\circ = 0.40 \text{ V}$
- $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{sol})} + 4 \text{e}^-$ $E^\circ = 1.229 \text{ V}$

Risposta La soluzione è neutra, quindi possiamo non considerare le semireazioni "b" ed "e" ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$).

$$\text{a) } E_a = E^\circ_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{1} = -2.38 \text{ V} + \log(1) = -2.38 \text{ V}$$

$$\text{c) } E_c = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{P_{\text{H}_2} [\text{OH}^-]^2} = (-0.83 \text{ V}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0.416 \text{ V}$$

$$d) E_d = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{P_{\text{Br}_2}}{[\text{Br}^-]^2} = (1.09 \text{ V}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[2]^2} = 1.072 \text{ V}$$

$$f) E_f = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0.0592 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} = 1.229 \text{ V} - (0.0592 \text{ V}) \text{pH} = 0.815 \text{ V}$$

Quindi $\Delta E_{\text{min}} = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} = 0.815 + 0.416 = 1.231 \text{ V}$