

1) Una cella voltaica rappresentata dal seguente diagramma di cella ha un potenziale di cella uguale a 1,250 V.



Calcolare la concentrazione degli ioni di argento nella cella.

I potenziali standard di riduzione sono:



Nel diagramma di cella convenzionalmente si assume l'anodo a sinistra è il catodo a destra



Gli elettroni trasferiti dalla specie che si ossida a quella che si riduce devono essere uguali. La seconda semi-reazione deve essere moltiplicata per **2**.



$$n_e = 2 \text{ mol} \quad n_r = 2$$

### Calcolo del potenziale di cella standard

$$E_{cell}^0 = E_D^0 - E_S^0 = 0,800 + 0,763 = 1,563 \text{ V}$$



$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}(a_{\text{Ag}})^2}{a_{\text{Zn}}(a_{\text{Ag}^+})^2} \quad a_{\text{Ag}} = 1 \quad a_{\text{Zn}} = 1 \Rightarrow Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \Delta_r G = -n_r F E_{\text{cell}} \quad \Delta_r G^\circ = -n_r F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{n_r F} \ln Q$$

Espressione del potenziale di cella

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2} \right] = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right)$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \text{ M} \quad [\text{Ag}^+] = x \text{ M} \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = 1,00$$

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT \ln(10)}{2F} \log_{10} \left( \frac{1,00}{x^2} \right)$$

$$\frac{2F(E_{cell}^0 - E_{cell})}{RT \ln(10)} = \log_{10} \left( \frac{1,00}{x^2} \right) = -2 \log_{10} x$$

$$\log_{10} x = - \frac{F(E_{cell}^0 - E_{cell})}{RT \ln(10)} = - \frac{96485 \times (1,563 - 1,250)}{8,314463 \times 298,15 \times \ln(10)} =$$

$$= - \frac{0,313}{0,059159(56)} = -5,29(08)$$

$$x = 5,1 \times 10^{-6} \quad [Ag^+] = 5,1 \times 10^{-6} M$$

## Potenziale di riduzione



catodo (riduzione)  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

anodo (ossidazione)  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$



$$Q = \frac{(a_{\text{H}^+})^2 a_{\text{Zn}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad a_{\text{H}^+} = 1 \quad a_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} = 1 \quad a_{\text{Zn}} = 1 \Rightarrow Q = \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \quad \Delta_r G = -n_r F E_{\text{cell}} \quad \Delta_r G^0 = -n_r F E_{\text{cell}}^0 \Rightarrow E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{n_r F} \ln Q$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{n_r F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$



catodo (riduzione)  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

anodo (ossidazione)  $1/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + e^-$



$$Q = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ag}}}{(a_{\text{H}_2})^{1/2} a_{\text{Ag}^+}} = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

$$E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

- (1)  $2H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$  (ossidazione dello zinco)
- (2)  $2Ag^+(aq) + H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2Ag(s)$  (riduzione dell'argento)
- (3)  $Zn(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
- (1) + (2) = (3)

$$Q = \frac{a_{Zn^{2+}}}{(a_{Ag^+})^2}$$

- (1)  $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||H^+(a_{H^+}=1), H_2(g)|Pt$       $-E_{Zn^{2+}|Zn}$  (anodo, ossidazione dello zinco)
- (2)  $Pt|H^+(a_{H^+}=1), H_2(g)||Ag^+(aq)|Ag(s)$       $E_{Ag^+|Ag}$  (catodo, riduzione dell'argento)
- (3)  $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$       $E_{cell}$
- (1) + (2) = (3)

$$E_{cell} = E_D - E_S = E_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} - \left( E_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right)$$

$$E_{cell} = E_{Ag^+|Ag} - E_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Ag^+})^2 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

$$E_{cell} = E_D^0 - E_S^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{(a_{Ag^+})^2} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{2F} \ln Q$$



$$E_S = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad E_D = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{cell}} = E_D^0 - E_S^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$



$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

$$E_{\text{cell}} = E_D^0 - E_S^0 - \frac{RT}{2F} \ln Q = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2}$$

2) Per la cella galvanica



Calcolare:

- il potenziale di cella iniziale;
  - il potenziale di cella quando la concentrazione di  $\text{Pb}^{2+}$  raggiunge  $0,500 \text{ M}$ ;
  - la concentrazione di  $\text{Sn}^{2+}$  quando il potenziale di cella raggiunge il valore di  $0,020 \text{ V}$ ;
  - le concentrazioni ioniche quando il potenziale di cella diventa uguale a zero.
- Assumere i volumi delle semi-celle uguali.

**Calcolo potenziale di cella iniziale**

$$E_{\text{cell}}^0 = E_D^0 - E_S^0 = -0,126 + 0,137 = 0,011 \text{ V}$$

$$n_r = 2$$



$$Q = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}} a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Sn}} a_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \quad a_{\text{Sn}} = 1 \quad a_{\text{Pb}} = 1$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} \left( \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \right) = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} \left( \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) =$$

$$= 0,011 - \frac{0,059159(56)}{2} \log_{10} \left( \frac{0,075}{0,600} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0,011 - 0,029579(78) \times \log_{10}[0,12(50)] = 0,011 - 0,029579(78) \times (-0,90(31))$$

$$= 0,011 + 0,026(71) = 0,038 \text{ V}$$

**Calcolo del potenziale di cella quando la concentrazione di  $Pb^{2+}$  raggiunge 0,500 M**

Con il procedere della reazione la concentrazione  $[Sn^{2+}]$  aumenta e la  $[Pb^{2+}]$

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \zeta \quad \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i,0}}{V} + \nu_i \frac{\zeta}{V} \quad c_i = c_{i,0} + \nu_i x$$

$$C_{Sn^{2+}} = C_{Sn^{2+},0} + \nu_{Sn^{2+}} x = 0,075 + x$$

$$C_{Pb^{2+}} = C_{Pb^{2+},0} + \nu_{Pb^{2+}} x = 0,600 - x$$

$$C_{Pb^{2+}} = 0,600 - x = 0,500 \text{ M} \Rightarrow x = 0,100 \text{ M}$$

$$C_{Sn^{2+}} = 0,075 + 0,100 = 0,175 \text{ M}$$

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} \left( \frac{C_{Sn^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}} \right) = 0,011 - 0,029579(78) \log_{10} \left( \frac{0,175}{0,500} \right)$$

$$= 0,011 - 0,029579(78) \times \log_{10}(0,350)$$

$$= 0,011 - 0,029579(78) \times (-0,455(31))$$

$$= 0,011 + 0,0134(86) = 0,024 \text{ V}$$

**Calcolo della concentrazione di  $\text{Sn}^{2+}$  quando il potenziale di cella raggiunge il valore di 0,020 V**

$$C_{\text{Sn}^{2+}} = C_{\text{Sn}^{2+},0} + \nu_{\text{Sn}^{2+}}x = 0,075 + x$$

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = C_{\text{Pb}^{2+},0} + \nu_{\text{Pb}^{2+}}x = 0,600 - x$$

$$E_{\text{cell}} = 0,011 - 0,029579(78) \log_{10} \left( \frac{0,075 + x}{0,600 - x} \right) = 0,020 \text{ V}$$

$$\log_{10} \left( \frac{0,075 + x}{0,600 - x} \right) = -\frac{0,009}{0,029579(78)} = -0,3(04) \quad \frac{0,075 + x}{0,600 - x} = 0,4(96)$$

$$0,075 + x = 0,4(96) \times 0,600 - 0,4(96)x$$

$$x = \frac{0,4(96) \times 0,600 - 0,075}{1,4(96)} = \frac{0,2(98) - 0,075}{1,4(96)} = \frac{0,2(23)}{1,4(96)} = 0,1(49) \text{ M}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,075 + 0,1(49) = 0,2(24) \text{ M} = 0,2 \text{ M}$$

### Calcolo delle concentrazioni ioniche quando il potenziale di cella diventa uguale a zero

$$E_{cell} = 0,011 - 0,029579(78) \log_{10} \left( \frac{0,075 + x}{0,600 - x} \right) = 0$$

$$\log_{10} \left( \frac{0,075 + x}{0,600 - x} \right) = \frac{0,011}{0,029579(78)} = 0,37(19) \quad \frac{0,075 + x}{0,600 - x} = 2,3(54)$$

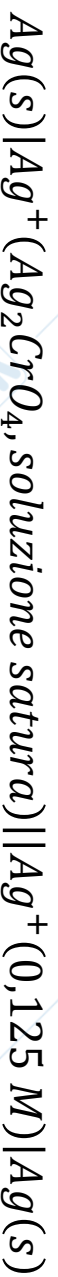
$$0,075 + x = 2,3(54) \times 0,600 - 2,3(54)x$$

$$x = \frac{2,3(54) \times 0,600 - 0,075}{3,3(54)} = \frac{1,4(13) \times 0,600 - 0,075}{3,3(54)} = \frac{1,3(38)}{3,3(54)} = 0,39(88) \text{ M}$$

$$[Sn^{2+}] = 0,075 + 0,39(88) = 0,47 \text{ M}$$

$$[Pb^{2+}] = 0,600 - 0,39(88) = 0,20 \text{ M}$$

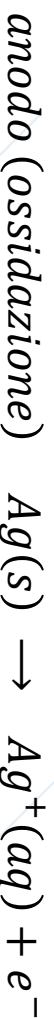
3) Una cella galvanica è costruita nel modo seguente:



Sapendo che il prodotto di solubilità è  $1,1 \times 10^{-12}$ , calcolare il potenziale di cella a  $25,0^\circ\text{C}$



$$E_D = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+})_{\text{catodo}}$$



$$-E_S = -E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+})_{\text{anodo}}$$

**Potenziale di cella**

$$E_{\text{cell}} = E_D - E_S = E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{catodo}}}{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{anodo}}} \right] = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{catodo}}}{(a_{\text{Ag}^+})_{\text{anodo}}} \right]$$

**Semi-cella catodica**

$$[Ag^+] = 0,125 \text{ M} \quad (a_{Ag^+})_{catodo} = \frac{(c_{Ag^+})_{catodo}}{c_o} = 0,125$$

**Nella semi-cella anodica, soluzione satura**

$$K_S = a_{Ag^+}^2 a_{CrO_4^{-2}} = \left(\frac{c_{Ag^+}}{c_o}\right)^2 \left(\frac{c_{CrO_4^{-2}}}{c_o}\right) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{-2}] \quad c_o = 1 \text{ M}$$

$$[Ag^+] = 2x \text{ M} \quad [CrO_4^{-2}] = x \text{ M}$$

$$K_S = a_{Ag^+}^2 a_{CrO_4^{-2}} = (2x)^2 x = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,10 \times 10^{-12}}{4}} = 6,50(30) \times 10^{-5}$$

$$(a_{Ag^+})_{anodo} = 2x = 1,30(06) \times 10^{-4}$$

## Calcolo potenziale di cella

$$E_{cell} = \frac{RT \ln 10}{F} \log_{10} \left[ \frac{(a_{Ag^+})_{catodo}}{(a_{Ag^+})_{anodo}} \right]$$

$$E_{cell} = \frac{8,314463 \times 298,1(5) \times \ln 10}{96485} \log_{10} \left[ \frac{0,125}{1,30(06) \times 10^{-4}} \right]$$

$$E_{cell} = 0,05915(96) \times \log_{10} [9,61(10) \times 10^2]$$

$$E_{cell} = 0,05915(96) \times 2,9(83) = 0,18 \text{ V}$$

4) Determinare il potenziale standard di cella, la variazione di energia libera di Gibbs standard e la costante di equilibrio standard a 25°C per la seguente reazione:



Valutare se la reazione evolve in modo praticamente completo se reagenti e prodotti sono inizialmente nei loro stati standard.

$$+7 - 2 \quad +1 \quad +3 \quad +4 \quad +2 \quad +1 - 2$$



$$n_e = 5 \text{ mol}$$



$$E_{cell}^0 = E_D^0 - E_S^0 = 1,51 - 1,61 = -0,10 \text{ V}$$

$$n_e = 5 \text{ mol} \quad n_e = n_r \times 1 \text{ mol}$$

$$\Delta G^\circ = -n_e F E_{cell}^\circ = -5 \times 96485 \times (-0,10) = 4,8(24) \times 10^4 \text{ J} = 48, (24) \text{ kJ}$$

$$\Delta G_r^\circ = -n_r F E_{cell}^\circ = 4,8(24) \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln(10) \log_{10} K^\circ$$

$$\log_{10} K^\circ = \frac{n_r F E_{cell}^\circ}{\ln(10) RT} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{\ln(10) RT} = - \frac{4,8(24) \times 10^4}{\ln(10) \times 8,314463 \times 298,15} = -8,4(51)$$

$$\frac{[\Delta G_r^\circ]}{[R][T]} = \frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \text{K}} \text{ adimensionale}$$

$$K^\circ = 4 \times 10^{-9}$$

Bilanciare le seguenti reazioni e determinare le corrispondenti variazioni dell'energia libera di Gibbs standard a 25°C.



0            2+            3+            0



$$n_e = 6 \text{ mol}$$

$$E_{cell}^0 = E_D^0 - E_S^0 = 0,337 + 1,662 = 1,999 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -n_e F E_{cell}^0 = -6 \times 96485 \times 1,999 = -1157(24) \text{ J} = -115,7 \text{ kJ}$$

$$0 \quad -1 \quad +1 \quad +1 \quad -2 \quad 0$$



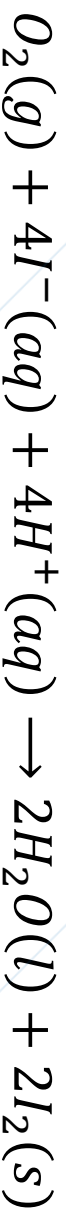
$$E_D^0 = 1,229 \text{ V,}$$

catodo (riduzione)



$$-E_S^0 = -0,535 \text{ V, anodo (ossidazione)}$$

$$n_e = 4 \text{ mol}$$



$$E_{cell}^0 = E_D^0 - E_S^0 = 1,229 - 0,535 = 0,694 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -n_e F E_{cell}^0 = -4 \times 96485 \times 0,694 = -2,68 \times 10^5 \text{ J} = -268 \text{ kJ}$$

$$+6 - 2 \quad +1 \quad 0 \quad +3 \quad +1 \quad +1 - 2$$



$$n_e = 6 \text{ mol}$$



$$E_{\text{cell}}^0 = E_D^0 - E_S^0 = 1,33 - 0,800 = 0,53 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -n_e F E_{\text{cell}}^0 = -6 \times 96485 \times 0,53 = -3,1 \times 10^5 \text{ J} = -3,1 \times 10^2 \text{ kJ}$$