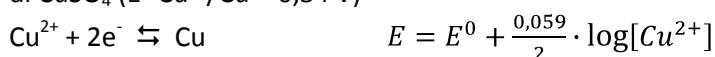


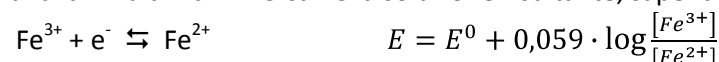
1. Calcolare a 25°C il potenziale di riduzione formato da una lamina di Cu immersa in una soluzione  $10^{-2}$  N di  $\text{CuSO}_4$  ( $E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ )



$$N = 2 \cdot M \quad M = \frac{N}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$E = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \log(5 \cdot 10^{-3}) = 0,272 \text{ V} \quad \text{potenziale riduzione elettrodo}$$

2. 50 ml di una soluzione 0,1 N di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  vengono addizionati con 10 ml di una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  0,01 N, che ossida una parte degli ioni ferrosi a ferrici. Calcolare a 25°C il potenziale di riduzione assunto da una lamina di Pt immersa nella soluzione risultante, sapendo che  $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$



$$0,1 \cdot \frac{50}{1000} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ eq iniziali di } \text{Fe}^{2+}$$

$$0,01 \cdot \frac{10}{1000} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ eq di } \text{KMnO}_4 = \text{eq di } \text{Fe}^{3+} \text{ formati nella reazione}$$

$$(5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}) = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ eq residui di } \text{Fe}^{2+}$$

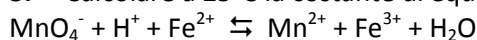
vista la redox si ha che: moli = eq volume totale = (10 + 50) = 60 ml =  $60 \cdot 10^{-3}$  litri

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{4,9 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

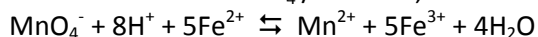
$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{60 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \log \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{8,2 \cdot 10^{-2}} = 0,67 \text{ V} \quad \text{potenziale assunto dalla lamina di Pt}$$

3. Calcolare a 25°C la costante di equilibrio della seguente reazione (da bilanciare):



essendo noti:  $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$   $E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$

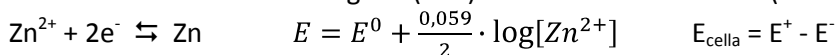


Il numero totale di elettroni scambiati nella redox è pari a.  $n = 5$

$$\log K = \frac{n \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \quad E_1^0: \text{potenziale dell'ossidante} \quad E_2^0: \text{potenziale del riducente}$$

$$\log K = \frac{5 \cdot (1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,7 \quad K = 10^{62,7} = 5,1 \cdot 10^{62} \quad \text{costante di equilibrio}$$

4. 0,807 g di  $\text{ZnSO}_4$  (PM = 161,4 g/mole) vengono sciolti in acqua e diluiti fino al volume di 1 litro di soluzione. Si prelevano 100 ml di questa soluzione in un becker e si immerge una lamina di Zn metallico. Calcolare a 25°C la f.e.m. di una pila ottenuta collegando, mediante un ponte salino, questo elettrodo con un elettrodo standard a idrogeno (SHE) e schematizzare la cella ( $E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$ )



$E^+$ : potenziale maggiore (di solito il catodo)

$E^-$ : potenziale minore (di solito l'anodo)

$$\frac{0,807}{161,4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \quad [\text{Zn}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

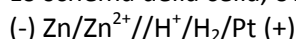
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log(5 \cdot 10^{-3}) = -0,83 \text{ V} \quad \text{potenziale dell'elettrodo a Zn}$$

$E_{\text{SHE}} = 0 \text{ V}$  per convenzione, pertanto:

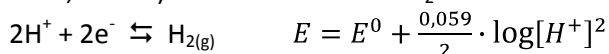
$$E_c = E^+ = 0 \text{ V} \quad E_a = E^- = -0,83 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{cella}} = 0 - (-0,83) = 0,83 \text{ V} \quad \text{f.e.m. della pila}$$

Lo schema della cella, ovvero la catena elettrodica, è la seguente:



5. Calcolare a 25°C la f.e.m. di una pila formata da un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE –  $E = 0,2412$  V) e da un elettrodo a  $H_2$  immerso in una soluzione a  $pH = 2$ ; schematizzare infine la cella



Poiché, per convenzione  $E^0$  della coppia  $H^+/H_2$  è nullo, si ha:

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \log[H^+]^2 = \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \log[H^+] = -0,059 \cdot pH \quad \text{per l'elettrodo a } H_2$$

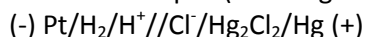
$$E = -0,059 \cdot 2 = -0,118 \text{ V} \quad \text{potenziale elettrodo a } H_2. \text{ Pertanto:}$$

$$E_c = E^+ = 0,2412 \text{ V} \quad (\text{elettrodo a calomelano})$$

$$E_a = E^- = -0,118 \text{ V} \quad (\text{elettrodo a } H_2)$$

$$E_{\text{cella}} = E^+ - E^- = 0,2412 - (-0,118) = 0,3592 \text{ V} \quad \text{f.e.m. della pila}$$

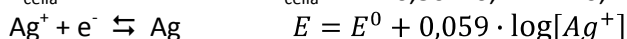
Schema della pila (catena galvanica):



6. A 25°C la f.e.m. della seguente cella galvanica:  $(-) \text{ Hg}/Hg_2Cl_2/Cl^- (\text{sol. satura})//Ag^+ (x \text{ M})/Ag (+)$  è pari a 0,50 V. Essendo noto che il potenziale dell'elettrodo a calomelano saturo (SCE) è uguale a 0,2412 V, calcolare la concentrazione degli ioni  $Ag^+$  contenuti nell'elettrodo ad Ag ( $E^0 Ag^+/Ag = 0,80$  V)

Poiché l'elettrodo a calomelano ha il segno (-) costituisce l'anodo della cella e quindi  $E^- = 0,2412$  V; pertanto l'elettrodo ad Ag costituisce il catodo (+) e si ottiene:

$$E_{\text{cella}} = E^+ - E^- \quad E^+ = E_{\text{cella}} + E^- = 0,50 + 0,2412 = 0,7412 \text{ V} \quad \text{potenziale elettrodo ad Ag}$$

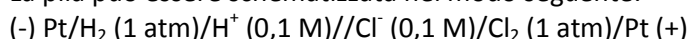


$$\log[Ag^+] = \frac{E - E^0}{0,059} = \frac{0,7412 - 0,80}{0,059} = -0,996 \text{ V}$$

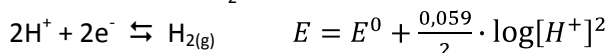
$$[Ag^+] = 10^{-0,996} = 0,1 \text{ M}$$

7. Da una misura potenziometrica è risultato che a 25°C la f.e.m. della pila formata da un elettrodo a  $H_2$  (anodo -) ed un elettrodo a  $Cl_2$  (catodo +) nei quali la pressione dei due gas è di 1 atm e ambedue immersi in una soluzione di HCl 0,1 M, è uguale a 1,48 V. Calcolare alla stessa temperatura il potenziale standard di riduzione del sistema  $Cl_2/Cl^-$

La pila può essere schematizzata nel modo seguente:



Per l'elettrodo a  $H_2$ :

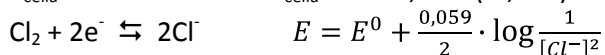


Poiché, per convenzione  $E^0$  della coppia  $H^+/H_2$  è nullo, si ha:

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \log[H^+]^2 = \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \log[H^+] = -0,059 \cdot pH \quad \text{per l'elettrodo a } H_2$$

Poiché HCl è 0,1 M allora:  $E^- = -0,059$  V (essendo  $pH = 1$ )

$$E_{\text{cella}} = E^+ - E^- \quad E^+ = E_{\text{cella}} + E^- = 1,48 + (-0,059) = 1,421 \text{ V} \quad \text{per l'elettrodo a } Cl_2$$



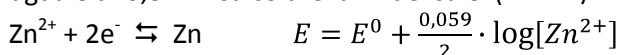
$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Cl^-]^2 = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \log[Cl^-] \quad E = E^0 - 0,059 \cdot \log[Cl^-]$$

$$[Cl^-] = 0,1 \text{ M} \quad E = E^+ = 1,421 \text{ V}$$

$$E^0 = E + 0,059 \cdot \log[Cl^-] = 1,421 + 0,059 \log(0,1) = 1,36 \text{ V} \quad \text{potenziale standard della coppia } Cl_2/Cl^-$$

Coincide con il valore tabellato

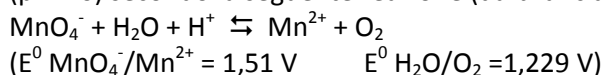
8. Una lamina di Zn metallico immersa in una soluzione di  $ZnSO_4$  assume un potenziale di riduzione uguale a -0,82 V. Calcolare la M del sale ( $E^0 Zn^{2+}/Zn = -0,76$  V)



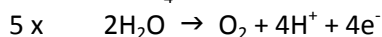
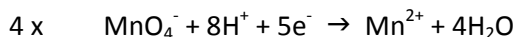
$$\log[Zn^{2+}] = \frac{2 \cdot (E - E^0)}{0,059} = \frac{2 \cdot (-0,82 + 0,76)}{0,059} = -2,03$$

$$[Zn^{2+}] = 10^{-2,03} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{e quindi anche M del sale}$$

9. Rispondere sì o no alla seguente domanda: il  $\text{KMnO}_4$  può liberare l' $\text{O}_2$  dall'acqua in ambiente acido ( $\text{pH} = 0$ ) secondo la seguente reazione (da bilanciare col metodo delle semireazioni)?

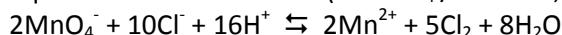


Si bilancia la redox col metodo delle semireazioni:



Osservando i valori dei potenziali standard  $E^0$  si deduce che la coppia  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ha un maggior potere ossidante rispetto alla coppia  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  per cui è in grado di ossidare l'O dell'acqua a  $\text{O}_2$  gassoso. Pertanto la risposta è: sì

10. Verificare se a  $25^\circ\text{C}$  il  $\text{KMnO}_4$  è in grado di ossidare in ambiente acido gli ioni  $\text{Cl}^-$  e calcolare la K di equilibrio di tale reazione ( $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$       $E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$ )



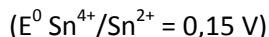
Visti i valori di  $E^0$  si deduce che la coppia  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ha un maggior potere ossidante rispetto alla coppia  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  per cui è in grado di ossidare lo ione  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  gassoso

$$\log K = \frac{n \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \quad E_1^0: \text{potenziale dell'ossidante} \quad E_2^0: \text{potenziale del riducente}$$

$$\log K = \frac{10 \cdot (1,51 - 1,36)}{0,059} = 25,4 \quad K = 10^{25,4} = 2,6 \cdot 10^{25} \quad \text{costante di equilibrio}$$

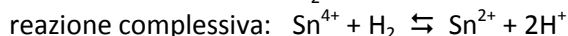
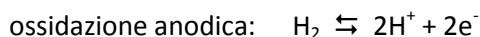
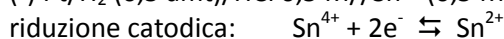
11. Una cella elettrochimica viene così schematizzata:

$\text{Pt}/\text{H}_2 (0,5 \text{ atm})/\text{HCl } 0,5 \text{ M}/\text{Sn}^{2+} (0,5 \text{ M}); \text{Sn}^{4+} (0,7 \text{ M})/\text{Pt}$      Scrivere le semireazioni agli elettrodi, individuando il catodo e l'anodo e quindi calcolare la f.e.m. a  $25^\circ\text{C}$



Visti i potenziali standard, sapendo ovviamente  $E^0 \text{H}^+/\text{H}_2$  è uguale a zero, si deduce immediatamente che la coppia  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  ha il maggior potere ossidante e quindi tenderà a ridursi e farà da catodo (+), mentre l'altra coppia farà a anodo (-)

(-)  $\text{Pt}/\text{H}_2 (0,5 \text{ atm})/\text{HCl } 0,5 \text{ M}/\text{Sn}^{2+} (0,5 \text{ M}); \text{Sn}^{4+} (0,7 \text{ M})/\text{Pt} (+)$

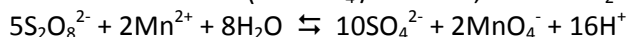


$$\text{potenziale del catodo} \quad E^+ = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,7}{0,5} = 0,154 \text{ V}$$

$$\text{potenziale dell'anodo} \quad E^- = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{H}^+]^2 = 0 + \frac{0,059}{2} \log (0,5^2) = -0,018 \text{ V}$$

$$E_{\text{cella}} = E^+ - E^- = 0,154 - (-0,018) = 0,172 \text{ V} \quad \text{f.e.m. della cella}$$

12. Calcolare a  $25^\circ\text{C}$  la costante di equilibrio della reazione per la quale gli ioni  $\text{Mn}^{2+}$  contenuti in una soluzione fortemente acida vengono ossidati a ioni  $\text{MnO}_4^-$  dal persolfato di ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  che si riduce a solfato ( $E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$       $E^0 \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-} = 2,01 \text{ V}$ )



Il numero totale di elettroni scambiati della redox è pari a:  $n = 10$

$$\log K = \frac{n \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \quad E_1^0: \text{potenziale dell'ossidante} \quad E_2^0: \text{potenziale del riducente}$$

$$\log K = \frac{10 \cdot (2,01 - 1,51)}{0,059} = 84,7 \quad K = 10^{84,7} = 5,6 \cdot 10^{84} \quad \text{costante di equilibrio}$$

**13.** Calcolare a 25°C il prodotto di solubilità di AgCl essendo noto che la f.e.m. della pila formata da un elettrodo di argento (+) introdotto in una soluzione di AgNO<sub>3</sub> 0,01 M e da un elettrodo di argento (-) introdotto in una soluzione di KCl 0,01 M nella quale è presente come corpo di fondo un precipitato di AgCl solido, è uguale a 0,344 V ( $E^0 \text{ AgCl/Ag} = 0,222 \text{ V}$ )

La pila può essere schematizzata nel modo seguente:

(-) Ag/KCl (0,01 M); AgCl<sub>(s)</sub>//AgNO<sub>3</sub> (0,01 M)/Ag (+)

Riduzione catodica  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

Ossidazione anodica  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)} + e^-$

$E_{\text{cella}} = E^+ - E^-$  dove:

$E^+ = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log(10^{-2})$  [ $\text{Ag}^+$ ] deriva dalla dissociazione di AgNO<sub>3</sub>

$E^- = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+]$  [ $\text{Ag}^+$ ] deriva dal  $K_{ps}$  di AgCl presente come corpo di fondo

$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$1 \quad s \quad (s+10^{-2}) \quad K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{ps}}{10^{-2}}$  che viene sostituito nell'espressione del potenziale anodico  $E^-$ :

$E^- = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{K_{ps}}{10^{-2}}$  Dal potenziale di cella si ricava:

$E^- = E^+ - E_{\text{cella}} \quad E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{K_{ps}}{10^{-2}} = E_{\text{Ag}}^0 + 0,059 \cdot \log(10^{-2}) - E_{\text{cella}}$

Semplificando si ottiene:

$0,059 \cdot \log K_{ps} - 0,059 \cdot \log(10^{-2}) = 0,059 \cdot \log(10^{-2}) - 0,344$

Dividendo tutto per il termine costante 0,059 si ricava:

$\log K_{ps} - \log 10^{-2} = \log 10^{-2} - 5,83$

$\log K_{ps} + 2 = -2 - 5,83 \quad \log K_{ps} = -4 - 5,83 \quad \log K_{ps} = -9,83 \quad \text{da cui:}$

$K_{ps} = 10^{-9,83} = 1,48 \cdot 10^{-10}$  prodotto di solubilità di AgCl

**14.** Per la seguente reazione schematizzare la cella elettrochimica in cui può avvenire e calcolare la costante di equilibrio

$\text{Cd} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Sn} \quad (E^0 \text{ Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,40 \text{ V} \quad E^0 \text{ Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14)$

Visti i potenziali standard si deduce che la coppia Sn<sup>2+</sup>/Sn ha il maggior potere ossidante (potenziale meno negativo, ovvero maggiormente positivo) e quindi si ridurrà facendo da catodo della pila; la coppia Cd<sup>2+</sup>/Cd si ossiderà facendo da anodo; pertanto la reazione avverrà nel senso in cui è scritta e la pila si può schematizzare nel modo seguente:

(-) Cd/Cd<sup>2+</sup>//Sn<sup>2+</sup>/Sn (+)

Il numero totale di elettroni scambiati della redox è pari a:  $n = 2$

$\log K = \frac{n \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$   $E_1^0$ : potenziale dell'ossidante  $E_2^0$ : potenziale del riducente

$\log K = \frac{2 \cdot (-0,14 + 0,40)}{0,059} = 8,81 \quad K = 10^{8,81} = 6,5 \cdot 10^8$  costante di equilibrio

**15.** Calcolare il  $K_{ps}$  a 25°C di PbSO<sub>4</sub> essendo noto che a questa temperatura una lamina di Pb immersa in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M contenente il PbSO<sub>4</sub> come corpo di fondo ha un potenziale di riduzione pari a -0,329 V ( $E^0 \text{ Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13 \text{ V}$ )

$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} \quad \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Pb}^{2+}] \quad K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$  dove  $[\text{SO}_4^{2-}] = (s + 0,1)$  cioè  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1$

essendo trascurabile la solubilità. Si ricava dal  $K_{ps}$  la concentrazione [ $\text{Ag}^+$ ] che si sostituisce in seguito nella legge di Nerst:

$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{0,1} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Pb}^{2+}] = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{K_{ps}}{0,1}$

$-0,329 = -0,13 + 0,0295 \cdot \log K_{ps} - 0,0295 \cdot \log(0,1)$

$-0,329 + 0,13 = 0,0295 \cdot \log K_{ps} + 0,0295$

$\log K_{ps} = \frac{-0,329 + 0,13 - 0,0295}{0,0295} = -7,74 \quad K_{ps} = 10^{-7,74} = 1,8 \cdot 10^{-8}$  di PbSO<sub>4</sub>