

Le Pile

In questo capitolo sono illustrati alcuni problemi riguardanti pile con diversi tipi di elettrodi e nelle quali si realizzano processi di vario genere. Le pile sono utilizzate per ottenere informazioni riguardanti equilibri ionici o per caratterizzare reazioni di ossidoriduzione.

I concetti che devono essere acquisiti per seguire lo svolgimento degli esercizi sono

- reazioni di ossido riduzione e loro bilanciamento;
- costituzione degli elettrodi a metallo, a gas, redox e a metallo-solido insolubile;
- relazione tra ΔG ed ΔE ;
- equazione di Nernst.

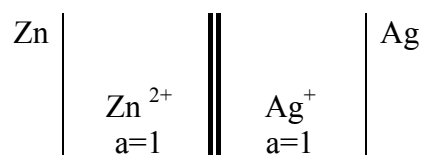
Esercizi

calcolo della f.e.m. in condizioni standard	1
calcolo della f.e.m.	1
calcolo della concentrazione alla quale corrisponde una determinata f.e.m.	2
calcolo di Kc dai potenziali standard.....	2
calcolo della f.e.m. di una pila a concentrazione.....	3
calcolo della fem di una pila dove ha luogo una reazione di ossido-riduzione.....	4
calcolo della f.e.m. di una pila nella quale ha luogo un'ossido-riduzione.....	5
il potenziale di riduzione dell'idrogeno nell'acqua.....	6
il potenziale di ossidazione dell'ossigeno nell'acqua	6

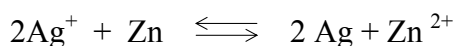
calcolo della f.e.m. in condizioni standard

1. Calcola la forza elettromotrice di una pila costituita da un elettrodo di zinco immerso in una soluzione di $ZnSO_4$ ed un elettrodo di argento immerso in una soluzione di $AgNO_3$. Si supponga che entrambe le soluzioni abbiano attività unitaria.

La pila è :



I potenziali standard dei semielementi Zn^{2+}/Zn e Ag^+/Ag sono rispettivamente -0.76 e 0.80 V. Di conseguenza l'argento ossiderà lo zinco e avrà luogo la reazione:



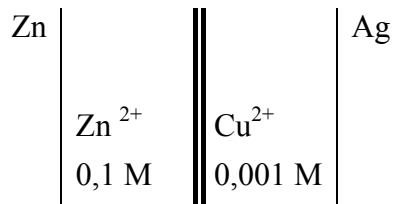
La f.e.m. delle pile, poichè le attività sono unitarie, sarà:

$$E = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} - E^\circ_{(Zn^{2+}/Zn)} = 0.80 - (-0.76) = 1.56 \text{ V}$$

calcolo della f.e.m.

2. Calcolare la f.e.m. di una pila a rame zinco in cui le condizioni delle soluzioni sono: Cu^{2+} 0.001 M, Zn^{2+} 0.1 M. Si assumano unitari i coefficienti di attività.

La pila è:



Secondo l'equazione di Nernst i potenziali delle coppie Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn sono:

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = E^\circ_{(\text{Cu})} + 0.059/2 \log 10^{-3} = 0.34 - 0.030 * 3 = 0.25 \text{ V}$$

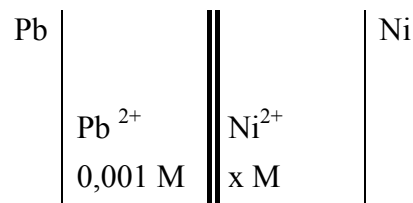
$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = E^\circ_{(\text{Zn})} + 0.059/2 \log 10^{-1} = -0.76 - 0.03 = -0.79 \text{ V}$$

La forza elettromotrice totale della pila sarà:

$$E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0.25 - (-0.79) = 1.04 \text{ V}$$

calcolo della concentrazione alla quale corrisponde una determinata f.e.m.

3. Data la pila



Calcolare quale deve essere la concentrazione degli ioni Ni^{2+} perchè la f.e.m. della pila sia nulla. ($E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.23 \text{ V}$); i coefficienti di attività si assumano unitari.

I potenziali delle semicoppie sono:

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} + 0.03 \log 10^{-3} = -0.13 - 0.09 = -0.22 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} = E^\circ_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})} + 0.03 \log x = -0.23 + 0.03 \log x \text{ V}$$

Per avere la f.e.m. totale nulla, dovrà essere :

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E_{(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})}$$

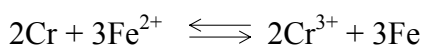
$$-0.22 + 0.03 \log x = -0.23$$

$$\log x = \frac{-0.22 + 0.23}{0.03} = 0.33$$

$$X = 2,14 \text{ M.}$$

calcolo di Kc dai potenziali standard

4. Calcolare la costante di equilibrio della seguente reazione di ossidoriduzione:



$$(E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74 \text{ V}; E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V})$$

La costante di equilibrio della reazione (è un equilibrio eterogeneo e i due solidi hanno attività unitaria) è data da

$$K = \frac{[\text{Cr}^{+3}]^2}{[\text{Fe}^{+2}]^3}$$

Poiché $-RT \ln K = \Delta G^\circ$ e $\Delta G^\circ = -n\Delta E^\circ F$, si ha $RT \ln K = n\Delta E^\circ F$

$$\ln K = \frac{n\Delta E^\circ F}{RT} \text{ da cui (a } 25^\circ\text{C) } \log K = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059} = 30,51$$

$$K = 2,73 \cdot 10^{30}$$

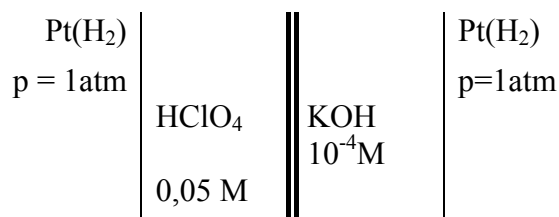
Come si vede, il K è molto elevato e la reazione può considerarsi completa. Se considerassimo un valore di K pari a $10^3 \div 10^4$ come criterio per una reazione pressoché completa, questo corrisponderebbe a una d.d.p. pari a

$$\frac{n\Delta E^\circ}{0,059} = 3 \div 4 \quad \Delta E^\circ = (0,18 \div 0,24)/n$$

Per valori di n pari a 2, sono sufficienti differenze di potenziale tra le due coppie pari a circa 0,1 V per avere una reazione completa; se n fosse maggiore, basterebbero differenze ancora inferiori per avere una reazione pressoché completa. Poiché in genere le differenze di potenziale sono piuttosto grandi, le reazioni di ossidoriduzione sono quasi sempre reazioni complete.

calcolo della f.e.m. di una pila a concentrazione

5. Calcolare la f.e.m. a 25°C della seguente pila



e illustrare i processi che avvengono agli elettrodi.

La pila schematizzata è una pila a concentrazione di ioni idrogeno per cui

$$\text{f.e.m.} = \frac{0,059}{n} * \log \frac{(a\text{H}_3\text{O}^+)_1}{(a\text{H}_3\text{O}^+)_2} \text{ con } (a\text{H}_3\text{O}^+)_1 > (a\text{H}_3\text{O}^+)_2$$

Nel semi elemento di sinistra il valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sarà dato dalla concentrazione dell'acido forte HClO_4 , ossia 0,05M

Nel semi elemento di destra il valore di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si ricava dal valore di $[\text{OH}^-]$ in soluzione.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ M}$$

quindi

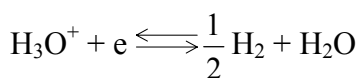
$$(\text{aH}_3\text{O}^+)_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 0,05 \text{ M}$$

$$(\text{aH}_3\text{O}^+)_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-10} \text{ M}$$

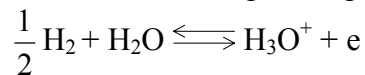
$$n = 1$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{-10}} = 0,522 \text{ V}$$

L'elettrodo del semi elemento di sinistra della pila è il polo positivo ed è la sede del processo di riduzione



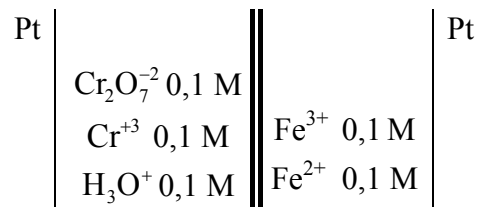
Quello di destra il polo negativo dove avviene l'ossidazione



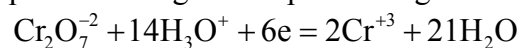
Il processo globale della pila corrisponderebbe alla diluizione della soluzione più concentrata e alla concentrazione della più diluita. Quando la d.d.p. è zero, le due soluzioni devono avere la stessa concentrazione. Il ΔG del processo corrisponde al ΔG di mescolamento delle due soluzioni

calcolo della fem di una pila dove ha luogo una reazione di ossido-riduzione

6. Calcola la f.e.m. della pila



sapendo che $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{V}$ e che $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76$ e indicare i processi che avvengono al polo positivo e negativo. I processi agli elettrodi sono



(riduzione: è il polo positivo)

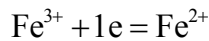
Il potenziale è dato da

$$E_+ = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{\text{a}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}} \cdot \text{a}_{\text{H}_3\text{O}^+}^{14}}{\text{a}_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Sostituendo si ha

$$E_+ = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{0,1(0,1)}{(0,1)^2} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \cdot (-13) = 1,20 \text{ V}$$

Per il semi elemento di destra avremo



(ossidazione: è il polo negativo)

il cui potenziale è dato da

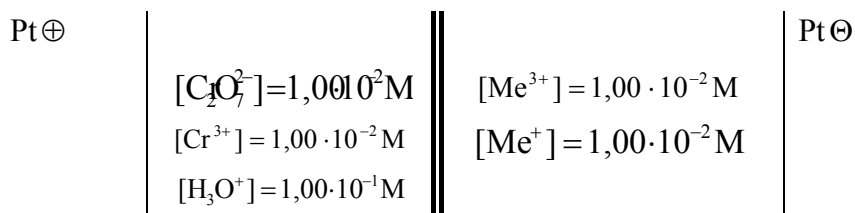
$$E_- = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,76 + 0,059 \cdot \log \frac{0,1}{0,1} = 0,76 \text{ V}$$

La f.e.m. della pila sarà

$$\text{f.e.m.} = E_+ - E_- = 1,20 - 0,76 = 0,44 \text{ V}$$

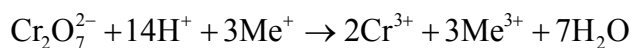
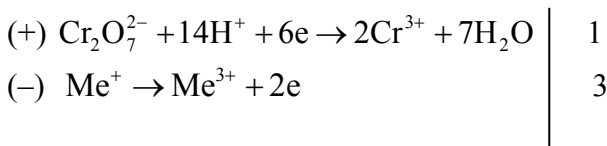
calcolo della f.e.m. di una pila nella quale ha luogo un'ossidazione

7. Scrivere e bilanciare la reazione che ha luogo nella pila.



Calcolare la f.e.m. sapendo che quando è completamente scarica la concentrazione di ioni Cr^{3+} al catodo è $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Il volume delle soluzioni è uguale, e pari a 1,00 L. Determinare anche E° della coppia $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^+$ sapendo che $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,232 \text{ V}$

Le semireazioni ai due elettrodi e la reazione complessiva sono:



Le concentrazioni all'equilibrio (cioè la pila cessa di erogare corrente) delle specie coinvolte sono ricavabili dal lato relativo alla concentrazione finale dello ione Cr^{3+} , in base al quale si calcola che si sono formate $0,50 \cdot 10^{-2}$ moli di Cr^{3+} (si tenga presente che il volume ai due semi elementi è uguale, e pari a 1 L). Tenendo conto dei rapporti stechiometrici di reazione

Moli	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	H^+	Me^+	Cr^{3+}	Me^{3+}
Iniz.	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
	-	-	-	+	+
formate (o consumate)	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$
equilibrio	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$

dai dati di concentrazione all'equilibrio si ricava la costante

$$K = \frac{(1,50 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (1,75 \cdot 10^{-2})^3}{(0,75 \cdot 10^{-2}) \cdot (6,50 \cdot 10^{-2})^{14} \cdot (0,25 \cdot 10^{-2})^3} = 4,28 \cdot 10^{17} \rightarrow \ln K = 40,6$$

$$\text{quindi } \Delta G^\circ = -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot 40,6 = -1,00 \cdot 10^5 \text{ J} = \frac{1,00 \cdot 10^5}{6 \cdot 96.500} \Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = 0,174 \text{ V}$$

La f.e.m. nelle condizioni iniziali sarà data dalla relazione

$$\Delta E^\circ - \frac{0,059}{6} \cdot \log Q$$

in cui Q è il quoziente di reazione nelle condizioni iniziali, cioè

$$Q = \frac{(1 \cdot 10^{-2})^3 (1 \cdot 10^{-2})^2}{(1 \cdot 10^{-2})(1 \cdot 10^{-2})^3 (1 \cdot 10^{-1})^{14}} = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-4}}{10^{-6} \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-2}} = \frac{10^{-10}}{10^{-22}} = 10^{12}$$

da cui

$$\text{f.e.m.} = 0,174 - 0,0098 \cdot \log(1,00 \cdot 10^{12}) = 0,056 \text{ V}.$$

Infine, poiché ΔE^0 della pila è 0,174 e $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,232 \text{ V}$,

$$E_{\text{Me}^{3+}/\text{Me}^+}^0 = 1,232 - 0,174 = 1,058 \text{ V}.$$

il potenziale di riduzione dell'idrogeno nell'acqua

8. Calcolare il potenziale di riduzione dell'idrogeno nell'acqua

L'attività degli ioni H^+ nell'acqua è pari a 10^{-7} , per cui il pH è 7 e

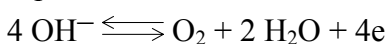
$$E = -0,059 \text{ pH} = -0,418$$

Questo significa che la forma ridotta di una coppia redox che abbia un potenziale di riduzione inferiore a -0,418 può essere ossidata dall'acqua. Se questa forma ridotta fosse un metallo, significa che verrebbe attaccato dall'acqua. Queste considerazioni valgono, come sempre, soltanto dal punto di vista termodinamico: se la cinetica del processo di ossidazione del metallo o di riduzione dell'idrogeno sulla superficie di quel metallo fosse molto lenta, in pratica non si osserverebbe alcuna ossidazione. Analoga situazione si avrebbe se il prodotto di ossidazione del metallo (semplificando, l'ossido del metallo) fosse così compatto da impedire il contatto tra gli ioni H^+ e il metallo; in questo caso, il processo di ossidazione del metallo si arresterebbe non appena si è formato questo strato protettivo e interesserebbe quindi solo uno strato molto superficiale del metallo stesso. È questo il caso dello zinco ($E^\circ = -0,76$) e dell'alluminio ($E^\circ = -1,66$).

il potenziale di ossidazione dell'ossigeno nell'acqua

9. Calcolare il potenziale di ossidazione dell'ossigeno nell'acqua

Il processo è



e quindi

$$E = E^\circ - 0,059 \log a_{\text{OH}^-}$$

$$E^\circ = 0,40 \quad a_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$$

$$E = 0,40 + 0,418 = 0,82 \text{ V}$$

Questo significa che se l'acqua entrasse a contatto con la forma ossidata di una coppia redox il cui potenziale fosse superiore a questo valore, verrebbe ossidata producendo ossigeno.

I due valori di riduzione dell'idrogeno e di ossidazione dell'ossigeno ci danno anche la d.d.p. da applicare (il valore minimo, senza contare la resistenza ohmica e altre sovratensioni) per decomporre l'acqua per elettrolisi.