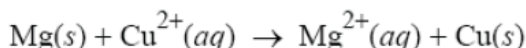


CAPITOLO 18 ELETTROCHIMICA

18.9

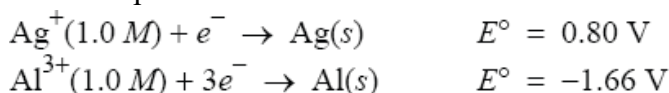
Semireazione	$E^0(\text{V})$
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34



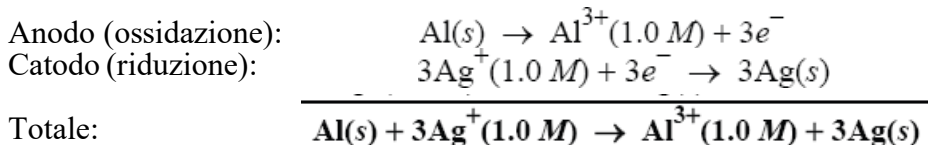
La reazione totale è: $E^0 = 0.34 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = 2.71 \text{ V}$

18.10 Strategia: per prima cosa potrebbe non essere chiaro come attribuire gli elettrodi in una cella galvanica. Dalla Tabella 8.1 del testo, scriviamo i potenziali standard di riduzione di Al e Ag ed applichiamo la regola della diagonale per determinare Δ qual è l'anodo e qual è il catodo.

Soluzione: i potenziali standard di riduzione sono:



Applicando la regola della diagonale, vediamo che Ag^+ ossiderà Al.

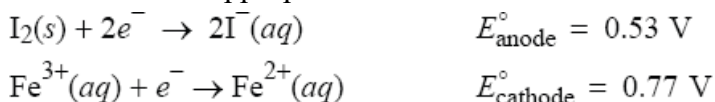


Notiamo che per bilanciare la reazione totale, moltiplichiamo la riduzione di Ag^+ per 3. possiamo fare così perché, in quanto proprietà intensiva, E^0 non è influenzato da questa procedura. Troviamo la fem della cella usando l'Equazione (18.1) e la Tabella 18.1 del testo.

$$\begin{aligned} E^0_{\text{cella}} &= E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} \\ E^0_{\text{cell}} &= 0.80 \text{ V} - (-1.66 \text{ V}) = +2.46 \text{ V} \end{aligned}$$

Verifica: il valore positivo di E^0 mostra che la reazione verso destra è favorita.

18.11 Le reazioni appropriate dalla Tabella 18.1 sono

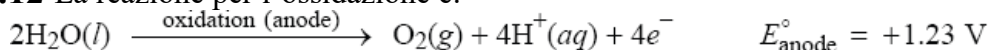


Così il ferro (III) ossiderà lo ione ioduro a iodio. Questo rende la semireazione ione ioduro/iodio l'anodo. La fem standard può essere trovata usando l'Equazione (18.1).

$$E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = 0.77 \text{ V} - 0.53 \text{ V} = 0.24 \text{ V}$$

(La fem non era richiesta in questo problema, ma il fatto che è positiva conferma che la reazione favorirebbe i prodotti all'equilibrio).

18.12 La reazione per l'ossidazione è:



Le specie che possono ossidare l'acqua a ossigeno molecolare devono avere un E^0_{rid} più positivo di +1.23 V.

Dalla Tabella 18.1 del testo vediamo che solo $\text{Cl}_2(\text{g})$ e $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ in soluzione acida possono ossidare l'acqua ad ossigeno.

18.13 La reazione totale è: $5\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 5\text{NO}(\text{g}) + 3\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0.96 \text{ V} - 1.51 \text{ V} = -0.55 \text{ V}$$

La fem negativa indica che all'equilibrio sono favoriti i reagenti. NO_3^- non ossiderà Mn^{2+} a MnO_4^- sotto le condizioni di stato standard.

18.14

Strategia: E°_{cella} è *positivo* per una reazione spontanea. In ogni caso, possiamo calcolare la fem standard della cella dai potenziali delle due semireazioni. $E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = \dots$

Soluzione:

(a) $E^\circ = -0.40 \text{ V} - (-2.87 \text{ V}) = 2.47 \text{ V}$ La reazione è spontanea.

(b) $E^\circ = -0.14 \text{ V} - 1.07 \text{ V} = -1.21 \text{ V}$ La reazione non è spontanea.

(c) $E^\circ = -0.25 \text{ V} - 0.80 \text{ V} = -1.05 \text{ V}$ La reazione non è spontanea.

(d) $E^\circ = 0.77 \text{ V} - 0.15 \text{ V} = 0.62 \text{ V}$ La reazione è spontanea.

18.15 Dalla Tabella 18.1 del testo, confrontiamo i potenziali standard di riduzione delle semireazioni. Più è positivo il potenziale, migliore sarà la sostanza come agente ossidante.

(a) Au^{3+} (b) Ag^+ (c) Cd^{2+} (d) O_2 in soluzione acida.

18.16

Strategia: maggiore è la tendenza di una sostanza ad essere ossidata, più forte è la tendenza ad agire come un agente riducente. Le specie che hanno una maggiore tendenza ad essere ossidate avranno un minore potenziale di riduzione.

Soluzione: in ogni coppia, guardiamo quello con il potenziale di riduzione minore. Questo indica una maggiore tendenza della sostanza ad essere ossidata.

(a) Li (b) H_2 (c) Fe^{2+} (d) Br^-

18.19 Troviamo i potenziali standard di riduzione nella Tabella 18.1 del testo.

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = -0.76 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = 1.61 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$\ln K = \frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K = e^{\frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}}$$

$$K = e^{\frac{(2)(1.61 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}}$$

$$K = 3 \times 10^{54}$$

18.20

Strategia: la relazione tra la costante di equilibrio, K , e la fem standard è data dall'Equazione (18.5) del testo: $E^\circ_{\text{cella}} = (0.0257 \text{ V}/n) \ln K$. Così, conoscendo n (le moli degli elettroni trasferiti) e la costante di equilibrio, possiamo determinare E°_{cella} .

Soluzione: l'equazione che mette in relazione K e la fem standard della cella è: $E^\circ_{\text{cella}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$

Vediamo nella reazione che Sr va a Sr^{2+} e Mg^{2+} a Mg. Tuttavia, due moli di elettroni sono trasferite durante la reazione di riduzione. Sostituiamo la costante di equilibrio e le moli di e^- trasferiti ($n = 2$) nella suddetta equazione per calcolare E° .

$$E^\circ = \frac{(0.0257 \text{ V}) \ln K}{n} = \frac{(0.0257 \text{ V}) \ln(2.69 \times 10^{12})}{2} = 0.368 \text{ V}$$

18.21 In ogni caso usiamo i potenziali standard di riduzione dalla Tabella 18.1 insieme all'Equazione (18.5) del testo.

(a) $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.07 \text{ V} - 0.53 \text{ V} = 0.54 \text{ V}$

$$\ln K = \frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K = e^{\frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}}$$

$$K = e^{\frac{(2)(0.54 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}} = 2 \times 10^{18}$$

(b) $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.61 \text{ V} - 1.36 \text{ V} = 0.25 \text{ V}$

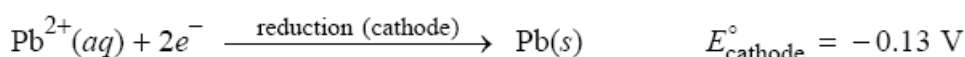
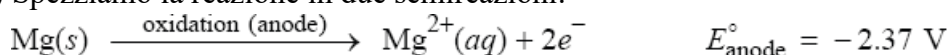
$$K = e^{\frac{(2)(0.25 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}} = 3 \times 10^8$$

(c) $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.51 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = 0.74 \text{ V}$

$$K = e^{\frac{(5)(0.74 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}} = 3 \times 10^{62}$$

18.22

(a) Spezziamo la reazione in due semireazioni:



La fem standard è data da $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = -0.13 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = 2.24 \text{ V}$

Possiamo calcolare ΔG° dalla fem standard

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$\Delta G^\circ = -(2)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(2.24 \text{ V}) = -432 \text{ kJ/mol}$$

Poi possiamo calcolare K usando l'Equazione (18.5) del testo.

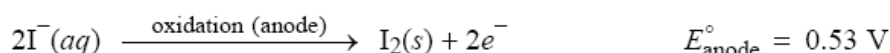
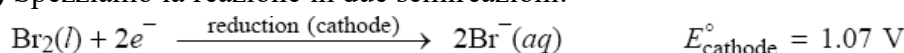
$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad \text{or} \quad \ln K = \frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K = e^{\frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}}$$

$$K = e^{\frac{(2)(2.24)}{0.0257}} = 5 \times 10^{75}$$

Informazione: potremmo calcolare K_c anche dalla variazione di energia libera standard, ΔG° , usando l'equazione: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$

(b) Spezziamo la reazione in due semireazioni:



La fem standard è data da $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.07 \text{ V} - 0.53 \text{ V} = 0.54 \text{ V}$

Possiamo calcolare ΔG° dalla fem standard

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$\Delta G^\circ = -(2)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(0.54 \text{ V}) = -104 \text{ kJ/mol}$$

Poi possiamo calcolare K usando l'Equazione (18.5) del testo.

$$K = e^{\frac{nE^\circ}{0.0257}}$$

$$K = e^{\frac{(2)(0.54)}{0.0257}} = 2 \times 10^{18}$$

(c) Questo è ottenuto in maniera analoga ai punti (a) e (b).

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.23 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = 0.46 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$\Delta G^\circ = -(4)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(0.46 \text{ V}) = -178 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{\frac{nE^\circ}{0.0257}}$$

$$K = e^{\frac{(4)(0.46)}{0.0257}} = 1 \times 10^{31}$$

(d) Questo è ottenuto in maniera analoga ai punti (a), (b) e (c).

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 0.53 \text{ V} - (-1.66 \text{ V}) = 2.19 \text{ V}$$

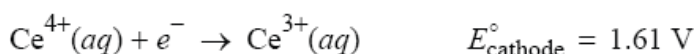
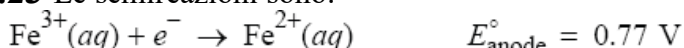
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$\Delta G^\circ = -(6)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(2.19 \text{ V}) = -1.27 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{\frac{nE^\circ}{0.0257}}$$

$$K = e^{\frac{(6)(2.19)}{0.0257}} = 8 \times 10^{211}$$

18.23 Le semireazioni sono:



Così, Ce^{4+} ossiderà Fe^{2+} a Fe^{3+} ; questo rende la semireazione $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ l'anodo. La fem standard della cella è trovata usando l'Equazione (18.1) del testo.

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 1.61 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = 0.84 \text{ V}$$

I valori di ΔG° e K_c sono calcolati usando le Equazioni (18.3) e (18.5) del testo.

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ = -(1)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(0.84 \text{ V}) = -81 \text{ kJ/mol}$$

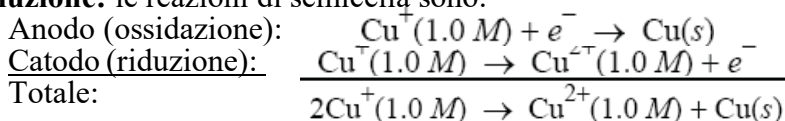
$$\ln K = \frac{nE_{\text{cell}}^\circ}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K_c = e^{\frac{nE_{\text{cell}}^\circ}{0.0257 \text{ V}}} = e^{\frac{(1)(0.84 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}} = 2 \times 10^{14}$$

18.24

Strategia: la relazione che intercorre tra la variazione di energia libera standard e la fem standard della cella è data dall'Equazione (18.3) del testo: $\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$. La relazione tra la costante di equilibrio, K , e la fem standard è data dall'Equazione (18.5) del testo: $E_{\text{cell}}^\circ = (0.0257 \text{ V}/n)\ln K$. Così, se possiamo determinare E_{cell}° , possiamo calcolare ΔG° e K . Possiamo determinare E_{cell}° di un'ipotetica cella galvanica costituita da due coppie ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e Cu^+/Cu) dai potenziali standard di riduzione nella Tabella 18.1 del testo.

Soluzione: le reazioni di semicella sono:



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.52 \text{ V} - 0.15 \text{ V} = 0.37 \text{ V}$$

Ora usiamo l'Equazione (18.3) del testo. La reazione totale mostra che $n = 1$.

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -(1)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(0.37 \text{ V}) = -36 \text{ kJ/mol}$$

Poi possiamo calcolare K usando l'Equazione (18.5) del testo.

$$E_{\text{cell}}^\circ = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad \text{o} \quad \ln K = \frac{nE_{\text{cell}}^\circ}{0.0257 \text{ V}}$$

$$\text{e } K = e^{\frac{nE_{\text{cell}}^\circ}{0.0257}}$$

$$K = e^{\frac{(1)(0.37)}{0.0257}} = e^{14.4} = 2 \times 10^6$$

Verifica: il valore negativo di ΔG° e il grande valore positivo di K , indicano entrambi che la reazione all'equilibrio favorisce i prodotti. Il risultato è consistente col fatto che E° sia positivo per una cella galvanica.

18.27 Se questa fosse una cella standard, le concentrazioni sarebbero tutte 1.00 M , e il voltaggio sarebbe proprio la fem calcolata dalla Tabella 18.1 del testo. Poiché la fem della cella dipende dalle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, dobbiamo usare l'equazione di Nernst [Equazione (18.8) del testo] per trovare la fem di una cella non standard.

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.25}{0.15}$$

$$E = 1.09 \text{ V}$$

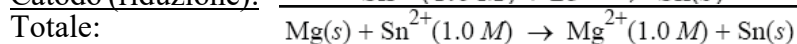
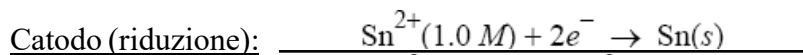
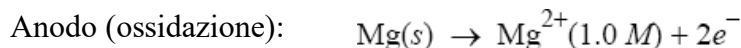
Come abbiamo trovato il valore di 1.10 V per E° ?

18.28

Strategia: la fem standard (E°) può essere calcolata usando i potenziali standard di riduzione nella Tabella 18.1 del testo. Poiché le reazioni non avvengono sotto condizioni di stato standard (le concentrazioni non sono 1 M), abbiamo bisogno dell'equazione di Nernst [Equazione (18.8) del testo] per calcolare la fem (E) di un'ipotetica cella galvanica. Ricordiamo che i solidi non compaiono nel quoziente di reazione (Q) nell'equazione di Nernst. Possiamo calcolare ΔG da E usando l'Equazione (18.2) del testo: $\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$

Soluzione:

(a) Le reazioni di semicella sono:



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.14\text{ V} - (-2.37\text{ V}) = 2.23\text{ V}$$

Dall'Equazione (18.8) del testo, scriviamo:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

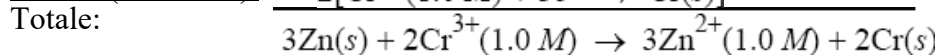
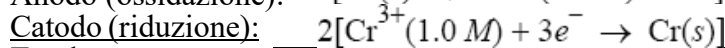
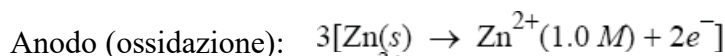
$$E = 2.23\text{ V} - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{0.045}{0.035} = 2.23\text{ V}$$

Possiamo ora calcolare la variazione di energia libera alle concentrazioni date usando l'Equazione (18.2) del testo. Notiamo che in questa reazione, $n = 2$.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$$

$$\Delta G = -(2)(96500\text{ J/V}\cdot\text{mol})(2.23\text{ V}) = -430\text{ kJ/mol}$$

(b) Le reazioni di semicella sono:



$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode}}^\circ - E_{\text{anode}}^\circ = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.74\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = 0.02\text{ V}$$

Dall'Equazione (18.8) del testo, scriviamo:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = 0.02\text{ V} - \frac{0.0257\text{ V}}{6} \ln \frac{(0.0085)^3}{(0.010)^2} = 0.04\text{ V}$$

Possiamo ora calcolare la variazione di energia libera alle concentrazioni date usando l'Equazione (18.2) del testo. Notiamo che in questa reazione, $n = 6$.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$$

$$\Delta G = -(6)(96500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(0.04 \text{ V}) = -23 \text{ kJ/mol}$$

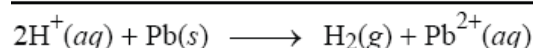
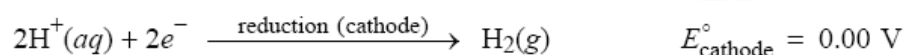
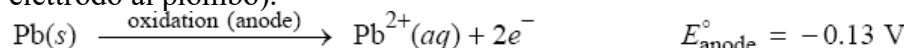
18.29 La reazione totale è: $\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.00 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 0.76 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]\text{P}_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0.76 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(0.45)(2.0)}{(1.8)^2} = 0.78 \text{ V}$$

18.30 Scriviamo le due semireazioni per calcolare la fem standard della cella. (L'ossidazione avviene all'elettrodo al piombo).



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.00 \text{ V} - (-0.13 \text{ V}) = 0.13 \text{ V}$$

Usando l'Equazione di Nernst, possiamo calcolare la fem della cella, E .

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Pb}^{2+}]\text{P}_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$E = 0.13 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(0.10)(1.0)}{(0.050)^2} = 0.083 \text{ V}$$

18.31 Come scritto, la reazione non è spontanea sotto condizioni di stato standard; la fem della cella è negativa.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = -0.76 \text{ V} - 0.34 \text{ V} = -1.10 \text{ V}$$

La reazione diventerà spontanea quando le concentrazioni di zinco (II) e rame (II) saranno tali da rendere la fem positiva. Il punto di inversione è quando la fem è zero. Risolviamo l'equazione di Nernst per il rapporto $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ a questo punto.

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

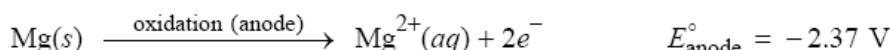
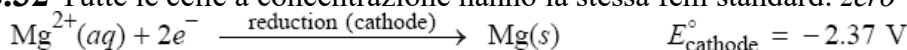
$$0 = -1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = -85.6$$

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = e^{-85.6} = 6.7 \times 10^{-38}$$

In altre parole perché la reazione sia spontanea, il rapporto $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ deve essere minore di 6.7×10^{-38} . La riduzione dello zinco (II) a rame metallico è un uso pratico del rame?

18.32 Tutte le celle a concentrazione hanno la stessa fem standard: *zero* volt.



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = -2.37 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = 0.00 \text{ V}$$

Usiamo l'equazione di Nernst per calcolare la fem. In questa reazione ci sono due moli di elettroni trasferiti dall'agente riducente all'agente ossidante, così $n = 2$.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{ox}}}{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{red}}}$$

$$E = 0 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.24}{0.53} = \mathbf{0.010 \text{ V}}$$

Qual è la direzione di una variazione spontanea in tutte le celle a concentrazione?

18.35

(a) La carica totale che passa attraverso il circuito è $3.0 \text{ h} \times \frac{8.5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 9.2 \times 10^4 \text{ C}$

Dalla semireazione all'anodo possiamo calcolare la quantità di idrogeno.

$$(9.2 \times 10^4 \text{ C}) \times \frac{2 \text{ mol H}_2}{4 \text{ mol e}^{-}} \times \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96500 \text{ C}} = 0.48 \text{ mol H}_2$$

Il volume può esser calcolato usando l'equazione dei gas ideali.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.48 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{155 \text{ atm}} = \mathbf{0.076 \text{ L}}$$

(b) La carica che passa attraverso il circuito in un minuto è $\frac{8.5 \text{ C}}{1 \text{ s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 510 \text{ C/min}$

Possiamo calcolare la quantità di ossigeno dalla semireazione al catodo e dall'equazione dei gas ideali.

$$\frac{510 \text{ C}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^{-}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2/\text{min}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \left(\frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2}{1 \text{ min}} \right) \left(\frac{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \right) = 0.032 \text{ L O}_2/\text{min}$$

$$\frac{0.032 \text{ L O}_2}{1 \text{ min}} \times \frac{1.0 \text{ L air}}{0.20 \text{ L O}_2} = \mathbf{0.16 \text{ L of air/min}}$$

18.36 Possiamo calcolare la variazione di energia libera standard, ΔG° , dalle energie libere standard di formazione, ΔG_f° , usando l'Equazione (18.12) del testo. Successivamente possiamo calcolare la fem standard della cella, E_{cell}° , da ΔG° .

La reazione totale è: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = 3\Delta G_f^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta G_f^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \{\Delta G_f^{\circ}[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] + 5\Delta G_f^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})]\}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = (3)(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (4)(-237.2 \text{ kJ/mol}) - [(1)(-23.5 \text{ kJ/mol}) + (5)(0)] = -2108.5 \text{ kJ/mol}$$

Possiamo ora calcolare la fem standard usando la seguente equazione:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad \text{o} \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF}$$

Controlliamo le semireazioni nella Sezione 18.6 del testo per verificare che 20 moli di elettroni sono

trasferite durante questa reazione redox.

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{-(-2108.5 \times 10^3 \text{ J/mol})}{(20)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} = 1.09 \text{ V}$$

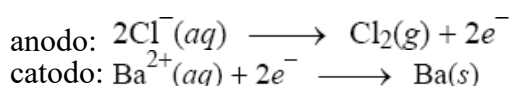
Questo suggerisce che, in teoria, sarebbe possibile costruire una cella galvanica (batteria) basata su qualche concepibile reazione spontanea?

18.43

$$\text{Massa di Mg} = 1.00 F \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{24.31 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 12.2 \text{ g Mg}$$

18.44

(a) I soli ioni presenti nel BaCl_2 fuso sono Ba^{2+} e Cl^- . Le reazioni agli elettrodi sono:



Questa semireazione al catodo ci dice che sono necessarie 2 moli di e^- per produrre 1 mole di $\text{Ba}(s)$.

(b) **Strategia:** secondo la Figura 18.19 del testo, possiamo eseguire i seguenti step di conversione per calcolare la quantità di Ba in grammi: corrente $\times$ tempo $\rightarrow$ coulomb $\rightarrow$ moli di $e^- \rightarrow$ moli di $\text{Ba} \rightarrow$ g di Ba . È un elevato numero di passaggi, così spezziamolo in due parti. Per prima calcoliamo i coulomb di elettricità che passano attraverso la cella. Poi, continueremo per calcolare i grammi di Ba .

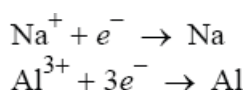
Soluzione: calcoliamo prima i coulomb di elettricità che passano attraverso la cella.

$$0.50 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times 30 \text{ min} = 9.0 \times 10^2 \text{ C}$$

Vediamo che per ogni mole di Ba formata al catodo, sono necessarie 2 moli di elettroni.

$$? \text{ g Ba} = (9.0 \times 10^2 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ba}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{137.3 \text{ g Ba}}{1 \text{ mol Ba}} = 0.64 \text{ g Ba}$$

18.45 Le semireazioni sono:



Poiché 1 g ha lo stesso significato di 1 tonnellata nel momento in cui confrontiamo due quantità, possiamo scrivere:

$$1 \text{ g Na} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.99 \text{ g Na}} \times 1 e^- = 0.043 \text{ mol } e^-$$

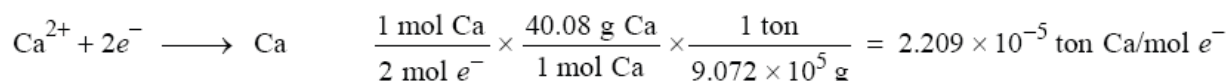
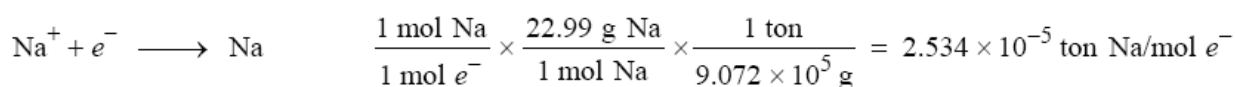
$$1 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol}}{26.98 \text{ g Al}} \times 3 e^- = 0.11 \text{ mol } e^-$$

È più economico preparare 1 tonnellata di sodio mediante elettrolisi.

18.46 Il costo della produzione di vari metalli è determinato dalle moli di elettroni necessari per produrre una data quantità di metallo. Per ogni riduzione, calcoliamo prima il numero di tonnellate di metallo prodotto per 1 mole di elettroni (1 tonnellata = $9.072 \times 10^5 \text{ g}$). Le riduzioni sono:

$$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg} \quad \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{24.31 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{1 \text{ ton}}{9.072 \times 10^5 \text{ g}} = 1.340 \times 10^{-5} \text{ ton Mg/mol } e^-$$

$$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al} \quad \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \times \frac{26.98 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{1 \text{ ton}}{9.072 \times 10^5 \text{ g}} = 9.913 \times 10^{-6} \text{ ton Al/mol } e^-$$



Ora che conosciamo le tonnellate di ogni metallo prodotto per mole di elettroni, possiamo convertire 155 euro/tonnellata di Mg al costo per produrre la data quantità di ogni metallo.

(a) Per l'alluminio:

$$\frac{\$155}{1 \text{ ton Mg}} \times \frac{1.340 \times 10^{-5} \text{ ton Mg}}{1 \text{ mol } e^-} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{9.913 \times 10^{-6} \text{ ton Al}} \times 10.0 \text{ tons Al} = \$2.10 \times 10^3$$

(b) Per il sodio:

$$\frac{\$155}{1 \text{ ton Mg}} \times \frac{1.340 \times 10^{-5} \text{ ton Mg}}{1 \text{ mol } e^-} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{2.534 \times 10^{-5} \text{ ton Na}} \times 30.0 \text{ tons Na} = \$2.46 \times 10^3$$

(c) Per il calcio:

$$\frac{\$155}{1 \text{ ton Mg}} \times \frac{1.340 \times 10^{-5} \text{ ton Mg}}{1 \text{ mol } e^-} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{2.209 \times 10^{-5} \text{ ton Ca}} \times 50.0 \text{ tons Ca} = \$4.70 \times 10^3$$

18.47 Troviamo la quantità di ossigeno usando l'equazione dei gas ideali

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(755 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)(0.076 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Poiché la semireazione mostra che una mole di ossigeno richiede quattro faraday di carica elettrica, scriviamo

$$(3.1 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2) \times \frac{4 F}{1 \text{ mol O}_2} = 0.012 F$$

18.48

(a) La semireazione è: $2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^-$

Possiamo calcolare prima il numero di moli di ossigeno prodotto usando l'equazione dei gas ideali.

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.84 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 0.034 \text{ mol O}_2$$

Poiché per ogni mole di ossigeno sono necessarie 4 moli di elettroni, avremo bisogno di 4 F di carica elettrica per produrre 1 mole di ossigeno.

$$? F = 0.034 \text{ mol O}_2 \times \frac{4 F}{1 \text{ mol O}_2} = 0.14 F$$

(b) La semireazione è: $2\text{Cl}^-(aq) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2e^-$

Il numero di moli di cloro prodotto è:

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{\left(750 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)(1.50 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 0.0605 \text{ mol Cl}_2$$

Poiché per ogni mole di cloro gassoso sono necessarie 2 moli di elettroni, avremo bisogno di $2 F$ di carica elettrica per produrre 1 mole di cloro gassoso.

$$? F = 0.0605 \text{ mol Cl}_2 \times \frac{2 F}{1 \text{ mol Cl}_2} = 0.121 F$$

(c) La semireazione è: $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$

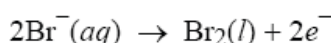
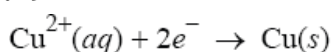
Il numero di moli di Sn (s) prodotto è:

$$? \text{ mol Sn} = 6.0 \text{ g Sn} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{118.7 \text{ g Sn}} = 0.051 \text{ mol Sn}$$

Poiché per ogni mole di Sn sono necessarie 2 moli di elettroni, avremo bisogno di $2 F$ di carica elettrica per ridurre 1 mole ioni Sn^{2+} a Sn metallico.

$$? F = 0.051 \text{ mol Sn} \times \frac{2 F}{1 \text{ mol Sn}} = 0.10 F$$

18.49 Le semireazioni sono:



La massa di rame prodotto è:

$$4.50 \text{ A} \times 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 5.33 \text{ g Cu}$$

La massa di bromo prodotto è:

$$4.50 \text{ A} \times 1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Br}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{159.8 \text{ g Br}_2}{1 \text{ mol Br}_2} = 13.4 \text{ g Br}_2$$

18.50

(a) La semireazione è: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$

(b) Poiché questa reazione avviene in soluzione acquosa, l'ossidazione probabile è quella dell'acqua.

(Né Ag^+ né NO_3^- possono essere ossidati ulteriormente) $2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$

(c) La semireazione ci dice che è necessaria 1 mole di elettroni per ridurre 1 mole di Ag^+ ad Ag metallico. Possiamo metter su la seguente strategia per calcolare la quantità di elettricità (in C) necessaria per depositare 0.67 g di Ag.

grammi di Ag $\rightarrow$ moli di Ag $\rightarrow$ moli di e^- $\rightarrow$ coulomb

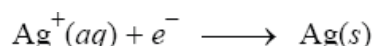
$$0.67 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.9 \text{ g Ag}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Ag}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 6.0 \times 10^2 \text{ C}$$

18.51 La semireazione è: $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$

$$2.35 \text{ g Co} \times \frac{1 \text{ mol Co}}{58.93 \text{ g Co}} \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Co}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 7.70 \times 10^3 \text{ C}$$

18.52

(a) Calcoliamo prima la quantità di carica necessaria per produrre 2.00 g di argento secondo la semireazione:



$$2.00 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.9 \text{ g Ag}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Ag}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 1.79 \times 10^3 \text{ C}$$

La semireazione per la riduzione del rame (II) è: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$

Dalla quantità di carica calcolata sopra, possiamo calcolare la massa di rame depositato nella seconda cella.

$$(1.79 \times 10^3 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = \mathbf{0.589 \text{ g Cu}}$$

(b) Possiamo calcolare la corrente che passa attraverso le celle usando la seguente strategia. Coulomb → Coulomb/ora → Coulomb/secondo. Ricordiamo che 1 C = 1 A·s. La corrente che passa attraverso la cella è:

$$(1.79 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{s}) \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1}{3.75 \text{ h}} = \mathbf{0.133 \text{ A}}$$

18.53 La semireazione per l'ossidazione dello ione cloruro è: $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^-$

Calcoliamo prima le moli di e^- che passano attraverso la cella in un'ora.

$$1500 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} = 55.96 \text{ mol } e^-$$

Calcoliamo poi la velocità oraria di produzione del cloro gassoso (in Kg). Notiamo che l'efficienza dell'anodo è del 93%.

$$55.96 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{0.07090 \text{ kg Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \times \frac{93.0\%}{100\%} = \mathbf{1.84 \text{ kg Cl}_2/\text{h}}$$

18.54

Step 1: bilanciamo la semireazione. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 12e^- \longrightarrow 2\text{Cr}(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

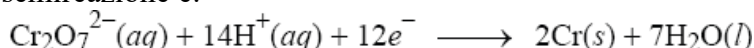
Step 2: calcoliamo la quantità di cromo metallico calcolando il volume e convertendolo in massa usando la densità data.

$$\text{Volume Cr} = \text{spessore} \times \text{area superficiale} = (1.0 \times 10^{-2} \text{ mm}) \times \frac{1 \text{ m}}{1000 \text{ mm}} \times 0.25 \text{ m}^2 = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Convertiamo in cm^3 , $(2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{0.01 \text{ m}}\right)^3 = 2.5 \text{ cm}^3$

Calcoliamo poi la massa di Cr: Massa = densità x volume = $2.5 \text{ cm}^3 \times \frac{7.19 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 18 \text{ g Cr}$

Step 3: troviamo il numero di moli di elettroni necessari per elettrodepositare 18 g di Cr dalla soluzione. La semireazione è:



Sono necessarie sei moli di elettroni per ridurre 1 mol di Cr metallico. Ma noi abbiamo elettrodepositato meno di 1 mole di Cr (s). Abbiamo bisogno di completare le seguenti conversioni:

g Cr → mol Cr → mol e^-

$$? \text{ faradays} = 18 \text{ g Cr} \times \frac{1 \text{ mol Cr}}{52.00 \text{ g Cr}} \times \frac{6 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cr}} = 2.1 \text{ mol } e^-$$

Step 4: determiniamo quanto tempo sarà necessario affinché 2.1 moli di elettroni passino attraverso la cella quando la corrente è 25.0 C/s. Dobbiamo completare le seguenti conversioni:

mol e^- → coulomb → secondi → ore

$$? \text{ h} = 2.1 \text{ mol } e^- \times \frac{96,500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} \times \frac{1 \text{ s}}{25.0 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = \mathbf{2.3 \text{ h}}$$

Si risparmierebbe tempo connettendo insieme in serie più paraurti?

18.55 La quantità di carica che passa attraverso la soluzione è:

$$0.750 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} \times 25.0 \text{ min} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ mol } e^-$$

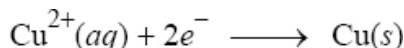
Poiché la carica dello ione rame è +2, il numero di moli di rame formate deve essere:

$$(1.17 \times 10^{-2} \text{ mol } e^-) \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} = 5.85 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}$$

L'unità di misura della massa molare è grammi per mole. La massa molare del rame è:

$$\frac{0.369 \text{ g}}{5.85 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \mathbf{63.1 \text{ g/mol}}$$

18.56 Sulla base della semireazione, sappiamo che un faraday produrrà mezza mole di rame.



Calcoliamo prima la carica (in C) necessaria per depositare 0.300 g di Cu.

$$(3.00 \text{ A})(304 \text{ s}) \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} = 912 \text{ C}$$

Sappiamo che un faraday produrrà mezza mole di rame, ma non abbiamo mezza mole di rame. Abbiamo:

$$0.300 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.55 \text{ g Cu}} = 4.72 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcoliamo il numero di coulomb (912 C) necessari per produrre 4.72×10^{-3} mol di Cu. Quanti coulomb saranno necessari per produrre 0.500 mol di Cu? Questa sarà la costante di Faraday.

$$\frac{912 \text{ C}}{4.72 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}} \times 0.500 \text{ mol Cu} = \mathbf{9.66 \times 10^4 \text{ C} = 1 F}$$

18.57 Il numero di faraday forniti è:

$$1.44 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.9 \text{ g Ag}} \times \frac{1 \text{ mol } e^{-}}{1 \text{ mol Ag}} = 0.0133 \text{ mol } e^{-}$$

Poiché sono necessari tre faraday per ridurre una mole di X^{3+} , la massa molare di X deve essere:

$$\frac{0.120 \text{ g X}}{0.0133 \text{ mol } e^{-}} \times \frac{3 \text{ mol } e^{-}}{1 \text{ mol X}} = \mathbf{27.1 \text{ g/mol}}$$

18.58 Calcoliamo prima il numero di moli di idrogeno prodotto usando l'equazione dei gas ideali.

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT}$$

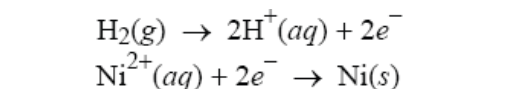
$$n_{\text{H}_2} = \frac{\left(782 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)(0.845 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} = 0.0355 \text{ mol}$$

Il numero di faraday che passano attraverso la soluzione è:

$$0.0355 \text{ mol H}_2 \times \frac{2 F}{1 \text{ mol H}_2} = \mathbf{0.0710 F}$$

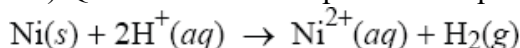
18.59

(a) Le semireazioni sono:

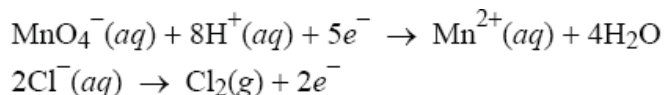


La reazione bilanciata completa è: $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq})$

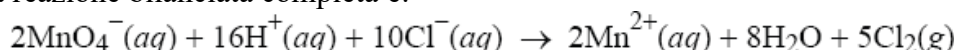
Ni (s) è sotto e alla destra di $\text{H}^{+}(\text{aq})$ nella Tabella 18.1 del testo (vediamo le semireazioni a -0.25 e 0.00 V) Quindi la reazione spontanea è quella inversa della sovrastante reazione, cioè:



(b) Le semireazioni sono:



La reazione bilanciata completa è:



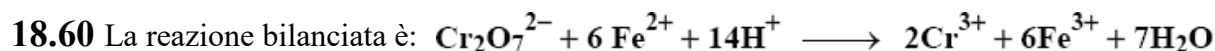
Nella Tabella 18.1 del testo, $\text{Cl}^- (aq)$ è sotto e alla destra di $\text{MnO}^- (aq)$. Quindi la reazione spontanea è quella scritta.



La reazione bilanciata completa è:

$$2\text{Cr}(s) + 3\text{Zn}^{2+}(aq) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{Zn}(s)$$

Nella Tabella 18.1 del testo, $\text{Zn}(s)$ è sotto e alla destra di $\text{Cr}^{3+}(aq)$. Quindi la reazione spontanea è inversa a quella scritta.



Il resto di questo problema è la soluzione di un quesito stechiometrico. Il numero di moli di dicromato di potassio in 26.0 mL di soluzione è:

$$26.0 \text{ mL} \times \frac{0.0250 \text{ mol}}{1000 \text{ mL soln}} = 6.50 \times 10^{-4} \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

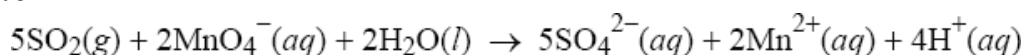
Dalla reazione bilanciata si vede che 1 mole di dicromato è stechiometricamente equivalente a 6 moli di ferro (II). Il numero di moli di ferro (II) ossidato è quindi

$$(6.50 \times 10^{-4} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \times \frac{6 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 3.90 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

Infine la concentrazione molare di Fe^{2+} è:

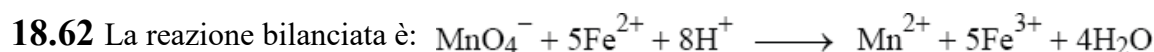
$$\frac{3.90 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.156 \text{ mol/L} = \mathbf{0.156 \text{ M Fe}^{2+}}$$

18.61 La reazione bilanciata è:



La massa di SO_2 in un campione acquoso è data da

$$7.37 \text{ mL} \times \frac{0.00800 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL soln}} \times \frac{5 \text{ mol SO}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} \times \frac{64.07 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} = \mathbf{9.44 \times 10^{-3} \text{ g SO}_2}$$



Calcoliamo prima il numero di moli di permanganato di potassio in 23.30 mL di soluzione.

$$23.30 \text{ mL} \times \frac{0.0194 \text{ mol}}{1000 \text{ mL soln}} = 4.52 \times 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$$

Dalla reazione bilanciata si vede che 1 mole di permanganato è stechiometricamente equivalente a 5 moli di ferro (II). Il numero di moli di ferro (II) ossidato è quindi

$$(4.52 \times 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-) \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol MnO}_4^-} = 2.26 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

La massa di Fe^{2+} ossidato è: $(2.26 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}) \times \frac{55.85 \text{ g Fe}^{2+}}{1 \text{ mol Fe}^{2+}} = 0.126 \text{ g Fe}^{2+}$

Infine può essere calcolata la massa percentuale di ferro nel minerale.

$$\text{mass \% Fe} = \frac{\text{mass of iron}}{\text{total mass of sample}} \times 100\%$$

$$\mathbf{\%Fe} = \frac{0.126 \text{ g}}{0.2792 \text{ g}} \times 100\% = \mathbf{45.1\%}$$

18.63

(a) La reazione bilanciata è: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

(b) Il numero di moli di permanganato di potassio in 36.44 mL di soluzione è

$$36.44 \text{ mL} \times \frac{0.01652 \text{ mol}}{1000 \text{ mL soln}} = 6.020 \times 10^{-4} \text{ mol of KMnO}_4$$

Dalla reazione bilanciata si vede che in questa particolare reazione 2 moli di permanganato sono stechiometricamente equivalenti a 5 moli di perossido di idrogeno. Il numero di moli di H_2O_2 ossidate è quindi

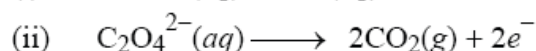
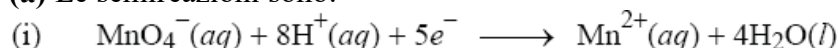
$$(6.020 \times 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-) \times \frac{5 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mol MnO}_4^-} = 1.505 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

La concentrazione molare di H_2O_2 è:

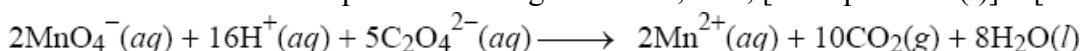
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1.505 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0602 \text{ mol/L} = \mathbf{0.0602 \text{ M}}$$

18.64

(a) Le semireazioni sono:



Combiniamo le semireazioni per cancellare gli elettroni, cioè, [2 x equazione (i)] + [5 x equazione (ii)]



(b) Possiamo calcolare le moli di KMnO_4 dalla molarità e dal volume della soluzione.

$$24.0 \text{ mL KMnO}_4 \times \frac{0.0100 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL soln}} = 2.40 \times 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4$$

Possiamo calcolare la massa dell'acido ossalico dalla stechiometria della reazione bilanciata. Il rapporto molare tra lo ione ossalato e lo ione permanganato è 5:2.

$$(2.40 \times 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4) \times \frac{5 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol KMnO}_4} \times \frac{90.04 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.0540 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Infine la massa percentuale dell'acido ossalico nel campione è:

$$\% \text{ acido ossalico} = \frac{0.0540 \text{ g}}{1.00 \text{ g}} \times 100\% = \mathbf{5.40\%}$$

18.65

E	ΔG	Reazione di cella
> 0	< 0	spontanea
< 0	> 0	non spontanea
$= 0$	$= 0$	all'equilibrio

18.66 La reazione bilanciata è: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

Quindi, 2 mol di MnO_4^- reagiscono con 5 mol di $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

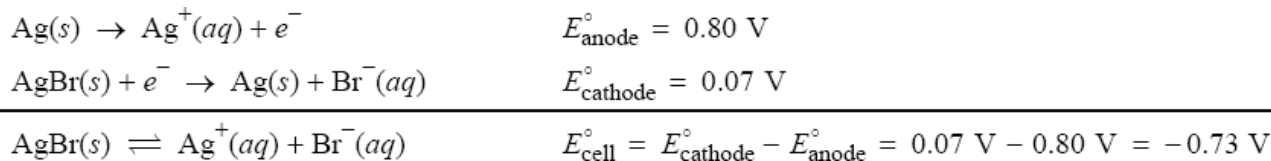
$$\text{Moli di MnO}_4^- \text{ reagite} = 24.2 \text{ mL} \times \frac{9.56 \times 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-}{1000 \text{ mL soln}} = 2.31 \times 10^{-5} \text{ mol MnO}_4^-$$

Riconosciamo che il rapporto molare tra Ca^{2+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ è 1:1 in CaC_2O_4 . La massa di Ca^{2+} in 10.0 mL è:

$$(2.31 \times 10^{-5} \text{ mol MnO}_4^-) \times \frac{5 \text{ mol Ca}^{2+}}{2 \text{ mol MnO}_4^-} \times \frac{40.08 \text{ g Ca}^{2+}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} = 2.31 \times 10^{-3} \text{ g Ca}^{2+}$$

Infine convertendo in mg/mL, abbiamo: $\frac{2.31 \times 10^{-3} \text{ g Ca}^{2+}}{10.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \mathbf{0.231 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{mL di sangue}}$

18.67 La solubilità all'equilibrio di AgBr è: $\text{AgBr}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$
Invertendo la seconda semireazione data e aggiungendola alla prima, otteniamo:



All'equilibrio abbiamo:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$0 = -0.73 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{1} \ln K_{\text{sp}}$$

$$\ln K_{\text{sp}} = -28.4$$

$$K_{\text{sp}} = 5 \times 10^{-13}$$

(Notiamo che questo valore è diverso da quello dato nella Tabella 16.2 del testo, poiché i dati citati erano stati ottenuti da una relazione di laboratorio studenti).

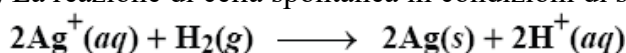
18.68

(a) Le semireazioni sono:



$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 0.80 \text{ V} - 0.00 \text{ V} = \mathbf{0.80 \text{ V}}$$

(b) La reazione di cella spontanea in condizioni di stato standard è:



(c) Usando l'equazione di Nernst possiamo calcolare il potenziale di cella sotto condizioni di stato non standard.

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2 P_{\text{H}_2}}$$

(i) Il potenziale è: $E = 0.80 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2}{(1.0)^2 (1.0)} = \mathbf{0.92 \text{ V}}$

(ii) Il potenziale è: $E = 0.80 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(1.0)^2 (1.0)} = \mathbf{1.10 \text{ V}}$

(d) Dai risultati in (c), deduciamo che questa cella è un pHmetro; il suo potenziale è una funzione sensibile della concentrazione dello ione idrogeno. Ogni aumento di 1 unità nel pH comporta un aumento del voltaggio pari a 0.060 V

18.69

(a) Se questa fosse una cella standard, le concentrazioni sarebbero tutte 1.00 M, e il voltaggio sarebbe proprio la fem standard calcolata dalla Tabella 18.1 del testo. Poiché la fem della cella dipende dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti, dobbiamo usare l'equazione di Nernst [Equazione (18.8) del

testo] per calcolare la fem della cella non standard.

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = 3.17 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$E = 3.17 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.10}{[0.10]^2}$$

$$E = 3.14 \text{ V}$$

(b) Calcoliamo prima la concentrazione dello ione argento che resta in soluzione dopo la deposizione di 1.20 g di argento metallico.

$$\text{Ag iniziale in soluzione: } \frac{0.100 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ L}} \times 0.346 \text{ L} = 3.46 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}^+$$

$$\text{Ag depositato: } 1.20 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol}}{107.9 \text{ g}} = 1.11 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}$$

Ag rimanente in soluzione:

$$(3.46 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}) - (1.11 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}) = 2.35 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.35 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0.346 \text{ L}} = 6.79 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La reazione totale è: $\text{Mg}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s)$

Usiamo la reazione bilanciata per calcolare la quantità di magnesio metallico che subisce l'ossidazione e si scioglie.

$$(1.11 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}) \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol Ag}} = 5.55 \times 10^{-3} \text{ mol Mg}$$

La quantità di magnesio inizialmente in soluzione era $0.288 \text{ L} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 2.88 \times 10^{-2} \text{ mol}$

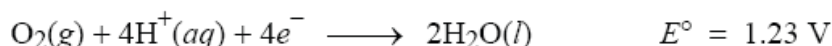
La nuova concentrazione di ione magnesio è: $\frac{[(5.55 \times 10^{-3}) + (2.88 \times 10^{-2})] \text{ mol}}{0.288 \text{ L}} = 0.119 \text{ M}$

La nuova fem di cella è:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = 3.17 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.119}{(6.79 \times 10^{-2})^2} = 3.13 \text{ V}$$

18.70 Il sovravoltaggio dell'ossigeno non è grande a sufficienza per prevenire la sua formazione all'anodo. Applicando la regola della diagonale, vediamo che l'acqua è ossidata prima dello ione fluoruro.



Il potenziale standard di riduzione molto positivo indica che F^- non ha fundamentalmente nessuna tendenza a iniziare l'ossidazione. Il potenziale di ossidazione dello ione cloruro è più piccolo (-1.36 V) e quindi $\text{Cl}_2(g)$ può essere preparato mediante elettrolisi di una soluzione di NaCl.

Questo era il principale ostacolo che ha impedito la scoperta del fluoro per molti anni. HF era abitualmente scelto come sostanza per l'elettrolisi, ma due problemi interferivano con l'esperimento.

Primo, l'acqua in HF era ossidata prima dello ione fluoruro. Secondo, HF puro senza acqua in esso non è un conduttore di elettricità (HF è un acido debole!). Il problema fu finalmente risolto sciogliendo KF in HF liquido per dare una soluzione che conduce.

18.71 Il voltaggio di cella è dato da:

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dilute}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{concentrated}}}$$

$$E = 0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.080}{1.2} = 0.035 \text{ V}$$

18.72 Possiamo calcolare la quantità di carica che può essere prodotta da 4.0 g di MnO_2 .

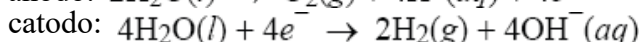
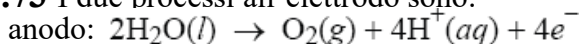
$$4.0 \text{ g MnO}_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{86.94 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{2 \text{ mol MnO}_2} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 4.44 \times 10^3 \text{ C}$$

Poiché una corrente di un ampere rappresenta un flusso di un coulomb per secondo, possiamo calcolare il tempo necessario a questa quantità di carica per passare.

$$0.0050 \text{ A} = 0.0050 \text{ C/s}$$

$$(4.44 \times 10^3 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ s}}{0.0050 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2.5 \times 10^2 \text{ h}$$

18.73 I due processi all'elettrodo sono:



La quantità di idrogeno formato è il doppio della quantità di ossigeno. Notiamo che la soluzione all'anodo diventerà acida e quella al catodo diventerà basica (proviamolo con la cartina tornasole).

Quali sono le quantità relative di H^+ e OH^- formate in questo processo? Le soluzioni intorno agli elettrodi si neutralizzeranno esattamente l'una con l'altra? Se no, la soluzione risultante sarà acida o basica?

18.74 Poiché questa è una cella a concentrazione, la fem standard è zero. (Perché?). Usando l'equazione di Nernst, possiamo scrivere le equazioni per calcolare il voltaggio di cella per le due celle.

$$(1) \quad E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{nF} \ln Q = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{soln A}}}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{\text{soln B}}}$$

$$(2) \quad E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{nF} \ln Q = -\frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{Hg}^+]_{\text{soln A}}}{[\text{Hg}^+]_{\text{soln B}}}$$

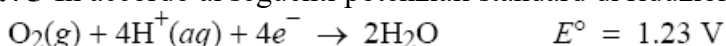
Nel primo caso, sono trasferiti due elettroni per ione mercurio ($n=2$), mentre nel secondo caso è trasferito solo uno ($n=1$). Notiamo che il rapporto molare sarà 1:10 in entrambi i casi. I voltaggi calcolati a 18°C sono:

$$(1) \quad E_{\text{cell}} = \frac{-(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(291 \text{ K})}{2(96500 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})} \ln 10^{-1} = 0.0289 \text{ V}$$

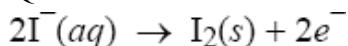
$$(2) \quad E_{\text{cell}} = \frac{-(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(291 \text{ K})}{1(96500 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})} \ln 10^{-1} = 0.0577 \text{ V}$$

Poiché il potenziale di cella calcolato per la cella (1) si accorda con la fem di cella misurata, concludiamo che lo ione mercurio (I) esiste in soluzione come ione Hg_2^{2+} .

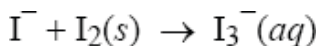
18.75 In accordo ai seguenti potenziali standard di riduzione:



vediamo che è più facile ossidare lo ione ioduro che l'acqua (perché O_2 è un agente ossidante più forte di I_2). Quindi la reazione all'anodo è:



La soluzione intorno all'anodo diventerà marrone a causa della formazione dello ione triioduro:



La reazione al catodo sarà la stessa dell'elettrolisi di NaCl. (Perché?). Poiché OH^- è un prodotto, la soluzione intorno al catodo diventerà basica e provocherà un viraggio al rosso dell'indicatore alla fenolftaleina.

18.76 Iniziamo trattando il problema come un ordinario problema di stechiometria (vedi Capitolo 3).

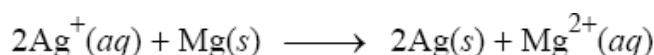
Step 1: calcoliamo il numero di moli di Mg e Ag^+ . Il numero di moli di magnesio è:

$$1.56 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24.31 \text{ g Mg}} = 0.0642 \text{ mol Mg}$$

Il numero di moli dello ione argento in soluzione è:

$$\frac{0.100 \text{ mol } Ag^+}{1 \text{ L}} \times 0.1000 \text{ L} = 0.0100 \text{ mol } Ag^+$$

Step 2: calcoliamo la massa di Mg rimanente determinando come molto Mg reagisce con Ag^+ . La reazione bilanciata è:



Poiché abbiamo bisogno del doppio di Ag^+ rispetto a Mg per completare la reazione, Ag^+ è il reagente limitante. La quantità di Mg consumato è:

$$0.0100 \text{ mol } Ag^+ \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{2 \text{ mol } Ag^+} = 0.00500 \text{ mol Mg}$$

La quantità di magnesio rimanente è:

$$(0.0642 - 0.00500) \text{ mol Mg} \times \frac{24.31 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = 1.44 \text{ g Mg}$$

Step 3: assumendo che la reazione sia completa, calcoliamo la concentrazione di ioni Mg^{2+} prodotti. Poiché il rapporto molare tra Mg e Mg^{2+} è 1:1, la mole di Mg^{2+} formato sarà uguale alla mole di Mg reagito. La concentrazione di Mg^{2+} è:

$$[Mg^{2+}]_0 = \frac{0.00500 \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.0500 \text{ M}$$

Step 4: possiamo calcolare la costante all'equilibrio per la reazione dalla fem standard di cella.

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = 0.80 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = 3.17 \text{ V}$$

possiamo poi calcolare la costante all'equilibrio.

$$K = e^{\frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257}}$$

$$K = e^{\frac{(2)(3.17)}{0.0257}} = 1 \times 10^{107}$$

Step 5: per calcolare le concentrazioni all'equilibrio di Mg^{2+} e Ag^+ , dobbiamo risolvere un problema di equilibrio.

Indichiamo con x la piccola quantità di Mg^{2+} che reagisce per raggiungere l'equilibrio. La concentrazione di Ag^+ all'equilibrio sarà $2x$. Assumiamo che fondamentalmente tutti gli Ag^+ siano stati ridotti così che la concentrazione iniziale di Ag^+ sia zero.

	$2\text{Ag}^+(aq) + \text{Mg}(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + \text{Mg}^{2+}(aq)$	
Initial (M):	0.0000	0.0500
Change (M):	+2x	-x
Equilibrium (M):	2x	(0.0500 - x)

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1 \times 10^{107} = \frac{(0.0500 - x)}{(2x)^2}$$

Possiamo assumere che
 $0.0500 - x \approx 0.0500$.

$$1 \times 10^{107} \approx \frac{0.0500}{(2x)^2}$$

$$(2x)^2 = \frac{0.0500}{1 \times 10^{107}} = 0.0500 \times 10^{-107}$$

$$(2x)^2 = 5.00 \times 10^{-109} = 50.0 \times 10^{-110}$$

$$2x = 7 \times 10^{-55} M$$

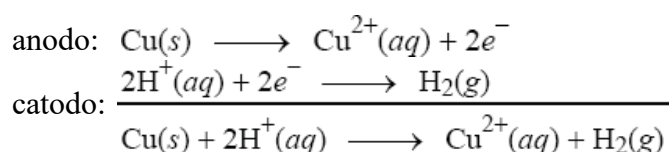
$$[\text{Ag}^+] = 2x = 7 \times 10^{-55} M$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.0500 - x = 0.0500 M$$

18.77 Pesiamo gli elettrodi di zinco e rame prima che la cella funzioni e ripesiamoli dopo. L'anodo (Zn) avrà perso massa ed il catodo (Cu) l'avrà guadagnata.

18.78

(a) Poiché questa è una soluzione acida, il gas deve essere idrogeno gassoso proveniente dalla riduzione dello ione idrogeno. Le due reazioni agli elettrodi e la reazione di cella totale sono:



Poiché sono stati consumati 0.584 g di rame, la quantità di idrogeno gassoso prodotto è:

$$0.584 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.55 \text{ g Cu}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol Cu}} = 9.20 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

In c.n., 1 mole di un gas ideale occupa un volume di 22.41 L. Così, il volume di H₂ in c.n. è:

$$V_{\text{H}_2} = (9.20 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2) \times \frac{22.41 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 0.206 \text{ L}$$

(b) Dalla corrente e dal tempo, possiamo calcolare la quantità di carica:

$$1.18 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times (1.52 \times 10^3 \text{ s}) = 1.79 \times 10^3 \text{ C}$$

Siccome conosciamo la carica di un elettrone, possiamo calcolare il numero di elettroni.

$$(1.79 \times 10^3 \text{ C}) \times \frac{1 e^-}{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}} = 1.12 \times 10^{22} e^-$$

Usando la quantità di rame consumato nella reazione e il fatto che sono prodotte 2 moli di e^- per ogni mole di rame consumato, possiamo calcolare il numero di Avogadro.

$$\frac{1.12 \times 10^{22} e^-}{9.20 \times 10^{-3} \text{ mol Cu}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} = 6.09 \times 10^{23} / \text{mol } e^-$$

In pratica, il numero di Avogadro può essere determinato mediante esperimenti elettrochimici simili a questo. La carica dell'elettrone può essere trovata indipendentemente mediante l'esperimento di Millikan.

18.79 La reazione è: $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$

Calcoliamo prima il numero di coulomb di elettricità che può passare attraverso la cella per depositare 60.2 g di Al.

$$60.2 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \times \frac{3 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Al}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 6.46 \times 10^5 \text{ C}$$

Il tempo (in min) necessario affinché passi tale carica è:

$$t_{\text{min}} = (6.46 \times 10^5 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}} \times \frac{1}{0.352 \text{ A}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 3.06 \times 10^4 \text{ min}$$

18.80

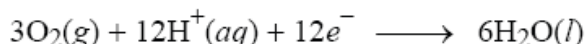
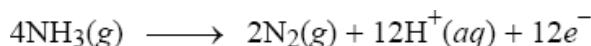
(a) Possiamo calcolare ΔG° dalle energie libere standard di formazione.

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{N}_2) + 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - [4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) + 3\Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta G = 0 + (6)(-237.2 \text{ kJ/mol}) - [(4)(-16.6 \text{ kJ/mol}) + 0]$$

$$\Delta G = -1356.8 \text{ kJ/mol}$$

(b) Le semireazioni sono:



La reazione totale è un processo a 12 elettroni. Possiamo calcolare la fem standard della cella dalla variazione di energia libera standard, ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-\left(\frac{-1356.8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right)}{(12)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} = 1.17 \text{ V}$$

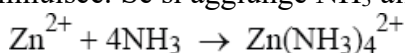
18.81

(a) La reazione è: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

$$\text{Usando l'equazione di Nernst: } E = E^\circ - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0.20}{0.20} = 1.10 \text{ V}$$

Se si aggiunge NH_3 alla soluzione di CuSO_4 : $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

La concentrazione di ioni rame $[\text{Cu}^{2+}]$ diminuisce, così il termine $\ln$ diventa maggiore di 1 ed E diminuisce. Se si aggiunge NH_3 alla soluzione di ZnSO_4 :



La concentrazione di ioni zinco $[\text{Zn}^{2+}]$ diminuisce, così il termine $\ln$ diventa minore di 1 ed E aumenta.

(b) Dopo l'aggiunta di 25.0 mL di NH_3 3.0 M, $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Assumiamo che tutto il Cu^{2+} diventi $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0.10 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{3.0 \text{ M}}{2} - 0.40 \text{ M} = 1.10 \text{ M}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0.68 \text{ V} = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{0.20}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.3 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0.10}{(1.3 \times 10^{-15})(1.1)^4} = 5.3 \times 10^{13}$$

Nota: questi valori a volte sono diversi da quelli elencati nella Tabella 16.4 del testo.

18.82 La riduzione di Ag^+ ad Ag metallico è: $\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}$

Possiamo calcolare sia le moli di Ag depositato che le moli di Au depositato.

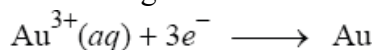
$$? \text{ mol Ag} = 2.64 \text{ g Ag} \times \frac{1 \text{ mol Ag}}{107.9 \text{ g Ag}} = 2.45 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}$$

$$? \text{ mol Au} = 1.61 \text{ g Au} \times \frac{1 \text{ mol Au}}{197.0 \text{ g Au}} = 8.17 \times 10^{-3} \text{ mol Au}$$

Non conosciamo lo stato di ossidazione degli ioni Au, così rappresentiamo gli ioni come Au^{n+} . Se dividiamo le moli di Ag per le moli di Au, possiamo determinare il rapporto di Ag^+ ridotto in confronto a Au^{n+} ridotto.

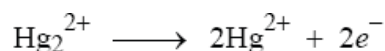
$$\frac{2.45 \times 10^{-2} \text{ mol Ag}}{8.17 \times 10^{-3} \text{ mol Au}} = 3$$

Cioè, lo stesso numero di elettroni che ha ridotto gli ioni Ag^+ ad Ag ha ridotto soltanto un terzo delle moli di ioni Au^{n+} ad Au. Così, ogni Au^{n+} ha richiesto tre elettroni per ione contro il singolo elettrone richiesto da Ag^+ . Lo stato di ossidazione per lo ione oro è +3; lo ione è Au^{3+} .

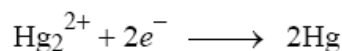


18.83 Riscaldando i garage fonderà la neve sull'automobile, che è contaminata con sale. Il sale acquoso velocizzerà la corrosione.

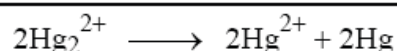
18.84 Invertiamo la prima semireazione e aggiungiamola alla seconda per ottenere la reazione totale bilanciata.



$$E^\circ_{\text{anode}} = +0.92 \text{ V}$$

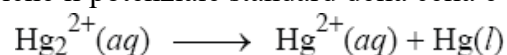


$$E^\circ_{\text{cathode}} = +0.85 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.85 \text{ V} - 0.92 \text{ V} = -0.07 \text{ V}$$

Poiché il potenziale standard della cella è una proprietà intensiva,



$$E^\circ_{\text{cell}} = -0.07 \text{ V}$$

Calcoliamo ΔG° da E° : $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(1)(96500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(-0.07 \text{ V}) = \mathbf{6.8 \text{ kJ/mol}}$

La costante di equilibrio corrispondente è: $K = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$

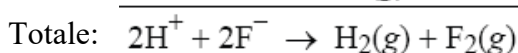
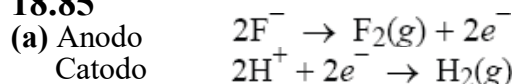
Calcoliamo K da ΔG° .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-6.8 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$K = \mathbf{0.064}$$

18.85



(b) KF aumenta la conduttività elettrica (che tipo di elettrolita è HF (l))? K^+ non è ridotto.

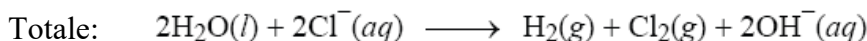
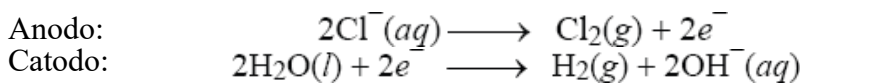
(c) Calcolando le moli di F_2

$$502 \text{ A} \times 15 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A}\cdot\text{s}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol F}_2}{2 \text{ mol e}^-} = 140 \text{ mol F}_2$$

Usando la legge dei gas ideali:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(140 \text{ mol})(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(297 \text{ K})}{1.2 \text{ atm}} = \mathbf{2.8 \times 10^3 \text{ L}}$$

18.86 Le reazioni per l'elettrolisi di NaCl (aq) sono:



Dal pH della soluzione, possiamo calcolare la concentrazione di OH^- . Da $[\text{OH}^-]$, possiamo calcolare le moli di OH^- prodotto. Poi dalle moli di OH^- possiamo calcolare la corrente media utilizzata.

$$\text{pH} = 12.24$$

$$\text{pOH} = 14.00 - 12.24 = 1.76$$

$$[\text{OH}^-] = 1.74 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Le moli di OH^- prodotto sono: $\frac{1.74 \times 10^{-2} \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 0.300 \text{ L} = 5.22 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-$

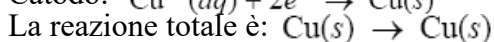
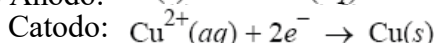
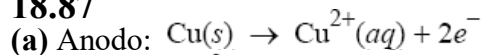
Dalla reazione bilanciata, prende 1 mole di e^- per produrre 1 mole di ioni OH^- .

$$(5.22 \times 10^{-3} \text{ mol OH}^-) \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol OH}^-} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} = 504 \text{ C}$$

Ricordiamo che $1 \text{ C} = 1 \text{ A}\cdot\text{s}$

$$504 \text{ C} \times \frac{1 \text{ A}\cdot\text{s}}{1 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \times \frac{1}{6.00 \text{ min}} = \mathbf{1.4 \text{ A}}$$

18.87



Cu è trasferito dall'anodo al catodo.

(b) Consultando la Tabella 18.1 del testo, Zn sarà ossidato, ma Zn^{2+} non sarà ridotto al catodo. Ag non sarà ossidato all'anodo.

(c) Le moli di Cu: $1000 \text{ g Cu} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.55 \text{ g Cu}} = 15.7 \text{ mol Cu}$

$$\text{I coulomb richiesti: } 15.7 \text{ mol Cu} \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Cu}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 3.03 \times 10^6 \text{ C}$$

Il tempo richiesto:

$$? \text{ s} = \frac{3.03 \times 10^6 \text{ C}}{18.9 \text{ A}} = 1.60 \times 10^5 \text{ s}$$

$$(1.60 \times 10^5 \text{ s}) \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} = \mathbf{44.4 \text{ hr}}$$

18.88 La reazione è: $\text{Pt}^{n+} + ne^- \longrightarrow \text{Pt}$

Quindi, possiamo calcolare la carica degli ioni platino realizzando che sono necessarie n moli di e^- per mole di Pt formata. Le moli di Pt formatesi sono:

$$9.09 \text{ g Pt} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.1 \text{ g Pt}} = 0.0466 \text{ mol Pt}$$

$$\text{Calcoliamo poi la carica fluita in C. } C = 2.00 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times \frac{2.50 \text{ C}}{1 \text{ s}} = 1.80 \times 10^4 \text{ C}$$

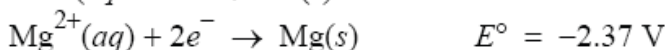
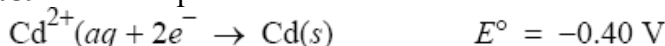
$$\text{Convertiamo le moli di elettroni. } ? \text{ mol } e^- = (1.80 \times 10^4 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} = 0.187 \text{ mol } e^-$$

Conosciamo il numero di moli di elettroni ($0.187 \text{ mol } e^-$) necessari per produrre 0.0466 moli di Pt metallico. Possiamo calcolare il numero di moli di elettroni necessari per produrre 1 mole di Pt metallico.

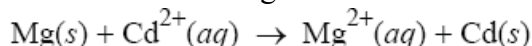
$$\frac{0.187 \text{ mol } e^-}{0.0466 \text{ mol Pt}} = 4.01 \text{ mol } e^-/\text{mol Pt}$$

Siccome sono necessarie 4 moli di elettroni per ridurre 1 moli di ioni Pt, la carica degli ioni Pt deve essere **+4**.

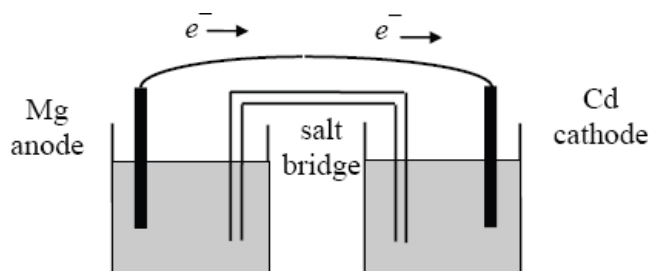
18.89 Usando i potenziali standard di riduzione trovati nella Tabella 18.1



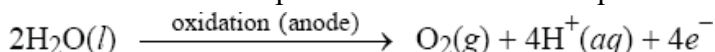
Perciò Cd^{2+} ossiderà Mg e la semireazione del magnesio avviene all'anodo.



$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = -0.40 \text{ V} - (-2.37 \text{ V}) = \mathbf{1.97 \text{ V}}$$



18.90 La semireazione per l'ossidazione dell'acqua a ossigeno è:



Sapendo che una mole di un qualsiasi gas in c.n. occupa un volume pari a 22.41 L, calcoliamo il numero

di moli di ossigeno.

$$4.26 \text{ L O}_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{22.41 \text{ L}} = 0.190 \text{ mol O}_2$$

Siccome sono richiesti quattro elettroni per formare una molecola di ossigeno, il numero di elettroni deve essere:

$$0.190 \text{ mol O}_2 \times \frac{4 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol O}_2} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ e}^-}{1 \text{ mol}} = 4.58 \times 10^{23} \text{ e}^-$$

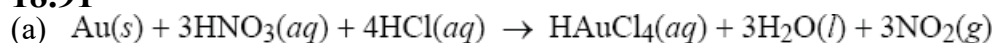
La quantità di carica che passa attraverso la soluzione è: $6.00 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A} \cdot \text{s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times 3.40 \text{ h} = 7.34 \times 10^4 \text{ C}$

Calcoliamo la carica elettrica dividendo la quantità di carica per il numero di elettroni.

$$\frac{7.34 \times 10^4 \text{ C}}{4.58 \times 10^{23} \text{ e}^-} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C/e}^-$$

Nel fatto concreto, questo tipo di calcolo può essere usato per trovare il numero di Avogadro, non la carica elettrica. Quest'ultima può essere misurata indipendentemente, e si può usare questa carica insieme con i dati elettrolitici come sopra per calcolare il numero di oggetti in una mole. Vedi anche il Problema 18.80.

18.91



(b) Per aumentare l'acidità e formare il complesso ionico stabile, AuCl_4^- .

18.92 Celle a voltaggi più alti richiedono agenti ossidanti e riducenti molto reattivi, che sono difficili da maneggiare. (Dalla Tabella 18.1 del testo, vediamo che 5.92 V è il limite teorico di una cella costituita dagli elettrodi Li^+/Li e F_2/F^- sotto condizioni di stato standard.) Le batterie costituite da varie celle in serie sono più facili da utilizzare.

18.93 La reazione di cella totale è: $2\text{Ag}^+(aq) + \text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{H}^+(aq)$

Scriviamo l'equazione di Nernst per il sistema

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = 0.080 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ag}^+]^2 P_{\text{H}_2}}$$

Il voltaggio misurato è 0.589 V, e troviamo la concentrazione dello ione argento come segue:

$$0.589 \text{ V} = 0.080 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = 16.42$$

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = 1.4 \times 10^7$$

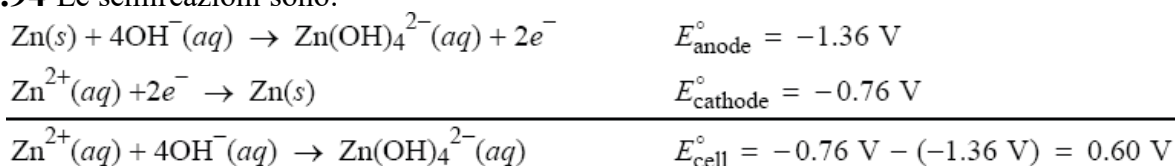
$$[\text{Ag}^+] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Sapendo la concentrazione dello ione argento, possiamo calcolare la concentrazione dello ione ossalato e la costante del prodotto di solubilità.

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = 1.35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2.7 \times 10^{-4})^2 (1.35 \times 10^{-4}) = 9.8 \times 10^{-12}$$

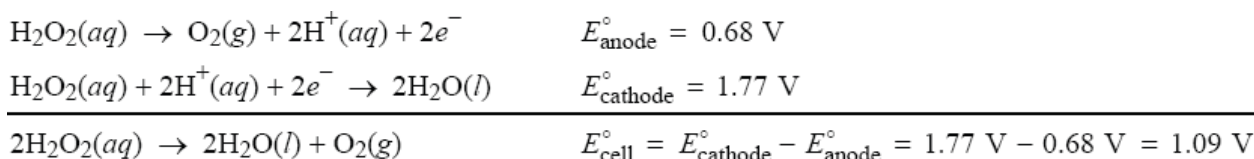
18.94 Le semireazioni sono:



$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K_f$$

$$K_f = e^{\frac{nE^\circ}{0.0257}} = e^{\frac{(2)(0.60)}{0.0257}} = 2 \times 10^{20}$$

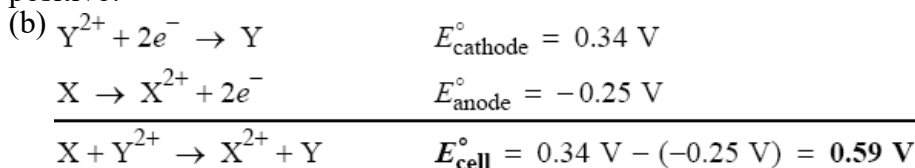
18.95 Le semireazioni sono:



Così, all'equilibrio sono favoriti i prodotti. H_2O_2 non è stabile (disproporziona).

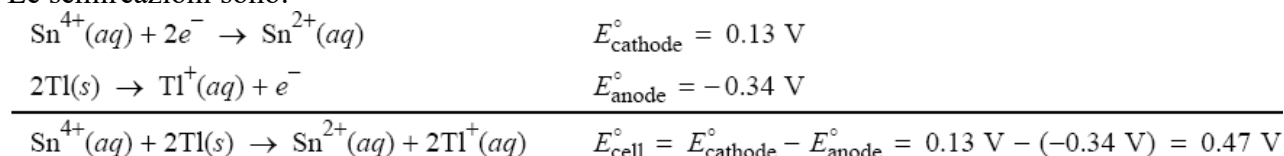
18.96

(a) Poiché gli elettroni passano da X all'ESI, E° per X deve essere negativo. Così E° per Y deve essere positivo.



18.97

(a) Le semireazioni sono:

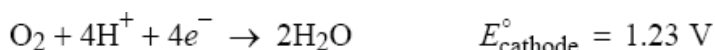


$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad E^\circ_{\text{cell}} &= \frac{RT}{nF} \ln K \\ 0.47 \text{ V} &= \frac{(8.314)(298)}{(2)(96500)} \ln K \\ K &= 8 \times 10^{15} \end{aligned}$$

$$\text{(c)} \quad E = E^\circ - \frac{0.0257}{2} \ln \frac{(1.0)(10.0)^2}{(1.0)} = (0.47 - 0.0592) \text{ V} = 0.41 \text{ V}$$

18.98

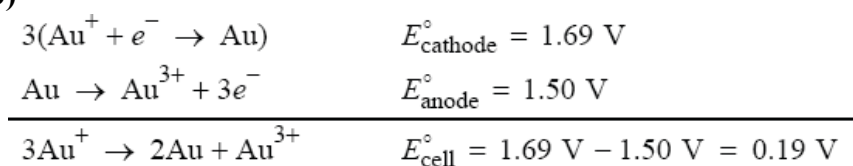
(a) L'oro non si ossida all'aria perché il potenziale di riduzione dell'ossigeno non è sufficiente a dare l'ossidazione dell'oro.



Cioè, $E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} < 0$, per entrambe le ossidazioni mediante O_2 a Au^+ o Au^{3+} .

$$E^\circ_{\text{cell}} = 1.23 \text{ V} - 1.50 \text{ V} < 0 \quad \text{o} \quad E^\circ_{\text{cell}} = 1.23 \text{ V} - 1.69 \text{ V} < 0$$

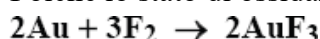
(b)



Calcolando ΔG , $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(3)(96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})(0.19 \text{ V}) = -55.0 \text{ kJ/mol}$

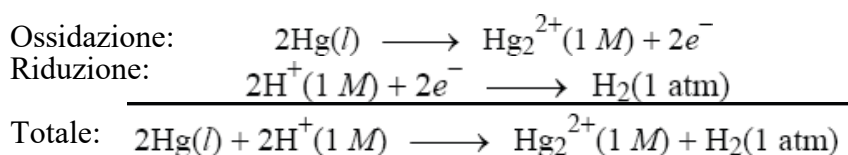
Per le reazioni elettrochimiche spontanee, ΔG deve essere negativo. Così, **la disproporzione avviene spontaneamente.**

(c) Poiché lo stato di ossidazione più stabile per l'oro è Au^{3+} , la predetta reazione è:



18.99

(a) HCl: scriviamo prima le semireazioni.



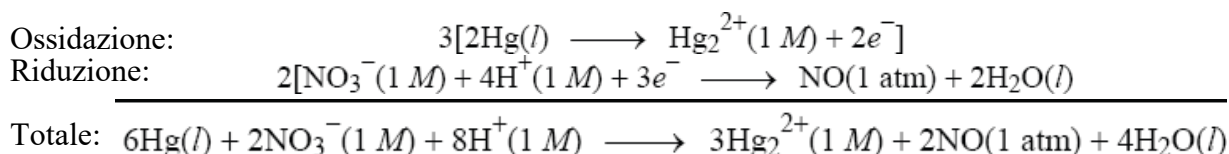
La fem standard, E° , è data da $E^\circ = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$

$$E^\circ = 0 - 0.85 \text{ V}$$

$$E^\circ = -0.85 \text{ V}$$

(Omettiamo il pedice "cell" perché questa reazione non avviene in una cella elettrolitica). Poiché E° è negativo, concludiamo che il mercurio non è ossidato dall'acido cloridrico in condizioni di stato standard.

(b) HNO_3 : le reazioni sono:



Così,

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

$$E^\circ = 0.96 \text{ V} - 0.85 \text{ V}$$

$$E^\circ = 0.11 \text{ V}$$

Poiché E° è positivo, all'equilibrio in condizioni di stato standard sono favoriti i prodotti. HNO_3 ossiderà Hg a Hg_2^{2+} sotto condizioni di stato standard.

La provetta sulla sinistra contiene HNO_3 e Hg. HNO_3 può ossidare Hg e il prodotto NO reagisce con l'ossigeno per formare NO_2 scuro gassoso.

È lo ione mercurio in soluzione che è estremamente pericoloso. Siccome il mercurio metallico non reagisce con l'acido cloridrico (l'acido nel succo gastrico), non si scioglie e passa attraverso il corpo umano non carico. L'acido nitrico (che non fa parte dei succhi gastrici umani) scioglie il mercurio metallico; se l'acido nitrico fosse secreto dallo stomaco, l'ingestione del mercurio metallico sarebbe fatale.

18.100 La reazione bilanciata è: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Calcoliamo la quantità di ferro (II) nella soluzione iniziale usando il rapporto molare dalla reazione bilanciata.

$$23.0 \text{ mL} \times \frac{0.0200 \text{ mol KMnO}_4}{1000 \text{ mL soln}} \times \frac{5 \text{ mol Fe}^{2+}}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0.00230 \text{ mol Fe}^{2+}$$

La concentrazione di ferro (II) deve essere: $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0.00230 \text{ mol}}{0.0250 \text{ L}} = 0.0920 \text{ M}$

La concentrazione totale di ferro può essere calcolata mediante una semplice proporzione perché sono usati lo stesso volume di campione (25.0 mL) e la stessa soluzione di KMnO_4 .

$$[\text{Fe}]_{\text{total}} = \frac{40.0 \text{ mL KMnO}_4}{23.0 \text{ mL KMnO}_4} \times 0.0920 \text{ M} = 0.160 \text{ M}$$

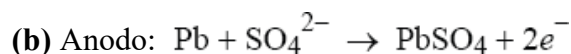
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}]_{\text{total}} - [\text{Fe}^{2+}] = 0.0680 \text{ M}$$

Perché in questo problema sono necessarie due titolazioni col permanganato?

18.101 Osservato dall'esterno, l'anodo sembra negativa a causa del flusso di elettroni (da) verso il catodo. In soluzione, gli anioni si muovono verso l'anodo perché sono attratti dagli ioni Zn^{2+} intorno all'anodo.

18.102

(a) $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$



Sono prodotte due moli di elettroni da 1 mole di Pb. Ricordiamo che la carica di 1 mole di e^- è 96,500 C. Possiamo effettuare le seguenti conversioni per calcolare la capacità della batteria.

mol Pb $\rightarrow$ mol e^- $\rightarrow$ coulomb $\rightarrow$ ampere all'ora

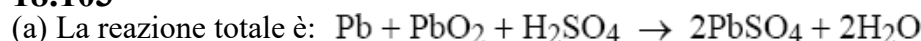
$$406 \text{ g Pb} \times \frac{1 \text{ mol Pb}}{207.2 \text{ g Pb}} \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{1 \text{ mol Pb}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = (3.74 \times 10^5 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 104 \text{ A} \cdot \text{h}$$

Questo valore di ampere all'ora non può essere realizzato completamente perché la concentrazione di H_2SO_4 tende a decrescere.

(c) (Dalla Tabella 18.1 del testo) $E_{\text{cell}}^\circ = 1.70 \text{ V} - (-0.31 \text{ V}) = 2.01 \text{ V}$
 $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

$$\Delta G^\circ = -(2)(96500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(2.01 \text{ V}) = -3.88 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

18.103



$$\text{Massa iniziale di H}_2\text{SO}_4: 724 \text{ mL} \times \frac{1.29 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times 0.380 = 355 \text{ g}$$

$$\text{Massa finale di H}_2\text{SO}_4: 724 \text{ mL} \times \frac{1.19 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times 0.260 = 224 \text{ g}$$

$$\text{Massa di H}_2\text{SO}_4 \text{ reagita} = 355 \text{ g} - 224 \text{ g} = 131 \text{ g}$$

$$\text{Moli di H}_2\text{SO}_4 \text{ reagite} = 131 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{98.09 \text{ g}} = 1.34 \text{ mol}$$

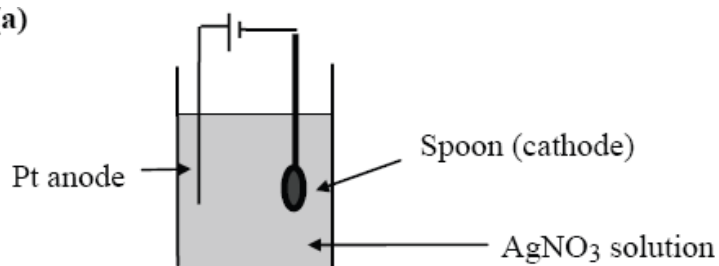
$$Q = 1.34 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \text{ mol } e^-}{2 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^-} = 1.29 \times 10^5 \text{ C}$$

(b) $t = \frac{Q}{I} = \frac{1.29 \times 10^5 \text{ C}}{22.4 \text{ A}} = 5.76 \times 10^3 \text{ s} = 1.60 \text{ h}$

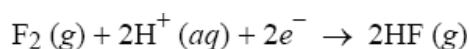
18.104 (a) non cambia, (b) non cambia, (c) alla seconda, (d) raddoppia, (e) raddoppia

18.105

(a)



$$(b) \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{\left(0.884 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{107.9 \text{ g}}\right) \left(\frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol}}\right)}{18.5 \times 10^{-3} \text{ A}} = 4.27 \times 10^4 \text{ s} = \mathbf{11.9 \text{ h}}$$



$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{F}_2} [\text{H}^+]^2}$$

18.106

Aumentando $[\text{H}^+]$, E sarà più grande. F_2 diventerà un **agente ossidante più forte**.

18.107

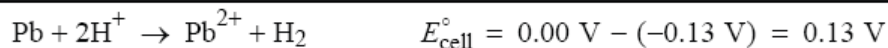
Vantaggi:

- (a) Non provoca problemi
- (b) Più tranquillo
- (c) Nessun inquinamento (smog)
- (d) Più energia efficiente nel senso che quando la macchina non è in movimento (ad esempio ad un semaforo), non si consuma elettricità

Svantaggi:

- (a) Il range di guida è più limitato delle automobili
- (b) la massa totale delle batterie è considerevole
- (c) la produzione di elettricità necessaria a caricare le batterie porta all'inquinamento

18.108



$$\text{pH} = 1.60$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-1.60} = 0.025 \text{ M}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Pb}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0 = 0.13 - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(0.035) P_{\text{H}_2}}{0.025^2}$$

$$\frac{0.26}{0.0257} = \ln \frac{(0.035) P_{\text{H}_2}}{0.025^2}$$

$$P_{\text{H}_2} = \mathbf{4.4 \times 10^2 \text{ atm}}$$

18.109 Possiamo calcolare $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ usando la seguente equazione.

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \sum n \Delta G^\circ_f(\text{products}) - \sum m \Delta G^\circ_f(\text{reactants})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = 0 + 0 - [(1)(-293.8 \text{ kJ/mol}) + 0] = 293.8 \text{ kJ/mol}$$

Possiamo poi calcolare E° usando l'equazione $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
Usiamo un valore più accurato per la costante di Faraday

$$293.8 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(1)(96485.3 \text{ J/V}\cdot\text{mol})E^\circ$$

$$E^\circ = -3.05 \text{ V}$$

18.110

(a) calcoliamo prima i coulomb di elettricità che passa attraverso la cella.

$$0.22 \text{ A} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \text{ A}\cdot\text{s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times 31.6 \text{ h} = 2.5 \times 10^4 \text{ C}$$

Vediamo che al catodo per ogni mole di Cu formato, sono necessarie 2 moli di elettroni. I grammi di Cu prodotto al catodo sono:

$$? \text{ g Cu} = (2.5 \times 10^4 \text{ C}) \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 8.2 \text{ g Cu}$$

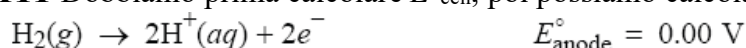
$$0.218 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol Cu}^{2+}}{1 \text{ L soln}} = 0.218 \text{ mol Cu}^{2+}$$

(b) Il rapporto molare tra Cu^{2+} e Cu è 1:1, così che le moli di Cu^{2+} che restano in soluzione sono:

$$\text{moli di Cu}^{2+} \text{ restanti} = 0.218 \text{ mol} - 0.13 \text{ mol} = 0.088 \text{ mol Cu}^{2+}$$

La concentrazione di Cu^{2+} restante è: $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.088 \text{ mol Cu}^{2+}}{0.218 \text{ L soln}} = 0.40 \text{ M}$

18.111 Dobbiamo prima calcolare E°_{cell} , poi possiamo calcolare K dal potenziale della cella.



Vogliamo calcolare K per la reazione: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Il potenziale della cella per questa reazione sarà lo stesso della reazione sopra mostrata, ma le moli degli elettroni trasferiti, n , saranno pari a 1.

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K_w$$

$$\ln K_w = \frac{nE^\circ_{\text{cell}}}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K_w = e^{\frac{nE^\circ}{0.0257}}$$

$$K_w = e^{\frac{(1)(-0.83)}{0.0257}} = e^{-32} = 1 \times 10^{-14}$$

18.112

(a) All'anodo (Mg): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$

Anche: $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$

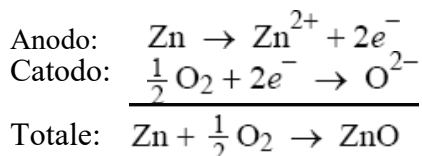
Al catodo (Cu): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

(b) La soluzione non diventa blu.

(c) Dopo avere neutralizzato HCl, il precipitato bianco è: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$

18.113

(a) Le semireazioni sono:



Per calcolare la fem standard, dobbiamo prima calcolare ΔG° per la reazione. Dall'Appendice 2 del testo scriviamo:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{ZnO}) - [\Delta G_f^\circ(\text{Zn}) + \frac{1}{2} \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta G^\circ = -318.2 \text{ kJ/mol} - [0 + 0]$$

$$\Delta G^\circ = -318.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$-318.2 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(2)(96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})E^\circ$$

$$E^\circ = 1.65 \text{ V}$$

(b) Usiamo la seguente equazione:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = 1.65 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

$$E = 1.65 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{0.21}$$

$$E = 1.65 \text{ V} - 0.020 \text{ V}$$

$$E = 1.63 \text{ V}$$

(c) Poiché la variazione di energia libera rappresenta il massimo lavoro che può essere ottenuto dalla reazione totale, la massima quantità di energia che può essere ottenuta da questa reazione è la variazione di energia libera. Per calcolare la densità energetica, moltiplichiamo la variazione di energia libera per il numero di moli di Zn presenti in 1 kg di Zn.

$$\text{densità energetica} = \frac{318.2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Zn}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65.39 \text{ g Zn}} \times \frac{1000 \text{ g Zn}}{1 \text{ kg Zn}} = 4.87 \times 10^3 \text{ kJ/kg Zn}$$

(d) Un ampere è 1 C/s. La carica per ogni secondo è data da nF .

$$\text{carica} = nF$$

$$2.1 \times 10^3 \text{ C} = n(96,500 \text{ C/mol } \text{e}^-)$$

$$n = 2.2 \text{ mol } \text{e}^-$$

Dalla reazione totale bilanciata, vediamo che 4 moli di elettroni ridurranno 1 mole di O_2 ; quindi il numero di moli di O_2 ridotto da 2.2 moli di elettroni è:

$$\text{mol O}_2 = 2.2 \text{ mol } \text{e}^- \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol } \text{e}^-} = 0.55 \text{ mol O}_2$$

Il volume di ossigeno alla pressione parziale di 1.0 atm può essere ottenuto usando l'equazione dei gas ideali.

$$V_{O_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.55 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})}{(1.0 \text{ atm})} = 13 \text{ L}$$

Poiché l'aria è al 21% in volume di ossigeno, il volume di aria richiesta per ogni secondo è:

$$V_{\text{aria}} = 13 \text{ L } O_2 \times \frac{100\% \text{ air}}{21\% O_2} = 62 \text{ L of air}$$

18.114 Calcoliamo prima la fem standard della cella dai potenziali standard di riduzione nella Tabella 18.1 del testo. Calcoliamo poi la costante di equilibrio dalla fem standard usando l'Equazione (18.5) del testo.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{nE_{\text{cell}}^{\circ}}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K = e^{\frac{nE_{\text{cell}}^{\circ}}{0.0257 \text{ V}}} = e^{\frac{(2)(1.10 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}}}$$

$$K = 2 \times 10^{37}$$

La costante di equilibrio molto grande significa che l'ossidazione di Zn mediante Cu^{2+} è virtualmente completa.

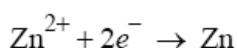
18.115 L'area superficiale di un cilindro aperto è $2\pi rh$. L'area superficiale della conduttura è $2\pi (0.900 \text{ m})(40.0 \text{ m}) \times 2$ (per entrambi i lati del foglio di ferro) = 452 m^2 Convertendo l'unità di misura in cm^2

$$452 \text{ m}^2 \times \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^2 = 4.52 \times 10^6 \text{ cm}^2$$

Il volume dello strato di Zn è $0.200 \text{ mm} \times \frac{1 \text{ cm}}{10 \text{ mm}} \times (4.52 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 9.04 \times 10^4 \text{ cm}^3$

La massa di Zn necessaria è

$$(9.04 \times 10^4 \text{ cm}^3) \times \frac{7.14 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} = 6.45 \times 10^5 \text{ g Zn}$$



$$Q = (6.45 \times 10^5 \text{ g Zn}) \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{65.39 \text{ g Zn}} \times \frac{2 \text{ mol } e^{-}}{1 \text{ mol Zn}} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^{-}} = 1.90 \times 10^9 \text{ C}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$$

$$\text{Energia totale} = \frac{(1.90 \times 10^9 \text{ C})(3.26 \text{ V})}{0.95 \leftarrow (\text{efficiency})} = 6.52 \times 10^9 \text{ J}$$

$$\text{Costo} = (6.52 \times 10^9 \text{ J}) \times \frac{1 \text{ kw}}{1000 \frac{\text{J}}{\text{s}}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{\$0.12}{1 \text{ kwh}} = \$217$$

18.116

(a) Le semireazioni sono: anodo: $2\text{I}^{-} \rightarrow \text{I}_2 + 2e^{-}$ e catodo: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$

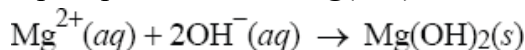
$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(779 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right) (1.22 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (299 \text{ K})} = 0.05094 \text{ mol}$$

$$Q = 0.05094 \text{ mol} \times \frac{2 \text{ mol } e^{-}}{1 \text{ mol H}_2} \times \frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol } e^{-}} = 9.83 \times 10^3 \text{ C}$$

(b) $Q = It$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{9.83 \times 10^3 \text{ C}}{7.55 \text{ A}} \times \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}} = 1302 \text{ s} = \mathbf{21.7 \text{ min}}$$

(c) Il precipitato bianco è Mg(OH)_2 .

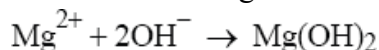


Dalla Tabella 17.2 del testo, vediamo che Mg(OH)_2 è insolubile ($K_{sp} = \dots$). Dalla reazione di semicella al catodo $n_{\text{OH}^{-}} = 2n_{\text{H}_2}$

$$[\text{OH}^{-}] = \frac{(2)(0.05094 \text{ mol})}{0.900 \text{ L}} = 0.113 \text{ M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.200 \text{ M}$$

Assumiamo che tutti gli ioni OH^{-} siano convertiti a Mg(OH)_2 (lo ione idrossido è il reagente limitante).

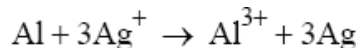
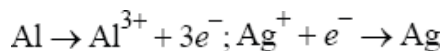


Poiché il rapporto molare tra OH^{-} e Mg(OH)_2 è 2:1, le moli di Mg(OH)_2 prodotto sono 0.05094 moli. La massa di Mg(OH)_2 prodotto è:

$$0.05094 \text{ mol Mg(OH)}_2 \times \frac{58.33 \text{ g Mg(OH)}_2}{1 \text{ mol Mg(OH)}_2} = \mathbf{2.97 \text{ g Mg(OH)}_2}$$

18.117

(a) Dalla Tabella 18.1 del testo vediamo che Al può ridurre Ag^{+} (applicando la regola della diagonale);



(b) La soluzione di NaHCO_3 è basica. Gli ioni OH^{-} in eccesso convertiranno Al^{3+} in Al(OH)_3 , che precipita dalla soluzione. In alternativa, gli ioni Al^{3+} possono formare Al_2O_3 che aumentano il resistente strato di ossido sulla lamina di alluminio, in modo da prevenire una successiva reazione elettrochimica. (Lo strato di Al_2O_3 permette di prevenire la corrosione delle lattine delle bibite).

(c) Riscaldando la soluzione il processo è più veloce e spinge aria (ossigeno) fuori dalla soluzione minimizzando la formazione di Al_2O_3 .

(d) HCl reagisce con Ag_2S : $2\text{HCl} + \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{AgCl}$

H_2S gassoso ha un odore sgradevole (infatti è velenoso). Questo metodo rimuove anche Ag dal cucchiaino come AgCl . Il metodo descritto nella parte (a) no.