

ELETTROCHIMICA - 2008

Esercizi svolti a lezione

1) Cosa succede aggiungendo Mg metallico a una soluzione acquosa acida? E aggiungendo Mg in polvere?

Svolgimento:

Poiché $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) \ll 0 \text{ V}$, Mg si ossida e H_3O^+ si riduce ad H_2O . Con Mg in polvere la reazione è molto più veloce (maggiore superficie di contatto).

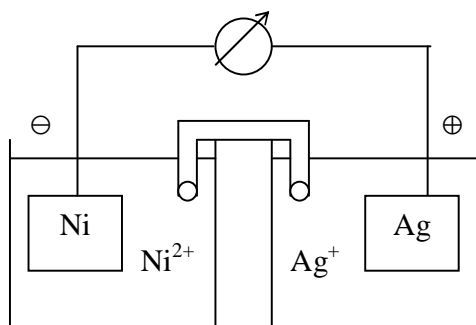
2) La corrosione del ferro può avvenire in presenza di acqua e di aria: scrivere le relative semireazioni di ossidazione e di riduzione. Come mai l'alluminio invece non si corrode?

Svolgimento:

Si ha: $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ ($E^\circ = -0,44 \text{ V}$) e $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ($E^\circ = 0,40 \text{ V}$).

L'alluminio all'aria viene passivato per formazione di un sottile e aderente strato di Al_2O_3 .

3) Si consideri una pila $\text{Ni}_{(s)}/\text{Ni}^{2+}_{(aq)} (1,0 \text{ M}) // \text{Ag}^{+}_{(aq)} (1,0 \text{ M}) / \text{Ag}_{(s)}$. Dopo averla schematizzata, stabilirne la polarità e calcolarne la f.e.m.



Svolgimento:

È una pila in condizioni standard, in cui $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$. Perciò Ag fa da polo + e Ni da polo -, e la f.e.m. vale $f.e.m. = E^\circ_+ - E^\circ_- = 1,03 \text{ V}$. Nello schema della pila, il simbolo “//” rappresenta il ponte salino o il setto poroso, che assicura il contatto elettrico tra le soluzioni. Gli ioni migrano attraverso il “//”, in modo da mantenere l'elettroneutralità delle soluzioni.

4) Si illustri con uno schema opportuno il funzionamento di una pila Cd-Ni costituita dai semielementi: a) elettrodo di Cd immerso in una soluzione 0.10M di CdCl_2 ; b) elettrodo di Ni immerso in una soluzione 1.0M di NiCl_2 . Si indichino: la polarità, le reazioni agli elettrodi e la reazione totale, la forza elettromotrice iniziale.

Svolgimento:

Elettrodo di Cd $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ ($E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$)

$E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - 0.059/2 \log(1/[\text{Cd}^{2+}]) =$

$= -0.403 \text{ V} - 0.059/2 \text{ V} = -0.43 \text{ V}$ polo negativo, ossidazione

Elettrodo di Ni $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ ($E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$)

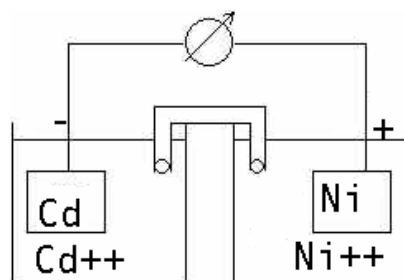
$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23 \text{ V}$

polo positivo, riduzione

Reazione totale

$\text{Cd} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}$

$\Delta E = E^+ - E^- = E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = (-0.23 + 0.43 \text{ V}) = 0.20 \text{ V}$



5) Una pila è costituita da un semielemento standard a idrogeno che forma il polo (+) e da un semielemento costituito da una lamina di zinco che pesca in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} . Si misura una f.e.m. di 0,87 V. Calcolare la concentrazione di ioni Zn^{2+} della soluzione.

Svolgimento:

Il semielemento con la coppia Zn^{2+}/Zn fa da polo(-); la reazione, scritta come riduzione, è $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, quindi il suo potenziale è: $E = 0,87 V = - (E^\circ + (0,059/2) \log [Zn^{2+}])$, da cui, essendo $E^\circ = - 0,76 V$ si ha $[Zn^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} M$.

6) Si consideri la pila (-) $Fe_{(s)} / Fe^{2+}_{(aq)} // Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ (+). Prima che la pila si esaurisca, 10 g dell'elettrodo di ferro vengono consumati. Calcolare la carica elettrica che è passata nel circuito esterno.

Svolgimento:

$n(Fe) = 0,18 mol$. ossidazione: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow 0,36 mol e^-$ cedute corrispondenti a $Q = 0,36 mol e^- \cdot 96500 C/mol e^- = 3,5 \cdot 10^4 Coulomb$.

7) In una pila (-) $Ni_{(s)} / Ni(NO_3)_{2(aq)} (1,0 M) // AgNO_{3(aq)} (1,0 M) / Ag_{(s)}$ (+), costruita con opportuni volumi di soluzioni a concentrazione 1,00 M di $Ni(NO_3)_2$ e $AgNO_3$, si ha il consumo di 20 g di uno dei due elettrodi metallici. Quale? Calcolare la massa di metallo che si deposita sull'altro elettrodo.

Svolgimento:

$E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0,23 V$ ed $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 V$. Ni si ossiderà poichè Ag^+ ha maggiore tendenza a ridursi di Ni^{2+} secondo la: $Ni + 2 Ag^+ \rightarrow 2 Ag + Ni^{2+}$. L'elettrodo di Ni si consumerà: $n(Ni) = 20,0 g / 58,7 g mol^{-1} = 0,34 mol$. Le $n(Ag)$ che si depositano sull'altro elettrodo sono: $n(Ag) = 2n(Ni) = 0,68 mol$, pari a $0,68 mol \cdot 107,9 g mol^{-1} = 73,4 g$

8) Quali delle seguenti reazioni sono spontanee da sinistra verso destra sapendo che gli $E^\circ(V)$ sono: $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77$; $Zn^{2+}/Zn = - 0,76$; $Cr^{3+}/Cr = - 0,74$; $Fe^{2+}/Fe = - 0,44$; $Ag^+/Ag = 0,80$; $Cu^{2+}/Cu = 0,34$.

a) $Zn^{2+} + 2 Fe^{2+} \rightleftharpoons 2 Fe^{3+} + Zn$; b) $Cu^{2+} + 2 Ag \rightleftharpoons Cu + 2 Ag^+$; c) $Cu + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe$;

d) $2 Cr + 3 Fe^{2+} \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + 3 Fe$.

Svolgimento:

La d) $2Cr + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Fe$ ($\Delta E^\circ = (-0,44 + 0,74)V = 0,30 V$)

9) Una pila Daniell è costituita da una lamina di zinco immersa in 2,0 L di soluzione 0,10 M di solfato di zinco e da una lamina di rame immersa in 2,0 L di soluzione 1,0 M di solfato rameico. Calcolare la f.e.m. iniziale della pila e la sua f.e.m. dopo che essa ha erogato una corrente costante di 5,1 A per 21 ore. (attenzione alle approssimazioni)

Svolgimento:

Applicando Nernst $E = E^\circ + (0,059/2) \log [Zn^{2+}] = (-0,76 - 0,0295)V = - 0,7895 V$ con $[Zn^{2+}] = 0,10 M$.

Applicando Nernst $E = E^\circ + (0,059/2) \log [Cu^{2+}] = 0,34 V$. f.e.m. = 1,13 V

*$Q = i t = 5,1 A \cdot 75600 s = 385560 C$; $n_{e^- prodotte} = Q/F = 385560 / 96500 = 3,995 mol e^-$. $n_{Cu^{2+} reagite} = 3,995 mol / 2$
 $n_{Cu^{2+} rimaste} = 2,0 - 1,9975 = 0,0025 mol$; $E = E^\circ + (0,059/2) \log [Cu^{2+}] = (0,34 - 0,0856)V = 0,254 V$; $n_{Zn^{2+} finali} = 0,20 + 1,9975 = 2,1975 mol$; $E = E^\circ + (0,059/2) \log [Zn^{2+}] = (-0,76 + 0,0012)V = -0,759 V$. f.e.m. = 1,013 V*

10) Dati i due semielementi standard Fe^{3+}/Fe^{2+} e Ag^+/Ag , scrivere la reazione complessiva della pila, indicando le polarità e il senso di moto degli elettroni. Determinare la K_{eq} della reazione.

Svolgimento:

Semireazioni: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ per la quale $E = E^0 = 0,77 V$, (polo -) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ per la quale $E = E^0 = 0,80 V$ (polo +). La reazione globale o processo elettromotore della pila è: $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}$; all'equilibrio si ha $\Delta E = 0$, da cui $\Delta E^0 = 0,059/1 \log K_{eq} = 0,03 V$ da cui si ha $K_{eq} = 3,22$.

11) Calcolare qual è il valore del rapporto $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$ al di sotto del quale la reazione: $Zn^{2+}(aq) + Cu \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn$ diventa spontanea.

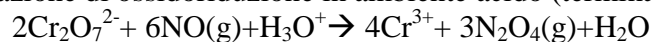
Svolgimento:

La reazione in questione, scritta nel verso indicato, ha $\Delta E^0 = (-0,76 - 0,34) V = -1,10 V$ ed è quindi fortemente sfavorita. Come in tutti gli equilibri, però, per quanto piccola sia K_{eq} , se Q è ancora minore di K_{eq} la reazione procederà verso destra. Vediamo allora qual è il valore di K . $\Delta E = 0$ quando $-\Delta E^0 = \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$, ovvero quando $\Delta E^0 = 0,059/2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}] + 1,10 = +0,059/2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}] = -0,059/2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$, da cui si ricava che $\log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}] = -37,3$, e quindi $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}] = 5 \times 10^{-38}$. Questo significa che se $[Zn^{2+}]$ fosse $1,0 M$, dev'essere $[Cu^{2+}] = 5 \times 10^{-38} M$, ovvero $5 \times 10^{-38} mol/L \times 6,023 \times 10^{23} ioni/mol \sim 3 \times 10^{-14} ioni Cu^{2+}/L$! Se d'altra parte fosse $[Cu^{2+}] = 1,0 M$, dovrebbe essere $[Zn^{2+}] = 1,9 \times 10^{37} M$, un valore assolutamente irrealizzabile (19 miliardi di miliardi di miliardi di miliardi di moli per litro!).

Esercizi da svolgere

1) Un oggetto di ferro interamente ricoperto di stagno viene immerso in una soluzione acquosa $1,0 M$ di solfato di rame. Scrivere, motivandole, le semireazioni che hanno luogo. E se parte del ferro non fosse invece ricoperto dallo stagno, che cosa avverrebbe?

2) Sia data la seguente reazione di ossidoriduzione in ambiente acido (terminare il bilanciamento):



In un litro di soluzione $0,100 M$ di ione bicromato avente $pH=1,00$ si fa gorgogliare un certo volume di monossido di azoto. Quando tutto il gas ha reagito il pH della soluzione è $2,00$. Calcolare il volume di N_2O_4 sviluppato a $25^\circ C$ e $1,00 atm$. [0,413 L]

3) Una soluzione acquosa di solfato di rame $1,0 M$ viene messa in un recipiente di ferro. Scrivere la reazione che avviene. Se invece viene versata in un vaso di argento, che cosa avviene? Motivare le risposte.