

Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Esercizi sull'Elettrochimica

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>



Es. 0 - Determinare il numero di ossidazione dell'elemento sottolineato.

2

- | | | | |
|---|---|--|--|
| 1) $\underline{\text{N}}\text{H}_4^+$ | 2) $\underline{\text{Mn}}\text{O}_2$ | 3) $(\text{NH}_4)_2\underline{\text{S}}\text{O}_3$ | 4) $\text{H}\underline{\text{P}}\text{O}_4^{2-}$ |
| 5) $\text{H}_3\underline{\text{P}}\text{O}_4$ | 6) $\text{NH}_4\underline{\text{Br}}\text{O}$ | 7) $\underline{\text{S}}\text{O}_3^{2-}$ | 8) $\text{NaH}\underline{\text{S}}\text{O}_4$ |
| 9) $\underline{\text{Ca}}_3(\text{PO}_4)_2$ | 10) $\underline{\text{Mn}}\text{O}_4^-$ | 11) $\underline{\text{P}}\text{O}_3^{3-}$ | 12) $\underline{\text{Cl}}\text{O}_4^-$ |
| 13) $\underline{\text{Cl}}\text{O}_3^-$ | 14) $\underline{\text{Cl}}\text{O}_2^-$ | 15) $\underline{\text{Cl}}\text{O}^-$ | 16) $\underline{\text{Cl}}_2\text{O}$ |
| 17) $\underline{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$ | 18) $\underline{\text{S}}\text{F}_4$ | 19) $\underline{\text{S}}_2\text{O}_3^{2-}$ | 20) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ |
| 21) $\underline{\text{C}}\text{O}_3^{2-}$ | 22) $\underline{\text{C}}\text{H}_4$ | | |

Es. 0 - Risoluzione



$$X_{\text{N}} + 4(+1) = +1$$

$$X_{\text{N}} = -3$$



$$X_{\text{Mn}} + 2(-2) = 0$$

$$X_{\text{Mn}} = +4$$



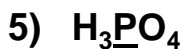
$$2(+1) + X_{\text{S}} + 3(-2) = 0$$

$$X_{\text{S}} = +4$$



$$1(+1) + X_{\text{P}} + 4(-2) = -2$$

$$X_{\text{P}} = +5$$



$$3(+1) + X_{\text{P}} + 4(-2) = 0$$

$$X_{\text{P}} = +5$$



$$1(+1) + X_{\text{Br}} + 1(-2) = 0$$

$$X_{\text{Br}} = +1$$



$$X_{\text{S}} + 3(-2) = -2$$

$$X_{\text{S}} = +4$$



$$1(+1) + 1(+1) + X_{\text{S}} + 4(-2) = 0$$

$$X_{\text{S}} = +6$$



$$3X_{\text{Ca}} + 2(-3) = 0$$

$$X_{\text{Ca}} = +2$$



$$X_{\text{Mn}} + 4(-2) = -1$$

$$X_{\text{Mn}} = +7$$



$$X_{\text{P}} + 3(-2) = -3$$

$$X_{\text{P}} = +3$$



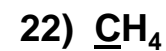
$$X_{\text{Cl}} + 4(-2) = -1$$

$$X_{\text{P}} = +7$$



$$X_{\text{C}} + 3(-2) = -2$$

$$X_{\text{S}} = +4$$



$$X_{\text{C}} + 4(+1) = 0$$

$$X_{\text{C}} = -4$$



$$X_{\text{Cl}} + 3(-2) = -1$$

$$X_{\text{S}} = +5$$



$$X_{\text{Cl}} + 2(-2) = -1$$

$$X_{\text{Cl}} = +3$$



$$X_{\text{Cl}} + 1(-2) = -1$$

$$X_{\text{S}} = +1$$



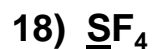
$$2X_{\text{Cl}} + 1(-2) = 0$$

$$X_{\text{Cl}} = +1$$



$$X_{\text{S}} + 4(-2) = -2$$

$$X_{\text{S}} = +6$$



$$X_{\text{S}} + 4(-1) = 0$$

$$X_{\text{S}} = +4$$



$$2X_{\text{S}} + 3(-2) = -2$$

$$X_{\text{S}} = +2$$



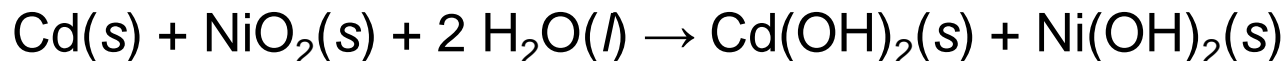
$$X_{\text{C}} + 3(+1) + 2(-2) = -1$$

$$X_{\text{C}} = +0$$



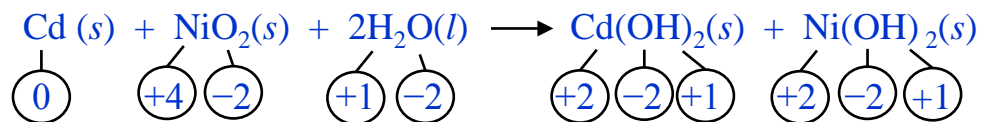
Esercizio 1

La batteria al nichel-cadmio, una “pila a secco” ricaricabile usata in dispositivi elettrici, sfrutta per produrre elettricità la reazione redox :



Identificare le sostanze che si ossidano e si riducono e indicare quali sono gli agenti ossidanti e riducenti.

Risposta: Si assegnano prima a tutti gli atomi nella reazione gli stati di ossidazione e si determinano gli elementi che variano il Numero di Ossidazione. Quindi si applicano le definizioni di ossidazione e riduzione.

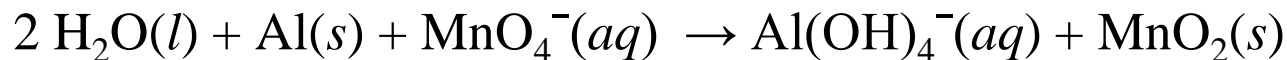


Il Cd passa da 0 a +2 aumentando di numero di ossidazione mentre il Ni diminuisce da +4 a +2. Il Cd perciò è ossidato (perde elettroni) e perciò si comporta da agente riducente. Il Ni è ridotto, convertendosi da NiO₂ a Ni(OH)₂. Quindi, NiO₂ si riduce (acquista elettroni) e funziona da agente ossidante.



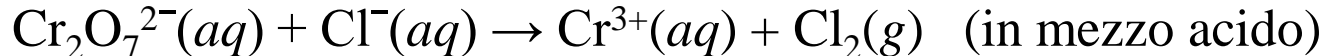
Esercizi 2-3

2. Identificare gli agenti ossidanti e riducenti nella reazione redox:

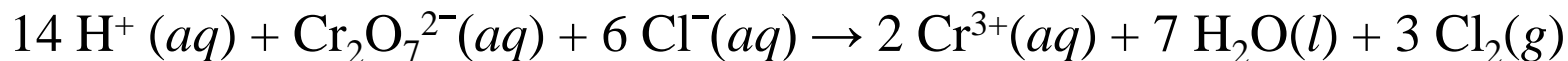
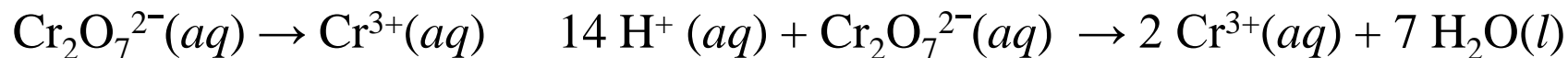


Risposta: $\text{Al}(s)$ è l'agente riducente; $\text{MnO}_4^-(aq)$ è l'agente ossidante.

3. Completare e bilanciare questa equazione col metodo delle semi-reazioni:

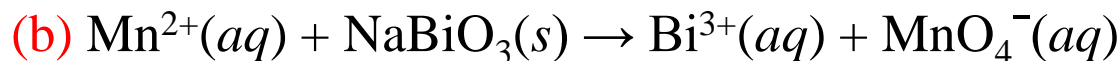
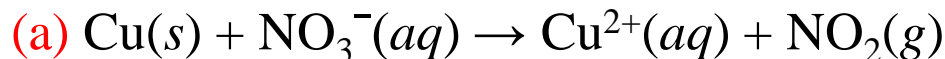


Risposta: L'atomo Cromo passa da +6 a +3 e due atomi di Cr perdono complessivamente 6 elettroni, l'atomo di cloro acquista un elettrone per cui:

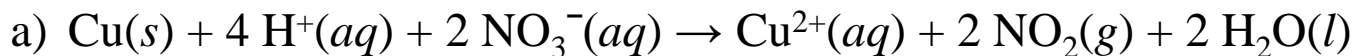




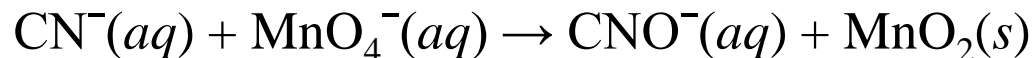
4. Completare e bilanciare le seguenti equazioni usando il metodo delle semi-reazioni (in mezzo acido acquoso):



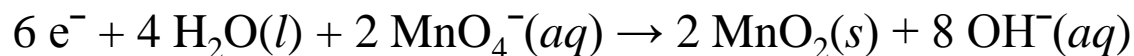
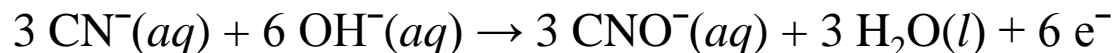
Risposta:



5. Completare e bilanciare le seguenti equazioni usando il metodo delle semi-reazioni (in mezzo basico acquoso):



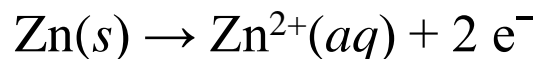
Risposta:



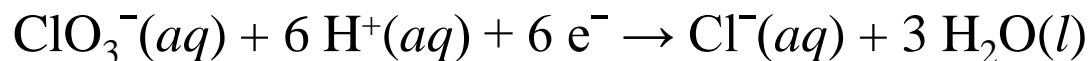


Esercizio 6

Le due semi-reazioni in una pila sono:



⊖ anodo



⊕ catodo

- (a) Indicare quale reazione avviene all'anodo e quale al catodo.
- (b) Quale elettrodo è consumato nella pila?
- (c) Qual è l'elettrodo positivo?

Risposta:

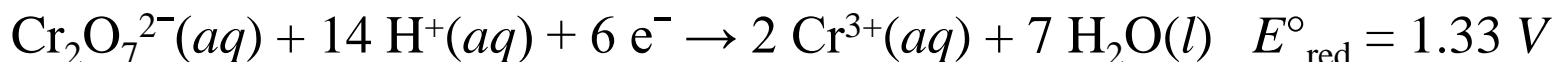
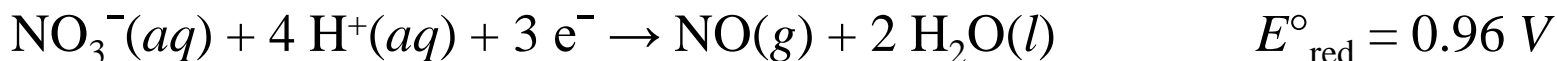
- (a) La prima reazione avviene all'anodo (ossidazione), la seconda al catodo (riduzione).
- (b) L'anodo (Zn) si consuma nella reazione della pila.
- (c) Il catodo è l'elettrodo positivo.



Usando i dati nella Tabella dei potenziali redox, ordinare i seguenti ioni in ordine di forza ossidante crescente: $\text{NO}_3^-(aq)$, $\text{Ag}^+(aq)$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq)$.

Risposta:

Più facilmente uno ione è ridotto (più positivo è il suo valore del potenziale redox), più forte sarà il suo potere ossidante.

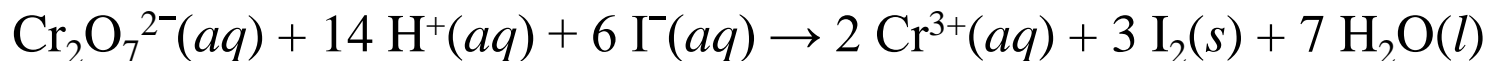


Poiché il potenziale standard di riduzione del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ è il più positivo, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ è il più forte agente ossidante dei tre.

L'ordine è perciò: $\text{Ag}^+ < \text{NO}_3^- < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

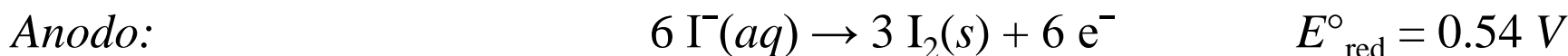
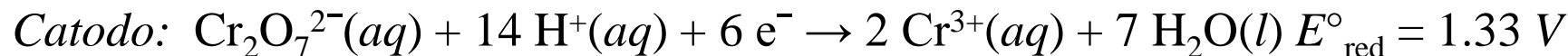


Usando i potenziali standard di riduzione, calcolare la *emf* standard per la pila basata sulla reazione:



Risposta:

Identificare le semi-reazioni al catodo e all'anodo, quindi usare i dati della Tabella dei potenziali per calcolare la *emf* standard.



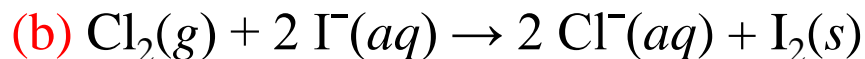
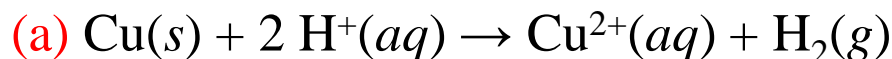
Il potenziale standard di riduzione per la riduzione di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} vale +1.33 V, e il potenziale standard di riduzione per la riduzione di I_2 a I^- (l'inverso della semi reazione di ossidazione) è +0.54 V. Pertanto:

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{red}}^0 (\text{catodo}) - E_{\text{red}}^0 (\text{anodo}) = 1.33 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = 0.79 \text{ V}$$



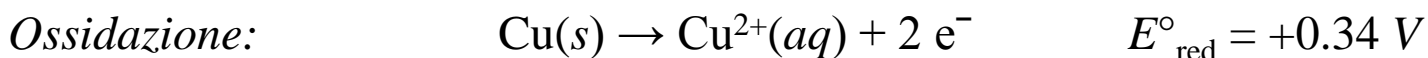
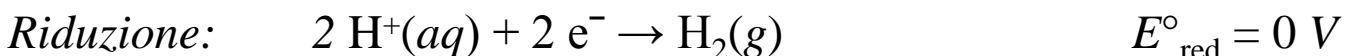
Esercizio 9

Usando i potenziali standard di riduzione, determinare se le seguenti reazioni sono spontanee in condizioni standard.



Risposta (a):

Per determinare se una reazione redox è spontanea a c.s., si devono conoscere le semi-reazioni e i relativi potenziali standard di riduzione per calcolare la *emf* standard, E° , per la reazione. Reazioni spontanee hanno *emf* standard positive.



Si noti che per l'ossidazione, si è usato il potenziale standard di riduzione per la coppia Cu^{2+}/Cu . Si passa quindi a calcolare E° dall'Equazione della *emf*:

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ_{\text{pila}} &= E^\circ_{\text{red}}(\text{processo di riduzione}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{processo di ossidazione}) \\ &= (0 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) = -0.34 \text{ V} \end{aligned}$$

Poiché ΔE° è negativo, la reazione non è spontanea. Cu non reagisce con gli acidi (non ossidanti!); la reazione inversa è però spontanea ($\Delta E^\circ = +0.34 \text{ V}$)

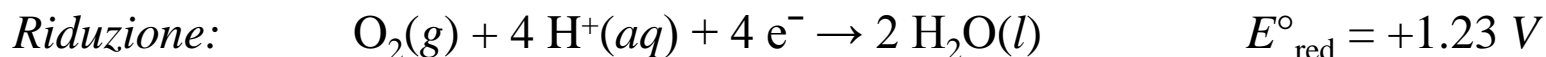


Esercizio 10

Usando i potenziali standard di riduzione, calcolare la variazione di energia libera standard, ΔG° , e la costante di equilibrio, K_e , a 298 K per la reazione:

$$4 \text{Ag}(s) + \text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) \rightarrow 4 \text{Ag}^+(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$$

Soluzione: si determina l' E° per la reazione e quindi si usa E° nell'Eq. $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$. Poi si usa l'Eq. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$ per calcolare K_e .



Anche se la seconda semi-reazione ha 4 Ag, si usa il valore E°_{red} direttamente dai dati in Tabella perché la emf è un proprietà intensiva:

$$\Delta E_{\text{pila}}^0 = (1.23 \text{ V}) - (0.80 \text{ V}) = 0.43 \text{ V}$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -(4) \cdot (96\,485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (+0.43 \text{ V}) = -1.7 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e; \quad -1.7 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln K_e$$

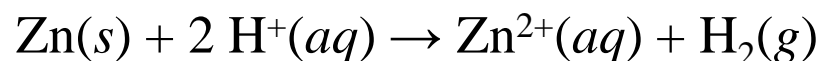
$$\ln K_e = \frac{-1.7 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})} = 69 \quad K_e = 9 \times 10^{29}$$



Esercizio 11

Se il voltaggio di una pila Zn–H⁺ è di 0.45 V a 25 °C quando [Zn²⁺] = 1.0 M e H₂(g) ha la pressione di 1 atm, qual è la concentrazione di H⁺?

Risposta: Prima si scrive l'equazione della reazione su cui si basa la pila e si usano i potenziali standard di riduzione per calcolare E° . Stabilito il valore di n , si risolve l'equazione di Nernst per Q . Infine, si usa l'equazione della pila per scrivere l'espressione di Q contenente [H⁺].



Si calcola la *emf* della pila, si stabilisce $n = 2$ e si determina Q con l'eq. di Nernst:

$$\Delta E^0 = E_{red}^0 (\text{riduzione}) - E_{red}^0 (\text{ossidazione}) = (0 \text{ V}) - (-0.76 \text{ V}) = +0.76 \text{ V}$$

$$0.45 \text{ V} = 0.76 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = (0.76 \text{ V} - 0.45 \text{ V}) \left(\frac{2}{0.00592 \text{ V}} \right) = 10.47$$

$$Q = 10^{10.47} = 3.0 \times 10^{10}$$

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2} = 3.0 \times 10^{10}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{1.0}{3.0 \times 10^{10}} = 3.3 \times 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3.3 \times 10^{-11}} = 5.8 \times 10^{-6} \text{ M}$$



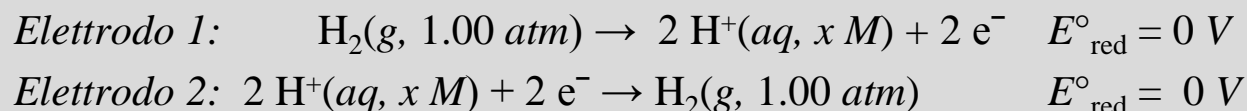
Esercizio 12

Una pila a concentrazione basata su elettrodi ad idrogeno opera nel primo scomparto a una pressione di H_2 di 1 atm e una concentrazione sconosciuta di $H^+(aq)$, mentre nel secondo scomparto l'elettrodo è quello di idrogeno standard. A 298 K il voltaggio misurato della pila è 0.211 V e si osserva fluire la corrente elettrica dall'elettrodo 1 all'elettrodo 2 tramite il circuito esterno. Calcolare la $[H^+]$ per l'elettrodo 1. Qual è il suo pH?

Soluzione: Si usa l'equazione di Nernst per determinare Q e quindi si usa Q per calcolare la concentrazione incognita. Essendo una pila a concentrazione $E^\circ_{\text{pila}} = 0 \text{ V}$.

$$0.211 \text{ V} = 0 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log Q$$
$$\log Q = -(0.211 \text{ V}) \left(\frac{2}{0.00592 \text{ V}} \right) = -7.13$$
$$Q = 10^{-7.13} = 7.4 \times 10^{-8}$$

$$Q = \frac{[H^+(\text{elettrodo 1})]^2 p_{H_2}(\text{elettrodo 2})}{[H^+(\text{elettrodo 2})]^2 p_{H_2}(\text{elettrodo 1})}$$
$$= \frac{x^2(1.00)}{(1.00)^2(1.00)} = x^2 = 7.4 \times 10^{-8}$$
$$x = \sqrt{7.4 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-4}$$



$$[H^+] = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log[H^+]$$
$$= -\log(2.7 \times 10^{-4}) = 3.6$$



Esercizio 13

Calcolare quanti grammi di alluminio si producono in 1.00 ora per elettrolisi di AlCl_3 fuso se passa una corrente di 10.0 A.

Risposta: Il prodotto dell'amperaggio per il tempo in secondi fornisce il numero di coulomb di carica elettrica da usare. Quindi si convertono i coulomb con la costante di Faraday ($F = 96,485 \text{ C per mole di elettroni}$) nel numero di moli di elettroni da fornire. Poi, sapendo che la riduzione di 1 *mole* di Al^{3+} ad Al richiede 3 *moli* di elettroni, si stabilisce il numero di moli di Al metallico prodotto. Infine, si convertono le moli di Al in grammi.

Calcolo dei coulomb di carica elettrica passati nella cella elettrolitica:

$$\text{Coulomb} = \text{ampere} \times \text{secondi} = (10.0 \text{ A})(1.00 \text{ h}) \left(\frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} \right) = 3.60 \times 10^4 \text{ C}$$

Calcolo del numero di moli di elettroni che passano nella cella:

$$\text{mol } e^- = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,485 \text{ C}} \right) = 0.373 \text{ mol } e^-$$

Correlare il numero di moli di elettroni al numero di moli di alluminio da formare, usando la semi-reazione per la riduzione di Al^{3+} :





Esercizio 13 (cont.)

Così, necessitano tre moli di elettroni ($3 F$ di carica elettrica) per formare 1 *mole* di Al:

$$\text{mol Al} = (0.373 \text{ mol } e^-) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \right) = 0.124 \text{ mol Al}$$

Infine, si convertono le moli in grammi:

$$\text{grammi Al} = (0.124 \text{ mol Al}) \left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$

Si può accorpare l'insieme dei passaggi in un'unica espressione :

$$\text{g Al} = (3.60 \times 10^4 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,485 \text{ C}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} \right) \left(\frac{27.0 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} \right) = 3.36 \text{ g Al}$$





Esercizio 14

Calcolare quanti chilowatt-ora di elettricità sono richiesti per produrre $1.0 \times 10^3 \text{ kg}$ di $\text{Al}(s)$ per elettrolisi di Al^{3+} se si applica una ddp di 4.50 V .

Soluzione:

Dalla massa di Al, si calcola il numero di moli di Al, quindi i coulomb richiesti per ottenere tale massa. Si usa l'Equazione $w = n \cdot F \cdot E_{\text{ext}}$, dove $n \cdot F$ è la carica totale in coulomb e E_{ext} è il potenziale applicato, 4.50 V .

$$\begin{aligned} \text{Coulomb} &= (1.00 \times 10^3 \text{ kg Al}) \left(\frac{1000 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{96\,486 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \right) \\ &= 1.07 \times 10^{10} \text{ C} \end{aligned}$$

Si calcola poi w , applicando gli appropriati fattori di conversione tra chilowatt-ora e joule:

$$\begin{aligned} \text{Chilowatt-ora} &= (1.07 \times 10^{10} \text{ C})(4.50 \text{ V}) \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C} \cdot \text{V}} \right) \left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.6 \times 10^6 \text{ J}} \right) \\ &= 1.34 \times 10^4 \text{ kWh} \end{aligned}$$

Questa quantità d'energia non include quella usata per estrarre, trasportare e processare il minerale di Al, e mantenere il bagno elettrolitico fuso. Una tipica cella per l'Al ha un'efficienza di solo il 40% disperdendo il 60% come calore. Sono perciò necessarie 33 kWh di elettricità per produrre 1 kg di Al. Riciclare il metallo fa risparmiare molta energia!



Esercizio 15

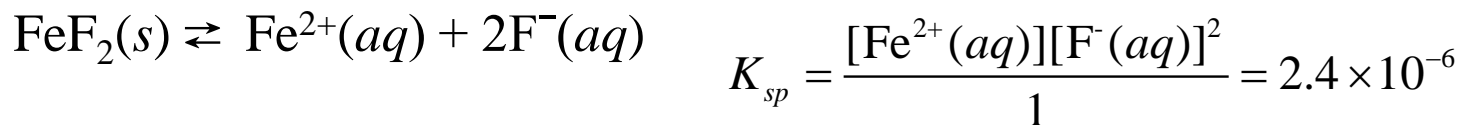
La K_{sp} a 298 K del fluoruro di ferro(II) vale 2.4×10^{-6} . **(a)** Scrivere la semi-reazione che fornisce i prodotti più probabili della riduzione bieletronica del $\text{FeF}_2(s)$ in acqua. **(b)** Usare il valore K_{sp} e il potenziale standard di riduzione del $\text{Fe}^{2+}(aq)$ per calcolare quello della semi-reazione di cui al punto (a). **(c)** Razionalizzare la differenza nei potenziali di riduzione per la semi-reazione in (a) con quella del $\text{Fe}^{2+}(aq)$.

Soluzione:

(a) Si deve determinare quale ione, Fe^{2+} o F^- è più probabile che sia ridotto da 2 elettroni e scrivere la reazione complessiva $\text{FeF}_2(s) + 2e^- \rightarrow ??$. Per (b) si deve scrivere la K_{sp} e manipolarla per esprimere E° per la reazione in (a). Per (c) bisogna analizzare i risultati di (a) e (b) e avanzare una spiegazione.

FeF_2 è un composto ionico fatto di ioni Fe^{2+} e F^- . E' irragionevole trasferire 2 e^- allo ione F^- (alogeno), per cui la specie che si riduce deve essere lo ione Fe^{2+} a $\text{Fe}(s)$ e la semi-reazione è: $\text{FeF}_2(s) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s) + 2\text{F}^-(aq)$

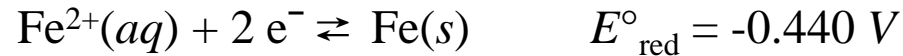
(b) Il valore di K_{sp} è legato al seguente equilibrio:



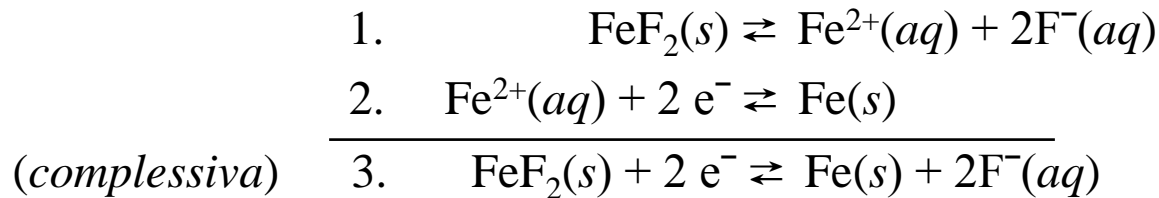


Esercizio 15 (cont.)

Il Ferro è un riducente discreto secondo la semi-reazione redox:



Dalla legge di Hess queste due reazioni possono essere combinate per ottenere la semi-reazione complessiva:



Se si conosce il ΔG° per le reazioni 1 e 2, si può sommarli per avere il ΔG° per la reazione 3. Si può correlare ΔG° a E° tramite $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}$ (per 1) e a K tramite $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ (per 2). Si può perciò calcolare il ΔG° della reaz. 3.

$$\text{Reazione 1: } \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_e = -(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(2.4 \times 10^{-6}) = 3.2 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Reazione 2: } \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -(2 \text{ mol})(96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})(-0.440 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}) = 8.49 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Esercizio 15 (cont.)

Il ΔG° per la reazione 3, vale $3.2 \times 10^4 J$ (per una mole di FeF_2) + $8.49 \times 10^4 J = 1.2 \times 10^5 J$, che si converte a E° tramite la relazione $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$:

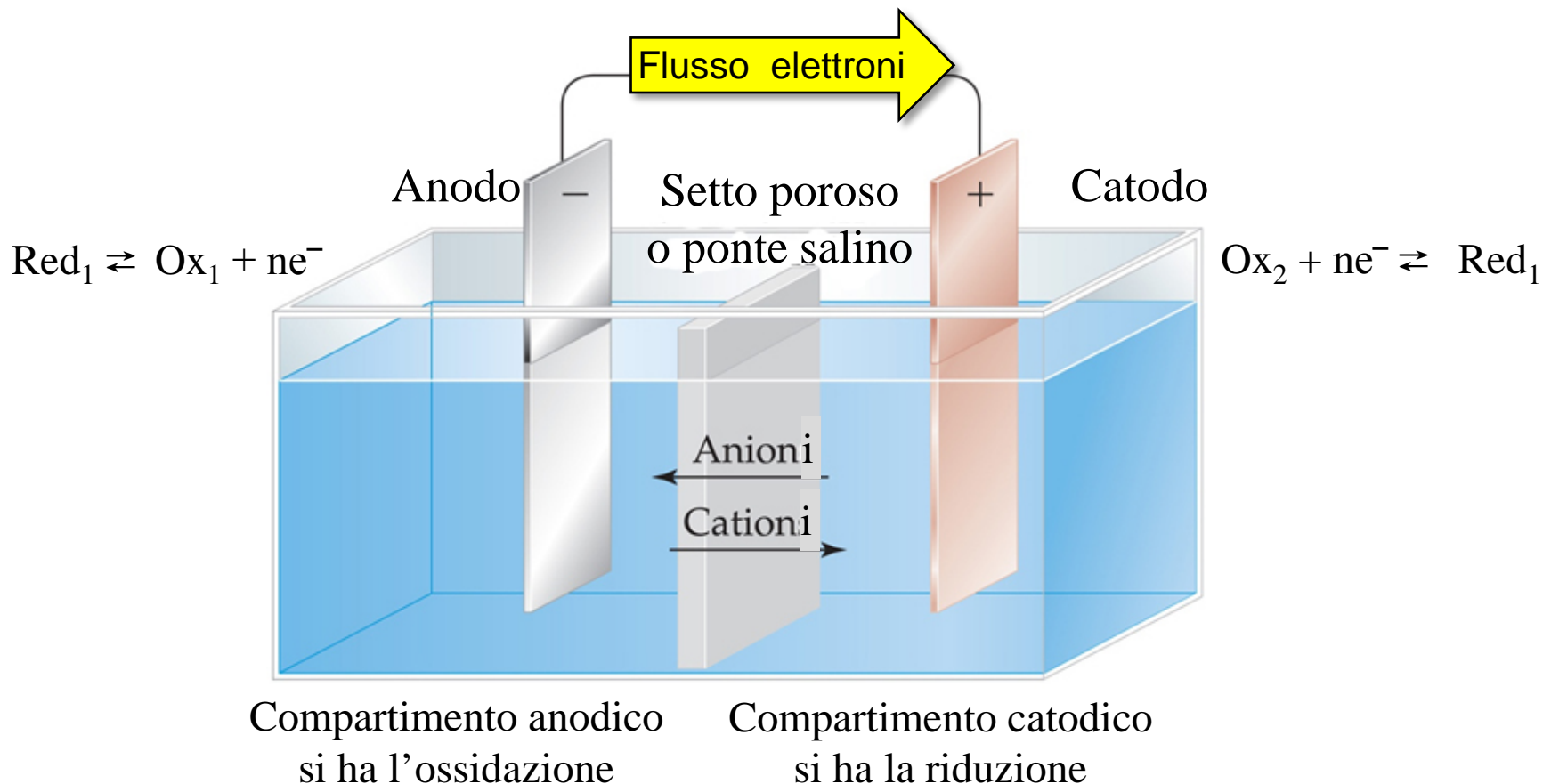
$$1.2 \times 10^5 J = -(2 \text{ mol}) \cdot (96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot E^0$$

$$E^0 = -0.61 J \cdot C^{-1} = -0.61 V$$

(c) Il potenziale standard di riduzione per FeF_2 ($-0.61 V$) è più negativo di quello per Fe^{2+} ($-0.440 V$), indicando che la riduzione di FeF_2 è il processo meno favorevole. Quando si riduce FeF_2 , non si riducono solo gli ioni Fe^{2+} ma si distrugge anche il solido ionico.

Siccome si deve superare questa energia aggiuntiva, la riduzione di FeF_2 è meno favorevole della riduzione del solo ione Fe^{2+} idratato.

Termini Usati in Elettrochimica



Riassunto della terminologia usata per descrivere le celle voltaiche (pile). L'ossidazione avviene all'anodo; la riduzione avviene al catodo. Gli elettroni fluiscono spontaneamente dall'anodo negativo al catodo positivo. Il circuito elettrico è completato dal movimento di ioni in soluzione. Gli anioni si muovono verso l'anodo, mentre i cationi si spostano verso il catodo. Gli scompartimenti della cella sono separati o da un setto poroso di vetro o da un ponte salino.

Pila con un Elettrodo Standard ad Idrogeno

