

Corso di Laboratorio Integrato di Chimica Generale BIOTEC-2011

Esercizi Svolti su Elettrochimica

1. Domande con risposta multipla: (più di una risposta può essere vera)

MCQ 1: - Nel trattamento della bauxite per ricavare l'allumina (Al_2O_3) si utilizza una soluzione concentrata di NaOH. Perché è necessario questo trattamento per portare in soluzione $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e lasciare come corpo di fondo gli idrossidi di ferro, di titanio. **V F**

1. Perché gli idrossidi di ferro e titanio sono poco solubili mentre $\text{Al}(\text{OH})_3$ è solubile **X**
2. Perché solo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ha carattere anfotero e si scioglie a pH basico come $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ **X**
3. Perché gli idrossidi di ferro e titanio non sono anfoteri e quindi si sciolgono solo in ambiente acido **X**
4. Perché NaOH costa poco, ma potrebbe essere usato anche HCl per portare in soluzione l'alluminio **X**

MCQ 2: Perché il catodo in una cella elettrochimica è positivo? **V F**

1. Perché al catodo avviene una riduzione ovvero acquisto spontaneo di elettroni da parte della specie in soluzione che depaupera così l'elettrodo. **X**
2. Perché al catodo avviene una riduzione ovvero acquisto spontaneo di elettroni da parte dell'elettrodo che si carica positivamente. **X**
3. Perché al catodo avviene una riduzione ovvero cessione spontanea di elettroni da parte dell'elettrodo che depaupera così la specie in soluzione. **X**
4. Perché al catodo avviene una riduzione ovvero cessione spontanea di elettroni alla specie in soluzione da parte dell'elettrodo che si carica positivamente **X**

MCQ 3: - Quanti litri di cloro gassoso a condizioni normali vengono prodotti all'anodo se, nella cella elettrolitica di NaCl fuso viene fatta passare una quantità di corrente pari a 4 Faraday? **VF**

1. 22.41 litri **X**
2. 44.82 litri **X**
3. 89.64 litri **X**
4. 67.23 litri **X**

MCQ 4: Perché il catodo in una cella elettrolitica è negativo? **V F**

1. Perché al catodo è fatta avvenire una riduzione aumentando il numero di elettroni e quindi caricandolo negativamente **X**
4. Perché al catodo nell'elettrolisi il potenziale è imposto dall'esterno e, perché avvenga una riduzione, deve fornire elettroni alla specie chimica che così si riduce. **X**
3. Perché al catodo avviene sempre una riduzione con acquisto di elettroni **X**
4. Perché al catodo avviene una riduzione con formazione di specie cariche **X**

MCQ 5: Qual'è, secondo Faraday la relazione tra quantità di corrente e specie che si trasforma agli elettrodi di una cella elettrolitica?

	V	F
1. Ad una mole di elettroni corrisponde una mole di qualsiasi specie che si scarica ai due elettrodi	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2. Ad un Faraday di quantità di corrente corrisponde la trasformazione di una quantità di sostanza in grammi pari alla sua massa equivalente	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. Ad una mole di elettroni corrisponde la trasformazione di un equivalente elettrochimico di sostanza agli elettrodi	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4. A 96490 Coulombs corrisponde la trasformazione di una mole di sostanza ad entrambe gli elettrodi	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

MCQ 6: Da che cosa dipende il valore della ΔE in una pila a concentrazione?

	V	F
1. Dal potenziale standard di riduzione della coppia redox	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2. Dal rapporto delle concentrazioni della specie attiva nelle due semipile	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. Dalla concentrazione della specie catodica	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4. Dalle concentrazioni delle due specie presenti nelle due semipile	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

1. Sapendo che la f.e.m. della pila $\text{Pt, H}_2(1 \text{ Atm}) / \text{HCl}(0.1\text{M}) // \text{NaCN}(0.1\text{M}) / \text{Pt, H}_2(1. \text{Atm})$ è 0.600 V, calcolare la costante di dissociazione di HCN.

$$E_{\text{cat}} = -0.059 \log 10 = -0.059$$

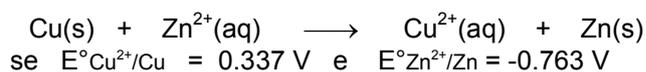
$$E_{\text{an}} = +0.059 \log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Delta E = 0.600 \text{ V} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0.059 + 0.059 \text{pH} \quad \text{da cui } \text{pH} = \frac{0.6 + 0.059}{0.059} = 11.17$$

$$\text{pOH} = 14 - 11.17 = 2.83 \quad [\text{OH}^-] = 1.41 \cdot 10^{-3} = \sqrt{K_b[\text{CN}^-]} \quad K_b = (1.41 \cdot 10^{-3})^2 / 10^{-1} = 1.98 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 10^{-14} / 1.98 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$$

2. Dire se la reazione scritta nel senso indicato è spontanea o no ?



Se si costruisce una pila che utilizza la reazione soprascritta con le concentrazioni delle specie in soluzione 0.1M, calcolare la f.e.m. che si ottiene ai due elettrodi (uno di rame ed uno di zinco).

Soluzione:

La reazione avviene nel senso in cui si riduce il partner ossidato della coppia che ha il potenziale standard di riduzione più alto in questo caso nel senso in cui $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/2 \log 0.1/0.1 = \Delta E^\circ = 0.337 - 0.763 = 1.100 \text{ V}$$

3. Il Cloro (Cl_2) si produce industrialmente per elettrolisi di una soluzione concentrata di NaCl. Quanti grammi di Cloro di producono nella reazione elettrolitica, se nella cella passano tre Faraday di quantità di corrente?

Soluzione: 3 Faraday producono 3 n_{eq} di Cl_2 ovvero $3 \times \text{MECl}_2 \text{ g} = 3 \times 35.45 = 70.9 \text{ g}$

Calcolare il prodotto di solubilità di AgCl, se una pila così costruita:

$\text{Ag(s)}/\text{AgCl(saturo)} // \text{Cd}^{2+} (0.2\text{M}) / \text{Cd(s)}$ manifesta un potenziale di 0.927

se $E^\circ \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0.40 \text{ V}$ e $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0.80 \text{ V}$

Soluzione:

$$E_{\text{an}} = -0.40 + 0.059/2 \log 0.2 = -0.42 \text{ Volts}$$

$$E_{\text{cat}} = 0.80 + 0.059 \log[\text{Ag}^+]$$

$$0.927 = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0.80 + 0.059 \log[\text{Ag}^+] + 0.42 \quad \log[\text{Ag}^+] = -0.293/0.059 = -4.96$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}^{1/2} \quad 1/2 \log K_{\text{ps}} = -4.96 \quad \log K_{\text{ps}} = -9.92 \quad \text{p}K_{\text{ps}} = 9.92 \quad K_{\text{ps}} = 1.2 \cdot 10^{-10}$$

2. Disegnare schematicamente un esempio di pila a concentrazione. Che cosa si deve conoscere per poter indicare qual'è il catodo e qual'è l'anodo.

Scrivere infine la reazione spontanea della pila a concentrazione la cui energia è trasformata in energia elettrica.

Tale energia è di tipo entalpico o entropico ?

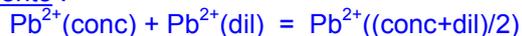
Soluzione:

Esempio: $\text{Pb} | [\text{Pb}^{2+}] = 0.001 // [\text{Pb}^{2+}] = 0.1 \text{ M} | \text{Pb}$
(anodo) (catodo)

Per definire qual'è l'anodo e qual'è il catodo bisogna conoscere la concentrazione del partner ossidato della coppia redox della pila a concentrazione.

La semipila a sinistra è sicuramente l'anodo perché l'ossidazione avviene nella semipila che ha la concentrazione minore.

Infatti, nella pila a concentrazione la reazione chimica la cui energia è trasformata in energia elettrica è quella di mescolamento:



$$\Delta E = 0.059/n \log a/b \quad \text{con } a \text{ e } b = [\text{Pb}^{2+}] \quad \text{ma dove } a > b \quad (\text{e } n = 2 \text{ nell'es. citato})$$

Nel mescolamento la tendenza della soluzione più concentrata è quella di diluirsi e della soluzione più diluita è quella di concentrarsi. Nella pila a concentrazione ciò può avvenire solo se nella semipila più concentrata la specie in soluzione (es. Pb^{2+}) si riduce e nella semipila più diluita il partner ridotto (Pb) si ossida aumentando così la concentrazione della specie (Pb^{2+}) in quella soluzione.

Ciò avviene fino a quando la concentrazione del partner ossidato (es. Pb^{2+}) della coppia redox nelle due semipile è uguale.

