



POLITECNICO
MILANO 1863

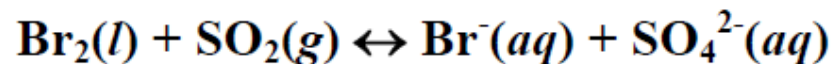
Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Esercitazione 9 – A.A. 2024/2025

✦ *Esercizio 1 – Redox in ambiente acido*

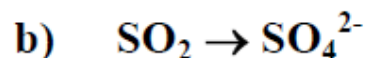
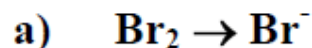
Bilanciare la seguente reazione redox che avviene in soluzione acida:



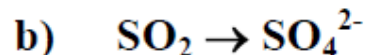
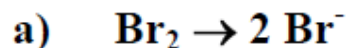
Soluzione

Nel bilanciamento di una reazione redox è bene seguire il seguente iter:

1) Scrivere le due mezze reazioni, quella di riduzione e quella di ossidazione, non bilanciate.

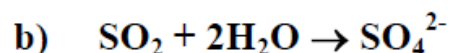
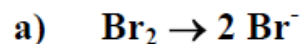


2) Effettuare il bilancio di massa per tutti gli atomi eccetto idrogeno e ossigeno.

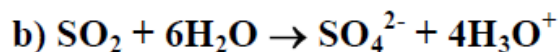
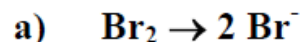


✦ *Esercizio 1 – Redox in ambiente acido*

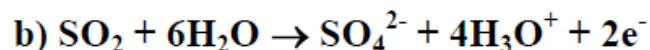
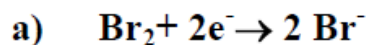
3) Bilanciare l'ossigeno aggiungendo H_2O .



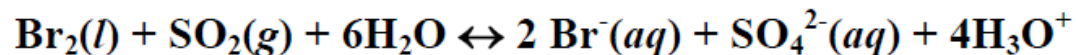
4) Bilanciare l'idrogeno aggiungendo H_3O^+ .



5) Bilanciare la carica con e^- .

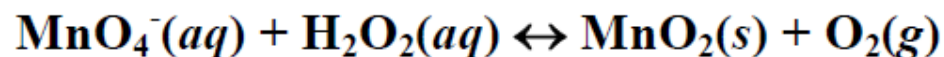


6) Moltiplicare le due semiequazioni per numeri che rendono uguali gli e^- ceduti e acquisiti e infine sommare le due equazioni.



✦ *Esercizio 2 – Redox in ambiente basico*

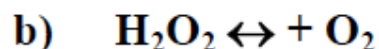
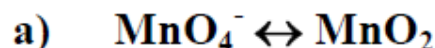
Bilanciare la seguente reazione redox in ambiente basico:



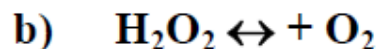
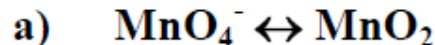
Soluzione

Nel bilanciamento di una reazione redox è bene seguire il seguente iter:

1) Scrivere le due mezze reazioni, quella di riduzione e quella di ossidazione, non bilanciate.

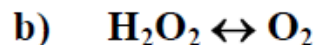
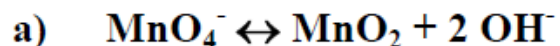


2) Effettuare il bilancio di massa per tutti gli atomi eccetto idrogeno e ossigeno.

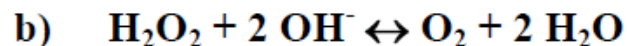
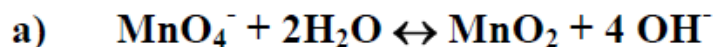


✦ *Esercizio 2 – Redox in ambiente basico*

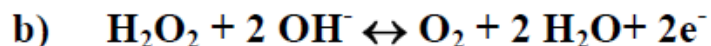
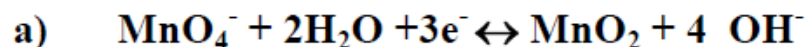
3) Bilanciare l'ossigeno OH^- .



4) Bilanciare l'idrogeno aggiungendo H_2O .



5) Bilanciare la carica con e^- .



Moltiplicare le due semiequazioni per numeri che rendono uguali gli e^- ceduti e acquisiti e infine sommare le due equazioni.



Semplificare OH^- e H_2O



✦ *Esercizio 3 – Redox in ambiente basico*

Completare e bilanciare la seguente reazione in ambiente basico:

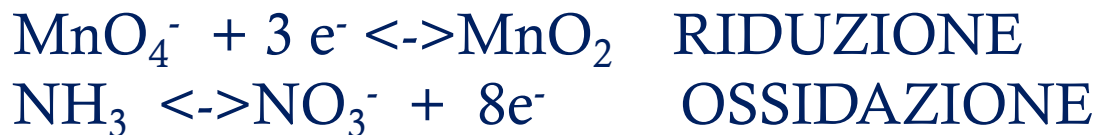


Calcolare la massa di ammoniaca che può essere ossidata da 4 moli di MnO_4^- .

SVOLGIMENTO

L'azoto presente nella molecola di ammoniaca ha numero di ossidazione - 3 e passa a numero di ossidazione + 5 perdendo 8 elettroni, **quindi si ossida**. Il manganese passa da + 7 a + 4 diminuendo il numero di ossidazione, quindi acquista 3 elettroni e **si riduce**.

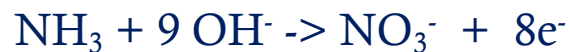
Le due semi reazioni sono:



Bilanciamo le cariche considerando il fatto che siamo in ambiente basico:



✦ *Esercizio 3 – Redox in ambiente basico*



Bilanciamo la massa aggiungendo acqua:



Sommiamo le due semireazioni dopo averle moltiplicate per un fattore che renda uguali il n° di elettroni scambiati



Dall'equazione bilanciata si osserva che 8 moli di permanganato possono ossidare 3 moli di ammoniaca. Perciò 4 moli di MnO_4^- ossideranno 1,5 moli di NH_3 .

La massa di ammoniaca è pertanto: $1,5 \text{ moli} \times 17 \text{ g/mol} = 25,5 \text{ g}$



✦ *Esercizio 4 – Redox e stechiometria*

Quale volume di soluzione di HNO_3 2 M è necessario per ossidare 100 g di zolfo (S_8) ad acido solforico? L'acido nitrico coinvolto nella reazione si riduce ad NO_2 .

SVOLGIMENTO

L'ossidazione dello zolfo è la seguente:

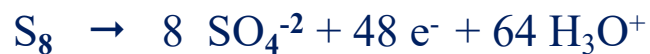


La riduzione dell'acido nitrico è la seguente:



La molecola di zolfo è ottoatomica. Il numero di ossidazione dello zolfo passa da 0 a +6, quindi si ossida. Ogni atomo di zolfo perde 6 elettroni ed ogni molecola perde 48 elettroni. L'acido nitrico, agendo da ossidante, acquista un elettrone per ogni molecola (il numero di ossidazione dell'azoto passa da +5 a +4).

Bilanciamo le cariche nelle due semireazioni, con ioni H_3O^+ , visto che siamo in ambiente acido:



Bilanciamo le masse con H_2O



✦ *Esercizio 4 – Redox e stechiometria*

Sommiamo le due semireazioni dopo averle moltiplicate per un fattore che renda uguali il n° di elettroni scambiati:



L'equazione bilanciata è:



Occorrono 48 moli di HNO_3 per ossidare 1 mole di zolfo S_8

100 grammi di zolfo corrispondono a $100 / 256 = 0,39$ moli

Moli $\text{HNO}_3 = 0,39 \text{ moli} \times 48 = 18,72$ moli. Le moli di acido nitrico che servono per ossidare tutto lo zolfo sono 18,72.

Poiché la soluzione di HNO_3 ha concentrazione 2M, ne deriva che il volume necessario è:

$$18,72 \text{ mol} / (2 \text{ mol/L}) = 9,36 \text{ L}$$

Per ossidare 100 g di zolfo sono necessari 9,36 litri di soluzione di acido nitrico 2 M.



✦ *Esercizio 5 – Potenziale di riduzione*

Quale tra i seguenti metalli scegliereste per realizzare un contenitore (il contenitore non deve ossidarsi) per una soluzione 1 M di HCl ed una 1 M di HNO₃?

Ag Zn Au

SVOLGIMENTO

Dobbiamo scegliere il metallo che non si sciogla e che quindi rimanga nella forma ridotta.

Consideriamo i potenziali di riduzione:



Gli elementi con potenziale di riduzione più basso rispetto all'idrogeno, in soluzione acida verranno ossidati e quindi si scioglieranno. **Perciò lo Zn non è adatto per contenere HCl, perché si ossida.** In presenza di HNO₃, bisogna considerare che anche **lo ione nitrato può ridursi**, e quindi agire da ossidante. Solo l'Au ha un potenziale di riduzione più alto del nitrato, perciò tra questi tre metalli **solo l'oro può essere utilizzato come contenitore per HNO₃.**

Per HCl è possibile scegliere Ag o Au, per HNO₃ è possibile scegliere solo Au

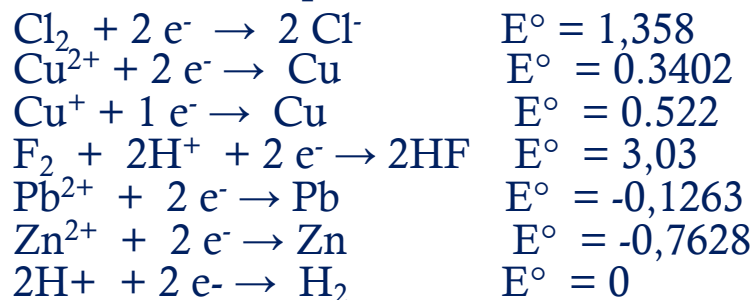


✦ *Esercizio 6 – Potenziale di riduzione*

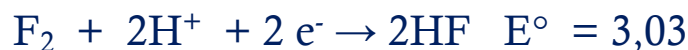
Elencare i seguenti agenti riducenti in ordine di forza crescente: Cl^- , Cu , H_2 , HF , Pb e Zn

SVOLGIMENTO

Consideriamo i potenziali di riduzione che si possono ricavare dalla tabella dei potenziali standard:



Maggiore è il potenziale di riduzione, maggiore è la tendenza della semireazione ad avvenire come riduzione, maggiore è il potere ossidante. La semireazione con potenziale più alto è:



Vuol dire che **F_2 è il miglior agente ossidante** e la reazione avviene nel senso della riduzione. La reazione inversa (ossidazione) ha la minore tendenza a compiersi, perciò **HF è il peggior agente riducente**. Ragionando in maniera analoga anche per le altre semireazioni possiamo ordinare gli elementi in base alla scala seguente:

Peggior riducente: HF , Cl^- , Cu , H_2 , Pb , Zn miglior riducente



✦ *Esercizio 7 – Potenziale di riduzione*

Prevedere, giustificando la risposta, quale delle seguenti reazioni avviene spontaneamente nel verso indicato quando si realizza in condizioni standard. [$E^\circ \text{Cr}_3^+/\text{Cr} = -0.74 \text{ V}$; $E^\circ \text{Fe}_3^+/\text{Fe}_2^+ = 0.771 \text{ V}$; $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0.536 \text{ V}$; $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.80 \text{ V}$; $E^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1.065 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.330 \text{ V}$]

- a) $\text{Cr} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_3^+ + 3/2 \text{H}_2$
- b) $\text{I}_2 + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{I}^- + 2 \text{Fe}^{3+}$
- c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Br}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3 \text{Br}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$

SVOLGIMENTO

- a) $E^\circ > 0$. La reazione procede nel verso indicato
- b) $E^\circ < 0$ La reazione non può avvenire così come è scritta, avverrà la reazione inversa
- c) $E^\circ > 0$. La reazione procede nel verso indicato



✦ *Esercizio 8 – Pila in condizioni standard*

Si consideri una pila costituita da un elettrodo di Ni immerso in una soluzione 1 M di ioni Ni^{2+} e un elettrodo di argento immerso in una soluzione 1M di ioni Ag^+ . Dopo averla schematizzata, stabilirne la polarità e calcolarne la f.e.m.

SVOLGIMENTO

E' una pila in condizioni standard, poiché le concentrazioni degli ioni in soluzione sono 1M.

I potenziali standard di riduzione sono:

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V} \quad \text{e} \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}.$$

Perciò Ag fa da polo + (catodo – elettrodo dove avviene la riduzione) e Ni da polo – (anodo – elettrodo dove avviene l'ossidazione),



$$\text{f.e.m.} = E_c^\circ - E_a^\circ = 1,03 \text{ V}$$

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'elettro-neutralità delle soluzioni.



✦ *Esercizio 9 – Pila in condizioni non-standard*

Si calcoli il potenziale di una cella galvanica costituita da un elettrodo di Zn immerso in una soluzione di Zn^{2+} 1,50 M e da un elettrodo di Fe immerso in una soluzione contenente ioni Fe^{2+} 0,10 M alla temperatura di 25°C.

SVOLGIMENTO

Prima di tutto bisogna individuare l'anodo e il catodo e scrivere l'equazione bilanciata.

Dalla tabella dei potenziali standard di riduzione si ricavano i potenziali di riduzione per i due elettrodi:

Coppia Zn^{2+}/Zn :



Coppia Fe^{2+}/Fe :



Poiché $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} > E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ il ferro si riduce e quindi funziona da catodo, mentre lo zinco si ossida e quindi funziona da anodo.



Il diagramma di cella sarà:



Il potenziale di questa cella si calcola applicando l'equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/nF) \ln Q$$



✦ *Esercizio 9 – Pila in condizioni non-standard*

Considerato che:

$$R = 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$\ln(Q) = 2.303 \log_{10}(Q)$$

si ha:

$$(RT/F) \ln Q = 0.0592 \log Q$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{catodo}) - E^\circ(\text{anodo}) = -0.44 \text{ V} + 0.76 \text{ V} = 0.32 \text{ V}$$

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1.50 \text{ M} / 0.10 \text{ M} = 15.0$$

$$n = 2$$

$$\Delta E = 0.32 \text{ V} - (0.0592 \text{ V} / 2) \log 15.0 = 0.29 \text{ V}$$



✦ *Esercizio 10 – Pila in condizioni non-standard*

Una pila è costituita da un semielemento standard a idrogeno che forma il polo (+) e da un semielemento costituito da una laminetta 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:



quindi il suo potenziale è:

$$E = 0,87 \text{ V} = - (E^{\circ} + (0,059/2) \log [\text{Zn}^{2+}])$$

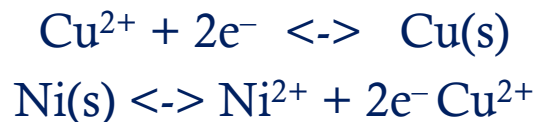
da cui, essendo $E^{\circ} = - 0,76 \text{ V}$ si ha $[\text{Zn}^{2+}] = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



✦ *Esercizio 11 – Pila in condizioni non-standard*

Si consideri la seguente pila: $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}(\text{aq } 0,5\text{M}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{M}) | \text{Cu(s)}$ a 25 °C. Scrivere la reazione completa e calcolare la f.e.m. Se i due elettrodi hanno entrambi una massa di 30 g, determinare le masse degli elettrodi dopo 36h di funzionamento della pila che ha erogato una corrente di 0,1A. **SVOLGIMENTO**

Le due semireazioni sono:



Per la coppia Cu^{2+}/Cu si hanno condizioni standard, quindi $E = E^{\circ} = 0,31\text{V}$

Per la coppia Ni^{2+}/Ni si ha $E^{\circ} \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,23\text{V}$, ma non siamo in condizioni standard quindi

$$E = E^{\circ} - 0,059/n \log[\text{Red}]^n/[\text{Ox}]^m$$

$$E^{\circ} \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,23\text{V}$$

$$E = -0,23 - 0,059/2 \log 1/0,5 = 0,041$$

Avremo quindi Cu^{2+}/Cu catodo e Ni^{2+}/Ni anodo

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,341\text{ V} - 0,041\text{ V} = 0,3\text{V}$$



✦ *Esercizio 12 – Pila in condizioni non-standard*

$$Q = nF = I \cdot t$$

Q = carica

n = elettroni scambiati

F = costante di Faraday = 96485 C/mol

I = corrente

T = tempo (secondi)

Ricordiamo che 1F = 96500 C

$$Q = I \cdot T = 0,1 \text{ A} \cdot 129000 \text{ s} = 1,29 \cdot 10^4 \text{ C} = 0,134 \text{ F}$$

$$Q = nF \quad n = Q / F = 1,29 \cdot 10^4 \text{ C} / 96485 \text{ C/mol} = 0,133 \text{ mol}$$

$$\text{MM Ni} = 58,9 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM Cu} = 63,55 \text{ g/mol}$$

$$n = g/\text{MM}$$

$$g \text{ Ni} = n \cdot \text{MM} = 0,133 \text{ mol/2} \cdot 58,9 \text{ g/mol} = 3,91 \text{ g}$$

$$g \text{ Cu} = n \cdot \text{MM} = 0,133 \text{ mol/2} \cdot 63,55 \text{ g/mol} = 4,23 \text{ g}$$

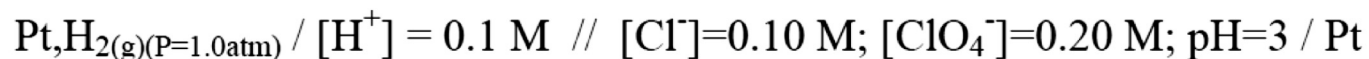
$$\text{Massa Ni residua} = 30 \text{ g} - 3,91 \text{ g} = 26,09 \text{ g}$$

$$\text{Massa Cu residua} = 30 \text{ g} + 4,23 \text{ g} = 34,23 \text{ g}$$



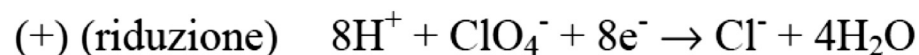
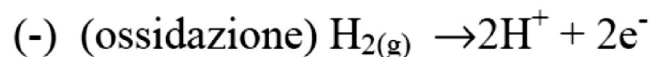
✦ Esercizio 13 – Pila in condizioni non-standard

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



sapendo che $E^\circ_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-} = 1.35 \text{ V}$.

Le reazioni che avvengono spontaneamente agli elettrodi sono:



$$\Delta E = E_c - E_a = 1.35 - \frac{0.059}{8} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]_c^8} + \frac{0.059}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]_a^2}$$

$$\Delta E = 1.35 - \frac{0.059}{8} \log \frac{0.10}{(0.20) \cdot (0.001)^8} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1.0}{(0.1)^2} = 1.22 \text{ V}$$

