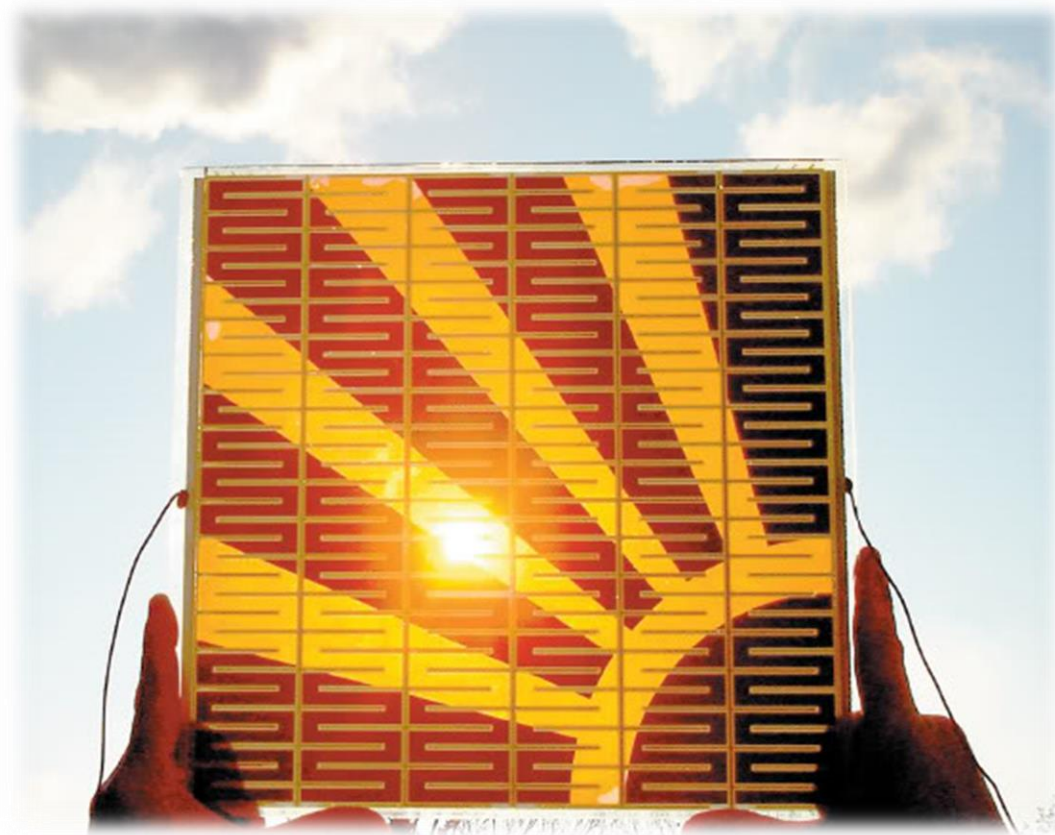




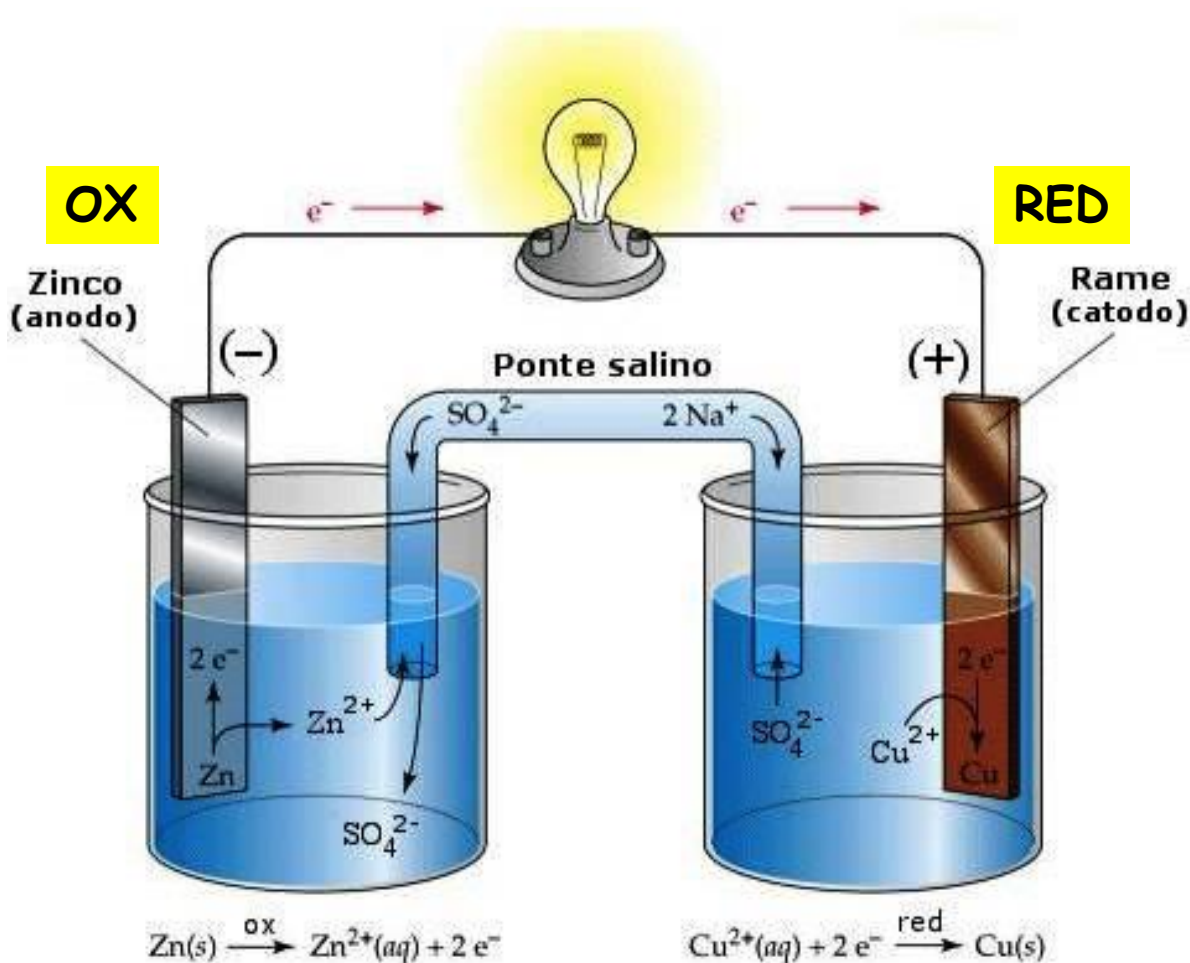
## 10. ELETTROCHIMICA



**ELETTROCHIMICA:** È LO STUDIO DELLE REAZIONI CHIMICHE CHE PRODUCONO EFFETTI ELETTRICI E DEI FENOMENI CHIMICI CHE SONO CAUSATI DALL'AZIONE DI FORZE ELETTROMOTRICI

**PILA** (CELLA VOLTAICA, CELLA GALVANICA): DISPOSITIVO CHE SFRUTTA UNA REAZIONE REDOX PER GENERARE UNA CORRENTE ELETTRICA (E QUINDI PRODURRE ELETTRICITÀ). GLI ELETTRONI DELL'AGENTE RIDUCENTE VENGONO TRASFERITI, ATTRAVERSO UN CIRCUITO ELETTRICO, ALL'AGENTE OSSIDANTE

**CELLA ELETTROLITICA:** FA AVVENIRE L'ELETTROLISI, OVVERO IL PROCESSO OPPOSTO A QUELLO CHE AVVIENE IN UNA PILA. SI UTILIZZA ENERGIA ELETTRICA PER FAR AVVENIRE UNA REAZIONE REDOX NON SPONTANEA



**FORZA ELETTRICITRICE**  
(fem): DIFFERENZA DI  
POTENZIALE TRA I DUE  
ELETTRODI. CAUSA IL  
MOVIMENTO DEGLI  
ELETTRONI DALL'ANODO  
AL CATODO

PER POTER CONFRONTARE  
LE fem DI DIVERSE CELLE  
IN MANIERA UNIVOCA, È  
NECESSARIO RIFERIRSI A  
DELLE CONDIZIONI  
STANDARD:  $T = 298 \text{ K}$ ,  
CONCENTRAZIONI =  $1 \text{ M}$   
(O  $1 \text{ bar}$ ). OGNI  
SEMIREAZIONE HA UN  
**POTENZIALE REDOX**  
**STANDARD DI RIDUZIONE**  
( $E^\circ$ ).

IN CONDIZIONI STANDARD:  $\Delta E = E^\circ_{\text{CATODO}} - E^\circ_{\text{ANODO}}$



Potenziali di riduzione standard  $E_0$ (Volt), misurati a 25°C ed 1 atm

<b>Semireazione</b>	<b><math>E_0</math></b>	<b>Semireazione</b>	<b><math>E_0</math></b>
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(s)}$	-3,040	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb(s)}$	-2,98	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K(s)}$	-2,931	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs(s)}$	-2,92	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba(s)}$	-2,912	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0,337
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca(s)}$	-2,868	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,41
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$	-2,71	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg(s)}$	-2,372	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be(s)}$	-1,847	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al(s)}$	-1,662	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+0,800
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti(s)}$	-1,63	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg(s)}$	+0,851
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn(s)}$	-1,185	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0,763	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(s)}$	-0,74	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$	-0,447	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt(s)}$	+1,118
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$	-0,403	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,37	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(s)}$	+1,498
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co(s)}$	-0,28	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$	-0,257	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$	-0,137	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)}$	-0,126		



**ES 10.1a]** Calcolare la fem di una cella in cui una semicella sia costituita da Zn in  $\text{ZnSO}_4$  1.00 M e una da Ag in  $\text{AgNO}_3$  1.00 M a 25 °C.

**LA COPPIA A POTENZIALE MAGGIORE OSSIDA QUELLA A POTENZIALE MINORE**

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{CATODO}} - E^{\circ}_{\text{ANODO}}$$

**ES 10.1b]** Scrivere la reazione complessiva e indicare la notazione convenzionale.

QUANDO LE CELLE ELETTROCHIMICHE NON CONTENGONO SPECIE IN CONDIZIONI STANDARD, LA RELAZIONE QUANTITATIVA TRA LE CONCENTRAZIONI E LE PRESSIONI PARZIALI DELLE SPECIE INTERESSATE È NOTA COME **EQUAZIONE DI NERNST**



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

LA CONCENTRAZIONE DI UNA SPECIE PURA VALE 1

SE SI CONSIDERA SOLO UNA SEMIREAZIONE:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[\text{specie ridotta}]}{[\text{specie ossidata}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$





**ES 10.2]** Calcolare il potenziale di:

- **semicella A:** una sbarretta di Al immersa in una soluzione di  $\text{Al}^{3+}$  1.90 M. Per la reazione  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$ , vale  $E^\circ = - 1.66 \text{ V}$
- **semicella B:** una sbarretta di Ag immersa in una soluzione di  $\text{Ag}^+$  0.600 M. Per la reazione  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  vale  $E^\circ = + 0.800 \text{ V}$

Calcolare la fem della cella ottenuta unendo le due semicelle.

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[\text{specie ridotta}]}{[\text{specie ossidata}]}$$



**ES 10.3]** La fem di una pila  $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$  vale 1.10 V. Calcolare la concentrazione molare degli ioni  $\text{Ni}^{2+}$  se quella degli ioni  $\text{Ag}^+$  vale 1.40 M.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$





**ES 10.4]** Un elettrodo a idrogeno è immerso in una soluzione acquosa acida a 25.0 °C, e si legge un potenziale di -291 mV. Calcolare il pH della soluzione.

È UN PROCESSO CHE CONSISTE NELLO SVOLGIMENTO DI TRASFORMAZIONI CHIMICHE GRAZIE ALL'APPORTO DI ENERGIA ELETTRICA; SI HA QUINDI LA CONVERSIONE DELL'ENERGIA ELETTRICA IN ENERGIA CHIMICA

**PRIMA LEGGE DI FARADAY:** LA QUANTITÀ DI ELEMENTI PRODOTTI DA UN PROCESSO DI ELETTROLISI È DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA QUANTITÀ DI CORRENTE CHE HA ATTRAVERSATO LA CELLA ELETTROLITICA

**SECONDA LEGGE DI FARADAY:** A PARITÀ DI QUANTITÀ DI CORRENTE, LE QUANTITÀ DEI DIVERSI ELEMENTI OTTENUTI È PROPORZIONALE AI PESI EQUIVALENTI DELLE SPECIE CHIMICHE

$$q(C) = \Delta t(s) \cdot I(A)$$

$$q(F) = \frac{q(C)}{96500(C \cdot F^{-1})}$$



**ES 10.5]** Calcolare la massa di K liberata al catodo di una cella elettrolitica contenente KCl fuso, quando nel circuito esterno fluisce una corrente di 1.00 A per 3.00 h. Calcolare il volume di cloro che si libera all'anodo, a 25.0 °C e 1.50 atm.

$$q(C) = \Delta t(s) \cdot I(A)$$

$$q(F) = \frac{q(C)}{96500(C \cdot F^{-1})}$$



**ES 10.6]** Con una corrente costante di 26.8 A, si effettua l'elettrolisi di 45.0 g di  $\text{H}_2\text{O}$ . Calcolare il volume di  $\text{O}_2$  che si libera ad 1.00 atm e 24.5 °C e la durata dell'elettrolisi.



**ES 10.7]** Calcolare quanto tempo è necessario per separare elettroliticamente il rame contenuto in 500 mL di una soluzione 0.10 M di  $\text{CuCl}_2$ , con una corrente di 2.0 A.



**ES 10.8]** Una soluzione acquosa di un sale di manganese viene elettrolizzata per 30 min con una corrente continua di 15 A. Se al catodo si depositano 7.68 g di metallo, qual è lo stato di ossidazione del Mn nel sale di partenza?



**ES 10.9]** Per ossidazione anodica di una soluzione alcalina di KCl si ottengono 21.3 g di  $\text{KClO}_3$ . Dopo aver scritto la reazione che avviene all'elettrodo, calcolare per quante ore è stato necessario far passare una corrente di 10.0 A nella cella elettrolitica sapendo che il processo ha una resa del 71.0%.



NELL'EFFETTUARE L'ELETTROLISI DI UNA SOLUZIONE, PUÒ VERIFICARSI CHE PIÙ SPECIE CHIMICHE COMPETANO PER LO STESSO ELETTRODO NELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE O DI RIDUZIONE

SPERIMENTALMENTE, SI OSSERVA CHE, A PARITÀ DI CONCENTRAZIONE, **AL CATODO SI RIDUCONO LE SPECIE CHE HANNO IL MAGGIOR POTENZIALE DI RIDUZIONE STANDARD ( $E^\circ$ ), MENTRE ALL'ANODO SI OSSIDANO QUELLE SPECIE CHIMICHE CHE HANNO IL MINOR POTENZIALE DI RIDUZIONE STANDARD.**

NEL CASO DI CONCENTRAZIONI DIVERSE DA 1.0 M, OCCORRE USARE L'EQUAZIONE DI NERNST PER CALCOLARE IL POTENZIALE DELLA COPPIA REDOX



**ES 10.10]** Prevedere quale specie si ossida e quale si riduce in una soluzione acquosa 0.90 M di  $\text{CrCl}_3$ .



# ESERCIZI/11



**ES 10.11]** Calcolare la molarità di  $\text{Fe}^{2+}$  in una semicella  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$  quando  $E = -0.48$  V.

$$1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

**ES 10.12]** Calcolare il potenziale misurabile quando una lamina di Zn viene immersa, a  $25.0^\circ\text{C}$ , in una soluzione acquosa di tetraossosolfato (VI) di zinco, ottenuta sciogliendo 32.3 g di sale in 4.00 L di acqua.

$$1.08 \text{ V}$$

**ES 10.13]** Si considerino due semicelle galvaniche  $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+} 9.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  e  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+} 1.0 \text{ M}$ . Calcolare la fem quando le celle sono collegate.

$$0.71 \text{ V}$$

**ES 10.14]** Calcolare il volume di  $\text{F}_2$ , a NTP, che si ottiene con 6.40 Faraday, a partire da  $\text{F}^-$ .

$$1.12 \text{ L}$$



## ESERCIZI/ 13

**ES 10.15]** Calcolare la quantità di carica (in C) necessaria per produrre 10.0 Kg di  $\text{KClO}_4$ , tramite l'ossidazione di una soluzione di KCl.

5.57 · 10<sup>7</sup> C

**ES 10.16]** Calcolare il volume di  $\text{Cl}_2$ , a NTP, che viene prodotto insieme a 10.0 g di Ag, mediante l'elettrolisi di una soluzione di AgCl.

1.04 L

**ES 10.17]** Individuare il metallo, di cui se ne ottengono 3.36 g per riduzione elettrolitica del suo catione trivalente, con una corrente di 3.00 A per 200 min.

IV

**ES 10.18]** Calcolare la massa di Zn liberata al catodo di una cella elettrolitica contenente  $\text{ZnCl}_2$  fuso, quando nel circuito esterno fluisce una corrente di 0.620 A per 2 h e 45 min.

2.80 g

**ES 10.19]** Calcolare il tempo necessario per ridurre la concentrazione degli  $\text{Ag}^+$  a 0.500 M, partendo da 500 mL di una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  5.00 M, con una corrente di 10.0 A.

2.17 · 10<sup>4</sup> s

**ES 10.20]** La cromatura è un rivestimento di cromo su un manufatto ferro, acciaio o plastica. Il processo è condotto mediante elettrolisi su oggetti sospesi in una soluzione di dicromato, secondo la seguente reazione:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ . Quante ore occorrono per depositare uno strato di cromo ( $\rho = 7.19 \text{ g cm}^{-3}$ ) spesso  $1.00 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$  sul paraurti di un'automobile con una superficie di  $0.25 \text{ m}^2$  in una cella elettrolitica in cui passa una corrente di  $25.0 \text{ A}$ ?

477

**ES 10.21]** La concentrazione di acido solforico in una batteria di un'automobile in un dato periodo di tempo è diminuita dal  $38.0 \text{ wt}\%$  ( $\rho = 1.29 \text{ g mL}^{-1}$ ) al  $26.0 \text{ wt}\%$  ( $\rho = 1.19 \text{ g mL}^{-1}$ ). Assumendo che il volume resti costante a  $724 \text{ mL}$ , calcolare: 1) La carica totale (in C) fornita dalla batteria; 2) Quante ore sono necessarie per riportare la batteria alla concentrazione iniziale di acido solforico, utilizzando una corrente di  $22.4 \text{ A}$ . Si ricordi che la reazione di scarica di una batteria al piombo è:  $\text{Pb}_{(\text{s})} + \text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{PbSO}_{4(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

1.29 g mL<sup>-1</sup>; 1.60 h



## ES 10.19] Rispondere ai seguenti quesiti:

13- Un sistema costituito da una semi-cella con un elettrodo di Fe immerso in una soluzione di ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e da una semi-cella con un elettrodo di Sn immerso in una soluzione di ioni  $\text{Sn}^{2+}$  può funzionare da pila?

- 1) Sì, il polo negativo sarà lo stagno e quello positivo il ferro
- 2) Non si può dire
- 3) Sì solo se viene ricaricato
- 4) Sì, il polo negativo sarà il ferro e quello positivo lo stagno
- 5) No

Risp:

14- In quali delle seguenti coppie entrambi i metalli reagiscono spontaneamente con  $\text{HCl}$  (aq)?

- 1) Zn, Ag
- 2) Ag, Sn
- 3) Hg, Cu
- 4) Zn, Sn
- 5) Cu, Sn

Risp:

20- Calcolare la f.e.m. (in millivolt) della seguente pila a concentrazione ( $t = 25^\circ\text{C}$ ):



Risp:

20- Una soluzione acquosa di  $\text{NaOH}$  viene sottoposta ad elettrolisi per 2 ore con corrente di 62,2 A.

Si svolgono ossigeno e idrogeno agli elettrodi. Quale sarà il volume complessivo (in litri) di questi due gas a  $0^\circ\text{C}$  e 760 mmHg (arrotondare ad un intero).

Risp:

4; 59.2 mV; 4; 78 L