

ESERCIZI – ELETTROGRAVIMETRIA E COULOMOBOMETRIA

A SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Definire il **catodo** e l'**anodo** dal punto di vista delle reazioni che prevalgono su ciascuno di essi.

.....
.....
.....

2. Come si chiama l'elettrodo negativo in una cella galvanica? E in una cella elettrolitica?

.....
.....
.....

3. Definire la **forza contro elettromotrice**.

.....
.....
.....

4. Ordinare in una scala di «nobiltà» crescente i seguenti metalli: Ag, Fe, Cu, Zn, Pt, Al e Pb facendo riferimento ai potenziali di riduzione delle relative coppie redox, inserendovi anche la coppia O_2/H_2O in ambiente acido, neutro e basico.

.....
.....
.....

5. Per quale motivo esistono giacimenti di rame nativo, ma non di zinco nativo? Quali altri metalli potrebbero esistere allo stato nativo, e in quali condizioni?

.....
.....
.....

6. Un rivestimento di zinco (che all'aria si ricopre spontaneamente di uno strato protettivo e per questo resiste molto bene agli agenti atmosferici) protegge il ferro sottostante dalla corrosione anche se è leggermente danneggiato (ossia anche se una piccola porzione di ferro risulta esposta all'aria). Ciò non accade per altri metalli come il nichel o il rame, che proteggono solo finché rimangono intatti. Spiegare perché.

.....
.....
.....

7. Tutti i tentativi di depositare alluminio metallico da soluzioni acquose sono praticamente falliti. Perché?

.....
.....
.....



8. Nell'industria galvanica diversi metalli vengono depositati su materiali di ogni genere, a scopo sia protettivo sia decorativo. Fra le variabili di cui si deve tenere conto per stabilire le condizioni operative ottimali vi è anche la **densità di corrente**. Perché? Esistono riflessi economici?

.....
.....
.....

9. Quale ruolo (positivo) può giocare la sovratensione quando si debba depositare una determinata specie, in presenza di altre, sopra un elettrodo?

.....
.....
.....

10. Perché la sovratensione può comportare un aggravio dei costi nel caso di processi galvanici?

.....
.....
.....

11. In quali modi si possono differenziare i potenziali di deposizione di due metalli per poterli separare bene per via elettrolitica?

.....
.....
.....

12. Lo zinco può essere ridotto elettroliticamente in ambiente acido sopra un catodo di mercurio, ma non di platino (su cui invece si deposita a pH alcalino). Spiegare perché.

.....
.....
.....

13. Prevedere quali specie si scaricano per prime durante l'elettrolisi con elettrodi inerti di soluzioni acquose non degasate di:

- a) NaCl (pH 4)
- b) KI (pH 7)
- c) FeSO₄ (pH 1)

Tutte le specie sono ad attività unitaria.

.....
.....
.....

14. Prevedere le reazioni che si possono verificare in un edificio di cemento armato logorato dal tempo i cui canali di scolo sono in lamiera zincata e/o in rame.

.....
.....
.....

15. L'elettrogravimetria è una delle tecniche analitiche più precise e accurate di cui si dispone. Perché? Qual è, invece, il suo più grande difetto?

.....
.....
.....

16. L'elettrolisi può essere sfruttata per determinare la carica elettrica di uno ione metallico (di cui sia nota la massa molare). Spiegare in quali condizioni deve essere condotta la deposizione, tenendo presente la legge di Faraday.

.....
.....
.....

17. Illustrare il sostanziale vantaggio della coulombometria rispetto all'elettrogravimetria.

.....
.....
.....

18. Fra le più classiche leghe di acciaio inox, particolarmente pregiato per la sua resistenza alla corrosione, vi è l'acciaio inox austenitico 18/8 o 18/10 (AISI 304), così denominato per la percentuale media di Cr e Ni presente. Che funzione hanno questi due metalli? Perché quando togliete dall'armadietto una pentola da cucina di questo tipo, praticamente non toccate il ferro, che è invece il maggior componente della lega? E cosa fareste per essere certi di toccarlo effettivamente?

.....
.....
.....

19. Perché in una soluzione in cui si effettua l'elettrodeposizione di rame devono essere assenti tutti i metalli più nobili del rame stesso?

.....
.....
.....

20. Effettuare una ricerca sul concetto di *decapaggio* e sull'uso dei *decapanti* in ambito galvanico, ossia nella tecnologia *galvanotecnica*. Per quale motivo il decapaggio dell'alluminio è un'operazione delicata?

.....
.....
.....

B PROBLEMI NUMERICI

Assumere, salvo diversa indicazione, $T = 298 \text{ K}$.

1. Determinare la variazione della forza contro elettromotrice generata da una semicella contenente la coppia Ag/Ag^+ ($E^0 = 0,8 \text{ V}$) se la concentrazione passa da un valore iniziale di 10^{-2} M a un valore di 10^{-5} M , quando la deposizione elettrochimica è praticamente completa.

.....
.....

2. Calcolare la sovratensione di concentrazione che si genera all'interfaccia di un elettrodo di rame immerso in una soluzione di $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$ se la concentrazione dello ione sulla superficie del metallo è 10^{-4} M .

.....
.....

3. Sulla base della Prima legge di Faraday, per la quale $m = \varepsilon q$, sapendo che $q = it$ possiamo scrivere $m = \varepsilon it$ dove la corrente i è espressa in Ampère e il tempo t in secondi. Tenendo conto del concetto di equivalente elettrochimico, calcolare la massa teorica di sodio che si deposita in una cella elettrolitica di NaBr fuso in cui passa una corrente di 5 A per 30 min (1800 s).

.....
.....

4. Tenendo conto di quanto detto nell'esercizio precedente, calcolare la massa teorica di nichel depositato in 20 minuti da un bagno di nichelatura con una corrente di 25 A.

.....
.....

5. Sulla base di quanto detto nell'esercizio 3, si deduce la possibilità di prevedere i tempi di deposizione di determinate specie agli elettrodi. Calcolare quindi il tempo necessario per depositare 5 g di Ag con un rendimento del 25% e una corrente di 80 A (N.B. Inserire nella formula la corrente "efficace" cioè il 25% di 80).

.....
.....

6. Una soluzione di Fe^{2+} è stata sottoposta a determinazione coulombometrica a corrente costante di 6,5 A per 3,5 min; come agente mediatore è stato usato lo ione Ce^{3+} , che genera elettroliticamente Ce^{4+} , il quale ossida immediatamente lo ione Fe^{2+} a Fe^{3+} , assicurando la resa al 100% del processo. Calcolare:

a) i coulomb richiesti per il processo

b) il ferro (in g) contenuto nella soluzione, ricordando che $m = \varepsilon it$ e che $\varepsilon = \text{MM}/nF$

.....
.....

7. Calcolare la concentrazione (in g/L) di una soluzione di acido solforico, sapendo che la titolazione coulombometrica (alla fenolftaleina) di 100 mL ha richiesto 2 min 40 s con una corrente costante di 5,2 mA.

[Gli ioni OH^- necessari per la titolazione dell'acido sono generati dalla reazione:



.....
.....

