

Soluzioni

CAPITOLO 23

VERIFICA LE TUE CONOSCENZE

LA PILA O CELLA GALVANICA

- 1** Una cella galvanica trasforma energia chimica in energia elettrica, utilizzando una redox spontanea. Una cella galvanica è formata da due semicelle; una è costituita dai componenti della semireazione di ossidazione, ossia una lamina metallica (elettrodo) che rilascia elettroni e una soluzione di un sale solubile contenente ioni dello stesso metallo. L'altra semicella è costituita dai componenti della semireazione di riduzione, ossia un elettrodo su cui affluiscono gli elettroni ceduti dall'altra semicella e una soluzione di un sale solubile contenente ioni dello stesso metallo.
- 2** Il ponte salino consente il passaggio di ioni fra le soluzioni delle due semicelle, garantendone l'elettroneutralità; solitamente contiene la soluzione satura di un sale.
- 3** Semireazione di ossidazione:
$$\text{Al}_{(s)} \longrightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3 e^{-}$$

semireazione di riduzione:
$$\text{Sn}_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Sn}_{(s)}$$

Anodo: Al^{3+}/Al ; catodo: Sn^{2+}/Sn .
- 4** f.e.m. = $E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$
f.e.m. = $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$
- 5** Una pila è un sistema in cui avviene:
(A) una reazione di ossido-riduzione spontanea.
- 6** La forza elettromotrice della pila non dipende da:
(D) Volume di idrogeno $\text{H}_{2(g)}$.

IL POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE

- 7** L'elettrodo standard a idrogeno è costituito da un filo di platino, collegato a una lamina di platino immersa in una soluzione 1 M di HCl dissociato in ioni H^{+} e ioni Cl^{-} . La soluzione è a 20 °C, il filo di platino è in un tubo di vetro nel quale si immette $\text{H}_{2(g)}$ alla pressione di 1 bar.
- 8**
$$\text{Fe}_{(s)} + 2 \text{H}_{(aq)}^{+} \longrightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2}$$

La tendenza a ridursi di H^{+} è maggiore rispetto a Fe, quindi la reazione avviene.

- 9** Perché la tendenza a ridursi di Sn^{2+} è minore di quella di Ag, quindi la reazione



non può avvenire; non è spontanea:

$$E^{\circ} \text{Ag}/\text{Ag}^{+} > E^{\circ} \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$$

La reazione avviene spontaneamente nel senso opposto a quello indicato.

- 10** Potenziale standard dell'argento:
 $E^{\circ} \text{Ag}^{+}/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$.
- 11** La reazione:
(B) è spontanea nel senso opposto alla freccia.
- 12** Soluzione di HF in un contenitore di rame:
(C) La soluzione rimane inalterata.
- 13** Rappresenta il diagramma di cella per le seguenti coppie di semielementi:
- $\text{Ni}_{(s)}/\text{Ni}_{(aq)}^{2+}/\text{Cu}_{(aq)}^{+}/\text{Cu}_{(s)}$
 - $\text{Mg}_{(s)}/\text{Mg}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$
 - $\text{I}_{(aq)}^{-}/\text{I}_{2(s)}/\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}_{(aq)}^{-}/\text{Pt}_{(s)}$
- 14** Calcola la f.e.m.° delle pile rappresentate dai seguenti diagrammi di cella:
- f.e.m.° = 0,94 V
 - f.e.m.° = 0,92 V
 - f.e.m.° = 2,89 V
 - f.e.m.° = 1,56 V

L'EQUAZIONE DI NERNST

- 15** Nell'equazione di Nernst i valori delle concentrazioni di un solido o di un liquido non sono presenti perché le concentrazioni molari di un solido o di un liquido sono costanti.

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{ox}_2]^a}{[\text{ox}_1]^b}$$

E_{cella}° = valore della f.e.m. della cella nelle condizioni standard;

$[\text{ox}_2]^a$ = concentrazione molare della forma ossidata del catodo (quindi in soluzione *aq*) elevata al proprio coefficiente stechiometrico;

$[\text{ox}_1]^b$ = concentrazione molare della forma ossidata dell'anodo (in soluzione *aq*) elevata al proprio coefficiente stechiometrico;

R = costante universale dei gas
(8,31 J · K⁻¹ · mol⁻¹);

T = temperatura assoluta espressa in kelvin (K);

n = numero di e⁻ coinvolti nella reazione;

F = costante di Faraday (96 485 C/mol);

E_{cella} viene espressa in volt (V).

17

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln[\text{Ar}^{3+}]$$



LA CELLA ELETTROLITICA

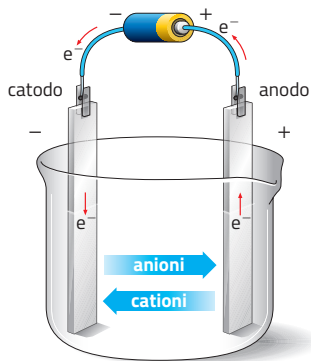
18 Nel circuito esterno di una cella elettrolitica, costituito da un conduttore metallico, la carica elettrica viene trasportata dagli elettroni che vanno dall'anodo al catodo. Nel circuito interno, cioè nella cella elettrolitica, la carica elettrica è trasportata dagli ioni che passano dal catodo all'anodo.

19 Sia nella cella galvanica sia in quella elettrolitica l'ossidazione avviene all'anodo e la riduzione al catodo. I cationi migrano al catodo e gli anioni migrano all'anodo.

Nella cella galvanica l'anodo è il polo negativo e il catodo è il polo positivo. Nella cella elettrolitica l'anodo è il polo positivo e il catodo è il polo negativo.

Nella cella galvanica la reazione di ossido-riduzione è spontanea, mentre nella cella elettrolitica non è spontanea. La cella galvanica trasforma l'energia chimica in elettrica, quella elettrolitica trasforma l'energia elettrica in chimica.

20



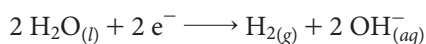
21 Affermazione *errata*. In una cella elettrolitica:

Ⓐ gli anioni migrano al catodo.

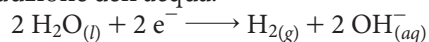
I PRODOTTI DELL'ELETTROLISI IN SOLUZIONE ACQUOSA

22 La soluzione diventa acida in quanto lo ione OH^{-} si ossida a O_2 e H^{+} .

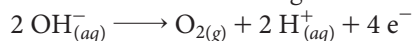
23 Quando in soluzione sono presenti cationi dei metalli alcalini (Li^{+}) si verifica al catodo la riduzione di molecole di acqua a molecole di idrogeno e ioni idrossido.



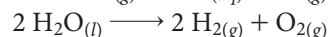
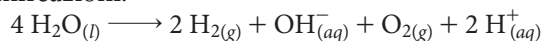
24 L'elettrolisi dell'acqua può essere realizzata con soluzioni diluite di basi forti, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Al catodo si ha la riduzione dell'acqua:



All'anodo si ha l'ossidazione degli OH^{-} :

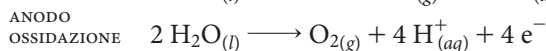
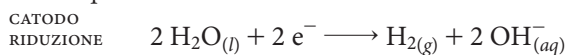


Unendo e bilanciando gli e^{-} scambiati fra le due semireazioni:



I volumi di H_2 che si sviluppano sono il doppio di quelli di O_2 .

25 Semireazioni di riduzione e di ossidazione dell'acqua in una cella elettrolitica:



26 L'ossidazione si verifica elettrolizzando una soluzione di: Ⓑ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$.

27 La riduzione si verifica elettrolizzando una soluzione di: Ⓐ $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$.

LE LEGGI DELL'ELETTROLISI

28 Coulomb attraverso una cella elettrolitica:

- a. 2400 C;
- b. 12 000 C;
- c. 32 400 C.

29 Moli di elettroni necessarie:

- a. 2,0 mol;
- b. 1,5 mol;
- c. 6,0 mol.

30 Moli di elettroni per ossidare 0,7 moli di ioni Cl^{-} :

Ⓑ 1,4

31 Numero di ioni che possono essere ridotti:

- a. $3,0 \cdot 10^{22}$ ioni Ca^{2+} ;
- b. $6,0 \cdot 10^{22}$ ioni Cu^{+} ;
- c. $2,0 \cdot 10^{22}$ ioni Al^{3+} .

32 Coulomb per ridurre 0,2 moli di ioni Mn^{3+} :

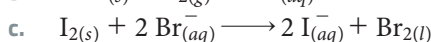
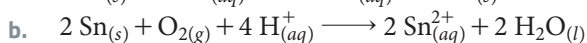
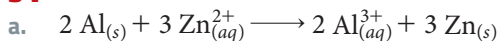
Ⓒ 57 900.

33 Numero di faraday che passa nella cella elettrolitica:

Ⓐ 1,17.

VERIFICA LE TUE ABILITÀ

34



35 Diagrammi di cella per le seguenti pile:

- $\text{Pb}_{(s)}/\text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{H}_{(aq)}^{+}/\text{H}_{2(g)}/\text{Pt}_{(s)}$
- $\text{Al}_{(s)}/\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{Ni}_{(aq)}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$
- $\text{Li}_{(s)}/\text{Li}_{(aq)}^{+}/\text{Pd}_{(aq)}^{2+}/\text{Pd}_{(s)}$

36 Affermazione *errata*: **(B)** I cationi migrano dal platino verso il rame nella soluzione.

37 *f.e.m.*° delle pile:

- 1,52 V;
- 0,46 V;
- 1,50 V.

38

- $\text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}_{(s)}$ (ossidante)
 $\text{Fe}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\Delta E^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{rid}}^{\circ} = -166 - (-0,44) = -1,22 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} < 0$, la reazione non è spontanea e non avviene nel verso indicato, ma può avvenire solo da destra a sinistra.
- $\text{Mn}_{(aq)}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{MnO}_{4(aq)}^{-} + 8 \text{H}_{(aq)}^{+} + 5 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\text{Sn}_{(aq)}^{4+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ (ossidante)
 $\Delta E^{\circ} = +0,15 - 1,51 = -1,36 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} < 0$, la reazione non procede spontaneamente nel verso indicato, ma può avvenire solo da destra a sinistra.
- $\text{S}_{(s)} + 2 \text{H}_{(aq)}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ (ossidante)
 $2\text{Cr}_{(aq)}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)}^{2-} + 4 \text{H}_{(aq)}^{+} + 6 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\Delta E^{\circ} = +0,14 - 1,33 = -1,19 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} < 0$, la reazione può avvenire solo da destra a sinistra.
- $\text{Cd}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$ (ossidante)
 $\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\Delta E^{\circ} = -0,40 - 0,34 = -0,74 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} < 0$, la reazione può avvenire solo da destra a sinistra.
- $\text{F}_{2(g)} + 2 \text{Cl}_{(aq)}^{-} \longrightarrow 2 \text{F}_{(aq)}^{-} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$
 $\text{F}_{2(g)} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons 2 \text{F}_{(aq)}^{-}$ (riducente)
 $2 \text{Cl}_{(aq)}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\Delta E^{\circ} = 2,87 - 1,36 = 1,51 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} > 0$, la reazione è spontanea e avviene nel verso indicato.
- $3 \text{Ca}_{(s)} + 2 \text{Fe}_{(aq)}^{3+} \rightleftharpoons 3 \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{Fe}_{(s)}$
 $\text{Ca}_{(s)} \longrightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$ (riducente)
 $\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}_{(s)}$ (ossidante)
 $\Delta E^{\circ} = 0,037 - (-2,76) = 2,72 \text{ V}$
 $\Delta E^{\circ} > 0$, la reazione è spontanea e avviene nel verso indicato.

39 Può funzionare da semipila anodica:

- (D)** $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$

40 Non procede spontaneamente nel verso indicato:

- (D)** $\text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{F}_{(aq)}^{-} \longrightarrow \text{F}_{2(g)} + 2 \text{Cl}_{(aq)}^{-}$

41 Potenziale di riduzione: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,31 \text{ V}$.

42 Potenziale di riduzione: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,75 \text{ V}$.

43 Potenziale di cella a 18 °C: $E_{\text{cella}}^{\circ} = 1,56 \text{ V}$.

44 Potenziale di cella a 15 °C: $E_{\text{cella}}^{\circ} = 0,59 \text{ V}$.

45 La differenza dipende dalla concentrazione:

- (C)** di $[\text{Ag}^{+}]$ minore di 1 M e di $[\text{Zn}^{2+}]$ maggiore di 1 M.

46 Si formano per elettrolisi delle seguenti soluzioni:

- $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ anodo: $\text{O}_{2(g)}$ catodo: $\text{H}_{2(g)}$
- $\text{KOH}_{(aq)}$ anodo: $\text{O}_{2(g)}$ catodo: $\text{H}_{2(g)}$
- $\text{ZnI}_{2(aq)}$ anodo: $\text{I}_{2(s)}$ catodo: $\text{Zn}_{(s)}$
- $\text{HI}_{(aq)}$ anodo: $\text{I}_{2(s)}$ catodo: $\text{H}_{2(g)}$
- $\text{CuOH}_{(aq)}$ anodo: $\text{O}_{2(g)}$ catodo: $\text{Cu}_{(s)}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq)}$ anodo: $\text{O}_{2(g)}$ catodo: $\text{Cu}_{(s)}$

47

- catodo: $2 (2 \text{H}_{(aq)}^{+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)})$
 anodo: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_{(aq)}^{+} + 4 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$
- catodo: $2 (2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}_{(aq)}^{-})$
 anodo: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_{(aq)}^{+} + 4 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$
- catodo: $2 (2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}_{(aq)}^{-})$
 anodo: $4 \text{OH}_{(aq)}^{-} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} + 4 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow 2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$
- catodo: $2 \text{H}_{(aq)}^{+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)}$
 anodo: $2 \text{Br}_{(aq)}^{-} \longrightarrow \text{Br}_{2(l)} + 2 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $2 \text{H}_{(aq)}^{+} + 2 \text{Br}_{(aq)}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(l)}$
- catodo: $2 (\text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}_{(s)})$
 anodo: $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^{+} + 4 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $2 \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow 2 \text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_{(aq)}^{+}$
- catodo: $\text{Sn}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}_{(s)}$
 anodo: $2 \text{Cl}_{(aq)}^{-} \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{e}^{-}$
 redox complessiva: $\text{Sn}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{Cl}_{(aq)}^{-} \longrightarrow \text{Sn}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)}$

48 La coppia di elementi che si ottiene agli elettrodi è:

- (D)** $\text{Cu}_{(s)}$ e $\text{Cl}_{2(g)}$.

- 49** I due elementi che si formano agli elettrodi sono:
 Ⓒ $\text{Zn}_{(s)}$ e $\text{O}_{2(g)}$.
- 50** Per far depositare 15 g di alluminio in una cella elettrolitica sono necessari 1,66 F.
- 51** Si depositano al catodo 26,93 g di cromo metallico.
- 52** Durante l'elettrolisi si depositano 46,5 g di ferro.
- 53** Si depositano al catodo 8,04 g di argento.
- 54** Lo ione del metallo ha: Ⓑ due cariche positive.
- 55** Al catodo della cella si ha:
 Ⓐ sviluppo di $11,2 \text{ dm}^3$ di $\text{H}_{2(g)}$ a TPS.
- 56** Grammi di stagno che si depositano durante l'elettrolisi: Ⓑ 35,6.
- 57** Grammi di rame che si depositano al catodo della cella: Ⓓ 3,6.

TEST YOURSELF

- 58**  Reduction potential of the copper electrode:
 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,33 \text{ V}$.
- 59** 
 - Hydrogen produced at the cathode: 0,223 g;
 - Oxygen produced at the anode: 1,79 g.
- 60**  To deposit 3 grams of zinc are required 59 min.

VERSO I GIOCHI DELLA CHIMICA

- 61** In un accumulatore a piombo l'elettrolita è una soluzione di: Ⓒ acido solforico.
- 62** In seguito al passaggio di una corrente di 6 V:
 Ⓓ non avviene alcuna reazione.
- 63** *f.e.m.* a 25°C della cella elettrolitica: Ⓑ 1,22 V.

VERSO L'UNIVERSITÀ

- 64** La pila è un dispositivo normalmente utilizzato per:
 Ⓒ trasformare energia chimica in energia elettrica.

VERSO L'ESAME: LE TUE COMPETENZE

DEDUCI

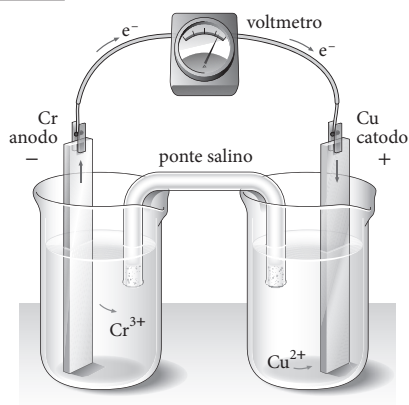
- 65** Durante il funzionamento della pila in condizioni standard si formano ioni Pb^{2+} che vengono neutralizzati da NO_3^- del ponte salino.

DEDUCI

- 66** L'ossidante nella pila è $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

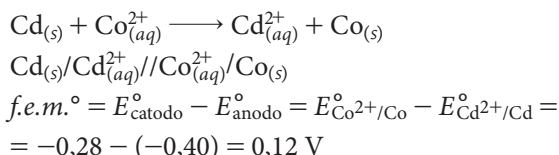
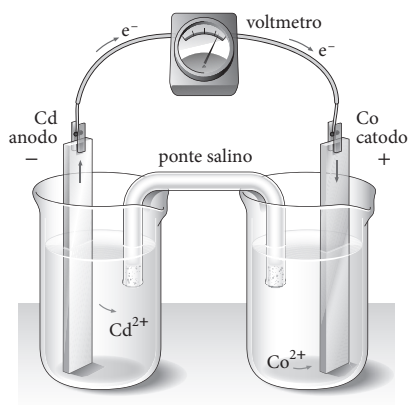
RAPPRESENTA

67



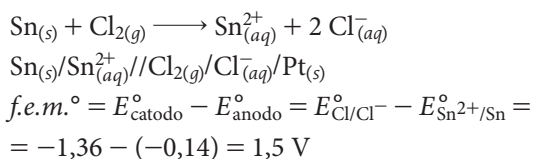
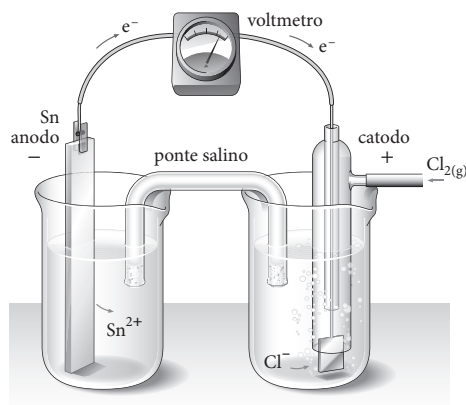
RAPPRESENTA

68



RAPPRESENTA

69



ANALIZZA E DEDUCI
70

- a. catodo: $\text{Pt}_{(s)}/\text{H}_{2(g)}/\text{H}^{+}_{(aq)}$
 anodo: $\text{Mg}_{(s)}/\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$
 ossidazione: $\text{Mg}_{(s)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-}$
 riduzione: $2 \text{H}^{+}_{(aq)} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(g)}$
 redox compl.: $\text{Mg}_{(s)} + 2 \text{H}^{+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$
 diag. di cella: $\text{Mg}_{(s)}/\text{Mg}^{2+}_{(aq)}/\text{H}^{+}_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}/\text{Pt}_{(s)}$
 $f.e.m.^{\circ} = E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = 2,37 \text{ V}$
- b. catodo: $\text{Ag}_{(s)}/\text{Ag}^{+}_{(aq)}$
 anodo: $\text{Al}_{(s)}/\text{Al}^{3+}_{(aq)}$
 ossidazione: $\text{Al}_{(s)} \longrightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{e}^{-}$
 riduzione: $3 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + 3 \text{e}^{-} \longrightarrow 3 \text{Ag}_{(s)}$
 redox compl.: $\text{Al}_{(s)} + 3 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \longrightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{Ag}_{(s)}$
 diag. di cella: $\text{Al}_{(s)}/\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Ag}^{+}_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$
 $f.e.m.^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = 2,46 \text{ V}$

CALCOLA

- 71** Bisogna far passare 408 F.

CALCOLA

- 72** Sono necessari 13,2 A.

CALCOLA

- 73** Occorrono 1 h 13 min.

COLLEGA E DEDUCI

- 74** Si sviluppano all'anodo 51,4 g.

COLLEGA E DEDUCI

- 75** Bisogna far passare 0,14 F.