

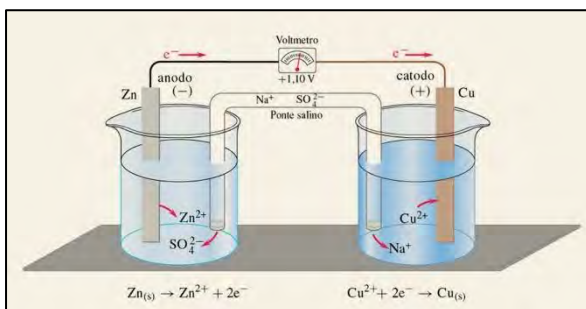
Elettrochimica (parte II) ed esercizi riassuntivi

Generatori di energia elettrica

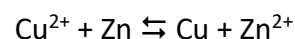
Alessandro Volta inventò la **pila**, un generatore di energia. Questo strumento era costituito da una serie di dischi, alternati di Cu e Zn, **impilati** tra loro e inframezzati da del cartone imbevuto con una soluzione di acido solforico e cloruro di sodio (H₂SO₄ + NaCl). Precedentemente inventò una schiera di recipienti contenenti una soluzione salina e collegati tra loro da ponti di Cu-Zn; tale oggetto venne chiamato: **batteria**. La pila riscontrò però maggior successo in quanto era comoda da trasportare. A. Volta ideò quindi un'altra pila, costituita da Ag/Cu; ebbe minor successo della prima perché forniva una corrente minore: $\Delta E_{Cu/Zn} = 1.10V$, $\Delta E_{Ag/Cu} = 0.46V$. (NB: $V=R \cdot I$)



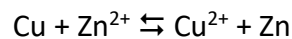
Le celle elettriche possono essere chiamate **accumulatori** e possono essere suddivise in **accumulatori reversibile** e **accumulatore irreversibili**.



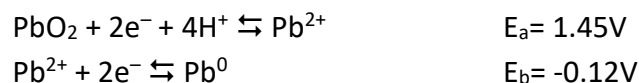
Gli **accumulatori reversibili** si basano sulla pila di Volta come la **pila Daniel**. Essa è in grado di fornire energia, scaricandosi, e acquistare energia, ricaricandosi. La scarica avviene con la reazione spontanea:



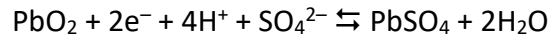
La carica avviene fornendo energia dall'esterno, da un'altra pila, collegando gli elettrodi al contrario. La reazione che avviene è:



Un altro accumulatore reversibile è la batteria dell'auto. Essa si basa su reazione di disproporzionamento e comproporzionamento. $Pb^{IV}O_{2(s)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} \rightarrow Pb^0_{(s)}$.



$E_a > E_b$ quindi avviene comproporzionamento: **$PbO_{2(s)} + Pb + 4H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + 2H_2O$** . Come acido viene utilizzato H₂SO₄ grazie a cui viene formato PbSO₄ che precipita spostando l'equilibrio verso destra. Si ha anche un guadagno in termini energetici; si nota delle semi-reazioni:



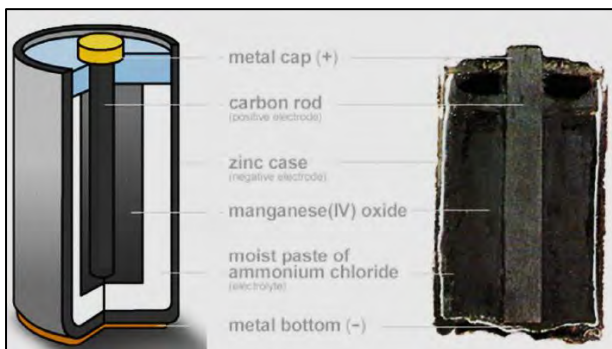
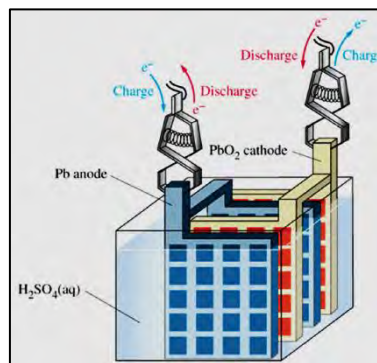
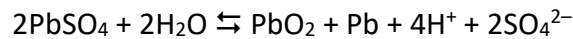
$$E_a = 1.69\text{V}$$

$$E_b = -0.36\text{V}$$

$$\Delta E^0 \text{ senza } \text{SO}_4^{2-} = 1.45\text{V} + 0.12\text{V} = 1.57\text{V}$$

$$\Delta E^0 \text{ con } \text{SO}_4^{2-} = 1.69\text{V} + 0.36\text{V} = 2.05\text{V}$$

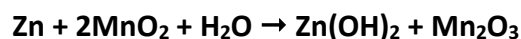
Le reazioni di scarica e carica sono rispettivamente:



Per quanto riguarda gli *accumulatori irreversibili*, vi è per esempio la pila di Leclanché. Questa pila è a forma di cilindro ed ha un rivestimento di zinco. Al suo interno vi è un elettrodo cilindrico di grafite che non partecipa alle reazioni; esso è ricoperto da una parte di ossido di manganese(II) ($\text{MnO}_2(\text{s})$) e una di cloruro d'ammonio (NH_4Cl). La reazione che avviene:



Un miglioramento della qualità a livello tecnologico si ebbe con la cella alcalina:

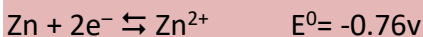
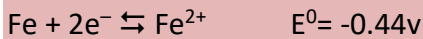


Un maggior successo fu però riscontrato dalla pila alcalina, che riusciva a dare fino a 3.5V. All'anodo, costituito dal litio, avviene la semi-reazione: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$. Al catodo, costituito dal cloruro di tionile (SOCl_2), avviene la semi-reazione: $2\text{SOCl}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 4\text{Cl}^-$.

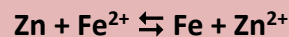
Curiosità

La Corrosione

La corrosione è l'ossidazione dei metalli da parte degli ossidanti atmosferici, O_2 e H^+ (H_2O). Consideriamo per esempio la corrosione del ferro: $4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$. L'idrossido di ferro non è altro che la ruggine, la cui vera formula sarebbe $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$. L'ossidazione del ferro avviene con un potenziale elettrico pari a $E^0 = -0.45V$. L'ossidazione è un processo irreversibile e per rimediare a ciò è possibile operare in due modi: ricoprire il ferro o mescolarlo con un altro metallo (come il fil di ferro, un composto di ferro e zinco). Ferro e zinco non sono metalli nobili:



Lo zinco è più elettropositivo, ha un potenziale di riduzione fortemente negativo, quindi se avviene l'ossidazione del ferro ($Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$) decorre immediatamente la reazione:

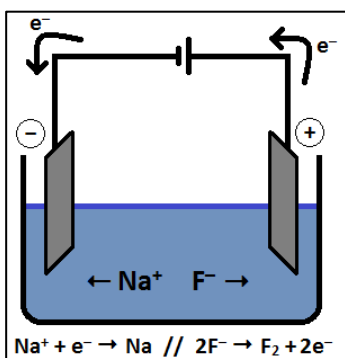


Per cui possiamo dire che lo zinco protegge il ferro dall'ossidazione e finché ci sarà un atomo di zinco, non ossidato, il ferro non si ossida.

Un altro esempio per la protezione del ferro è la latta dove il ferro viene ricoperto da uno strato di stagno. Lo stagno si ossida dando luogo a SnO_2 che, a differenza del ferro, crea uno strato compatto che non permette all'ossidazione di continuare verso l'interno. Si parla di **passivazione**. Un altro metallo che dà luogo alla passivazione è l'alluminio. La depassivazione avviene in soluzione alcalina ($\rightarrow [Al(OH)_4]^-$), con sviluppo di H_2 .

Elettrolisi

L'elettrolisi è il processo opposto a quello delle celle elettriche; in cui, separando fisicamente le semi-reazioni, si sfrutta una reazione di ossidoriduzione spontanea per produrre corrente elettrica

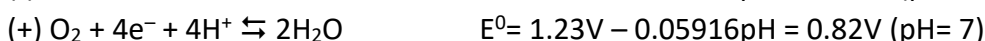
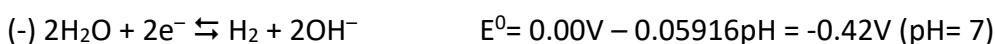


(conversione di energia chimica in energia elettrica). Nella cella galvanica si fornisce energia elettrica per fare avvenire una reazione di ossidoriduzione non spontanea, facendo passare corrente tra due semi-celle (conversione di energia elettrica in energia chimica). La cella elettrolitica è costituita da un catodo (-), dove avviene la riduzione, e da un anodo (+), dove avviene l'ossidazione. Al catodo si riduce la specie più ossidante mentre all'anodo si ossida la specie più riducente, rispetto alle specie chimiche presenti in soluzione. In figura è

rappresentata una cella galvanica in cui avviene la riduzione di Na^+ e l'ossidazione di F^- :



Le due specie, se presenti in acqua, concorrono all'ossidazione e alla riduzione con l'acqua:



Ciò significa che ad ossidarsi all'anodo è H_2O a O_2 e a ridursi al catodo è H_2O a H_2 e finché ci sarà una molecola d'acqua in soluzione non è possibile eseguire l'elettrolisi di NaF . Questo è un modo per eseguire l'elettrolisi dell'acqua (da cui si produce idrogeno). Senza sale non sarebbe però possibile eseguire l'elettrolisi; senza elettrolita infatti gli ioni OH^- andrebbero a circondare l'anodo e gli ioni H_3O^+ andrebbero a circondare il catodo. Non appena viene aggiunto un qualsiasi elettrolita, che richiamano verso se le cariche positive e negative presenti sugli elettrodi, inizia l'elettrolisi. Gli elettroliti (inerti) servono a chiudere il circuito elettrico attraverso la migrazione.

Problema 12.1

Si scrivano le semi-reazioni di riduzione e di ossidazione che avvengono rispettivamente al catodo e all'anodo nell'elettrolisi delle seguenti soluzioni acquose, indicando il potenziale corrispondente:

- nitrato di oro(III)
- idrossido di potassio 1M
- acido bromidrico 1M
- nitrato di mercurio(II)

Ove non siano presenti acidi o basi forti, si intenda la soluzione neutra. Si assuma per gli elettrodi un comportamento ideale, non affetto da sovratensioni.

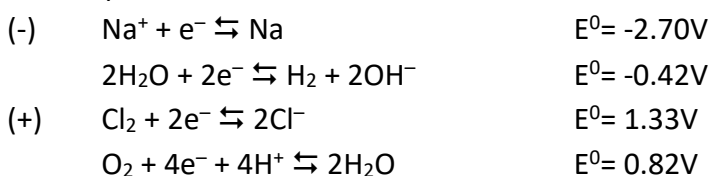
NB: al catodo si riduce la specie chimica con potenziale di riduzione più alto (ha maggior tendenza a ridursi); all'anodo si ossida la specie chimica con potenziale di riduzione più basso (ha minor tendenza a ridursi e quindi maggior tendenza ad ossidarsi).

La sovratensione

Nel caso in cui dal processo di elettrolisi ci sia lo sviluppo di gas, al potenziale termodinamico (E°) si deve sommare algebricamente un supplemento di potenziale ΔE , detto **sovratensione**, connesso alla difficoltà cinetica della formazione del gas; esso dipende sia dalla natura del gas sia dal materiale dell'elettrodo. Per esempio: per O_2 su Pt_{Pt} ha un $\Delta E = +0.77\text{V}$, su $\text{Pt}_{\text{liscio}}$ ha un $\Delta E = +0.95\text{V}$, su graffite ha un $\Delta E = +0.95\text{V}$; per H_2 su Pt_{Pt} ha un $\Delta E = -0.07\text{V}$, su $\text{Pt}_{\text{liscio}}$ ha un $\Delta E = -0.16\text{V}$, su graffite ha un $\Delta E = -0.62\text{V}$.

Elettrolisi dell'acqua di mare

Nell'acqua di mare abbiamo essenzialmente H_2O , Na^+ e Cl^- . Le reazioni possibili sono:



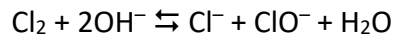
Le reazioni che quindi dovrebbero avvenire sarebbero quelle di ossidazione e di riduzione dell'acqua. Nei processi industriali vengono utilizzati elettrodi di graffite e quindi bisogna tener conto della sovratensione; i potenziali corretti diventano quindi:

$$E \text{Cl}^-/\text{Cl}_2 = 1.33\text{V} + \mathbf{0.12\text{V}} = 1.45\text{V}$$

$$E \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 0.82\text{V} + \mathbf{0.95\text{V}} = 1.77\text{V}$$

Per cui all'anodo avviene l'ossidazione di Cl^- che porta allo sviluppo di Cl_2 .

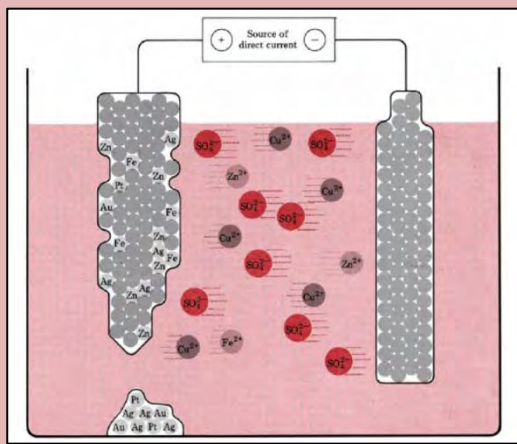
Vi è la possibilità, per le specie presenti in soluzione, che possa avvenire la reazione:



Tale reazione viene sfruttata per produrre candeggina (ClO^-) che viene venduta. Nel caso non si volesse tale produzione occorrerebbe far avvenire l'elettrolisi in due semi-celle collegate da un ponte salino.

Curiosità

Raffinazione elettrolitica di Cu



Una barra di Cu impuro (con Au, Ag, Pt, Zn, Fe) funziona da anodo e una di Cu purissimo funziona da catodo. Queste due lamine sono immerse in una soluzione di acido solforico al 10%. Imponendo una differenza di potenziale pari a 0.2V/0.4V i metalli non nobili, compreso Cu, vengono ossidati e passano in soluzione, i metalli nobili invece precipitano sul fondo della cella costituendo i cosiddetti **fanghi anodici** che vengono raccolti. Al catodo si riduce solo il rame che ha un potenziale più alto.

Esercizi di riepilogo

LEZIONE 2 - I legami chimici

La geometria delle molecole

Per determinare la geometria che una molecola può avere viene utilizzata la **Teoria Della Repulsione Delle Coppie Di Valenza**, dall'inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, **VSEPR**. Tale teoria si basa sullo studio delle coppie di valenza (cdv) presenti in una molecola del tipo AX_n , dove A è l'atomo centrale (non-metallo) e X_n è l'atomo periferico (H o alogeno, ossigeno).

Regole:

1. Contare le coppie di valenza;
2. Disporre l'atomo centrale e quelli periferici in modo casuale;
3. Disporre le coppie di legame per legare A con gli X_n ;
4. Disporre le coppie di non legame intorno a X al fine di completare l'ottetto;
5. Nel caso avanzassero coppie di valenza, disporle su A come coppie di non legame; nel caso sia possibile, tali coppie devono essere sistemate in posizione equatoriale;
6. La struttura è dettata dalla repulsione di tutte le coppie, di legame e non, che sono situate intorno ad A.
7. Verificare se sono presenti cariche formali, nel caso fossero presenti sull'atomo centrale bisogna cercare di neutralizzarle, nel rispetto della regola dell'ottetto, facendo saltare un doppietto elettronico di non legame, di un atomo periferico, come doppietto di legame tra l'atomo periferico stesso e l'atomo centrale.

Problema 12.2.1

Si scriva la formula di struttura delle seguenti molecole e ioni poliatomici, indicando le cariche formali. Si scriva, se necessario, la rappresentazione di risonanza. In presenza di più forme limite non equivalenti, si indichi la formula di peso maggiore. Si indichi l'ibridazione di tutti gli atomi nella molecola o ione poliatomico. Si indichino gli orbitali responsabili della sovrapposizione da cui hanno origine i diversi legami σ e π : NO_2^- , ClO_3^- , NO_2^+ , $HAsO_4^{2-}$, POF_3 , KrF_2 , ClO_2^- , NO_3^- , NCO^- , I_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_2Cl_2 , O_3 , SeO_2 , NCS^- , SOF_2 , XeF_2 , HSO_3^- , AsF_5 , BrO_2^- , CO , N_2O , $POCl_3$, XeO_4 , HPO_4^{2-} .

LEZIONE 5 - Reazioni acido-base

Bilanciamento di reazioni

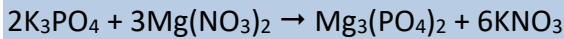
Problema 12.5.1

- 1) $NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$
- 2) $Sb_2S_3 + H^+ + Cl^- \rightarrow [SbCl_4]^- + H_2S$
- 3) $Sb_2S_3 + OH^- \rightarrow SbS_3^- + SbO_3^- + H_2O$
- 4) $BiI_3 + H_2O \rightarrow BiOI + H^+ + I^-$
- 5) $Cd(OH)_2 + NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6]^{2+} + OH^-$
- 6) $[SnCl_6]^{2-} + H_2C_2O_4 \rightarrow [Sn(C_2O_4)_3]^{2-} + Cl^- + H^+$
- 7) $Fe^{3+} + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + Fe(OH)_3$
- 8) $[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow CdS + HCN + CN^-$
- 9) $TiO^{2+} + CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + TiO(OH)_2$
- 10) $[Mn(CN)_6]^{4-} + HS^- + NH_3 \rightarrow MnS + CN^- + NH_4^+$

L'agente limitante

Problema 12.5.2

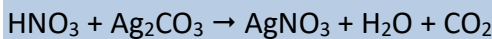
Fosfato di potassio e nitrato di magnesio vengono fatti reagire al fine di ottenere fosfato di magnesio e nitrato di potassio. In un becher vengono introdotti 50mL di acqua e sciolti 459.2mg nitrato di magnesio e un quantitativo di fosfato di potassio pari a $4.94 \cdot 10^{24}$ atomi. Calcola la massima quantità ottenibile di ogni prodotto.



(271.0mg $Mg_3(PO_4)_2$; 626.7mg KNO_3)

Problema 12.5.3

Il carbonato di argento è un sale solubile, in presenza di acido nitrico si forma un sale poco solubile, l'argento nitrato e il carbonato viene decomposto ad acido carbonico. Per ottenere 12.00g di argento nitrato, quanti grammi di carbonato di argento devo pesare sulla bilancia analitica? 2.50mL di acido nitrico, sono necessari a formare la quantità di composto desiderato? Se non sono sufficienti, quanti litri dovremmo aggiungere? (densità $HNO_3 = 1.52 \text{ Kg} \cdot \text{dm}^{-3}$)



(9.741g Ag_2CO_3 ; $4.3 \cdot 10^{-4}$ L di HNO_3)

La resa delle reazioni

Problema 12.5.4

In un becher vengono introdotti 15.0014g di cloruro di alluminio e 14.9582g di carbonato di sodio, pesati sulla bilancia analitica. Determina la resa della reazione sapendo che si sono ottenuti 5.1254g di carbonato di alluminio. $AlCl_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Al_2(CO_3)_3(s) + NaCl$

(78.9592%)

Problema 12.5.5

Sapendo che si sono ottenuti 10.8g di $CaCl_2$ con una resa del 74.6%, calcolare la quantità di $Ca_3(AsS_4)_2$ reagita e il volume di HCl che non si è consumato se all'inizio se ne erano introdotti 10 mL (densità di HCl = $1.187 \text{ Kg} \cdot \text{dm}^{-3}$). $Ca_3(AsS_4)_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + As_2S_5 + H_2S$

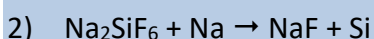
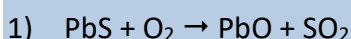
(22.9g di $Ca_3(AsS_4)_2$; 1.98mL di HCl non reagito)

LEZIONE 6 - Reazioni redox

Per bilanciare una reazione redox bisogna:

1. Determinare il numero di ossidazione
2. Bilanciare gli elettroni e le masse delle specie direttamente coinvolte
3. Bilanciare le cariche con H^+ o OH^- (a sinistra e a destra ci devono essere lo stesso numero di cariche positive o negative)
4. Bilanciare le masse di tutte le altre specie eventualmente presenti
5. Bilanciare idrogeni e gli ossigeni con H_2O

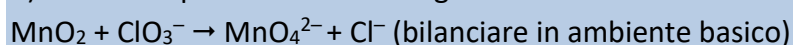
Problema 12.6.1



- 3) $C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$
- 4) $Al_2O_3 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + AsH_3 + H_2O$
- 5) $Hg + NO_3^- + Cl^- + H^+ \rightarrow [HgCl_4]^{2-} + NO_2 + H_2O$
- 6) $P_4 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + I^- + H^+$
- 7) $Cr_2O_7^- + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$
- 8) $Bi(OH)_3 + [Sn(OH)_3]^- + OH^- \rightarrow Bi + [Sn(OH)_6]^{2-}$
- 9) $Au + MnO_2 + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + [AuCl_4]^-$
- 10) $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$

Problema 12.6.2

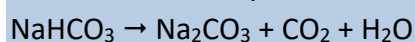
- a) Calcolare quanti grammi di K_2MnO_4 si formano da 6.00g di MnO_2 e 15.0g di $KClO_3$.
- b) Calcolare quanto resta del reagente in eccesso.



(13.6g; 12.2g $KClO_3$)

Problema 12.6.3

Calcolare quanti grammi di $NaHCO_3$ occorrono per ottenere 5.00g di Na_2CO_3 , ipotizzando che la reazione di decomposizione abbia una resa del 90%. La reazione da bilanciare è:



(8.81g)

LEZIONE 7 – I gas ideali

Problema 12.7.1

Si fanno reagire 2.00 g di propano e 7.00g di diossigeno. Supponendo che la reazione sia completa e che porti a ossido di carbonio e acqua, calcolare i grammi di acqua che si formano e il volume totale di gas finale a c.n. $C_3H_8 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$

(3.28g; 4.40L)

Problema 12.7.2

2.44g di una lega che contiene Au e Ag vengono trattati con acido nitrico. Sapendo che si formano 3.46g di nitrato d'argento e considerando la resa del 100%, si calcoli il contenuto in peso di Ag nella lega e il volume di NO che si sviluppa a c.n. $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$

(90.2%; 0.152L)

Problema 12.7.3

Un composto ha la seguente composizione % in peso (analisi elementare): 92.30%C e 7.70%H. Quando 0.347g sono portati a vapore a 373K e 1.0atm occupano un volume di 137mL. Calcolare la formula molecolare del composto.

(C_6H_6)

LEZIONE 9 – Equilibri

Problema 12.9.1

In un recipiente è introdotta CO_2 a concentrazione 0.70M. In presenza di H_2 , viene raggiunto l'equilibrio a 2000K. Calcolare la concentrazione iniziale di H_2 , affinché all'equilibrio risulti CO 0.50M. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ($K_c = 4.40$)

(0.78M)

Problema 12.9.2

In un volume di 1 litro a pressione costante e 500°C , si ottengono all'equilibrio: $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$
 $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.42\text{M}$, $[\text{HI}] = 3.52\text{M}$ Calcolare K_c e le concentrazioni delle specie dopo aver introdotto 1mol HI e viene raggiunto un nuovo equilibrio.

(0.0142; H_2 0.52M, HI 4.33M)

Problema 12.9.3

250mL di HCl gassoso (in c.n.) sono gorgogliati in 250mL di acqua. Calcolare pH e pOH, considerando che il volume della soluzione ottenuta sia 250mL.

(pH=1.35)

Problema 12.9.4

Si calcoli il pH di una soluzione 10^{-8}M di HNO_3 .

(pH=6.94)

LEZIONE 10 – Acidi e basi deboli, tamponi e titolazioni

Acidi deboli

Problema 12.10.1

Calcolare il pH di una soluzione contenente 1.0mg/L di HCN ($K_a = 3 \cdot 10^{-10}$) $C_a = 3.7 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

(6.98)

Problema 12.10.2

Calcolare quanta acqua deve essere aggiunta a 150.0mL di una soluzione 2.00M di acido fluoridrico affinché si abbia pH = 1.50 ($K_a = 7.40 \cdot 10^{-4}$).

(72.2mL)

Soluzioni tampone

Problema 12.10.3

Calcolare il pH di una soluzione 0.321M in CH_3COOH e 0.281M di CH_3COONa . ($K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$).

(4.69)

Problema 12.10.4

Calcolare la variazione di pH che si verifica per aggiunta di $6.25 \cdot 10^{-3}\text{mol}$ di HCl a 1L della soluzione tampone dell'esercizio 12.10.3.

(4.66)

Problema 12.10.5

Calcolare la variazione di pH che si verifica per diluizione di 100mL della soluzione tampone dell'esercizio 12.10.3 con 200mL di acqua.

(4.69)

Problema 12.10.6

Una soluzione contiene acido acetico e acetato di sodio ($K_a = 10^{-4.8}$). A quale valore di pH il rapporto di equilibrio tra le moli di acido indissociate e quelle dissociate è 0.010?

(6.8)

Problema 12.10.7

Calcolare il pH di una soluzione ottenuta miscelando 300.0mL di soluzione 0.10M di KNO_2 ($K_a = 5.13 \cdot 10^{-4}$) con 100.0mL di una soluzione 0.20N di HCl.

(2.99)

Problema 12.10.8

Calcolare il pH di una soluzione 0.10M in idrogeno carbonato di sodio e 0.050M in carbonato di sodio ($pK_{a1} = 6.21$; $pK_{a2} = 10.05$; $pK_w = 13.86$).

(9.75)

Problema 12.10.9

Si miscelano 105.0mL di soluzione 0.11M di acido acetico ($K_a = 10^{-4.8}$) e 56.0mL di soluzione 0.090N di idrossido di sodio. Calcolare il pH della soluzione risultante.

(4.69)

Problema 12.10.10

Si hanno 300mL di soluzione 0.50M di ammoniaca ($K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$). Calcolare il pH. Quanti grammi di cloruro d'ammonio solido devono essere aggiunti alla soluzione per portare il pH a 9.8?

(11.5; 2.3 g)

LEZIONE 11 – Elettrochimica

Problema 12.11.1

lo ione manganato ossida lo ione cloruro in soluzione acida. Si scriva e si bilanci la reazione. Si calcoli il pH fino al quale l'ossidazione va avanti. Tale valore di pH venga anche indicato nel diagramma E vs pH (da disegnare).

(pH=1.58)

Problema 12.11.2

L'ossido di manganese ossida l'ossido di azoto in soluzione acida. Si scriva e si bilanci la reazione. Si calcoli il pH fino al quale l'ossidazione va avanti. Tale valore di pH venga anche indicato nel diagramma E vs pH (da disegnare).

(pH=6.85)