

Nome e Cognome..... N. matricola.....
Corso di Laurea..... Anno di frequenza

Appello di: Elettrochimica VO
Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali -- A.A. 2020/2021
16 febbraio 2021

Domande a risposta multipla: *esatta 2 punti, nulla 0 punti, errata -0.5 punto*

1. In una batteria litio ione il materiale anodico può essere:
 - a. Una lamina sottile di litio metallico
 - b. Un materiale tipo MnO_2 in grado di intercalare efficacemente ioni litio
 - c. Un materiale carbonioso in grado di intercalare efficacemente tra i piani grafittici ioni litio
2. Nel processo cloro-soda si utilizza un catodo di acciaio perchè:
 - a. Ha una modesta sovratensione per la reazione di evoluzione di Cl_2
 - b. Ha una modesta sovratensione per la reazione di evoluzione di O_2
 - c. Ha una modesta sovratensione per la reazione di evoluzione di H_2
3. Nel processo cloro-soda a membrana, il ruolo della membrana comporta:
 - a. La diffusione di ioni sodio dal lato anodico a quello catodico
 - b. La diffusione di ioni sodio dal lato catodico a quello anodico
 - c. La diffusione di ioni OH^- dal comparto catodico a quello anodico
4. In una cella a combustibile a membrana a scambio protonico l'aumento della temperatura di esercizio comporta:
 - a. La drastica diminuzione dell'efficienza di Gibbs
 - b. La drastica diminuzione dell'efficienza di tensione
 - c. La drastica diminuzione dell'efficienza del combustibile
5. Un'interfaccia impolarizzabile definisce:
 - a. Un elettrodo al quale il processo di trasferimento elettronico avviene con velocità infinita
 - b. Un elettrodo al quale il processo di trasferimento elettronico non avviene
 - c. Un elettrodo al quale il potenziale dipende dalla corrente
6. Il modello di interfase elettrificata di Stern considera:
 - a. La dipendenza lineare della capacità differenziale dal potenziale
 - b. la presenza di ioni con dimensioni finite e quindi aventi un raggio ionico
 - c. La presenza di ioni solvatati in un doppio strato diffuso
7. La conducibilità elettronica nel diamante drogato al boro è dovuta:
 - a. Alla disponibilità di un orbitale vuoto del boro che consente una discreta mobilità degli elettroni
 - b. Alla disponibilità di un orbitale vuoto del carbonio che consente una discreta mobilità degli elettroni
 - c. Alla disponibilità di tre orbitali ibridi sp^2 del boro
8. Nel processo di scarica reale di una pila il calore scambiato q è:
 - a. $q > q_{rev}$
 - b. $q = q_{rev}$
 - c. $q < q_{rev}$
9. La formazione di dendriti è uno dei maggiori problemi:
 - d. Nelle batterie a piombo acido a causa della solfatazione delle piastre
 - e. Nelle batterie a litio ione a causa della deposizione di litio metallico
 - f. Nelle batterie a litio metallico primarie
10. Il difetto di Frenkel prevede:
 - a. La perturbazione di entrambi i sottoreticoli ionici
 - b. La perturbazione di solo uno dei due sottoreticoli ionici
 - c. l'introduzione di agenti droganti e conseguente formazione di difetti

Domande a risposta unica: esatta 4 punti, nulla 0 punti
(riportare il valore con le corrette unità di misura)

11. Data la reazione da bilanciare $\text{Sn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Sn}^{2+}$ e sapendo che $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\circ} = -0.1375 \text{ V}$ e $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.153 \text{ V}$ quale è il $\Delta_r G^{\circ}$ di cella?

-56,058 (kJ/mol)

$$\Delta_r G^{\circ} = -mF\Delta E_{\text{cell}}$$

$$\Delta E_{\text{cell}} = 0,153 + 0,1375 = 0,2905$$



$$m = 2$$

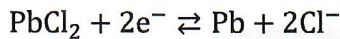
12. dato l'elettrodo di terza specie $\text{Pt} | (\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+)$ quale è il potenziale elettrodico quando la concentrazione di Cu^{2+} è tre volte quella di Cu^+ , ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0.153 \text{ V}$) (riportare il valore con le corrette unità di misura):

0,131 (V)

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= 0,153 - 0,0592 \log \frac{1}{3}$$

13. Dato l'elettrodo di seconda specie



Determinare il potenziale dell'elettrodo quando la soluzione di riferimento è KCl 0.5 M, sapendo che il potenziale standard è $E_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}}^{\circ} = -0.2675 \text{ V}$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

-0,2497 (V)

$$= -0,2675 - \frac{0,0592}{2} \log [0,5]^2$$

14. Data la mobilità ionica elettrochimica per gli ioni NH_4^+ , Na^+ e SO_4^{2-} ($u_{\text{NH}_4^+}^{\text{NH}_4^+} = 7.62 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $u_{\text{Na}^+}^{\text{Na}^+} = 5.19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $u_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{SO}_4^{2-}} = 8.29 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), quale è il numero di trasporto di SO_4^{2-} per una soluzione contenente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.3 M e Na_2SO_4 0.1 M:

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{z_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot u_{\text{SO}_4^{2-}}}{\sum_i z_i^2 C_i u_i}$$

NH_4^+	1	0,6	7,62
Na^+	1	0,2	5,19
SO_4^{2-}	1-21	0,4	8,29

0,542 (✓)

15. Data la reazione di combustione $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$, se questa reazione fosse condotta per via elettrochimica in due compartimenti separati quale sarebbe l'efficienza di Gibbs ed il potenziale reversibile di cella sapendo che $\Delta_r H^{\circ} = -110.54 \text{ kJmol}^{-1}$ e $\Delta_r S^{\circ} = 89.6 \text{ J/(K mol)}$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = -137,28 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G}{mF} = \frac{+137,28}{2 \cdot 96484}$$

12,4% (✓)

0,712 (✓)

$$\eta_G = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = \frac{-137,28}{-110,54}$$

Esercizio n°1 (10 punti): Dato il grafico riportante il comportamento sperimentale di un processo elettrodico determinare per via grafica o in base alle conoscenze acquisite

a. L'equazione che descrive i dati sperimentali del grafico

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha) \frac{mF\eta}{RT}} - e^{-\alpha \frac{mF\eta}{RT}} \right]; \quad i = mFAk^0 \left[C_R^* e^{(1-\alpha) \frac{mF\Delta E}{RT}} - C_O^* e^{-\alpha \frac{mF\Delta E}{RT}} \right]$$

b. Le condizioni di validità della suddetta equazione

$$\tau_E \gg RDS \quad \alpha = \text{cost}$$

c. Le coordinate del potenziale di equilibrio

$$0,15 \text{ (V vs SHE)} \quad i = 0 \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$$

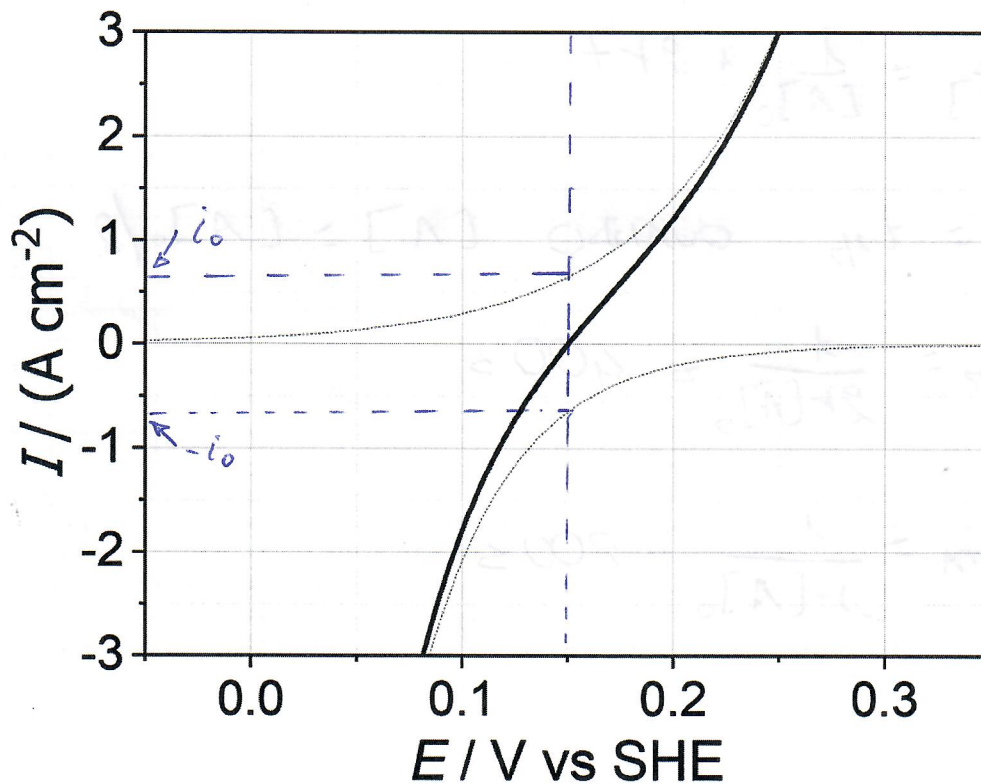
d. L'espressione che definisce la corrente di scambio ed il suo valore determinabile per via grafica

$$i_0 = mFAC_0^*k^0 \left[e^{-\alpha \frac{mF(E_{eq} - E^0)}{RT}} \right]$$

$$= 0,7 \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$$

e. L'espressione che definisce il coefficiente di trasferimento elettronico (α) ed il suo valore in base al grafico (utilizzare il simbolismo >, <, =,)

$$\alpha > 0,5 \text{ (/)} \quad \frac{\partial \Delta_{CGF}}{\partial \Delta_{rG}}$$



Esercizio n°2 (10 punti): Data la reazione del secondo ordine



ricavare la legge cinetica con il metodo di integrazione sapendo che la concentrazione iniziale del reagente è $[A]_0 = 0.5 \text{ M}$ mentre $[A]$ è quella ad un generico tempo t . Quindi definire il tempo di dimezzamento ed il tempo di vita per la stessa reazione quando $k = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{d[A]^2} = 2k \int_{t_0}^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$$

$$t = t_{1/2} \quad \text{QUANDO} \quad [A] = [A]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} = 400 \text{ s}$$

$$t_{\text{VITA}} = \frac{1}{k[A]_0} = 800 \text{ s}$$