

# Elettrochimica

Trasformazione

***ENERGIA CHIMICA***  $\Leftrightarrow$  ***ENERGIA ELETTRICA***

**2 tipi di processi** che coinvolgono ***REAZIONI REDOX***

## ***1. Celle galvaniche o pile***

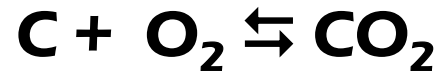
Processo ossidoriduttivo ***SPONTANEO*** - trasformazione di ***energia chimica*** in ***energia elettrica***

## ***2. Celle elettrolitiche***

Processo ossidoriduttivo ***NON SPONTANEO*** - trasformazione di ***energia elettrica*** in ***energia chimica***

# Reazioni di ossido-riduzione e elettrochimica

**Le reazioni di ossidoriduzione sono reazioni in cui almeno una coppia di atomi cambia numero di ossidazione:**



**C: da 0 a +4**

**O: da 0 a -2**

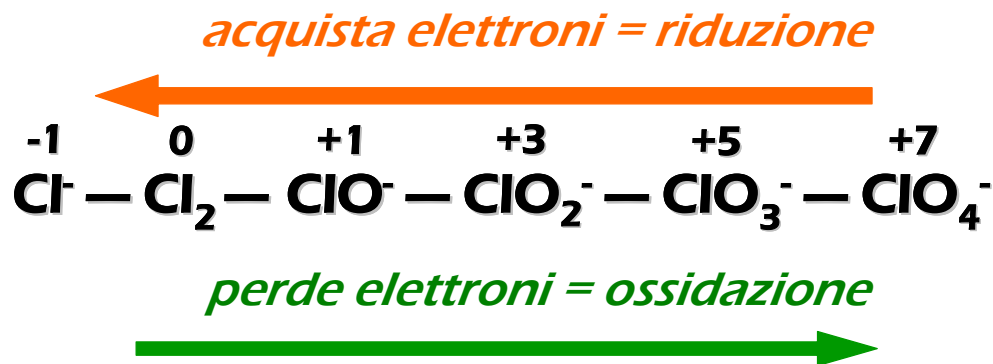
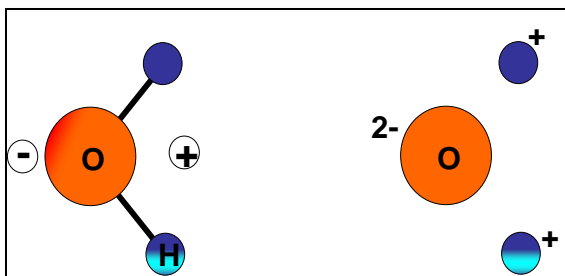
## Ossidanti e riducenti

**La sostanza che acquista elettroni (O) si riduce, ed è detta ossidante.**

**La sostanza che perde elettroni (C) si ossida, ed è detta riducente.**

# Numero di ossidazione

***Ricordiamo brevemente che il numero di ossidazione rappresenta la carica che l'atomo di un elemento assumerebbe nell'ipotesi che tutti gli elettroni impegnati nei legami si localizzino sull'atomo più "elettronegativo".***



Tutti gli elementi allo stato neutro hanno numero di ossidazione 0.

L'ossigeno nei composti ha sempre numero di ossidazione -2. (con l'eccezione dei perossidi).

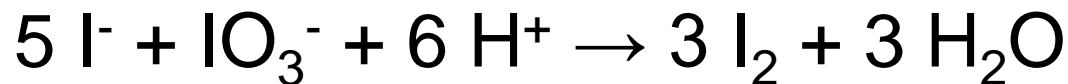
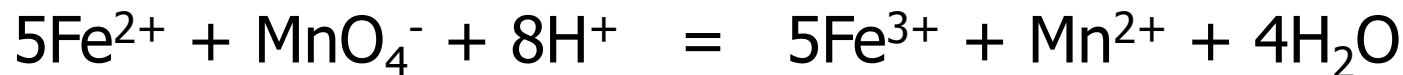
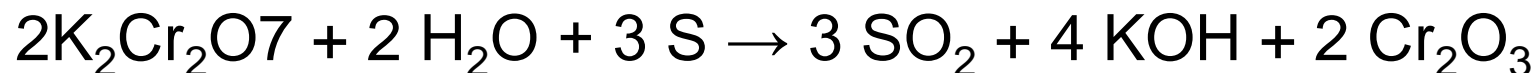
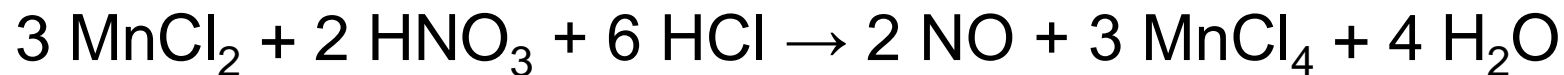
L'idrogeno nei composti ha sempre numero di ossidazione +1. (con l'eccezione degli idruri dei metalli in cui è -1).

I GRUPPO (Li, Na, K,...) hanno sempre numero di ossidazione +1.

II GRUPPO (Be, Mg, Ca, ...) hanno sempre numero di ossidazione +2.

Fluoro, cloro, bromo e iodio, se non c'è ossigeno, hanno sempre numero di ossidazione -1.

Nelle seguenti reazioni individuare le specie che subiscono una variazione del n.o.



# Semireazioni

**E' possibile scrivere separatamente le semireazioni di ossidazione e riduzione evidenziando lo scambio di elettroni.**

**Ad esempio la reazione:**



**Può essere scomposta in:**



**Ciascuna semireazione è bilanciata quando il numero degli atomi e la carica totale sono gli stessi a destra e sinistra.**

**Per stabilire in quale delle due direzioni il processo è spontaneo si usa la scala dei potenziali standard di riduzione**

# La scala dei potenziali redox

- *Tutti i valori sono riferiti al potenziale della coppia  $H^+/H_2$  a cui per convenzione si assegna il valore di  $V=0$*

- *Tutte le reazioni sono scritte come RIDUZIONI*



- *I valori di  $E^\circ$  sono tanto più positivi quanto più la reazione è spostata a destra*

# La serie elettrochimica dei potenziali standard di riduzione (25°C)

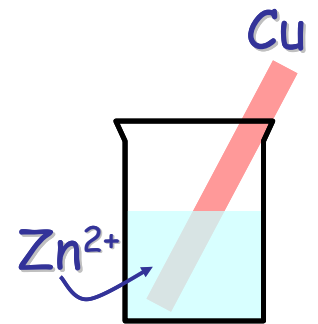
Semireazione	E° (V)	Semireazione	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87	<del><math>2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}</math></del>	<del>0.00</del>
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H_2O$	+1.69	$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0.14
$2HOCl_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2H_2O$	+1.63	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0.25
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	+1.51	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0.28
$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$	+1.46	$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	-0.36
$BrO_3^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons Br^-_{(aq)} + 3H_2O$	+1.44	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0.40
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1.42	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.44
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)}$	+1.36	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0.74
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0.76
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+1.07	$2H_2O_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-1.66
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O$	+0.96	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2.37
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0.80	$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2.71
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+0.77	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2.76
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+0.54	$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2.92
$NiO_{2(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0.49	$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3.05
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0.34		
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + H_2O$	+0.17		

MIGLIORI OSSIDANTI

MIGLIORI RIDUCENTI

## Spontaneità delle reazioni di ossido-riduzione:

Cosa succede quando immergiamo una barretta di rame in una soluzione contenente ioni  $Zn^{2+}$ ?



Tra le due reazioni la seconda è spostata a destra, quindi il processo globale spontaneo sarebbe:

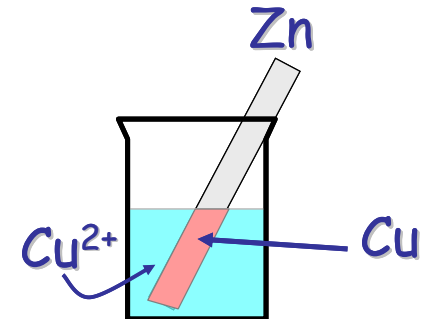


Che non può avvenire perché mancano i reagenti.

**IL SISTEMA E' STABILE.**

Viceversa in una situazione come questa (**Zn immerso in soluzione di ioni rame**):

Il  $Cu^{2+}$  presente in soluzione può spontaneamente depositarsi sulla superficie del Zn, che contemporaneamente si ossida e manda i suoi ioni in soluzione



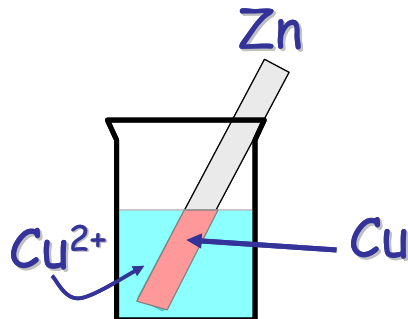
**Questo significa che il potere ossidante della semicoppia  $Cu^{2+}/Cu$  è MAGGIORE di quello della semicoppia  $Zn^{2+}/Zn$**



Una reazione di ossidoriduzione può essere realizzata

per via **chimica** o per via **elettrochimica**.

la reazione di redox avviene per **mescolamento dei reagenti**, e quindi per **trasferimento diretto degli elettroni** dalla specie che si ossida a quella che si riduce.

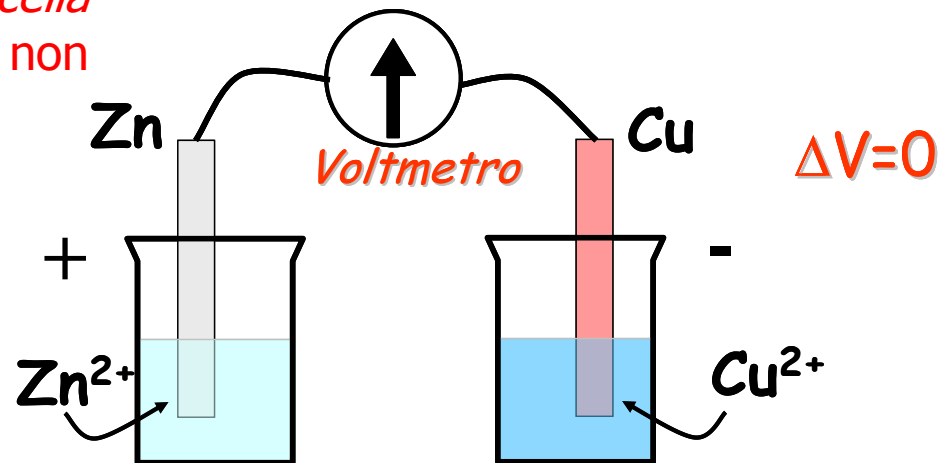


*Lo Zn passa in soluzione come Zn<sup>2+</sup> mentre gli ioni Cu<sup>++</sup> si depositano sullo Zn come rame metallico.*

Nel secondo caso le due semireazioni sono separate nello spazio in una **cella elettrochimica**, cioè in un sistema che non consente il contatto diretto tra i reagenti.



Solo in questo modo posso indirizzare il flusso di e<sup>-</sup> verso il circuito esterno

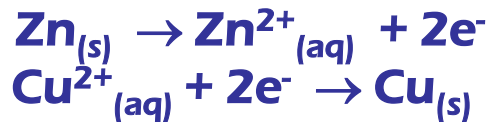


## Elettroneutralità delle soluzioni: ponte salino/setto poroso

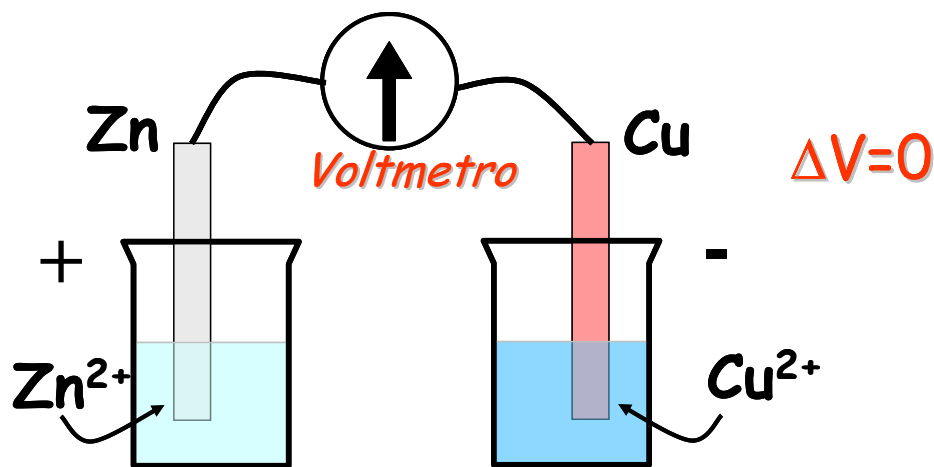
Consideriamo ad esempio la reazione spontanea che abbiamo visto prima:



Le cui due semireazioni sono:



**ossidazione**  
**riduzione**



Poiché si ha passaggio di elettroni da sinistra a destra se la neutralità delle soluzioni non viene ristabilita si crea a destra un accumulo di carica + e a sinistra di carica - che si oppone ad un ulteriore passaggio di corrente.

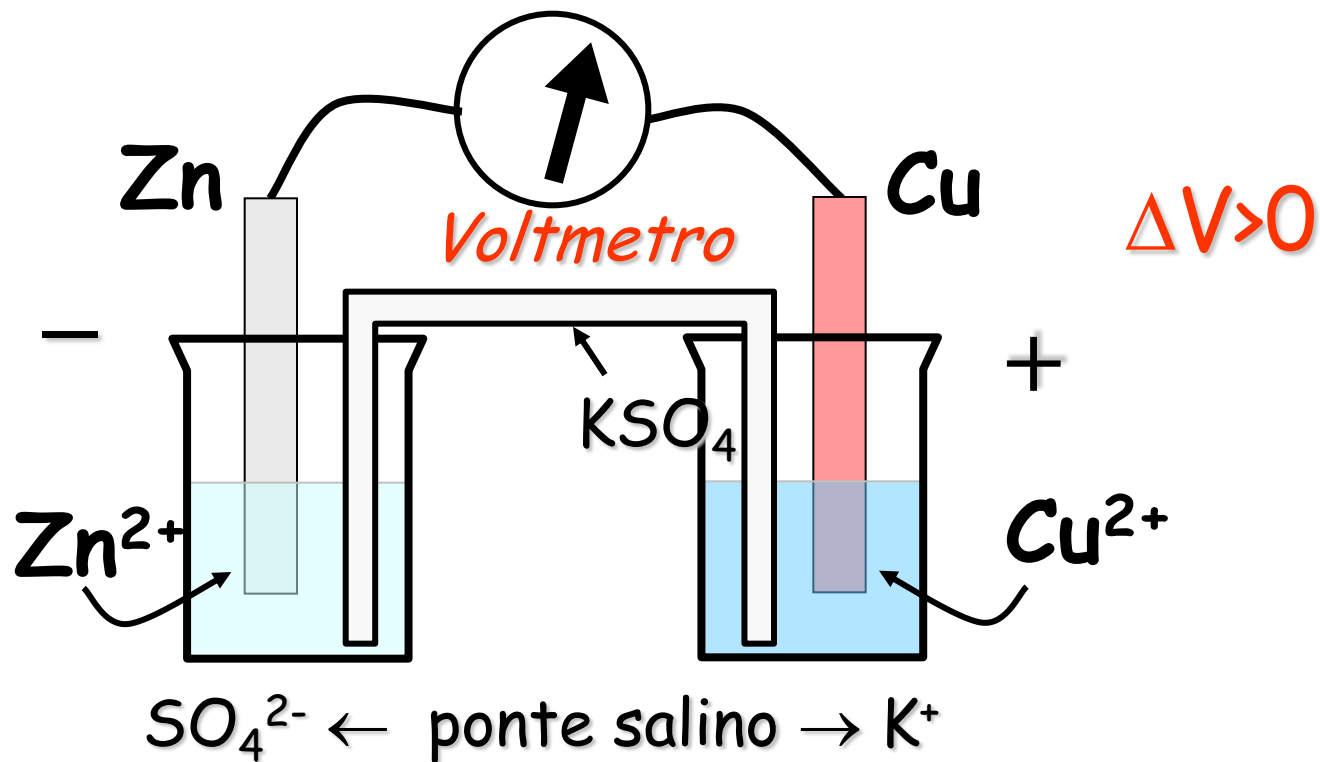
**La cella deve essere dotata di un ponte salino**

## CELLE GALVANICHE O PILE

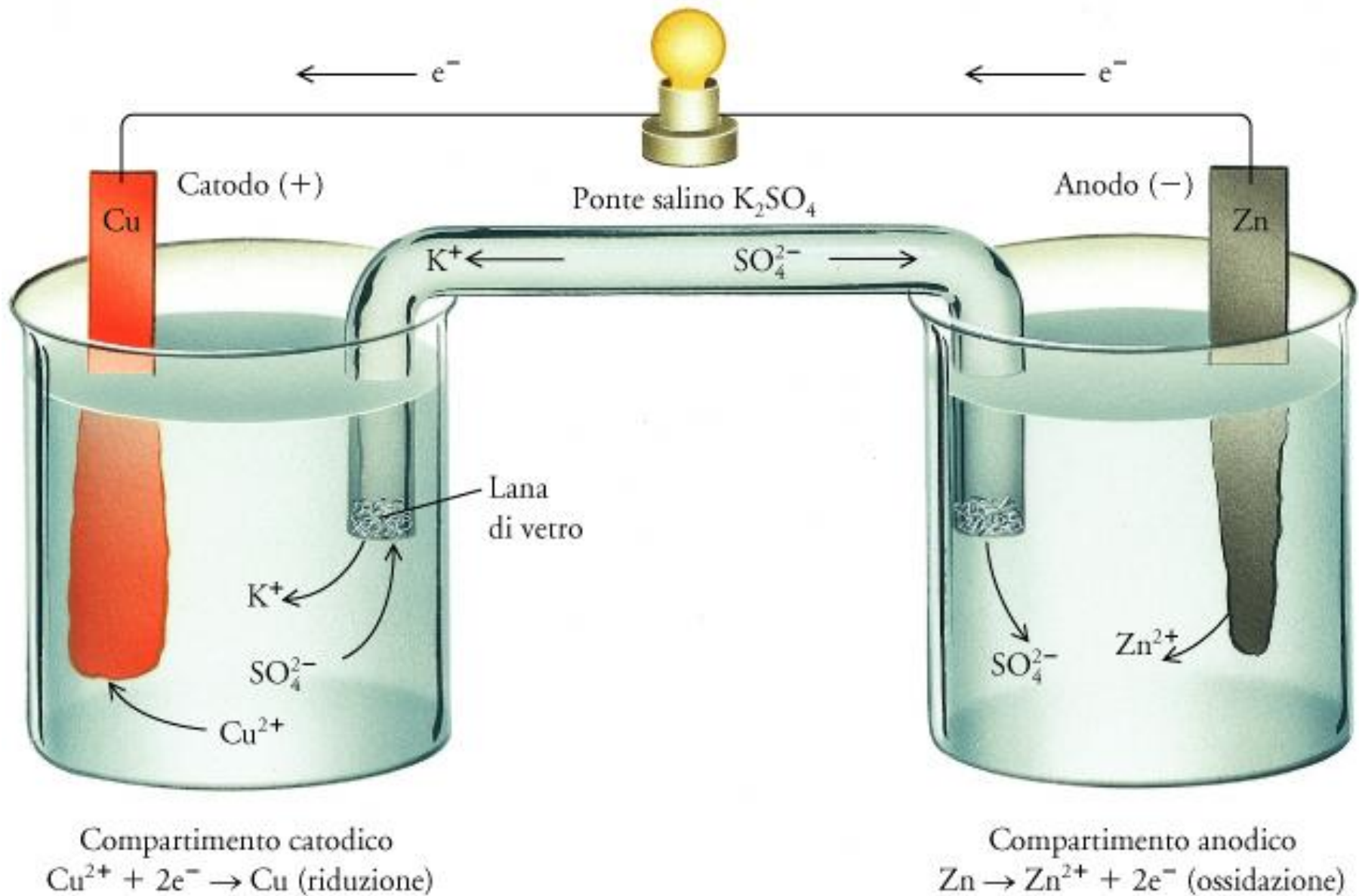
Le due semireazioni avvengono in comparti separati

Il ponte salino ripristina la neutralità dei due comparti

Il ponte salino **Non deve essere permeabile agli elettroni**, ma solo agli ioni



*Se la reazione è spontanea, gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.*



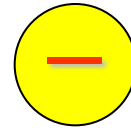
Si definisce:

**anodo** l'elettrodo al quale si ha l'ossidazione

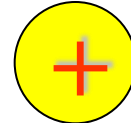
**catodo** l'elettrodo al quale si ha la riduzione

In una cella gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo per cui l'anodo ha segno negativo e il catodo ha segno positivo

$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$  ossidazione **anodo** **negativo**



$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$  riduzione **catodo** **positivo**



$\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$  reazione della cella

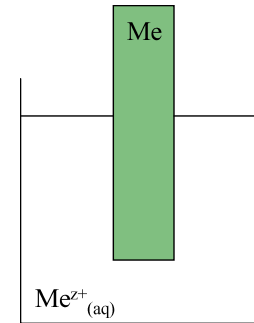
La pila può essere schematizzata come:



In questa notazione l'anodo è scritto a sinistra ed il catodo a destra con le specie scritte nello stesso ordine in cui compaiono nelle rispettive semireazioni.

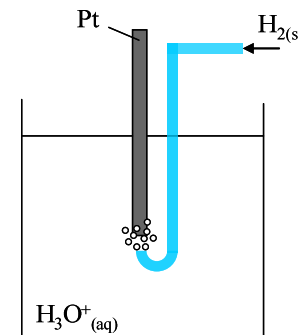
## Tipi di semielementi

**Semielementi di PRIMA SPECIE:** elettrodo metallico immerso in una soluzione elettrolitica contenente i suoi ioni (pila Daniell)



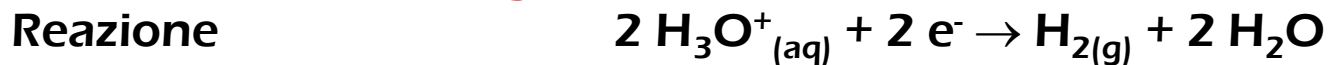
Prima specie

**Semielementi a GAS:** elettrodo metallico inerte (Pt, Au) a contatto con un gas e immerso in una soluzione elettrolitica contenente l'anione o il catione corrispondente al gas (semielementi ad idrogeno, ad ossigeno, a cloro)



A gas

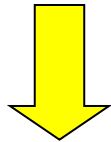
### *Semielemento ad idrogeno*



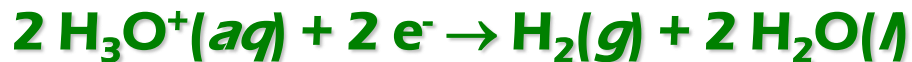
## L'elettrodo **standard a idrogeno (SHE)**

- Il potenziale elettrodico **assoluto** di una semicella non può essere misurato
- Gli strumenti di misura sono in grado di misurare solo **differenze di potenziale**.

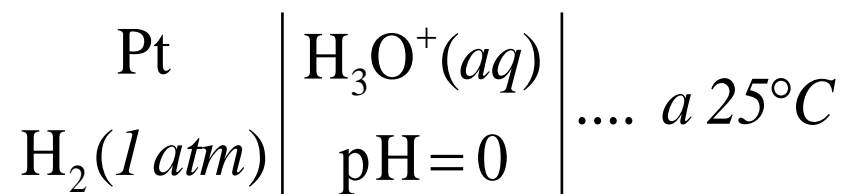
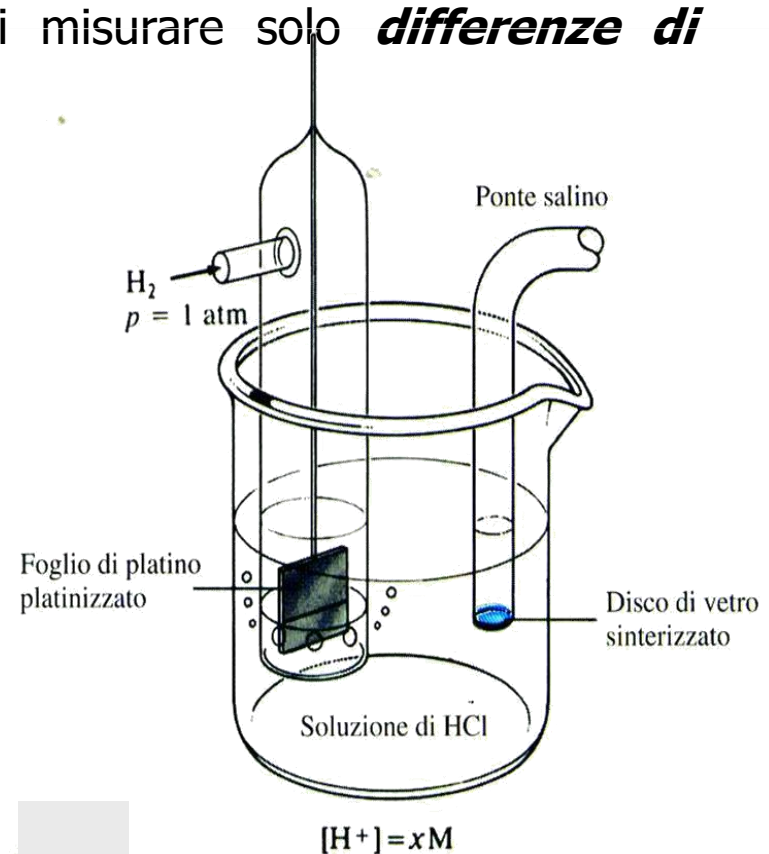
È però possibile attribuire un valore **relativo** ai potenziali elettrodici assegnando **arbitrariamente il valore  $E^\circ = 0.00V$** , ad una semicella particolare.



L'elettrodo prescelto è quello **standard a idrogeno (SHE)** ed al suo potenziale sono riferiti i valori di tutte le altre semicelle.



$$E^\circ = 0.00V$$



## ***serie elettrochimica di potenziali standard***

Per assegnare il potenziale ad una certa semicella,  $M/M^{n+}$ , si costruisce una cella elettrochimica formata da un elettrodo standard a idrogeno e dalla semicella in esame, e se ne misura la differenza di potenziale,  $\Delta E_{\text{cella}}$ :

- a) poiché per definizione il potenziale elettrodico dello SHE è uguale a 0.000 V, il potenziale elettrodico della semicella  $M^{n+}/M$ ,  $E_{M^{n+}/M}$ , è uguale alla differenza di potenziale misurata tra i due elettrodi della cella elettrochimica,  $\Delta E_{\text{cella}}$ ;
- b) se l'elettrodo  $M^{n+}/M$  è il polo positivo rispetto allo SHE (cioè è caricato positivamente) al suo potenziale elettrodico,  $E_{M^{n+}/M}$ , viene assegnato il segno + (in tal caso l'elettrodo è il catodo);
- c) se l'elettrodo  $M^{n+}/M$  è il polo negativo rispetto allo SHE (cioè è caricato negativamente) al suo potenziale elettrodico,  $E_{M^{n+}/M}$ , viene assegnato il segno - (in tal caso l'elettrodo è l'anodo).



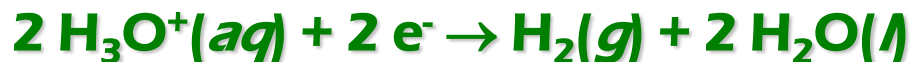
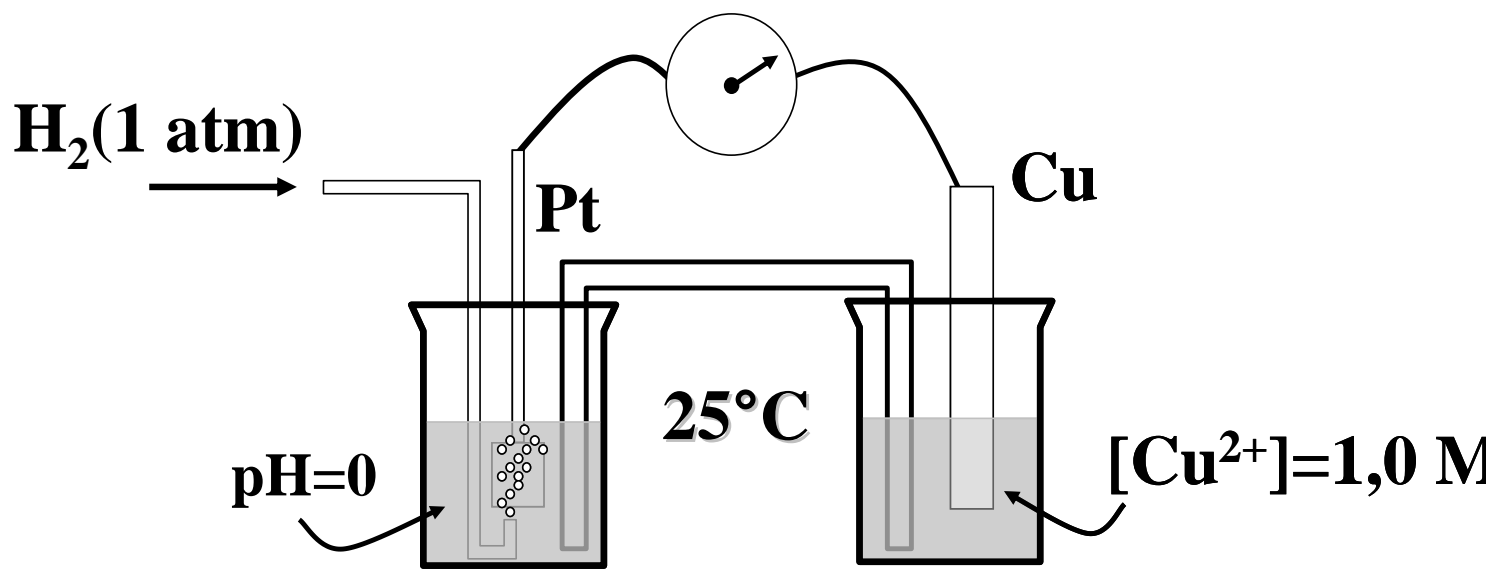
## Potenziale standard di riduzione.

In pratica per ottenere il valore di  $E^0$  per un dato elettrodo si costruisce una pila accoppiando tale elettrodo in condizioni standard all'elettrodo standard ad idrogeno e si misura il valore di  $E^0$  cella. Se in tale pila l'elettrodo da caratterizzare subisce una riduzione si ha:

$$E^0 = E_{\text{cella}}$$



$$E^0 = + 0,3419 \text{ V}$$



**In questo modo sono stati misurati e tabulati i potenziali standard di riduzione per le principali semireazioni elettrodeiche.**

**- Maggiore (più positivo) è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ridursi: maggiore sarà quindi la sua forza ossidante.**

**- Minore è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ossidarsi : maggiore sarà quindi la sua forza riducente ( $E^0_{\text{oss}} = -E^0_{\text{rid}}$ ).**

## Forza elettromotrice di una pila (fem)

**Forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila:** è la differenza di potenziale (d.d.p.) massima che può esistere tra i due elettrodi di quella pila, cioè a circuito aperto e quindi quando NON vi è circolazione di corrente

(per la misura della f.e.m. di una pila si utilizza un circuito potenziometrico)

La *f.e.m.* di una pila è per definizione una grandezza **POSITIVA** ed è correlata al potenziale (assoluto) di ciascun semielemento dalla relazione:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}} = E_C - E_A$$

$E_C > E_A \rightarrow$  il catodo (semireazione di riduzione) si trova ad un potenziale maggiore rispetto all'anodo

## **f.e.m. standard di cella e potenziali standard di elettrodo**

La fem di una cella voltaica è caratteristica per ogni data cella cioè per ogni data reazione di ossidoriduzione.

Poichè la fem dipende anche dalle concentrazioni delle specie implicate e dalla temperatura è necessario riferirsi a delle condizioni standard.

Definiamo

**fem standard ( $\Delta E^0_{\text{cella}}$ ) la fem della cella che opera in condizioni standard:**

**Concentrazione dei soluti pari a 1 M**

**Pressione parziale dei gas pari a 1 atm**

**T = 25°C.**

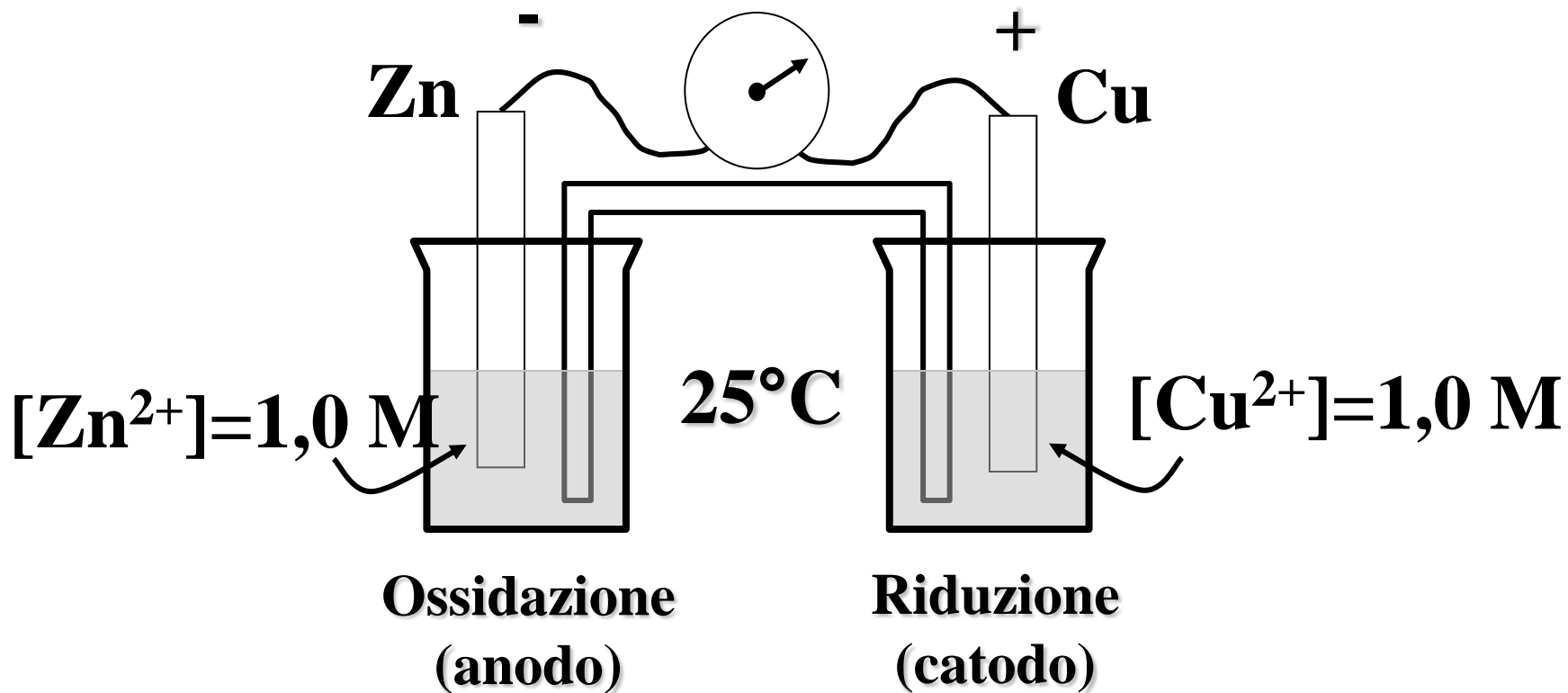
Ad esempio

la cella zinco-rame (nota anche come pila Daniell) ha una  $\Delta E^0_{\text{cella}} = 1,10\text{V}$  cioè se fatta operare con  $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$  genera una differenza di potenziale massimo di 1.10V.

Una volta noti i potenziali standard posso determinare la fem della pila:  
Il semielemento con potenziale standard più positivo sarà il **catodo** della pila; l'altro semielemento sarà l'**anodo**.

La fem è la differenza tra il potenziale catodico e quello anodico

$$fem = E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ} = 0.3419 \text{ V} - (-0.7618 \text{ V}) = 1,1037 \text{ V}$$



# La serie elettrochimica dei potenziali standard di riduzione (25°C)

Semireazione	E° (V)	Semireazione	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87	<del><math>2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}</math></del>	<del>0.00</del>
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H_2O$	+1.69	$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0.14
$2HOCl_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2H_2O$	+1.63	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0.25
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	+1.51	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0.28
$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$	+1.46	$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	-0.36
$BrO_3^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons Br^-_{(aq)} + 3H_2O$	+1.44	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0.40
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1.42	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.44
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)}$	+1.36	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0.74
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0.83
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+1.07	$2H_2O_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-1.66
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O$	+0.96	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2.37
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0.80	$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2.71
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+0.77	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2.76
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+0.54	$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2.92
$NiO_{2(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0.49	$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3.05
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0.34		
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + H_2O$	+0.17		

MIGLIORI OSSIDANTI

MIGLIORI RIDUCENTI

## Uso della serie elettrochimica

I potenziali standard di riduzione ci indicano la tendenza di una semireazione ad avvenire.

Ad esempio, la semireazione per l'elettrodo standard del potassio è:



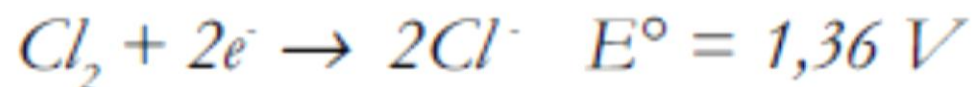
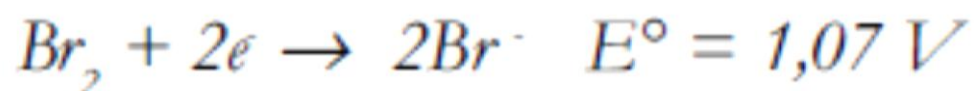
Il valore fortemente negativo ci dice che tale reazione avverrà molto difficilmente.

Il valore molto positivo indica che tale reazione avverrà prontamente così come è scritta.



Valori positivi di  $E^0$  ci dicono che la reazione tenderà ad avvenire da sinistra verso destra:

*1) Dati i potenziali standard di riduzione:*



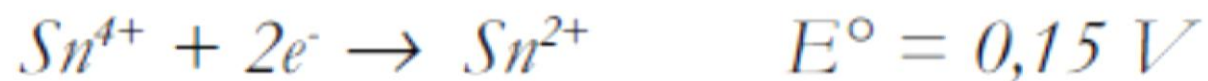
*valuta se le reazioni seguenti possono avvenire in condizioni standard e calcola la forza elettromotrice di ciascuna.*

Considerare i vari accoppiamenti possibili tra le tre reazioni



Riferendosi alle condizioni standard, dire se:

*2) E' possibile ossidare un sale di Fe(II) a Fe(III) usando un sale di Sn(IV) che si riduce a Sn(II)?*



3) Valuta se si ha sviluppo di  $H_2$  in una soluzione acquosa di acido forte 1 M

- per aggiunta di Fe
- per aggiunta di Cu

