

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

MIGLIORI OSSIDANTI

Semireazione	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
$PbO_{2(s)} + SO_{4^{2-}(aq)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H_2O$	+1.69
$2HOCl_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2H_2O$	+1.63
$MnO_{4^-}(aq) + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.46
$BrO_{3^-}(aq) + 6H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons Br_{(aq)} + 3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1.42
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)}$	+1.36
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Br_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+1.07
$NO_{3^-}(aq) + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O$	+0.96
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+0.54
$NiO_{2(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0.49
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0.34
$SO_{4^{2-}(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + H_2O$	+0.17

Semireazione	E° (V)
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0.28
$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_{4^{2-}(aq)}$	-0.36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0.76
$2H_2O_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2.37
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2.76
$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2.92
$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3.05

MIGLIORI RIDUCENTI

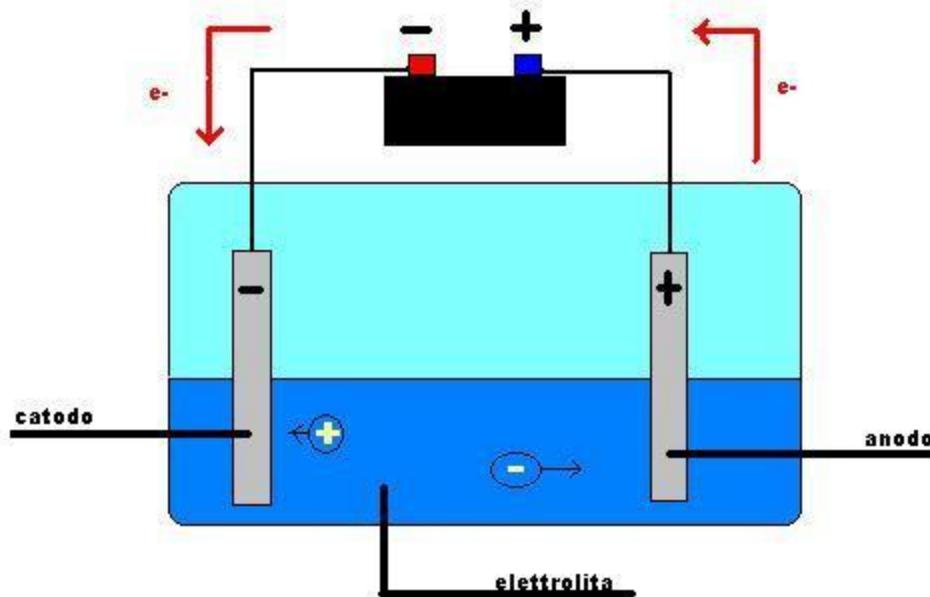
ELETTROLISI

Una **cella elettrolitica** è una cella nella quale una corrente fa avvenire una reazione chimica che altrimenti non avverrebbe in quanto non spontanea.

Il processo che avviene in una cella elettrolitica è detto **elettrolisi**.

Una cella elettrolitica è generalmente più semplice di un cella voltaica, in quanto:

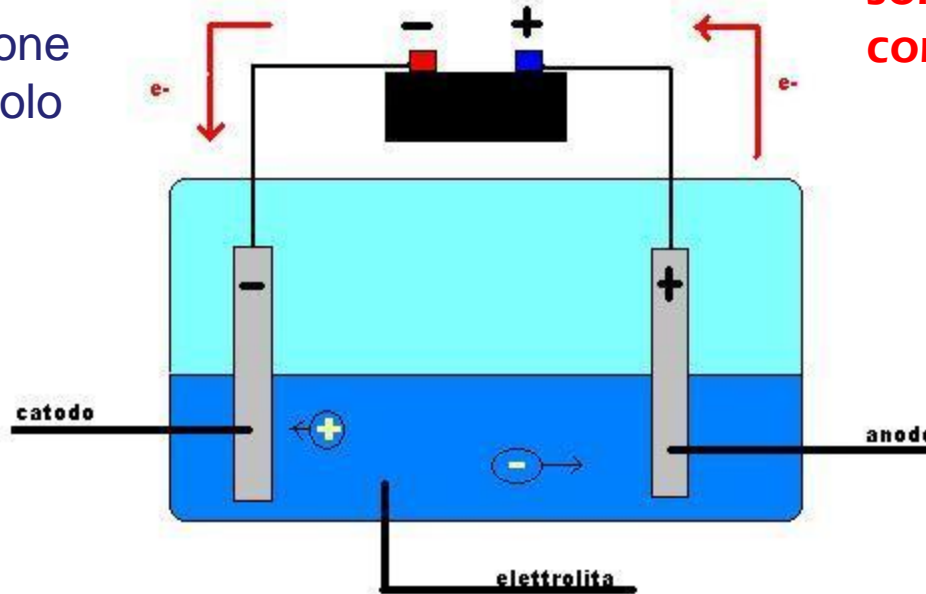
- 1) **non è necessario far avvenire separatamente le due semireazioni**



- 2) **la polarità degli elettrodi è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica**

ELETTROLISI

la polarità degli elettrodi è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica



Gli ioni positivi presenti in soluzione sono attirati dal polo negativo

Gli ioni negativi presenti in soluzione sono attirati dal polo positivo, dove lasciano elettroni ossidandosi

Arrivando all'elettrodo acquistano elettroni e si riducono



Il polo negativo è il catodo

Gli ioni positivi attirati dal catodo si chiamano CATIONI



Il polo positivo è l'anodo, perché su esso avviene l'ossidazione

Gli ioni negativi attirati dall'anodo si chiamano ANIONI

Come si fa a stabilire quali possono essere i prodotti del processo?

Esempio:

stabilire i prodotti di elettrolisi di una soluzione acquosa di KI

Esercizio:
stabilire i prodotti di elettrolisi di una soluzione
acquosa di KI

Regole pratiche

Per prevedere quali semi-reazioni avvengono durante l'elettrolisi di una data soluzione si deve:

- Identificare tutte le specie presenti nella soluzione;
- Individuare quali fra queste sono in grado di ridursi e confrontare il loro potenziale standard ;
la specie con potenziale standard maggiore è quella che si riduce .
- Individuare le specie che sono in grado di ossidarsi e confrontare il loro potenziale standard ;
la specie con E^0 minore è quella che si ossida.

Riassumendo in una cella elettrolitica avverrà :

- al catodo , la semireazione con il potenziale di riduzione maggiore
- all'anodo , **in senso inverso** , la semireazione con il potenziale di riduzione minore

Le specie che possono ridursi al catodo sono : K^+ , H^+ , H_2O

Le specie che possono ossidarsi all'anodo sono : I^- , OH^- , H_2O

H^+ ed OH^- hanno concentrazione molto bassa 10^{-7} M perché la soluzione è neutra e quindi non si scaricano .

Le reazioni che possono avvenire sono :

Tipo reazione	Reazione	E°
Riduzione del potassio	$K^+ + e^- \Rightarrow K$	- 2,92 V
Riduzione dell'acqua (pH = 7)	$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0,83 V
Ossidazione dello iodio	$I_{2(s)} + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-_{(aq)}$	+ 0,54 V
Ossidazione dell'acqua (pH = 7)	$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O$	+ 1,23 V

⚡ Al **catodo** si riduce l'acqua perché ha il potenziale più alto e quindi si sviluppa H_2 .

⚡ All' **anodo** si ossida I^- e si produce I_2 perché risulta avere il potenziale di riduzione minore

Pertanto la soluzione di KI si trasforma in una soluzione di KOH

Esercizio:

stabilire i prodotti di elettrolisi di una soluzione
acquosa di NaCl

Le specie che possono ridursi al catodo sono : Na^+ , H^+ , H_2O

Le specie che possono ossidarsi all'anodo sono : Cl^- , OH^- , H_2O

H^+ ed OH^- hanno concentrazione molto bassa 10^{-7}M perché la soluzione è neutra e quindi non si scaricano .

Le reazioni che possono avvenire sono :

<i>Tipo reazione</i>	<i>Reazione</i>	<i>E°</i>
<i>Riduzione del sodio</i>	$\text{Na}^+ + e^- \Rightarrow \text{Na}$	- 2,71 V
<i>Riduzione dell'acqua (pH = 7)</i>	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \Leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,83 V
<i>Ossidazione del cloro</i>	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \Leftrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 1,36 V
<i>Ossidazione dell'acqua (pH = 7)</i>	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23 V

✚ Al **catodo** si riduce l'acqua perché ha il potenziale più alto e quindi si sviluppa H_2 .

All'**anodo**, secondo i dati riportati sopra dovrebbe ossidarsi l'acqua. Tuttavia, nel processo pratico, a causa di fenomeni legati a irreversibilità locali, si creano delle sovratensioni che portano il potenziale dell' H_2O a valori attorno a 1,6 - 1,8 V per cui, nella **pratica la reazione di ossidazione dei cloruri è favorita**

Quindi in definitiva il processo produce H_2 gassoso al catodo e Cloro gassoso all'anodo

Pertanto la soluzione di NaCl si trasforma in una soluzione di NaOH

L'unico modo per ottenere Na metallico sarebbe operare un'elettrolisi in sale fuso, cioè in assenza di H_2O

I calcoli e le quantificazioni si fanno mediante la:

Legge di Faraday (1791-1867)

La quantità di sostanza che subisce ossidazione o riduzione a ciascun elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità che passa attraverso la cella

Una unità di elettricità è chiamata faraday: 1 faraday è la quantità di elettricità che corrisponde all'acquisto o alla perdita (e quindi al passaggio) di $6,022 \times 10^{23}$ elettroni

$$g = (PM/zF) Q$$

Dove

g è la quantità in grammi scaricata all'elettrodo

z è il numero di elettroni scambiati a mole di reattivo

PM è il peso molecolare o atomico

F costante di Faraday = 96500 C/mol

Q è la carica in coulomb ($Q=It$) I è l'intensità di corrente (Ampere) e t il tempo (s)

ESERCIZI:

1) Si consideri il processo di elettrolisi di una soluzione acquosa di CuSO_4 . Determinare per quanto tempo deve essere protratta l'elettrolisi operando con una corrente elettrica di intensità pari a 0.35 A, per provocare il deposito di 10 g di Cu metallico (PA Cu 63.5)

Risultato: $t = 24,10 \text{ h}$

2) NaCl fuso viene elettrolizzato per un tempo di 35 minuti con una corrente di 3,50 A. Calcolare quanti grammi di Na si depositano al catodo e quale volume di cloro calcolato nelle condizioni standard viene liberato all'anodo.

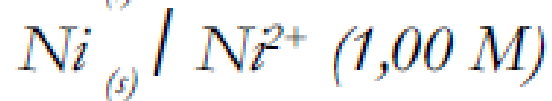
Risultato: 1,75 g di Na; 0,855 dm³ di Cl₂

3) Facendo l'elettrolisi di un sale allo stato fuso di formula generica MeCl_2 , si depositano al catodo 0,109 g del metallo Me. Si calcoli la massa atomica del metallo Me sapendo che al catodo di un'altra cella elettrolitica messa in serie alla prima, si sono depositati, da una soluzione di AgNO_3 , 0,970 g di Ag.

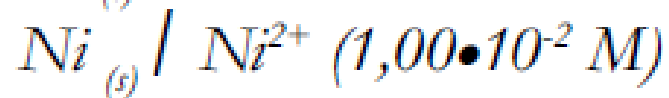
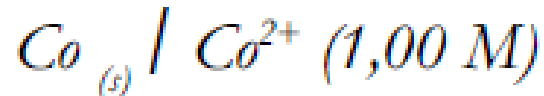
Risultato: 24,22 uma

Ulteriori esercizi

6) La cella A è costituita dalle semicelle:



La cella B è costituita dalle semicelle:



Calcola la forza elettromotrice per le due celle.

Esercizio

Calcolare la differenza di potenziale ai capi della cella:



$$E_{\text{Fe}} = 0.771 + \frac{0.059}{1} \cdot \log \frac{0.01}{0.03} = 0.743 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cd}} = -0.403 + \frac{0.059}{2} \cdot \log 0.002 = -0.483 \text{ V}$$

La semicella di sinistra è il catodo (perché ha il potenziale più positivo, quella di destra è l'anodo (perché ha il potenziale più negativo).

La differenza di potenziale è

$$\Delta E = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Cd}} = 0.743 - (-0.483) = 1.226 \text{ V}$$

N.B. La differenza di potenziale di una cella spontanea NON può essere mai negativa.