

Reazioni Redox

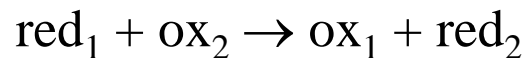
Ossidanti e Riducenti

Ossidante: molecola o ione capace di strappare elettroni ad un riducente

Riducente: molecola o ione capace di fornire elettroni ad un ossidante

Reazione redox: trasferimento di uno o più elettroni da un riducente a un ossidante

Coppie redox:



La specie riducente 1 (red_1) si ossida (uno o più atomi del riducente aumentano il proprio NO) per dare la specie ossidata 1 (ox_1), mentre la specie ossidante 2 (ox_2) si riduce (uno o più atomi dell'ossidante riducono il proprio NO) per dare la specie ridotta 2 (red_2).

Bilanciamento della reazione redox: l'aumento complessivo del NO del riducente deve essere uguale alla riduzione complessiva del NO dell'ossidante

Forza di ossidanti e riducenti: una reazione redox avviene quando le specie ossidanti e riducenti che reagiscono red_1 e ox_2 formano delle specie riducenti e ossidanti più deboli

Coppie redox più comuni

SOLUZIONE BASICA

ossidante	-	riducente
Ca(OH) ₂	-	Ca
Mg(OH) ₂	-	Mg
Al(OH) ₄ ⁻	-	Al
H ₂ PO ₂ ⁻	-	P
H ₂ BO ₃ ⁻	-	B
SiO ₃ ²⁻	-	Si
H ₂ BO ₃ ⁻	-	BH ₄ ⁻
Zn(OH) ₄ ²⁻	-	Zn
PO ₄ ³⁻	-	HPO ₃ ²⁻
SO ₄ ²⁻	-	SO ₃ ²⁻
Sn(OH) ₆ ²⁻	-	Sn(OH) ₄ ²⁻
Sn(OH) ₄ ²⁻	-	Sn
H ₂ O	-	H ₂
Ni(OH) ₂	-	Ni
AsO ₄ ³⁻	-	AsO ₂ ⁻
Fe(OH) ₃	-	Fe(OH) ₂
S	-	S ²⁻
CrO ₄ ²⁻	-	Cr(OH) ₃
NO ₃ ⁻	-	NO ₂ ⁻
IO ₃ ⁻	-	IO ⁻
IO ₃ ⁻	-	I ⁻
O ₂	-	OH ⁻
MnO ₄ ⁻	-	MnO ₂
ClO ₃ ⁻	-	Cl ⁻
BrO ⁻	-	Br ⁻
ClO ⁻	-	Cl ⁻
O ₃	-	O ₂
S ₂ O ₈ ²⁻	-	SO ₄ ²⁻

FORZA CRESCENTE DELL' OSSIDANTE (indicata da una freccia rossa rivolta verso il basso)

FORZA CRESCENTE DEL RIDUCENTE (indicata da una freccia blu rivolta verso l'alto)

SOLUZIONE ACIDA

ossidante	-	riducente
Li ⁺	-	Li
K ⁺	-	K
Ca ²⁺	-	Ca
Na ⁺	-	Na
Al ³⁺	-	Al
Zn ²⁺	-	Zn
Fe ²⁺	-	Fe
Cr ³⁺	-	Cr ²⁺
H ₃ PO ₄	-	H ₃ PO ₃
Ni ²⁺	-	Ni
Sn ²⁺	-	Sn
H ⁺	-	H ₂
Sn ⁴⁺	-	Sn ²⁺
SO ₄ ²⁻	-	H ₂ SO ₃
Cu ²⁺	-	Cu
I ₂	-	I ⁻
H ₃ AsO ₄	-	HAsO ₂
O ₂	-	H ₂ O ₂
Fe ³⁺	-	Fe ²⁺
Hg ₂ ²⁺	-	Hg
Ag ⁺	-	Ag
Hg ²⁺	-	Hg
NO ₃ ⁻	-	HNO ₂
NO ₃ ⁻	-	NO
HNO ₂	-	NO
Br ₂	-	Br ⁻
IO ₃ ⁻	-	I ⁻
MnO ₂	-	Mn ²⁺
O ₂	-	H ₂ O
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-	Cr ³⁺
Cl ₂	-	Cl ⁻
ClO ₃ ⁻	-	Cl ⁻
PbO ₂	-	Pb ²⁺
Au ³⁺	-	Au
MnO ₄ ⁻	-	Mn ²⁺
H ₂ O ₂	-	H ₂ O
S ₂ O ₈ ²⁻	-	HSO ₄ ⁻
F ₂	-	F ⁻

FORZA CRESCENTE DELL' OSSIDANTE (indicata da una freccia rossa rivolta verso il basso)

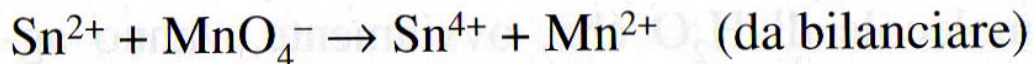
FORZA CRESCENTE DEL RIDUCENTE (indicata da una freccia blu rivolta verso l'alto)

Bilanciamento delle reazioni Redox

Quattro passi:

1. Individuazione coppie redox
2. Bilancio degli elettroni (variazioni dei NO)
3. Bilancio delle cariche elettriche
4. Bilancio degli atomi

1. Individuazione delle coppie redox e del numero di ossidazione degli elementi che si ossidano o riducono



Lo ione permanganato MnO_4^- è un ossidante più forte dello ione stannoso Sn^{2+} , che a sua volta è ovviamente un riducente più forte di MnO_4^- .

Nella reazione il Mn contenuto in MnO_4^- (*NO* +VII) si riduce a Mn^{2+} (*NO* +II). **Il *NO* del manganese diminuisce da +VII a +II.**

Lo Sn^{2+} (*NO* +II) si ossiderà a ione stannico Sn^{4+} (*NO* +IV). **Il *NO* dello stagno passa da +II a +IV.**

SOLUZIONE ACIDA

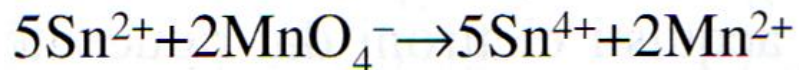
ossidante	-	riducente
Li ⁺	-	Li
K ⁺	-	K
Ca ²⁺	-	Ca
Na ⁺	-	Na
Al ³⁺	-	Al
Zn ²⁺	-	Zn
Fe ²⁺	-	Fe
Cr ³⁺	-	Cr ²⁺
H ₃ PO ₄	-	H ₃ PO ₃
Ni ²⁺	-	Ni
Sn ²⁺	-	Sn
H ⁺	-	H ₂
Sn ⁴⁺	-	Sn ²⁺
SO ₄ ²⁻	-	H ₂ SO ₃
Cu ²⁺	-	Cu
I ₂	-	I ⁻
H ₃ AsO ₄	-	HAsO ₂
O ₂	-	H ₂ O ₂
Fe ³⁺	-	Fe ²⁺
Hg ₂ ²⁺	-	Hg
Ag ⁺	-	Ag
Hg ²⁺	-	Hg
NO ₃ ⁻	-	HNO ₂
NO ₃ ⁻	-	NO
HNO ₂	-	NO
Br ₂	-	Br ⁻
IO ₃ ⁻	-	I ⁻
MnO ₂	-	Mn ²⁺
O ₂	-	H ₂ O
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-	Cr ³⁺
Cl ₂	-	Cl ⁻
ClO ₃ ⁻	-	Cl ⁻
PbO ₂	-	Pb ²⁺
Au ³⁺	-	Au
MnO ₄ ⁻	-	Mn ²⁺
H ₂ O ₂	-	H ₂ O
S ₂ O ₈ ²⁻	-	HSO ₄ ⁻
F ₂	-	F ⁻

FORZA CRESCENTE DELL' OSSIDANTE (freccia rossa verso il basso)

FORZA CRESCENTE DEL RIDUCENTE (freccia blu verso l'alto)

3. Bilanciamento del numero delle cariche totali nei due membri della reazione

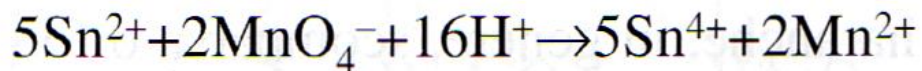
Per poter eseguire questa operazione, bisogna conoscere se la reazione avviene in ambiente acido o basico. Nel primo caso si bilancia aggiungendo ioni H^+ , nel secondo aggiungendo ioni OH^- .



Si contano il numero di cariche presenti nei due membri della reazione. Abbiamo $5 \times 2 + 2 \times (-1) = 8$ cariche positive a sinistra e $5 \times 4 + 2 \times 2 = 24$ cariche positive a destra.

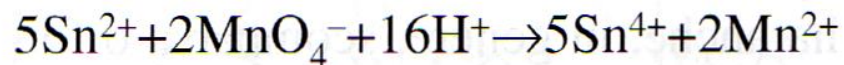
Questa reazione avviene in ambiente acido e quindi va bilanciata aggiungendo ioni H^+ .

Per fare in modo che i due membri contengano lo stesso numero di cariche devo aggiungere $24 - 8 = 16$ ioni H^+ a sinistra.



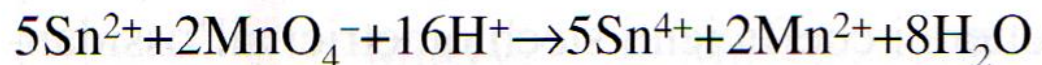
4. Bilanciamento degli atomi nei due membri della reazione

Questa operazione, che consiste in genere nel fare in modo che i due membri contengano lo stesso numero di atomi di ossigeno ed idrogeno, viene eseguita aggiungendo molecole di acqua



Si contano il numero di atomi di idrogeno ed ossigeno presenti nei due membri della reazione. Abbiamo $2 \times 4 = 8$ atomi di ossigeno 16 ioni H^+ a sinistra, mentre a destra non abbiamo nessun atomo di ossigeno o idrogeno.

Per fare in modo che i due membri contengano lo stesso numero di atomi di ossigeno ed idrogeno devo aggiungere 8 molecole di H_2O a destra.

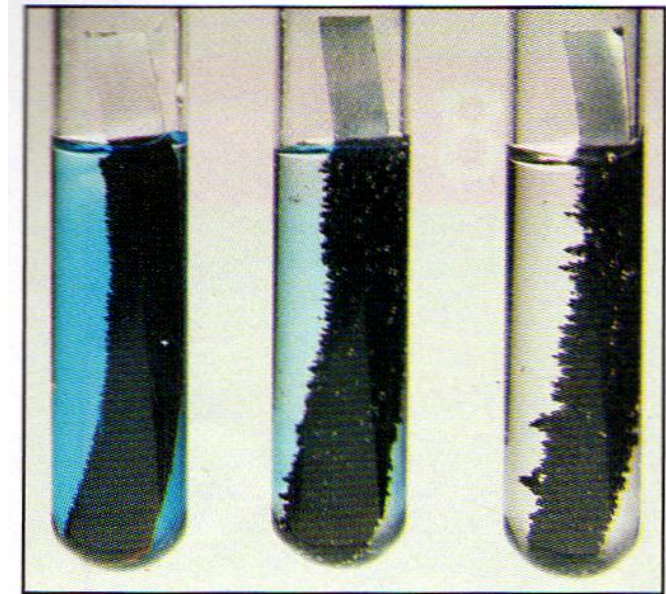


Le pile

Se si immerge una barretta di zinco metallico in una soluzione di Cu^{2+} ha luogo la reazione redox



La reazione redox spontanea Zn-Cu²⁺.
Il colore blu dello ione Cu^{2+} in soluzione si attenua (da sinistra a destra) man mano che lo ione viene ridotto a Cu metallico che si deposita sulla lamina di zinco immersa nella soluzione.

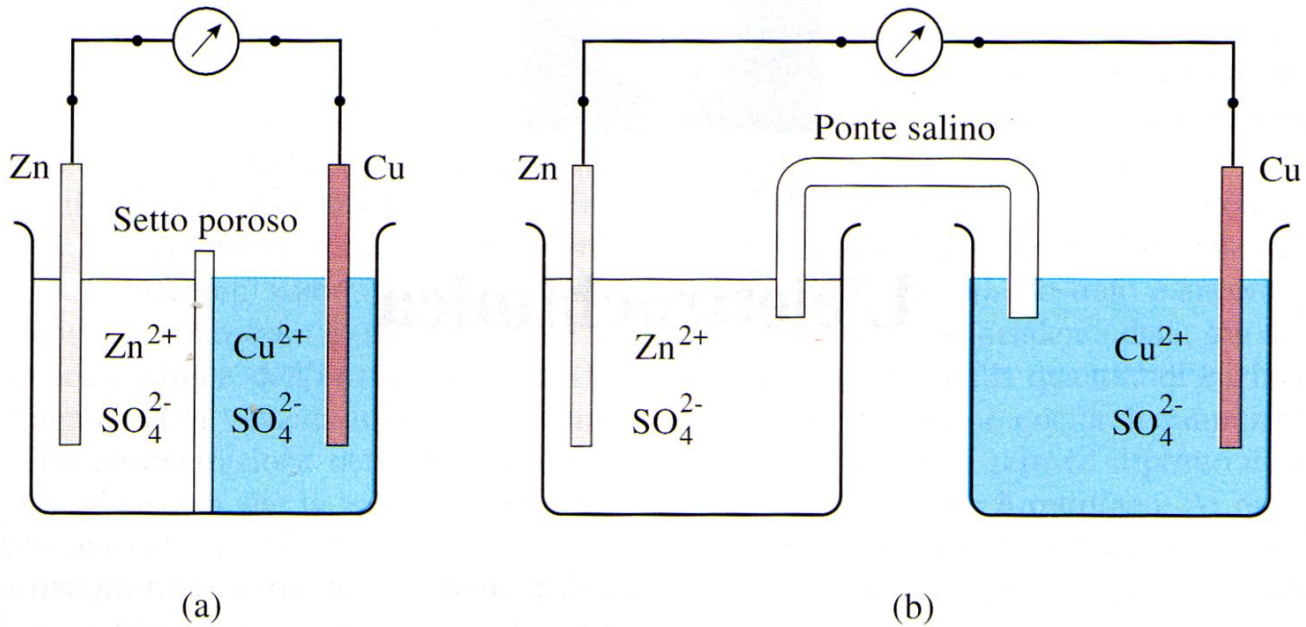


E' possibile far avvenire la **riduzione del Cu^{2+}** ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$) e l'**ossidazione dello zinco metallico** ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) in due celle separate.

Questa apparecchiatura costituisce una **pila o cella galvanica**.

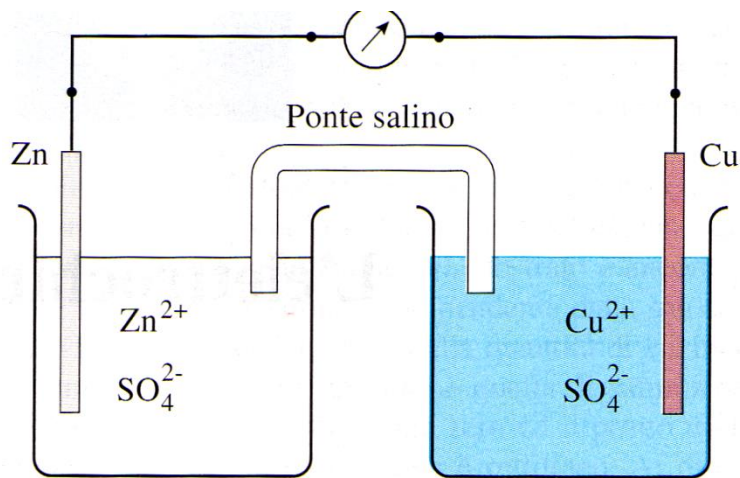
Le due celle sono definite **semicelle o semielementi**

La pila Daniell



La pila Daniell è costituita da due soluzioni, una di $ZnSO_4$ in cui è immerso un elemento (elettrodo) di zinco metallico ed una di $CuSO_4$ in cui è immerso un elettrodo di rame metallico.

Le due soluzioni sono separate da un setto poroso o da un ponte salino (gel in cui è disciolto un sale, ad esempio Na_2SO_4), che impediscono alle due soluzioni di diffondere l'una nell'altra, ma permettono la migrazione di ioni tra le due soluzioni.



Tra i due elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale e, se sono collegati da un filo conduttore, si ha il passaggio di corrente elettrica.

All'elettrodo di Zn:

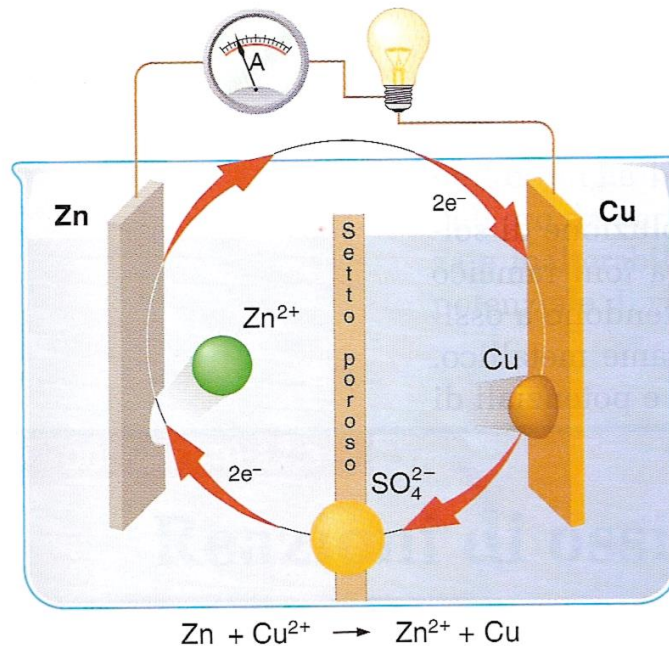
ossidazione $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ e conseguente passaggio in soluzione di ioni Zn^{2+} con dissoluzione dell'elettrodo

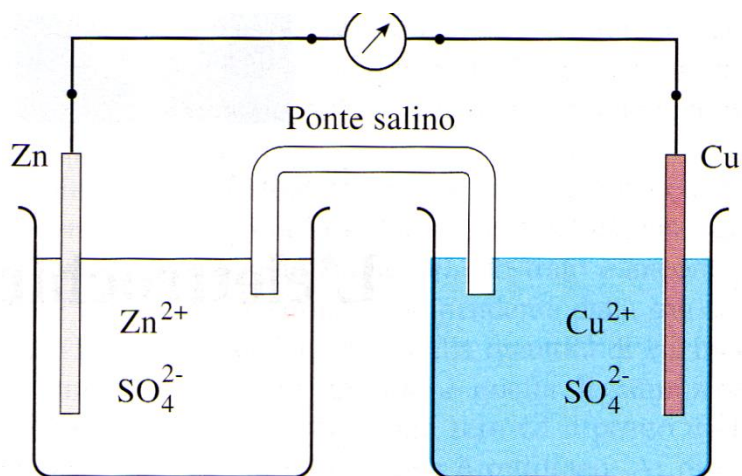
All'elettrodo di Cu:

riduzione $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ e deposizione di rame metallico sull'elettrodo.



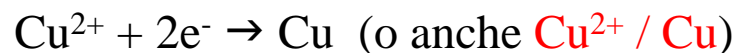
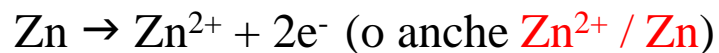
La soluzione di CuSO_4 si impoverisce di ioni positivi, mentre la soluzione di ZnSO_4 si arricchisce di ioni positivi. Ciò darebbe luogo ad una differenza di potenziale che si opporrebbe al passaggio di corrente e la impedirebbe. **Ciò non avviene perchè l'elettroneutralità della soluzione è mantenuta da ioni solfato, che attraverso il ponte salino passano dalla cella contenente CuSO_4 a quella contenente ZnSO_4**





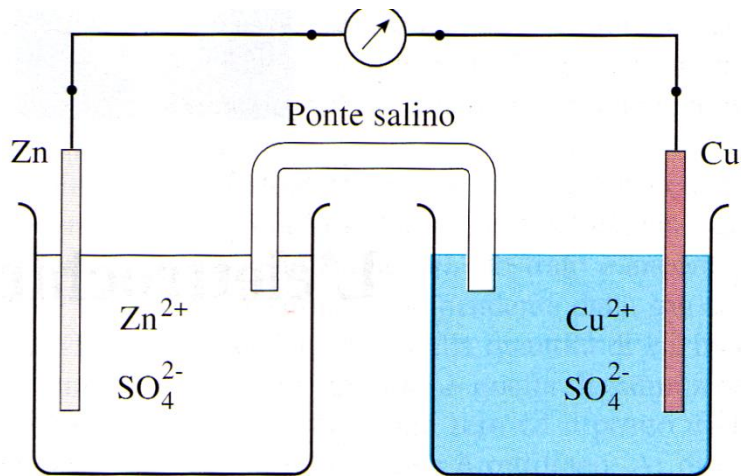
In una pila si possono riconoscere due **semireazioni**, una di riduzione e una di ossidazione.

Ad esempio



Complessivamente la pila Daniell può essere rappresentata come





L'elettrodo a cui avviene il processo di riduzione è definito catodo (processo di **riduzione catodica**)

L'elettrodo a cui avviene il processo di ossidazione è definito anodo (**ossidazione anodica**)

Nella pila Daniell, l'elettrodo di zinco metallico costituisce l'anodo, mentre quello di rame funziona da catodo.

La differenza di potenziale, misurata a circuito aperto, costituisce la **forza elettromotrice (f.e.m)** della pila

Reversibilità e irreversibilità

Una pila è definita **reversibile** quando, imponendo agli elettrodi una differenza di potenziale contraria e maggiore a quella della f.e.m. della pila, **la corrente fluisce in senso opposto a quello a quello che la pila genera spontaneamente.**

Una pila è reversibile se entrambi i processi ai due elettrodi sono reversibili.

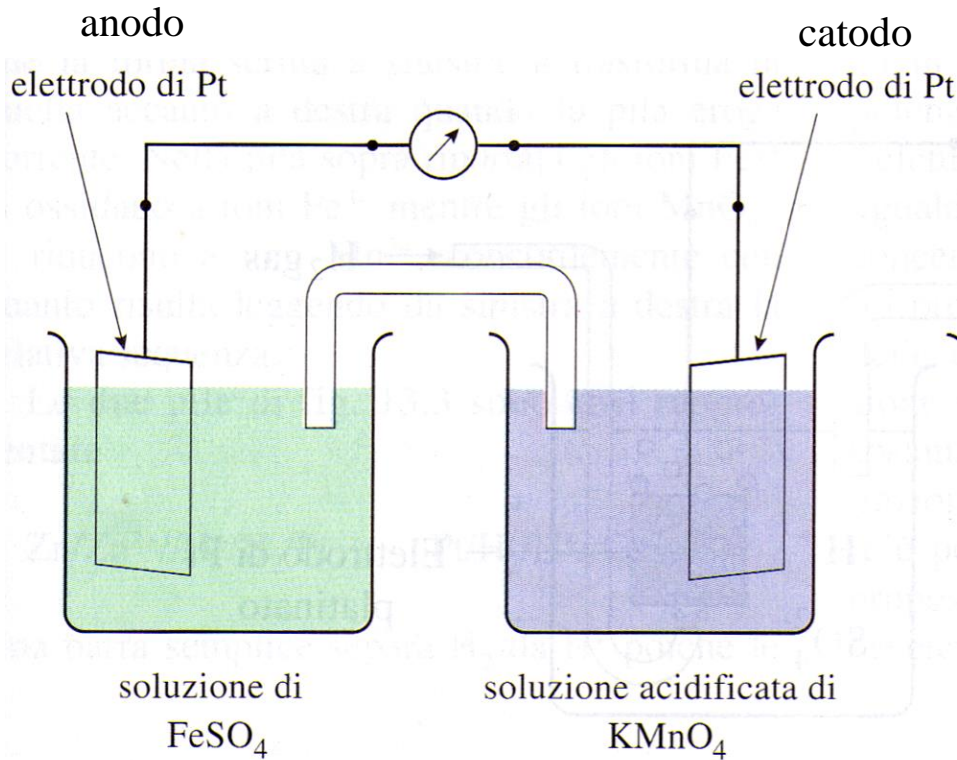
E' il caso della pila Daniell. Se si impone una f.e.m. contraria e superiore alla f.e.m. originaria della pila, si ha un flusso di elettroni dall'elettrodo di rame all'elettrodo di zinco e i processi a i due elettrodi si invertono:



In pratica la pila si ricarica

E' possibile ottenere una pila anche quando una (o entrambi) le reazioni redox non prevedono l'ossidazione o riduzione degli elettrodi.

Si usano in questo caso degli elettrodi inerti, che non partecipano alle reazioni redox, utilizzando materiali conduttori, quali platino o grafite.



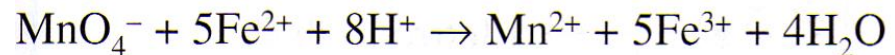
Al catodo:



All'anodo:

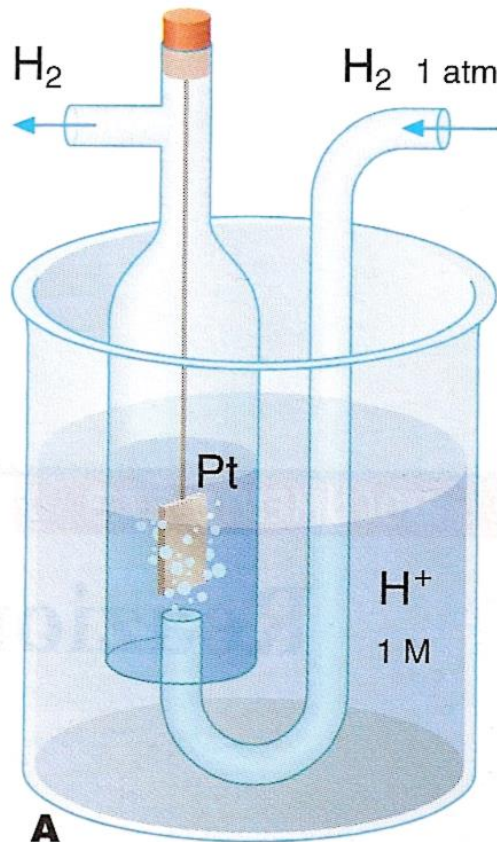


Reazione complessiva:

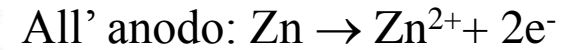
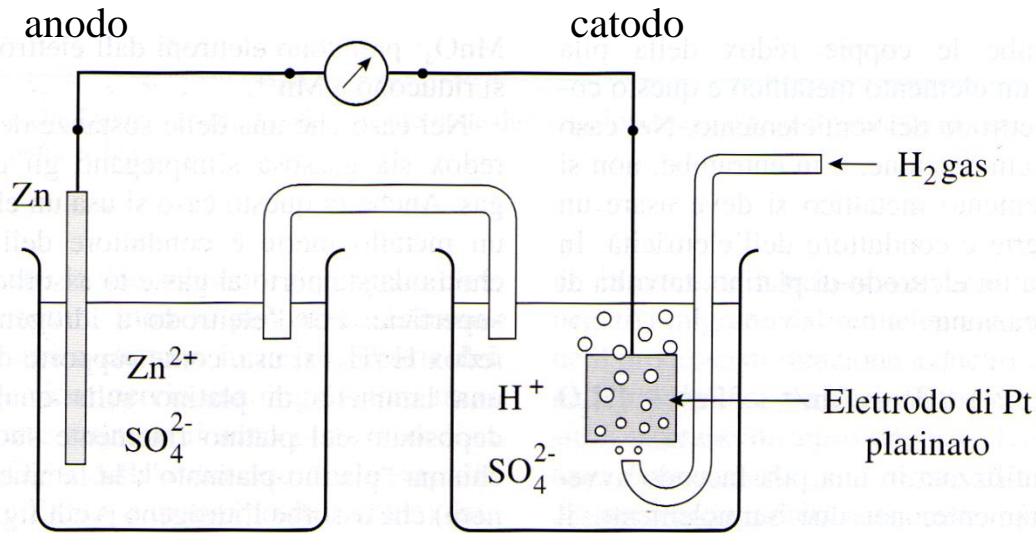


L'elettrodo a idrogeno

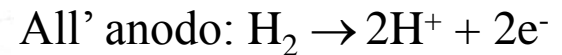
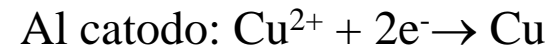
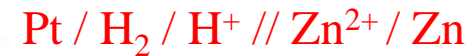
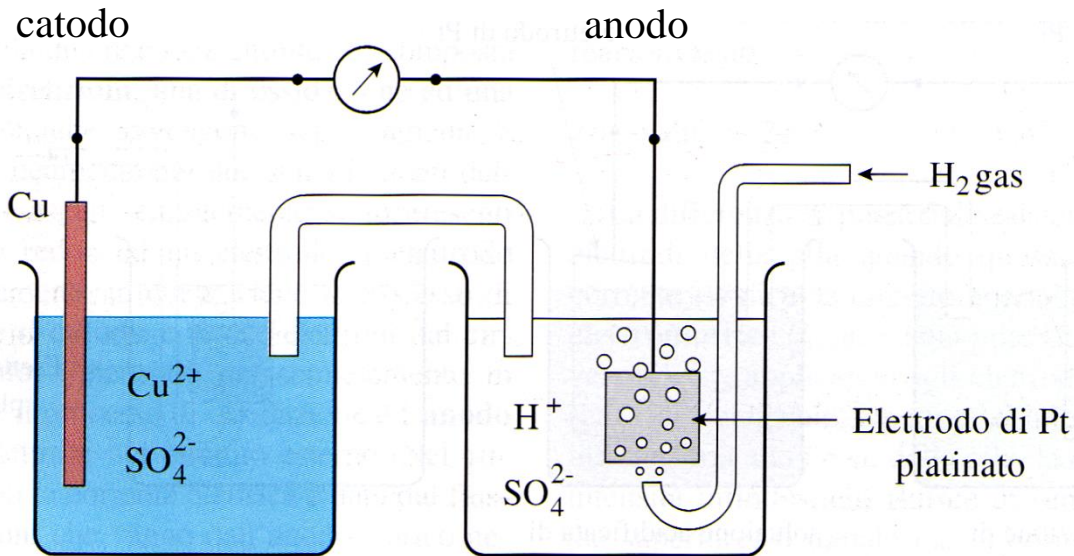
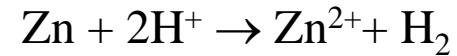
Se una delle coppie redox coinvolge una sostanza gassosa, si utilizzano elettrodi a gas, costituiti da un metallo inerte e conduttore che assorbe il gas sulla sua superficie (ad esempio platino)



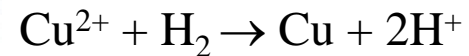
L'elettrodo ad idrogeno è costituito da un una lamina di platino metallico su cui è depositato uno strato di platino finemente suddiviso, utilizzato per l'assorbimento del gas suddiviso



Reazione complessiva:



Reazione complessiva:



Il potenziale di elettrodo e l'equazione di Nernst

In ogni semicella si stabilisce una differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione.

Se la reazione all'elettrodo è reversibile, il potenziale che l'elettrodo assume rispetto alla soluzione è definito **dall'equazione di Nernst**:



$$\Delta G = L_{\text{utile}} = -nFE$$

$$-nFE = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$E = -\Delta G^0 / nF - RT/nF \ln Q$$

$$E = E^0 - RT/nF \ln Q$$

Il potenziale di elettrodo e l'equazione di Nernst

In ogni semicella si stabilisce una differenza di potenziale tra elettrodo e soluzione.

Se la reazione all'elettrodo è reversibile, il potenziale che l'elettrodo assume rispetto alla soluzione è definito **dall'equazione di Nernst**:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q_{\text{semireazione}}$$

- E° = potenziale standard di riduzione, caratteristico di ogni semireazione
- R = costante dei gas perfetti
- n = numero di elettroni coinvolti nel processo redox
- F = carica elettrica di una mole di elettroni (96485 C / mol)
- Q = quoziente della semireazione di riduzione

A 298 K:
$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

Inoltre, eventuali specie allo stato solido non compaiono nell'espressione del potenziale e, nel caso dei gas, si sostituiscono le concentrazioni con le pressioni parziali

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \qquad E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \qquad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \qquad E_{\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}_2} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Non è possibile misurare sperimentalmente il potenziale d'elettrodo E che si instaura tra elettrodo e la soluzione in cui è immerso, ma è possibile misurare la *f.e.m.* di una pila (ΔE) che si instaura tra i due elettrodi che la compongono.

$$\text{Semireazione 1:} \quad \text{ox}_1 \rightarrow \text{red}_1 \quad E_1 = E_1^\circ - \frac{0.05916}{n_1} \log Q_1$$

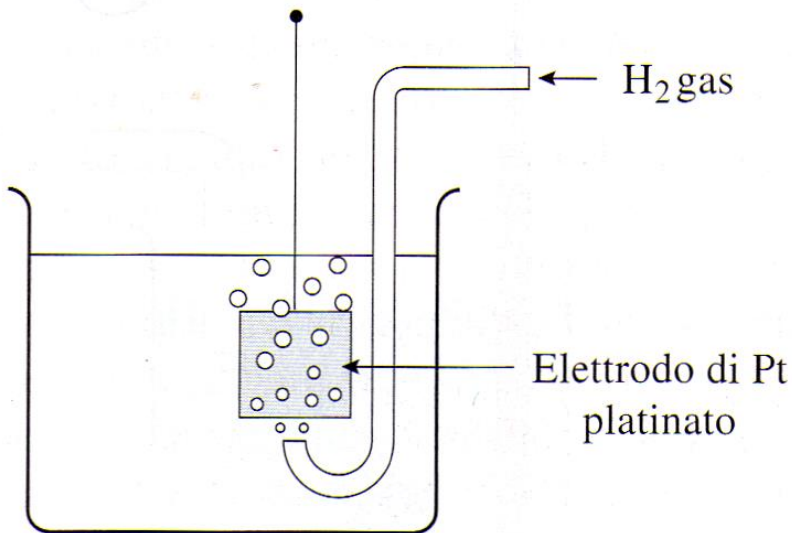
$$\text{Semireazione 2:} \quad \text{ox}_2 \rightarrow \text{red}_2 \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{0.05916}{n_2} \log Q_2$$

$\Delta E = E_1 - E_2 > 0$ per un processo spontaneo

($E_1 > E_2$ per convenzione)

$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ è il potenziale standard della pila e può essere calcolato misurando la differenza di potenziale ΔE in condizioni standard

$\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ può essere calcolato misurando la differenza di potenziale ΔE di una pila in condizioni standard



Il potenziale standard di una semireazione di riduzione viene determinato attribuendo valore 0 al potenziale di un elettrodo ad idrogeno in cui:

la P dell'idrogeno gassoso è 1 Atm.

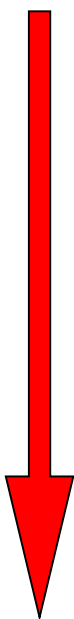
la concentrazione molare di H_3O^+ è 1 M

(elettrodo normale ad idrogeno)

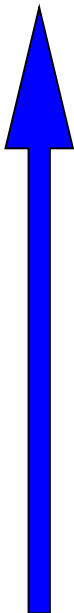
Convenzionalmente si considerano i potenziali standard della reazione di riduzione, riferiti all'elettrodo normale ad idrogeno a 298 K.

Le condizioni standard sono: $T = 298,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ Atm}$, $C = 1 \text{ M}$ per ogni specie

Forza dell'ossidante



Forza del riducente



Semireazione di riduzione	E° (V)	Semireazione di riduzione	E° (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.0401	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.931	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2.868	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.37	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.595
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.66	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.61
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1.185	$\text{ClO}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.62
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$	-1.175	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0.7973
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.7618	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0.7996
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0.851
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.934
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.499	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.983
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.447	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1.0873
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0.4030	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0.28	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.257	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- = \text{V}^{2+}$	-0.255	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1.35827
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0.1375	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.1262	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.423
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,0000	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.451
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,498
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Elettrodo a calomelano (KCl saturo)	0,2412	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,247	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,3419	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,358	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,866

Si definisce potenziale di riduzione di un semielemento la misura della sua tendenza a ridursi, ossidando altre specie.

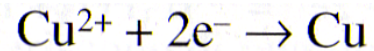
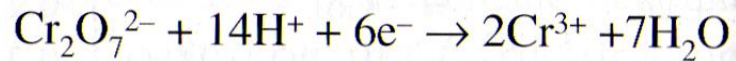
Le semireazioni per applicare la scala precedente sono sempre scritte secondo il modello **specie ossidata + $n e^-$ → specie ridotta**

All'aumentare il valore di E° aumenta il potere ossidante della specie a sinistra della semireazione. Il fluoro è la specie con il massimo potere ossidante.

Considerando la scala dei potenziali standard di riduzione, abbiamo che ciascun elemento tende ad ossidare i semielementi con potenziale standard minore ed a ridurre i semielementi con potenziale standard di riduzione maggiore.

Esempi calcolo f.e.m.

Pila con due semicelle



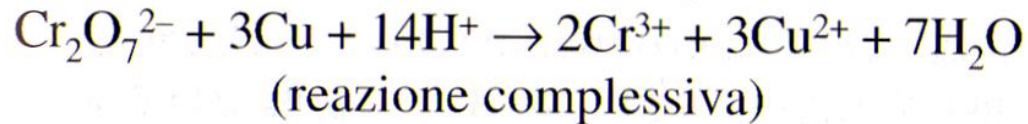
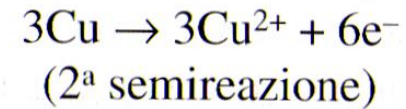
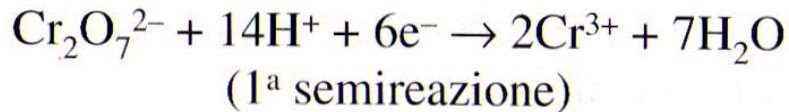
Semicella 1: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$, $E^\circ_1 = 1,232$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,232 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{(10^{-3})^2}{10^{-2}(10^{-1})^{14}} = 1,133 \text{ V}$$

Semicella 2: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $E^\circ_2 = 0,342$

$$E_{\text{Cu}} = 0,342 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = 0,283 \text{ V}$$

Il potenziale dell'elettrodo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ (E°_1) è più alto del potenziale dell'elettrodo $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ (E°_2). Le reazioni che avvengono nelle due semicelle sono:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]^3}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

In generale:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

Q = coefficiente di reazione

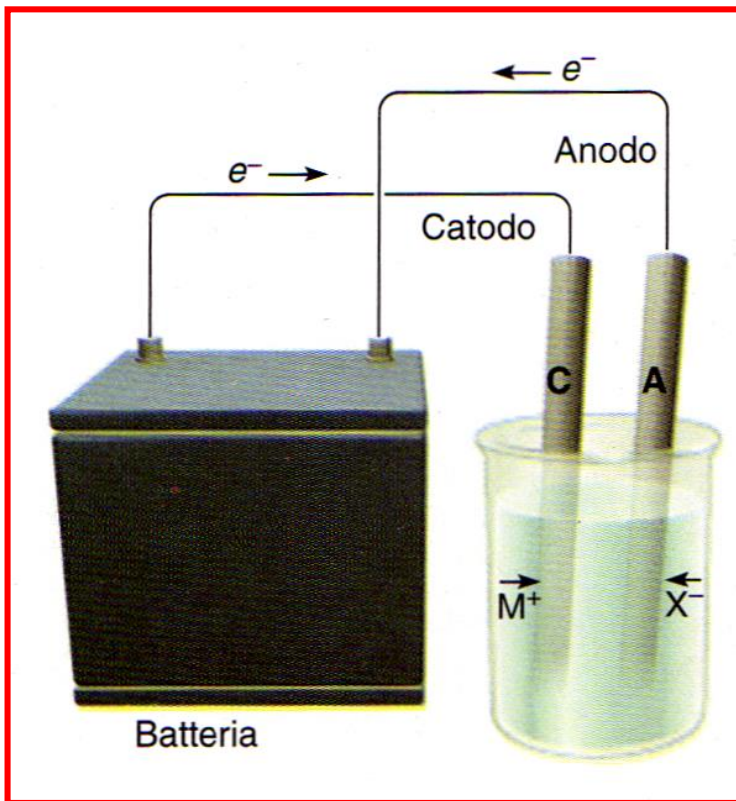
n = numero di elettroni scambiati tra ossidante e riducente nella reazione complessiva

Quando il sistema galvanico raggiunge l'equilibrio, $\Delta E = 0$, $Q = K_{\text{eq}}$, non circola più corrente, la pila è scarica.

Elettrolisi

Una pila è un sistema elettrochimico che trasforma energia chimica in energia elettrica sfruttando una reazione redox spontanea.

Il sistema elettrochimico in cui avviene il processo inverso cioè energia elettrica è trasformata in energia chimica forzando ad avvenire una reazione redox non spontanea si chiama cella elettrolitica ed il processo elettrolisi.



Rappresentazione schematica di una cella elettrolitica. Gli elettroni entrano nel catodo da una sorgente esterna. I cationi si muovono verso il catodo dove vengono ridotti e gli anioni si muovono verso l'anodo dove vengono ossidati.

Come nelle pile, anche nei processi elettrolitici l'ossidazione ha luogo all'anodo, mentre la riduzione avviene al catodo

Elettrolisi (quantità di sostanza che reagisce agli elettrodi)

La prima legge di Faraday.

La quantità di sostanza liberata ad un elettrodo per elettrolisi è proporzionale alla quantità di elettricità che passa nella cella elettrolitica.

In particolare, la quantità q (mol) di una sostanza che scambia n elettroni è funzione della quantità di elettricità Q (C) secondo la relazione

$$q = Q / nF$$

con $F = 96485$ C / mol (costante di Faraday)

Considerando che $q = m/M$ (m = massa in g della sostanza ossidata o ridotta e M = massa molare (g /mol)):

$$m = QM / nF$$

inoltre $Q(\text{C}) = i(\text{A}) \times t(\text{s})$

$$m = itM / nF$$

Elettrolisi (quantità di sostanza che reagisce agli elettrodi)

La seconda legge di Faraday.

Durante l'elettrolisi il passaggio di un Faraday ($F = 96485 \text{ C / mol}$) provoca la reazione agli elettrodi di un equivalente di ogni tipo di sostanza

$$m = itM / nF$$

$M/n = 1$ equivalente

Un Faraday fa reagire:

- 1 mole di ioni con carica 1
- $\frac{1}{2}$ mole di ioni con carica 2
- $\frac{1}{3}$ mole di ioni con carica 3
-

Elettrolisi (tensione di decomposizione)

La differenza di potenziale che occorre applicare ad una cella perché sia sede di un processo elettrolitico deve essere superiore alla differenza tra i potenziali di riduzione dei suoi due elettrodi.

$$E_{\text{decomp}} > E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} > E_{+} - E_{-}$$

Una cella elettrolitica può contenere più specie capaci di ridursi al catodo e di ossidarsi all'anodo. Per stabilire quali di queste si ossidano o si riducono per prime quando la cella elettrolitica viene sottoposta ad una differenza di potenziale crescente, bisogna tener presente che agli elettrodi si scarica per prima la specie chimica che richiede la minor spesa di energia per acquistare elettroni dal catodo e per cederne all'anodo.

Al catodo si riduce la specie con il potenziale di riduzione più alto (è quella che accetta più facilmente elettroni) all'anodo si ossida per prima la specie con il potenziale di riduzione più basso (quella che cede più facilmente elettroni).

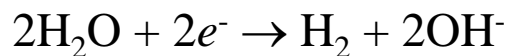
L'elettrolisi di soluzioni acquose.

Se ho una soluzione acquosa di NaCl, l'elettrolisi di NaCl è in competizione con l'elettrolisi dell'acqua, cioè con la riduzione dell'idrogeno al catodo e l'ossidazione dell'ossigeno dell'acqua all'anodo.

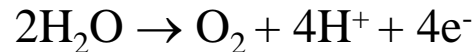
In una soluzione acquosa **diluata** di NaCl, ad esempio 1M, a pH 7:

Potenziali di
riduzione attuali

Possibili reazioni al catodo:



Possibili reazioni all'anodo:



$$E = -2,71 \text{ V}$$

$$E = -0,413 \text{ V}$$

$$E = 0,817 \text{ V}$$

$$E = 1,36 \text{ V}$$

In queste condizioni, il processo favorito è quello che richiede il minor dispendio energetico, cioè la minor *differenza di potenziale*..



$$d.d.p. = 0,817 - (-0,413) = 1,230 \text{ V}$$

I segni degli elettrodi

Cella Galvanica

Anodo (-) reazione di ossidazione

Catodo (+) reazione di riduzione

Cella elettrolitica

Anodo (+) reazione di ossidazione

Catodo (-) reazione di riduzione

Domande a scelta multipla

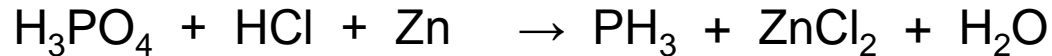
- 1 **Quale tra le seguenti affermazioni riguardanti una reazione redox non è corretta?**
A l'ossidante è la specie che tende ad acquistare elettroni;
B l'ossidante è la specie che tende a cedere elettroni;
C il numero di ossidazione di un ossidante diminuisce nel corso della reazione;
D il numero di ossidazione di un riducente aumenta nel corso della reazione.
- 2 **La specie ossidante nella reazione di ossidoriduzione $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ è:**
A Cl_2 ; B I^- ; C Cl^- ; D I_2 .
- 3 **Il valore del potenziale di riduzione standard 0,00 V è attribuito al semielemento:**
A Na^+/Na ; B $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}$;
C Pt^{2+}/Pt ; D $2\text{H}^+/\text{H}_2$.
- 4 **Tra le seguenti non è una reazione redox:**
A $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$;
B $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$;
C $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$;
D $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$.
- 5 **Nelle pile avvengono reazioni:**
A spontanee; B non spontanee;
C con $\Delta G = 0$; D esotermiche.
- 6 **Nelle celle elettrolitiche avvengono reazioni:**
A spontanee; B non spontanee;
C con $\Delta G = 0$; D esotermiche.
- 7 **Nella cella elettrolitica l'anodo è l'elettrodo:**
A negativo dove ha luogo il processo di riduzione;
B positivo dove ha luogo il processo di riduzione;
C negativo dove ha luogo il processo di ossidazione;
D positivo dove ha luogo il processo di ossidazione.
- 8 **Un ossidante è una sostanza:**
A in grado di ossidare un'altra;
B che si ossida spontaneamente;
C in grado di cedere elettroni spontaneamente;
D che fa ridurre un'altra sostanza.
- 9 **Un riducente è una sostanza:**
A che acquista spontaneamente elettroni;
B che determina l'ossidazione dell'ossidante;
C in grado di ossidare un'altra;
D che si ossida spontaneamente.
- 10 **Nella reazione $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ l'elemento che si ossida è:**
A il manganese; B il cloro;
C l'ossigeno; D l'idrogeno.
- 11 **Quale tra le seguenti classi di elementi ha il carattere riducente più marcato?**
A metalli alcalini; B alogeni;
C gas nobili; D metalli di transizione.
- 12 **Quale tra le seguenti classi di elementi ha il carattere ossidante più marcato?**
A elementi del II gruppo;
B elementi del IV gruppo;
C alogeni;
D elementi del 4° periodo.

Risposta domande a scelta multipla

1) B; 2) A; 3) D; 4) C; 5) A; 6) B; 7) C; 8) A; 9) D; 10) B; 11) A; 12) C.

Esercizi con risposta

1) Bilancia la seguente reazione redox



2) Calcola la forza elettromotrice della pila in cui si svolge in condizioni standard la reazione $\text{I}_{2(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ [1,30 V]

3) L'elettrolisi di una soluzione contenente ioni nichel Ni^{2+} fa depositare nichel metallico al catodo. Se si fa passare una corrente di 0,200 A per 25 minuti, quanti grammi di nichel metallico si formano? [0,091g]

Bilancia le seguenti reazioni redox

- a) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$
- b) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} \longrightarrow \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- c) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- e) $\text{PbO}_2 + [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_2\text{O}$
- f) $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- g) $\text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2$
- h) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$
- i) $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- l) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Obiettivi minimi

- 1) Bilanciare le reazioni di ossido-riduzione in ambiente acido e basico
- 2) In una cella voltaica, identificare la semi-reazione che avviene all'anodo e quella che avviene al catodo, la polarità degli elettrodi e la direzione del flusso degli elettroni.
- 3) Comprendere come si determinano i potenziali standard di riduzione
- 4) Descrivere l'elettrodo a idrogeno standard e spiegare come si usa come riferimento per determinare i potenziali standard di riduzione.
- 5) Usare i potenziali standard di riduzione per determinare i potenziali di cella in condizioni standard.
- 6) Usare l'equazione di Nernst per calcolare il potenziale di cella in condizioni non standard.
- 7) Descrivere i processi chimici che avvengono nell'elettrolisi.
- 8) Individuare l'ordine di scarica delle sostanze agli elettrodi
- 9) Correlare la quantità di sostanza ossidata o ridotta alla quantità di corrente e al tempo di passaggio.