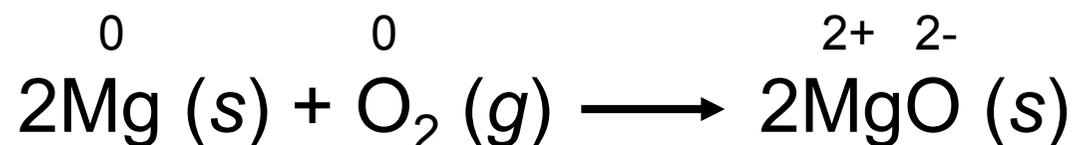


Le reazioni redox e l'elettrochimica

Capitolo 18

I **processi elettrochimici** sono reazioni di ossido-riduzione in cui:

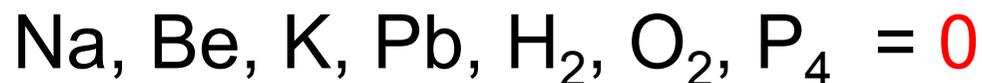
- l'energia rilasciata da una reazione spontanea è convertita in elettricità oppure
- l'energia elettrica è usata per indurre una reazione non spontanea



Numero di ossidazione

La carica che un atomo avrebbe in una molecola (o in un Composto ionico) se gli elettroni fossero completamente trasferiti.

1. Gli elementi liberi (stato non combinato) hanno un numero di ossidazione pari a zero.

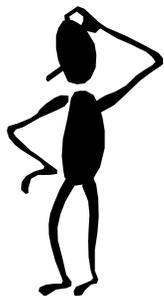


2. Negli ioni monoatomici, il numero di ossidazione è uguale alla carica dello ione.



3. Il numero di ossidazione dell'ossigeno è **generalmente -2**. Nell' H_2O_2 e O_2^{2-} è **-1**.

- Il numero di ossidazione dell'idrogeno è **+1** *eccetto quando è legato ad un metallo in un composto binario*. In questi casi, il suo numero di ossidazione è **-1**.
- I metalli del Gruppo IA sono **+1**, i metalli IIA sono **+2** e il fluoruro è sempre **-1**.
- La somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi in una molecola o in uno ione è uguale alla carica sulla molecola o sullo ione.



I numeri di ossidazione di tutti gli atomi in HCO_3^- ?



$$\text{O} = -2 \quad \text{H} = +1$$

$$3 \times (-2) + 1 + ? = -1$$

$$\text{C} = +4$$

Bilanciamento delle reazioni redox

L'ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+} ad opera di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in soluzione acida?

1. Scrivere l'equazione non bilanciata della reazione nella forma ionica.



2. Separare l'equazione in due semireazioni.



3. Bilanciare gli atomi diversi da O e H nelle semireazioni.

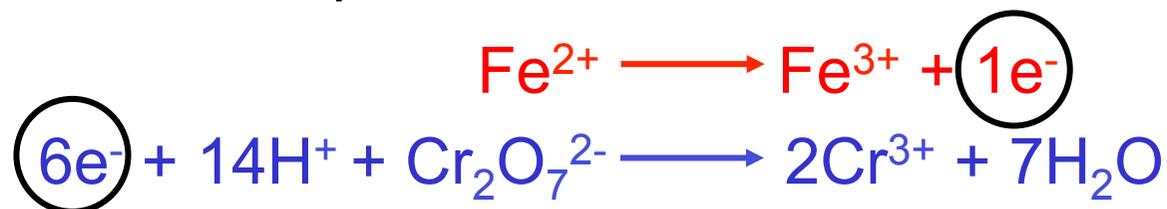


Bilanciamento delle reazioni redox

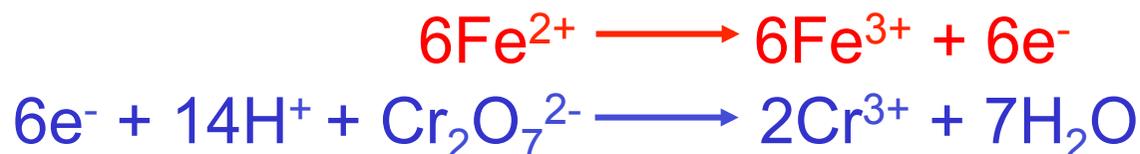
4. Per le reazioni in acido, aggiungere H_2O per bilanciare gli atomi di O e H^+ per bilanciare gli atomi di H.



5. Aggiungere elettroni su ambo i lati di ognuna delle semireazioni per bilanciare le cariche delle semireazioni.

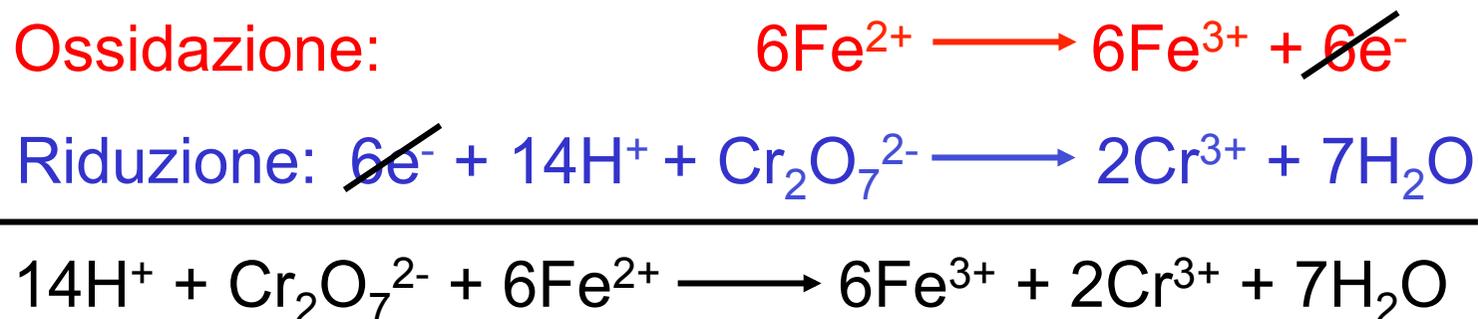


6. Se necessario, uguagliare il numero di elettroni nelle due semireazioni moltiplicandole per un appropriato coefficiente.



Bilanciamento delle reazioni redox

7. Unire le due semireazioni e bilanciare la reazione finale mediante verifica. **Gli elettroni presenti su ambo i lati devono elidersi.**

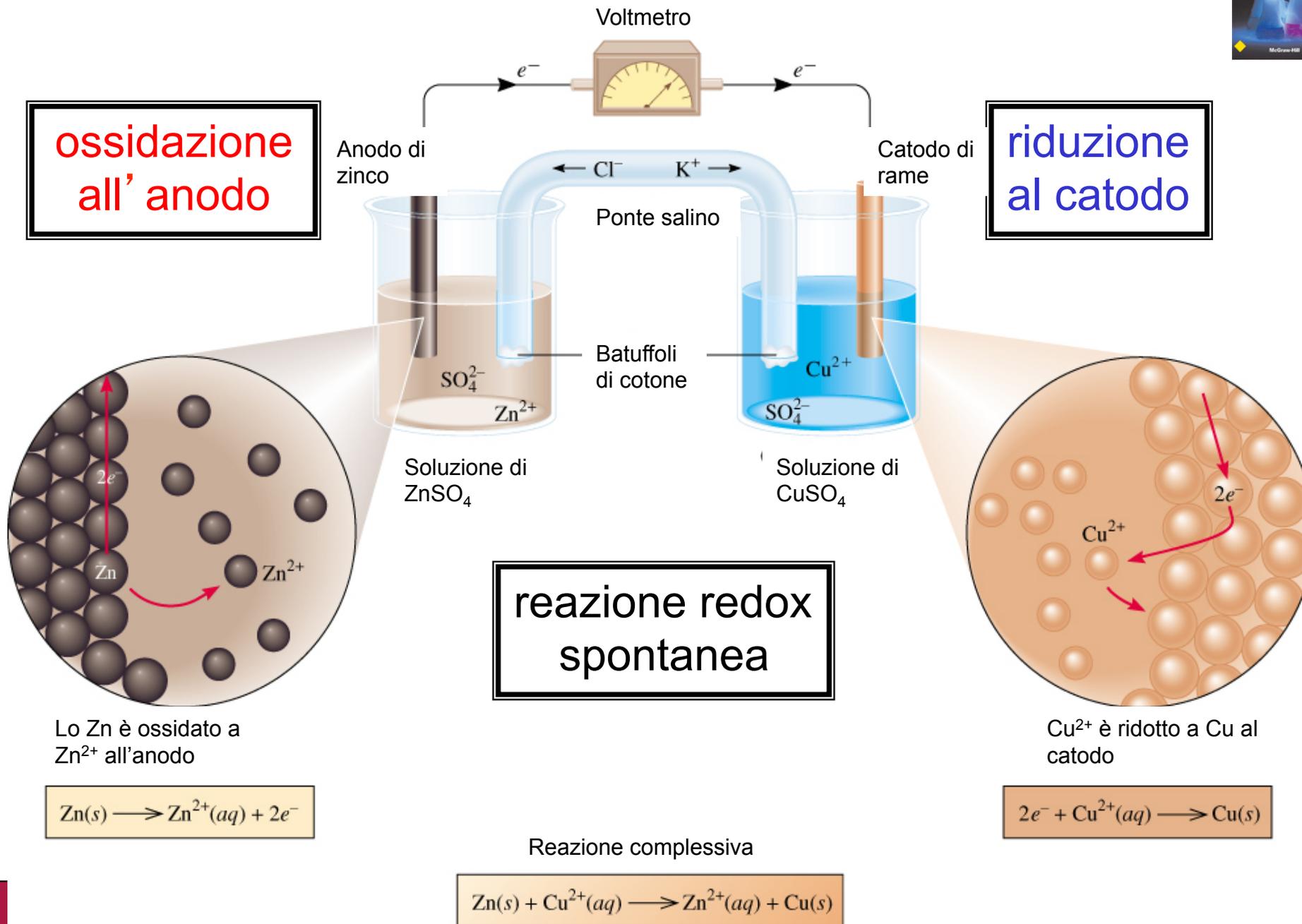


8. Verificare che il numero degli atomi e le cariche siano bilanciati

$$14 \times 1 - 2 + 6 \times 2 = 24 = 6 \times 3 + 2 \times 3$$

9. Per le reazioni in soluzioni basiche, aggiungere OH^- a **entrambi i lati** dell'equazione per ogni H^+ che compare nell'equazione finale.

Celle galvaniche



Celle galvaniche

La differenza di potenziale elettrico tra l'anodo e il catodo è chiamata:

- ***voltaggio di cella***
- ***forza elettromotrice (fem)***
- ***potenziale di cella***

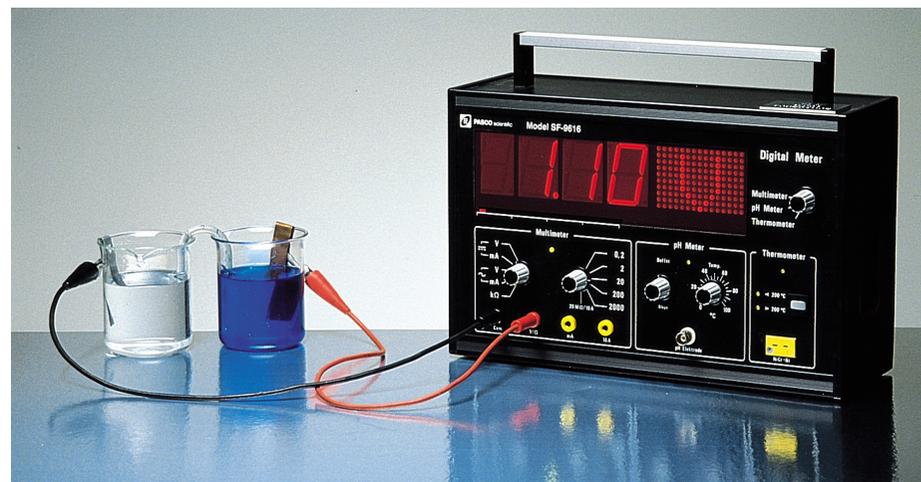


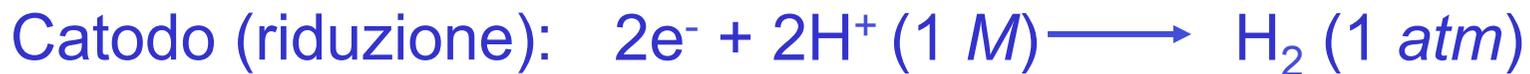
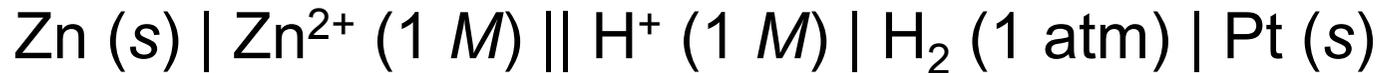
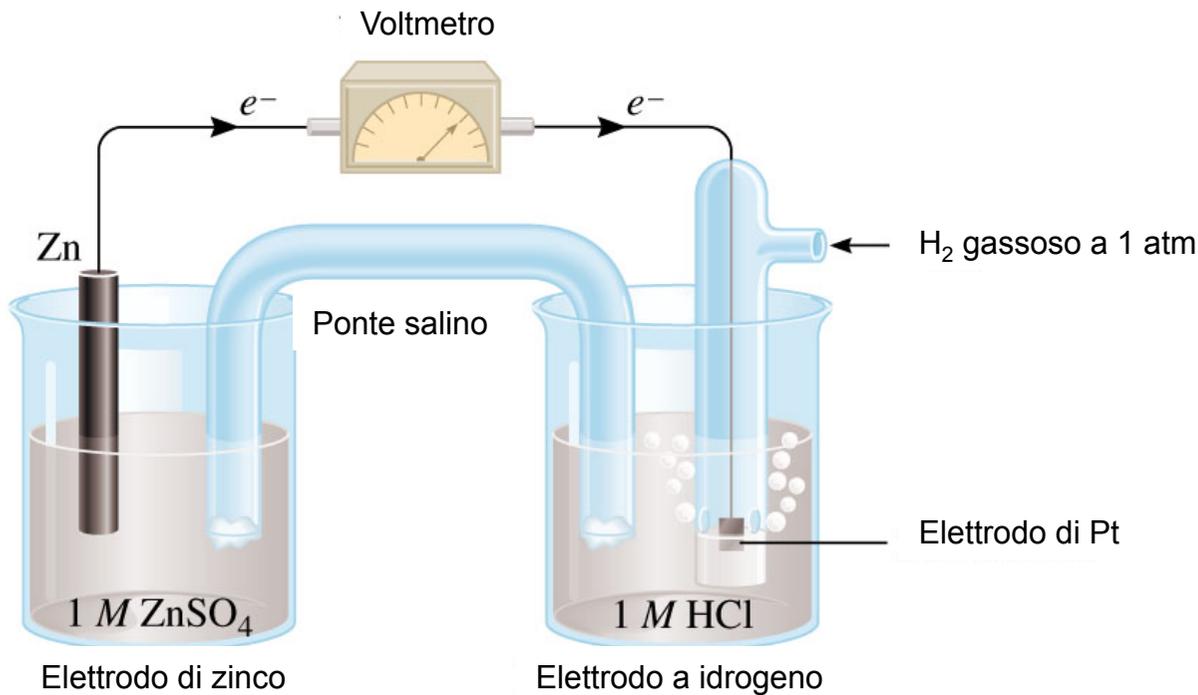
Diagramma di cella



anodo

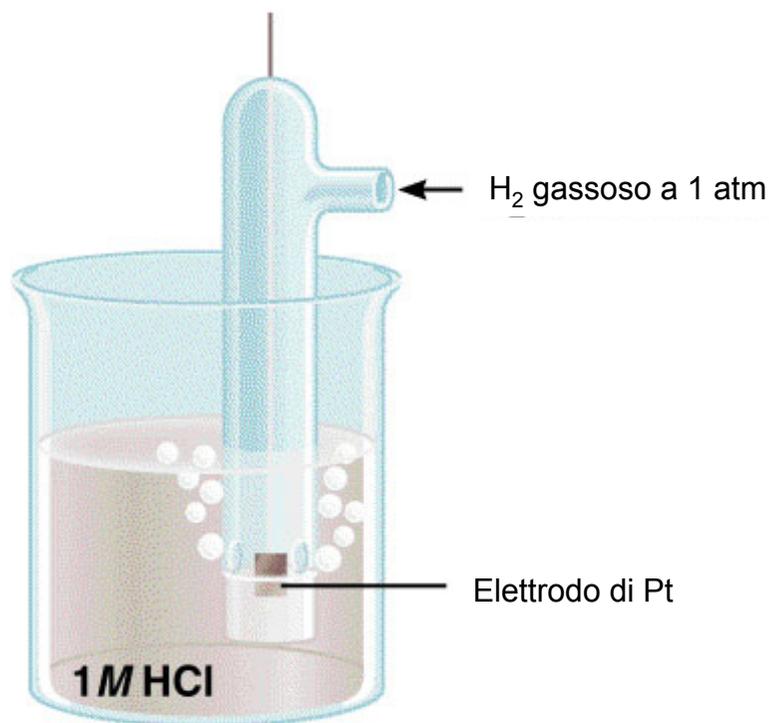
catodo

Potenziali standard di riduzione



Potenziali standard di riduzione

Il **potenziale standard di riduzione (E^0)** è la differenza di potenziale associata ad una **reazione di riduzione** che avviene ad un elettrodo quando tutti i soluti hanno concentrazione 1 M e tutti i gas si trovano ad 1 atm .



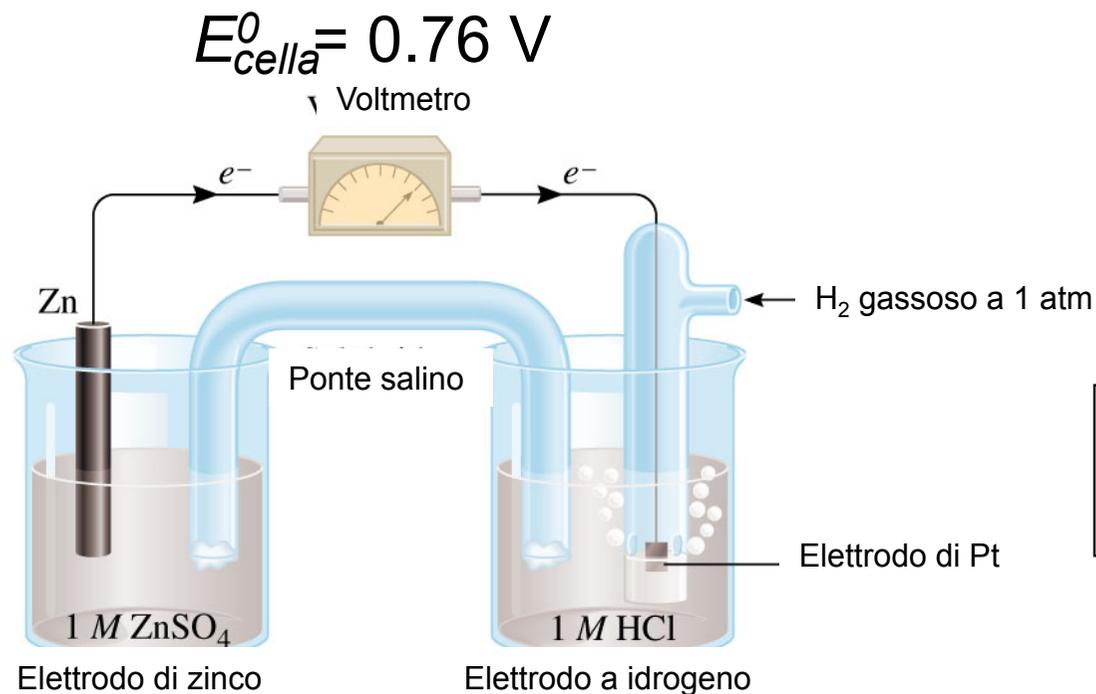
Reazione di riduzione



$$E^0 = 0\text{ V}$$

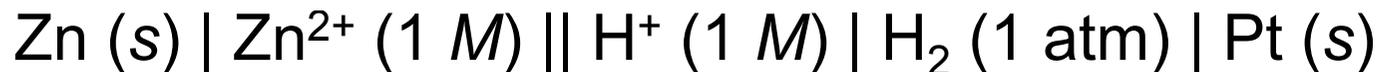
Elettrodo standard a idrogeno (ESI)

Potenziali standard di riduzione



fem standard (E_{cella}^0)

$$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0$$



$$E_{cella}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

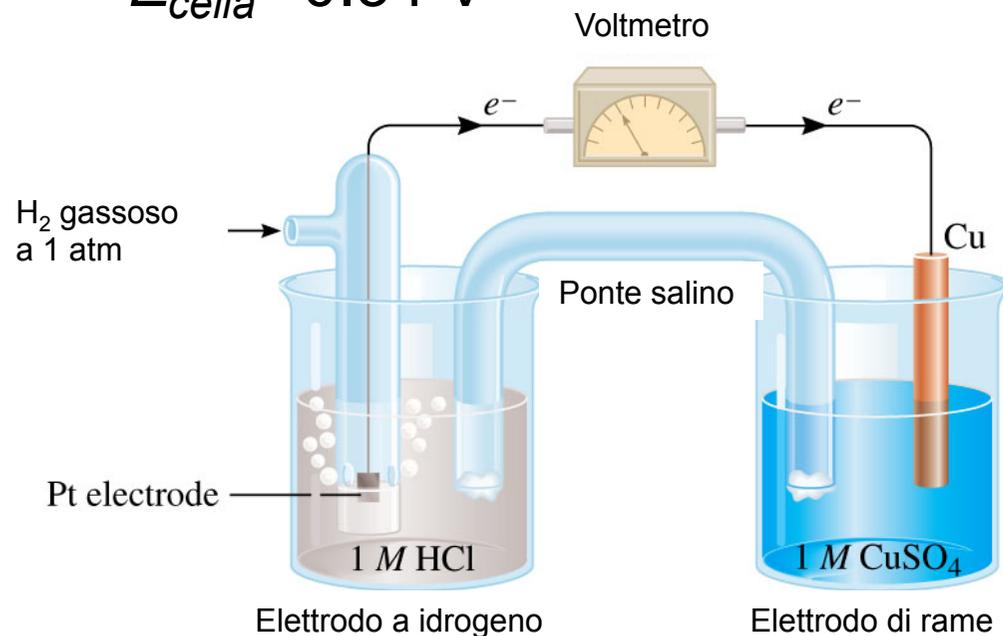
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$$



Potenziali standard di riduzione

$$E_{cella}^0 = 0.34 \text{ V}$$



$$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0$$

$$E_{cella}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0$$

$$0.34 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - 0$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34 \text{ V}$$

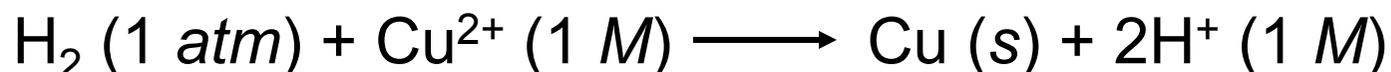
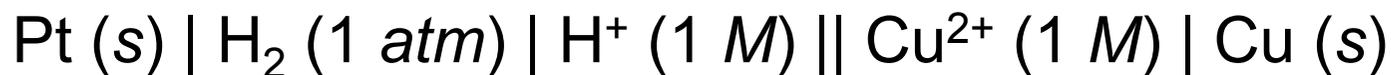


TABELLA 18.1 Potenziali standard di riduzione a 25 °C

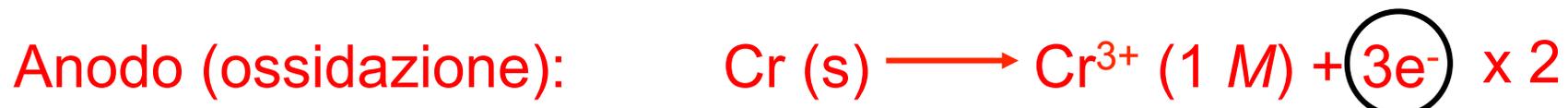
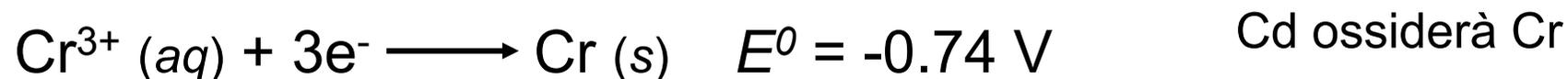
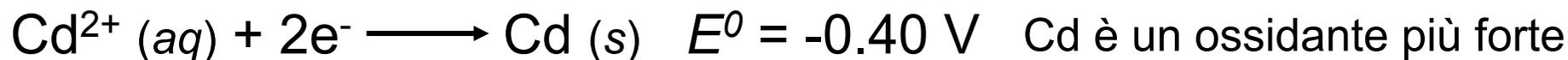
Semireazione	E^0 (V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	-1.85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	-2.89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.05

* Per tutte le semireazioni la concentrazione è 1 M per le specie disciolte e la pressione è 1 atm per i gas. Questi sono i valori standard.

- E^0 si riferisce alla reazione così come scritta
- Più E^0 è positivo, maggiore è la tendenza della sostanza ad essere ridotta
- Le reazioni di semicella sono reversibili
- Il segno di E^0 cambia quando è invertita la reazione
- Variando i coefficienti stechiometrici di una reazione di semicella **non si modifica** il valore di E^0



Qual è la fem standard di una cella elettrochimica costituita da un elettrodo di Cd in una soluzione 1.0 M di $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e un elettrodo di Cr in una soluzione 1.0 M di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$?



$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0$$

$$E_{\text{cella}}^0 = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{cella}}^0 = 0.34 \text{ V}$$

Spontaneità delle reazioni redox

$$\Delta G = -nFE_{\text{cella}} \quad n = \text{numero di moli di elettroni nella reazione}$$

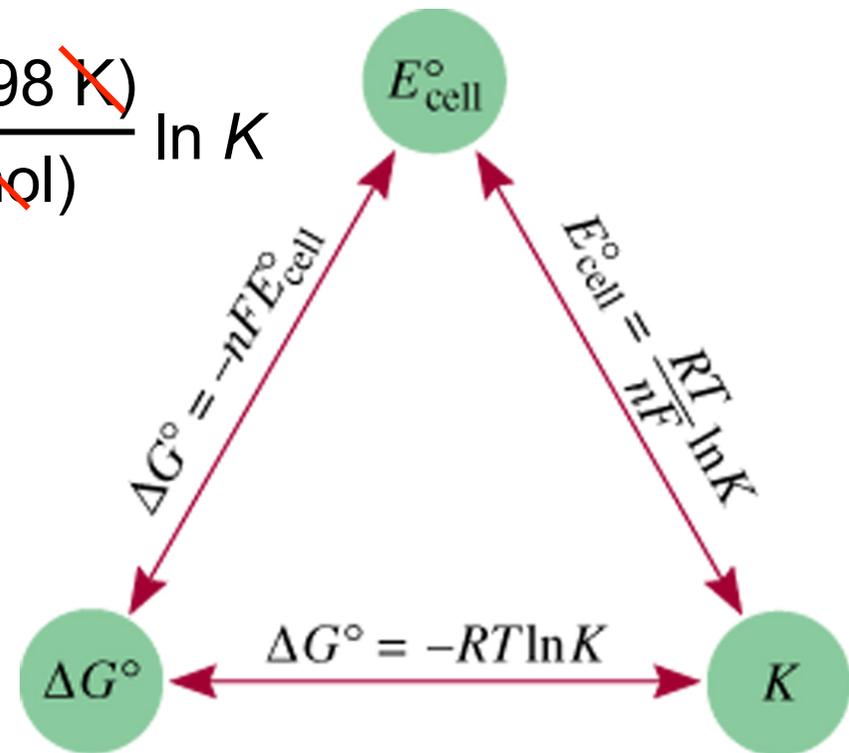
$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cella}}^0 \quad F = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96,500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cella}}^0$$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$



Spontaneità delle reazioni redox

Tabella 19.2 Relazione tra ΔG° , K , e E°_{cell}

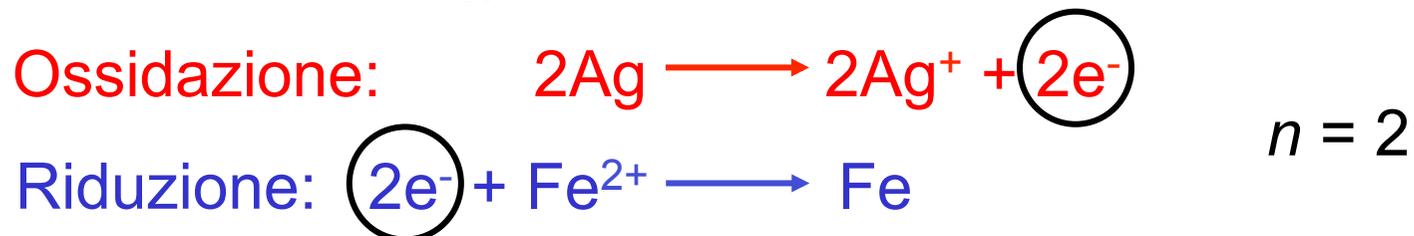
ΔG°	K	E°_{cell}	Reazione in condizioni standard
Negativo	>1	Positivo	Favorisce la formazione dei prodotti
0	=1	0	Reagenti e prodotti sono ugualmente favoriti.
Positivo	<1	Negativo	Favorisce la formazione dei reagenti.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$$



Qual è la costante di equilibrio per la seguente reazione a 25°C? $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq})$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp\left[\frac{E_{\text{cella}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}}\right] = \exp\left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}}\right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

L'effetto della concentrazione sulla fem di cella

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

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

Equazione di Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

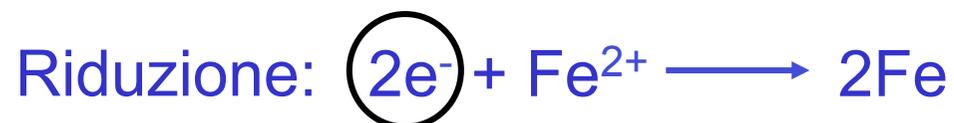
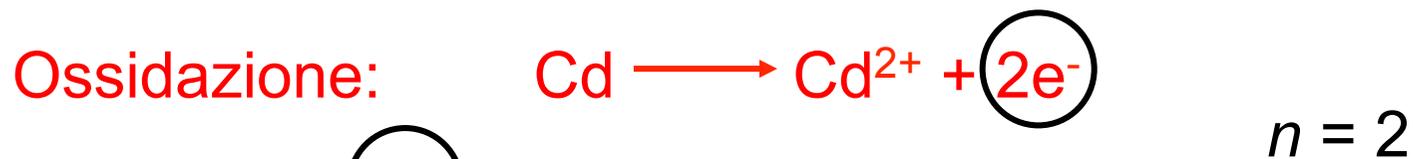
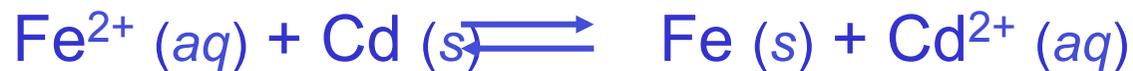
t 298

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$



La seguente reazione avverrà spontaneamente a 25°C se $[Fe^{2+}] = 0.60 M$ e $[Cd^{2+}] = 0.010 M$?



$$E^0 = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 V}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 V - \frac{0.0257 V}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

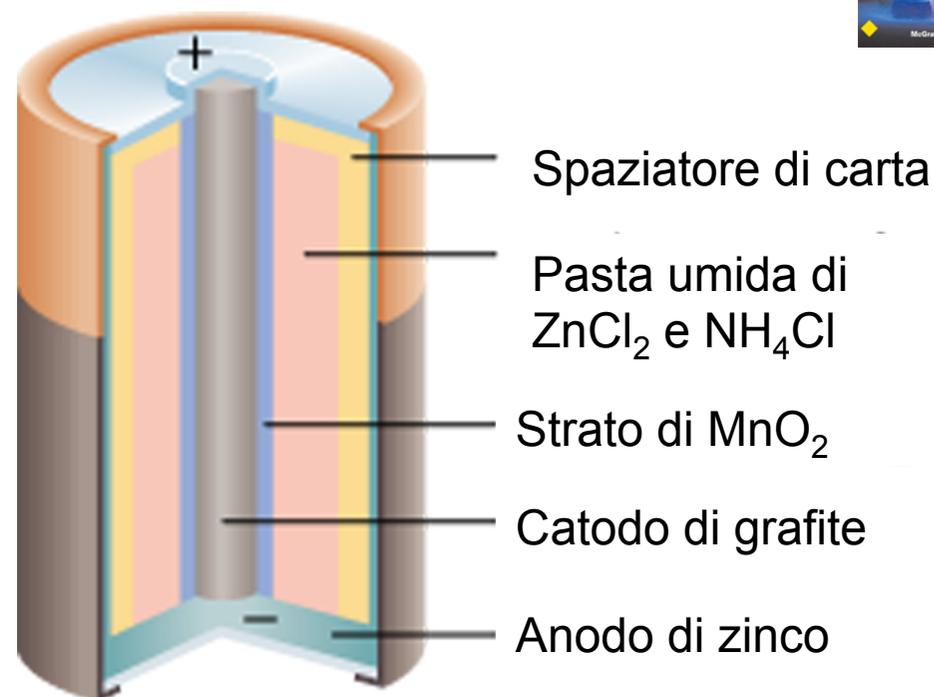
$$E = 0.013$$

$E > 0$ Spontanea

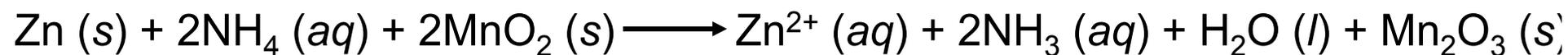


Pila

Pila a secco
Pila Leclanché



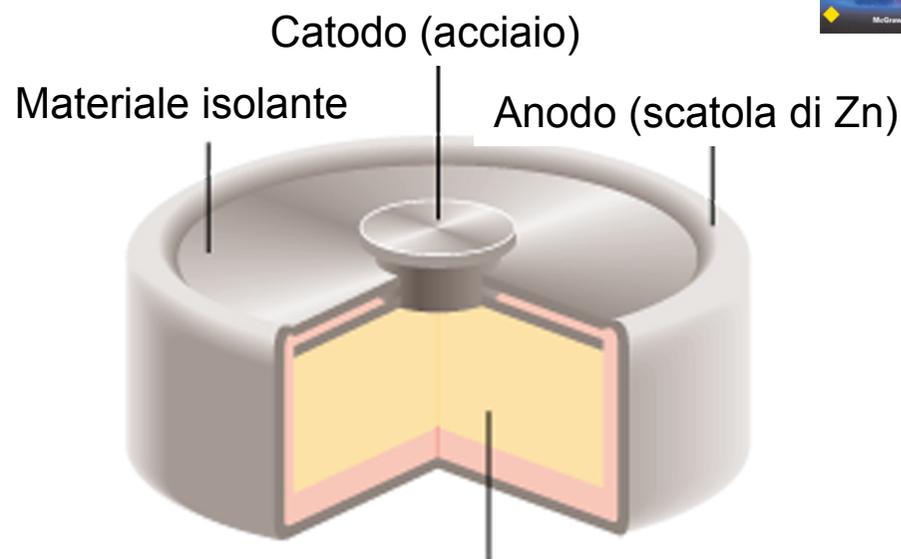
Anodo:





Pila

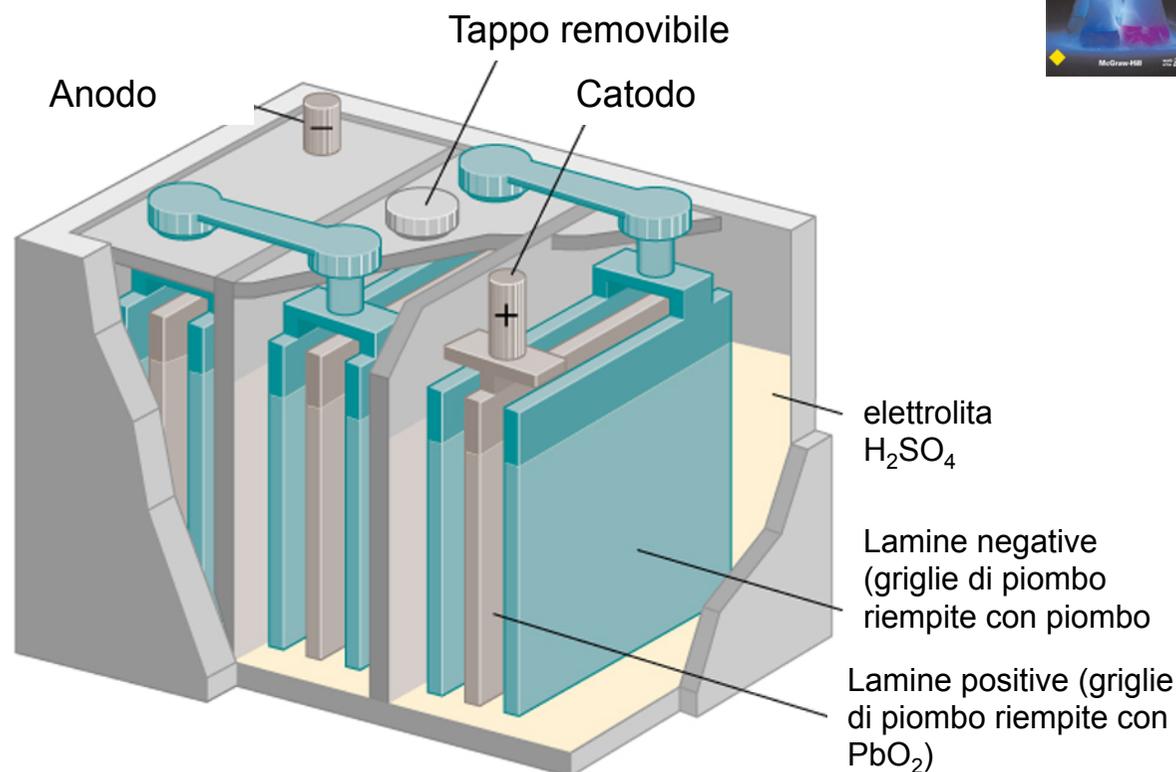
Pila a mercurio



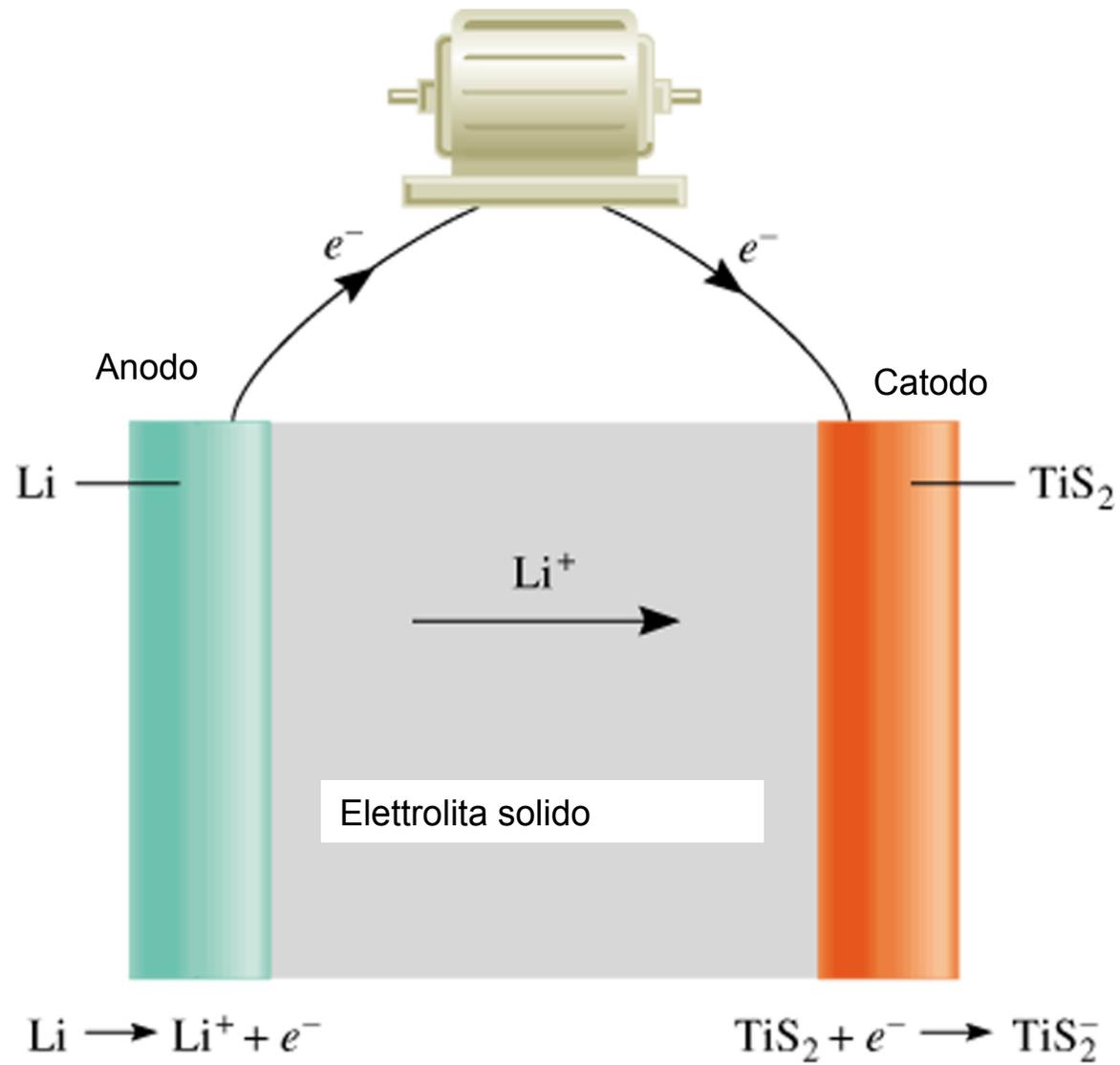


Pile

Accumulatore al piombo

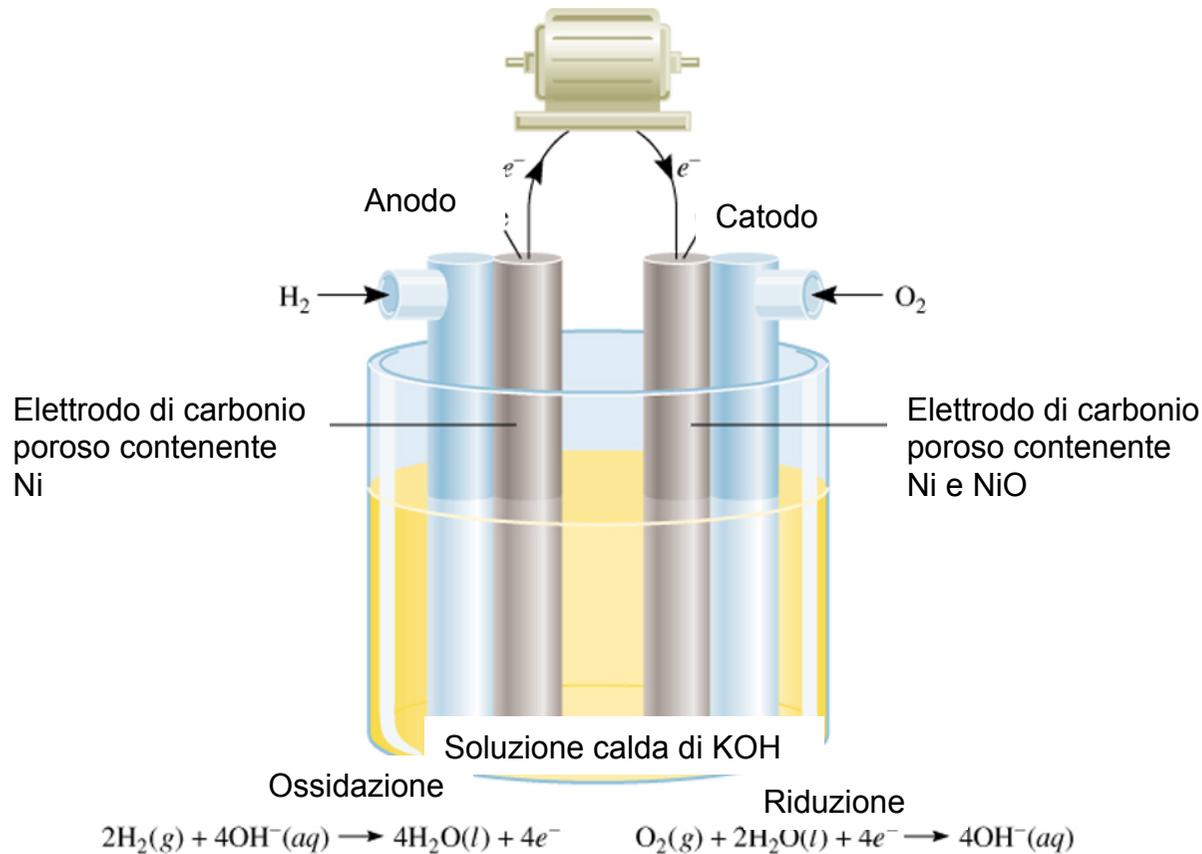


Pile

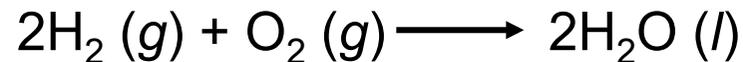


Batteria al litio

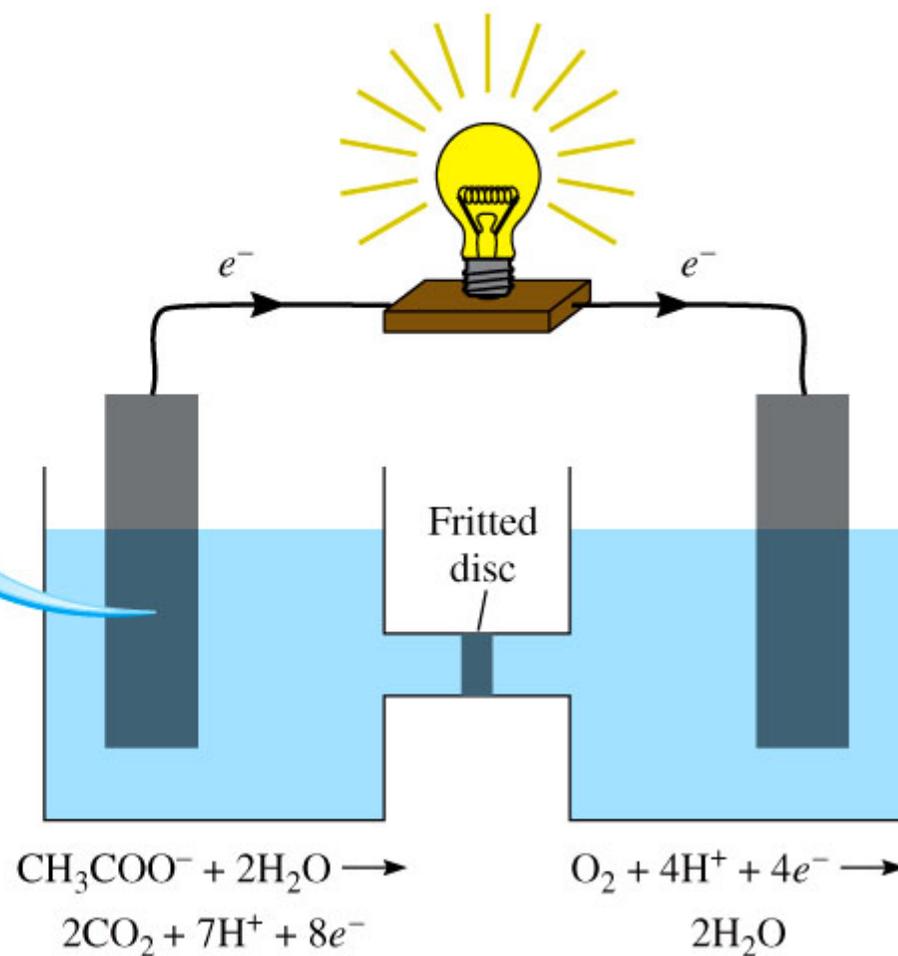
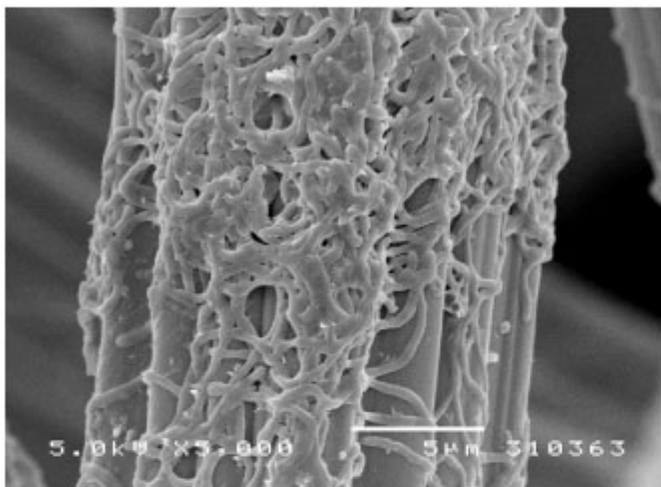
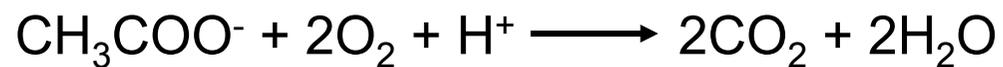
Pile



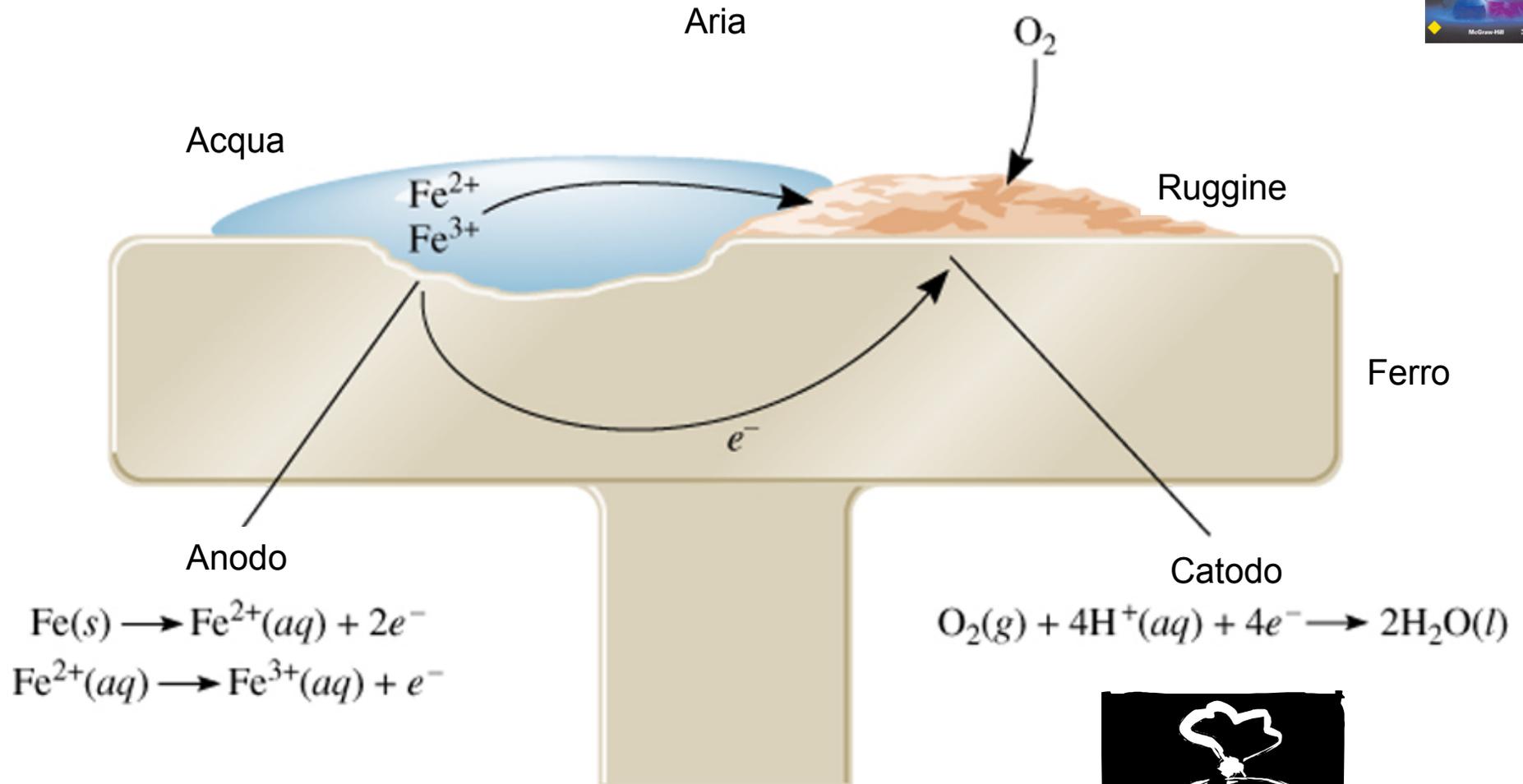
Una **cella a combustibile** è una cella elettrochimica che richiede un continuo apporto di reagenti per rimanere in funzione.



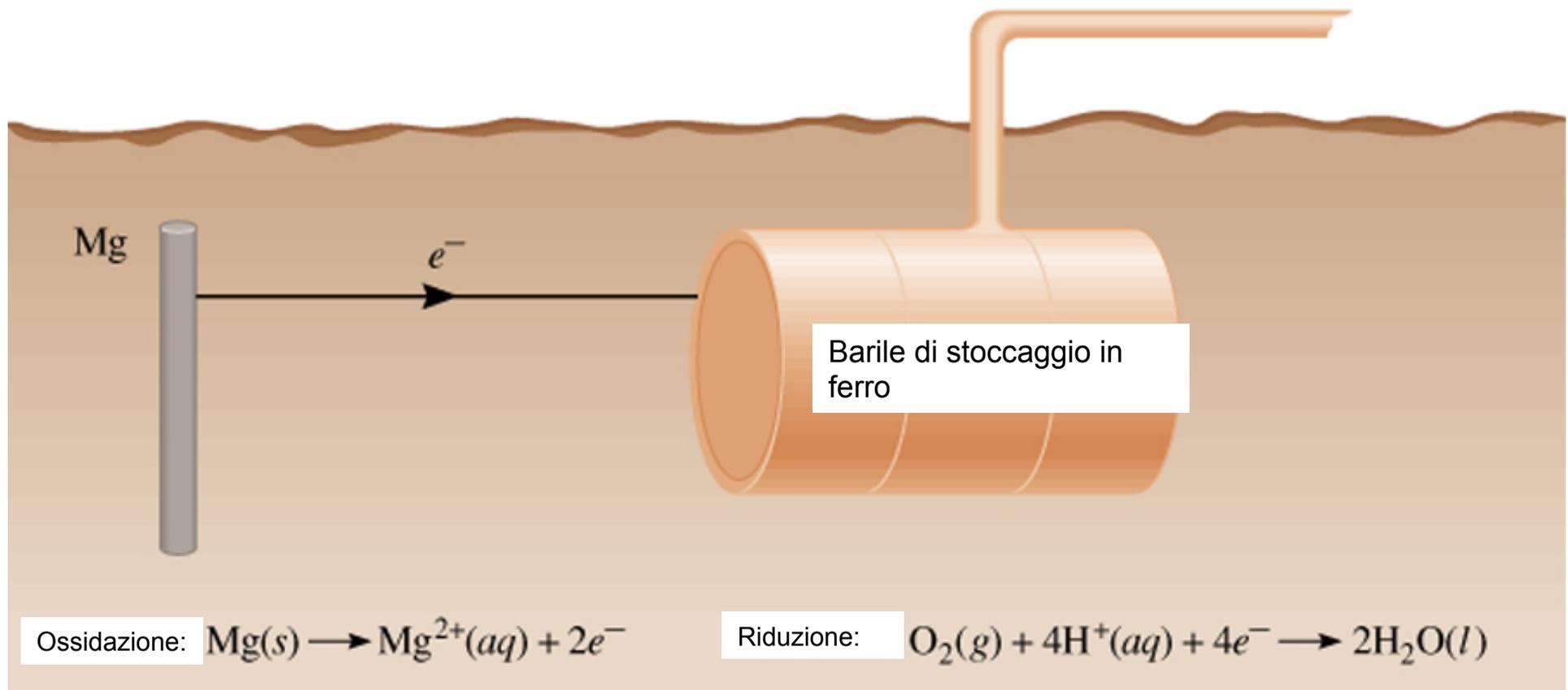
La chimica in azione: La potenza della batteria



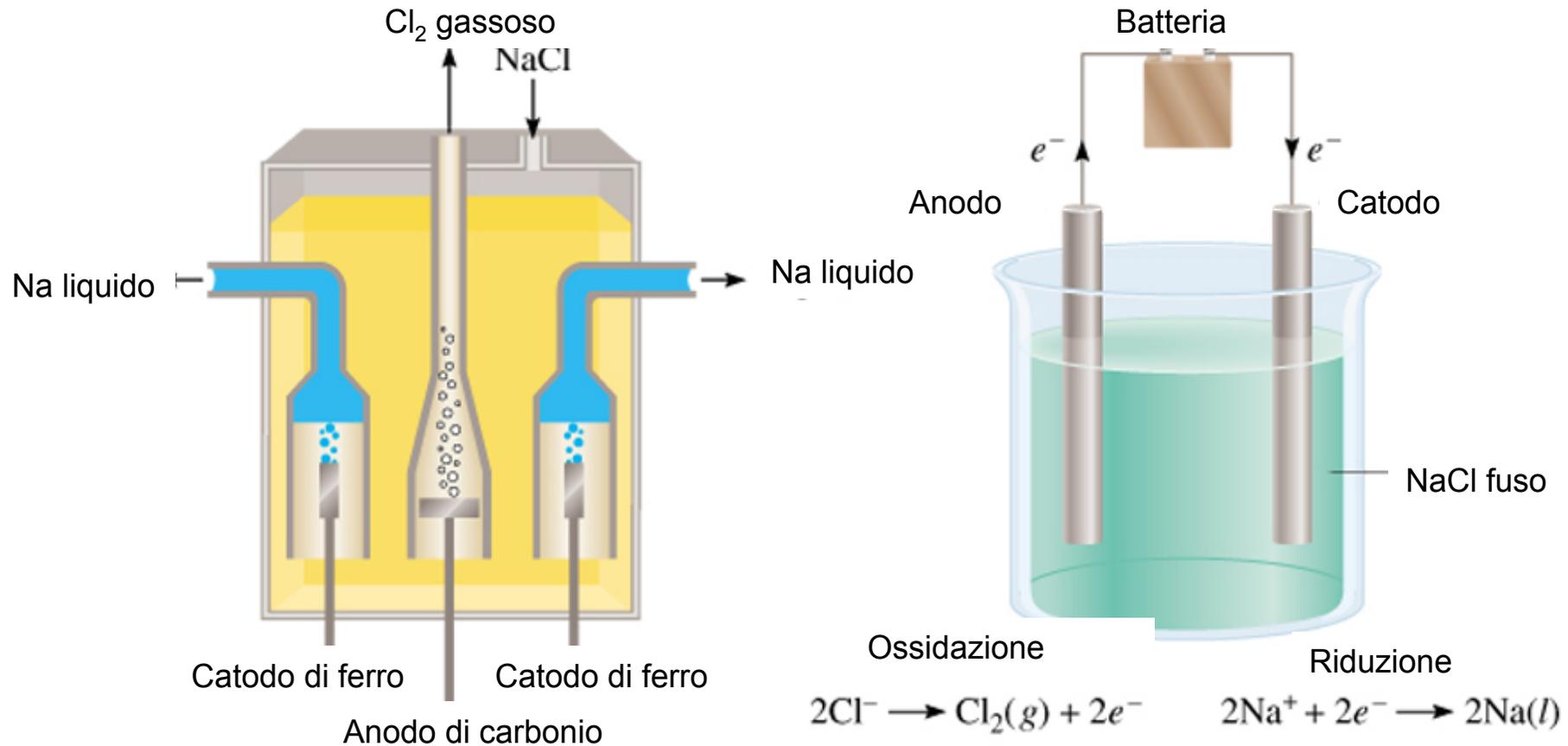
Corrosione



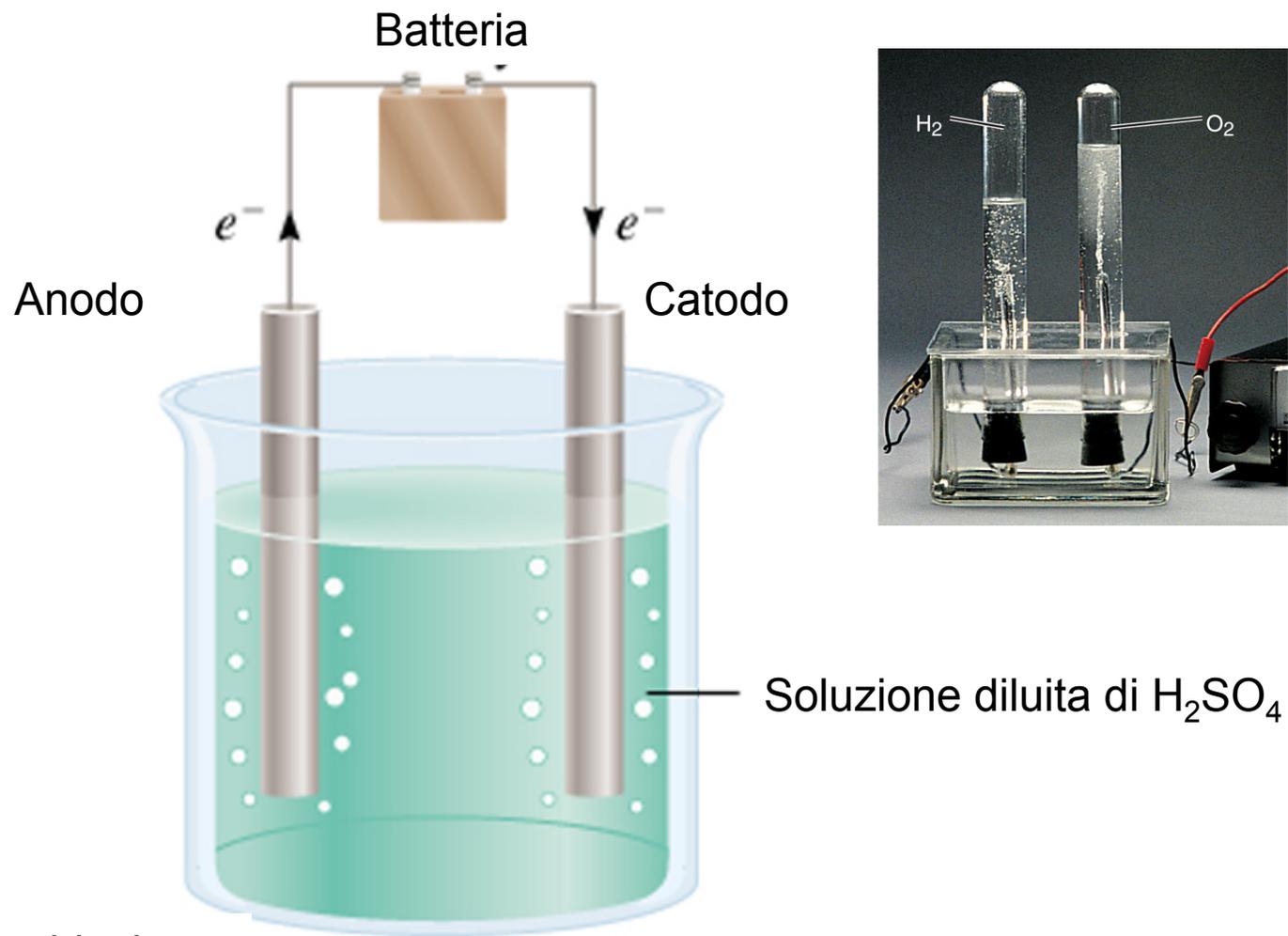
Protezione catodica di un barile di stoccaggio in ferro



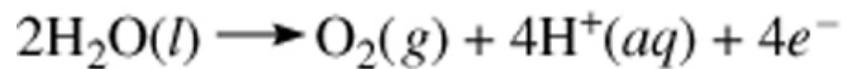
L' **elettrolisi** è il processo in cui l'energia elettrica viene utilizzata per indurre una reazione **non spontanea**.



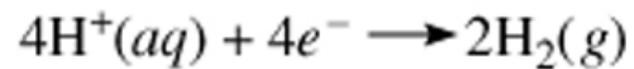
Elettrolisi dell' acqua



Ossidazione



Riduzione



Corrente
(ampere) e
tempo (secondi)

↓ Moltiplica la corrente
per il tempo

Carica in
coulomb

↓ Dividi per la costante
di Faraday

Numero di moli
di elettroni

↓ Usa il rapporto
molare nella reazione
di semicella

Moli di sostanze
ridotte o
ossidate

↓ Usa la massa molare
o l'equazione dei gas
ideali

Grammi o litri di
prodotto

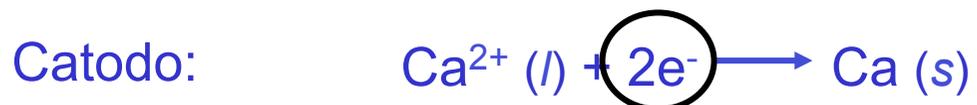
Elettrolisi e cambi di massa

$$\text{carica(C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)}$$

$$1 \text{ mole } e^- = 96,500 \text{ C}$$



Quanto Ca sarà prodotto in una cella elettrolitica di CaCl_2 fuso se attraverso la cella passa una corrente di 0.452 per 1.5 ore?



2 mole e^- = 1 mole Ca

$$\text{mol Ca} = 0.452 \frac{\cancel{\text{C}}}{\cancel{\text{s}}} \times 1.5 \cancel{\text{hr}} \times 3600 \frac{\cancel{\text{s}}}{\cancel{\text{hr}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}} \cancel{e^-}}{96,500 \cancel{\text{C}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}} \text{Ca}}{2 \cancel{\text{mol}} \cancel{e^-}}$$

$$= 0.0126 \text{ mol Ca}$$

$$= 0.50 \text{ g Ca}$$

La chimica in azione: degrado del mastice dentale



Corrosione di un mastice dentale

