

# REDOX e SEMIREAZIONI

ossidazione e riduzione

perdita di  $e^-$        $\rightarrow$  acquisto di  $e^-$

$\Rightarrow$  Redox fondamentali per spiegare combustione, respirazione, estrazione dei metalli, corrosione... e grande applicabilità industriale per pile, accumulatori, energia, metallurgia, materiali...

**NB** differenza con il trasferimento protonico: gli  $e^-$  sono così strettamente inficiati nella formazione dei legami che spesso migrano insieme ai loro atomi o gruppi di atomi

$\Rightarrow$  le equazioni chimiche sono più complesse: voriamo gli  $e^-$  in gioco nelle singole specie ma anche i legami!

**SEMIREAZIONE OX:** mostra l'allontanamento } sono CONCITTATI  
degli  $e^-$  dalle specie che si ossida } gli  $e^-$  non

**SEMIREAZIONE RED:** mostra l'acquisto } sono realmente  
degli  $e^-$  dalle specie che si riduce } liberi

**NB** in ossidazione o in riduzione amete soltanto quelli si confrontano con una corrispondente reazione contraria

Poiché in processo NON PUO' CREARE O DISTRUGGERE  $e^-$ , per bilanciare una redox occorre ugualizzare gli  $e^-$  acquisiti e quelli persi nelle semireazioni

# CELLE GALVANICHE e PILA DI DANIEU

CELLA ELETROCHIMICA: dispositivo che produce corrente elettrica da una reazione chimica spontanea o che utilizza corrente per far avvenire una reazione non spontanea

CELLA GALVANICA: cello elettrochimico che genera corrente elettrica

BATTERIA: insieme di celle galvaniche collegate in serie.

Voltaggio che viene prodotto = somma dei voltaggi delle celle costituenti

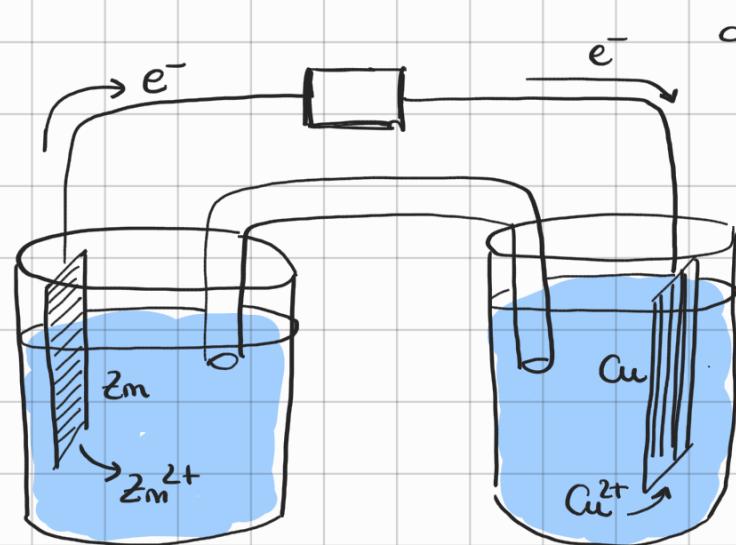
Cella galvanica costituita da 2 ELETTRODI, due conduttori metallici "in contatto" (e separati da) con un elettrolita (messo che conduce tramite ioni, che occupa la cella (solitamente una soluzione acquosa di un composto ionico)

OSSIDAZIONE : ovvero ad uno degli elettrodi dove la specie cede  $e^-$  al conduttore metallico e poi al circuito esterno. ANODO

RIDUZIONE : ovvero nell'altro elettrodo dove la specie riceve gli  $e^-$  dal conduttore metallico comesso al circuito esterno. CATODO

# PILA DI DANIELL

cella galvanica che sfrutta l'ox



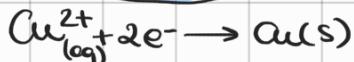
$e^-$  del rame a opera degli ioni di zinco

reagent separati, entrambi immersi in soluzioni (solfato di zinco, solfato di cu)



OSSIDAZIONE

ANODO



RIDUZIONE

CATODO

Si corica pion piano positivamente per gli ioni  $Zn^{2+}$

Si corica pion piano negativamente per gli  $e^-$  in entrata

LA REAZIONE

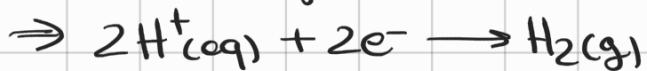
TERMINEREBBE SUBITO

→ entro poco l'accumulo di corica grazie al PONTE SALINO

che collega le due soluzioni e

Ripete all'ELETTRONEUTRALITA' delle celle (ioni "completano" il ciclo)

Non tutte le reazioni elettrochimiche comprendono un conduttore solido come reagente o prodotto



ELETRODO A IDROGENO

## POTENZIALE DI CELLA e $\Delta G$

Una reazione avente in elevate attitudine a sospingere  $e^-$  lungo un circuito genera  $\Delta E_{\text{cell}}$  elevate

Una batteria esaurita è una cella con reazione all'equilibrio

Calcolando il Welett che viene fatto da un  $e^-$  quando si sposta tra gli elettrodi dovrà permettere di dedurre la  $\Delta E$

MA  $\downarrow$  POICHÉ

Il lavoro massimo non esaurito =  $\Delta G$ , esiste meccanicamente una relazione tra  $\Delta E$  e  $\Delta G$

POTENZIALE DI CELLA  $E_{\text{cell}} = \Delta V_{\text{rev}}$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad \begin{array}{l} \text{Se fatto in modo} \\ \text{reversibile} \end{array}$$

Mr e $^-$  in gioco  $\downarrow$  forza  $\downarrow$

se non reversibilmente  $- \text{Welett} > \Delta G = -nF\Delta E$

Se  $\Delta E > 0 \quad \Delta G < 0 \quad$  spontanea  $\rightarrow$  prodotti

Se  $\Delta E < 0 \quad \Delta G > 0 \quad$  spontanea la reazione inversa  $\rightarrow$  reagenti

POTENZIALE DI CELLA STANDARD  $E_{\text{cell}}^\circ$

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

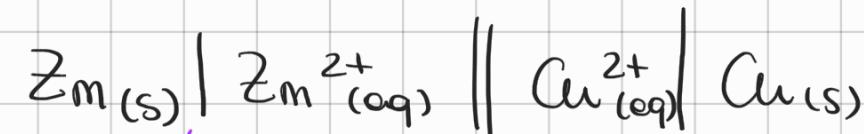
$E_{\text{cell}}^\circ$  ha un valore fisso caratteristico di una data reazione

$E_{\text{cell}}$  cambia al procedere della reazione stessa

$E_{\text{cell}}$  è indipendente dalle dimensioni delle celle

⇒ Per ottenere più potenziale si ricorre ad una batteria, collegando in serie più celle

## NOTAZIONE CELLE

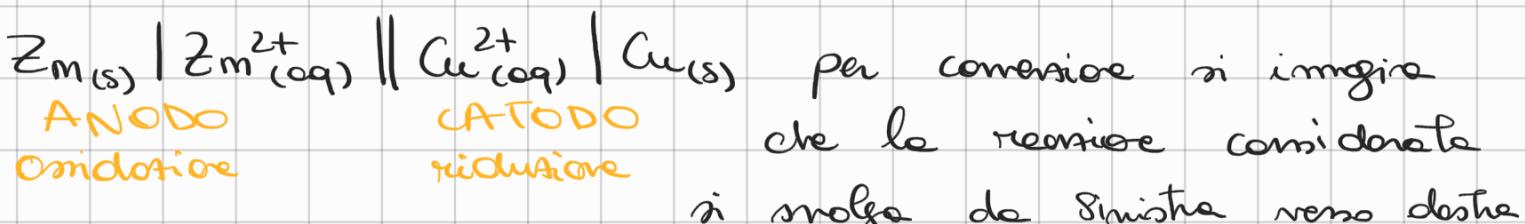


intervento tra  
due fasi: Solido  
e ione in soluzione

Ponte salino / Separazione  
Semi-celle

Ponte salino: gel in tubo  
a forma di U che contiene  
soluzione concentrata di sale  
Gli IONI CHE LO COSTITUISCONO NON  
DEVONO INFUIRE SULLA REAZIONE DI  
CELLA

le coppie in soluzione soltamente in ordine Ox - Red



ANODO  
Ossidazione

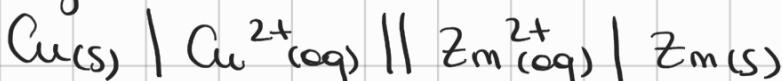
CATODO  
riduzione

per convenzione si immagini  
che le reazioni considerate  
si svolgono da sinistra verso destra

$$E_{\text{cell}} = +1 \text{ V}$$

$\Delta G < 0$  SPONTANEA

se fosse scritto al contrario



ANODO  
Ossidazione

CATODO  
riduzione

$$E_{\text{cell}} = -1 \text{ V}$$

$\Delta G > 0$  SPONTANEA L'INVERSA

**NB** la reazione di celle può non essere una redox

# POTENZIALI STANDARD

Si puo' pensare de ogni semicella in condizioni standard de un contributo caratteristico al potenziale di celle

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Destra}}^{\circ} - E_{\text{sinistra}}^{\circ}$$

Se  $E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$

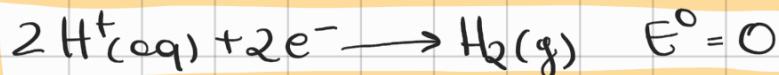
allora elettrodo di destra = CATODO

Se scivo al contrario la reazione = segno opposto ma

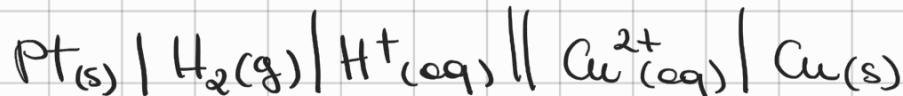
STESSA CONCLUSIONE  $\Rightarrow$  un elemento prevale sull'altro e ha tendenza a ridurre l'altro

per conoscere il contributo caratteristico si usa

**ELETRODO STANDARD A IDROGENO = 0**



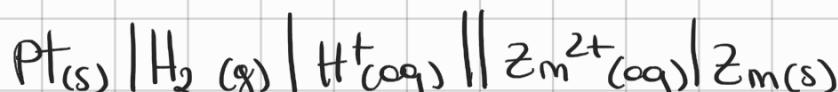
$\Rightarrow$  il potenziale standard d'una coppia coincide con il potenziale standard di una cella dove la coppia viene scritta a destra e l'elettrodo a H a sinistra



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0,34 \text{ V} \quad \text{si attribuisce a Cu} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

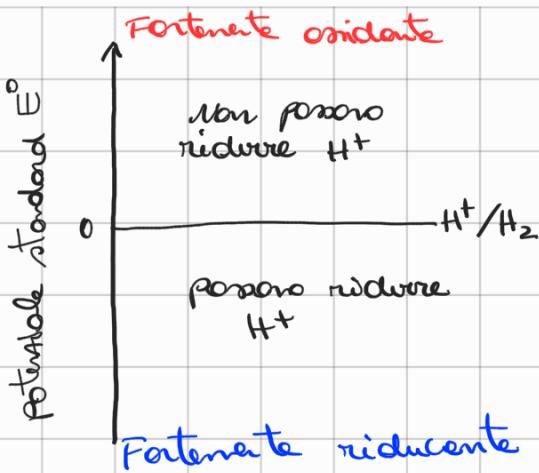
il potenziale di un elettrodo è la tendenza a ossidare e quindi a ridursi per via del gas H

più il potenziale è POSITIVO più potente è OSSIDANTE  
è il membro che va a ridursi



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0,76 \text{ V} = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

più il potenziale è NEGATIVO più potente è RIDUCENTE  
è il membro che va a ossidarsi



quanto più basso è  $E^{\circ}$  tanto più  
è il POTERE RIDUCENTE delle  
coppie

## COSTANTE DI EQUIILIBRIO E $E_{\text{cell}}^{\circ}$

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -m_r F E_{\text{cell}}^{\circ}$$

$$\ln K = \frac{m F E_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}$$

$E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$  e grande  $K \gg 1$

$E_{\text{cell}}^{\circ} < 0$  e grande  $K \ll 1$

## EQUAZIONE DI NERNST

permette di calcolare  $E_{\text{cell}}$  in condizioni non standard e soprattutto le variazioni di consumo di reagenti

$\Delta G \xrightarrow[\text{teoria}]{\rightarrow 0}$  per arrivare all'equilibrio = PILA SCARICA

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln Q$$

a 298,15 K

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,059160}{m} \log Q$$

## APPPLICAZIONI PH

un ottimo utilizzo dell'equazione di Nernst è la misura del pH e delle costanti di acidità

$E$  cresce al decrescere di pH poiché  $H^+$  sono a sinistra  
 $\Rightarrow$  aumento di  $H^+$  favorisce la riduzione

# CORROSIONE

Ossidazione non voluta di un metallo

⇒ Quelli che i metallo con potenziale standard più negativo di  $-0,42\text{ V}$  a  $\text{pH}=7$  (potenziale dell'acqua a  $\text{pH}=7$ ) sono suscettibili a ridurre l'acqua A.K.A. a ossidazioni

Fe si può usare per i condotti dell'acqua ( $E^\circ = -0,44\text{ V}$  con scarsa tendenza a ridurre l'acqua)

IL PROBLEMA SI INCONTRA IN ALTRE CONDIZIONI → esposizione a aria umida,  $\text{O}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Poiché  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) E^\circ = +1,23\text{ V}$

il Fe viene ossidato da  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (anche a  $\text{Fe}^{3+}$ )

→ i quali precipitano sotto forma di ossido di Ferro(II) idrato

⇒ RUGGINE

## PROTEZIONE

→ VERNICIATURA

→ GALVANIZZAZIONE: Rivestimento con un metallo con  $E^\circ$  più basso senza interruzioni (es Zn che fa passivazione)

→ PROTEZIONE CATODICA: Collegamento ad un metallo più facilmente riducibile che cede  $e^- \Rightarrow$  ANODO SACRIFICIALE

→ ELETTRODEPOSIZIONE CATODICA

# ELETTROUSI

CELLA ELETTROUTICA: celle elettrochimica nelle quale la corrente elettrica permette di far avvenire reazioni non spontanee

I due elettrodi condividono lo stesso elettrolita, l'elettrolita è uno solo.

Come nelle celle galvaniche OSSIDAZIONE ha luogo all'ANODO e le RIDUZIONE al CATODO

NB contrariamente alle celle galvaniche, l'anodo ha segno + mentre il catodo -  $\Rightarrow$  questo per indicare che l'elettrodo sta sottraendo  $e^-$  dalle specie elettroattive che riceve ossidante

Migrano i cationi verso il catodo e gli anioni verso l'anodo

$\Rightarrow$  Con la corrente elettrica viene imposto l'ossidazione ad un elettrodo e la riduzione all'altro

## Osservazione

le batterie ricaricabili fanno da celle galvaniche quando si consumano e da celle elettrolitiche quando si caricano

Per promuovere una reazione nel verso non spontaneo, la sorgente esterna deve avere  $\Delta V > \Delta E_{\text{reaz spontanea}}$   
 $\Rightarrow$  Un'ulteriore differenza di potenziale, che varia a seconda dell'elettrodo, si definisce SVRATENSIONE

Se in soluzione c'è presente più di una specie riducibile, sarà ridotta preferenzialmente quella con il potenziale di riduzione maggiore (lo stesso principio vale per l'ossidazione)

## LEGGE DELL'ELETTROUSI DI FARADAY

"la quantità di prodotto formato o di reagente consumato dalla corrente elettrica è stoichiometricamente equivalente alla quantità di  $e^-$  fornita"

es  $m_{Cu} = (4 \text{ mol } e^-) \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol } e^-} = 2 \text{ mol Cu}$

Se non si conosce tale quantità

$$Q = i \cdot t \rightarrow \text{tempo}$$

↓      ↓  
 corrente      intervallo  
 fornita      di corrente  
 MF

e

$$m = \frac{Q}{F} = \frac{it}{F}$$