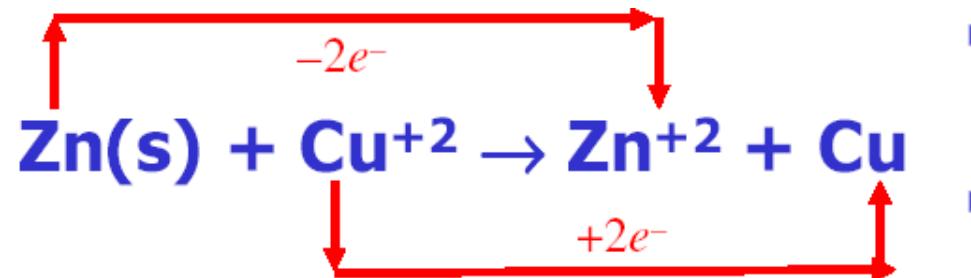


Elettrochimica

Energia chimica \longleftrightarrow Energia elettrica

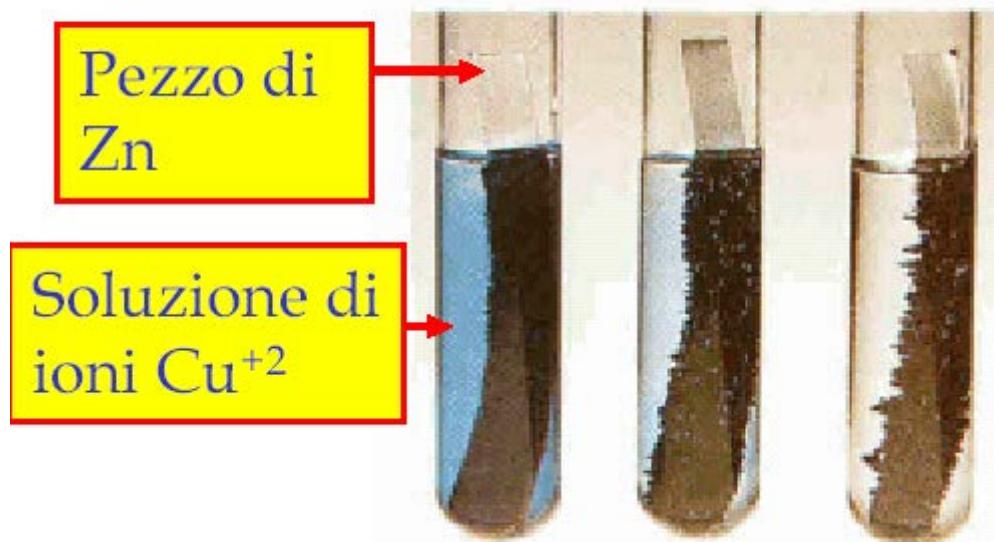
- **trasformazioni chimiche in cui si ha trasferimenti di elettroni: reazioni red-ox**
- spesso (non sempre) in ambiente acquoso
- importanti fenomeni (respirazione, corrosione ...) e applicazioni industriali (pile, accumulatori, energia, metallurgia, materiali)

Reazioni di ossidoriduzione = reazioni con trasferimento di elettroni: \Rightarrow cambiano i numeri di ossidazione



- Semireazione di riduzione:
 $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- Semireazione di ossidazione
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$

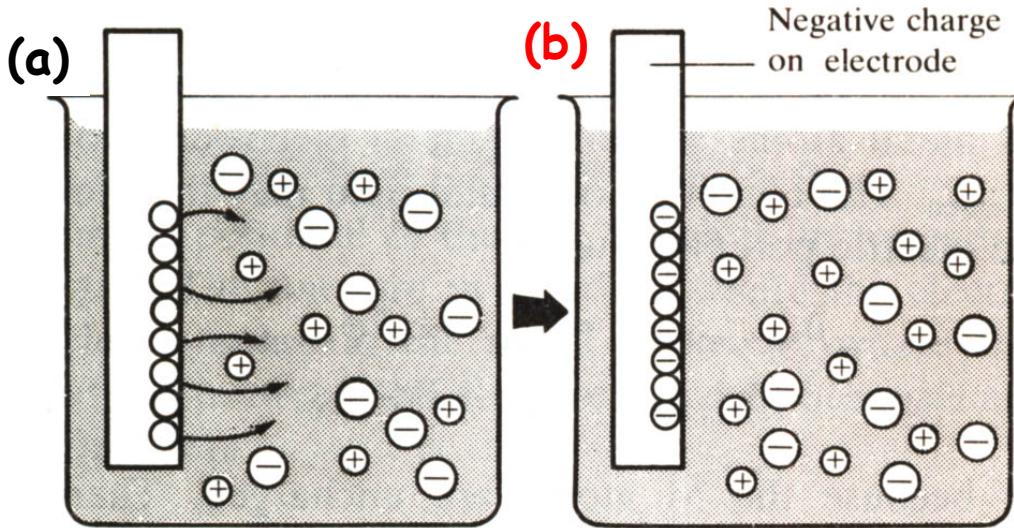
Ossidazione-riduzione sulla stessa superficie metallica



Convenzione: semireazioni normalmente considerate come riduzioni.

Reazione redox : somma di una riduzione e di un'ossidazione o differenza di due semireazioni di riduzione.

Potenziale all'interfaccia metallo/acqua



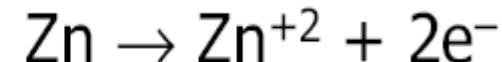
- Ioni M^{n+} , nel metallo M vicino alla superficie, possono passare in soluzione, solvatati da molecole di H_2O (a).
- M diversi: diversa tendenza a mandare M^{n+} in soluzione.
- in soluzione ho un eccesso di cariche positive e sulla superficie di M ho carica negativa: \Rightarrow doppio strato (b) che determina un campo elettrico in prossimità della superficie, diverso a seconda di M e delle specie $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})}$
- doppio strato impedisce che passino in soluzioni altri M^{n+}
- in assenza di circuito, o di reazioni, il processo si ferma qui.

Pila Daniell

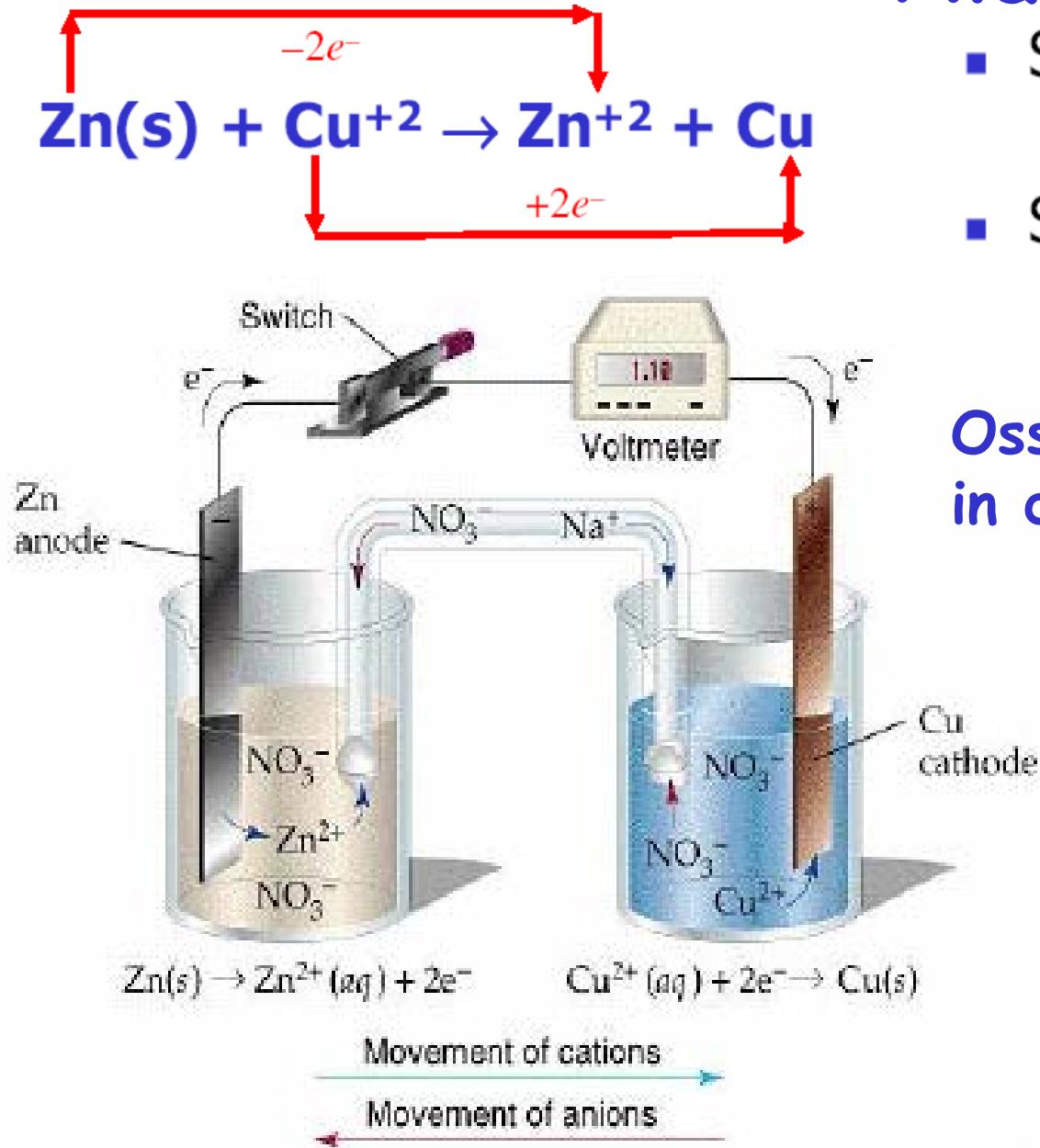
- Semireazione di riduzione:



- Semireazione di ossidazione



Ossidazione e riduzione avvengono in due distinte semi-celle

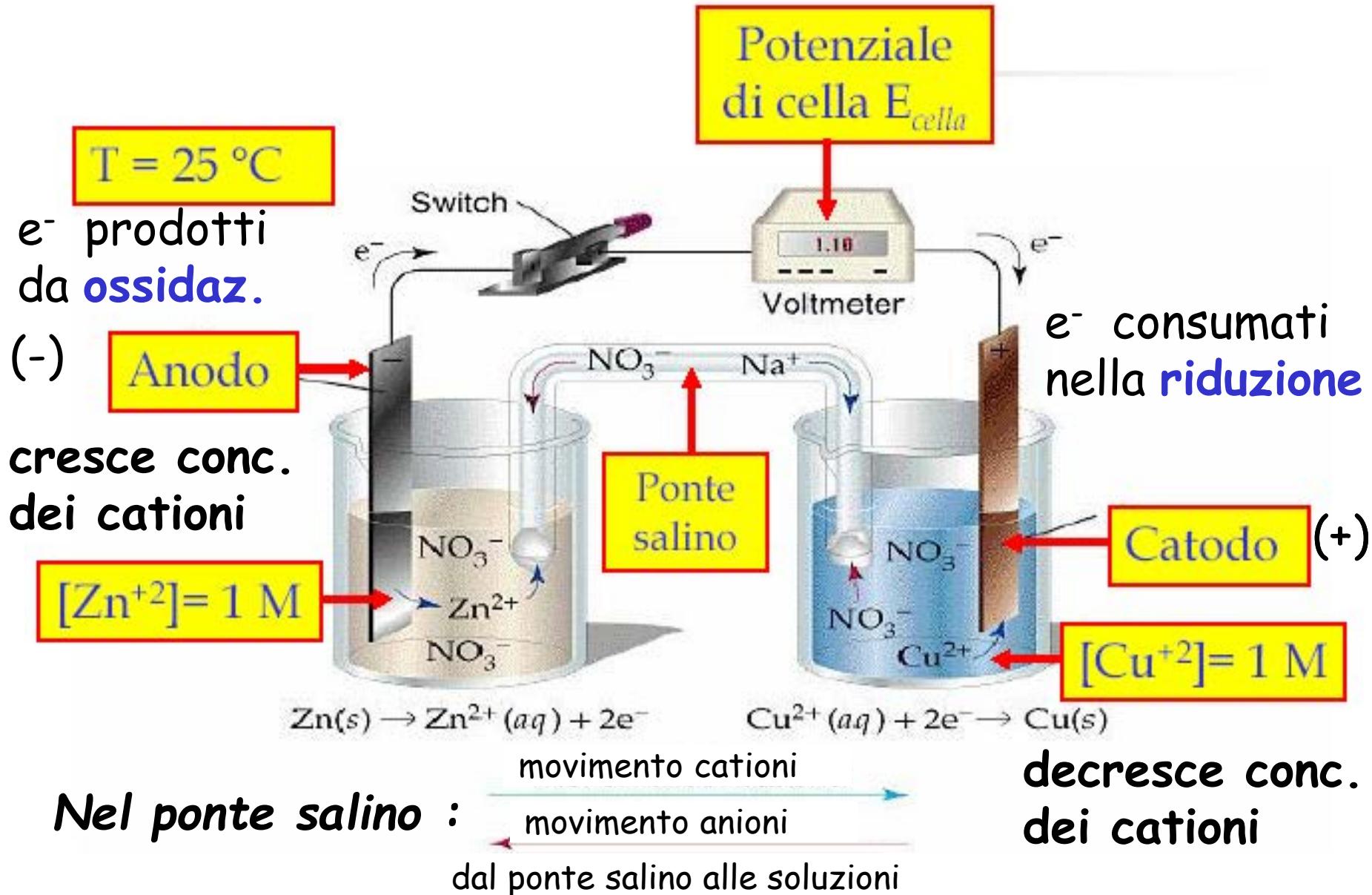


Zn ha più tendenza a mandare ioni in soluzione (cioè ad ossidarsi) di Cu:
su $\text{Zn}_{(\text{s})}$ tendo ad avere una carica negativa maggiore
⇒ posso portarla via

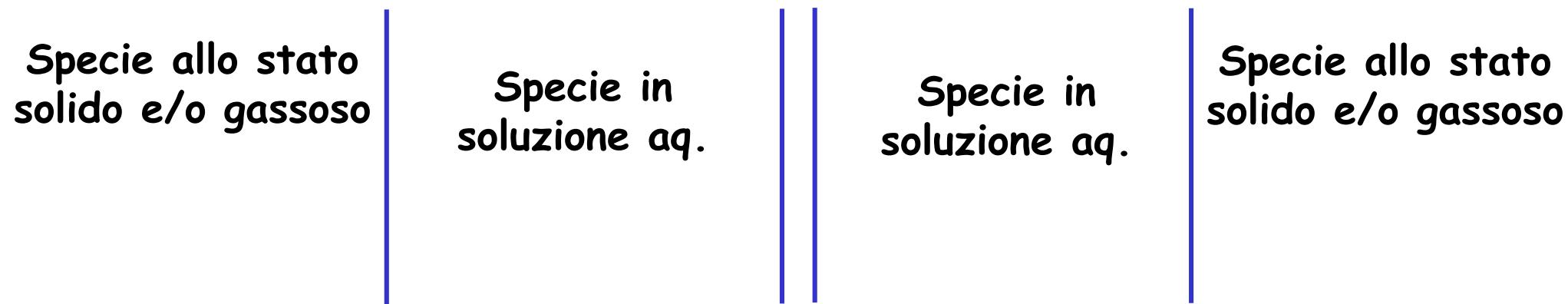
Convenzioni - definizioni

- **Catodo:** elettrodo al quale si ha la **reazione di riduzione** (applicabile in contesto chimico), più in generale: elettrodo da cui gli **elettroni entrano** dal circuito esterno **nel dispositivo**
- **Anodo:** elettrodo al quale si ha la **reazione di ossidazione** (applicabile in contesto chimico), più in generale: elettrodo da cui gli **elettroni escono dal dispositivo** e vanno al circuito esterno.
- **Cella galvanica:** sistema costituito da due semicelle (o semielementi) in cui l'energia interna chimica di una reazione spontanea viene trasformata in lavoro elettrico.

Pila Daniell



Schematizzazione di una pila

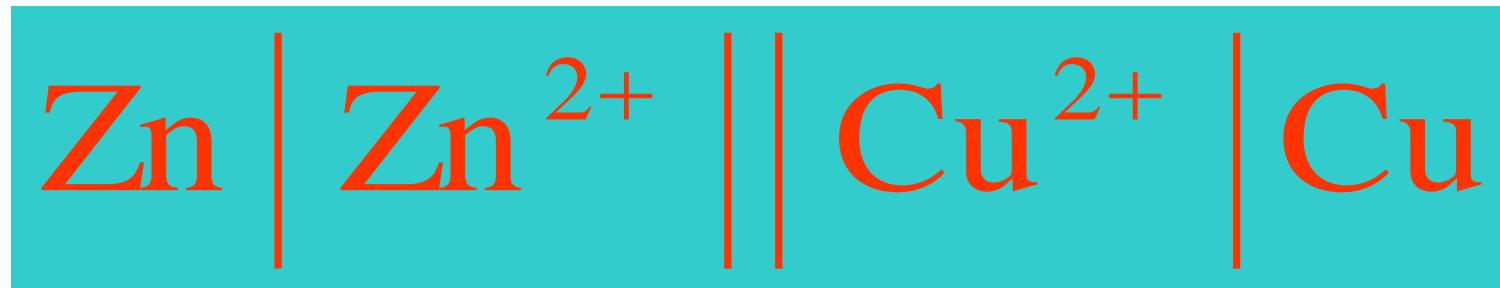


Una barra vert. = interfaccia tra due fasi

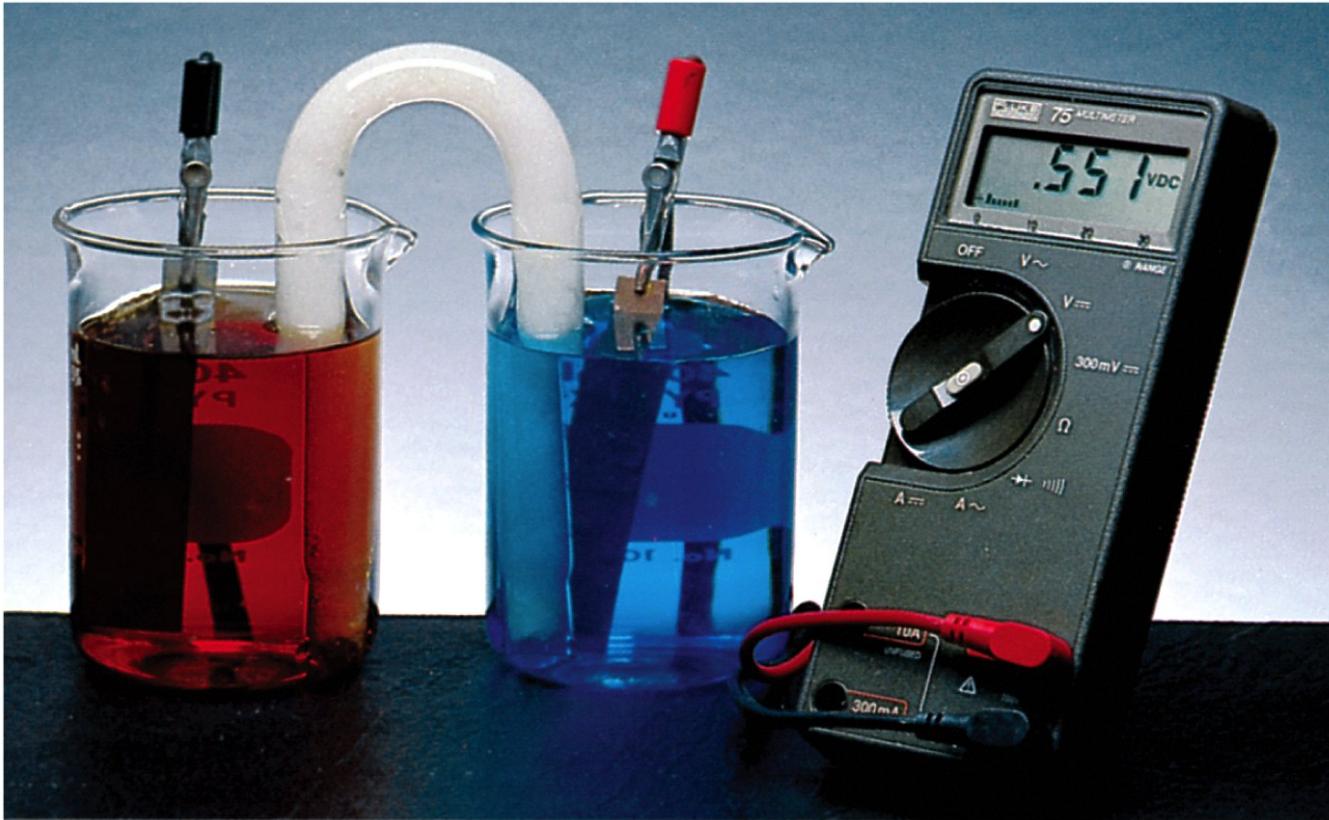
Due barre vert. = separatore semi-celle

Esempio: *anodo*

catodo



Misura potenziale di cella ΔE



- ΔE (o E_{cella}) facilmente misurabile con un voltmetro ;
- Facile identificare elettrodo (+) \Rightarrow riduz. e (-) \Rightarrow ox.
- Se la misura è fatta a resistenza $R \approx \infty$, $I \approx 0$, $\Delta E = I \cdot R$ è il valore di $\Delta E > 0$ per la cella alle condizioni iniziali.
- Si misura bene anche la corrente I (Ampere), se $R \neq \infty$

$$W_{elett} \text{ (Joule)} = - Q \text{ (Coulomb)} \cdot \Delta E \text{ (Volt)}$$

$$Q \text{ (Coulomb)} = I \text{ (Ampere)} \cdot t \text{ (s)}$$

$$W_{elett} = - I \cdot t \cdot \Delta E$$

- La carica Q che passa in una cella dipende dalla quantità di materia (moli) che reagisce agli elettrodi.
- 1 Faraday = carica (in C) trasferita se passa una mole di elettroni

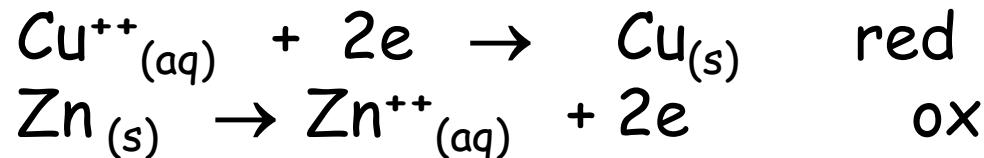
$$F = N_A \text{ (elett./mol)} q_e \text{ (C/elett.)} = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 1.603 \cdot 10^{-19} \text{ (C/mol)} = 96488 \text{ (C/mol)}$$

Leggi di Faraday

La quantità di materia (moli) che reagisce (o si consuma) agli elettrodi è determinata dalle stoechiometria della reazione red-ox e dalla carica (moli di elettroni) che passa nel circuito.

Esempio:

Una pila Daniell eroga una corrente di 10A. Per quanto tempo deve funzionare la pila perché reagiscano una mole di Zn ed una di Cu?



Perché si depositi 1 mole di Cu e ne reagisca una di Zn devono passare 2 moli di e^- , pari a $2 F = 193000 C$, nel circuito esterno. Con una corrente di $10 A = 10 C s^{-1}$ ciò corrisponde a $193000 C / 10 C s^{-1} = 19300 s = 322' = 5h 22'$

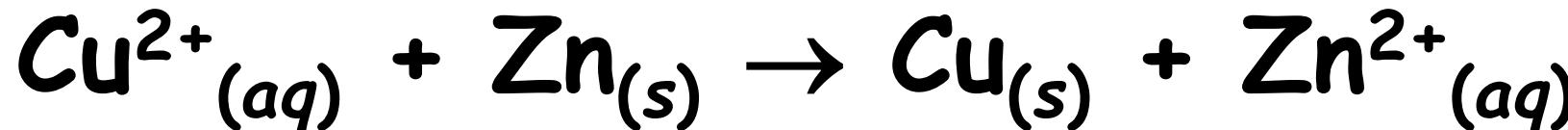
Spontaneità reazioni redox



- Cosa succede immergendo un pezzo di $\text{Cu}_{(s)}$ in una soluzione di $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$?

 ~ nulla !

- La reazione spontanea è la reazione opposta che ha $\Delta G^\circ < 0$



- Per questa reazione misuro, in una pila, un $\Delta E^\circ > 0$, corrispondente a $\Delta G^\circ < 0$

Relazione tra ΔG , W_{elett} e ΔE ? (1)

⇒ ΔG con anche lavoro "non di espansione"

Si ha $dG = dH - TdS - SdT$ $dH = dE + PdV + VdP$

A T e P costanti, condizioni tipiche a cui si fa funzionare una pila:

$$dG = dH - TdS = dE + PdV - TdS \quad \text{inoltre } dE = dq_{rev} + dw_{rev}$$

e quindi $dG = dq_{rev} + dw_{rev} + PdV - TdS$

$$dw_{rev} = dw_{rev, esp} + dw_{rev, non\ esp} = -PdV + dw_{rev, non\ esp}$$

Da cui $dG = \cancel{dq_{rev}} - \cancel{PdV} + dw_{rev, non\ esp} + \cancel{PdV} - \cancel{TdS} =$
 $= dw_{rev, non\ esp} = dw_{utile\ max} \quad \text{e} \quad \Delta G = W_{utile\ max}$

ΔG = massima quantità di lavoro utile, ad es. elettrico,
(non di espansione) che si può ricavare da una reazione chimica.

$w_{utile\ max}$ per pila che funziona è negativo!

Relazione tra ΔG , W_{elett} e ΔE ? (2)

→ Se la reazione viene fatta procedere in modo infinitamente lento: $W_{util\ rev} = W_{utile\ max} = \Delta G$ e $W_{utile\ max} = W_{elettrico\ rev.} = -Q \Delta E = -n F \Delta E$
Da cui: $\Delta G = -n F \Delta E$ (1) ΔE intensivo !

con n = nr di elettroni in gioco nella reazione red-ox, F = Faraday e ΔE = potenziale a circuito aperto della cella E_{cell}

- Se la reazione viene condotta in condizioni non reversibili
 - $W_{elettr} > \Delta G = -n F \Delta E \Rightarrow$ si ha meno lavoro elettrico

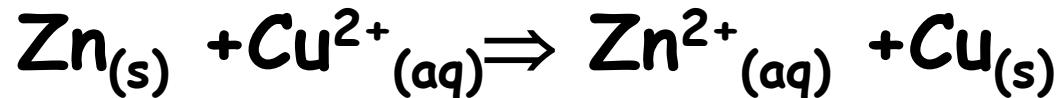
Dalla (1): reazione chimica spontanea se $\Delta G < 0$,
⇒ corrisponde alla condizione $\Delta E > 0$.

in condizioni standard la (1) diventa: $\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$ (1a)

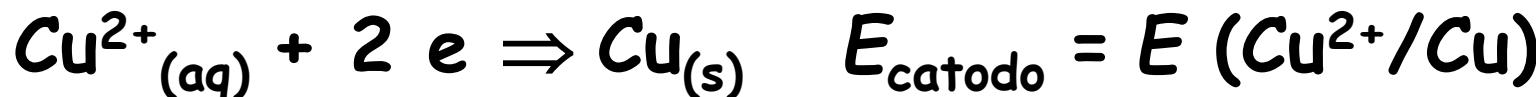
→ Misuro ΔE° e ricavo ΔG° per reazioni red-ox

Potenziali di riduzione di semicella

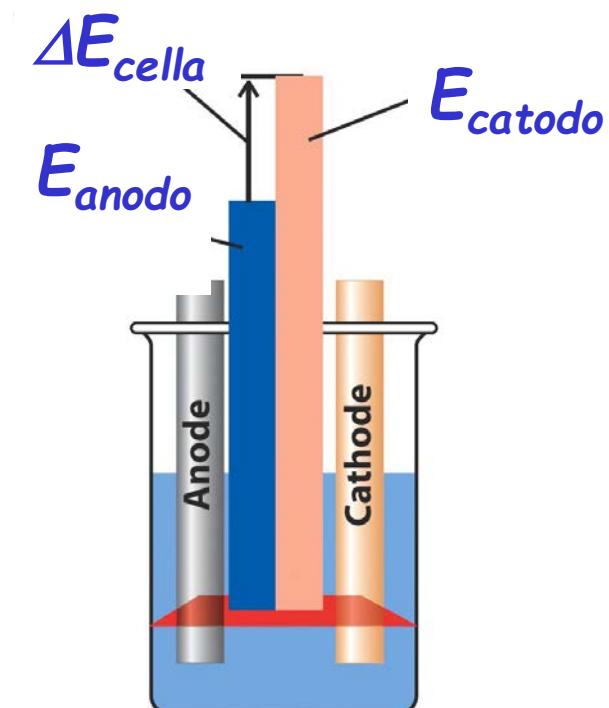
Per una generica cella elettrochimica:



Possiamo misurare $\Delta E_{\text{cella}} = E^+ - E^- = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$



E_{catodo} ed E_{anodo} non misurabili individualmente, ma derivabili dai ΔE di celle che li utilizzano come semielementi. Gli E sono i potenziali di riduzione di semicella o semielemento



Elettrodo standard a idrogeno

Semielemento di riferimento, per la misura degli E° delle altre semicelle

Elettrodo di Pt (inerte), immerso in una soluzione acquosa di

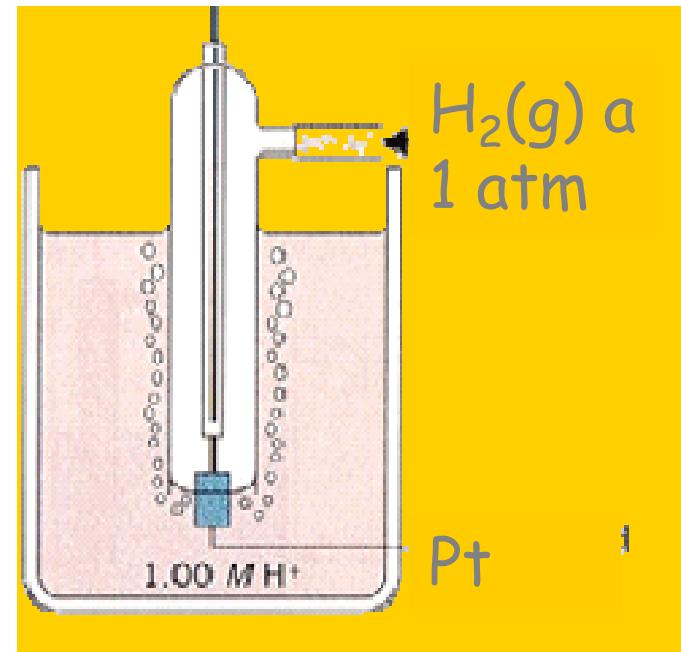
$[H_3O^+] = [H^+] = 1.0 \text{ M}$ ($a = 1.0$), su cui gorgoglia H_2 a $p(H_2) = 1.0 \text{ bar}$

Si ha la semireazione :

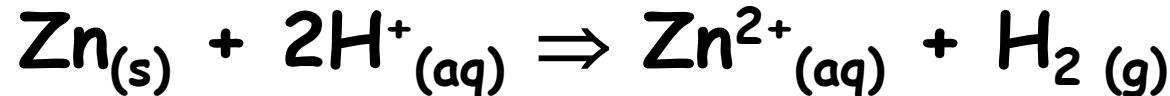


Poiché tanto $H^+_{(aq)}$ che $H_2(g)$ hanno $\Delta G^\circ_{(f)} = 0$ questa reazione ha $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = - nFE^\circ = 0$

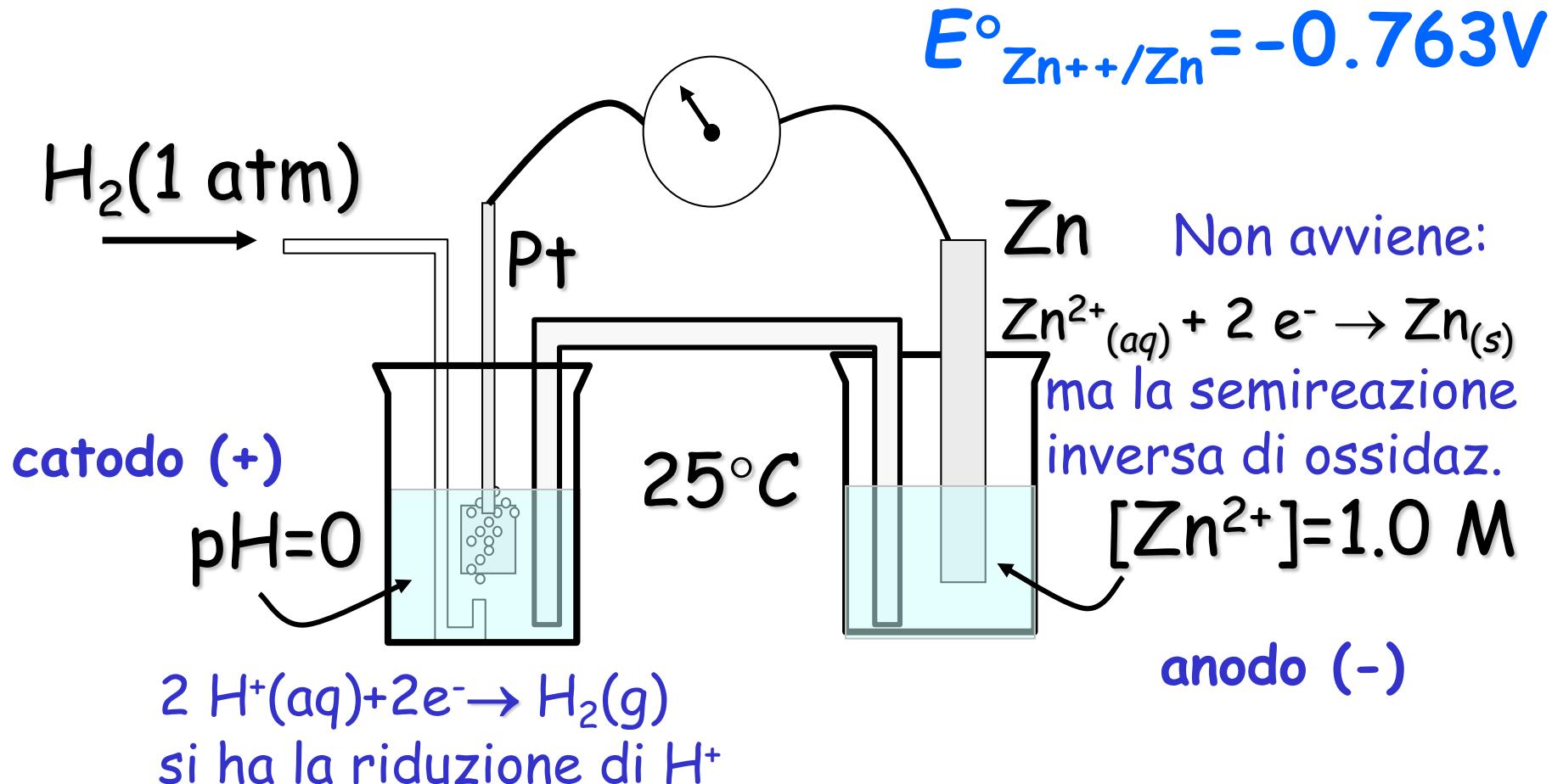
⇒ Questo elettrodo ha un potenziale standard di riduzione di semielemento $E^\circ(H^+_{(aq)} / H_2(g)) = 0.0V$.



Elettrodo Zn²⁺/Zn e elettrodo standard H⁺/H₂



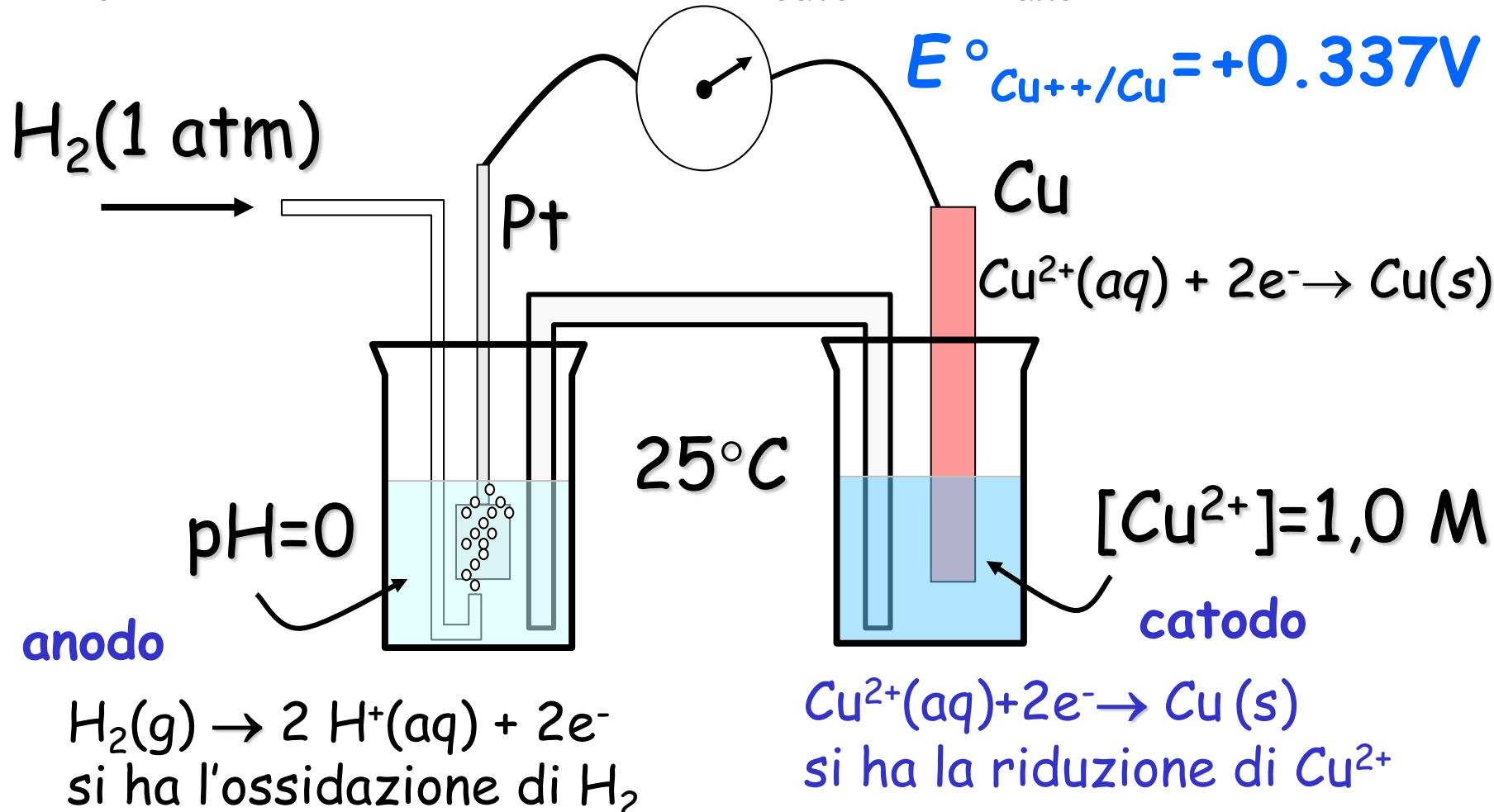
$$\Delta E^\circ_{\text{cella}} = 0.763\text{V} = E^\bullet_+ - E^\bullet_- = E^\bullet_{\text{catodo}} - E^\bullet_{\text{anodo}} = 0 - (-0.763)\text{V}$$



Elettrodo Cu^{2+}/Cu ed elettrodo H^{+}/H_2



$$\Delta E^\circ_{\text{cell}} = 0.337 \text{ V} = E^\circ_+ - E^\circ_- = E^\circ_{\text{catod}} - E^\circ_{\text{anod}} = (0.337 - 0) \text{ V}$$



Potenziali standard di riduzione a 25°C

Coppia	semi reazione	E° (Volt)
F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
Au^+/Au	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.09
$\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
I_2/I^-	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
H^+/H_2	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.36
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

Potenziali standard di riduzione

I valori di E misurati per semielementi, in condizioni standard e a 25°C , rispetto all'elettrodo H^+/H_2 standard, danno la serie elettrochimica di E° , per reazioni di riduzione (coppie ox/red).

Coppie ox/red ad $E^\circ_{(\text{red})}$ molto positivo

⇒ specie ox è un forte ossidante

⇒ specie ox ha alta tendenza a ridursi

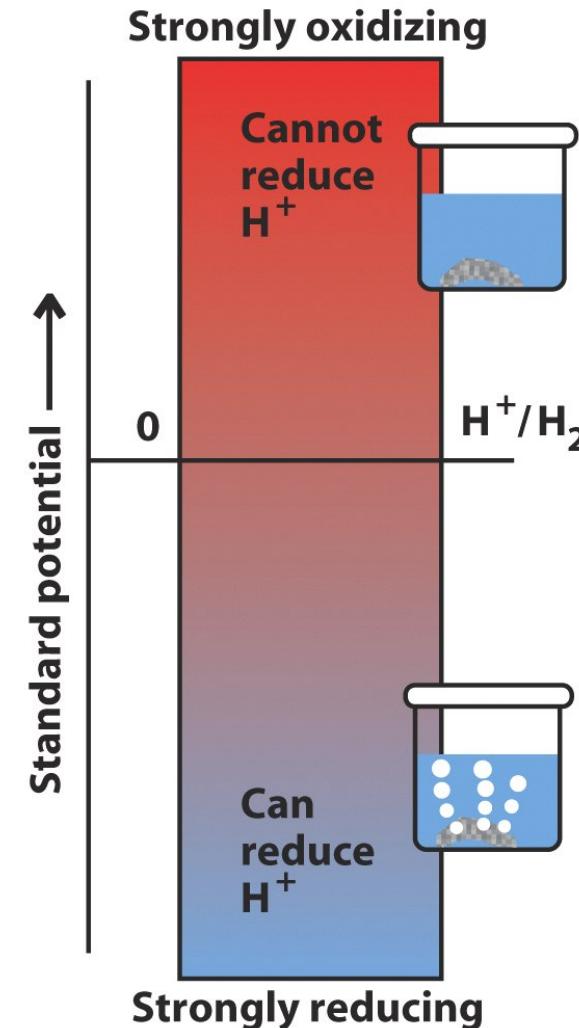
⇒ specie red stabile

Coppie ox/red ad $E^\circ_{(\text{red})}$ molto negat.

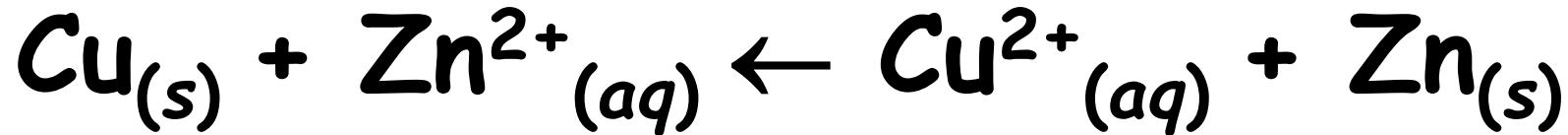
⇒ specie red è un forte riducente

⇒ specie red ha alta tendenza a ossidarsi

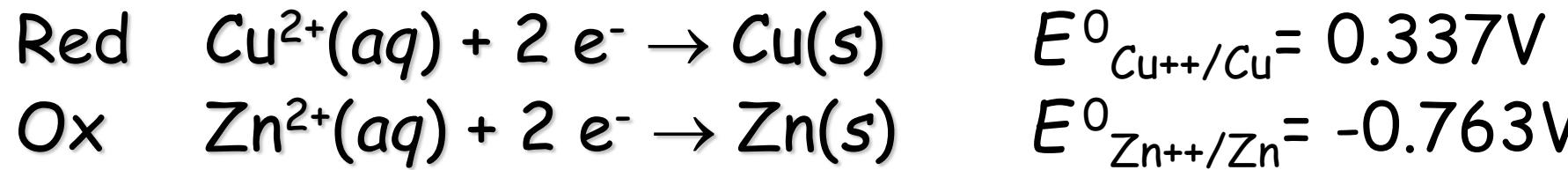
⇒ specie ox stabile



$\Delta E^0_{\text{RedOx}}$ per reazione in condiz. standard:



Confronto gli E° delle due riduzioni: si ha riduzione di quella a $E^\circ_{(\text{red})}$ + alto $\Rightarrow \Delta E^\circ > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$

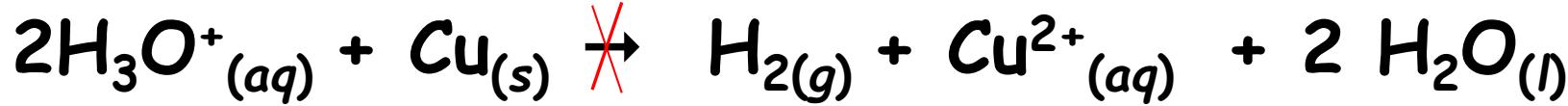


Altra semireazione va in direzione opposta:
 \Rightarrow ossidazione

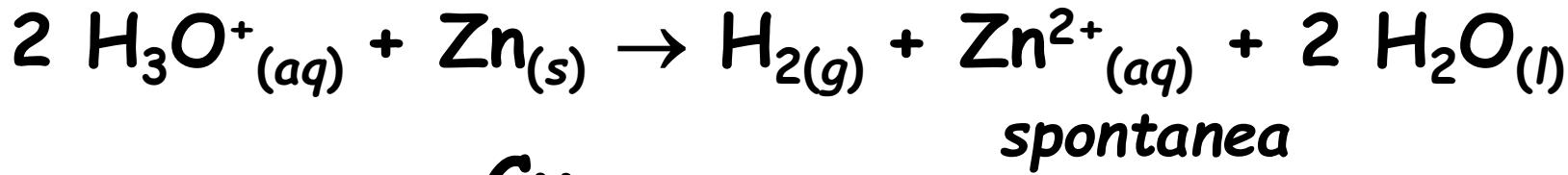
Potenziale $\Delta E^0_{\text{RedOx}} = E^{0+} - E^{0-} = E^\circ_{\text{Red}} - E^\circ_{\text{Ox}} =$
 $0.337\text{ V} - (-0.763\text{ V}) = 1.100\text{ V} > 0$

Spontanea $\Delta G^\circ < 0 \Leftrightarrow \Delta E^0_{\text{RedOx}} > 0 \Leftrightarrow E^\circ_{\text{Red}} > E^\circ_{\text{Ox}}$

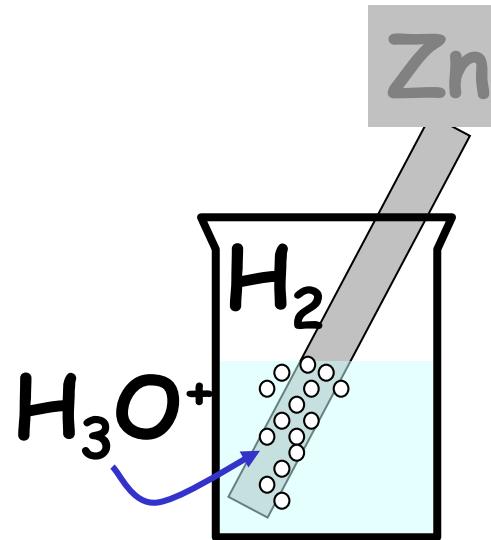
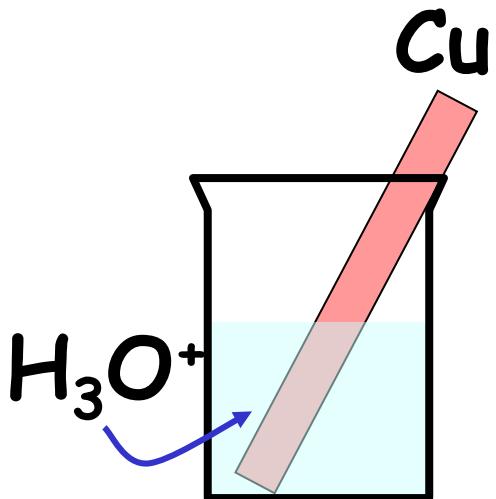
Spontaneità reazioni red-ox: per valutazioni indicative faccio riferimento alle condizioni standard



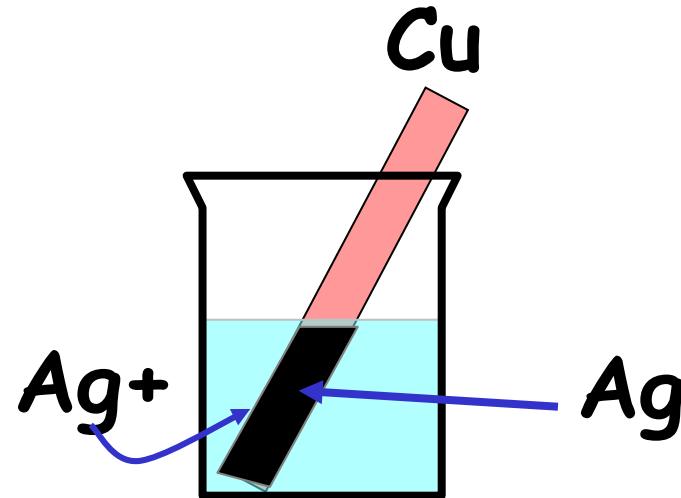
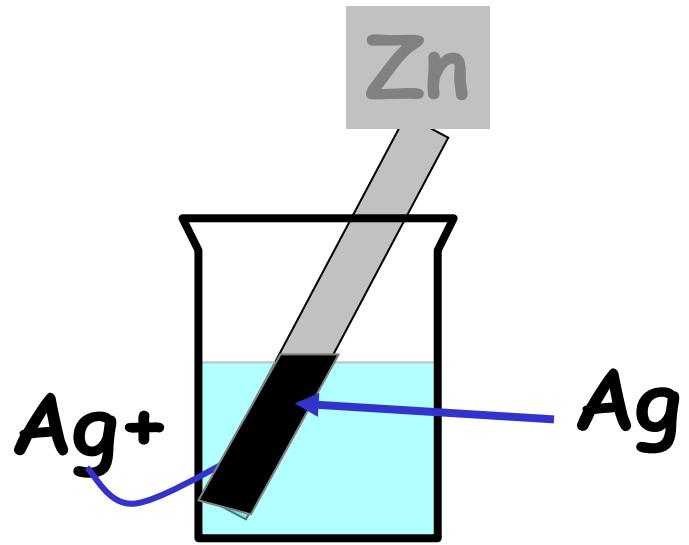
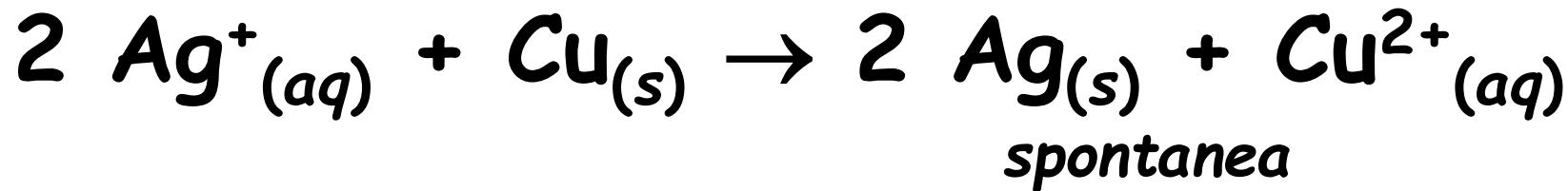
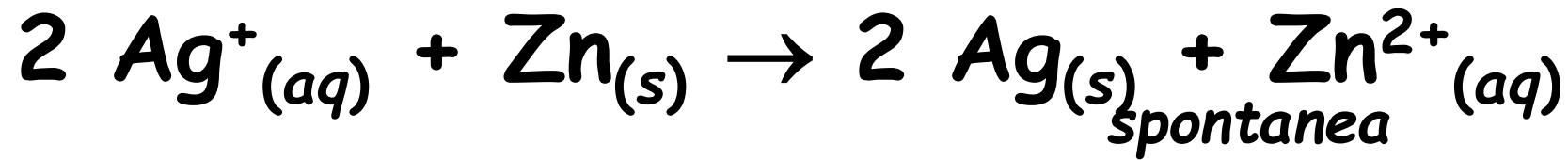
non spontanea



spontanea



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$



$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Proprietà periodiche ed E° di riduzione

Per il generico metallo l' E° , e cioè il **potenziale di riduzione standard**, è associato alla semireazione: $M^{+ \text{ (aq)}} + e^- \rightarrow M_{(s)}$ in ambiente acquoso.

Invece il **potenziale di ionizzazione $I(M)$** è associato alla reazione in fase gas: $M_{(g)} \rightarrow M^{+ \text{ (g)}} + e^{- \text{ (g)}}$

$I(M)$ (per cationi metallici) \circlearrowleft
influisce su E , ma non in modo semplice, lineare.

The periodic table displays standard reduction potential (E°) values for elements 1 through 18/VIII. Elements 1 through 17/VII are shown with their E° values in V:

Element	Group	E° (V)
Li	1	-3.05
Be	2	-1.85
B	13/III	
C	14/IV	
N	15/V	
O	16/VI	+1.23
F	17/VII	+2.87
Na	3	-2.71
Mg	4	-2.36
Al	5	-1.66
Si	6	
P	7	
S	8	-0.48
Cl	9	+1.36
Ar	10	
K	11	-2.93
Ca	12	-2.87
Ga	13	-0.49
Ge	14	
As	15	
Se	16	-0.67
Br	17	+1.09
Kr	18	
Rb	11	-2.93
Sr	12	-2.89
In	13	-0.34
Sn	14	-0.14
Sb	15	
Te	16	-0.84
I	17	+0.54
Xe	18	
Cs	11	-2.92
Ba	12	-2.91
Tl	13	-0.34
Pb	14	-0.13
Bi	15	+0.20
Po	16	
At	17	
Rn	18	
Fr	11	
Ra	12	-2.92
	13	
	14	
	15	
	16	
	17	
	18	

Contributi termodinamici all' E° per l'ossidazione a cationi M^+ . I termini dipendono dalla particolare coppia M, M^+ , mentre i termini sono contributi fissi al ciclo.

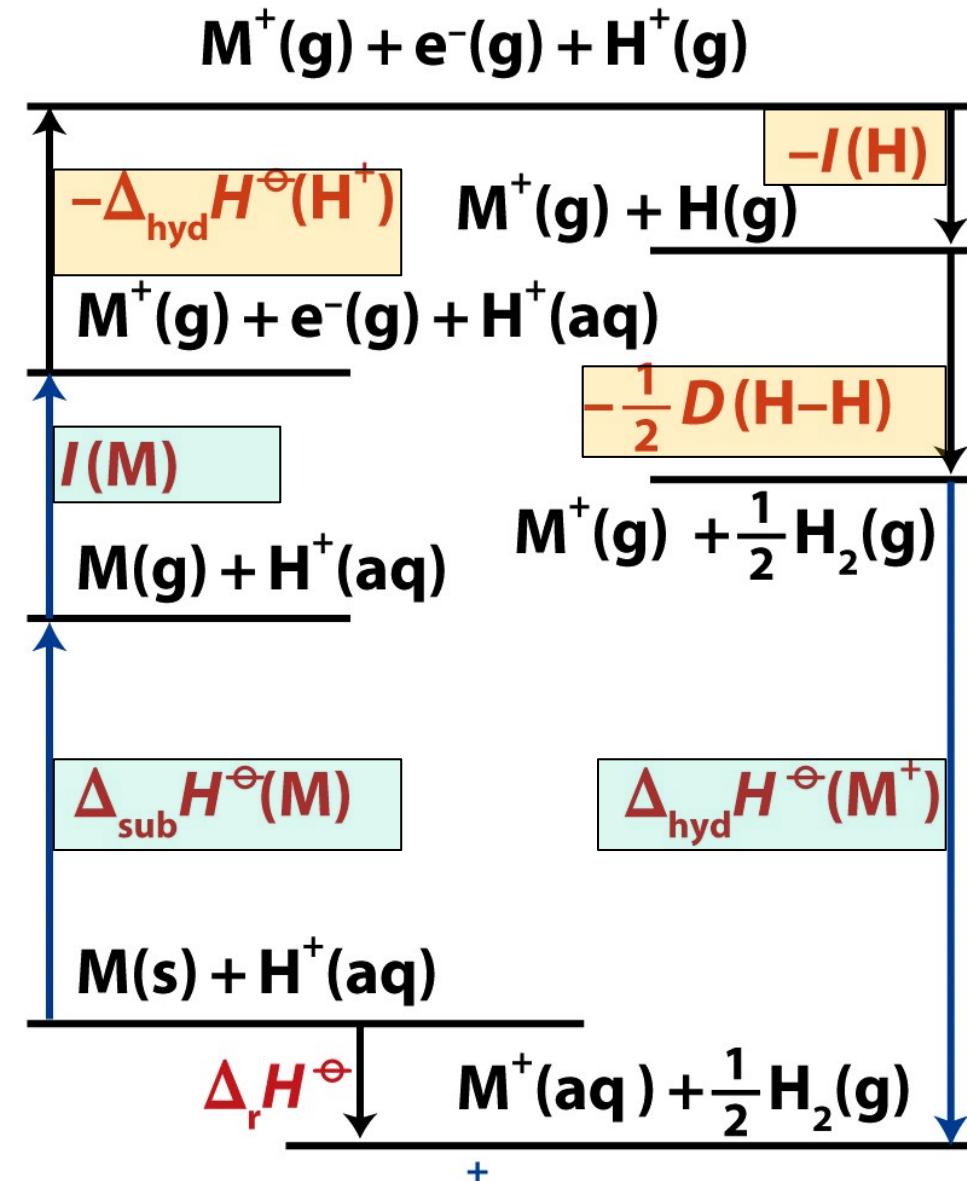
Se $I(M)$ e $\Delta H^\circ_{\text{sub}}$ grandi $\Rightarrow E^\circ$ grande, $M^{(0)}$ stabile.

Se $\Delta H^\circ_{\text{idr}}$ grande $\Rightarrow E^\circ$ piccolo, $M^{(+1)}$ stabile

Previsioni quantitative relative alla somma dei tre termini sono difficili



Tuttavia $I(M)$ e $r(M^+)$ sono molto rilevanti



Contributi termodinamici all' E_{red}° per cationi M⁺



	Li	Na	Cs	Ag
$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	+161	+109	+79	+284
$I / (\text{kJ mol}^{-1})$	526	502	382	735
$\Delta_{\text{hyd}}H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	-520	-406	-264	-468
$\Delta_fH^\ominus(\text{M}^+, \text{aq}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	+167	+205	+197	+551
$\Delta_rH^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	+278	+240	+248	-106
$T\Delta_rS^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	-16	-22	-34	-29
$\Delta_rG^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	+294	+262	+282	-77
E^\ominus / V	-3.04	-2.71	-2.92	+0.80
r / pm	76	102	167	115

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = +445 \text{ kJ mol}^{-1} * \text{ associato a } 1/2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + e^-$$

Ai termini nella riga, somma dei termini nelle righe precedenti, va cambiato il segno, perché riferiti alla reazione inversa, di formazione del catione M⁺.

Aggiungendo poi* 445 kJ mol⁻¹ si ha $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$, molto simile a $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = -F\Delta E^\circ$ ($T\Delta S$ piccolo ≈ -25 kJ). $\Delta H^\circ_{\text{hydr}} \propto 1/(r+\text{cost})$ con cost ≈ 40 pm

IUPAC Periodic Table of the Elements

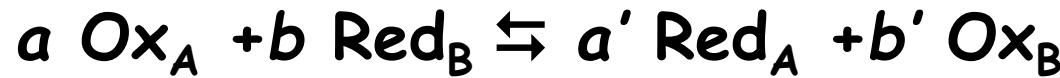
1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)	18 2 He helium 4.002 602(2)
Key: atomic number Symbol <small>name standard atomic weight</small>			
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	13 14 15 16 17
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	13 B boron 10.811(7)
37 Rb rubidium 85.4676(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	22 Ti titanium 47.867(1)	14 C carbon 12.0107(8)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	23 V vanadium 50.9415(1)	15 N nitrogen 14.0067(2)
87 Fr francium [223]	40 Zr zirconium 91.224(2)	24 Cr chromium 51.9961(6)	16 O oxygen 15.9994(3)
	41 Nb niobium 92.906 38(2)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	17 F fluorine 18.998 4032(5)
	42 Mo molybdenum 95.94(2)	26 Fe iron 55.845(2)	18 Ne neon 20.1797(6)
	43 Tc technetium [98]	27 Co cobalt 58.933 200(9)	
	44 Ru ruthenium 101.07(2)	28 Ni nickel 58.6934(2)	
	45 Rh rhodium 102.805 50(2)	29 Cu copper 63.546(3)	
	46 Pd palladium 106.42(1)	30 Zn zinc 65.409(4)	
	47 Ag silver 107.8682(2)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)
	48 Cd cadmium 112.411(8)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)
	49 In indium 114.818(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
	50 Sn tin 118.710(7)	37 Xe xenon 131.293(6)	
	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)
	52 Pb lead 207.2(1)	54 Rn radon [222]	
	55 Ba barium 137.327(7)	56 Hf hafnium 178.49(2)	57-71 lanthanoids 180.9479(1)
	72 Ta tantalum 183.84(1)	73 W tungsten 186.207(1)	74 Re rhenum 190.23(3)
	75 Os osmium 192.217(3)	76 Ir iridium 195.078(2)	77 Pt platinum 196.966 55(2)
	78 Au gold 196.59(2)	79 Hg mercury 200.59(2)	80 Tl thallium 204.3833(2)
	81 Pb lead 207.2(1)	82 Bi bismuth 208.980 38(2)	83 Po polonium [209]
	84 At astatine [210]	85 Rn radon [222]	
	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids rutherfordium [261]	104 Rf rutherfordium [262]
	105 Db dubnium [266]	106 Sg seaborgium [264]	107 Bh bohrium [264]
	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]
	111 Rg roentgenium [272]		
			
57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)
61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)
65 Tb terbium 158.928 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)
69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.987(1)	
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)
93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]
97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]
101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]	

Notes

- "Aluminum" and "cesium" are commonly used alternative spellings for "aluminium" and "caesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Liss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

Equazione di Nernst

ΔE in condizioni non-standard per generica red-ox:



$$Q = [\text{Red}_A]^{a'} [\text{Ox}_B]^{b'} / [\text{Ox}_A]^a [\text{Red}_B]^b$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; \text{ passando a } \Delta E^\circ \text{ ed } \Delta E :$$

$$\Delta E = -\Delta G/nF = -\Delta G^\circ/nF - RT/nF \ln Q = \Delta E^\circ - 2.3 RT/nF \log Q$$

spontanea per $\Delta G < 0$ e quindi $\Delta E > 0$

$$\text{A } 298 \text{ K: } 2.3 RT/F = 0.059 \Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/n \log Q$$

$$\text{All'equil.: } \Delta G = 0, \Delta E = 0 \text{ e } Q = K_{eq} \Rightarrow \Delta E^\circ = 2.3 RT/nF \log K_{eq}$$

$$= 0.059/n \log K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = 10^{(n \Delta E^\circ / 0.059)}$$

Per valori di ΔE° più grandi per 1 V

$\Rightarrow K_{eq}$ cresce di un fattore $10^{17 \cdot n}$!

E in condizioni non-standard per generica semireazione di riduz.:



$$\text{si ha: } E = E^\circ - 2.3 RT/nF \log Q \Rightarrow$$

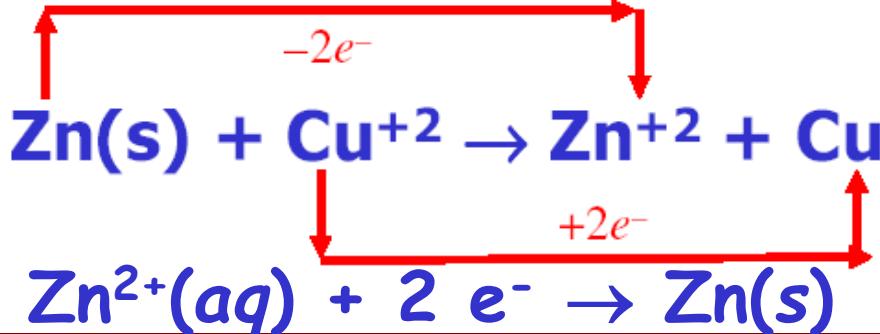
$$E = E^\circ - 0.059/n \log [\text{Red}^{n-}]^{a'} / [\text{Ox}_A]^a$$

Relazione tra ΔE° e K_{eq}

$$n \Delta E^\circ / 0.059 \approx 17 \text{ (con } E^\circ = n = 1)$$

E° / V	K
+2	10^{34}
+1	10^{17}
0	1
-1	10^{-17}
-2	10^{-34}

Applicazione alla Pila Daniell



$$E_{Zn^{+2}/Zn} = -0.763 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[Zn^{+2}]} \text{ essendo } E^0_{Zn^{+2}/Zn} = -0.763 \text{ V}$$



$$E_{Cu^{+2}/Cu} = +0.337 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[Cu^{+2}]} \text{ essendo } E^0_{Cu^{+2}/Cu} = +0.337 \text{ V}$$

In condizioni standard $[Cu^{2+}] = 1.00 \text{ M}$ e $[Zn^{2+}] = 1.00 \text{ M}$
e si ha $\Delta E = \Delta E^\circ = 0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 1.100 \text{ V}$

Se $[Cu^{2+}] = 0.001 \text{ M}$ e $[Zn^{2+}] = 0.100 \text{ M}$ si ha

$$E_{Zn^{++}/Zn} = E^0_{Zn^{++}/Zn} - 0.0591/2 \log_{10}(1/0.100) = -0.763 \text{ V} - 0.030 = -0.793 \text{ V}$$

$$E_{Cu^{++}/Cu} = E^0_{Cu^{++}/Cu} - 0.0591/2 \log_{10}(1/0.001) = 0.337 \text{ V} - 0.089 = 0.248 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_{Cu^{++}/Cu} - E_{Zn^{++}/Zn} = 1.041 \text{ V} = \Delta E^\circ - 0.0591/2 \log_{10} Q$$

Potenziali e pH (1): Semireazioni in cui compaiono H_3O^+ o OH^- ⇒ concentrazioni variano di $\sim 10^{14}$ con pH, ⇒ E dipendono fortemente dal pH.

riduzione di (1) $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ o (2) H_2O a H_2



standard cioè con $[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 1$ ⇒ pH = 0 ⇒ pOH = 14

$$\begin{aligned} Q &= p(\text{H}_2)/[\text{H}^+]^2 \quad E = E^\circ - 0,059/2 \log p(\text{H}_2)/[\text{H}^+]^2 = \\ &= E^\circ + 0,059 \log [\text{H}^+] \text{ per } p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar, a } 25^\circ\text{C} \quad E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned}$$



in condizioni standard cioè con $[\text{OH}^-] = 1$ pOH = 0 ⇒ pH = 14

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) &= E^\circ - 0,059/2 \log p(\text{H}_2)[\text{OH}^-]^2 = E^\circ - 0,059 \log [\text{OH}^-] \\ &= E^\circ + 0.059 \text{ pOH} = -0.83\text{V} + 0.059 \text{ pOH} \end{aligned}$$

A pH = 0 (pOH = 14) si ha E = 0.0 V

⇒ (1) coincide con (2) imponendo il corrispondente pH

E cresce al decrescere di pH perché H^+ sono a sin. (per bilanciare e^- nella riduzione) ⇒ aumento H^+ favorisce riduzione

Alcuni potenziali standard di riduzione a 25°C

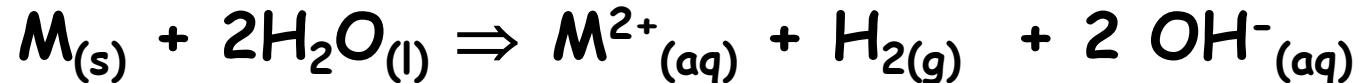
Coppia

semi reazione

E° (Volt)

F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ F}^-(\text{aq})$	+2.87
Au^+/Au	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 5 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+(\text{aq}) + 6 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 4 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23;
		+0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ Br}^-(\text{aq})$	+1.09
$\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
I_2/I^-	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow 2 \text{ I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{ e}^- \longrightarrow 4 \text{ OH}^-(\text{aq})$	+0.40;
		+0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
H^+/H_2	$2 \text{ H}^+(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{ OH}^-(\text{aq})$	-0.83;
		-0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.36
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

Tipiche reazioni in cui H_2O o H_3O^+ agiscono da ossidanti e $H_2O_{(l)}$ o $H_3O^+_{(aq)}$ si riduce ad $H_{2(g)}$:



In una stessa semireazione di riduzione, o in una redox generica, non ha senso avere contemporaneamente $H_3O^+_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$: non si possono avere insieme ad attività $a = 1$, e quindi non si potrebbe determinare E° (potenziale standard) per questa ipotetica semireazione

Potenziali e pH (2)

- riduzione di $O_{2(g)}$ a (3) H_2O $E^\circ(O_2, H^+/H_2O) = 1.23$ o a (4) OH^-



$$E = E^\circ - 0,059/4 \log 1/p(O_2)[H^+]^4 = E^\circ - 0,059/4 \log 1/[H^+]^4 \text{ per } p(O_2) = 1 \text{ bar, a } 25^\circ C \quad E(O_2, H^+/H_2O) = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$



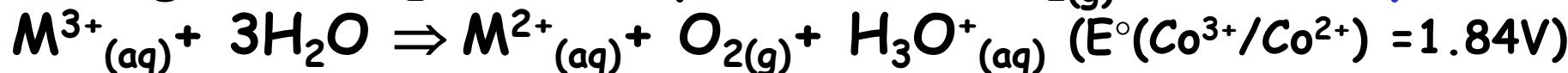
è la stessa semireazione scritta in modo da essere in condizione standard, cioè con $[OH^-] = 1$ pOH = 0 \Rightarrow a pH = 14

$$E^\circ(O_2/OH^-) = 0.40V$$

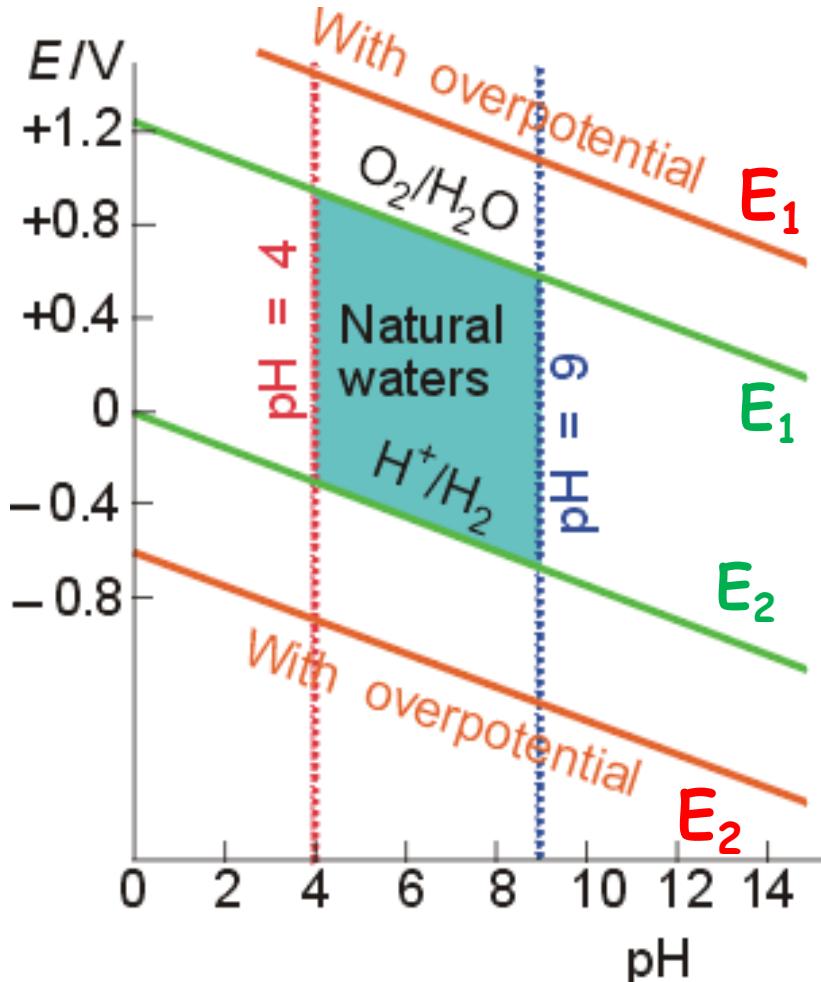
$$E = E^\circ - 0,059/4 \log[OH^-]^4/p(O_2) = E^\circ - 0,059 \log[OH^-] \text{ per } p(O_2) = 1 \text{ bar, a } 25^\circ C \quad E(O_2/OH^-) = 0.40 + 0.059 \text{ pOH}$$

\Rightarrow (3) coincide con (4) imponendo il corrispondente pH

Le semireazioni inverse di (3) e (4) sono l'ossidazione di H_2O ad O_2 . Sono molto importanti perché molte redox avvengono in H_2O e/o in presenza di $O_{2(g)}$. Ad esempio:



Campo di stabilità red-ox in acqua :



Sono **stabili termodinamicamente** in soluzione aquosa solo specie ox con $E_{\text{red}} <$ della retta $E_1 = 1.23 - 0.059\text{pH}$ e specie ridotte di coppie con $E_{\text{red}} >$ della retta $E_2 = 0 - 0.059 \text{ pH}$

e.g. $F_{2(g)}$, $Co^{3+}_{(aq)}$, $MnO_4^-_{(aq)}$ (a pH = 0), etc., ossidano H_2O e sono instabili. $Na_{(s)}$, $Ca_{(s)}$, $K_{(s)}$... riducono H_2O e non sono stabili in H_2O .

Tuttavia con specie ox con $E < E_1 = (E_1 + 0.6) \text{ V}$, vel. di ox di H_2O è ~ 0 . E' anche ~ 0 vel. di rid di H_2O con specie red con $E > E_2 = (E_2 - 0.6) \text{ V}$.

In pratica H_2O viene ossidata ad O_2 da specie ox di coppie redox con $E > (E_1 + 0.6) \text{ V}$ e viene ridotta ad H_2 da specie rid di coppie redox con $E_2 < (E_2 - 0.6) \text{ V}$.

O_2 e H_2 hanno, a parte casi particolari, una sovratensione di $\sim 0.6 \text{ V}$ per cause cinetiche

Sovratensione: aspetti cinetici

NON è detto che esista un percorso, o meccanismo di reazione, **cineticamente accessibile** (cioè con velocità di reazione $\neq 0$).

Sovratensione: potenziale, in eccesso rispetto al dato termodinamico, perché la reazione avvenga.

Quando si ha sovratensione? quali reazioni redox sono lente ?

Indicativamente :

Reazioni tra coppie con E° diversi di almeno 0.6 V sono veloci (a meno che si abbia passivazione). Altre red-ox sono lente specialmente se:

- **si sviluppano molecole gassose neutre** (O_2 , Cl_2 , H_2 etc.) \Rightarrow meccanismi complicati, le sovratensioni sono di ca. 0.5-0.6 V
- si hanno reazioni redox “non complementari”: cambiamenti differenti dei numeri di ossidazione sulla specie ossidante e riducente. Devono avvenire in più passaggi.

PILA CHIMICA

Energia chimica \Rightarrow energia elettrica
reazioni redox spontanee $\Delta G_{\text{redox}} < 0$
 $E_{\text{RedOx}} > 0$

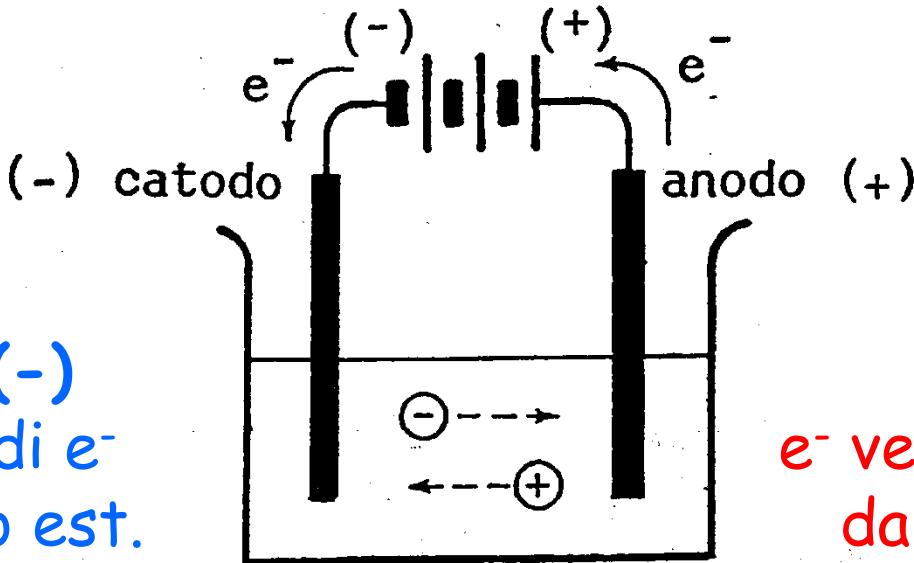
ELETTROLISI

energia elettrica \Rightarrow energia chimica
Si realizzano reazioni redox non spontanee!

$$\Delta G_{\text{redox}} > 0$$
$$\Delta E^0_{\text{RedOx}} < 0$$

Elettrolisi

energia elettrica \Rightarrow energia chimica



Catodo (-)
accumulo di e^-
dal circuito est.
migrano ioni +
o specie neutre che

acquistano e^-
dall'elettrodo



Riduzioni
(acquisto di e^-)

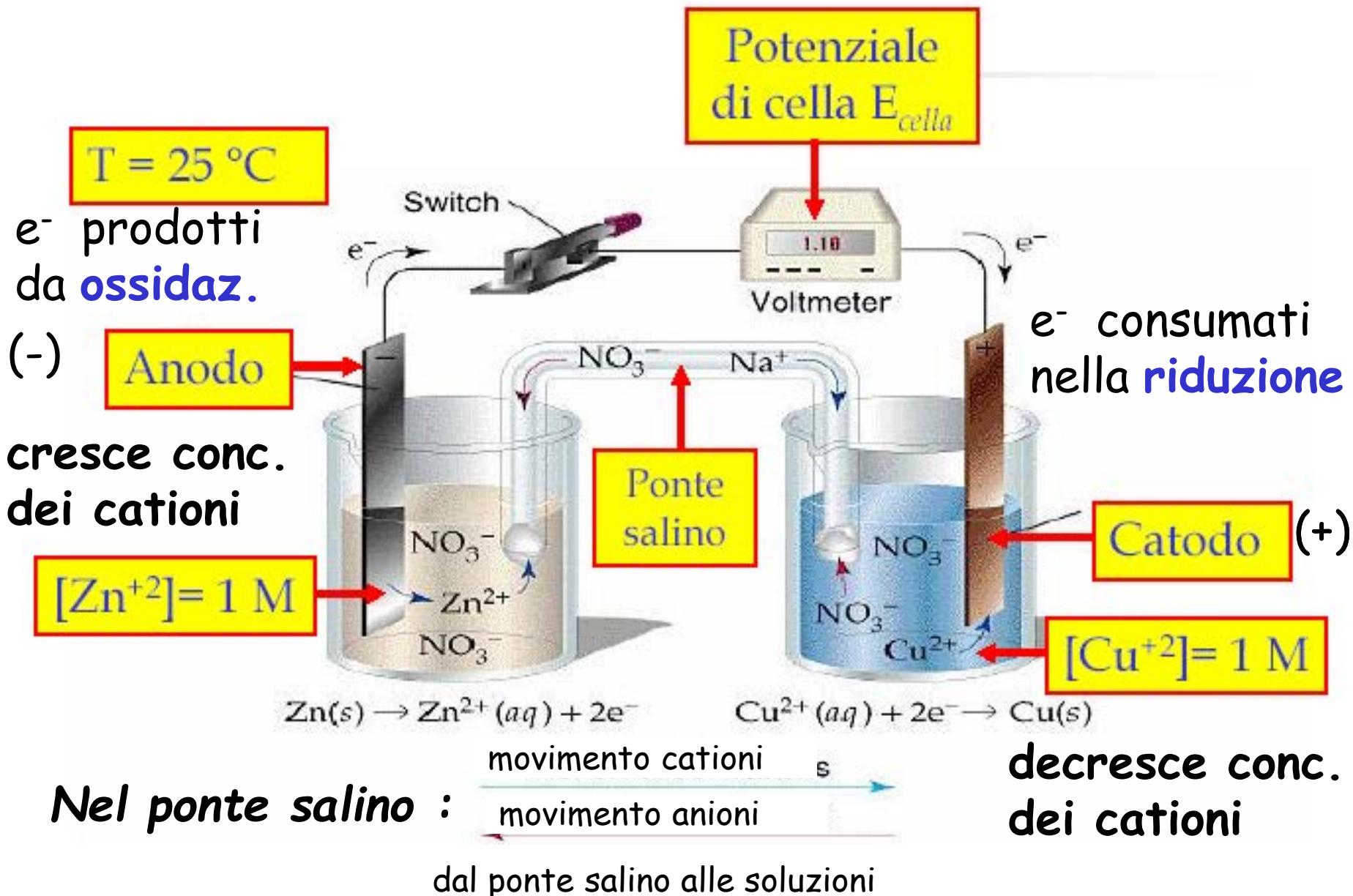
Anodo (+)
 e^- vengono sottratti
dal circuito est.
migrano ioni -
o specie neutre che

cedono e^-
all'elettrodo



Ossidazioni
(rimozione e^-)

Pila Daniell



Elettrolisi in cella Daniell Cu-Zn

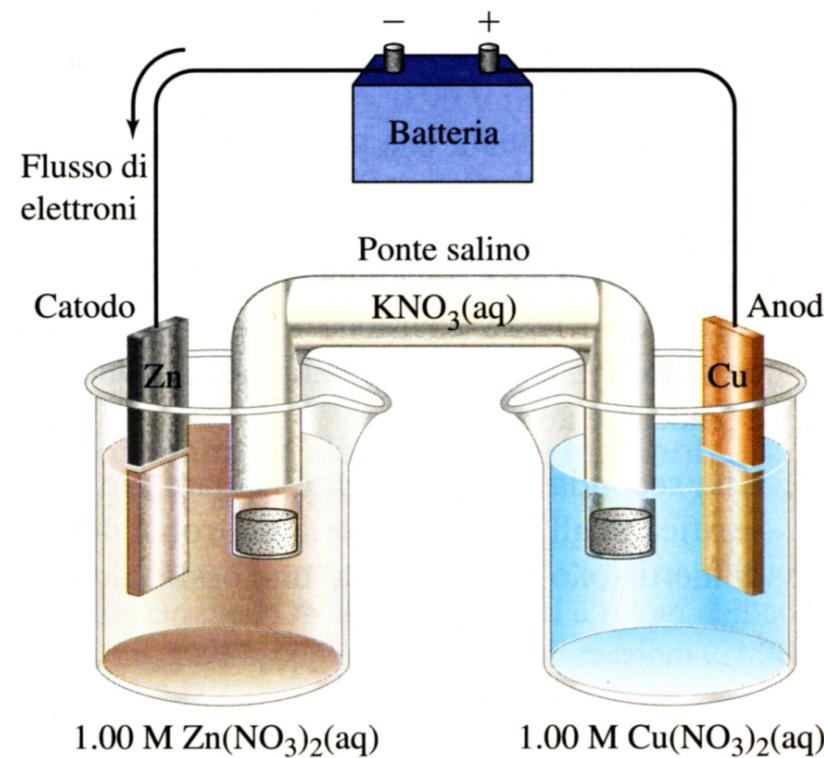
Impongo una differenza di potenziale $E_{dec} > \Delta E_{cella}$ spingendo gli e^- verso Zn

(-) Zn diventa il catodo
 \Rightarrow riduzione)

Il potenziale E_{dec} che va imposto deve essere $>$ di $\Delta E_{cella} = \Delta E_{cella}^{\circ} = E^{\circ+} - E^{\circ-} =$

$$E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} =$$

$$0.337 - (-0.763) V = 1.1 V$$

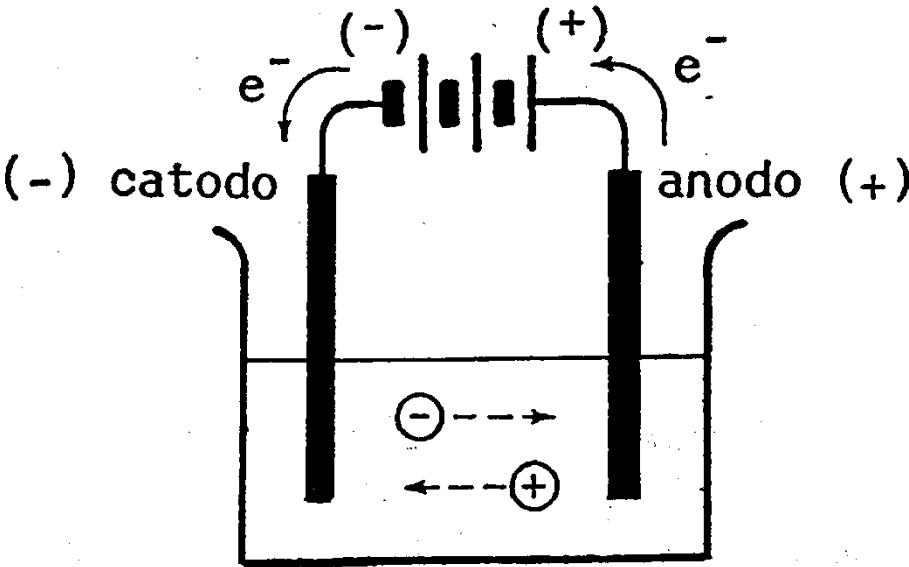


Inverto flusso spontaneo e^- : sarebbe in direzione opposta !

Sottraggo elettroni a (+) Cu \Rightarrow diventa l'anodo \Rightarrow ossidazione Cu.

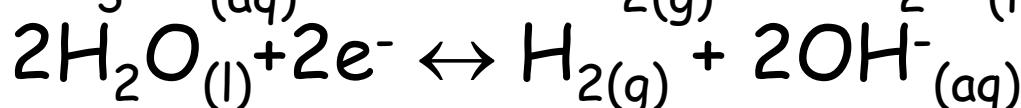
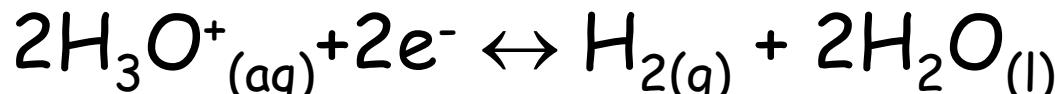
Nell'elettrolisi la polarità degli elettrodi resta la stessa:
Avviene invece la reazione inversa rispetto alle pile !

SEMIREAZIONI DI SCARICA AGLI ELETTRODI

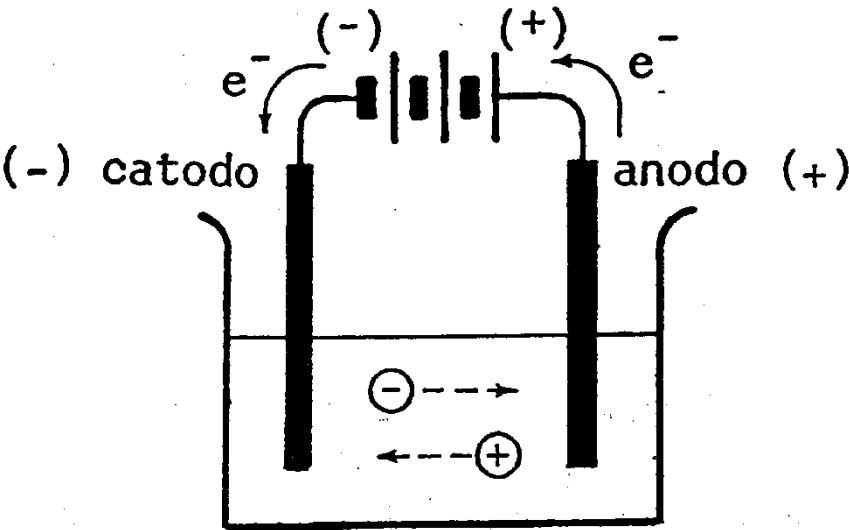


Riduzione al catodo (-)

tendenzialmente di cationi, specie neutre, solvente

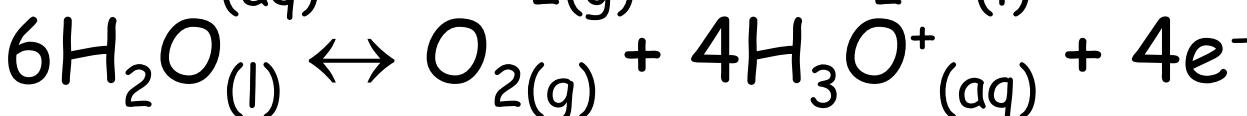
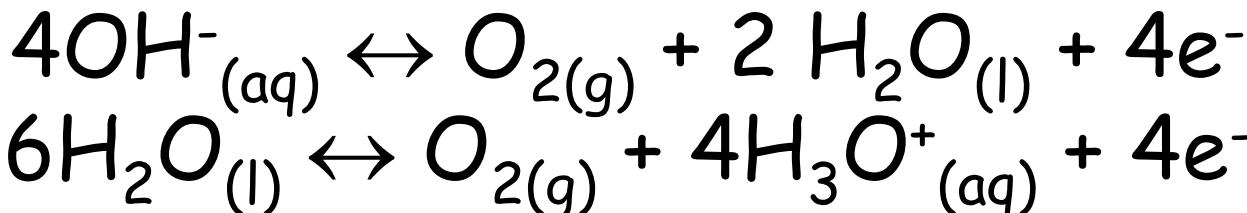
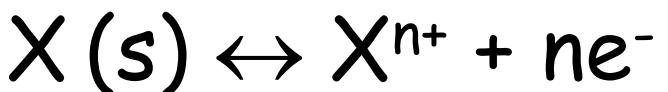
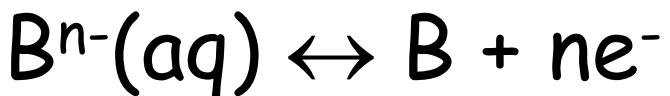


SEMIREAZIONI DI SCARICA AGLI ELETTRODI



Ossidazione all'anodo (+)

tendenzialmente di anioni, specie neutre, solvente



ORDINE DI SCARICA AGLI ELETTRONI

Le specie ioniche tendono a migrare verso gli elettrodi di segno opposto \Rightarrow trasporto di corrente

Perché la corrente continua a fluire in una direzione, si devono però scaricare delle specie agli elettrodi

A meno di effetti particolari (sovratensione), si riducono e si ossidano le specie che richiedono il minor ΔE applicato

Catodo(-): Si riduce la specie ossidata presente con E più elevato (più ossidante = con maggiore tendenza a ridursi)

Anodo(+): Si ossida la specie ridotta presente con E più basso (più riducente = con maggiore tendenza a ossidarsi)

Elettrolisi in NaCl acquoso

Impongo una differenza di potenziale $E_{dec} > \Delta E_{cella}$ che si crea nel momento in cui si cominciano a sviluppare Cl_2 e H_2 .

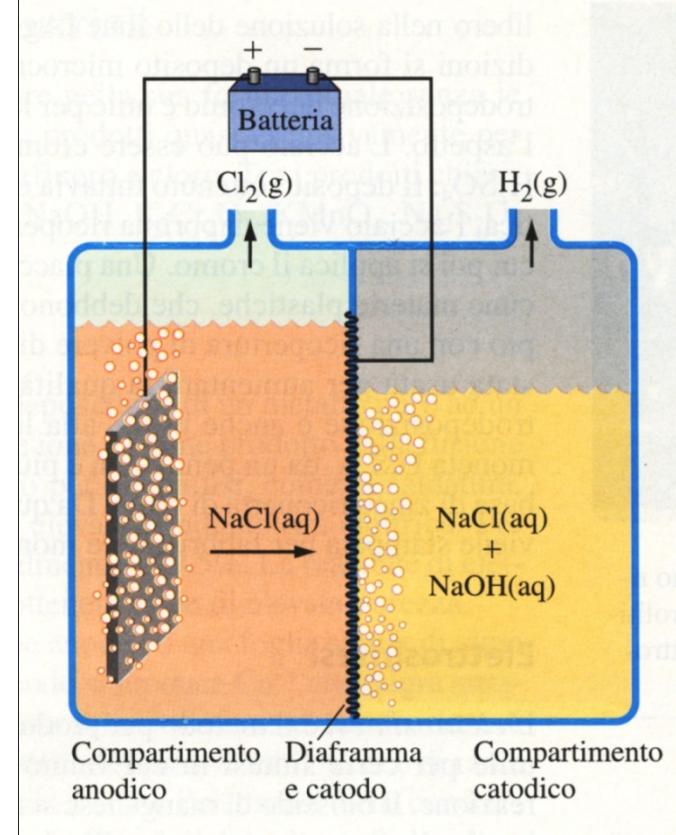
Sottrago elettroni

(+) anodo grafite o Ti \Rightarrow
ossidazioni possibili:



$O_2(g)$ presenta 0.5 V di sovratensione su C \Rightarrow si sviluppa $Cl_2(g)$

$$\Delta E^\circ = E^\circ - E^\bullet = 1.36 \text{ V} - (-0.83 \text{ V}) = 2.19 \text{ V}$$



catodo rete acciaio \Rightarrow

Spingo e- \Rightarrow Riduzione
riduzioni possibili:



POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE

⇒ affinché avvenga l'elettrolisi, ΔE applicato deve superare un potenziale minimo: il potenziale della pila in corto circuito che si oppone ai processi di scarica:

$$E_d = E^+(anodo) - E^-(catodo)$$

E_d = potenziale di decomposizione

NOTA: avvengono le reazioni che comportano E_d minore
 E^+ anodo (min E anodica) - E^- catodo(max E catodica)

POTENZIALE PRATICO DI ELETTROLISI

E_d ⇒ relativo a condizioni di equilibrio termodinamico

In realtà il potenziale pratico da applicare è:

$$E_{pr} = E_d + E_{circ} + E_{sovrat} > E_d$$

resistenza interna circuito

sovratensione eventuale

Raffinazione Elettrolitica Cu

Soluzioni acquose di CuSO_4
(acidificate con H_2SO_4):

(-) catodo di $\text{Cu}_{(s)}$ puro riduzione



$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2} = 0.0\text{V} < E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = 0.34\text{V}$$

Si riduce Cu^{2+} , a E° più alto.

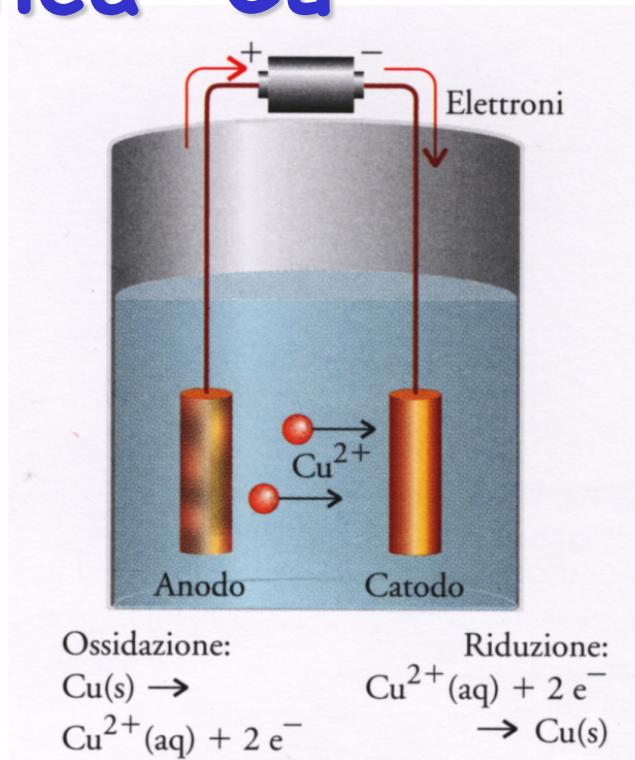
Altri metalli in soluzione (Ni^{2+} ,

Sn^{2+} , Zn^{2+} etc., hanno E°

ancora più basso di $\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2$

\Rightarrow non si riducono. Si ha

deposito di Cu puro



(+) Anodo di $\text{Cu}_{(s)}$ - ossidazione
impuro di:

a) metalli + nobili: Au, Ag, Pt,
non si ossidano

b) metalli meno nobili: Ni, Sn,
 Zn , Bi \Rightarrow si ossidano e Cu,
mentre metalli + nobili
precipitano \Rightarrow fanghi anodici.

ELETTROLISI DI SALI FUSI

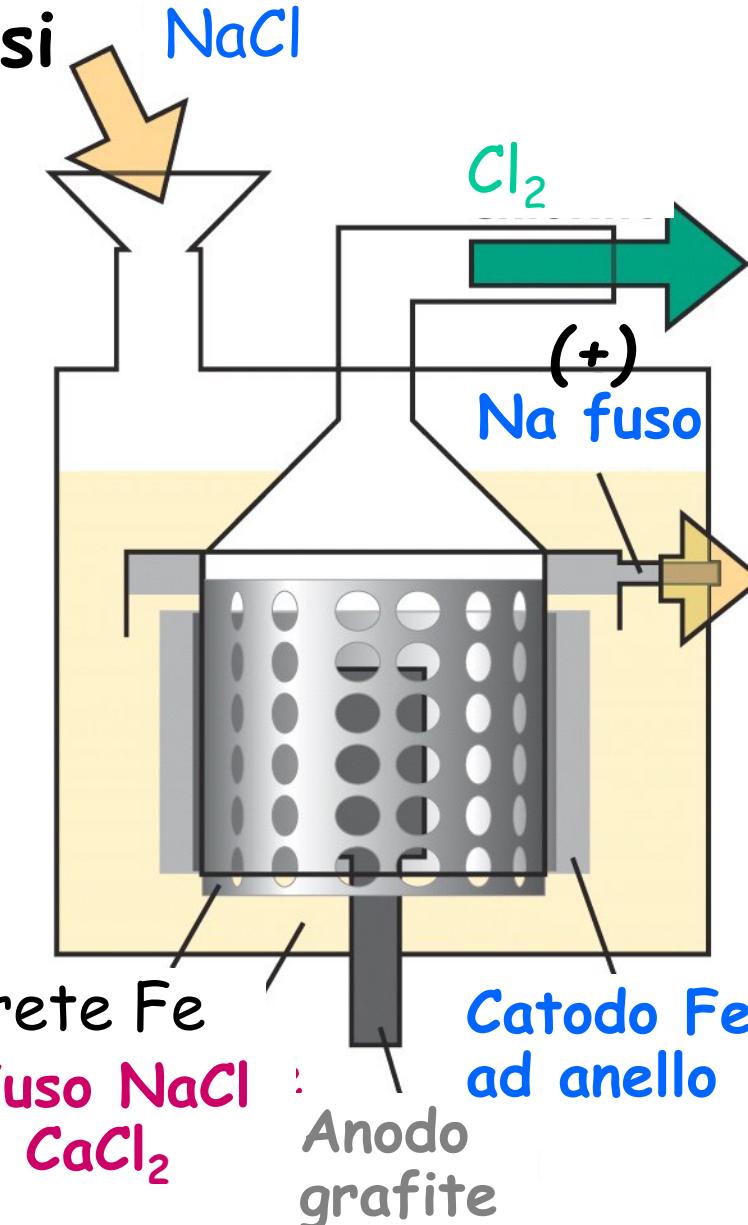
Na da NaCl fuso (elettrolisi
in presenza di $\text{CaCl}_2 \sim \Rightarrow$
eutettico a 600°C)

(-) catodo acciaio $\text{Na}^+ + e^- \Rightarrow \text{Na}$
anodo di grafite $2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$
reazione totale:
 $\text{NaCl}(l) \leftrightarrow \text{Na}(l) + 1/2\text{Cl}_2(g)$

E_d da potenziali standard solo
molto approssimativo

(non siamo in soluzione acquosa !)

Na (che si ottiene liquido) e $\text{Cl}_2(g)$
non devono venire
in contatto



PREPARAZIONE METALLI: Zn

Preparazione di Zn da soluzioni acquose di ZnSO_4 (acidificate con H_2SO_4): 60% della produzione di Zn

(-) Catodo di Zn (s) riduzione)



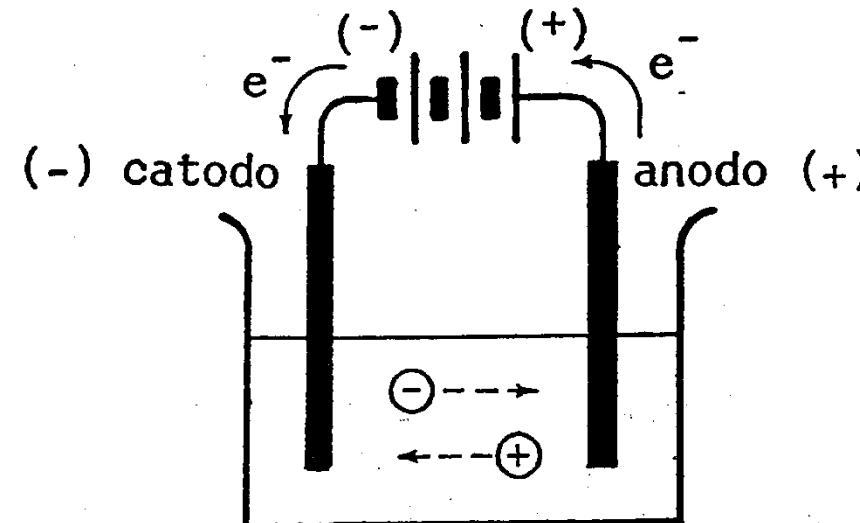
$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2} = 0.0\text{V} > E^{\circ}_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}$$

Quindi dovrebbe svilupparsi H_2

Tuttavia la sovratensione di H_2 su Zn è elevata $\approx 1\text{V}$

Si ha deposito di Zn

Lo ione SO_4^{2-} ha una notevole stabilità red-ox (anche cinetica).



(+) Anodo di Pb(s) (ossidazione)

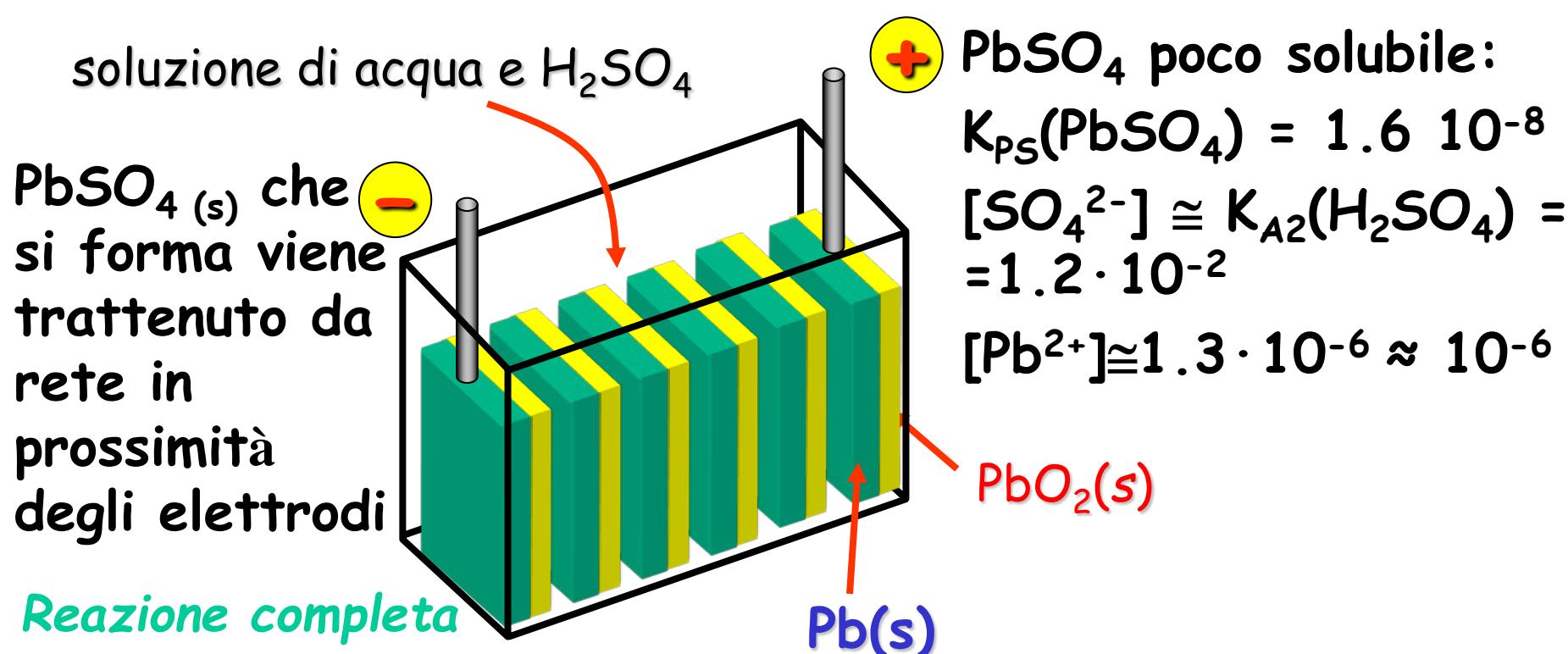
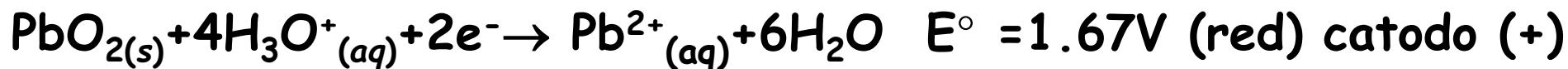


$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V} < E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2.01\text{V} \text{ (perossidisolfato/solfato)}$$

Si ha sviluppo di O_2

BATTERIE AL PIOMBO (RICARICABILI)

processo di scarica (pila): 6 elementi in serie



PbSO_4 poco solubile:

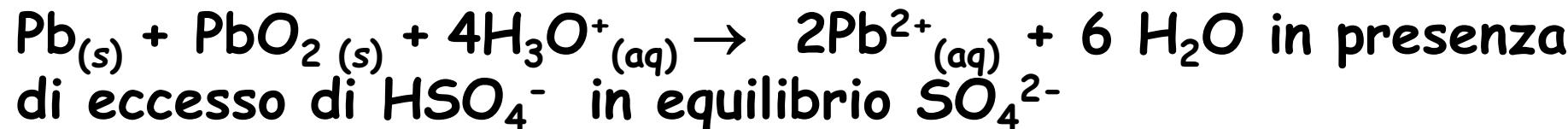
$$K_{PS}(\text{PbSO}_4) = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx K_{A2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ = 1.2 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx 1.3 \cdot 10^{-6} \approx 10^{-6}$$

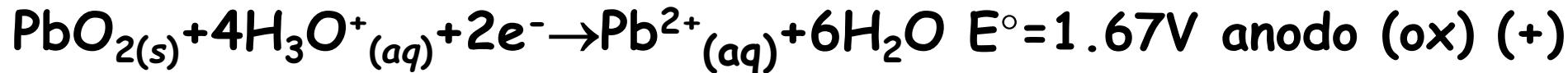
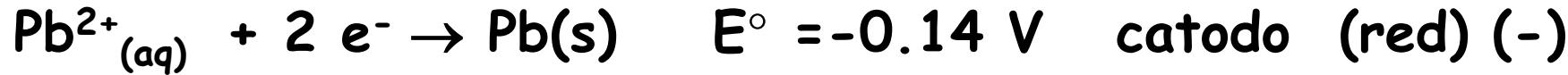
$\text{PbSO}_4(\text{s})$ che si forma viene trattenuto da rete in prossimità degli elettorodi

Reazione completa



BATTERIE AL PIOMBO (RICARICABILI)

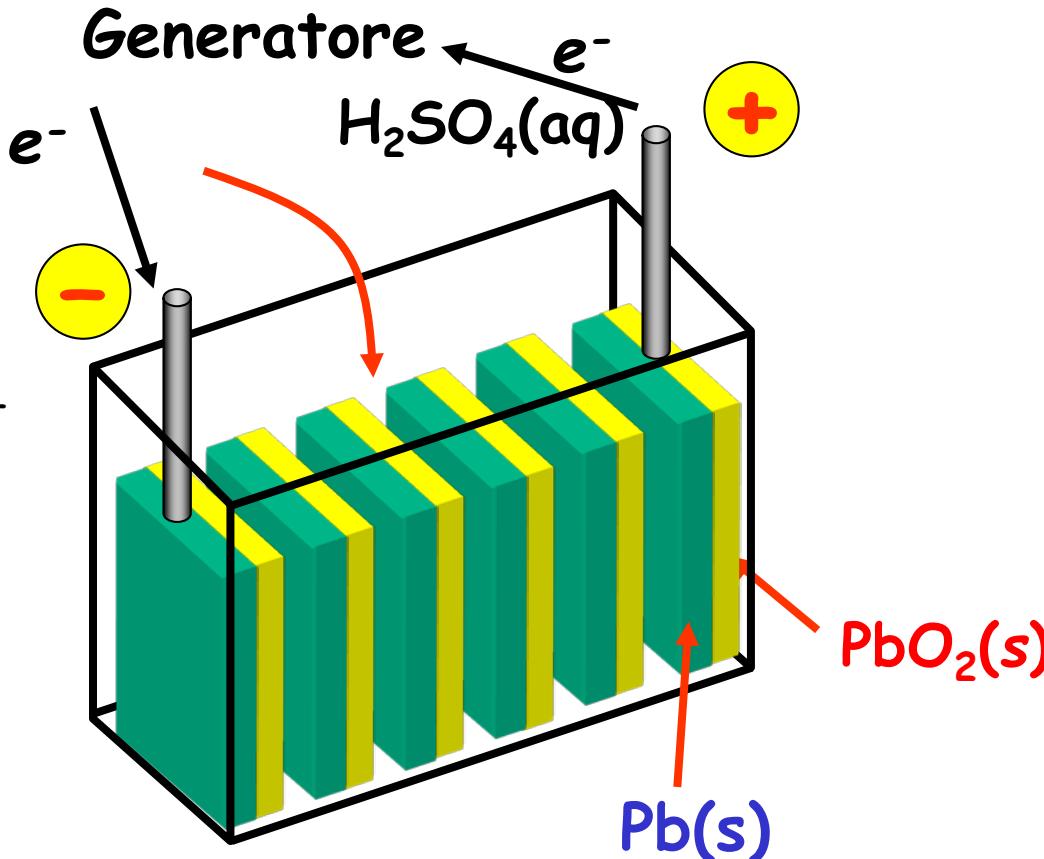
carica (accumulatore) = elettrolisi !



Perché non si ha l'ossidazione di H_2O ad O_2 ($E^\circ = 1.23 \text{ V}$) e la riduzione di H_3O^+ a H_2 ?:

Sovratensione per entrambi!

Reazione completa



CORROSIONE DEI METALLI

Complesso di fenomeni chimici che causano
l'alterazione dei materiali metallici



Ossidazione del metallo: $M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + n e^-$

Azione corrosiva di O_2 (H_3O^+ , H_2O): si riducono
Fattori termodinamici

Corrosione \Leftrightarrow ossidazione



I metalli più soggetti a
corrosione hanno E° basso

Eccezione: passivazione !

I fattori cinetici sono pure
importanti (e.g. diffusione
 O_2)



Assenza/presenza O_2

PASSIVAZIONE DI METALLI

Alcuni metalli con E° molto negativo resistono meglio alla ox di metalli con E° maggiore

Al, Zn, Cr, Ti ... si corrodono meno di Fe

A contatto con l'aria si ricoprono di uno **strato di ossido insolubile ed aderente \Rightarrow barriera cinetica alla corrosione**

In assenza di passivazione la corrosione di Al, Ti, Cr, Zn sarebbe così rapida da impedirne l'utilizzo! **Passivazione spontanea**



Difesa ottimale: al contrario della protezione artificiale si rigenera immediatamente

Alcuni potenziali standard di riduzione a 25°C

Coppia semi reazione E° (Volt)

F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
Au^+/Au	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.09
$\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
I_2/I^-	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
H^+/H_2	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.36
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

PROTEZIONE DI METALLI DA CORROSIONE

- Ricopertura di un metallo con metallo più nobile (E° maggiore)

Esempio Fe: ricoperto con Cu



Deve essere uniforme

Discontinuità favorisce la corrosione galvanica

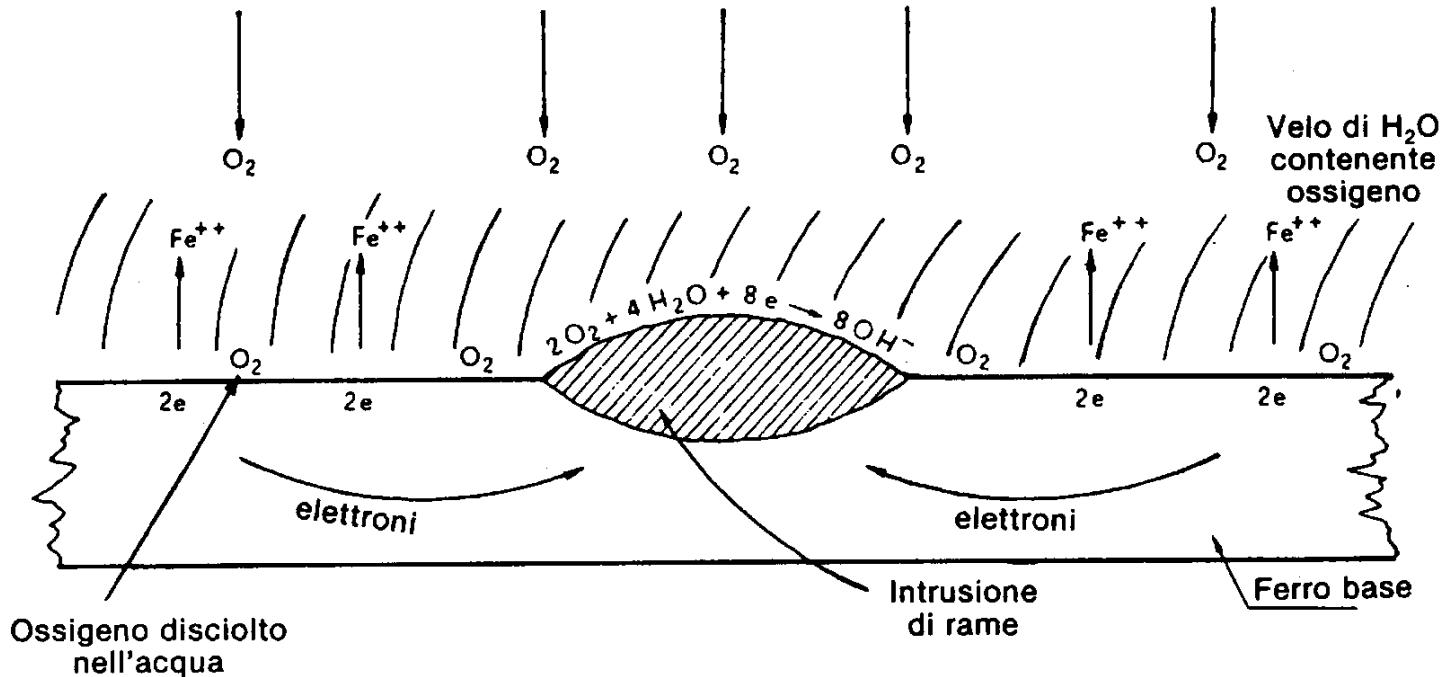
- Ricopertura di un metallo con metallo meno nobile che si passiva (E° minore)

Esempio Fe: ricoperto con Zn



Se lo strato protettivo si deteriora: Zn si corrode preferenzialmente rallentando la corrosione del Fe

CORROSIONE GALVANICA: Fe con intrusioni di metalli nobili (ad es. Cu) \Rightarrow pila



Elettrolita: velo di H_2O contenente aria

$$E^0_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}} = -0.44 \text{ V} < E^0_{\text{Cu}^{+++}/\text{Cu}} = 0.34 \text{ V}$$

ioni Fe^{++} passano in soluzione preferenzialmente \Rightarrow elettroni si spostano verso Cu

⇒ Elettroni vengono consumati (lentamente) da O_2 aria



H_2O non riesce ad ossidare Fe in ambiente neutro

CORROSIONE PER AEREAZIONE DIFFERENZIALE



$$E^\circ = -0.44 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0.40 \text{ V}$$

$$E_{O_2/OH^-} = E^\circ_{O_2/OH^-} + 0.059/4 \log(a_{O_2})/[OH^-]^4$$

Aria

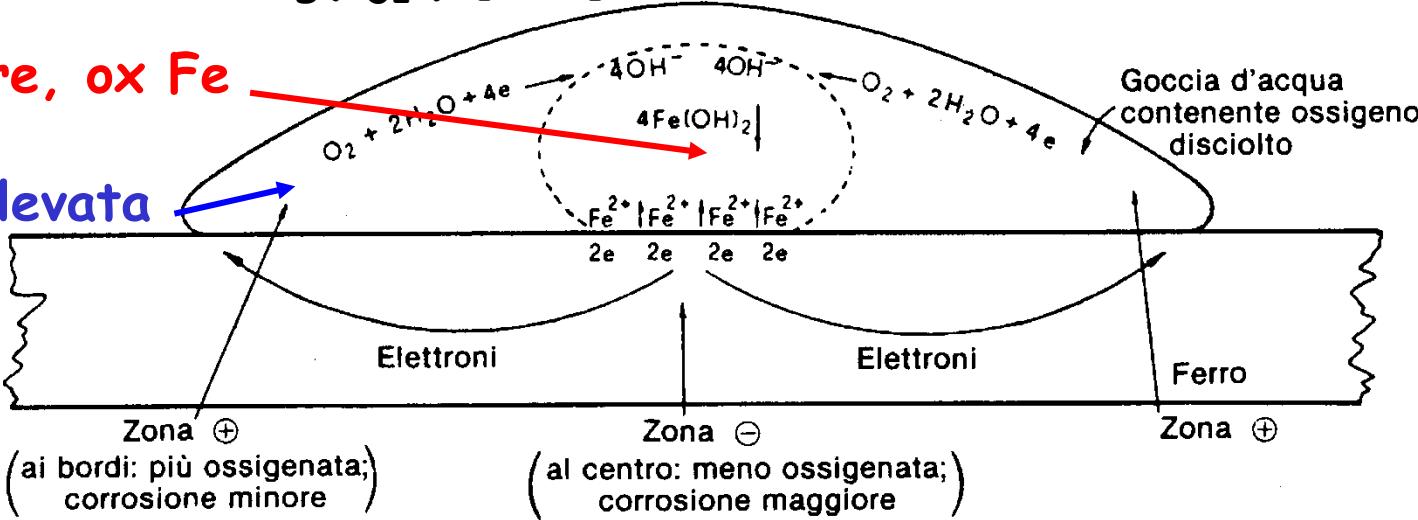
O_2

O_2

O_2

(-), $[O_2]$ minore, ox Fe

(+), $[O_2]$ più elevata
riduz. O_2



zona centrale goccia: O_2 reintegrato + lentamente $\Rightarrow [O_2]$ minore

\Rightarrow Fe si ossida fornendo elettroni, **polo (-)**

zone periferica goccia: O_2 aria reintegrato più veloce. $\Rightarrow [O_2]$ più elevata $\Rightarrow O_2$ si riduce consumando elettroni, **polo (+)**

CORROSIONE DI STRUTTURE METALLICHE PER AEREAZIONE DIFFERNZIALE

Esempio: pilone d'acciaio ancorato sul fondo di uno specchio d'acqua

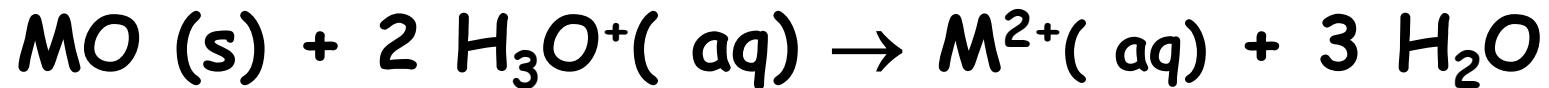
Zona prossima a superficie: $[O_2]$ maggiore e O_2 si riduce più facilmente, polo (+)

Zona prossima al fondo: $[O_2]$ minore, polo (-),
Fe si ossida \Rightarrow zona di elevata corrosione

Danni corrosione per areazione differenziali
maggiori in profondità, in acque stagnanti

LIMITI alla PASSIVAZIONE DI METALLI

Gli ossidi metallici (basici, anfoteri) in presenza di acidi possono dare reazioni del tipo:



- in acidi la passivazione è spesso meno efficace.
- per ossidi anfoteri qualcosa di analogo si ha in presenza di basi forti. Anche altri anioni, come Cl^- etc., possono disturbare i film di passività.

PROTEZIONE CONTRO LA CORROSIONE

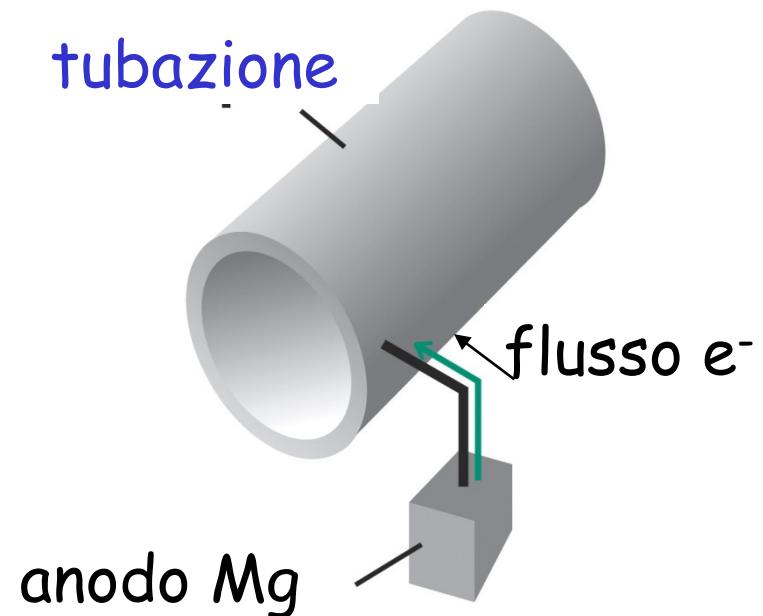
Protezione catodica

Si collega il metallo con *anodi* opportuni cioè con blocchi metallici che si corrodono al posto del materiale da proteggere. Per il Fe si possono utilizzare metalli con E° più basso (Zn, Mg, Al): *anodi sacrificiali*.

Hanno valore indicativo

$$E^\circ(\text{Fe}^{++}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}) = -2.36 \text{ V}$$



Stabilità di stati di ox: disproportionamento

Date le coppie: $E^\circ(Cu^+/Cu) = +0.52\text{ V}$

$$E^\circ(Cu^{+2}/Cu^+) = +0.16\text{ V}$$

(ambedue all'interno del campo di stabilità dell'acqua !)

si osserva che il Cu^+ in soluzione acquosa è instabile:

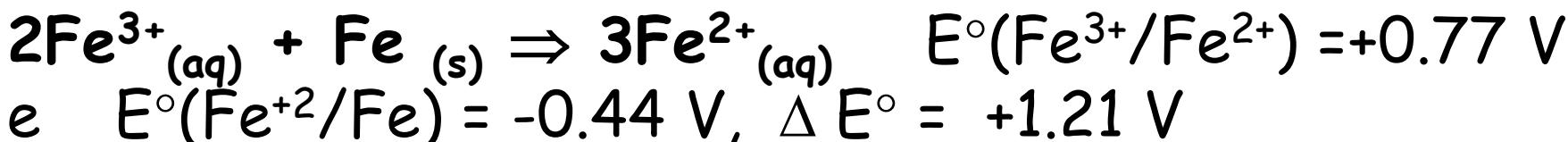


Infatti : $\Delta E^\circ = E^\circ(Cu^+/Cu) - E^\circ(Cu^{+2}/Cu^+) = 0.52 - 0.16 = +0.36\text{ V}$

$$\Delta G^\circ = -34.7\text{ kJ mol}^{-1}; K_{eq} = [Cu^{2+}]/[Cu^+]^2 = 1.3 \times 10^6$$

Comproporzionamento

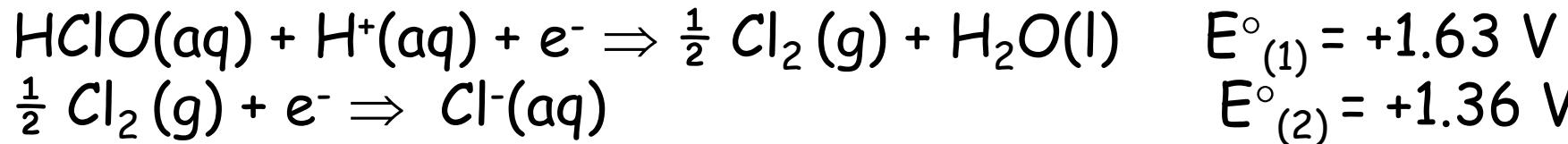
l'opposto del disproportionamento: se sono presenti due stati di ox. non contigui e reagiscono a darne uno intermedio. Esempio:



Si possono facilmente calcolare anche gli E° tra coppie di specie non contigue: ad es. $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-)$ per la reazione



Questa reazione è la somma delle due reazioni:



L' E°_{TOT} non è la somma di $E^\circ_{(1)}$ e $E^\circ_{(2)}$!

Gli E sono intensivi \Rightarrow non variano se moltiplico per un fattore n una semireazione. Invece G è estensiva!

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{TOT}} &= \Delta G^\circ_{(1)} + \Delta G^\circ_{(2)} = -n_1 F E^\circ_{(1)} - n_2 F E^\circ_{(2)} = \\ &= -(n_1+n_2) F E^\circ_{\text{TOT}} \quad \text{e quindi:} \end{aligned}$$

$$E^\circ_{\text{TOT}} = [n_1 E^\circ_{(1)} + n_2 E^\circ_{(2)}] / (n_1+n_2) =$$

$$E^\circ_{\text{TOT}} = [E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = [1.63 + 1.36]/2 = 1.50 \text{ V}$$