

# **Corso di**

# **Chimica analitica dei materiali**

**Prof. Enrico Prenesti**

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: [enrico.prenesti@unito.it](mailto:enrico.prenesti@unito.it)

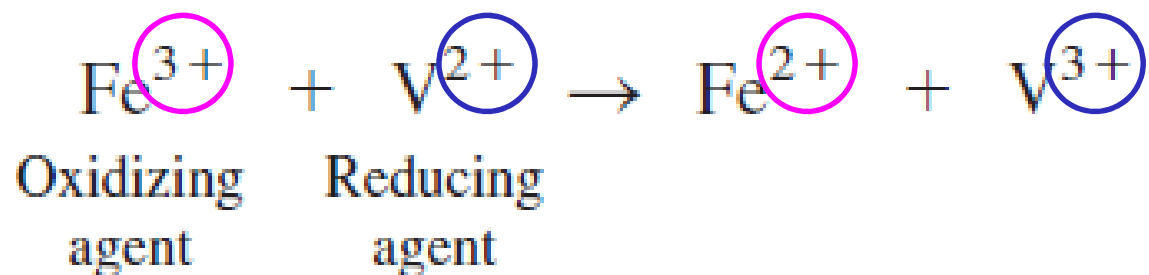
# **Equilibri di ossidoriduzione ed elettrochimica**

- **Reazioni di ossidoriduzione (o redox)**
- **Fondamenti di elettrochimica**
- **Metodi elettroanalitici (cenni)**

# **REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE: RIPASSO**

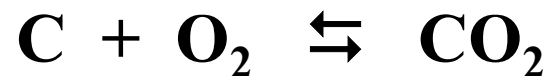
# Reazioni di ossidoriduzione

- Implicano il trasferimento di elettroni da una specie a un'altra; c'è, perciò, uno scambio, come nelle reazioni acido-base (scambio del protone, in quest'ultimo caso).
- Ossidazione = perdita di elettrone/i.
- Riduzione = acquisto di elettrone/i.
- L'agente ossidante acquista elettroni dalla specie che è ossidata e si riduce.
- L'agente riducente dona elettroni alla specie che si riduce e si ossida.



# Reazione di ossidoriduzione

Quelle redox sono reazioni in cui almeno una coppia di atomi cambia numero di ossidazione (n.o.); esempio:



**C:** n.o. da 0 a +4

**O:** n.o. da 0 a -2

La sostanza che perde elettroni (nella reazione sopra, C) si ossida ed è detta riducente.

La sostanza che acquista elettroni (nella reazione sopra, O) si riduce ed è detta ossidante.

# Metodo delle semi-reazioni

Si possono scrivere separatamente le semi-reazione di acquisizione di elettroni e quella di perdita di elettroni. Ad esempio, la reazione:



può essere scomposta in:

- $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$       semi-reazione di ossidazione (zinco)
- $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$       semi-reazione di riduzione (idrogeno)

Ciascuna semi-reazione è bilanciata quando il numero degli atomi di ogni elemento e la carica totale sono gli stessi a destra e sinistra del simbolo di reazione.

# **Bilanciamento delle reazioni redox**

- 1. Bilanciamento del numero di elettroni**
- 2. Bilanciamento delle cariche**
- 3. Bilanciamento degli atomi**

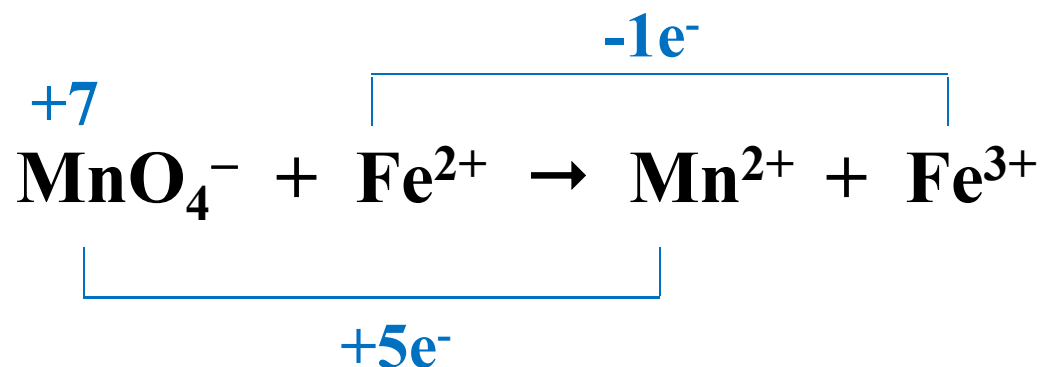
... calcolo dello stato di ossidazione ...	...esempi...
1. un elemento non legato a niente non avrà né elettroni in più né in meno rispetto al suo numero atomico e quindi avrà numero di ossidazione uguale a <u>zero</u>	<b>He</b> N.O. (He)= 0
2. in un elemento sotto forma di ione il numero di ossidazione è pari alla carica dello ione;	<b>Cu<sup>++</sup></b> N.O.(Cu)=+ 2
3. in una molecola costituita da atomi tutti uguali il numero di ossidazione è zero	<b>O<sub>2</sub></b> N.O.(O)= 0
4. in un composto costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è zero	<b>H<sub>2</sub>O</b> N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-2
5. in uno ione costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è pari alla carica dello ione	<b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> N.O.(C)=+4      N.O.(O)=-2
6. l'ossigeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione -2 (eccetto che nei perossidi in cui vale -1)	<b>H<sub>2</sub>O</b> N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-2 <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-1
7. l'idrogeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione +1 (eccetto che negli idruri metallici in cui vale -1)	<b>HCl</b> N.O.(H)= +1      N.O.(Cl)=-1 <b>NaH</b> N.O.(H)= -1      N.O.(Na)=+1
8. i metalli alcalini quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +1	<b>NaCl</b> N.O.(Cl)= -1      N.O.(Na)=+1
9. i metalli alcalino-terrosi quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +2	<b>CaCl<sub>2</sub></b> N.O.(Cl)= -1      N.O.(Ca)=+2
10. per gli altri elementi ci aiuterà la tavola periodica...	<b>FeO</b> N.O.(Fe)= +2      N.O.(O)=-2 <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> N.O.(Fe)= +3      N.O.(O)=-2

N.O.= 'numero di ossidazione' o 'stato di ossidazione'

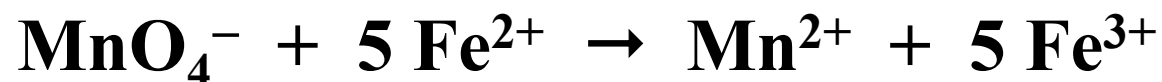


# Esempio di bilanciamento

Dati i reagenti e i prodotti della seguente reazione redox:



affinché gli elettroni siano bilanciati (stadio 1 del bilanciamento) bisogna moltiplicare per 5 i coefficienti stechiometrici del  $\text{Fe}^{2+}$  e del  $\text{Fe}^{3+}$ :



## Esempio di bilanciamento

**Bilanciamento delle cariche: ci sono 9 cariche positive ( $5 \cdot 2 - 1$ ) a sinistra e 17 a destra ( $5 \cdot 3 + 2$ ).**

**Si potrebbero aggiungere ioni  $\text{OH}^-$  a destra o ioni  $\text{H}^+$  a sinistra per bilanciare. La scelta dipende dall'ambiente in cui avviene la reazione in questione. In questo caso, *l'ambiente è acido*, quindi ( $17 - 9 = 8$ ):**



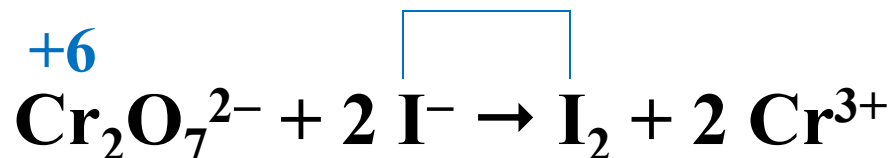
# Esempio di bilanciamento

**Per il bilanciamento degli atomi occorre aggiungere molecole di acqua, anche perché necessita idrogeno per via dello ione idronio introdotto e di ossigeno (lo ione permanganato è un ossi-anione e a destra non vi sono specie ossigenate):**

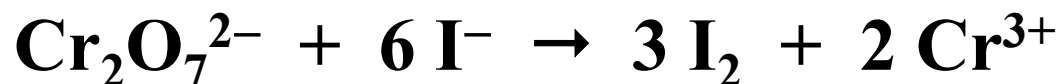


**Altro esempio di bilanciamento:**

$$\textcolor{blue}{-1e^- \times 2 = -2e^-}$$



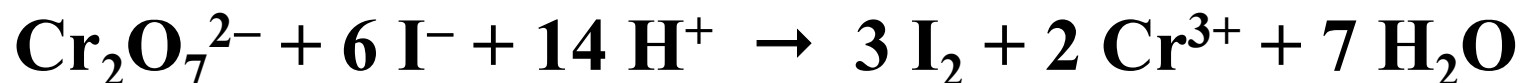
$$\boxed{\textcolor{blue}{+3e^- \times 2 = +6e^-}}$$



**elettroni bilanciati (fattore 3 su coppia I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>)**



**cariche bilanciate (ambiente acido)**



**atomi bilanciati (aggiunta di acqua)**

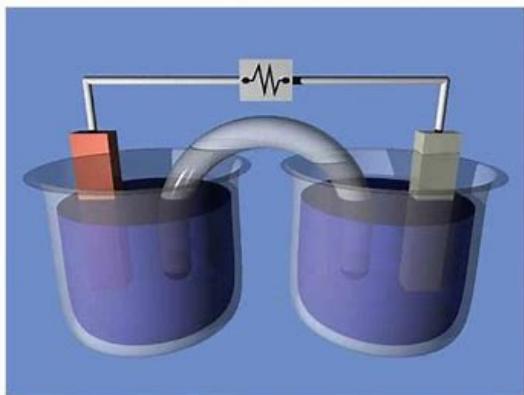
# Reazioni di dismutazione

Le reazioni redox di dismutazione (o di disproporzione) sono reazioni nelle quali uno stesso elemento chimico si ossida e si riduce. **Questo elemento deve presentare almeno tre stati di ossidazione stabili.**

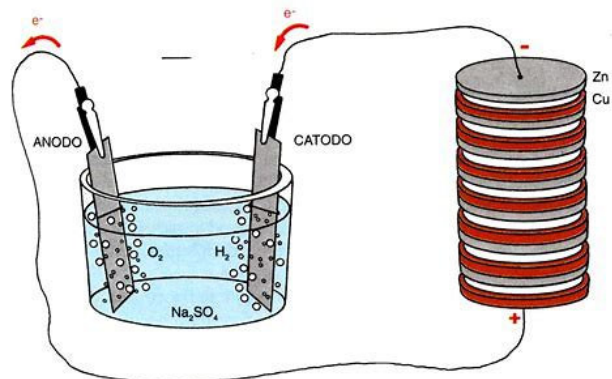
Il termine *dismutazione* deriva dal fatto che l'elemento in questione *muta* diversamente all'interno della stessa reazione.

**Esempi:**

- $\text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2 \text{NaCl}$
- $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{CuCl}$



# ELETTROCHIMICA



# Chimica e grandezze elettriche

- *La carica elettrica ( $q$ )*, nel SI ha come unità di misura il *coulomb* (C).

La carica di un elettrone è pari a  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C, quindi una mole di elettroni ( $N_A = 6,02214199 \cdot 10^{23}$ ) ha una carica di  $9,648531 \cdot 10^4$  C; questo valore corrisponde alla costante di Faraday,  $F$  (essendo  $F = 96485,31$  C/mol, su qualche testo arrotondata a 96500 C/mol).

- *La corrente ( $I$ )* è la quantità di carica che fluisce per secondo (C/s) ed ha come unità di misura nel SI l'*ampere* (A).
- *Il potenziale elettrico ( $E$ )* è il lavoro necessario (o che viene eseguito) quando si sposta una carica da un punto ad un altro; nel SI l'unità di misura è il *volt* (V).

# Chimica e grandezze elettriche

**Carica dell'elettrone:  $1,602 \cdot 10^{-19}$  coulomb (C)**

**Numero di Avogadro:  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomi/mole**

**La deposizione di una mole di un metallo monovalente ( $M^+$ )  
secondo la semi-reazione:**

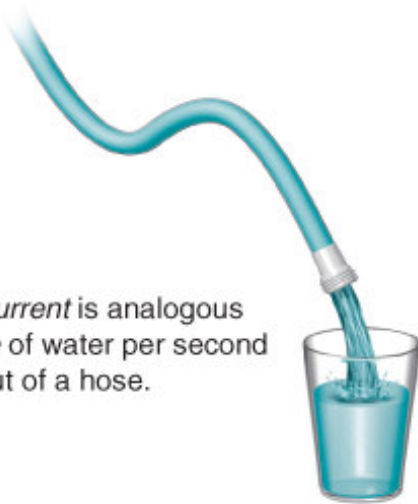


**richiede  $1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96485,31$  C**

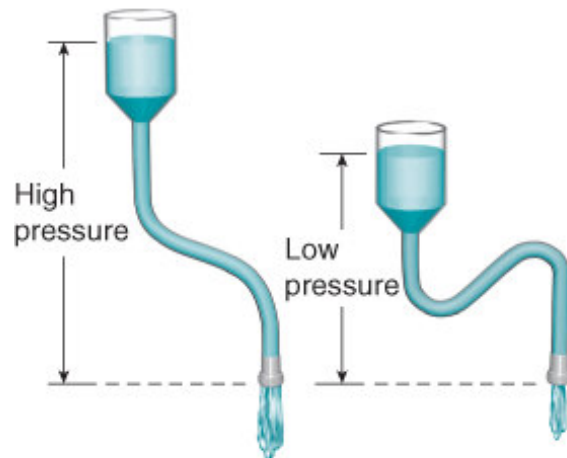


# Chimica e grandezze elettriche

Electric *current* is analogous to *volume* of water per second flowing out of a hose.



Quando 1 *coulomb* di carica si muove tra due punti la cui differenza di potenziale è pari ad 1 Volt è messo in gioco 1 *joule* (*J*) di energia.



Electric *potential difference* is analogous to the hydrostatic *pressure* pushing water through a hose. High pressure gives high flow.

$$\text{Work} = E \cdot q$$

Joules                      Volts      Coulombs

# Chimica e grandezze elettriche

- La **variazione di energia libera** di una reazione chimica è correlabile al potenziale elettrico generato dalla reazione:

$$\Delta G = -\text{work} = -E \cdot q = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad (F = \text{Faraday})$$

- Legge di Ohm:** la corrente è direttamente proporzionale al potenziale attraverso un circuito e inversamente proporzionale alla resistenza  $R$  attraverso il circuito:

$$I = \frac{E}{R}$$

Nel SI l'unità di misura della resistenza è l'*ohm* ( $\Omega$ ).

- La **potenza,  $P$** , è il lavoro svolto per unità di tempo. Nel SI l'unità di misura della potenza è **J/s**, nota come **watt (W)**:

$$P = \frac{\text{work}}{s} = \frac{E \cdot q}{s} = E \cdot \frac{q}{s}$$

# Elettrochimica

- L'elettrochimica studia i processi chimici che si verificano al passaggio di una corrente elettrica attraverso un dato materiale.
- L'elettricità può essere utilizzata per fare avvenire una reazione chimica: fenomeno **ELETTROLITICO**.
- Una reazione chimica può essere utilizzata per produrre elettricità: fenomeno **GALVANICO**.
- L'elettrochimica si impiega in **CHIMICA ANALITICA**. Si eseguono misurazioni di grandezze elettriche su sistemi chimici in apparati strumentali specifici a scopi analitici (metodi elettroanalitici).

# Elettrochimica

- **La conversione dell'energia elettrica in energia chimica avviene nelle celle elettrolitiche.**
- **La conversione dell'energia chimica in energia elettrica avviene nelle celle galvaniche o pile.**

PROCESSO	RELAZIONI QUANTITATIVE
<b>Elettrolitico</b>	<b>Leggi di Faraday</b>
<b>Galvanico</b>	<b>Leggi di Volta Equazione di Nernst</b>

Conduzione		
<b>Prima specie</b>	<b>Elettronica</b>	<b>Metalli e grafite</b>
<b>Seconda specie</b>	<b>Ionica</b>	<b>Soluzioni elettrolitiche</b>

# Celle galvaniche: leggi di Volta

<b>Prima legge di Volta</b>	<b>Quando due metalli diversi alla stessa temperatura sono a contatto si stabilisce una differenza di potenziale caratteristica della natura dei metalli che non dipende dall'estensione del contatto (effetto Volta).</b>
<b>Seconda legge di Volta</b>	<b>In una catena di conduttori metallici diversi tra loro e posti alla stessa temperatura la differenza di potenziale tra i due metalli estremi è la stessa che si avrebbe se essi fossero a contatto diretto.</b>
<b>Terza legge di Volta</b>	<b>Se due conduttori metallici diversi sono a contatto attraverso un conduttore elettrolitico, questo mantiene tra i due metalli una differenza di potenziale diversa da quella che si avrebbe se i due metalli fossero in contatto diretto.</b>

# Celle elettrolitiche: leggi di Faraday

**Il comportamento chimico-fisico delle celle elettrolitiche è regolato dalle leggi di Faraday.**

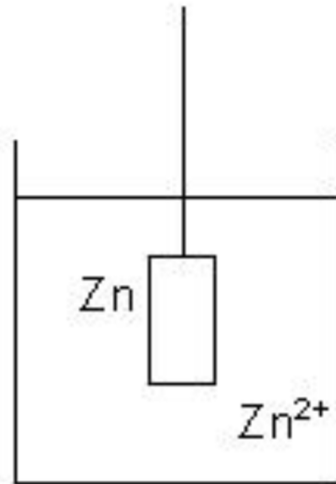
<b>Prima legge di Faraday</b>	<b>La massa di un elemento depositato agli elettrodi in un dato tempo è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione.</b>
<b>Seconda legge di Faraday</b>	<b>Le masse di diversi elementi depositati agli elettrodi dalla stessa quantità di elettricità sono proporzionali al rapporto tra la massa atomica e la valenza dell'elemento, cioè all'equivalente chimico dell'elemento.</b>

# Elettrodi: classificazione

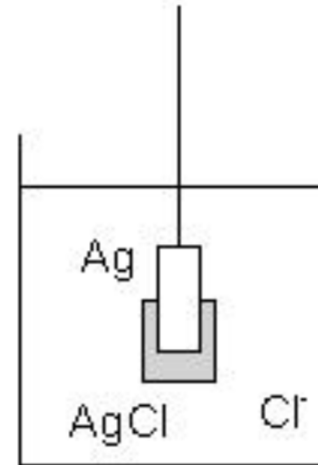
**Gli elettrodi si dividono in varie specie.**

- Quelli di *prima specie* sono formati da un metallo immerso in una soluzione contenente gli ioni dello stesso metallo.
- Quelli di *seconda specie* sono formati da un metallo ricoperto dal suo sale poco solubile e in soluzione sono presenti gli anioni del sale poco solubile (ad esempio, Ag,  $\text{AgCl}_{(s)}$  e soluzione di ioni  $\text{Cl}^-$ ).
- Quelli di *terza specie* sono anche denominati *elettrodi redox* e sono caratterizzati dalla presenza di un metallo inerte inserito in una soluzione che contiene sia la forma ossidata sia la forma ridotta dell'elemento in questione (ad esempio, Pt in soluzione di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ).
- Gli elettrodi di *quarta specie*, o *elettrodi a gas*, come quello formato da un filo di Pt che termina in una lamina di Pt platinato (ricoperto da un deposito di Pt spugnoso che aumenta la superficie specifica e l'adsorbimento di gas) inserita in una soluzione di ioni  $\text{H}^+$  ad attività unitaria e a contatto con idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm. Come funzionamento sono assimilabili a un elettrodo di prima specie.

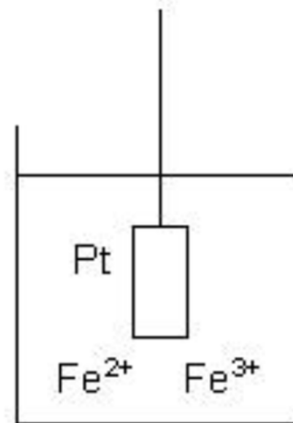
# Elettrodi: classificazione



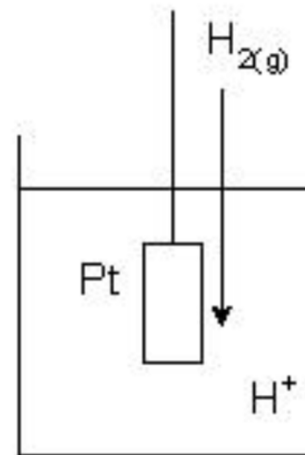
**elettrodo di prima specie**



**elettrodo di seconda specie**



**elettrodo di terza specie**



**elettrodo di quarta specie**



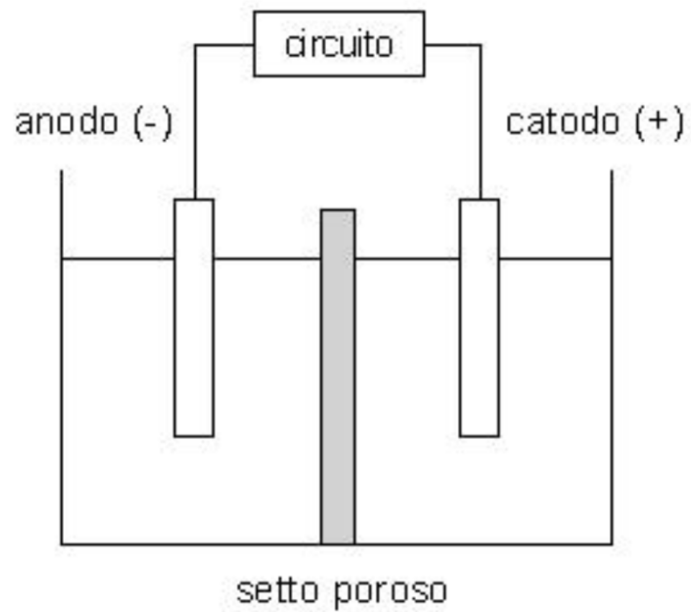
# Celle galvaniche

Una *cella galvanica* – anche detta *cella voltaica* – sfrutta una reazione spontanea ( $\Delta G < 0$ ) per produrre energia elettrica.

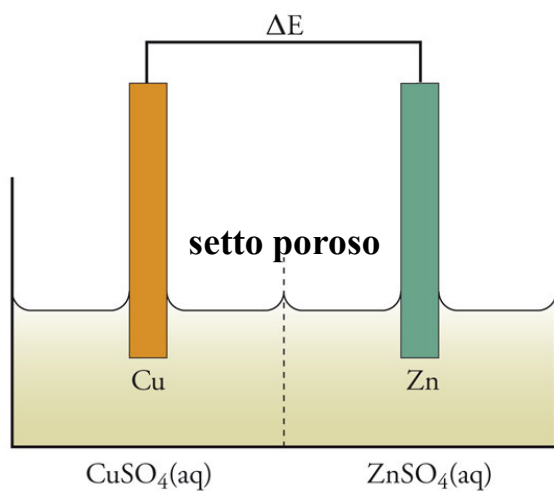
**Consideriamo la reazione spontanea (pila Daniell, John Frederic Daniell, 1836):**



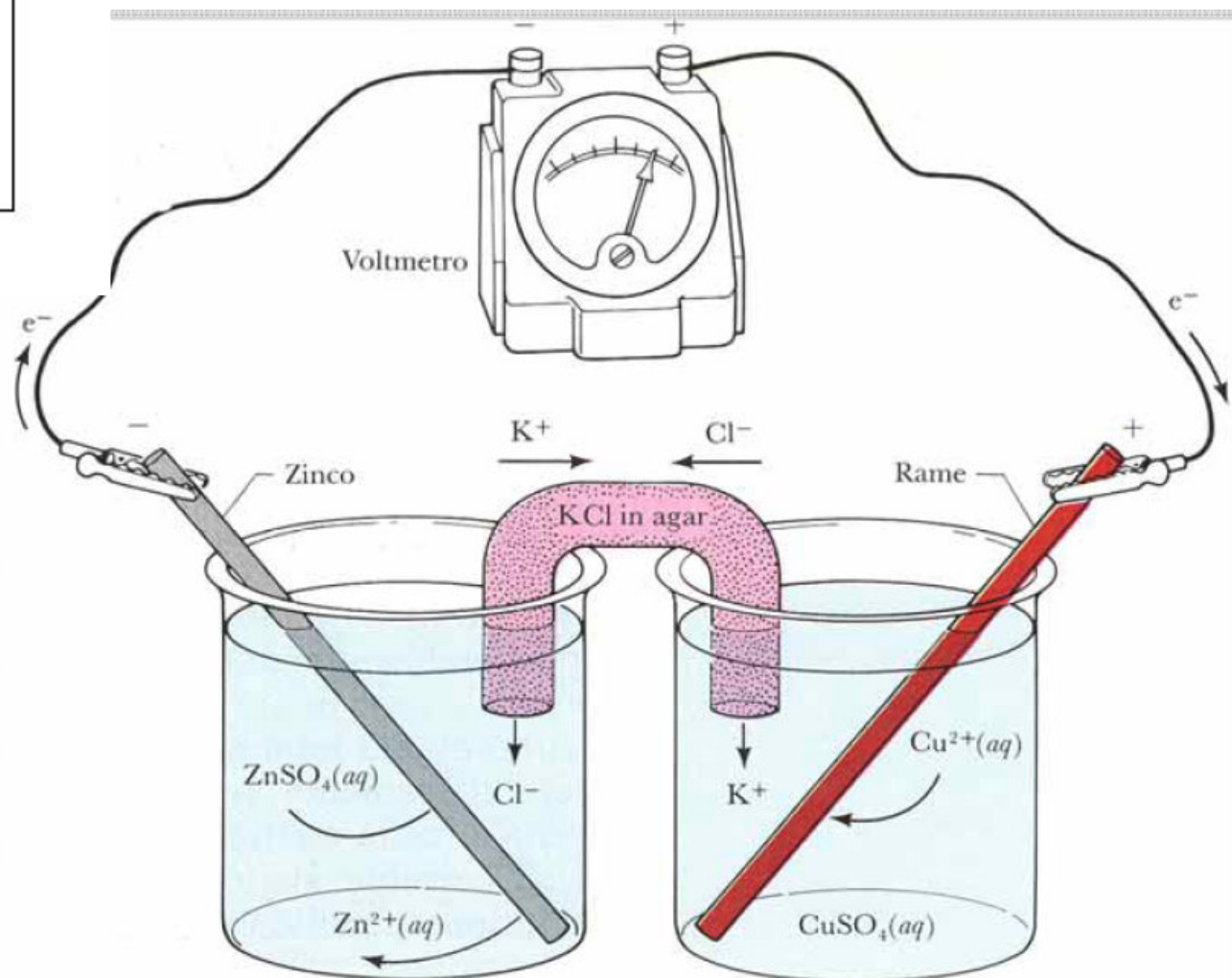
- Due metalli, Zn e Cu, immersi in soluzioni elettrolitiche contenenti rispettivamente gli ioni metallici  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (come *solfati solubili*) e mantenute in contatto elettrico mediante un ponte salino.
- Il **ponte salino** è una soluzione satura di KCl miscelata con agar, una sostanza gelatinosa (polisaccaride del galattosio) aggiunta per trattenere nel tubo la soluzione salina ed evitare la miscelazione delle soluzioni.
- Il ponte salino permette di mantenere l'elettroneutralità grazie alla corrente ionica tra la soluzione di  $\text{ZnSO}_4$  e quella di  $\text{CuSO}_4$ , impedendone al contempo la miscelazione.



**cella galvanica**



**pila Daniell**



**Gli elettrodi sono collegati a cavi elettrici che permettono alla cella voltaica di fornire corrente elettrica ad un circuito esterno.**

Le semi-reazioni di cella sono:

- $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$                       **ossidazione di Zn**
- $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$                       **riduzione di  $\text{Cu}^{2+}$**

Gli elettroni prodotti per ossidazione dello zinco all'elettrodo di zinco si spostano attraverso il circuito esterno verso l'elettrodo di rame, dove sono consumati nella riduzione di  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  a  $\text{Cu}_{(s)}$ .

Poiché ioni  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  sono prodotti nella soluzione che contiene l'elettrodo di zinco, degli ioni negativi, in questo caso ioni  $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  (da KCl), devono fluire attraverso il ponte salino verso la soluzione di  $\text{ZnSO}_4$  per mantenere la neutralità elettrica.

D'altra parte, poiché dalla soluzione contenente l'elettrodo di rame sono rimossi ioni  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , degli ioni positivi, in questo caso  $\text{K}^{+}_{(aq)}$  (da KCl), devono fluire attraverso il ponte salino verso la soluzione di  $\text{CuSO}_4$  per mantenere la neutralità elettrica.

# Diagramma di cella: convenzione



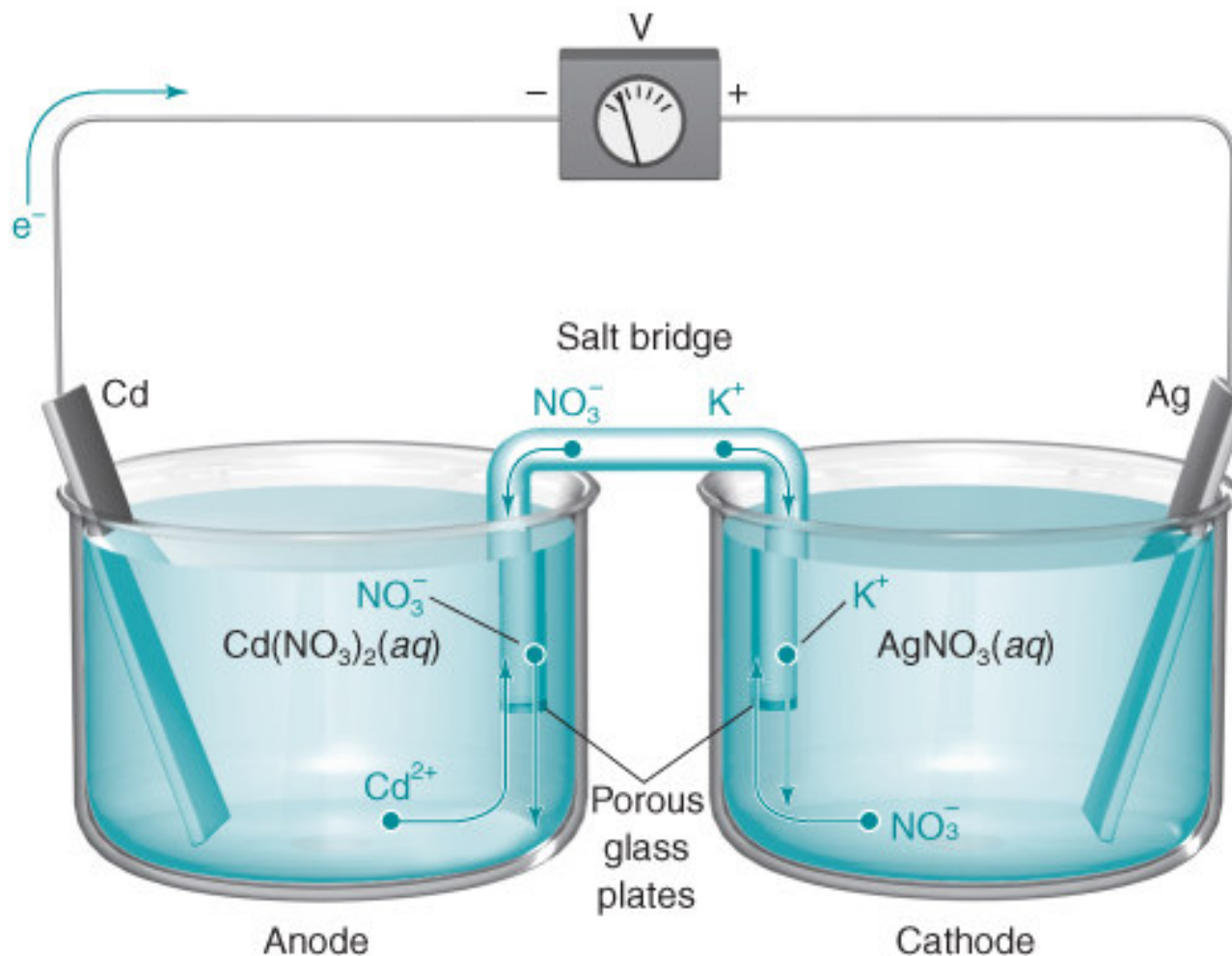
Un **diagramma di cella** è una rappresentazione grafica sintetica di una cella voltaica.

Le barre verticali semplici indicano la separazione tra fasi distinte in contatto tra loro, mentre la doppia barra indica il ponte salino.

La convenzione adottata per scrivere le equazioni che descrivono le reazioni di cella è quella di scrivere *la semi-reazione dell'elettrodo di sinistra come equazione della semi-reazione di ossidazione e la semi-reazione dell'elettrodo di destra come equazione della semi-reazione di riduzione.*

# Diagramma convenzionale di cella

**Esercizio:** sulla base della figura e della convenzione scrivere la reazione di ossidoriduzione e il diagramma della cella.



# Potenziali standard

- Il voltaggio indica quanto lavoro può essere fatto dagli elettroni che fluiscono da un comparto all'altro.
- Il *potenziometro (voltmetro)* mostra un voltaggio positivo quando gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo.
- Per convenzione, le semi-reazioni sono scritte tutte come riduzioni.
- Ad ogni semi-reazione è assegnato un potenziale standard di riduzione,  $E^\circ$ , dove *standard* significa che l'attività di tutte le specie presenti è unitaria (condizioni:  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ).

È importante sottolineare il fatto che **non è possibile misurare potenziali elettrici di un singolo elettrodo** (semi-reazione), mentre è possibile misurare solamente **differenze di potenziale**.

Se, però, si attribuisce un **valore arbitrario al potenziale standard** di una **semi-cella di riferimento** è possibile poi, per differenza, determinare i potenziali standard di tutte le altre semi-celle.

Per convenzione, si pone uguale a zero il potenziale standard di riduzione dell'elettrodo a idrogeno, cioè si pone  $E^{\circ} = 0,000 \text{ V}$  per la semi-reazione di elettrodo (a tutte le temperature):



Per una cella elettrochimica completa si può scrivere:

$$E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{rid}} - E^{\circ}_{\text{ox}}$$

Queste equazioni possono essere utilizzate per compilare **la tabella dei potenziali standard di riduzione** (si veda dopo).

# Elettrodo di riferimento a idrogeno

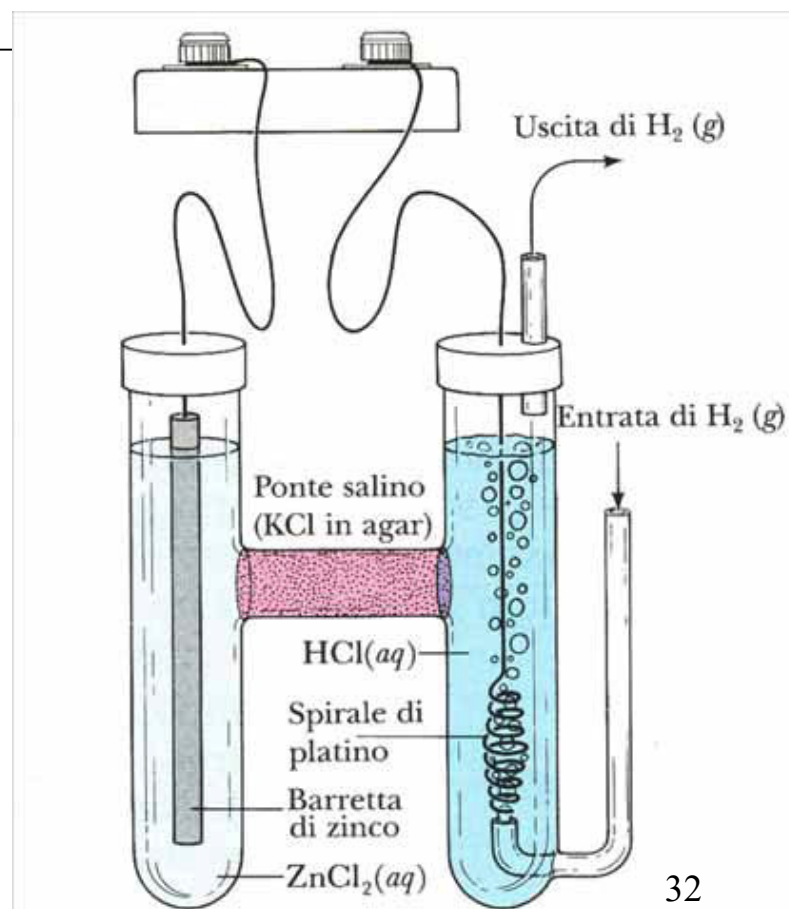
È anche indicato con il simbolo SHE (*Standard Hydrogen Electrode*). È formato da una soluzione acquosa di HCl 1,00 M (pH = 0) in cui pesca una lamina di platino spugnoso sulla quale gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm a 25 °C).

A questo elettrodo è *arbitrariamente* assegnato valore zero di potenziale:

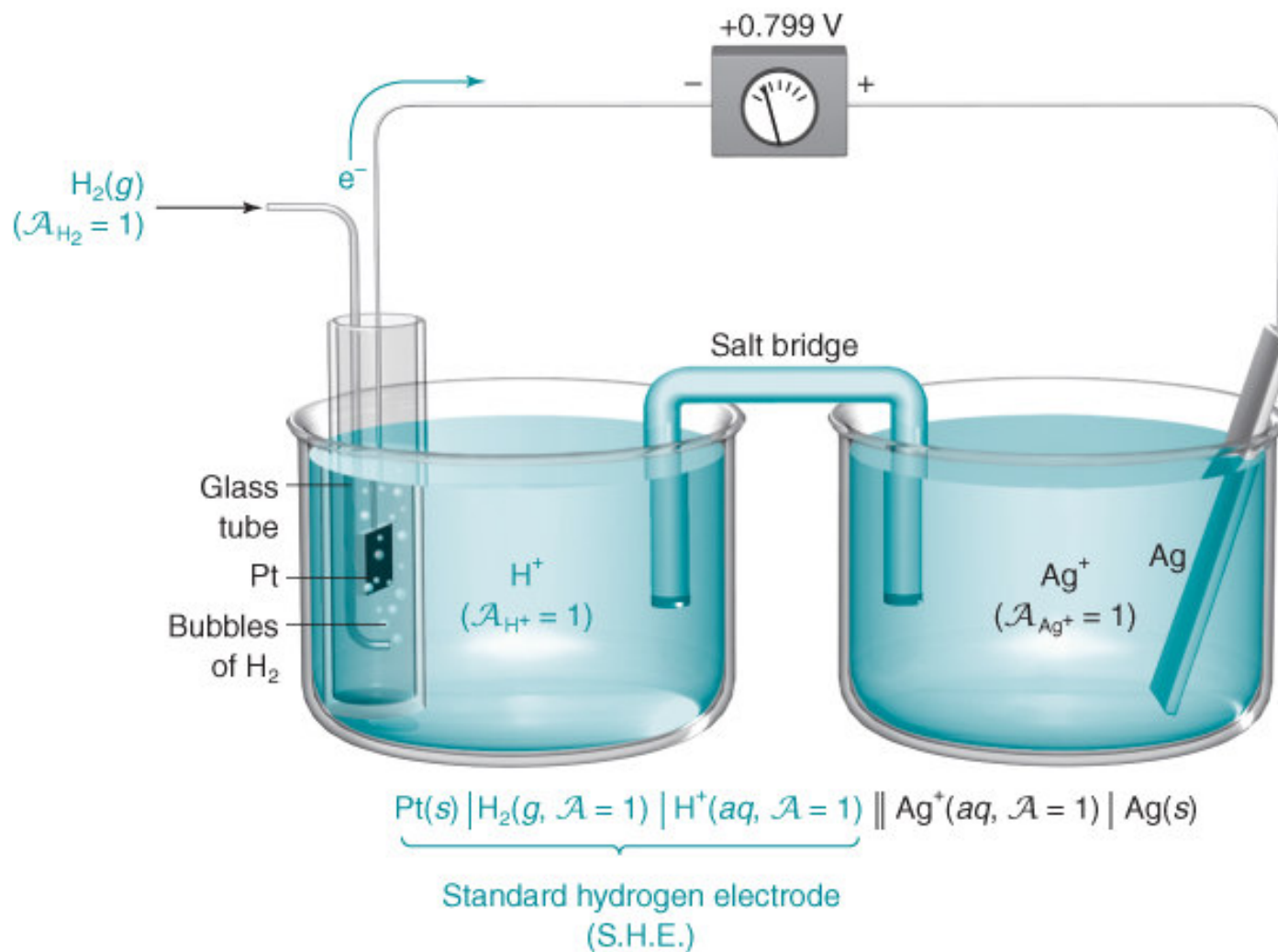
$E = 0,0000 \text{ V}$  (a ogni valore di T)

Si utilizza come termine per esprimere la differenza di potenziale di una pila e, quindi, della forza elettromotrice (f.e.m.) della pila.

La semi-reazione di riduzione é:







**Il potenziometro misura la differenza di potenziale della semi-cellula d'interesse rispetto al potenziale dell'elettrodo standard a idrogeno preso come riferimento convenzionale.**

				<div> <div>F<sub>2</sub> è l'ossidante più forte che si conosca.</div> <div>Li è il riducente più forte che si conosca.</div> </div>	
<div> <div>stabile</div> <div>↓</div> <div>Forza ossidante crescente</div> <div>↓</div> <div>instabile</div> <div>→</div> </div>	Semireazione di riduzione			E° (V)	
	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	→	Li	-3,045	
	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Ca	-2,87	
	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Mg	-2,37	
	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Zn	-0,763	
	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Fe	-0,44	
	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Ni	-0,25	
	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Pb	-0,126	
	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub>	0,000 (semi-cella di riferimento)	
	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Cu	+0,337	
	Hg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	→	Hg	+0,789	
	Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	→	2Br <sup>-</sup>	+1,08	
	Au <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	→	Au	+1,50	
	F <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	→	2 F <sup>-</sup>	+2,87	
				<div> <div>Forza riducente crescente</div> <div>↑</div> </div>	

# POTENZIALI STANDARD DI CELLA

Semireazione	$E_{rid}^{\circ}/V$
<b>Soluzioni acide</b>	
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+ 2,87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+ 2,07
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	+ 2,01
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+ 1,81
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+ 1,78
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+ 1,68
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+ 1,51
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+ 1,33
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+ 1,23
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+ 1,07
$Pd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pd(s)$	+ 0,99
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+ 0,80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	+ 0,79
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+ 0,77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+ 0,68
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}(aq)$	+ 0,62
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+ 0,54
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+ 0,52
$Fe(CN)_6^{3-}(aq) + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	+ 0,36
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+ 0,34



# POTENZIALI STANDARD DI CELLA

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-(aq)$	+ 0,27
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+ 0,22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+ 0,15
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	- 0,13
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	- 0,36
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$	- 0,40
$\text{Cr}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}(aq)$	- 0,41
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$	- 0,76
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	- 1,66
$\text{H}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}^-(aq)$	- 2,25
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$	- 2,36
$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	- 2,71
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	- 2,87
$\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$	- 2,93
$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	- 3,05
<b>Soluzioni basiche</b>	
$\text{O}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	+ 1,24
$\text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^-(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	+ 0,89
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+ 0,40

## POTENZIALI STANDARD DI CELLA

Semireazione	$E_{rid}^{\circ}/V$
$\text{HgO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2e^{-} \rightarrow \text{Hg}(l) + 2\text{OH}^{-}(aq)$	+ 0,10
$\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}(s) + 2\text{OH}^{-}(aq)$	- 0,22
$\text{O}_2(g) + e^{-} \rightarrow \text{O}_2^{-}(aq)$	- 0,56
$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) + e^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(s) + \text{OH}^{-}(aq)$	- 0,56
$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^{-}(aq)$	- 0,83
$2\text{SO}_3^{2-}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^{-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-}(aq) + 4\text{OH}^{-}(aq)$	- 1,12
$\text{ZnS}(s) + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}(s) + \text{S}^{2-}(aq)$	- 1,41

**Criterio d'uso dei potenziali della tabella:**

**il sistema a potenziale redox maggiore ossida il sistema a potenziale redox minore.**

# Spontaneità di una reazione redox

Nelle condizioni standard, una possibile reazione redox procede nel verso per il quale  $\Delta E^\circ > 0$  (f.e.m.  $> 0$ , criterio di spontaneità).

Esempio:



$$\Delta G^\circ < 0 \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \triangleright \Delta E^\circ > 0$$

$$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

catodo (rid) dalla tabella

$$E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

anodo (ox) dalla tabella

$\Delta E^\circ = \text{f.e.m.} = 1,36 - 0,54 \text{ V} > 0$  è una misura della tendenza della reazione ad avvenire. **Il criterio permette di fare previsioni.**

f.e.m. di una cella in condizioni standard:

$$\Delta E^\circ = \text{f.e.m.} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

# Spontaneità di una reazione redox

**Il catodo di una cella è l'elettrodo al quale avviene la semi-reazione di riduzione, mentre l'anodo è l'elettrodo al quale avviene la semi-reazione di ossidazione.**

**Il valore della differenza di potenziale è legato al  $\Delta G$  delle reazioni che avvengono nella cella elettrochimica ed indica la direzione nella quale avviene spontaneamente la reazione:**

- $E_{\text{cella}} > 0$  ► la reazione avviene nella direzione ipotizzata,**
- $E_{\text{cella}} < 0$  ► la reazione avviene nella direzione opposta.**



# L'equazione di Nernst

L'equazione di Nernst include due termini, uno legato al potenziale in condizioni standard ( $E^\circ$ ) e uno che mostra la dipendenza dalla concentrazione delle specie che partecipano alla reazione chimica.

Per la semi-reazione (caratterizzata da  $E^\circ$ ) si ha:



*Nernst equation:*

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \right)$$

quoziente di  
reazione

where  $E^\circ$  = standard reduction potential ( $\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$ )

$R$  = gas constant (8.314 J/(K · mol) = 8.314 (V · C)/(K · mol))

$T$  = temperature (K)

$n$  = number of electrons in the half-reaction

$F$  = Faraday constant ( $9.649 \times 10^4$  C/mol)

$\mathcal{A}_i$  = activity of species  $i$

The logarithmic term in the Nernst equation is the **reaction quotient**,  $Q$ .

$$Q = \mathcal{A}_B^b / \mathcal{A}_A^a$$



# L'equazione di Nernst

L'equazione di Nernst esprime la relazione che c'è tra il potenziale di riduzione, il potenziale di riduzione standard e le concentrazioni di reagenti e prodotti in condizioni non standard. Si applica questa equazione quando la temperatura e/o le concentrazioni sono diverse da quelle standard.

Passando ai logaritmi in base 10 e inserendo la  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25,00 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) si ottiene la forma più utilizzata dell'equazione di Nernst (semi-reazione:  $a \text{ A} + n \text{ e}^{-} \rightleftharpoons b \text{ B}$ ):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

# Relazione tra $\Delta E^\circ$ e la costante di equilibrio

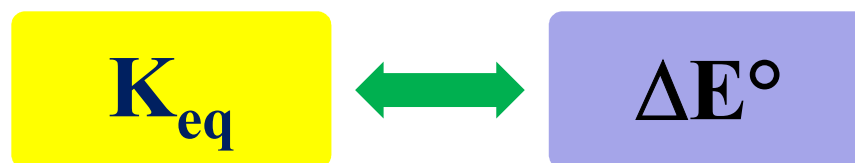
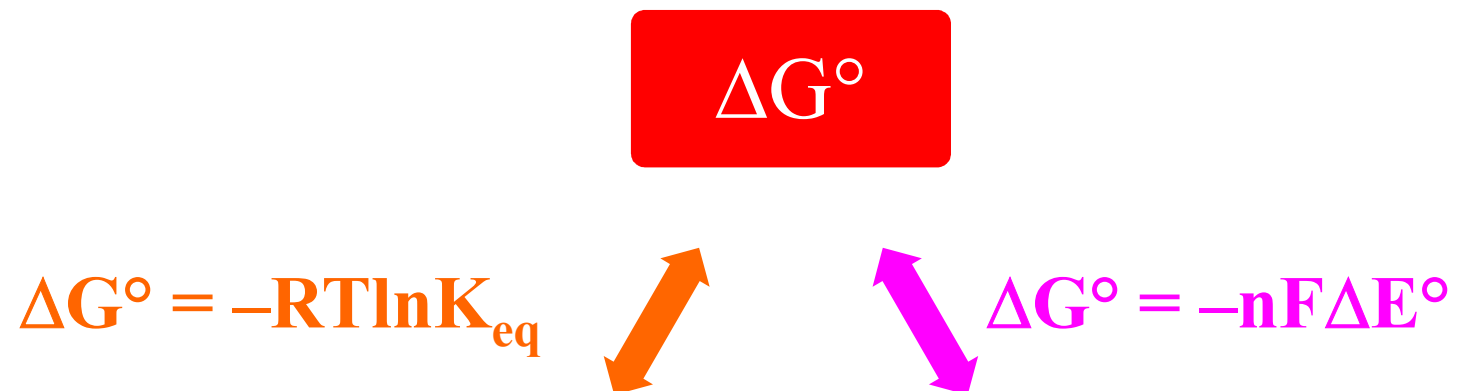
Le celle galvaniche producono corrente quando non sono all'equilibrio.

Quando una batteria **raggiunge il valore di 0 V i reagenti hanno raggiunto l'equilibrio** e, a questo punto, si ha (in condizioni standard):

$$\Delta E^\circ = 0 \quad \text{e} \quad Q = K, \text{ perciò:}$$

$$E^\circ = \frac{0.05916}{n} \log K \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

$$K = 10^{nE^\circ/0.05916} \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$



$$\Delta E^\circ = (RT/nF) \ln K_{eq}$$

Reazione	$\Delta G^\circ$	$K_{eq}$	$\Delta E^\circ$
Spontanea	negativo	$> 1$	positivo
All'equilibrio	0	1 (tutte le sostanze in condizioni standard)	0
Non spontanea	positivo	$< 1$	negativo

## Calcolo di $K_{eq}$ da $\Delta E^\circ$



$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,521 \text{ V (anodo)}$$

$$E^\circ(\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}) = 0,68 \text{ V (catodo)}$$

$$\Delta E^\circ = 0,68 - 0,521 = 0,16 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = (RT/nF)\ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = (nF/RT) \Delta E^\circ = (2 \cdot 96500)/(8,314 \cdot 298) \cdot 0,16 = 12,5$$

$$K_{eq} = e^{12,5} = 2,7 \cdot 10^5$$

# Elettrolisi: esempio

Una reazione redox non spontanea può avere luogo se il sistema riceve energia dall'esterno (da un circuito elettrico).

Dai valori di potenziale redox si può valutare il voltaggio minimo da applicare affinché possa avvenire la reazione d'interesse.

## Elettrolisi di una soluzione acquosa di HCl

$E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  (valore dalla tabella)

$E^\circ (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,358 \text{ V}$  (valore dalla tabella)

La reazione spontanea (*sintesi* di HCl dagli elementi) è:

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$  a cui compete un valore di  $\Delta E^\circ = 1,358 \text{ V}$

Questo è il voltaggio minimo che si deve applicare per far avvenire la reazione inversa non spontanea (*decomposizione* di HCl):

$2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

# Applicazioni analitiche dell'elettrochimica

Nella tabella che segue sono riportati alcuni tra i principali metodi di analisi basati su fenomeni elettrochimici:

POTENZIOMETRIA	<p>Si basa sulla <u>misura della differenza di potenziale</u> tra due elettrodi immersi in una soluzione: un elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e un elettrodo di misura, il cui potenziale dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche in soluzione (in base alla legge di Nernst).</p> <p>I valori di potenziale servono a seguire titolazioni e individuare il punto di equivalenza o a determinare parametri chimico-fisici come il pH.</p>
ELETTRO- GRAVIMETRIA	<p>Si basa sul fenomeno dell'elettrolisi: due elettrodi vengono immersi in una soluzione e sottoposti ad una d.d.p.; la specie chimica in analisi reagisce ad un elettrodo creando un deposito del quale <u>si misura la massa</u>.</p>
COULOMBOMETRIA	<p>Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <u>si misura la corrente</u> che circola in funzione del tempo, determinando infine la carica elettrica (in <i>coulomb</i>, per l'appunto) transitata nella cella in seguito ai fenomeni chimici che si verificano agli elettrodi.</p>
VOLTAMMETRIA	<p>Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <u>si misura la variazione di corrente</u> che circola variando il potenziale di un elettrodo.</p>
CONDUTTOMETRIA	<p>Si misura <u>la conducibilità elettrica</u> (l'inverso della resistenza) della soluzione in analisi: la conducibilità è legata alla concentrazione ed al tipo di ioni disciolti nella soluzione.</p> <p>La conduttimetria è utile sia per valutare la quantità di sali disciolti sia per seguire alcuni tipi di titolazione.</p>