

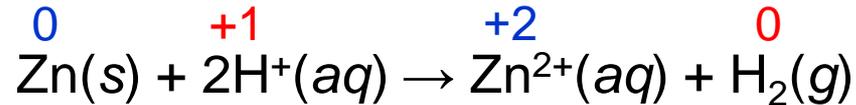
*Lezione 20*  
*Elettrochimica*

- Semireazioni e celle elettrochimiche
- Celle voltaiche
- Potenziale di cella
- Energia libera e lavoro elettrico
- Potenziale e concentrazione
- Celle elettrolitiche
- Processi elettrochimici nelle batterie

# Reazioni redox

- L'*ossidazione* è la *perdita* di elettroni e la *riduzione* è l'*acquisto* di elettroni. I due processi avvengono *contemporaneamente*.
- L'ossidazione causa un *aumento* del numero di ossidazione;  
la riduzione causa una *diminuzione* del numero di ossidazione
- L'agente *ossidante acquista* elettroni dalla sostanza che si ossida e dunque si *riduce*.
- L'agente *riducente cede* elettroni alla specie che si riduce e dunque si *ossida*.

# Reazioni redox



## OSSIDAZIONE

- Un reagente perde elettroni.
- L'agente riducente si ossida.
  
- Il numero di ossidazione aumenta.

Lo zinco **perde** elettroni.  
Lo zinco è l'agente riducente e viene **ossidato**.  
Il numero di ossidazione di Zn **aumenta** da 0 a +2.

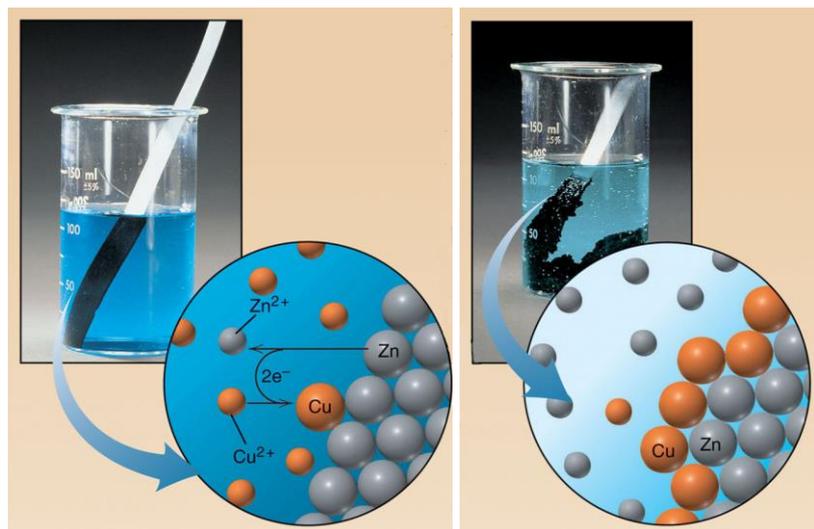
## RIDUZIONE

- Altri reagenti acquistano elettroni
- L'agente ossidante si ossida.
  
- Il numero di ossidazione diminuisce.

Lo ione idrogeno **acquista** elettroni.  
Lo ione idrogeno è l'agente ossidante e viene **ridotto**.  
Il numero di ossidazione di H **diminuisce** da +1 a 0.



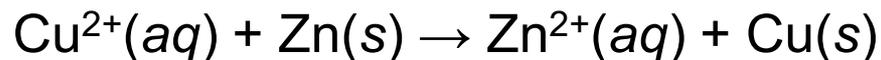
## Reazioni redox spontanee - la reazione tra Zn e ioni Cu(II)



[riduzione]



[ossidazione]



- Lo Zn si ossida e cede elettroni allo ione  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Gli  $\text{e}^{-}$  vengono trasferiti ma non si ha generazione di energia elettrica perché i reagenti sono tutti nello stesso recipiente.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$     reazione non spontanea

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$     reazione spontanea

# Celle elettrochimiche

- Una **cella voltaica** usa una reazione redox *spontanea* ( $\Delta G < 0$ ) per produrre energia elettrica → Il sistema compie lavoro sull'ambiente.
- Una **celle elettrolitica** usa energia elettrica per far avvenire una reazione *non spontanea* ( $\Delta G > 0$ ) → L'ambiente compie lavoro sul sistema.
- Entrambi i tipi di celle sono costituiti da due *elettrodi* posti in una soluzione *elettrolitica*.
- L'*anodo* è l'elettrodo a cui avviene l'*ossidazione*.
- Il *catodo* è l'elettrodo a cui avviene la *riduzione*.

# Celle voltaiche e celle elettrochimiche

**CELLA VOLTAICA**  
Energia viene *rilasciata* da una reazione redox spontanea

Il sistema compie lavoro sull'ambiente

Anodo (ossidazione)  $e^-$  Ambiente (Resistenza esterna)  $e^-$  Catodo (riduzione)

Energia

(-) Elettrolita  $X^+$  (+) Elettrolita  $Y^+$

Semireazione di ossidazione  
 $X \rightarrow X^+ + e^-$

Semireazione di riduzione  
 $e^- + Y^+ \rightarrow Y$

Reazione completa di cella  
 $X + Y^+ \rightarrow X^+ + Y; \Delta G < 0$

**CELLA ELETTROLITICA**  
Energia viene *assorbita* da una reazione redox non spontanea

L'ambiente (generatore) compie lavoro sul sistema (cella)

Anodo (ossidazione)  $e^-$  Generatore  $e^-$  Catodo (riduzione)

Energia

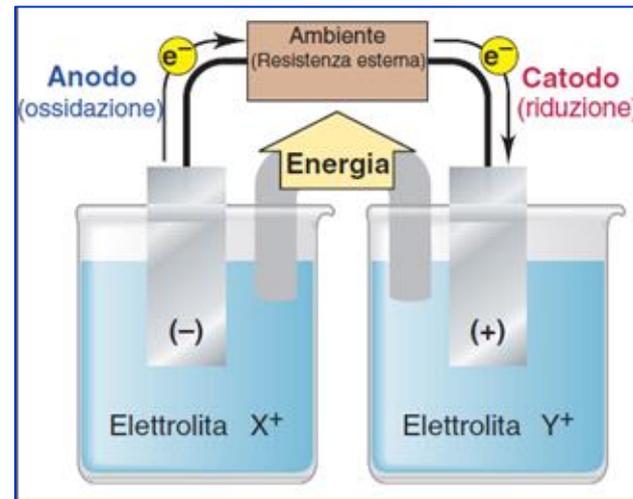
(+) Elettrolita con  $A^-$  e  $B^+$  (-)

Semireazione di ossidazione  
 $A^- \rightarrow A + e^-$

Semireazione di riduzione  
 $e^- + B^+ \rightarrow B$

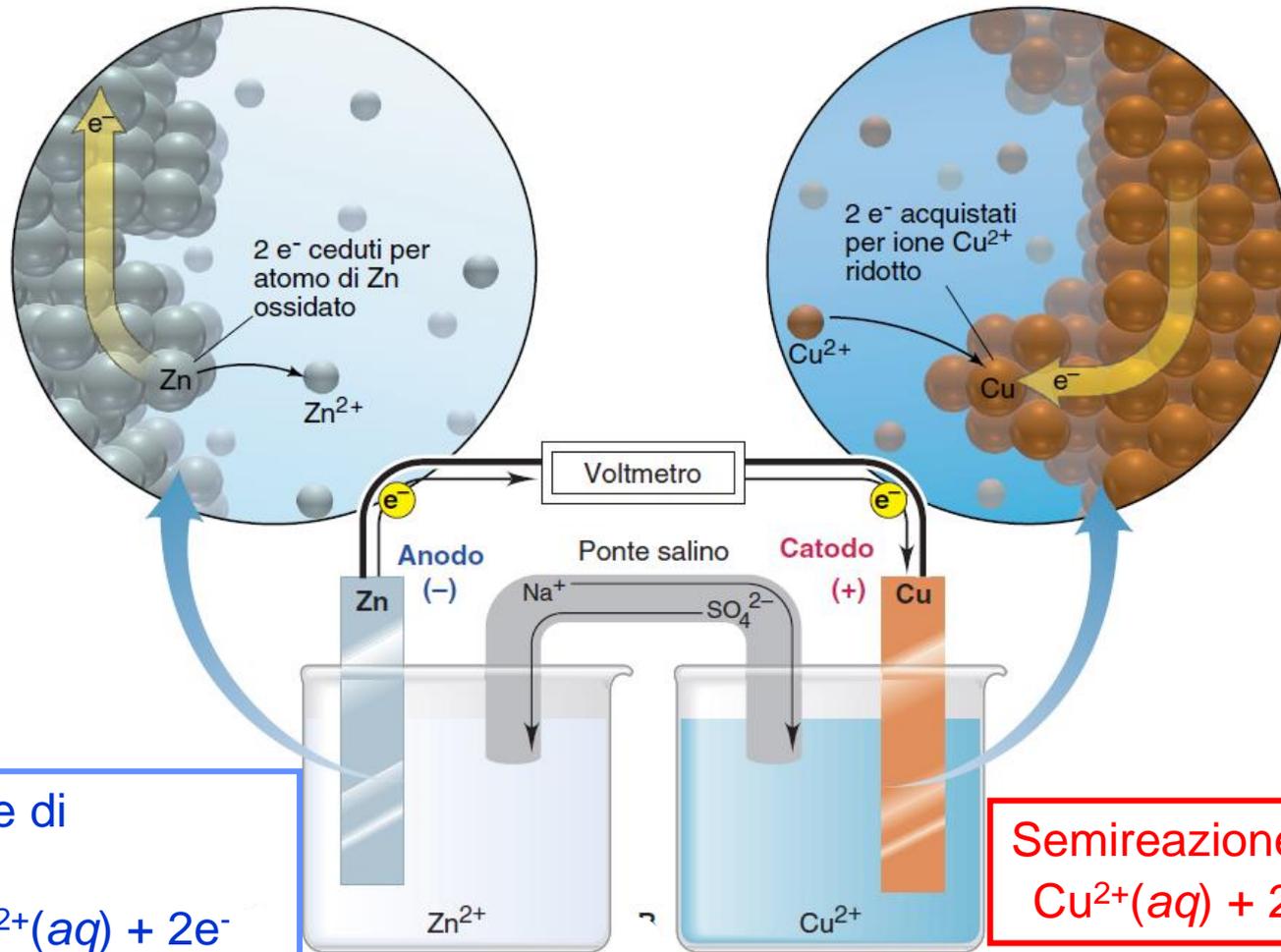
Reazione completa di cella  
 $A^- + B^+ \rightarrow A + B; \Delta G > 0$

# Cella voltaica



- Una *cella voltaica* usa una reazione redox *spontanea* ( $\Delta G < 0$ ) per produrre energia elettrica → Il sistema compie lavoro sull'ambiente.
- Ogni semireazione ha luogo in una *semicella* (o *semielemento*) fisicamente separate
- Ogni semicella è costituita da un elettrodo immerso in una soluzione elettrolitica
- Le semicelle sono collegate da un circuito esterno.
- Un *ponte salino* completa il circuito elettrico.

# Cella voltaica basata sulla reazione tra Zn e ioni Cu(II)

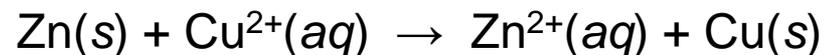


Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione  
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

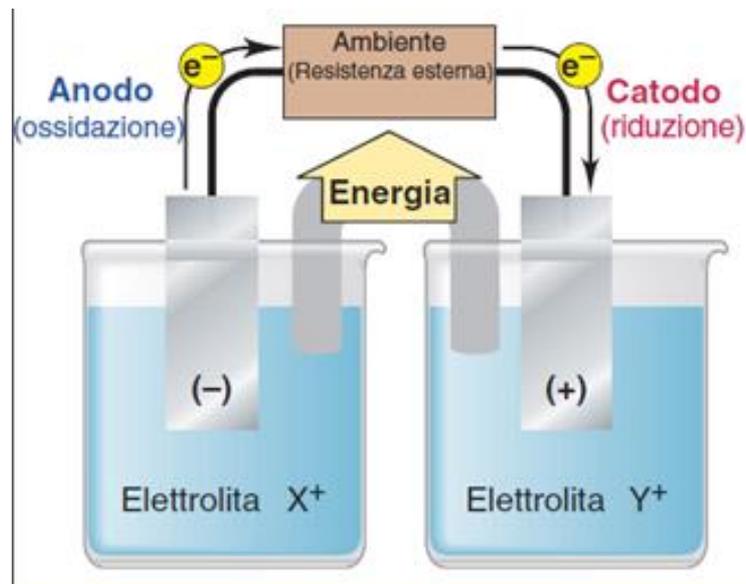
Reazione completa di cella



- L'ossidazione (perdita di  $e^-$ ) avviene all'*anodo*, che è la sorgente di  $e^-$



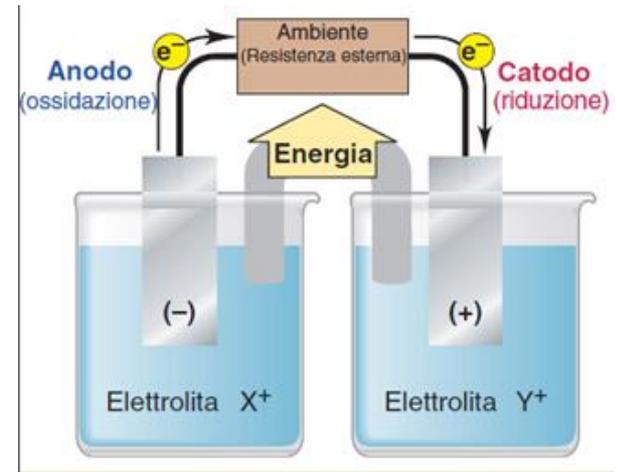
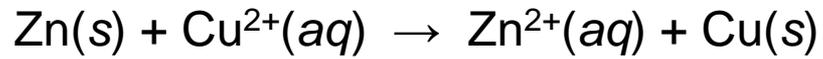
- La massa di  $\text{Zn}(s)$  all'anodo diminuisce nel tempo, mentre aumenta la  $[\text{Zn}^{2+}]$  nella soluzione elettrolitica.



- La riduzione (acquisto di  $e^-$ ) avviene al *catodo*



- La  $[\text{Cu}^{2+}]$  nella soluzione diminuisce nel tempo e la massa di  $\text{Cu}(s)$  al catodo aumenta.



Semireazione di  
ossidazione



La massa dell'anodo di Zn  
diminuisce

Zn si ossida a  $\text{Zn}^{2+}$ .

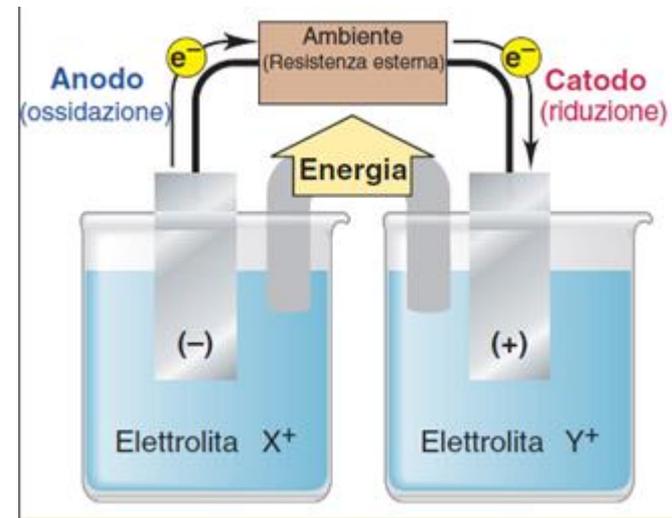
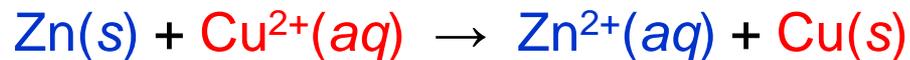


Semireazione di riduzione  
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

La massa del catodo di Cu  
aumenta

$\text{Cu}^{2+}$  si riduce a Cu.

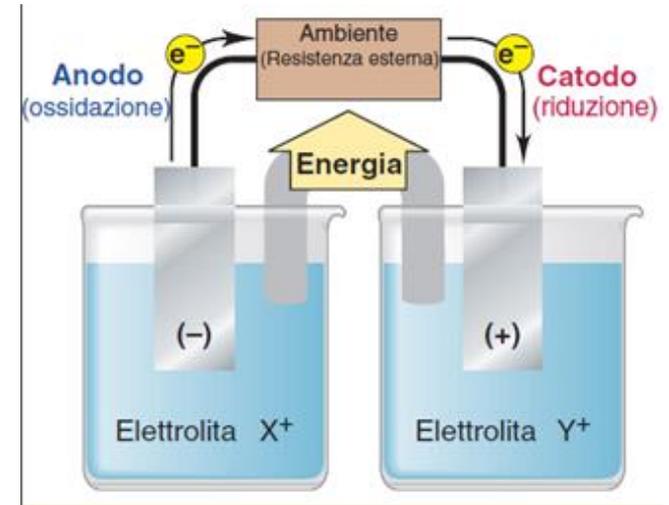
## Carica degli elettrodi (polarità)



- All'*anodo* si producono e<sup>-</sup> per ossidazione di Zn(s).
- In una cella voltaica, l'anodo è l'elettrodo *negativo*.
- Gli elettroni fluiscono attraverso il circuito esterno dall'*anodo* al *catodo*, dove vengono utilizzati per ridurre gli ioni Cu<sup>2+</sup>.
- In una cella voltaica, il *catodo* è l'elettrodo *positivo*

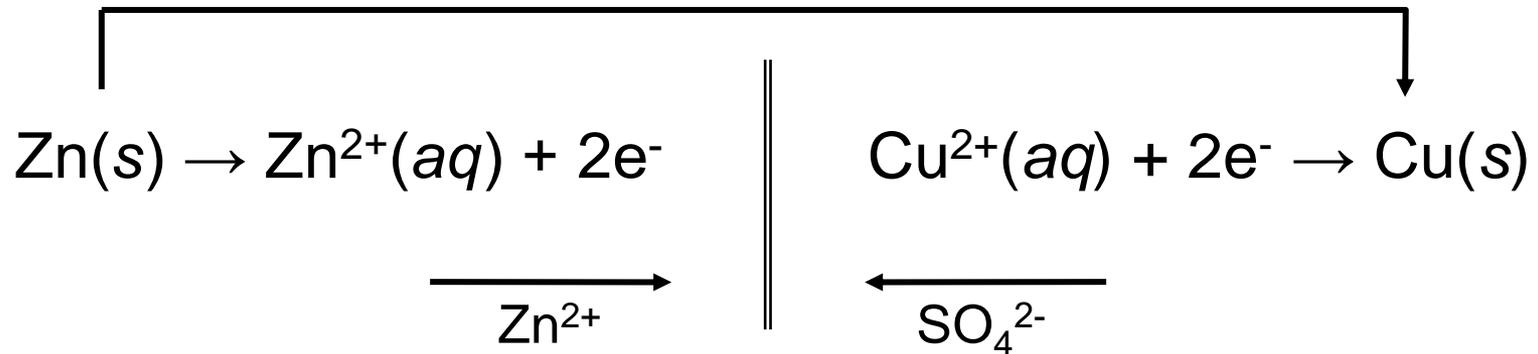
## Il ponte salino

- Il *ponte salino* completa il circuito elettrico il flusso degli *ioni* tra i due semielementi
- Per ossidazione dello Zn all'anodo, si formano ioni  $Zn^{2+}$  che passano in soluzione
- Gli ioni  $Cu^{2+}$  abbandonano la soluzione per essere ridotti al catodo.
- Il ponte salino mantiene l'elettroneutralità delle soluzioni permettendo il passaggio di ioni negativi che bilanciano l'eccesso di ioni  $Zn^{2+}$  all'anodo e di ioni positivi che bilanciano il difetto di ioni  $Cu^{2+}$  al catodo
- Un ponte salino contiene cationi e anioni non reattivi, spesso  $K^+$  e  $NO_3^-$ , disciolti in un gel



## Flusso di carica in una cella voltaica

- Gli elettroni fluiscono attraverso il circuito esterno dall'anodo al catodo



I cationi si muovono attraverso il ponte salino dalla soluzione anodica a quella catodica.

Gli anioni si muovono attraverso il ponte salino dalla soluzione catodica a quella anodica.

- Per convenzione, nella rappresentazione di una cella voltaica si scrive l'anodo a sinistra e il catodo a destra.

## Rappresentazione di una cella voltaica

- I componenti di ogni semielemento vengono scritti nello stesso ordine con cui vengono scritti nelle semireazioni.

I componenti dell' anodo vengono scritti a *sinistra*.

I componenti del catodo vengono scritti a *destra*.



Una linea verticale rappresenta una separazione di fase tra i componenti di un semielemento.

Una doppia linea verticale indica la separazione fisica tra i due semielementi.

- Le concentrazioni dei componenti in soluzione si scrivono tra parentesi (se le concentrazioni non sono indicate si assume che siano 1 M).

## *Elettrodi attivi ed inerti*

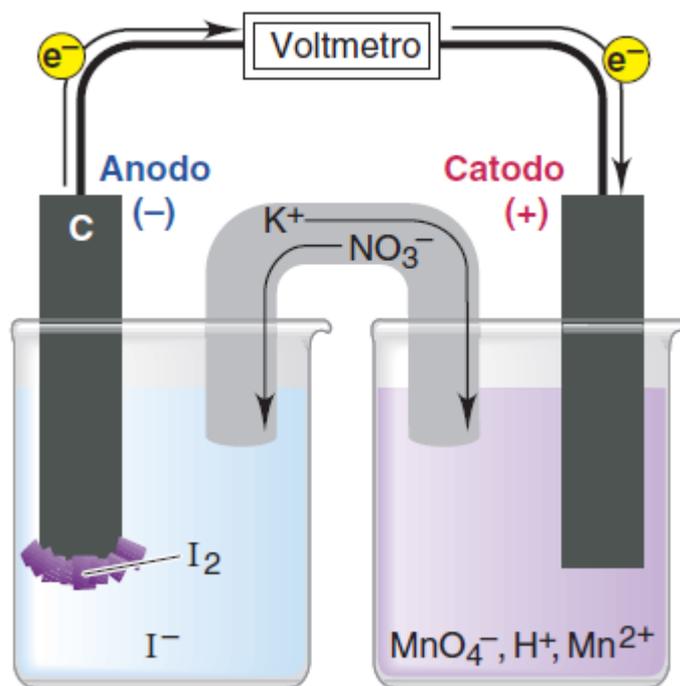
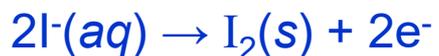
- Un **elettrodo attivo** è un componente del semielemento che partecipa alla reazione complessiva
- Un **elettrodo inerte** fornisce una superficie alla reazione e trasporta gli elettroni scambiati dentro o fuori la cella, ma non prende parte attiva alla reazione → per reazioni redox in cui non esistono reagenti o prodotti che possano funzionare da elettrodi, si utilizzano elettrodi inerti
- Gli elettrodi inerti più comuni sono barrette di *grafite* o *platino*: trasportano elettroni entro e fuori la cella ma non prendono parte alle semireazioni.

# Cella voltaica con elettrodi inerti

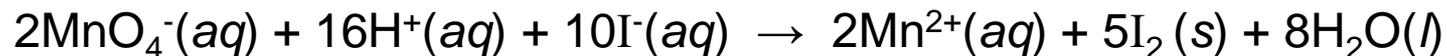
Semireazione di riduzione



Semireazione di ossidazione



Reazione completa di cella





Si specifica l'elettrodo inerte.



I componenti nella stessa fase sono separati da una virgola.

*Potenziale redox*

# Energia libera di Gibbs

- L'**energia libera (G)**, è una funzione che combina l'entalpia e l'entropia del sistema:  $G = H - TS$ .
- La *variazione di energia libera* ( $\Delta G$ ) è una misura della spontaneità di una trasformazione e dell'energia utile che se ne può ottenere.

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$$

$\Delta G < 0$  processo spontaneo

$\Delta G > 0$  processo non spontaneo

$\Delta G = 0$  processo all'equilibrio

- $\Delta G^\circ$  è la *variazione di energia libera* in condizioni standard (T=298 K, concentrazioni 1M; P=1 atm)

$$\Delta G^\circ_{\text{sistema}} = \Delta H^\circ_{\text{sistema}} - T \Delta S^\circ_{\text{sistema}}$$

Reagenti → Prodotti

- La variazione di energia libera standard di una reazione  $\Delta G^\circ_r$  può essere calcolata utilizzando i valori delle *energie libere standard di formazione* dei componenti

$$\Delta G^\circ_r = \sum m \Delta G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum n \Delta G^\circ_{\text{reagenti}}$$

## $\Delta G$ e lavoro utile

- $\Delta G$  è il *Massimo lavoro utile* compiuto da un sistema durante una trasformazione *spontanea* a  $T$  e  $P$  costanti.
- In realtà, il massimo lavoro non può essere ottenuto. L'energia libera che non viene utilizzata per compiere lavoro viene dissipata come calore trasferito all'ambiente.
- $\Delta G$  è il *lavoro minimo* che deve essere compiuto *su* un sistema per far avvenire una trasformazione *non spontanea* a  $T$  e  $P$  costanti.
- Una reazione all'equilibrio ( $\Delta G_{\text{sistema}} = 0$ ) non può compiere lavoro.

## *Microstati e Entropia*

- I livelli energetici elettronici di un atomo o di una molecola sono *quantizzati*.
- Anche i livelli dell'energia cinetica vibrazionale, rotazionale, traslazionale di una molecola e degli atomi che la costituiscono.
  
- Ogni livello di energia quantizzato di un sistema di particelle è detto ***microstato***.
  
- Maggiore è il numero di microstati possibili, maggiore è il numero di modi in cui un sistema può disperdere la sua energia.
  
- Il numero di microstati ( $W$ ) in un sistema è correlato alla sua *entropia* ( $S$ ).

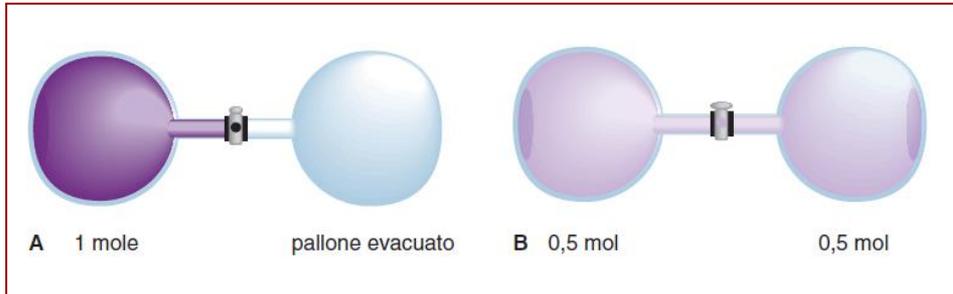
$$S = k \ln W$$

- Il numero di microstati ( $W$ ) in un sistema è correlato alla sua *entropia* ( $S$ ).

$$S = k \ln W$$

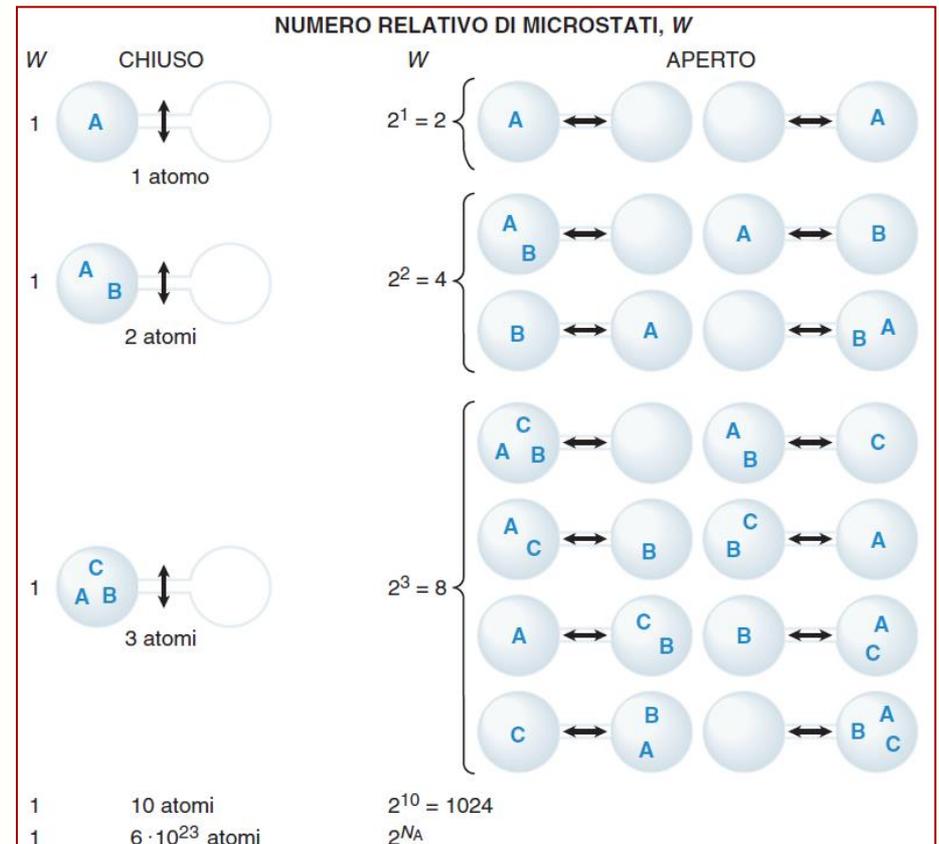
- Un sistema con un *minor numero* di microstati ha *entropia minore*.
- Un sistema con un *maggior numero* di microstati ha *entropia maggiore*.
- L'entropia aumenta per tutti i processi endotermici spontanei.
- L'entropia  $S$ , come l'entalpia  $H$ , è una **funzione di stato** ed è quindi indipendente dal modo in cui il sistema passa dallo stato iniziale allo stato finale.

# Aumento del numero di microstati per l'espansione di un gas



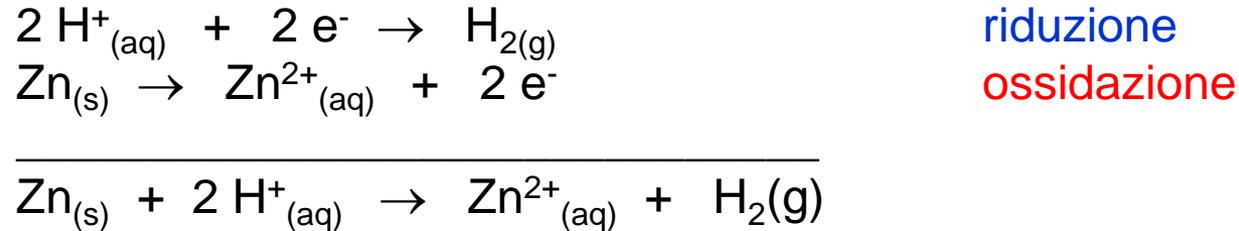
- Quando si apre il rubinetto, il gas si espande spontaneamente e riempie entrambi i palloni.
- Aumentando il volume aumenta il numero dei livelli energetici traslazionali che possono essere occupati dalle particelle. Il numero di microstati e l'entropia aumentano.

- Quando il gas si espande in entrambi i palloni, l'energia delle particelle si distribuisce su un maggior numero di microstati e l'entropia è maggiore.
- Ogni combinazione di particelle nel volume disponibile rappresenta un diverso microstato.
- L'aumento del numero di microstati è pari a  $2^n$ , dove  $n$  è il numero di particelle.

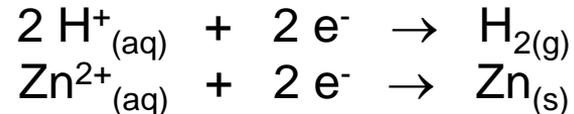


## Semireazioni di ossidoriduzione

- Una reazione redox può essere vista come somma di due semireazioni:

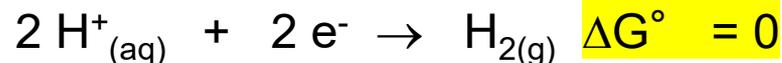


- Coppie redox:  $\text{H}^+/\text{H}_2$     $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
- Per convenzione tutte le semireazioni sono scritte come riduzioni



- La reazione complessiva è la differenza tra due semireazioni di riduzione scritte eguagliando il numero di elettroni scambiati

- In ogni reazione redox le due semireazioni di ossidazione e riduzione avvengono contemporaneamente
- La reazione redox complessiva avviene spontaneamente nel verso in cui  $\Delta G^\circ < 0$
- Ad ogni semireazione si può attribuire un valore di energia libera standard  $\rightarrow$  Il  $\Delta G^\circ$  della reazione complessiva (che si può ricavare sperimentalmente) è la differenza dei valori di  $\Delta G^\circ$  delle semireazioni
- Come **riferimento**, per convenzione, si considera la semireazione di riduzione



I  $\Delta G^\circ$  delle semireazioni di tutte le coppie redox si calcolano dai  $\Delta G^\circ$  di reazioni redox complessive tra le coppie e la coppia  $\text{H}^+/\text{H}_2$  per differenza con il  $\Delta G^\circ$  di riferimento.

## Calcolo del $\Delta G^\circ$ di una semireazione

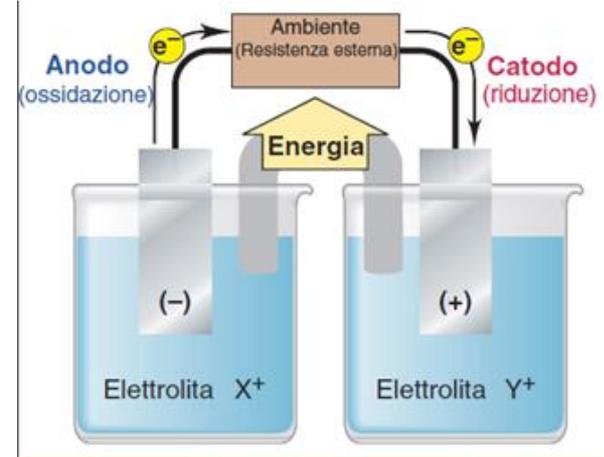


Semireazione scritta come riduzione:



# Potenziale elettrico di semicella in una cella voltaica

- Quando il **circuito è aperto** non avviene reazione e ogni semireazione di semicella è in equilibrio:



- Si crea una separazione di carica elettrica fra metallo e soluzione → sul metallo si accumula un eccesso di carica (positiva o negativa), controbilanciato da una quantità di carica uguale ma di segno opposto nella soluzione → esiste una differenza di potenziale fra metallo e soluzione (**potenziale elettrodoico**)
- Zn è un *agente riducente più forte di Cu*, perciò la posizione di equilibrio della semireazione dello Zn è più spostata a *destra*

*Zn ha un potenziale elettrico maggiore di Cu*

- A **circuito chiuso**, gli elettroni fluiscono dall'elettrodo di Zn a quello di Cu per rendere uguale la differenza di potenziale elettrica.

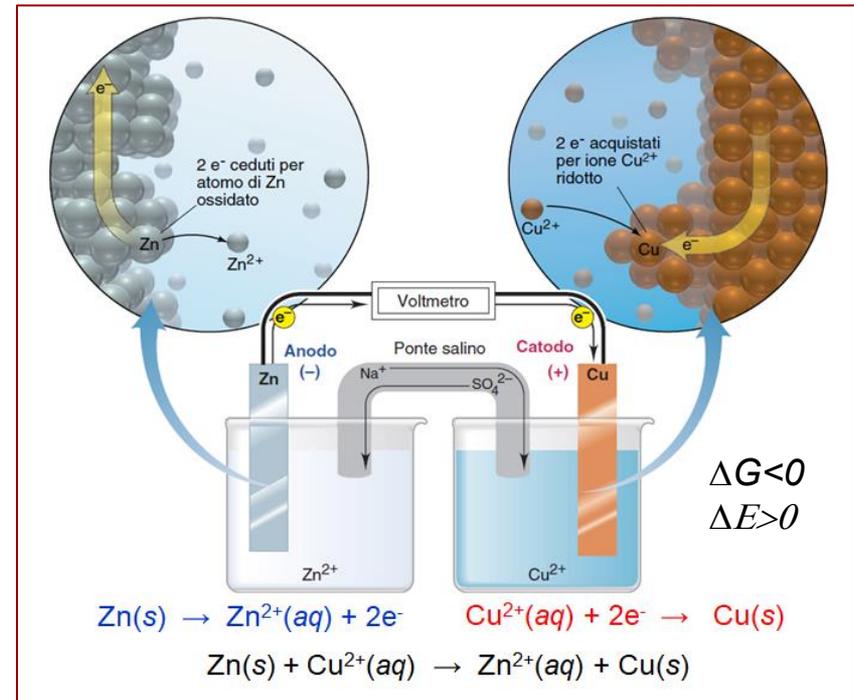
## *Potenziale elettrodo standard*

- Il **potenziale elettrodo standard ( $E^\circ$ )** è il potenziale associato a una data semireazione (compartimento elettrodo) misurato a 298 K senza flusso di corrente in cui tutti i componenti sono nel loro stato standard (concentrazioni 1M; pressioni 1 atm)
- Per convenzione, tutti i potenziali elettrodici standard si riferiscono alle semireazioni scritte come *riduzioni*.

# Potenziale di cella

- Una reazione redox spontanea ( $\Delta G < 0$ ) avviene perchè due materiali (ad esempio due metalli) hanno diversa capacità di cedere elettroni
- Una cella voltaica converte il  $\Delta G$  di una reazione redox spontanea in energia cinetica degli elettroni che fluiscono attraverso il circuito
- **Il potenziale di cella ( $\Delta E$ ) o differenza di potenziale o forza elettromotrice (fem)** di una cella voltaica dipende dalla *differenza* del potenziale elettrodico tra i due elettrodi e dipende dalla diversa capacità dei due elettrodi di agire come agenti *riducenti*
- **$\Delta E = E_{\text{catodo (riduzione)}} - E_{\text{anodo (ossidazione)}} > 0$  per un processo spontaneo**

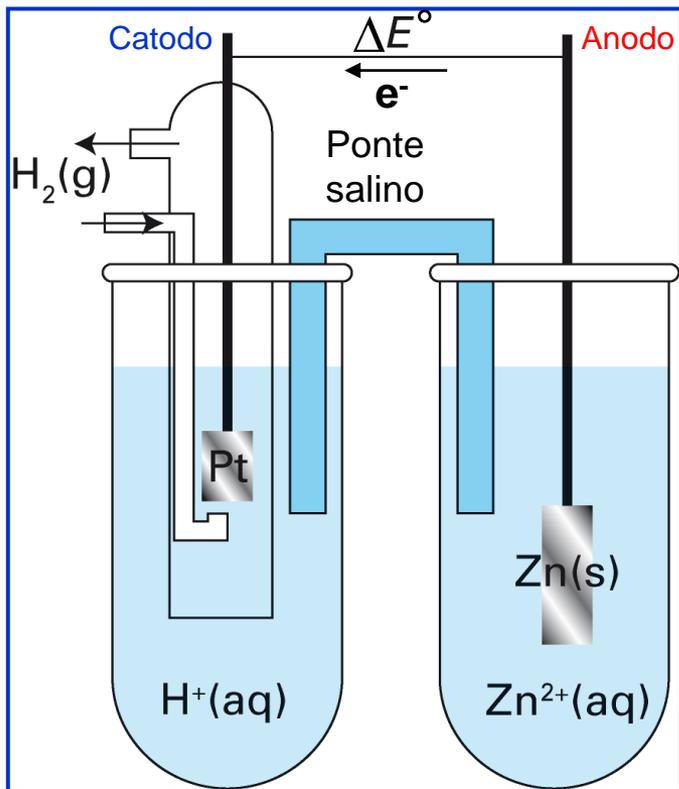
1 Volt (V) = 1 Joule (J)/ Coulomb (C)



- Il **potenziale di cella standard o normale ( $\Delta E^\circ$ )** è il potenziale misurato a 298 K senza flusso di corrente in cui tutti i componenti sono nel loro stato standard (concentrazioni 1M; pressioni 1 atm)

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo (riduzione)}} - E^\circ_{\text{anodo (ossidazione)}}$$

# Celle voltaiche – Potenziale standard o normale



- Il  $\Delta G^\circ$  della reazione redox complessiva si può misurare per via elettrochimica utilizzando una cella voltaica
- Al **catodo** avviene la riduzione, all'**anodo** l'ossidazione
- La differenza di potenziale tra gli elettrodi è proporzionale alla variazione di energia libera:
 
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$n$  = moli di elettroni trasferiti  
 $F$  = costante di Faraday (96490 C/mol)
- In condizioni standard, (298 K, P=1 bar; a=1)
 
$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

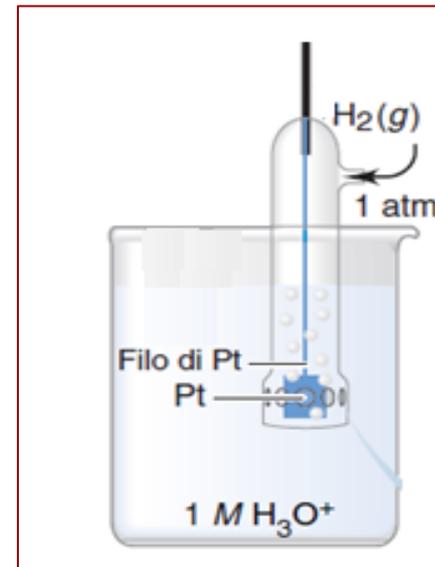
$\Delta E^\circ$  **potenziale standard o potenziale normale** (Volt)
- La reazione redox complessiva avviene spontaneamente nel verso in cui  $\Delta G^\circ < 0$  e  $\Delta E^\circ > 0$
- Come riferimento si considera il potenziale della semireazione di riduzione
 
$$2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} \quad \Delta G=0^\circ \quad E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$$

# Elettrodo standard di idrogeno

- I potenziali di semicella *non sono* valori assoluti, ma valori *relativi a quelli di uno standard*.
- Il valore del potenziale elettrodico standard della semicella standard di idrogeno viene definito come zero
$$E^{\circ}_{\text{riferimento}} = 0,00 \text{ V}$$
- Elettrodo di Pt su cui gorgoglia  $\text{H}_2$  gassoso alla pressione di 1 atm immerso in una soluzione 1 M di un acido forte (es.:HCl).

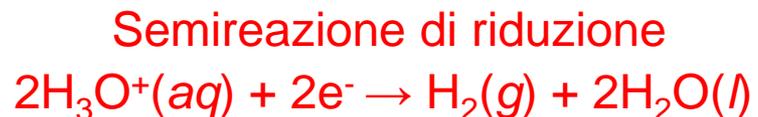
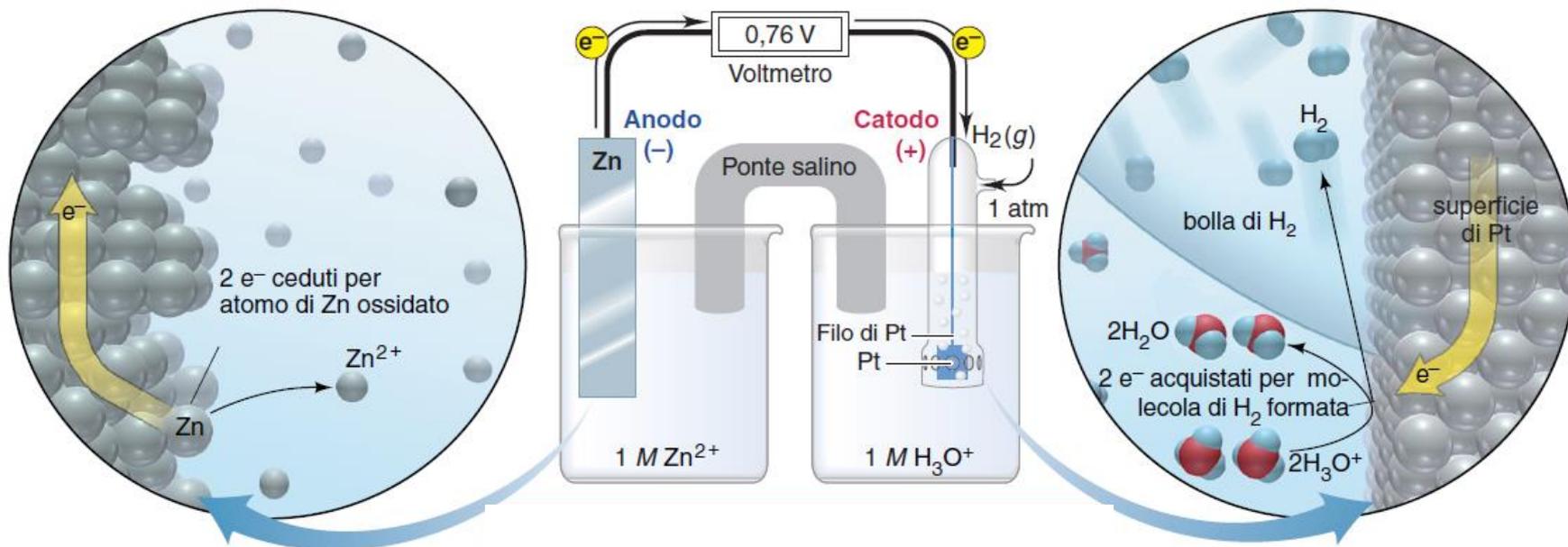


$$E^{\circ}_{\text{riferimento}} = 0,00\text{V}$$



Potenziale normale di una semicella (coppia redox Zn/Zn<sup>2+</sup>) utilizzando l'elettrodo standard di idrogeno

Semireazione di ossidazione



Reazione completa di cella

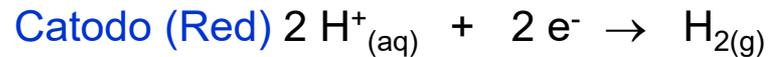


## Calcolo del potenziale normale di una coppia redox



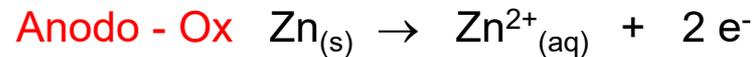
$$\Delta G^\circ = -147 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E^\circ = 76 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = -147 - 0 = -147 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ = 76 - 0 = 76 \text{ V}$$

Semireazione scritta come riduzione



$$\Delta G^\circ = 147 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -76 \text{ V}$$

Potenziale di cella:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0 - (-76) = 76 \text{ V}$$

## Serie elettrochimica

- Potenziali normali di coppie redox ricavati con potenziale di riferimento  $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$

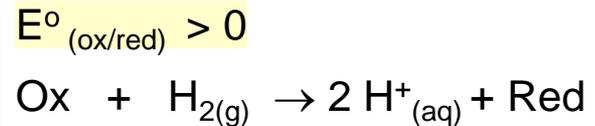
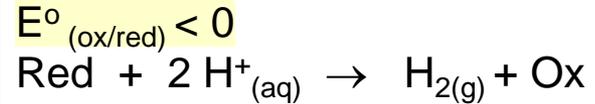
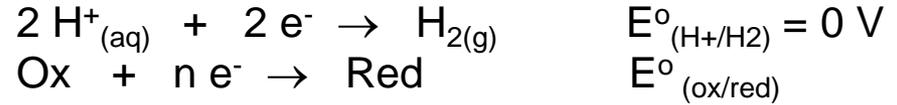
Semireazione	$E^\circ \text{ (V)}$
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2,87
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1,36
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,00
$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$	-0,23
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2,71
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,05

- I potenziali standard si riferiscono alle semireazioni nel verso della riduzione. → I valori di  $E^\circ$  rappresentano la capacità di una specie di agire come *agente ossidante*.
- Più positivo** è il valore di  $E^\circ$ , più facilmente il *reagente* agirà come *agente ossidante*.
- Più negativo** è il valore di  $E^\circ$ , più facilmente il *prodotto* agirà come *agente riducente*.

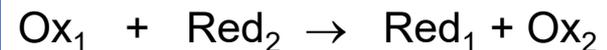
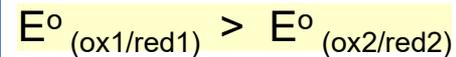
# Serie elettrochimica

## Potenziali normali di riduzione a 25° C

$F_2(g) + 2e^- = 2F^-$	+ 2,87 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+ 1,77 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51 V
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,44 V
$Au^{3+} + 3e^- = Au(s)$	+ 1,50 V
$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$	+ 1,36 V
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33 V
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23 V
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+ 1,23 V
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO(g) + 2H_2O$	+ 0,96 V
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_4(g) + 2H_2O$	+ 0,80 V
$Ag^+ + e^- = Ag(s)$	+ 0,80 V
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg(l)$	+ 0,79 V
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77 V
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+ 0,68 V
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+ 0,54 V
$Cu^+ + e^- = Cu(s)$	+ 0,52 V
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$	+ 0,34 V
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+ 0,15 V
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+ 0,01 V
$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$	0,00 V
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb(s)$	- 0,13 V
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn(s)$	- 0,14 V
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni(s)$	- 0,25 V
$Co^{2+} + 2e^- = Co(s)$	- 0,28 V
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd(s)$	- 0,40 V
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe(s)$	- 0,44 V
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr(s)$	- 0,74 V
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn(s)$	- 0,76 V
$2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2OH^-$	- 0,83 V
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn(s)$	- 1,18 V
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg(s)$	- 2,37 V
$Na^+ + e^- = Na(s)$	- 2,71 V
$K^+ + e^- = K(s)$	- 2,93 V



- La specie ridotta di una coppia redox con potenziale normale inferiore reduce la specie ossidata della coppia redox con potenziale normale più alto (la reazione è spontanea)

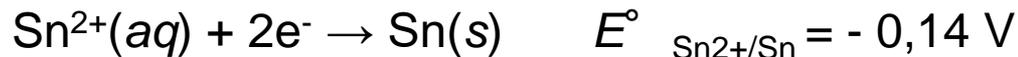


## Scrittura di una reazione redox spontanea

- Gli agenti ossidanti e riducenti *più forti* reagiscono spontaneamente per formare agenti riducenti e ossidanti più deboli
- Una reazione redox avviene spontaneamente ( $\Delta E^\circ > 0$ ) tra un agente ossidante e un qualsiasi agente riducente con valore di  $E^\circ$  meno positive nella serie dei potenziali standard
- L'agente ossidante di una reazione redox è l'ossidante della coppia con  $E^\circ$  più positivo.

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag (s)}$	+ 0,80 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \text{ (g)}$	0,00 V
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn (s)}$	- 0,14 V

## Scrittura di una reazione redox spontanea



- *Invertire una delle semireazioni in un'ossidazione in modo che la differenza dei potenziali elettrodici (catodo meno anodo) dia un valore positivo di  $\Delta E^{\circ}$ .*

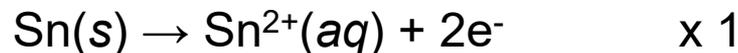
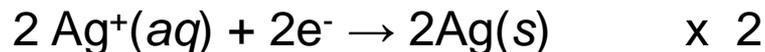
Il valore di  $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}$  è maggiore di  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ , è la semireazione di riduzione:



Si inverte la semireazione  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$



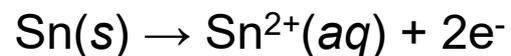
- *Moltiplicare le semireazioni per opportuni coefficienti in modo che il numero di  $\text{e}^{-}$  ceduti sia uguale al numero di  $\text{e}^{-}$  acquistati.*



Il valore di  $E^{\circ}$  non si moltiplica

- *Sommare le semireazioni, semplificando le specie comuni.*

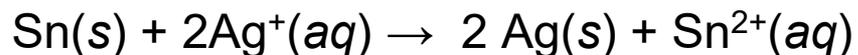
Calcolare  $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$ .



$$E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$



$$\Delta E^\circ = 0,94 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{argento}} - E^\circ_{\text{stagno}} = 0,80 - (-0,14) = 0,94 \text{ V}$$

## Attività dei metalli – Metalli e acidi

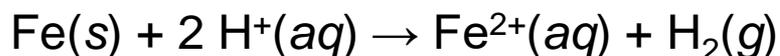
- I metalli che possono spostare H<sub>2</sub> dagli acidi (es.: HCl) sono *agenti riducenti più forti* di H<sub>2</sub>.



$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{V}$$



$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$



$$\Delta E^\circ = 0,00 - (-0,44) = 0,44 \text{ V}$$

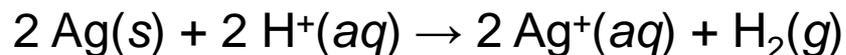
- Un metallo è un agente riducente più forte di H<sub>2</sub> se il suo potenziale standard è negativo
- Minore il valore di  $E^\circ$  di un metallo, più il metallo è attivo
- I metalli che non possono spostare H<sub>2</sub> dagli acidi sono *agenti riducenti più deboli* di H<sub>2</sub>.



$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00\text{V}$$



$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

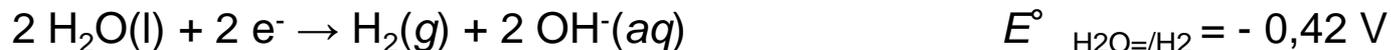


$$\Delta E^\circ = 0,00 - 0,80 = -0,80 \text{ V}$$

- Un metallo è un agente riducente più debole di H<sub>2</sub> se il suo potenziale standard è positivo
- Maggiore il valore di  $E^\circ$  di un metallo, meno il metallo è attivo

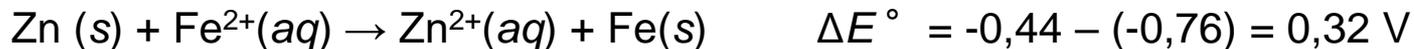
## Attività dei metalli – Metalli e acqua

- I metalli che possono spostare H<sub>2</sub> dall'acqua sono quelli il cui potenziale è minore del potenziale di riduzione dell'acqua



## Attività dei metalli – Metalli e ioni di altri metalli in soluzione

- Ogni metallo con un potenziale standard inferiore a quello di uno ione di un metallo con un potenziale superiore può spostarlo dalla soluzione.



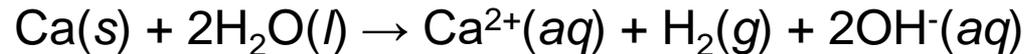
Semireazione di ossidazione

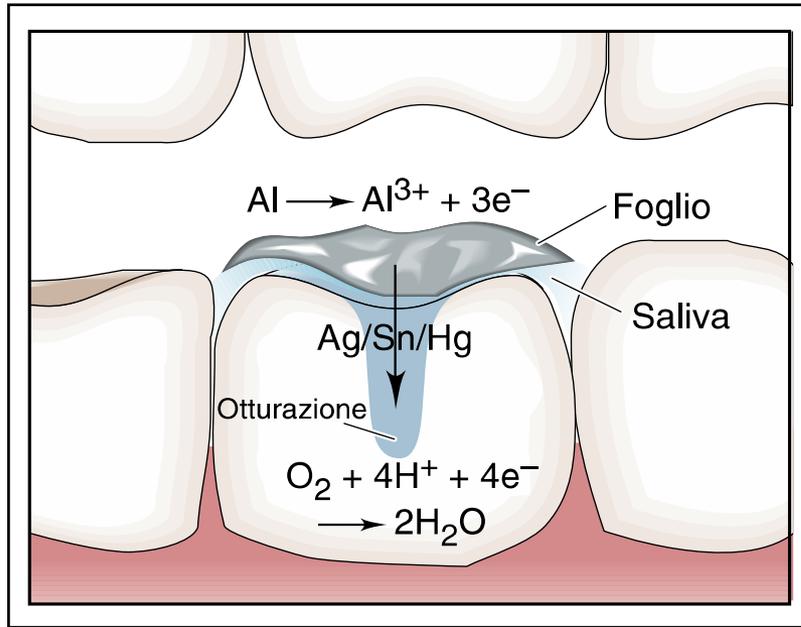


Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella





- L'alluminio agisce come elettrodo attivo ( $E^\circ_{\text{alluminio}} = -1,66 \text{ V}$ ), la saliva come elettrolita e l'otturazione come catodo inerte.
- $\text{O}_2$  viene ridotto ad acqua e il foglio di alluminio in contatto con l'otturazione genera una corrente che viene avvertita dal nervo del dente.

*Energia libera e lavoro elettrico*

- Per una reazione redox spontanea,  $\Delta G < 0$  e  $\Delta E > 0$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$n$  = mol di e<sup>-</sup> trasferiti

$F$  è la costante di Faraday =  $9,65 \times 10^4$  J/V·mol e<sup>-</sup>

$\Delta E$  potenziale di cella

- In condizioni standard

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$K$  = costante di equilibrio

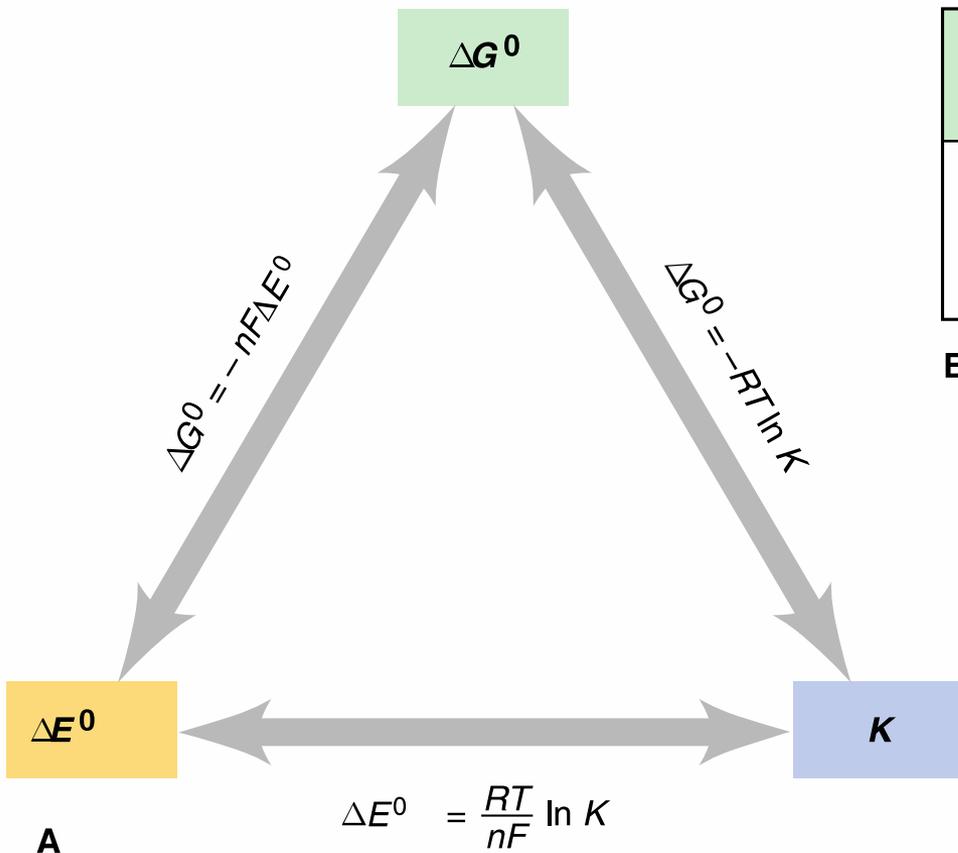
$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

o

$$\Delta E^\circ = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$

a  $T = 298,15 \text{ K}$

# Le correlazioni tra $\Delta G^\circ$ , $\Delta E^\circ$ e $K$



$\Delta G^\circ$	$K$	$\Delta E^\circ$	Reazione in condizioni di stato standard
<0	>1	>0	Spontanea
0	1	0	All'equilibrio
>0	<1	<0	Non spontanea

B

# *Potenziale standard normale e concentrazione*

## *Equazione di Nernst*

Derivazione dell'equazione di Nernst:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = - nF \ln \Delta E$$

$$\Delta G^\circ + RT \ln Q = - nF \ln \Delta E$$

$$\Delta G^\circ = - nF \ln \Delta E^\circ$$

$$\Delta E = \Delta G^\circ / nF + RT/nF \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \ln Q$$

## Equazione di Nernst

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

$\Delta E$  potenziale

$\Delta E^\circ$  potenziale standard

$Q$  quoziente di reazione

Quando  $Q < 1$ , [reagenti] > [prodotti],  $\ln Q < 0$ , e  $\Delta E > \Delta E^\circ$

Quando  $Q = 1$ , [reagenti] = [prodotti],  $\ln Q = 0$ , e  $\Delta E = \Delta E^\circ$

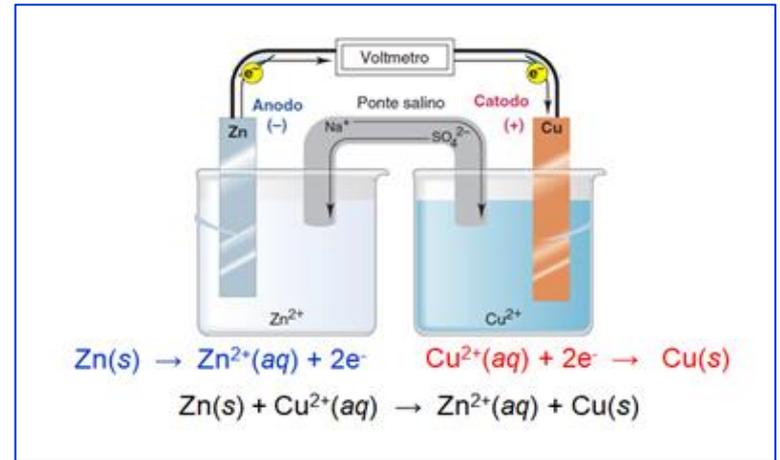
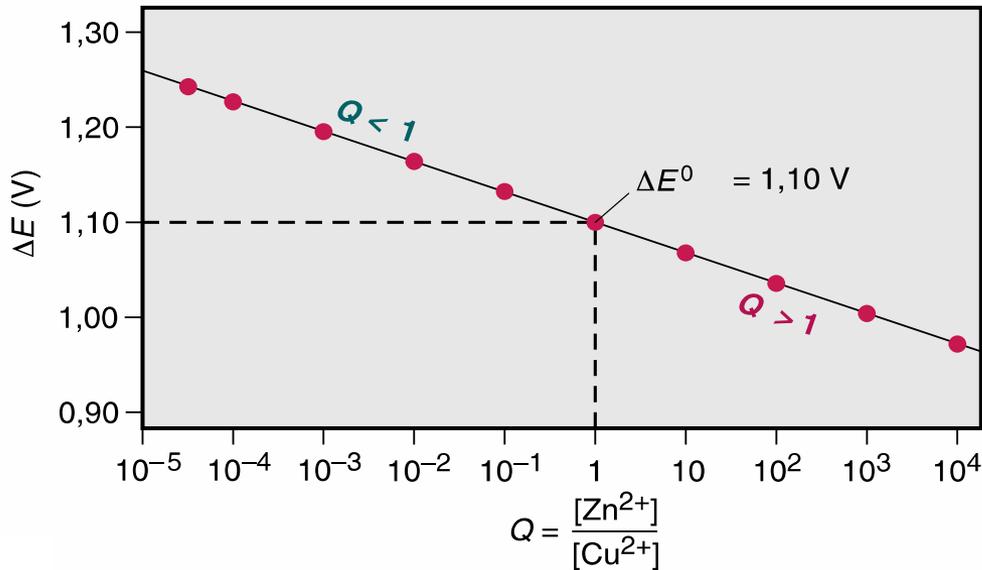
Quando  $Q > 1$ , [reagenti] < [prodotti],  $\ln Q > 0$ , e  $\Delta E < \Delta E^\circ$

Semplificando l'equazione, a  $T = 298,15$  K:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

# Relazione tra $\Delta E$ e $\log Q$ per la cella zinco-rame

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

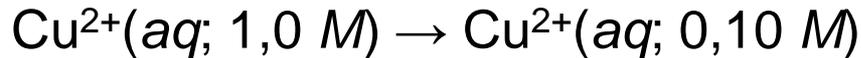
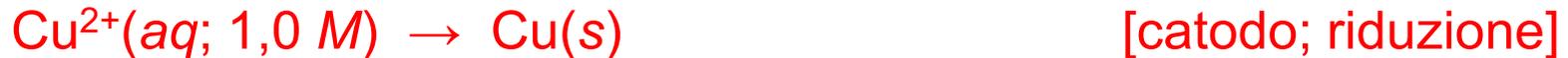
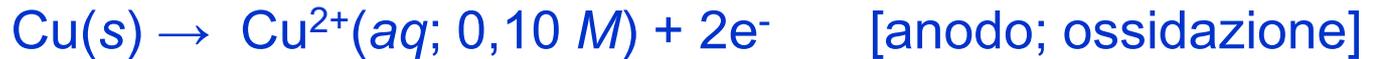


- La reazione inizia con  $[Zn^{2+}] < [Cu^{2+}]$  ( $Q < 1$ ) e  $\Delta E$  è maggiore del potenziale standard di cella.
- Mentre la reazione procede,  $[Zn^{2+}]$  diminuisce e  $[Cu^{2+}]$  aumenta, perciò  $\Delta E$  diminuisce.
- Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la cella non può compiere più lavoro.

Variazioni in $\Delta E$ e concentrazione			
Stato di funzionamento della cella	$Q$	Concentrazioni relative di reagenti e prodotti	$0,0592 \text{ V} \log Q$ $n$
1. $\Delta E > \Delta E^\circ$	$< 1$	[prodotti] < [reagenti]	$< 0$
2. $\Delta E = \Delta E^\circ$	$= 1$	[prodotti] = [reagenti]	$= 0$
3. $\Delta E < \Delta E^\circ$	$> 1$	[prodotti] > [reagenti]	$> 0$
4. $\Delta E = 0$	$= K$	[prodotti] $\gg$ [reagenti]	$= \Delta E^\circ$

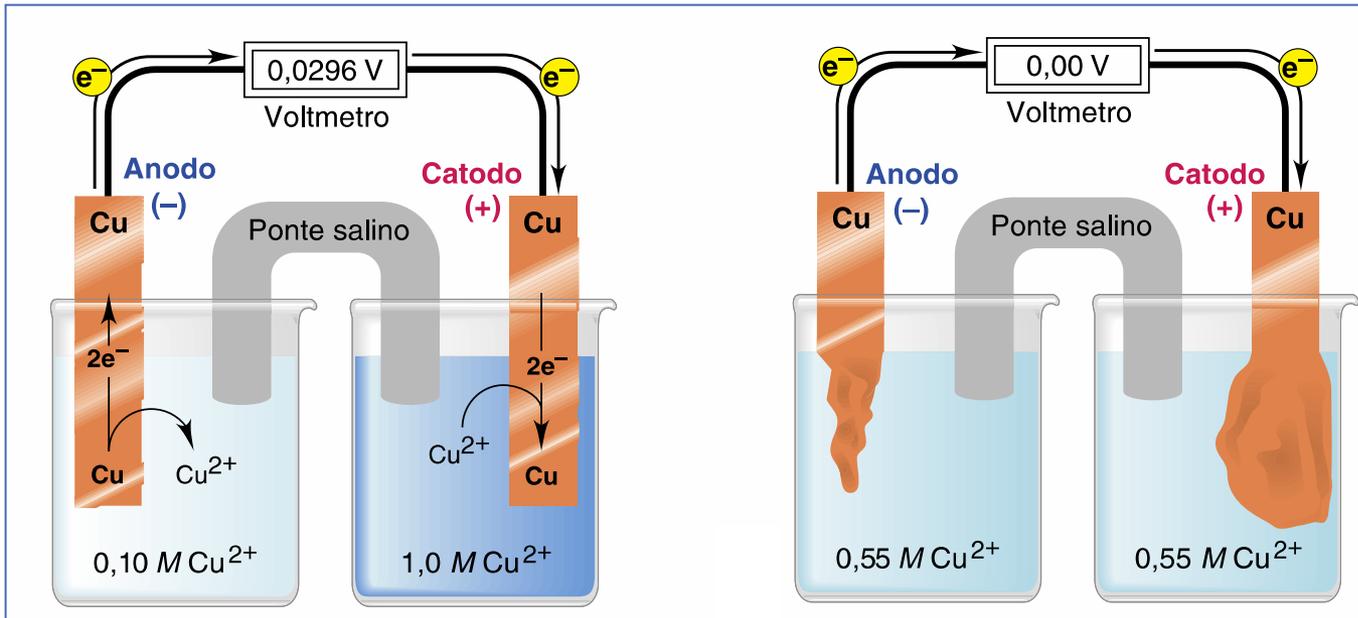
# Celle a concentrazione

- Utilizza la tendenza spontanea al mescolamento di due soluzioni a concentrazione diversa per produrre energia elettrica
- Le semireazioni sono uguali nei due semielementi, ma la concentrazione dell'elettrolita è diversa



- Finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse, il potenziale di cella è  $> 0$  e la cella può compiere lavoro.

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \ln 1/[\text{Cu}^{2+}]$$



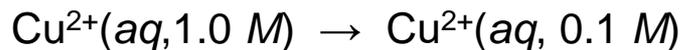
Semirazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella

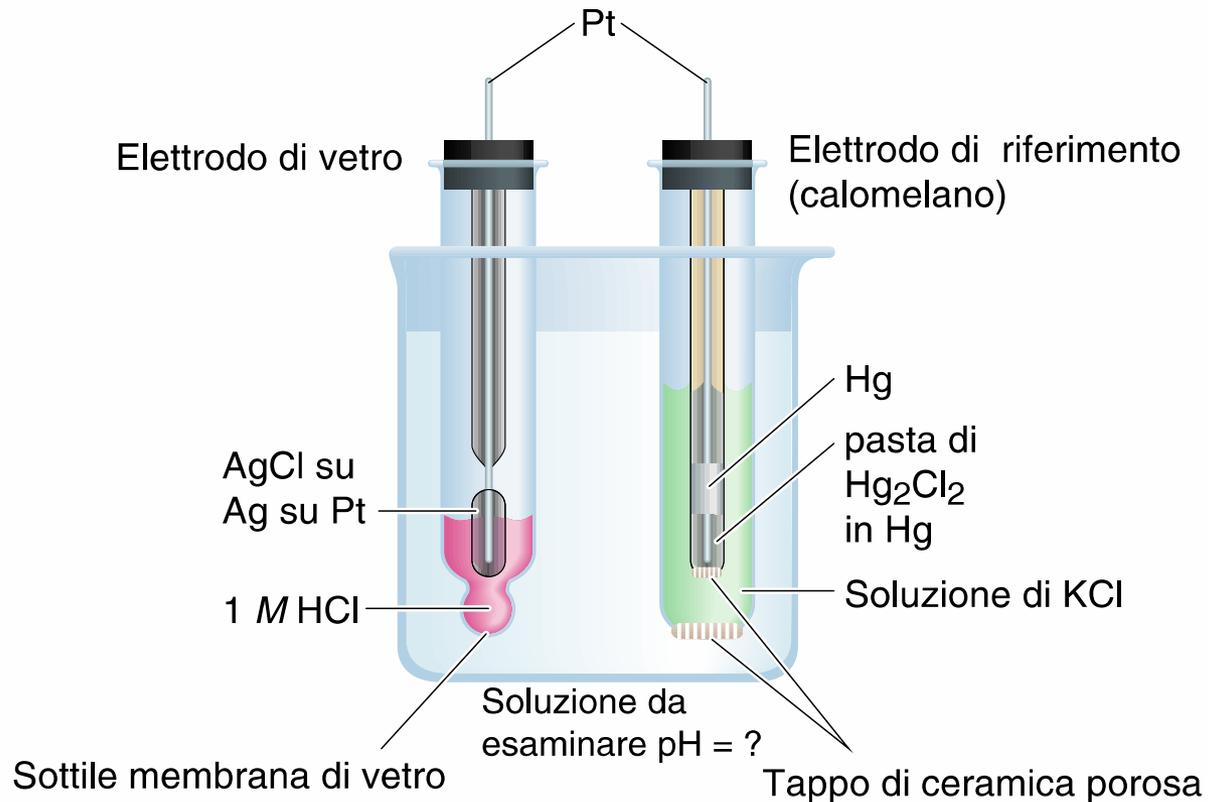


$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln 1/[\text{Cu}^{2+}]$$

- $\Delta E > 0$  finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse.
- Quando le due concentrazioni diventano uguali, la cella non può più compiere lavoro.

# Misura del pH

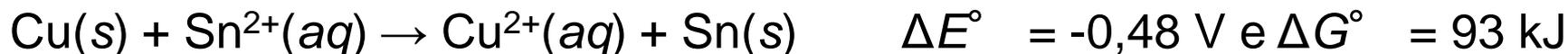
- Il pH-metro è un esempio di applicazione delle celle a concentrazione.
- L'elettrodo di vetro misura la  $[H^+]$  della soluzione relativamente al valore fisso e noto di  $[H^+]$  al suo interno.



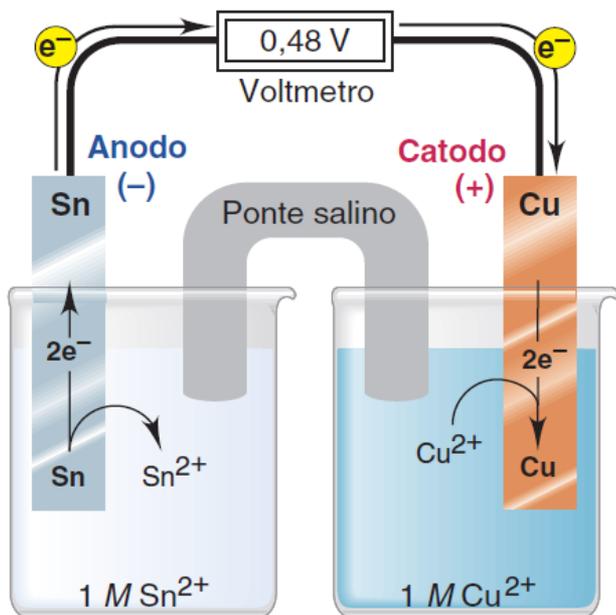
*Celle elettrolitiche*

## Celle elettrolitiche

- Una cella elettrolitica usa *energia elettrica* da una sorgente esterna per far avvenire una reazione redox *non spontanea*.



- L'*ossidazione* avviene all'*anodo* e la *riduzione* avviene al *catodo*.
- Una sorgente esterna fornisce elettroni al catodo, *negativo*, e li rimuove dall'anodo, *positivo*.
- Gli elettroni fluiscono dal catodo all'anodo.

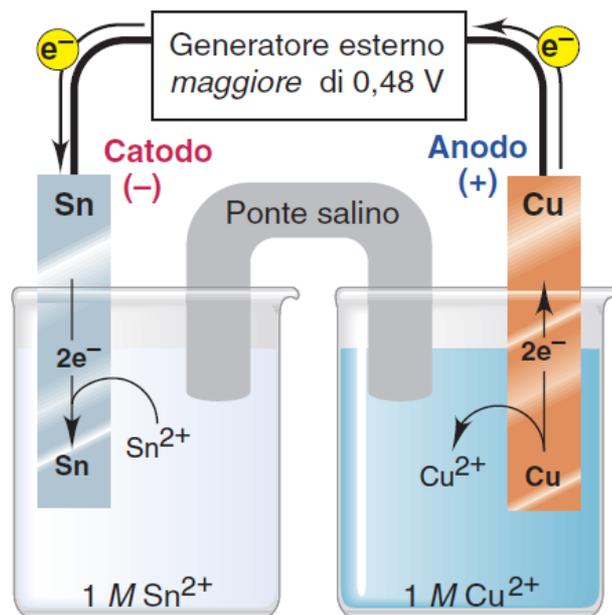


Semireazione di ossidazione  
 $\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione  
 $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(s)$

Reazione completa di cella  
 $\text{Sn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

**A** Cella voltaica



Semireazione di ossidazione  
 $\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione  
 $\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}(s)$

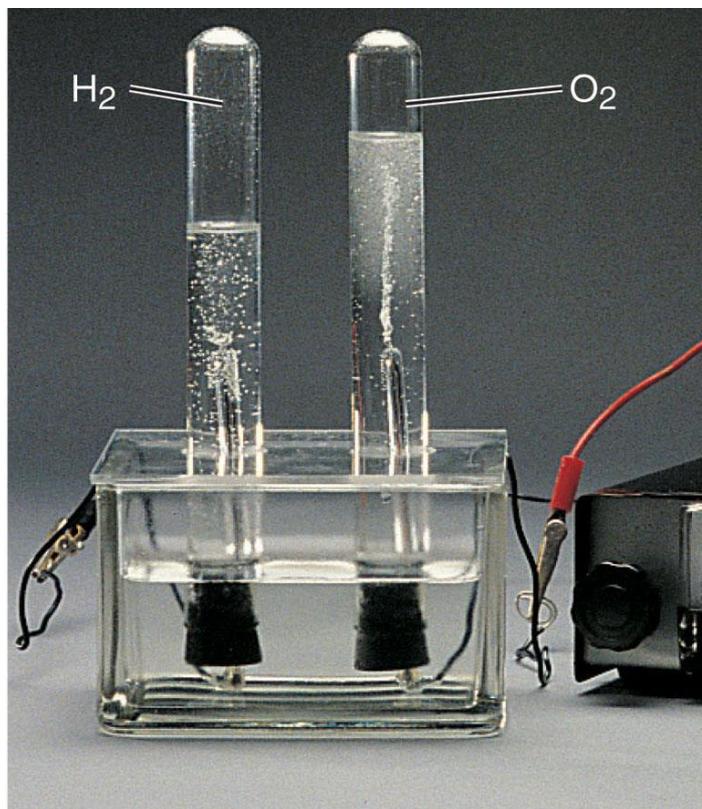
Reazione completa di cella  
 $\text{Cu}(s) + \text{Sn}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$

**B** Cella elettrolitica

## Confronto tra celle voltaiche ed elettrolitiche

Tipo di cella	$\Delta G$	$\Delta E$	Elettrodo		
			Nome	Processo	Segno
Voltaica	$<0$	$>0$	Anodo	Ossidazione	-
Voltaica	$<0$	$>0$	Catodo	Riduzione	+
Elettrolitica	$>0$	$<0$	Anodo	Ossidazione	+
Elettrolitica	$>0$	$<0$	Catodo	Riduzione	-

# Elettrolisi dell'acqua



Reazione completa di cella  
 $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$

Semireazione di ossidazione



Semirazione di riduzione



## *Elettrolisi di sali fusi*

- Durante l'elettrolisi di un sale fuso puro si ha la *riduzione del catione* e l'*ossidazione dell'anione*
- Esempio: elettrolisi di NaCl fuso

Semireazione di ossidazione



Semirazione di riduzione



Reazione completa di cella



- Durante l'elettrolisi di una miscela di sali fusi:
- la specie che si ossida più facilmente (agente riducente più forte) reagisce all'anodo.
- la specie che si riduce più facilmente (agente ossidante più forte) reagisce al catodo

## *Elettrolisi di soluzioni ioniche acquose*

- Riduzione dell'agente ossidante più forte, con il potenziale elettrodico meno negativo (più positivo).
- Ossidazione dell'agente riducente più forte, con il potenziale elettrodico meno positivo (più negativo).
  
- La *sovratensione* è il potenziale aggiuntivo (rispetto al valore teorico di  $\Delta E^\circ$  ) necessario affinché si producano specie gassose agli elettrodi metallici

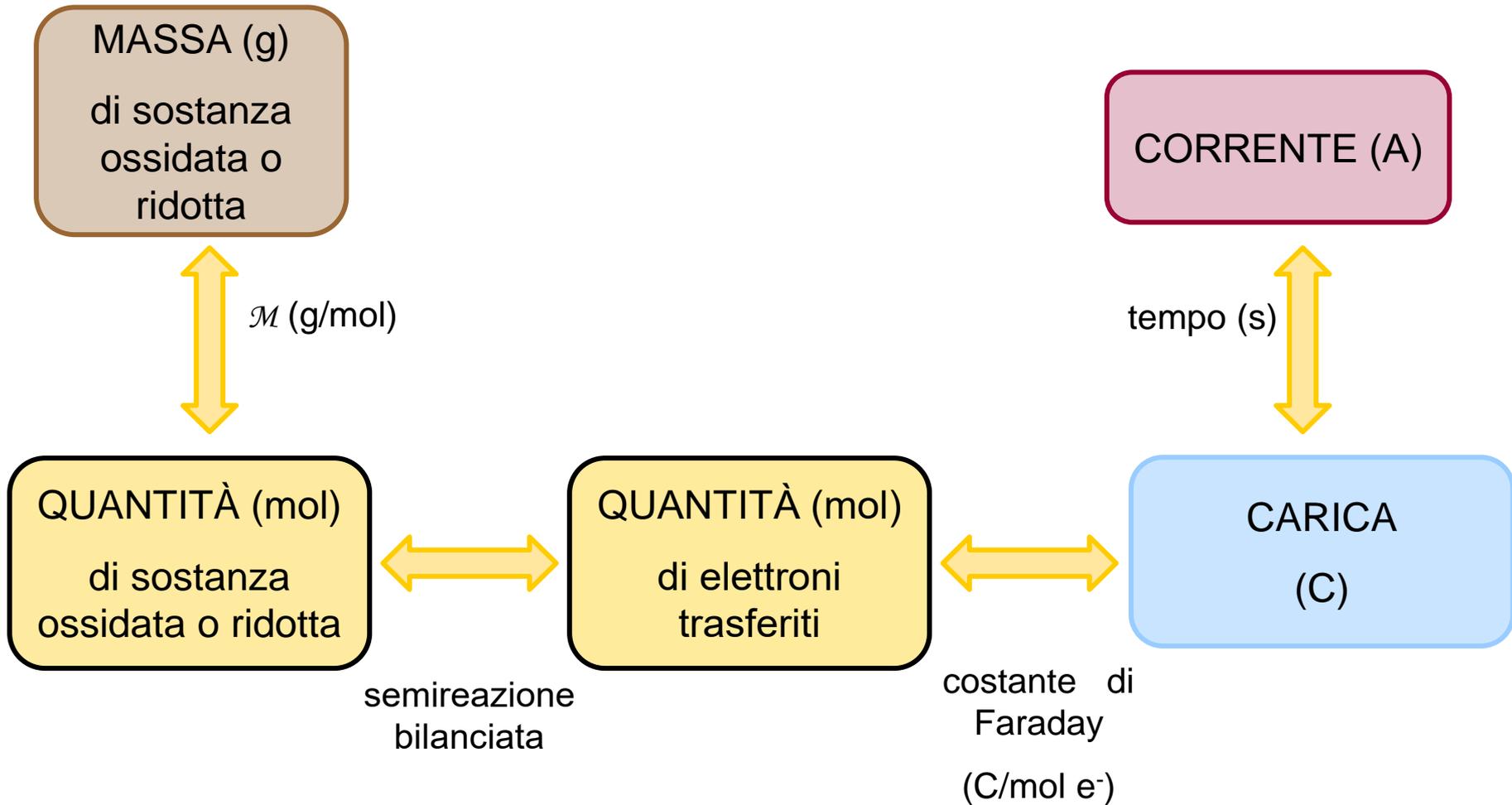
Esempio: la sovratensione per la formazione di  $\text{H}_2(g)$  o di  $\text{O}_2(g)$  per elettrolisi dell'acqua è 0,4 – 0,6 V.

## *Legge di Faraday dell'elettrolisi*

- *Legge di Faraday dell'elettrolisi*: la quantità di sostanza prodotta a ogni elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica passata attraverso la cella.
- La *corrente* che attraversa la cella è la quantità di carica per il tempo. Si misura in *ampere*.

$$\text{Corrente} \times \text{tempo} = \text{carica}$$

# Stechiometria dell'elettrolisi



## *Processi elettrochimici nelle batterie*

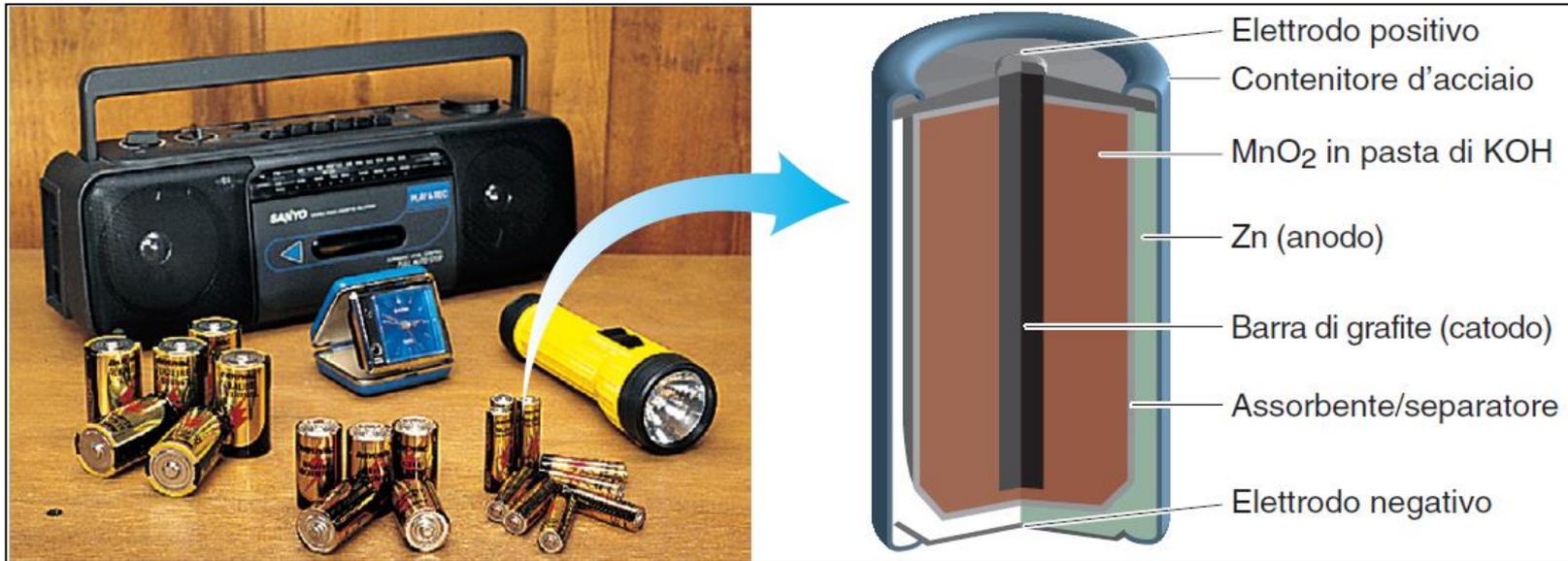
## *Le batterie*

- Una **batteria** è un insieme di celle galvaniche in serie in modo che le loro differenze di potenziale si possano sommare.
- Una **batteria primaria** non può essere ricaricata ed è scarica quando i componenti hanno raggiunto le concentrazioni di equilibrio.
- Una **batteria secondaria** è ricaricabile. Può essere ricaricata *fornendo energia elettrica per invertire la reazione di cella* e riformare i reagenti.

## *Differenza di potenziale di alcune celle voltaiche*

<b>Celle voltaiche</b>	<b>d.d.p. (V)</b>
Comune batteria alcalina	1,5
Batteria piombo-acida dell'automobile (6 celle = 12 V)	2,0
Batteria di una calcolatrice (mercurio)	1,3
Batteria litio-ione di un computer portatile	3,7
Anguilla elettrica (~ 5000 celle in un'anguilla di 2 m = 750 V)	0,15
Nervo di un calamaro gigante (attraverso la membrana cellulare)	0,070

# Batteria alcalina



*Anodo (ossidazione):*

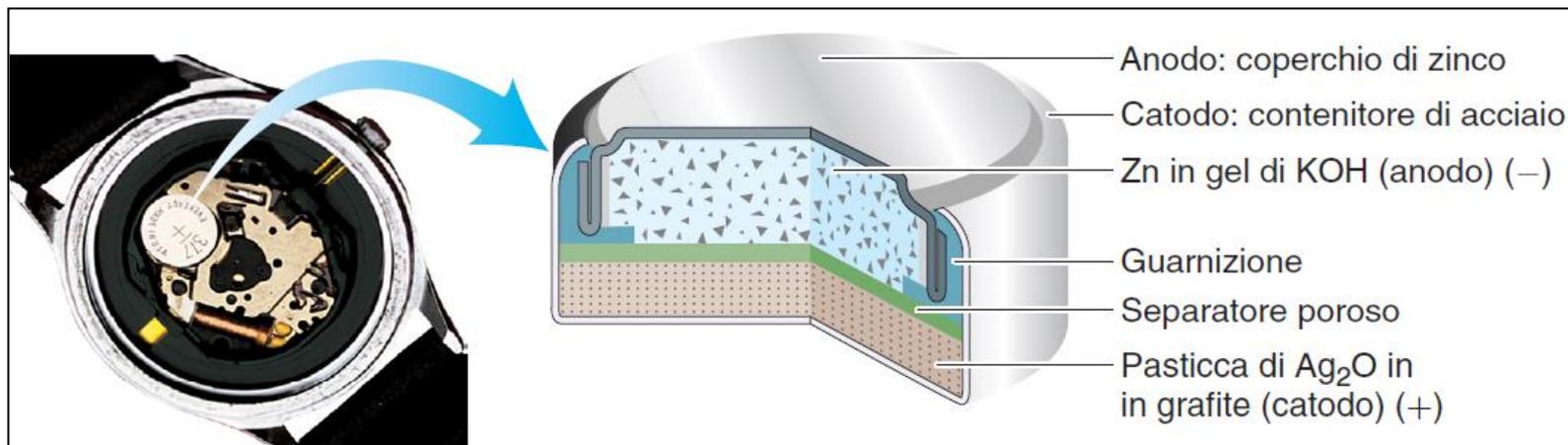


*Catodo (riduzione):*  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$

*Reazione di cella:*



## Batteria a bottone ad argento



*Anodo (ossidazione):*  $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}}$

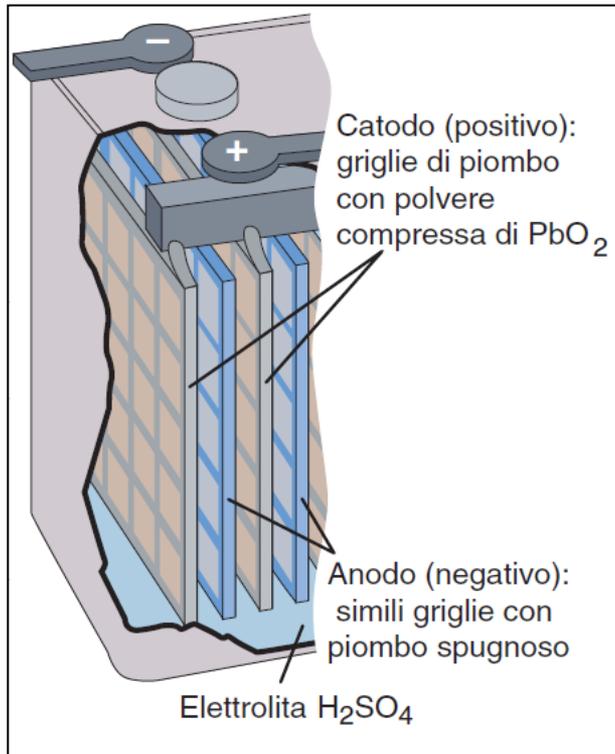
*Catodo (riduzione):*  $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$

*Reazione di cella:*  $\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{ZnO(s)} + 2\text{Ag(s)} \quad \Delta E = 1,6 \text{ V}$

- La batteria a mercurio usa HgO come agente ossidante invece di Ag<sub>2</sub>O e ha un potenziale di cella di 1,3 V.

# Batteria piombo-acida

- La batteria piombo-acida è una batteria secondaria ed è ricaricabile.
- Una batteria da automobile da 12 V ha sei celle collegate in serie, ognuna delle quali produce circa 2,1 V
- In scarica la cella produce energia elettrica e si comporta come una cella voltaica



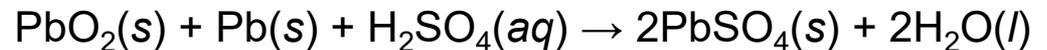
*Anodo (ossidazione):*



*Catodo (riduzione):*



*Reazione completa di cella (scarica) -  $E_{\text{cell}} = 2,1 \text{ V}$*

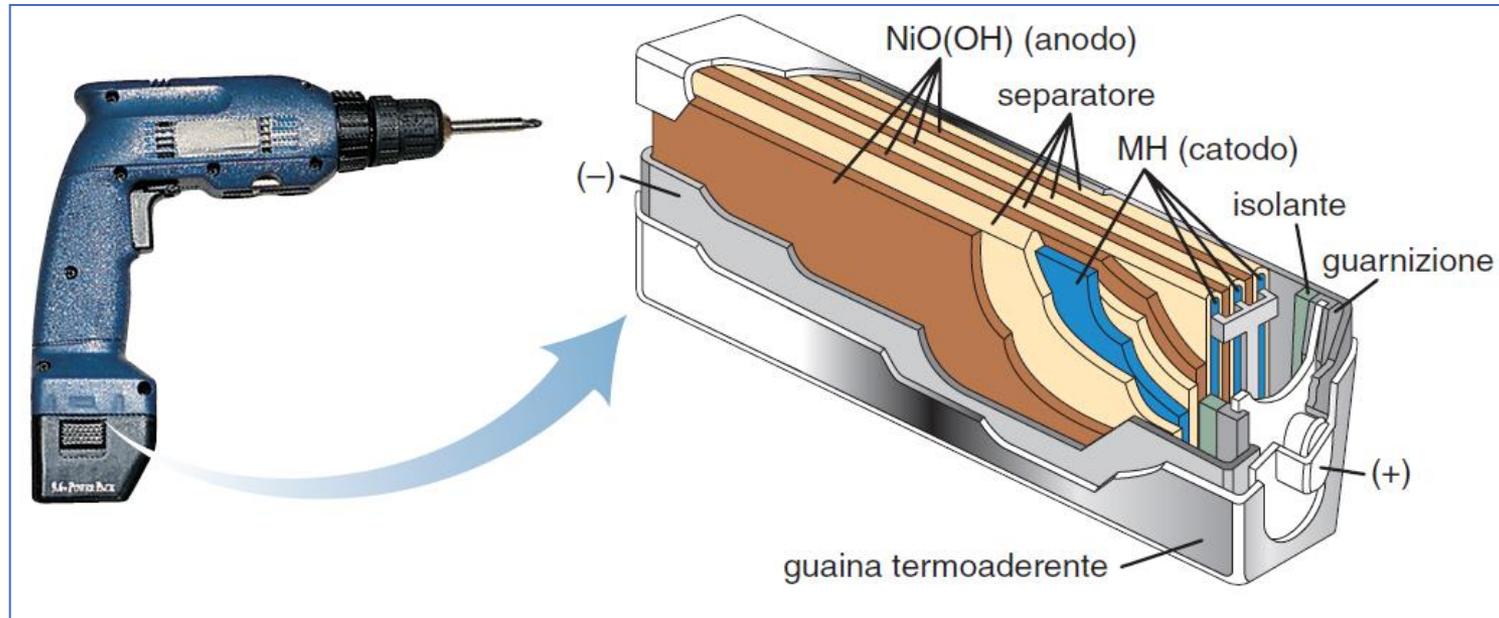


*Reazione completa di cella (carica):*





# Batteria nickel-metallo idruro



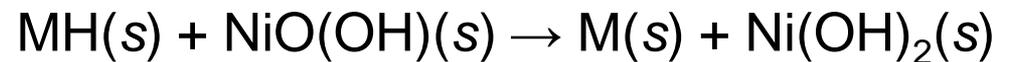
*Anodo (ossidazione):*



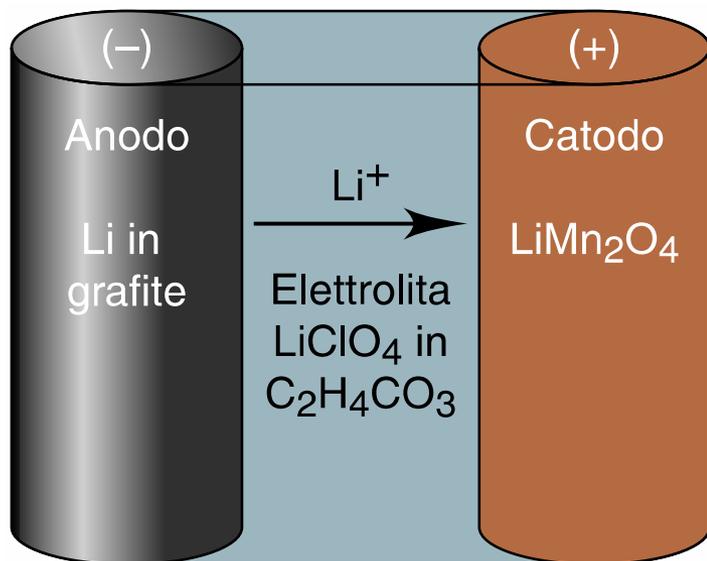
*Catodo (riduzione):*



*Reazione completa di cella -  $E_{\text{cell}} = 1,4 \text{ V}$ :*



## Batteria Litio-ione



- La batteria litio-ione viene utilizzata in computer portatili, telefoni cellulari, videocamere.

*Andodo (ossidazione):*



*Catodo (riduzione):*

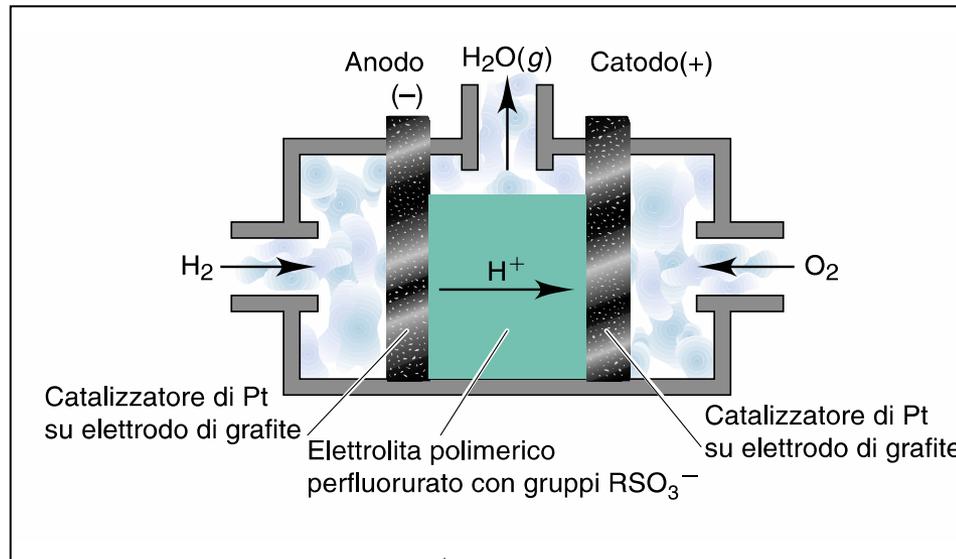


*Reazione completa di cella:*



# Celle a combustibile

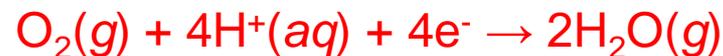
- In una **cella a combustibile**, o *batteria a flusso*, i reagenti (solitamente un combustibile e ossigeno) entrano nella cella e i prodotti ne escono, generando elettricità attraverso l'ossidazione controllata del combustibile.
- Le reazioni che avvengono nelle celle a combustibile hanno velocità molto inferiori a quelle che avvengono nelle altre batterie e pertanto è necessario un *catalizzatore elettrodico* per diminuire l'energia di attivazione



*Anodo (ossidazione):*



*Catodo (riduzione):*



*Reazione completa di cella:*

