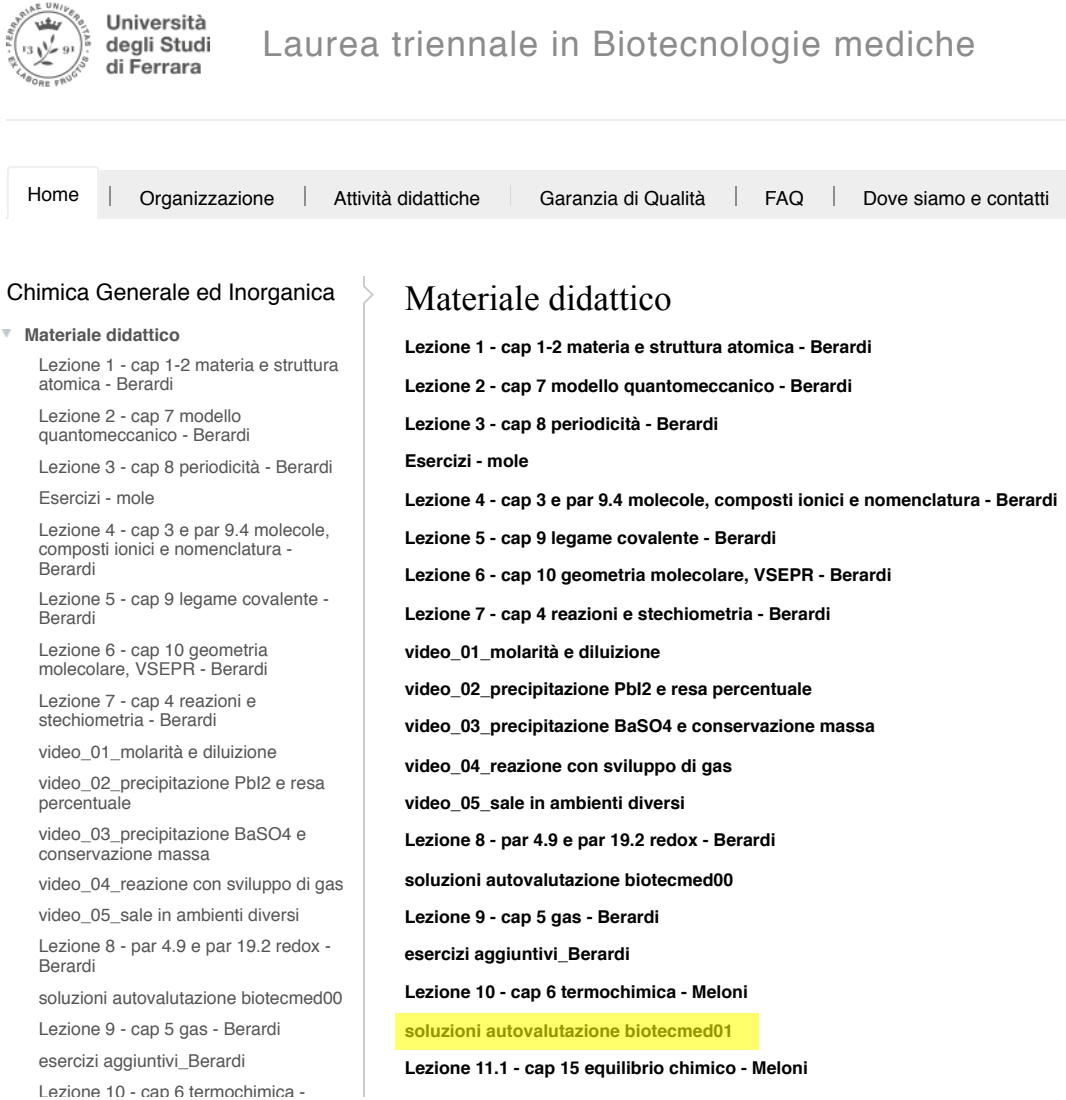
Elettrochimica

Simone Meloni

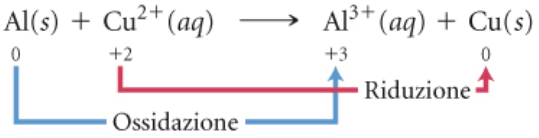
Test di autovalutazione

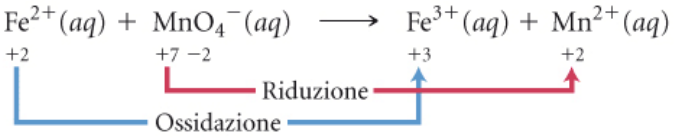
- Verificare la soluzione del secondo test di autovalutazione sul mini-sito del corso



Richiamo: bilanciamento reazioni RedOx

1. *Assegnare gli stati di ossidazione* a tutti gli atomi e identificare le sostanze ossidate e ridotte.





2. *Separare la reazione nelle due semireazioni*: una di ossidazione e l'altra di riduzione.

Ossidazione: $Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq)$	***Ossidazione:*** $Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq)$
Riduzione: $Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)$	***Riduzione:*** $MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$

3. *Bilanciare ciascuna semireazione rispetto alla massa* nel seguente ordine:

- bilanciare tutti gli elementi diversi da H e O;
- bilanciare O aggiungendo H_2O;
- bilanciare H aggiungendo ioni H^+.

Tutti gli elementi sono bilanciati, procedere quindi al passaggio successivo.

Tutti gli elementi diversi da H e O sono bilanciati, procedere a bilanciare H e O.

$$Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq)$$

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

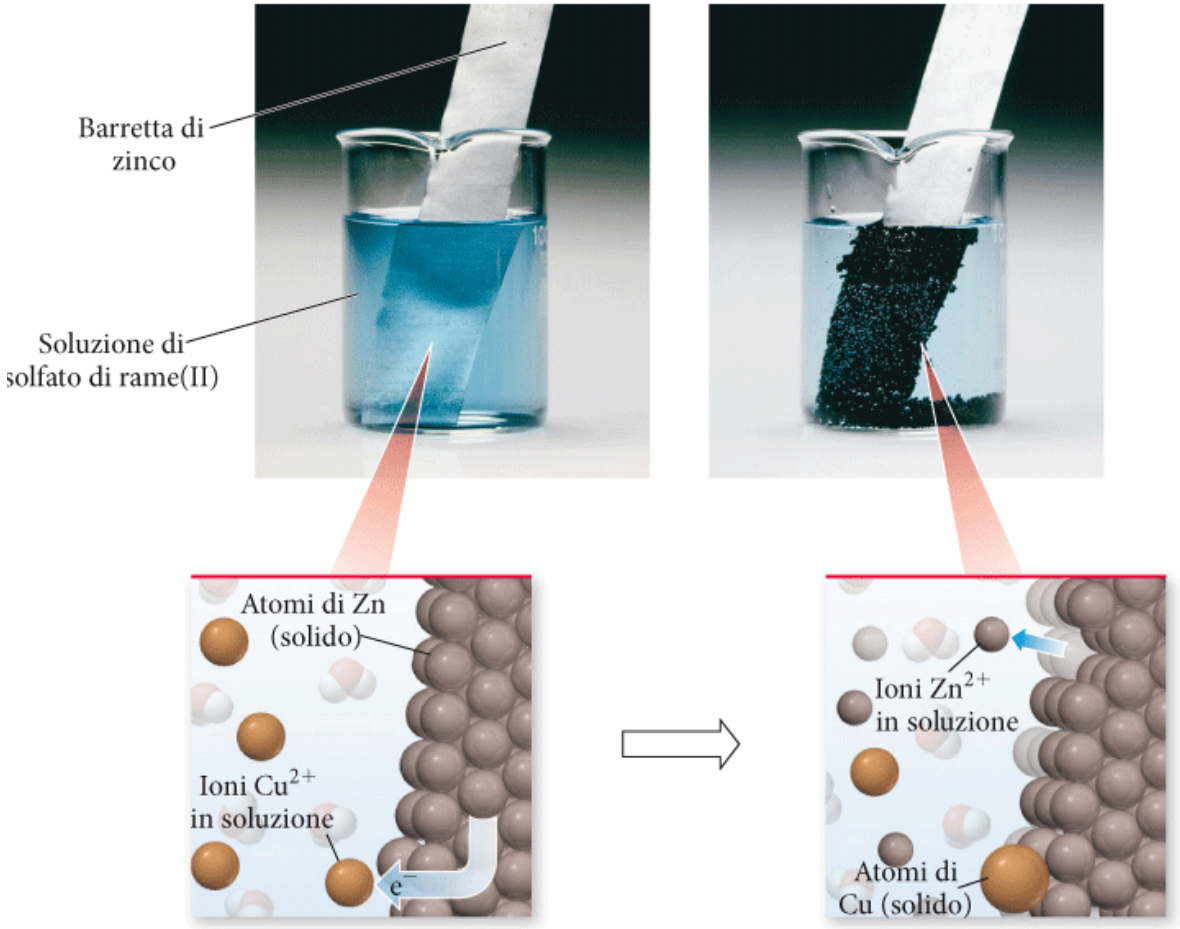
$$8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

Richiamo: bilanciamento reazioni RedOx

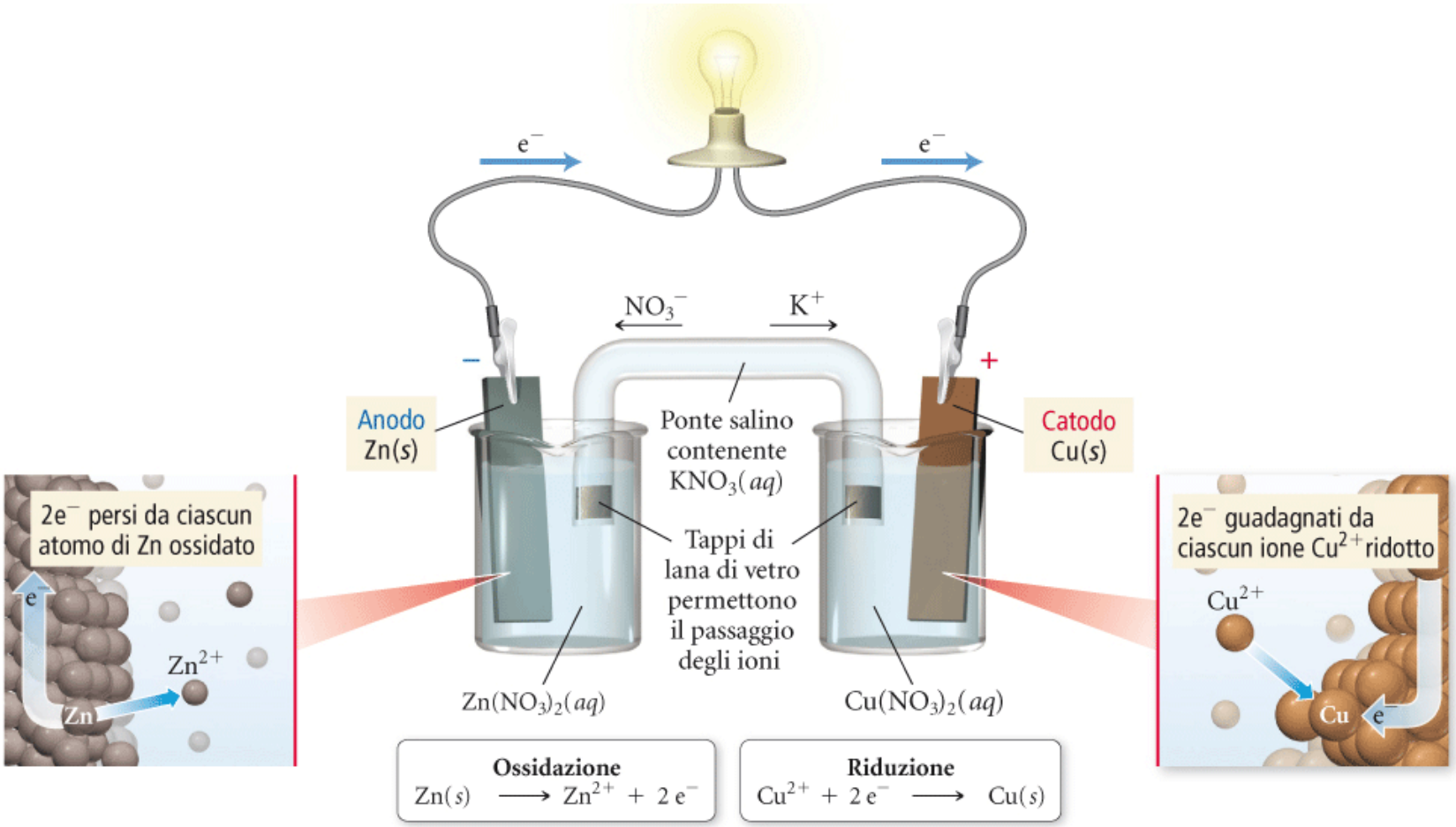
4. *Bilanciare ciascuna semireazione rispetto alla carica* aggiungendo elettroni (eguagliare la somma delle cariche su entrambi i lati aggiungendo gli elettroni necessari).	$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$ $2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)$	$Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 1\,e^-$ $5\,e^- + 8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
5. *Rendere uguale il numero di elettroni in entrambe le semireazioni* moltiplicando una o entrambe le semireazioni per un numero piccolo intero.	$2[Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^-]$ $2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 6\,e^-$ $3[2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)]$ $6\,e^- + 3\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 3\,Cu(s)$	$5[Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 1\,e^-]$ $5\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + 5\,e^-$ $5\,e^- + 8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
6. *Sommare le due semireazioni,* eliminando gli elettroni e altre specie, se necessario.	$2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + \cancel{6\,e^-}$ $\cancel{6\,e^-} + 3\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 3\,Cu(s)$ $2\,Al(s) + 3\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Cu(s)$	$5\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + \cancel{5\,e^-}$ $\cancel{5\,e^-} + 8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$ $5\,Fe^{2+}(aq) + 8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$

Esempio di reazione RedOx

Riduzione $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$ + **Ossidazione** $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ = $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

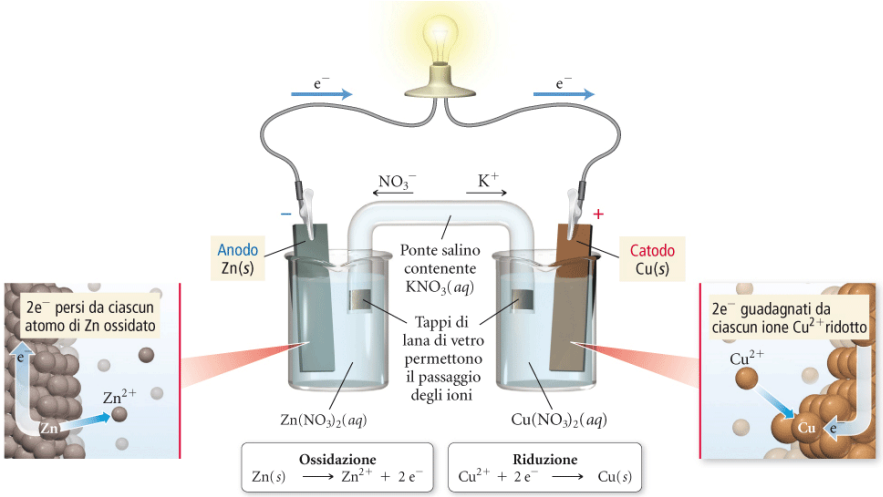


Cella voltaica: semi-reazioni RedOx spazialmente separate



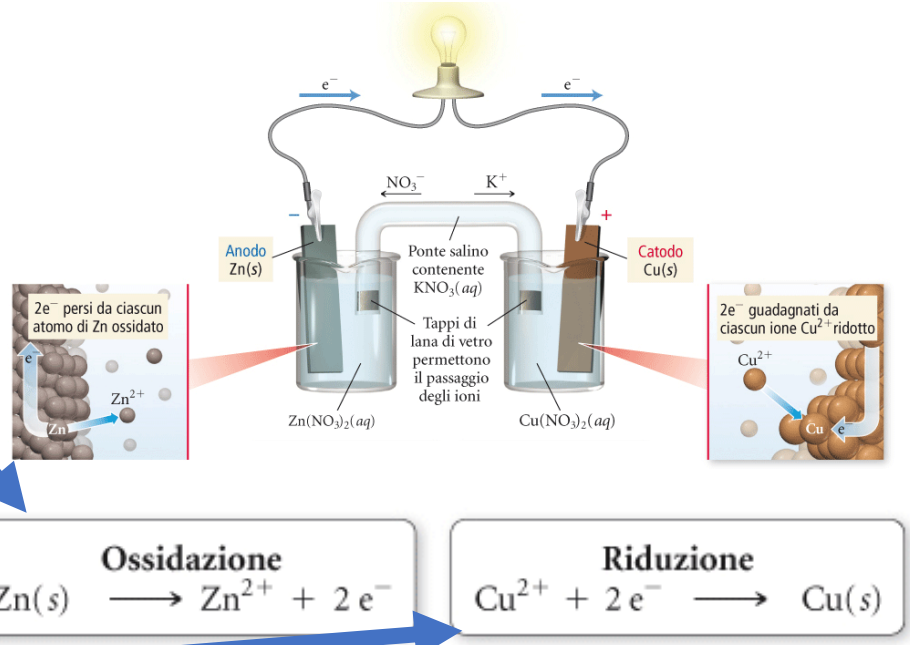
Cella voltaica: equilibrio chimico at work

- Prima di «unire» le due soluzioni
  1. Le due semi-reazioni raggiungono l'equilibrio
  2. Gli ioni Zn^{2+} e Cu^{2+} eventualmente prodotti vengono solubilizzati
  3. Gli elettroni *liberi* prodotti dalle semi-reazioni si accumulano sugli elettrodi
  4. La semi-reazione dello zinco è più spostata verso DX di quella del rame



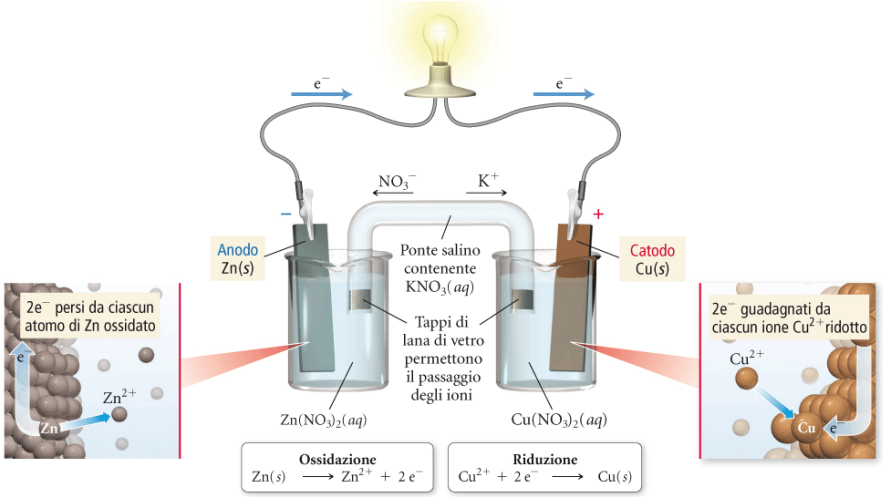
Cella voltaica: equilibrio chimico at work

- I due elettrodi vengono uniti da fili e da un utilizzatore…
  1. Gli elettroni dell'elettrodo di zinco, avendo una densità maggiore, sono a potenziale più alto di quelli sull'elettrodo di rame: questo risulta in un flusso elettronico
  2. Un prodotto viene sottratto alla semi-reazione dello zinco: per Le Châtelier la semi-reazione si sposta più a DX, consumando ulteriore Zn^0 dell'elettrodo
  3. Un prodotto viene aggiunto alla semi-reazione del rame: per Le Châtelier la semi-reazione si sposta più a SX, riducendo Cu^{2+} della soluzione con l'eccesso di elettroni proveniente dall'elettrodo di Zn.



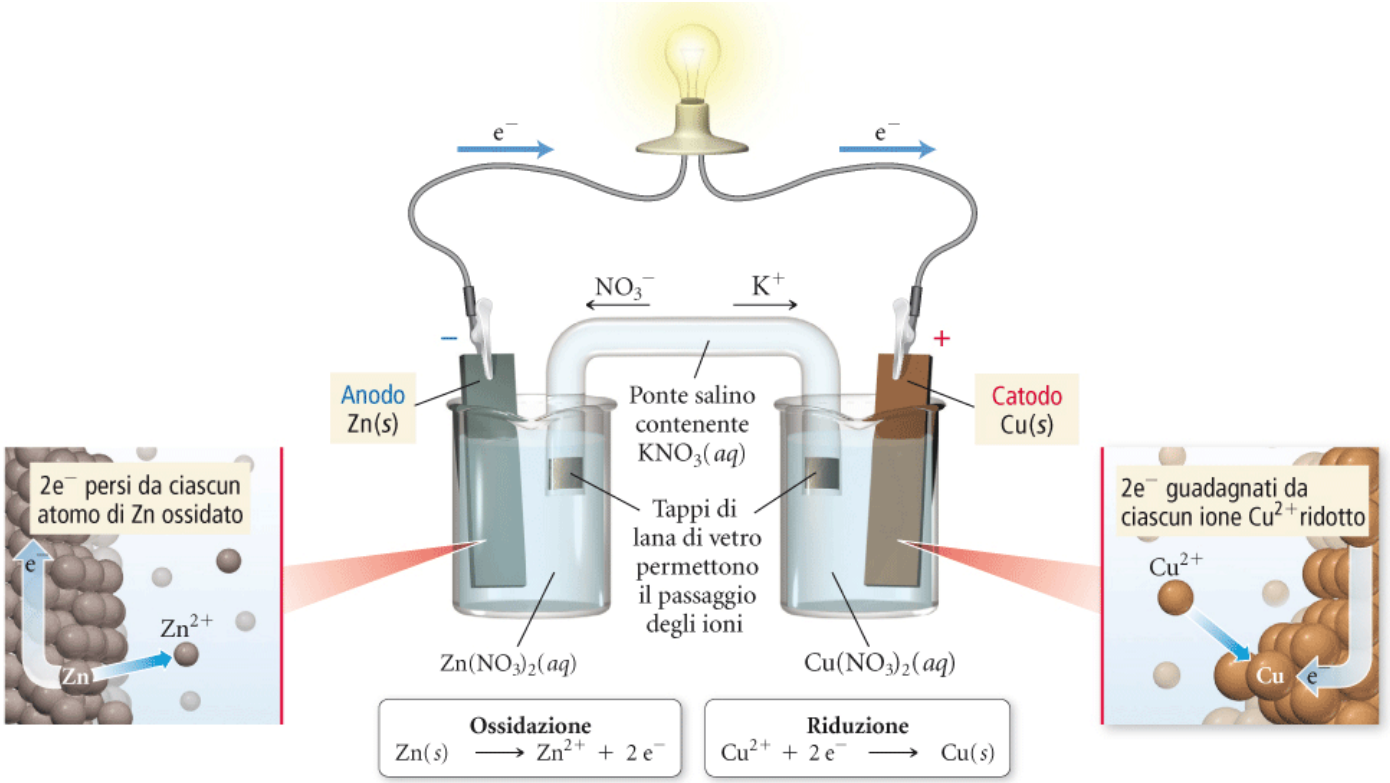
Cella voltaica: equilibrio chimico at work

- …e le due soluzioni da un ***ponte salino***
  1. L'eccesso di Zn^{2+} da un lato e il deficit di Cu^{2+} dall'altro rendono le due soluzioni cariche
     - Potenziale attrattivo per gli elettroni dell'elettrodo Zn e repulsivo per quello Cu
  2. L'elettroneutralità viene garantita dagli ioni del ponte salino, che vengono solubilizzati nella cella dello zinco e del rame
     - Solubilità degli ioni del ponte > degli elettroni



Cella voltaica: questioni nominalistiche

- In qualsiasi cella elettrochimica l'**ossidazione** avviene all'**anodo** e la **riduzione** al **catodo**
  - l'ossidazione dello Zn a Zn^{2+} fa accumulare elettroni sull'elettrodo ⇢ **anodo negativo** e la riduzione dello Cu^{2+} a Cu fa consumare elettroni all'altro elettrodo ⇢ **catodo positivo**

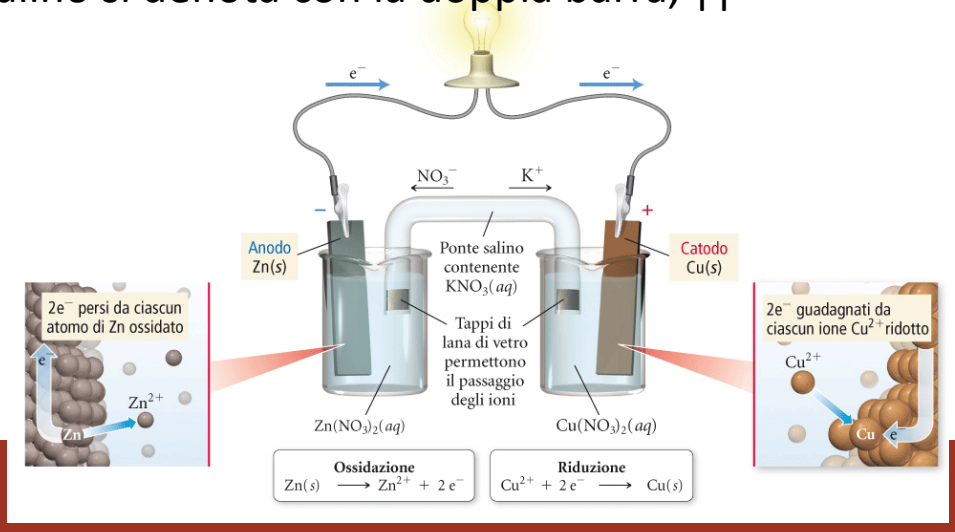


Cella voltaica: questioni nominalistiche

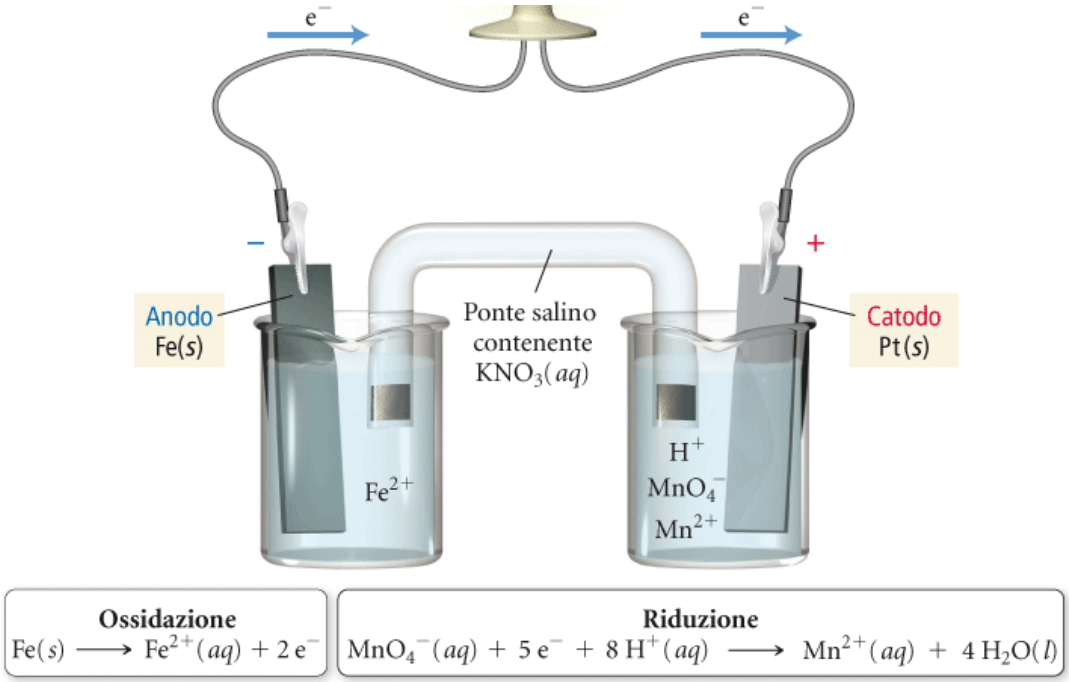
- La pila si rappresenta simbolicamente considerando sia la reazione RedOx sottesa che gli elementi costruttivi che la caratterizzano: **diagramma di cella**

$$Zn|\ Zn^{2+}\ ||\ Cu^{2+}|Cu$$

  - SX semi-reazione di ossidazione, DX quella di riduzione
  - Per ogni cella, si indica con una barretta verticale la separazione tra sue fasi fisiche, Zn solido|Zn^{2+} in soluzione
  - Il ponte salino si denota con la doppia barra, ||



Cella voltaica: questioni nominalistiche



$Fe|\ Fe^{2+}\ ||\ MnO_4^-, H^+, Mn^{2+}|Pt$

- Una virgola separa le specie che si trovano nella stessa fase
- '|Pt' elettrodo inerte in platino…che trasporta il *reagente* 'e' per svolgere la reazione

La termodinamica della cella voltaica: il potenziale di cella

- Differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi

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

Pari all'energia libera ΔG, max quantità di lavoro chimico che la cella può compiere, diviso la quantità di carica per unità di reazione, *nF*

- Definizione consistente con quella del potenziale elettrostatico:

potenziale elettrostatico = energia / carica di prova

- *F* = costante di Faraday, quantità di carica in coulomb per mole di elettroni
- *n* quantità di elettroni scambiati nella reazione
- *Se* ΔG è espresso in joule, *nF* è in coulomb, ΔE è in volt

- Per convenzione – vedere lez. Termochimica – il lavoro è negativo quando esercitato dal sistema sull'ambiente. Quindi, $\Delta G < 0$ è il processo che spontaneamente si compie associato al lavoro chimico fatto dal sistema sull'ambiente
  - **$\Delta G < 0$ reazione spontanea**

Cella voltaica: potenziale di cella

- ΔG, la massima quantità di lavoro chimico che si possa svolgere in una reazione, dipende dalla concentrazione di reagenti e prodotti, $[Zn^{2+}]$ e $[Cu^{2+}]$ nel nostro esempio
  - Perché soli $[Zn^{2+}]$ e $[Cu^{2+}]$?

- Possiamo allora definire il massimo lavoro che possa compiere un sistema in condizioni di riferimento, e.g. 1M se è in soluzione o 1atm se è gassoso ⇢ ΔG^0

- Possiamo così introdurre il la differenza di potenziale standard*:* $\Delta E^0 = -\Delta G^0/nF$

Potenziale standard di elettrodo

- Data una reazione e l'associata variazione di energia libera si può stabilire se questa avvenga.

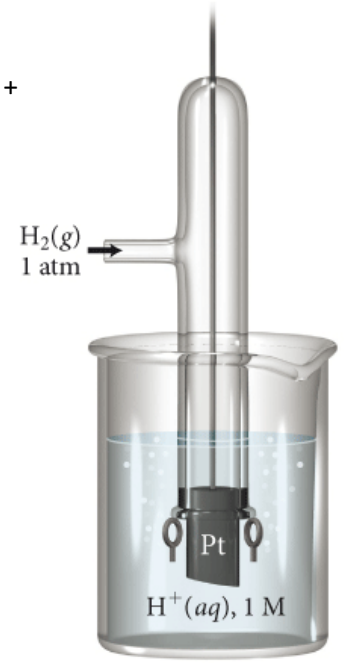
- E' possibile fare una tale previsione per una RedOx che consiste di due semi-reazioni qualsivoglia senza aver esplicitamente misurato il corrispondente ΔG o ΔE?

- La doppia cella in cui la coppia A/A^+ riduce H^+ a H_2 e B^+/B ossida H_2 a H^+ produce come effetto globale lo stesso della reazione $A^+ + B \rightarrow A + B^+$

$$A|A^+||B^+|B \dashrightarrow A|A^+||H^+|H_2|Pt|H_2|H^+||\ B^+|B$$

Il ΔG dell'intero processo e' la somma del ΔG di $A + H^+ \rightarrow A^+ + ½\ H_2$ e $B^+ + ½\ H_2 \rightarrow B + H^+$ (l'energia libera e' una funzione di stato)

- Possiamo allora
  1. definire come riferimento la semi-reazione di riduzione (ossidazione) $½\ H^+ + e \rightarrow H_2$
  2. Misurare il potenziale di cella di una pila formata da un elettrodo ad idrogeno e un elettrodo complementare
  3. Definire come potenziale dell'elettrodo (complementare) il potenziale di questa cella
  4. Il potenziale della cella formata da due elettrodi sarà la somma algebrica dei potenziali dei due elettrodi calcolati rispetto all'idrogeno
  - Il potenziale standard di elettrodo è quello misurato in ***condizioni standard***, 1M per le specie in soluzione, 1atm per le specie gassose



Potenziale standard di elettrodo

Più e' alto il potenziale più *fortemente* avverrà la reazione di riduzione (rispetto all'ossidazione dell'idrogeno)

$\Delta G^0 = -nF\,\Delta E^0 \dashrightarrow \Delta E^0 > 0 \dashrightarrow \Delta G < 0$ (spontaneo)

$$F_2 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + HF$$

$\Delta E^0 = 2.87 - 1.78 = 1.09$ V

$\Delta G^0 = -1.09 \times 2 \times F < 0$

Semireazione di riduzione		$E°$ (V)
$F_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.78
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	1.69
$MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	1.68
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	1.51
$Au^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Au(s)$	1.50
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	1.46
$Cl_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 2\,H_2O(l)$	1.23
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	1.21
$IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2}I_2(aq) + 3\,H_2O(l)$	1.20
$Br_2(l) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	1.09
$VO_2^+(aq) + 2\,H^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	0.96
$ClO_2(g) + e^-$	$\longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0.95
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$MnO_4^-(aq) + e^-$	$\longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56
$I_2(s) + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,I^-(aq)$	0.54
$Cu^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.52
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$	$\longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cu^+(aq)$	0.16
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.036
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.23
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.45
$Cr^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0.50
$Cr^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Cr(s)$	−0.73
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2\,H_2O(l) + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Ca(s)$	−2.76
$Ba^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$K^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow K(s)$	−2.92
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.04

Agenti ossidanti più forti

Agenti ossidanti più deboli

Agenti riducenti più deboli

Agenti riducenti più forti

Potenziale standard di elettrodo

Più e' alto il potenziale più *fortemente* *a*vverrà la reazione di riduzione (rispetto all'ossidazione dell'idrogeno)

$\Delta G^0 = -nF\,\Delta E^0 \dashrightarrow \Delta E^0 > 0 \dashrightarrow \Delta G^0 < 0$ (spontaneo)

$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8\,H_2O$

$\Delta E^0 = 2x1.51 - 5x1.36 = -3.78\ V \dashrightarrow$

$\Delta G^0 = 3.78x10xF > 0$

Agenti ossidanti più forti

Agenti ossidanti più deboli

Agenti riducenti più deboli

Agenti riducenti più forti

Semireazione di riduzione			$E°$(V)
$F_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,H_2O(l)$	1.78
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	1.69
$MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	1.68
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow$	$Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	1.51
$Au^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$Au(s)$	1.50
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	1.46
$Cl_2(g) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,H_2O(l)$	1.23
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	1.21
$IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,e^-$	$\longrightarrow$	$\frac{1}{2}I_2(aq) + 3\,H_2O(l)$	1.20
$Br_2(l) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,Br^-(aq)$	1.09
$VO_2^+(aq) + 2\,H^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$NO(g) + 2\,H_2O(l)$	0.96
$ClO_2(g) + e^-$	$\longrightarrow$	$ClO_2^-(aq)$	0.95
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$H_2O_2(aq)$	0.70
$MnO_4^-(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$MnO_4^{2-}(aq)$	0.56
$I_2(s) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$2\,I^-(aq)$	0.54
$Cu^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(s)$	0.52
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$	$\longrightarrow$	$4\,OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Cu(s)$	0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Cu^+(aq)$	0.16
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2\,H^+(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$H_2(g)$	0
$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$Fe(s)$	−0.036
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Ni(s)$	−0.23
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Fe(s)$	−0.45
$Cr^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Cr^{2+}(aq)$	−0.50
$Cr^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$Cr(s)$	−0.73
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Zn(s)$	−0.76
$2\,H_2O(l) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$	$\longrightarrow$	$Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Ca(s)$	−2.76
$Ba^{2+}(aq) + 2\,e^-$	$\longrightarrow$	$Ba(s)$	−2.90
$K^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$K(s)$	−2.92
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow$	$Li(s)$	−3.04

Potenziale elettrochimico at work

Potenziale elettrochimico at work

Semireazione di riduzione		$E°$ (V)
$F_2(g) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ H_2O(l)$	1.78
$PbO_2(s) + 4\ H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow PbSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$	1.69
$MnO_4^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow MnO_2(s) + 2\ H_2O(l)$	1.68
$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$	1.51
$Au^{3+}(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Au(s)$	1.50
$PbO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	1.46
$Cl_2(g) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 2\ H_2O(l)$	1.23
$MnO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	1.21
$IO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2} I_2(aq) + 3\ H_2O(l)$	1.20
$Br_2(l) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Br^-(aq)$	1.09
$VO_2^+(aq) + 2\ H^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00
$NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow NO(g) + 2\ H_2O(l)$	0.96
$ClO_2(g) + e^-$	$\longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0.95
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$MnO_4^-(aq) + e^-$	$\longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56
$I_2(s) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ I^-(aq)$	0.54
$Cu^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.52
$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 4\ OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cu^+(aq)$	0.16
$Sn^{4+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Fe^{3+}(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.036
$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.23
$Cd^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.45
$Cr^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0.50
$Cr^{3+}(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Cr(s)$	−0.73
$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2\ H_2O(l) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$	−0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Ca(s)$	−2.76
$Ba^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$K^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow K(s)$	−2.92
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.04

Agenti ossidanti più forti

Agenti ossidanti più deboli

Agenti riducenti più deboli

Agenti riducenti più forti

Effetto della concentrazione

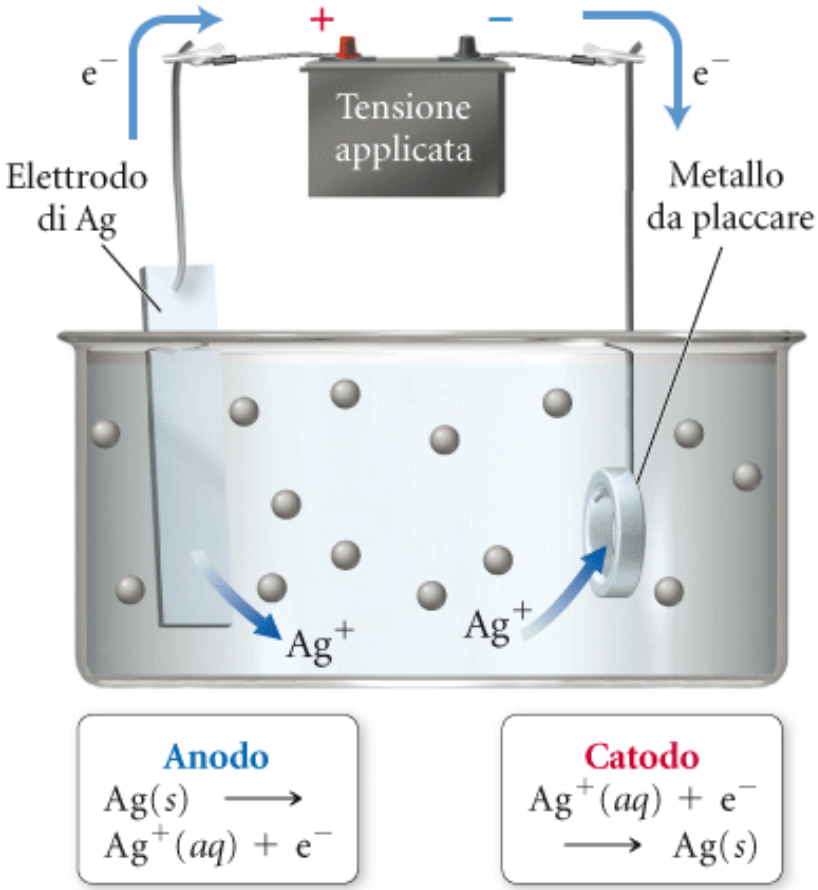
- I potenziali standard permettono di determinare
  - La spontaneità della reazione – i.e. realizzabilità della pila – in condizioni di concentrazioni standard
  - Il potenziale di cella in condizioni standard
- Cosa accade quando la concentrazione sia diversa da quella standard (1M o 1atm)?

Equazione di Nernst

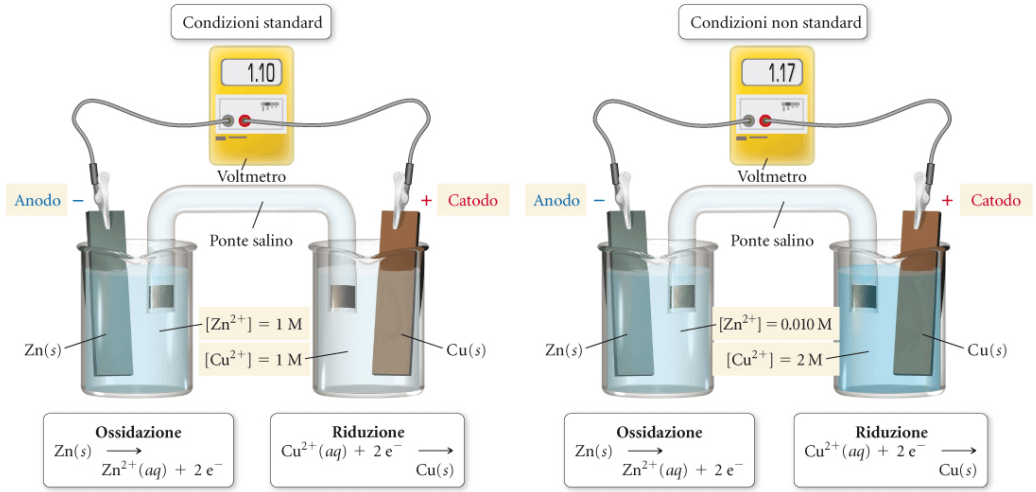
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log Q_{semi}; \quad Q_{semi} = \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$$

$$A_{ox} + ne \rightarrow A_{red}$$

Placcatura


+
−
e⁻
e⁻
Tensione applicata
Elettrodo di Ag
Metallo da placcare
Ag⁺
Ag⁺
Anodo
Ag(s) ⟶ Ag⁺(aq) + e⁻
Catodo
Ag⁺(aq) + e⁻ ⟶ Ag(s)

Effetto della concentrazione



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log Q_{semi};$$

$$\Delta E^0 = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 1.10$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{2} = 0.34 + 0.01 = 0.35$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.01} = -0.76 - 0.06 = -0.82$$

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = 1.17$$

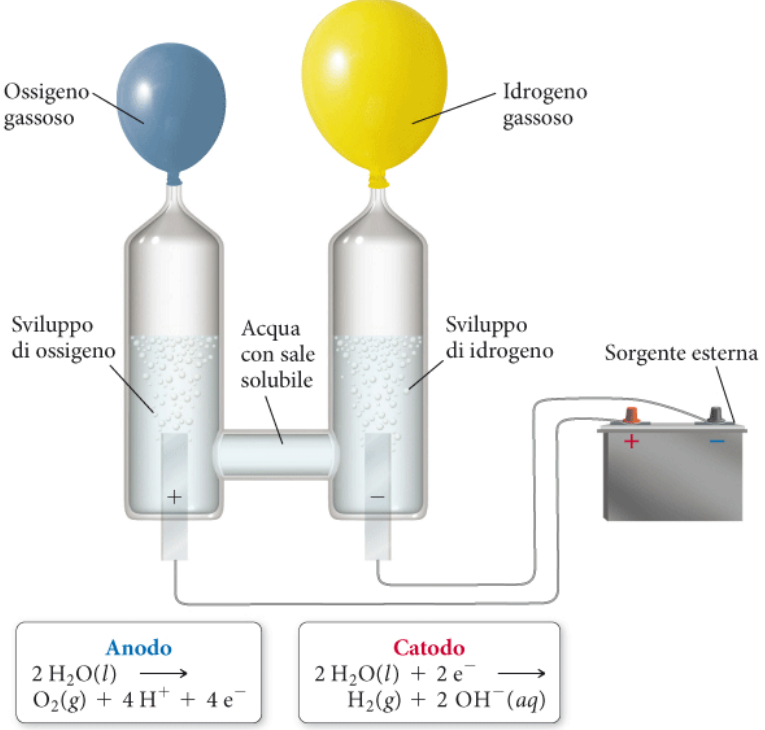
Elettrolisi

- Elettrolisi: si sfrutta il passaggio di corrente elettrica per provocare lo svolgimento di una reazione di ossidoriduzione nella direzione opposta a quella spontanea

  ½ O_2 + 2e + H_2O → $2OH^-$

  H_2 + $2OH^-$ → $2H_2O$ + 2e

  ½ O_2 + H_2 → H_2O



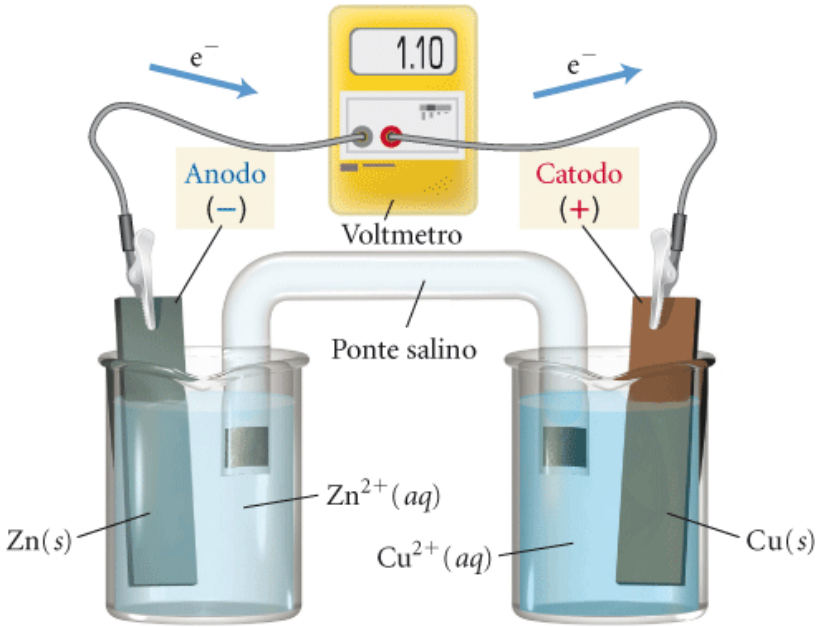
$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$	⟶ $4\ OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$	⟶ $Cu(s)$	0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^-$	⟶ $H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20
$Cu^{2+}(aq) + e^-$	⟶ $Cu^+(aq)$	0.16
$Sn^{4+}(aq) + 2\ e^-$	⟶ $Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2\ H^+(aq) + 2\ e^-$	⟶ $H_2(g)$	0

$\Delta E^0 = 0.4\ V \rightarrow \Delta G^0 = 2F\,\Delta E^0 < 0$ spontanea

$H_2O \rightarrow$ ½ O_2 + H_2

$\Delta E^0 = -0.4\ V \rightarrow \Delta G^0 > 0$ non spontanea

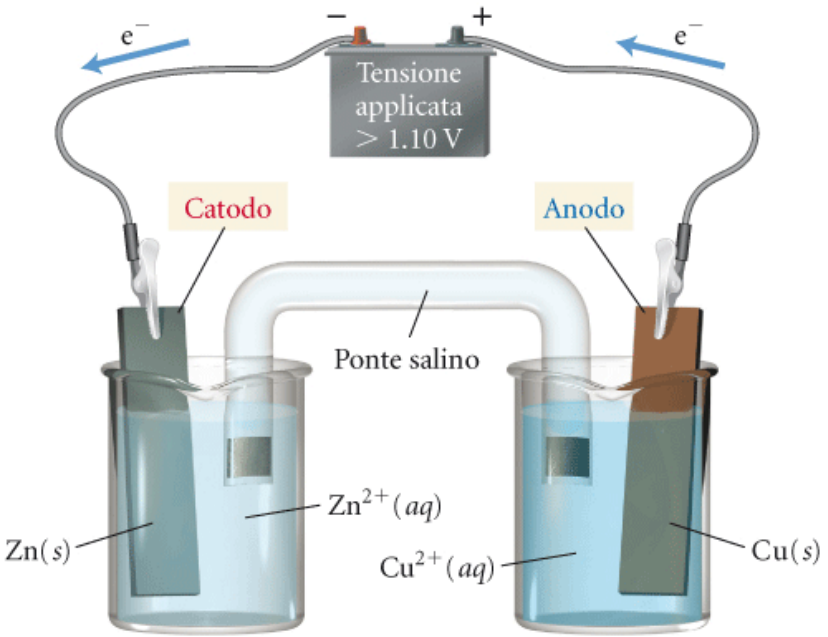
Cella voltaica



$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$

$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$

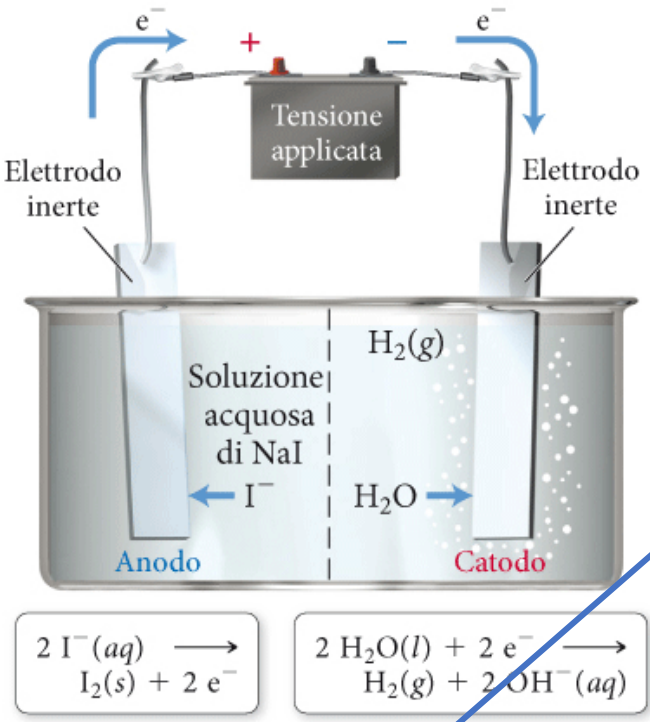
Cella elettrolitica



$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$

$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Elettrolisi in soluzione acquosa: difficoltà



$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 2\ H_2O(l)$	1.23
$MnO_2(s) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$	1.21
$IO_3^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2} I_2(aq) + 3\ H_2O(l)$	1.20
$Br_2(l) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Br^-(aq)$	1.09
$VO_2^+(aq) + 2\ H^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00
$NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^-$	$\longrightarrow NO(g) + 2\ H_2O(l)$	0.96
$ClO_2(g) + e^-$	$\longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0.95
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$MnO_4^-(aq) + e^-$	$\longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56
$I_2(s) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ I^-(aq)$	0.54
$Cu^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.52
$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 4\ OH^-(aq)$	0.40

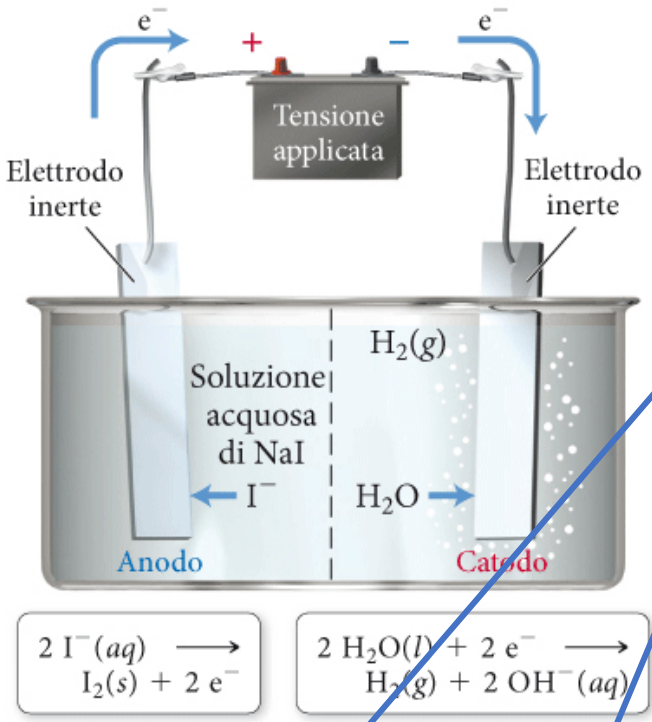
$$E_{H_2O/O_2} = 1.23 - \frac{0.0592}{4}\log[H^+]^4$$
$$= 1.23 - \frac{0.0592}{4}\log(10^{-7})^4$$
$$= 1.23 - 0.41 = 0.82V$$

2 NaI → 2 Na + I_2

$Na^+ + 1e \rightarrow Na$ $\qquad$ $2\ H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2\ OH^-$

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ $\qquad$ $2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4e + 4\ H^+$

Elettrolisi in soluzione acquosa: difficoltà



$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	⟶ Zn(s)	−0.76
$2\,H_2O(l) + 2\,e^-$	⟶ $H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.83
$Mn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	⟶ Mn(s)	−1.18
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^-$	⟶ Al(s)	−1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^-$	⟶ Mg(s)	−2.37
$Na^+(aq) + e^-$	⟶ Na(s)	−2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^-$	⟶ Ca(s)	−2.76

$$E_{H_2O/H_2} = -0.83 - \frac{0.0592}{2}\log[OH^-]^2$$
$$= -0.83 - \frac{0.0592}{2}\log(10^{-7})^2$$
$$= -0.83 + 0.42 = -0.41V$$

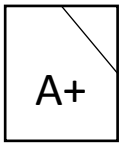
2 NaI → 2 Na + I_2

$Na^+ + 1e \rightarrow Na$ $\quad$ $2\,H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ $\quad$ $4\,OH^- \rightarrow O_2 + 4e + 2H_2O$

Prova di autovalutazione
NON simulazione d'esame

- 15 domande
- 90 minuti totali
- **Prova ANONIMA!!!**

- Scaricare app gratuita Exam Manager
- Registrarsi
- Scegliere icona «esame», la seconda da sinistra in basso 

- Inserire **codice: Biotecmed02**

NB: La app permette di accedere alla prova UNA SOLA VOLTA: **attenzione,** l'uscita dalla app prima del completamento dell'intera prova non ne permette la valutazione.

- **Disponibile dalle ore 13 del 16/10/2019 alle 12 del 21/10/2019**