

ZANICHELLI

Giuseppe Valitutti

Marco Falasca

Patrizia Amadio

Lineamenti di chimica

ZANICHELLI

Capitolo 17

Le ossido-riduzioni e l'elettrochimica

ZANICHELLI

Sommario

1. La chimica dell'elettricità
2. L'ossidazione e la riduzione
3. Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione
4. Le reazioni redox spontanee e non spontanee
5. Le pile
6. La scala dei potenziali standard di riduzione
7. L'elettrolisi e la cella elettrolitica

La chimica dell'elettricità

L'**elettrochimica** studia i processi che portano dalle reazioni chimiche alla corrente elettrica e viceversa.

Durante alcuni tipi di reazione avviene un **trasferimento di elettroni** da una specie chimica a un'altra e questo movimento di elettroni può essere sfruttato per produrre **corrente elettrica**.

La chimica dell'elettricità

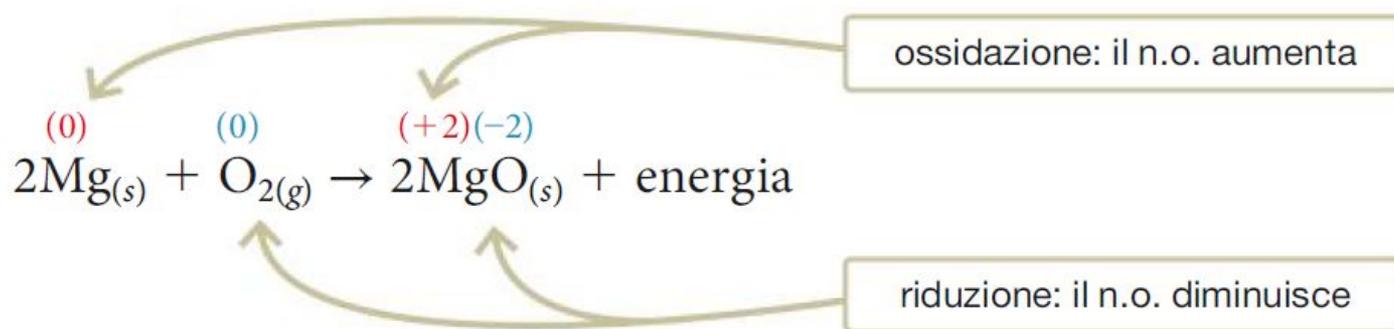


Lo sviluppo di questo settore della chimica ha portato a realizzare batterie a lunga durata con un rapporto sempre migliore tra energia disponibile e peso.

L'ossidazione e la riduzione

Tutte le reazioni in cui si verifica un passaggio di elettroni (e^-) da una specie chimica a un'altra sono chiamate reazioni di **ossido-riduzione** o reazioni **redox**.

Ciascuna redox è la combinazione di due semireazioni: l'**ossidazione** e la **riduzione**.



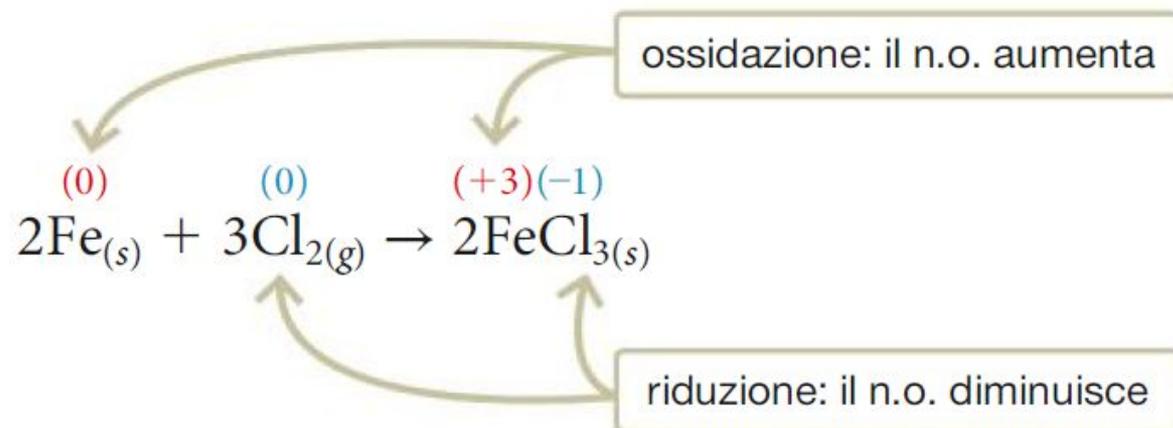
L'ossidazione e la riduzione

- **Ossidante:** sostanza che ossida altre specie mentre essa stessa si riduce (spesso O_2 e Cl_2).
- **Riducete:** sostanza che riduce altre specie mentre essa si ossida.

Reazione redox: $2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$		
Elemento	0 Mg	0 O ₂
Che cosa fa?	si ossida a Mg^{2+}	si riduce a O^{2-}
	riduce O_2	ossida Mg
Che cosa rappresenta?	l'agente riducente	l'agente ossidante
Come varia il suo n.o.?	aumenta	diminuisce

L'ossidazione e la riduzione

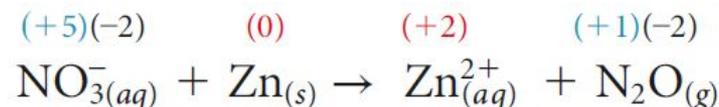
Le redox si verificano anche in assenza di ossigeno.



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

Per determinare i coefficienti nelle reazioni redox, si usa il *metodo ionico-elettronico*.

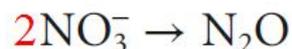
1. Calcoliamo i n.o. delle specie coinvolte per individuare la specie che si ossida e quella che si riduce.



2. Separiamo semireazione di riduzione e di ossidazione.

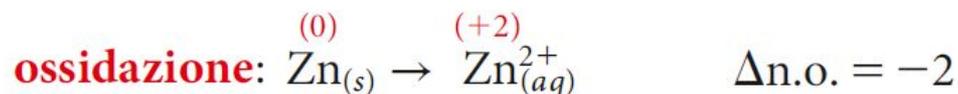
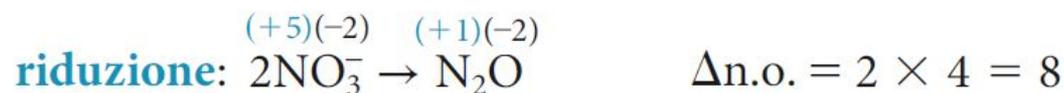


3. Bilanciamo gli atomi coinvolti nella redox.

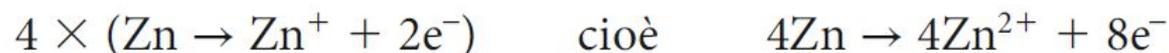


Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

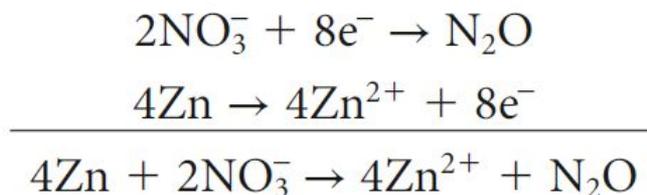
4. Determiniamo il numero di e^- acquistati o ceduti.



5. Bilanciamo il numero di e^- guadagnati e ceduti.



6. Sommiamo le semireazioni e semplifichiamo gli e^- .



Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

7a. In *ambiente acido*, bilanciamo le cariche a sinistra e a destra della reazione globale aggiungendo ioni H^+ dove la carica è più bassa.

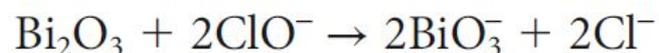


8. Bilanciamo gli atomi di idrogeno e di ossigeno con H_2O .

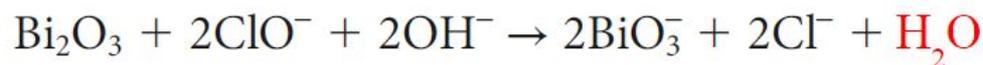


Come si bilanciano le reazioni di ossido-riduzione

7b. In *ambiente basico*, bilanciamo le cariche a sinistra e a destra della reazione globale aggiungendo ioni OH^- dove la carica è più alta.



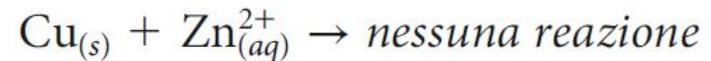
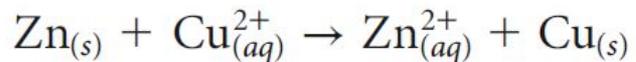
8. Bilanciamo gli atomi di idrogeno e di ossigeno con H_2O .



Le reazioni redox spontanee e non spontanee

Se immergiamo una lamina di zinco in una soluzione di CuSO_4 , la reazione **procede spontaneamente**, con la riduzione e precipitazione degli ioni Cu^{2+} e l'ossidazione dello zinco, che passa in soluzione come ione Zn^{2+} .

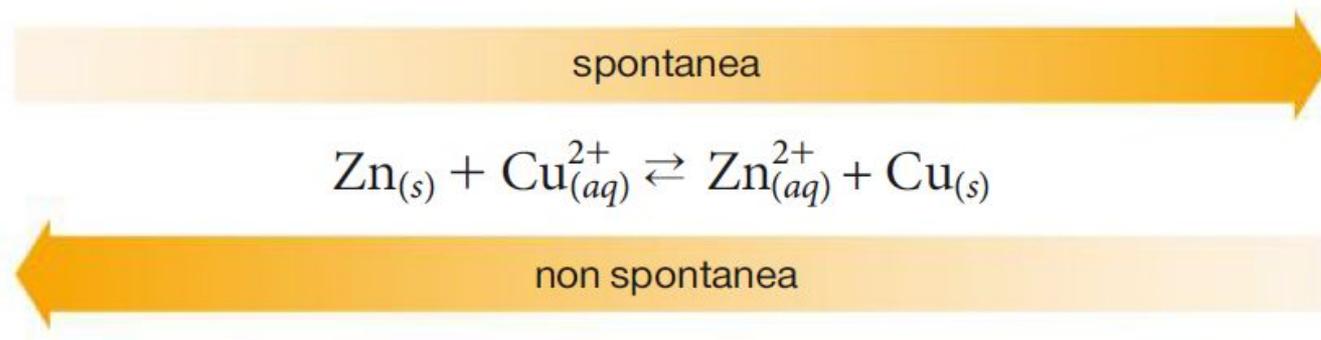
Se immergiamo una lamina di rame in una soluzione di ZnSO_4 , invece, non si osserva **nessuna trasformazione**.



Le reazioni redox spontanee e non spontanee

Mentre è spontanea la reazione tra zinco metallico e ioni rameici, non lo è quella tra rame metallico e ioni zinco: l'equilibrio della reazione è spostato verso destra.

Fornendo l'energia necessaria, possiamo però trasformare nuovamente Cu metallico e ioni Zn^{2+} nei reagenti iniziali.



Le pile

L'energia delle redox può essere trasformata in energia elettrica se separiamo il sito dell'ossidazione dal sito della riduzione in due **semicelle** e se gli elettroni, per trasferirsi dal riducente all'ossidante, sono costretti a muoversi attraverso un filo metallico esterno che collega i due siti di reazione.

Una **pila** (o **cella galvanica**) ospita una reazione redox spontanea e converte energia chimica in energia elettrica.

La prima pila fu realizzata da Alessandro Volta nel 1799.

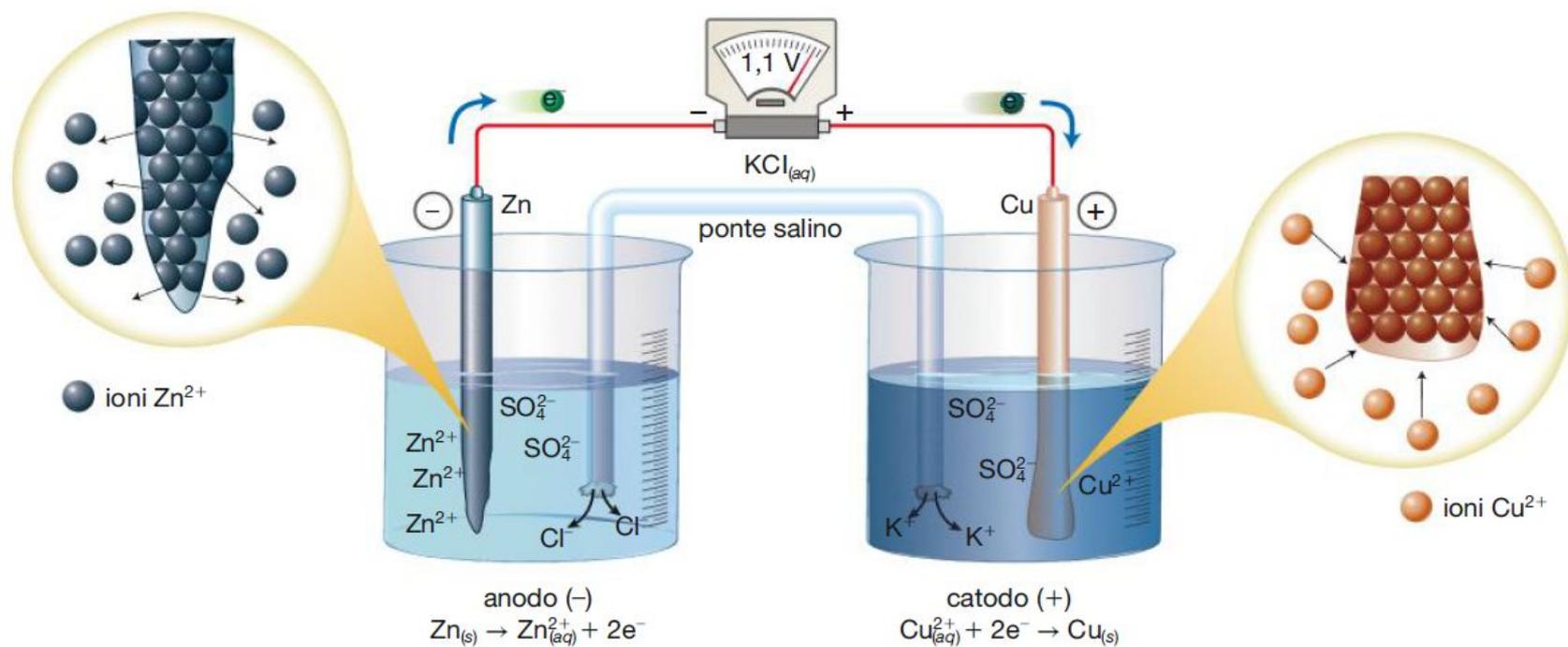
Le pile

Una *pila Daniell* è costituita da:

- una semicella in cui una lamina di Zn, **elettrodo**, è immersa in una soluzione di ZnSO_4 1 M;
- una semicella in cui una lamina di rame, **elettrodo**, è immersa in una soluzione di CuSO_4 1 M;
- un **filo conduttore** collegato alle lamine che permette il passaggio degli elettroni;
- un **misuratore di corrente**;
- un **ponte salino**, KCl 3 M, che collega le due soluzioni impedendo che si mescolino e chiude il circuito.

Le pile

Schema complessivo di una pila Daniell.



Le pile

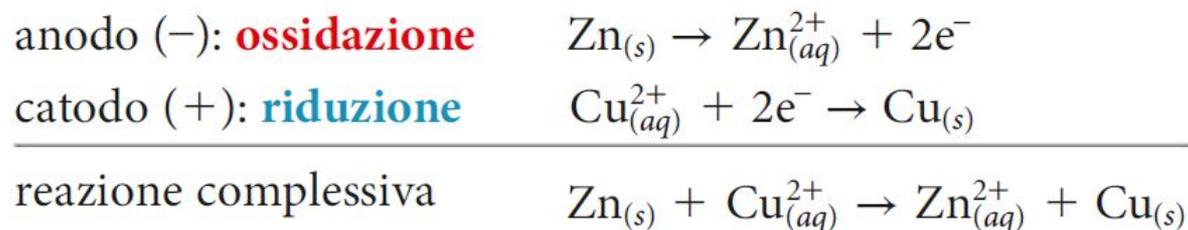
Nella pila:

1. lo zinco passa in soluzione ossidandosi a Zn^{2+} e libera elettroni che raggiungono l'altro elettrodo e agiscono da richiamo per gli ioni Cu^{2+} della soluzione, che si riducono a rame metallico
2. la lamina di zinco si consuma, mentre quella di rame aumenta; nella prima semicella si accumulano ioni Zn^{2+} , nella seconda diminuisce il numero di ioni Cu^{2+}
3. gli ioni negativi del ponte salino (Cl^-) bilanciano l'eccesso di ioni Zn^{2+} ; quelli positivi (K^+) bilanciano l'eccesso di ioni negativi SO_4^{2-} nella semicella del rame.

Le pile

L'elettrodo su cui avviene l'**ossidazione** è chiamato **anodo** e costituisce il **polo negativo** della pila.

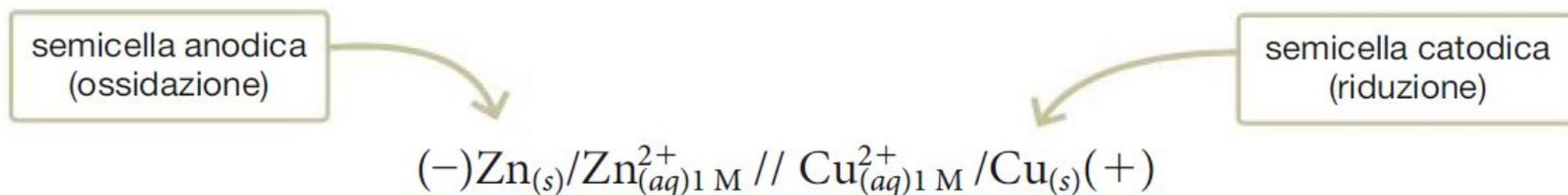
L'elettrodo sede della **riduzione** è chiamato **catodo** e costituisce il **polo positivo** della pila.



Si definisce **voltaggio** di una pila la **differenza di potenziale (d.d.p.)** fra i due elettrodi. Si misura in volt (V).

Le pile

Per rappresentare in modo schematico la costituzione di una pila, si ricorre al **diagramma di cella**. Il polo negativo, si scrive a sinistra del diagramma, quello positivo a destra.



La scala dei potenziali standard di riduzione

La differenza di potenziale è numericamente uguale alla **forza elettromotrice (*fem*)** e può essere misurata con un voltmetro.

La *fem* è la differenza tra il potenziale E^+ del catodo e il potenziale E^- dell'anodo.

$$fem = E^+ - E^- = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = \Delta E$$

La scala dei potenziali standard di riduzione

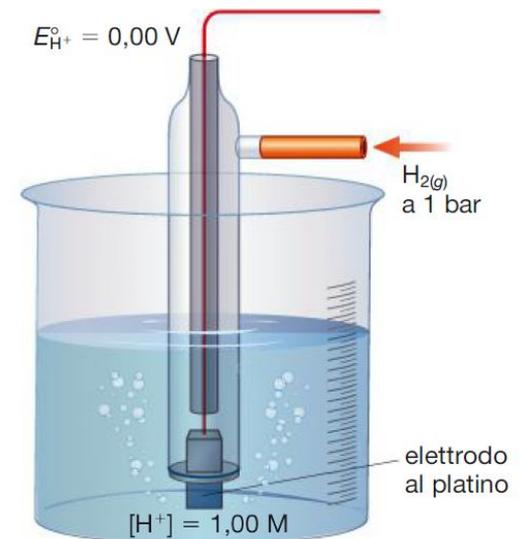
Per conoscere il valore di potenziale di un singolo elettrodo utilizziamo una semicella di confronto, l'**elettrodo standard a idrogeno** (SHE), a cui assegniamo il valore zero di potenziale.

Se l'elettrodo standard a idrogeno è l'anodo della pila:

$$fem = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E_x - 0,00 = E_x$$

Se è, invece, il catodo della pila:

$$fem = E_{\text{catodo}} - E_x = 0,00 - E_x = -E_x \quad \text{cioè} \quad E_x = -fem$$



La scala dei potenziali standard di riduzione

I valori di E_x misurati in condizioni standard (25 °C, 1,00 M, 1 bar) sono detti potenziali standard di riduzione e si indicano con la sigla E° .

Il **potenziale standard di riduzione** (E°) di una coppia redox è il potenziale che la corrispondente semicella assume, in condizioni standard, quando è abbinata a un elettrodo standard a idrogeno.

La scala dei potenziali standard di riduzione

Potenziali standard di riduzione E° di alcune coppie redox.

ossidante (= acquista elettroni) + ne^-	$\xrightleftharpoons[\text{ossidazione}]{\text{riduzione}}$	riducente (= cede elettroni)	E° (V)
$F_{2(g)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons 2F^-_{(aq)}$	+2,87
$S_2O_8^{2-}_{(g)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}_{(aq)}$	+2,07
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$	+1,69
$MnO_4^-(aq)$	+	$5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	+1,51
$Au^{3+}_{(aq)}$	+	$3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1,50
$Cl_{2(g)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)}$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)}$	+	$6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$	+1,33
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)}$	+	$4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	+1,23
$Br_{2(l)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+1,07
$NO_3^-(aq) + 4H^+_{(aq)}$	+	$3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+0,96
$Pd^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Pd_{(s)}$	+0,95
$2Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Hg^{2+}_{(aq)}$	+0,92
$Hg^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+0,85
$Ag^+_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0,80
$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$I_{2(s)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+0,54
$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+	$4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$	+0,40
$Cu^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,34
$Cu^{2+}_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons Cu^+_{(aq)}$	+0,15

ossidante (= acquista elettroni) + ne^-	$\xrightleftharpoons[\text{ossidazione}]{\text{riduzione}}$	riducente (= cede elettroni)	E° (V)
$Sn^{4+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)}$	+0,15
$HgO_{(s)} + H_2O_{(l)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0,10
$2H^+_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,00
$Pb^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0,26
$Co^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0,28
$PbSO_{4(s)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	-0,36
$Fe^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0,45
$Cr^{3+}_{(aq)}$	+	$3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0,74
$Zn^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0,76
$2H_2O_{(l)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0,83
$ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	-1,22
$Al^{3+}_{(aq)}$	+	$3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66
$Mg^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2,37
$Na^+_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71
$Ca^{2+}_{(aq)}$	+	$2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2,76
$K^+_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2,93
$Li^+_{(aq)}$	+	$e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3,04

La scala dei potenziali standard di riduzione

Dalla tabella dei potenziali standard ricaviamo che:

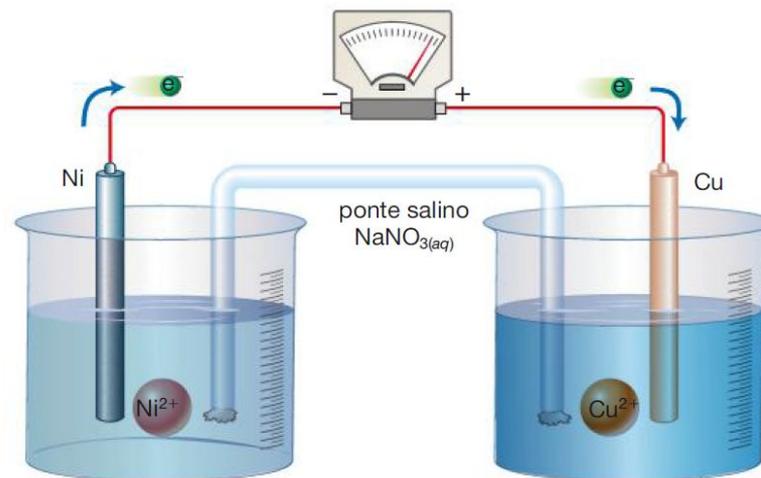
1. le semireazioni sono scritte tutte come riduzioni
2. ciascuna semireazione può avvenire come è scritta (riduzione) oppure in senso contrario (ossidazione)
3. più positivo è il valore di E° , più facilmente può essere ridotta la specie a sinistra
4. più negativo è il valore di E° , più facilmente avviene la reazione opposta di ossidazione.

La scala dei potenziali standard di riduzione

La tabella dei potenziali standard di riduzione permette di prevedere le polarità di una pila, di scrivere la reazione redox spontanea che vi avviene e di determinarne il valore di ΔE° .

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = + 0,34 \text{ V} \rightarrow \text{catodo}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = - 0,26 \text{ V} \rightarrow \text{anodo}$$

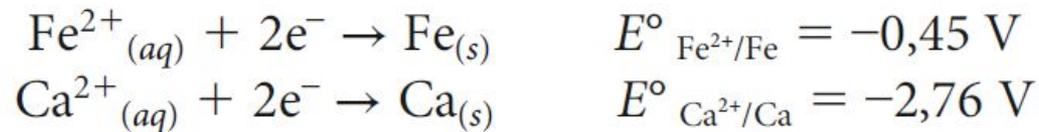


$$\Delta E^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = + 0,34 \text{ V} - (-0,26 \text{ V}) = 0,60 \text{ V}$$

La scala dei potenziali standard di riduzione

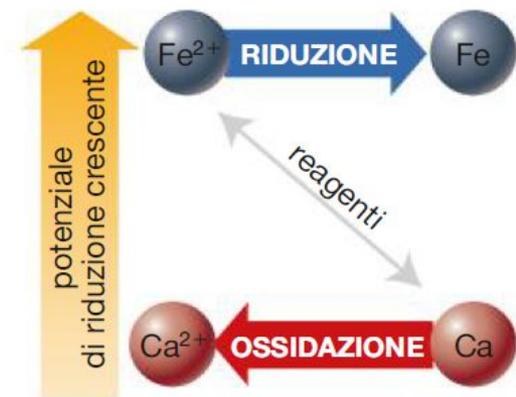
La tabella dei potenziali standard di riduzione permette di stabilire se una redox è spontanea.

Se ΔE° è negativo, la reazione non è spontanea, ma lo sarà la reazione inversa.



In una reazione spontanea:

- si **riduce** la specie con il valore di E° **maggiore**
- si **ossida** la specie con il valore di E° **minore**.



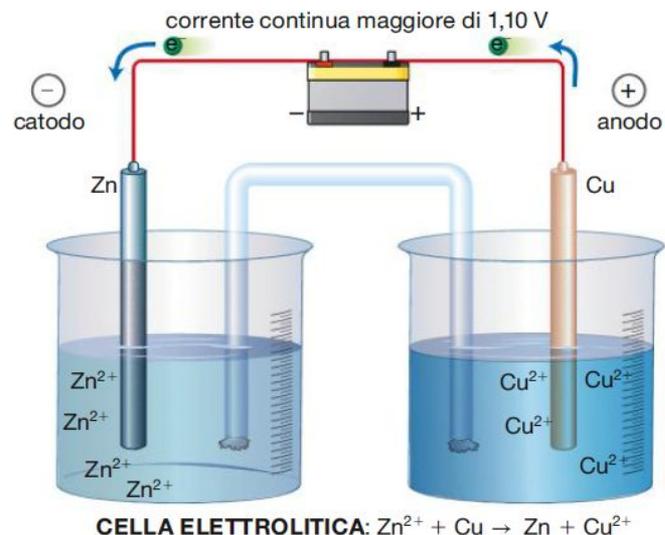
L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Una **cella elettrolitica** ospita una reazione redox non spontanea e converte l'energia elettrica in energia chimica.

Nelle celle elettrolitiche avviene il contrario di ciò che avviene nelle pile e *i segni degli elettrodi si invertono*.



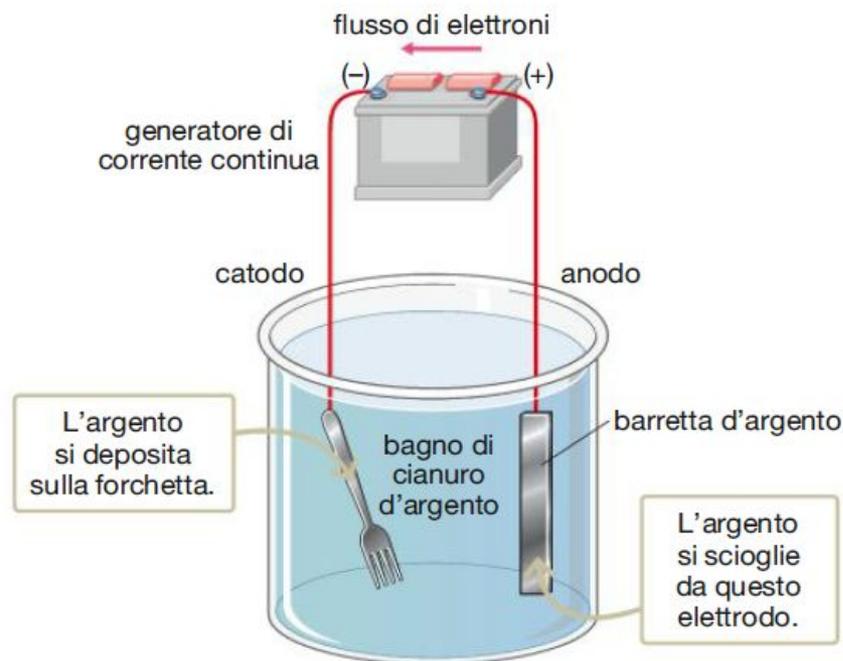
Le pile ricaricabili funzionano come celle galvaniche durante la fase di scarica e come celle elettrolitiche durante la ricarica.



L'elettrolisi e la cella elettrolitica

L'**elettrolisi** è l'insieme dei fenomeni che hanno luogo nella cella per effetto del passaggio della corrente elettrica continua fornita da una sorgente esterna.

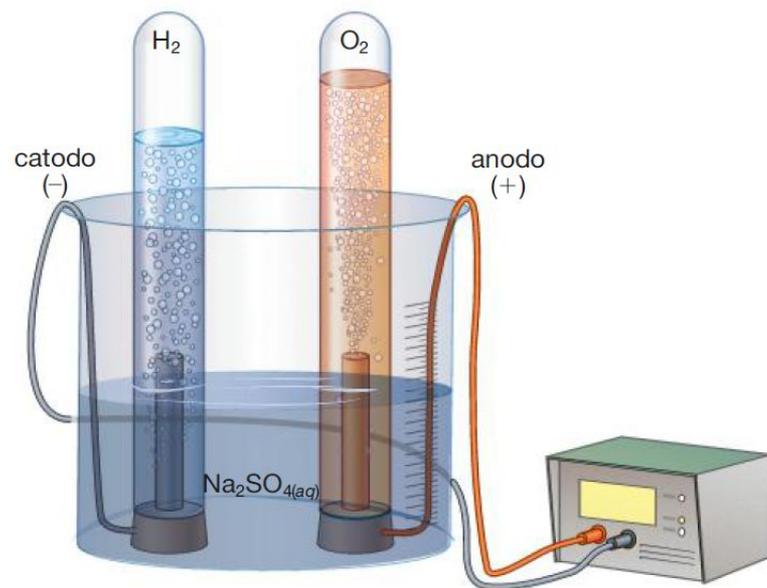
I processi elettrolitici permettono anche di applicare un sottile rivestimento metallico a oggetti collegati al catodo.



L'elettrolisi e la cella elettrolitica

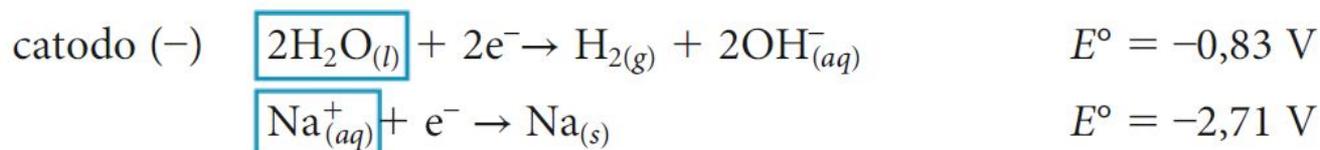
Grazie alla pila di Volta, nel 1800 William Nicholson e Anthony Carlisle effettuarono la prima **elettrolisi dell'acqua**. Dimostrarono, in questo modo, che l'acqua è un composto e non una sostanza elementare.

L'acqua pura conduce solo debolmente la corrente elettrica, per cui aggiungiamo un elettrolita forte, per esempio Na_2SO_4 .

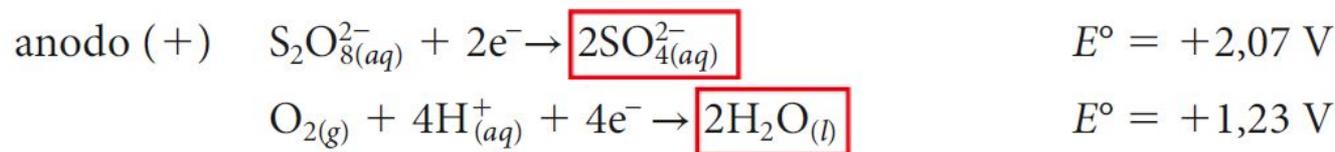


L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Al catodo possono ridursi gli ioni Na^+ o H_2O :



All'anodo possono ossidarsi gli ioni SO_4^{2-} o H_2O :

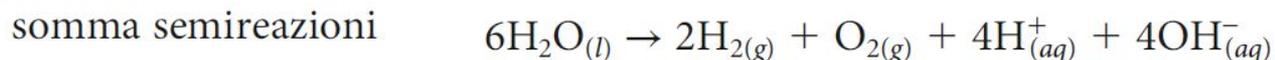
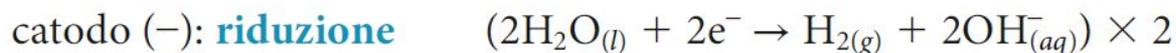


Al **catodo si riduce** la specie con E° **più grande**, mentre all'**anodo si ossida** la specie con E° **più piccolo**.

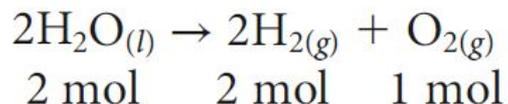
L'ossidazione e la riduzione riguardano, pertanto, soltanto l'acqua.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Le semireazioni sono:



Semplificando, si ha:



Il numero di moli di H_2 prodotte è il doppio di quelle di O_2 : dall'elettrolisi dell'acqua si ottiene, pertanto, un volume di idrogeno doppio rispetto a quello dell'ossigeno.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Le equazioni di riduzione catodica di metalli monovalenti (M^+), bivalenti (M^{2+}) e trivalenti (M^{3+}) sono:



La quantità di elettroni richiesta è il doppio per uno ione bivalente e il triplo per uno trivalente, rispetto a uno ione monovalente qualsiasi. Lo stesso vale per le ossidazioni anodiche.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica

L'unità di misura della **quantità di carica elettrica** è il **coulomb** (C), che è definito mediante l'*ampere*, unità SI dell'intensità di corrente.

$$1 \text{ coulomb (C)} = 1 \text{ ampere (A)} \cdot \text{secondo (s)}$$

Poiché ogni elettrone ha una carica pari a $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, la quantità di carica elettrica Q di una mole di elettroni è:

$$Q_{\text{mol } e^-} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^- \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol} = 9,647 \cdot 10^4 \text{ C/mol} = 1 \text{ F}$$

A tale quantità di carica elettrica si dà il nome di **faraday**: 1 F corrisponde alla quantità di carica necessaria a ridurre, o a ossidare, una mole di uno ione monovalente.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Facendo passare $9,647 \cdot 10^4$ C di carica, cioè una mole di elettroni, in una cella elettrolitica si depositerà una mole di un elemento monovalente, mezza mole di un elemento bivalente o 1/3 di una mole di un elemento trivalente.

Semireazione	Massa atomica o massa molecolare	Numero elettroni acquistati o perduti	Moli	Massa in grammi
$\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	23	1	1	23
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	107,9	1	1	107,9
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	24,3	2	0,5	12,15
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	63,5	2	0,5	31,75
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	27	3	1/3	9
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	71	2	0,5	35,5

L'elettrolisi e la cella elettrolitica

Prima legge di Faraday: la massa di sostanza che si libera vicino a un elettrodo è direttamente proporzionale alla carica che vi arriva.

Seconda legge di Faraday: le masse di sostanze depositate agli elettrodi di celle elettrolitiche contenenti soluzioni diverse e attraversate dalla stessa quantità di carica sono proporzionali ai rispettivi **equivalenti elettrochimici**.

L'**equivalente elettrochimico** è la quantità di sostanza che si deposita agli elettrodi quando il circuito è attraversato dalla carica di 1 F.