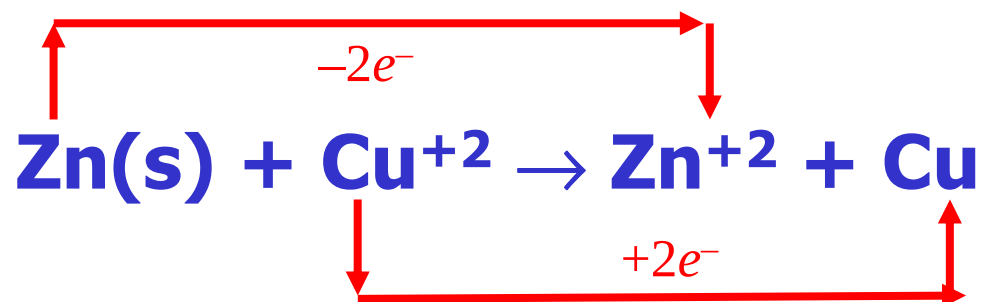




ELETTROCHIMICA

- Branca della chimica che studia le trasformazioni chimiche in cui sono coinvolti flussi di elettroni.
- Reazioni con trasferimento di elettroni (ossidazione riduzione)



Ossidazione: perdita di elettroni

Riduzione: acquisto di elettroni



ELETTROCHIMICA

- Reazioni ossido-riduzioni in soluzione acquosa
- Semireazione di riduzione e semireazione di ossidazione.
- Riduzioni e ossidazioni contemporanee.
- Le semireazioni possono essere separate fisicamente, ossia avvenire in luoghi diversi (applicazioni pratiche)



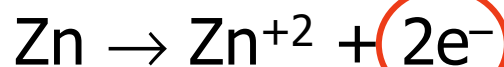
ELETTROCHIMICA



- Semireazione di riduzione:



- Semireazione di ossidazione



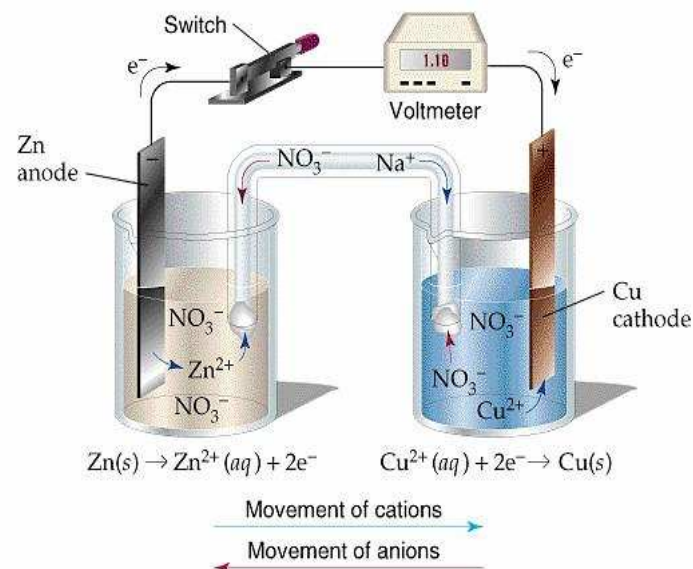
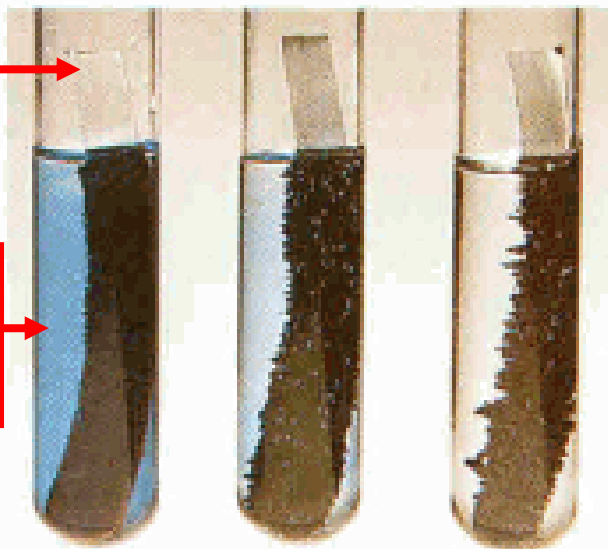
Gli elettroni NON sono entità autonome

Ossidazione e riduzione sulla stessa superficie metallica

Ossidazione e riduzione su due superfici metalliche diverse (elettrodi)

Pezzo di Zn

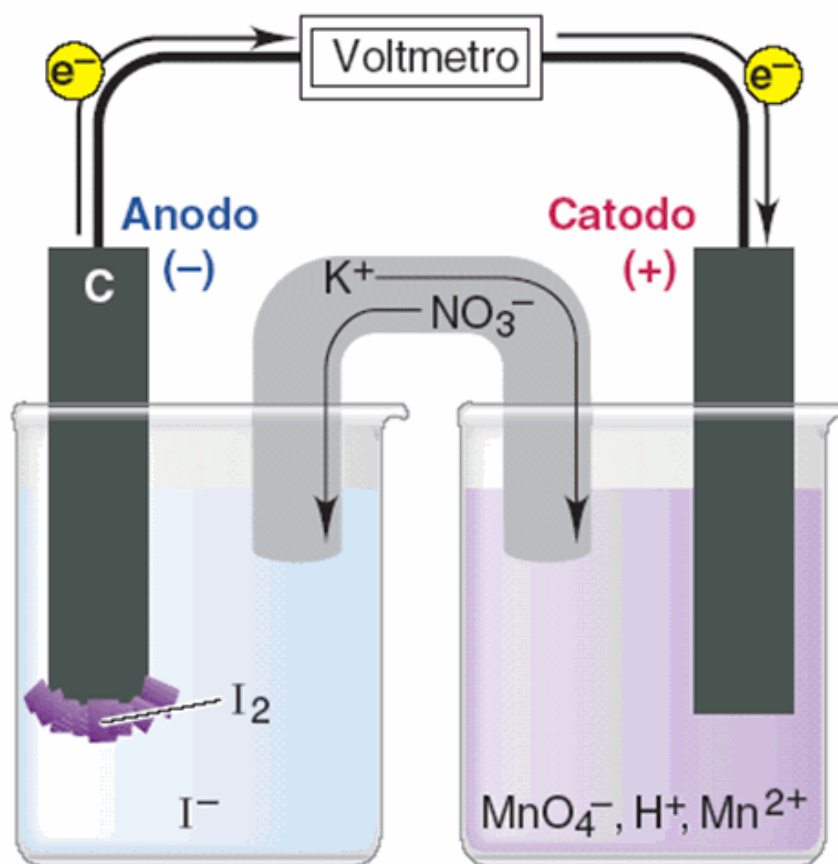
Soluzione di ioni Cu^{+2}





ELETTROCHIMICA

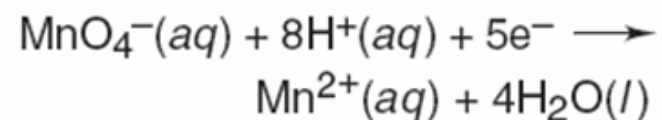
Esempio di reazione di ossido-riduzione su elettrodi inerti



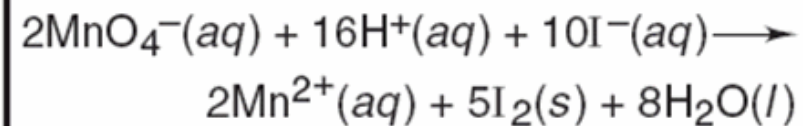
Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella





ELETTROCHIMICA - DEFINIZIONI

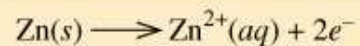
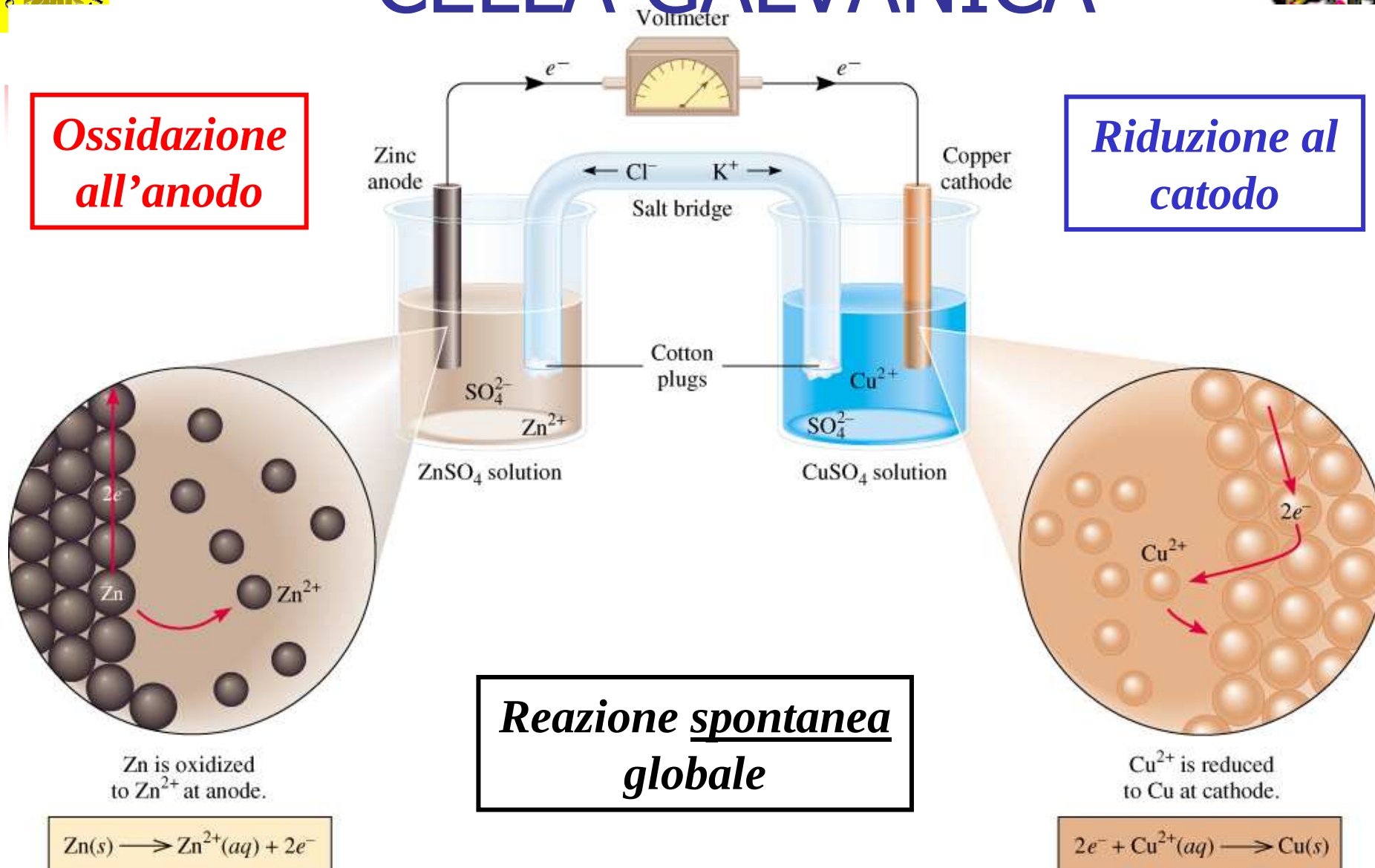


- Anodo: elettrodo sede della ossidazione (pezzo di zinco);
- Catodo: elettrodo sede della riduzione (pezzo di rame);
- Cella galvanica (pila): sistema costituito da un elettrolita in cui sono immersi due elettrodi (un anodo e un catodo); in essa energia potenziale chimica è trasformata in energia elettrica.

CELLA GALVANICA

**Ossidazione
all'anodo**

**Riduzione al
catodo**





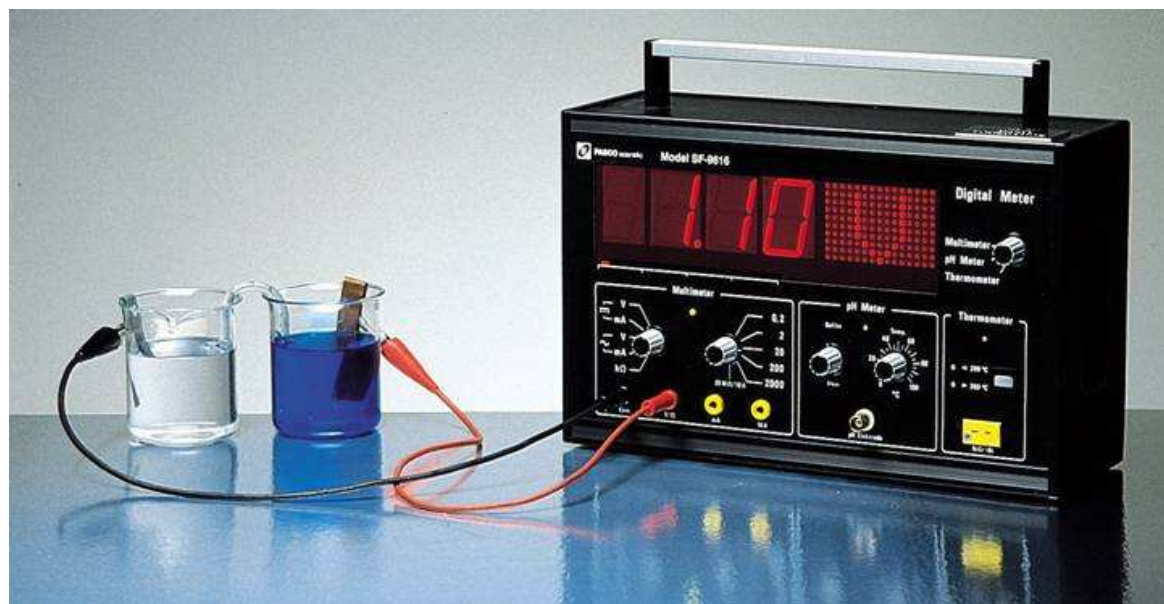
POTENZIALE DI CELLA

- Attitudine della pila a compiere lavoro elettrico: potenziale di cella E_{cella} (forza elettromotrice *fem*);
- E_{cella} = differenza di potenziale elettrico tra gli elettrodi in condizioni di equilibrio (reazione complessiva nulla); dipende dalle condizioni chimico e fisiche della cella (T, p, [ioni]).
- E_{cella} è misurato in volt (V) con voltmetri ad altissima resistenza interna.
- $V = \text{lavoro/carica} = \text{J/coul}$



POTENZIALE DI CELLA

- Misura del potenziale di cella della cella rame-zinco in condizioni standard





POTENZIALE DI CELLA

- Cosa succede immergendo un pezzo di rame in una soluzione di ioni Zn^{+2} ?
- Nulla!
- Le trasformazioni elettrochimiche hanno un verso di evoluzione naturale: diminuzione di energia libera.
- $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu(s)} \quad \Delta G_r < 0$



POTENZIALE DI CELLA

- Si può facilmente dimostrare che

$$\Delta G_r = -zFE_{cella}$$

- In elettrochimica invece di ΔG si usa E_{cella}
- z = numero elettroni trasferiti
- F = costante di Faraday: carica di una mole di elettroni = $N_A \cdot e = 96485 \text{ coul/mol}$

$$\Delta G < 0 \Leftrightarrow E > 0$$



POTENZIALE DI ELETTRODO

- Calcolo di E_{cella} noti i potenziali di elettrodo.
 - $\text{Cu}^{+2} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{+2}$ $E = E_{\text{cella}}$
 - $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E = E_{\text{Red}}$
 - $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ $E = E_{\text{Ox}}$
 - $E_{\text{cella}} = E_{\text{Red}} + E_{\text{Ox}}$
- E_{cella} misurabile ma E_{Ox} e E_{Red} non lo sono.



POTENZIALE DI ELETTRODO

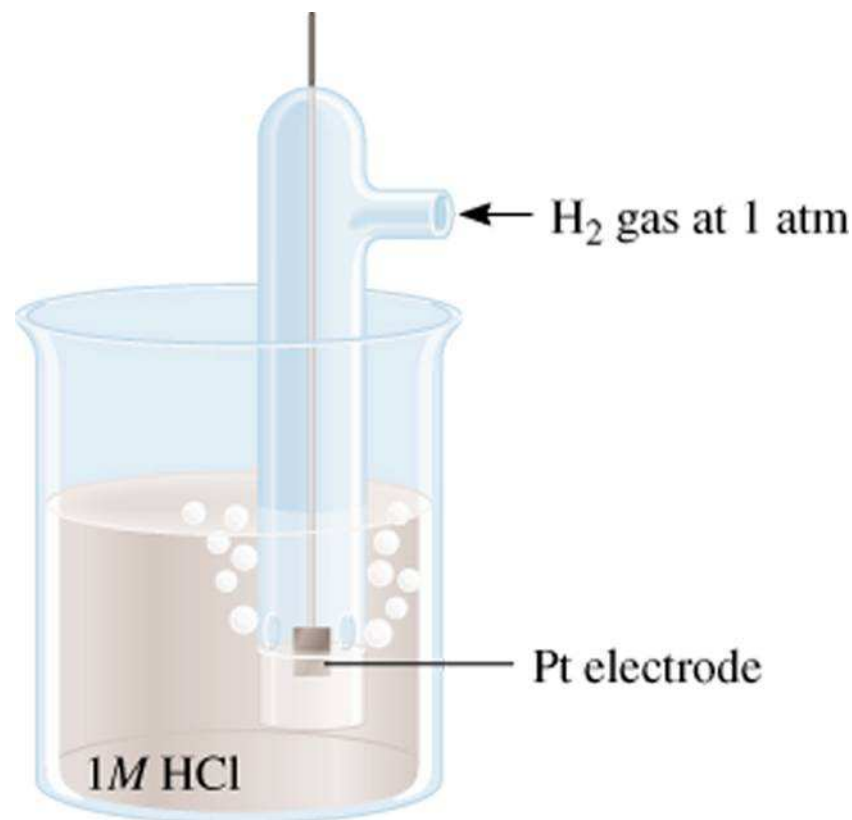
- Elettrodo di riferimento per misurare i potenziali di tutti gli elettrodi.
- Elettrodo standard a idrogeno (SHE).
- Le misure sono fatte in condizioni standard: $p = 1 \text{ atm}$, $[\text{ioni}] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$;
- I valori misurati si chiamano potenziali standard di riduzione (RedOx).



ELETTRODO STANDARD A IDROGENO (SHE)



- L' H_2 alla pressione di 1 atm gorgoglia sull'elettrodo di Pt immerso in soluzione acida con $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.
- $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00 \text{ V}$ (convenzione)
- I potenziali di tutte gli elettrodi si misurano accoppiando l'elettrodo corrispondente con SHE e misurando il potenziale della cella così formata.

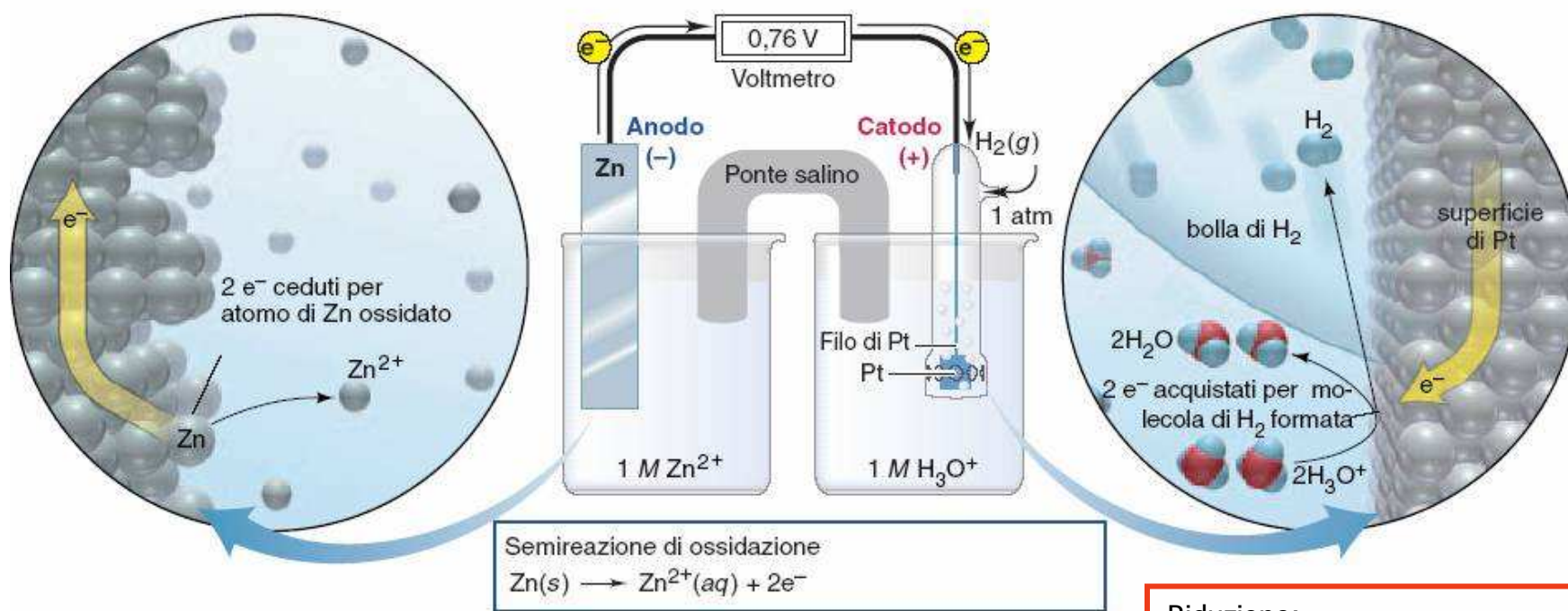




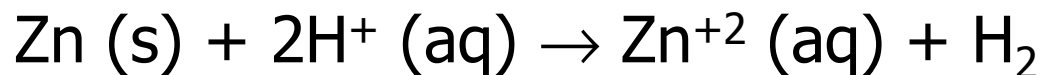
MISURA DEI POTENZIALI DI ELETTRODO



SHE **catodo** $\Rightarrow$ elettrodo di lavoro **anodo**: il valore misurato ha il segno "**-**" $\Rightarrow$ elettrodi "meno ossidanti" di SHE;



Reazione complessiva:



Riduzione:





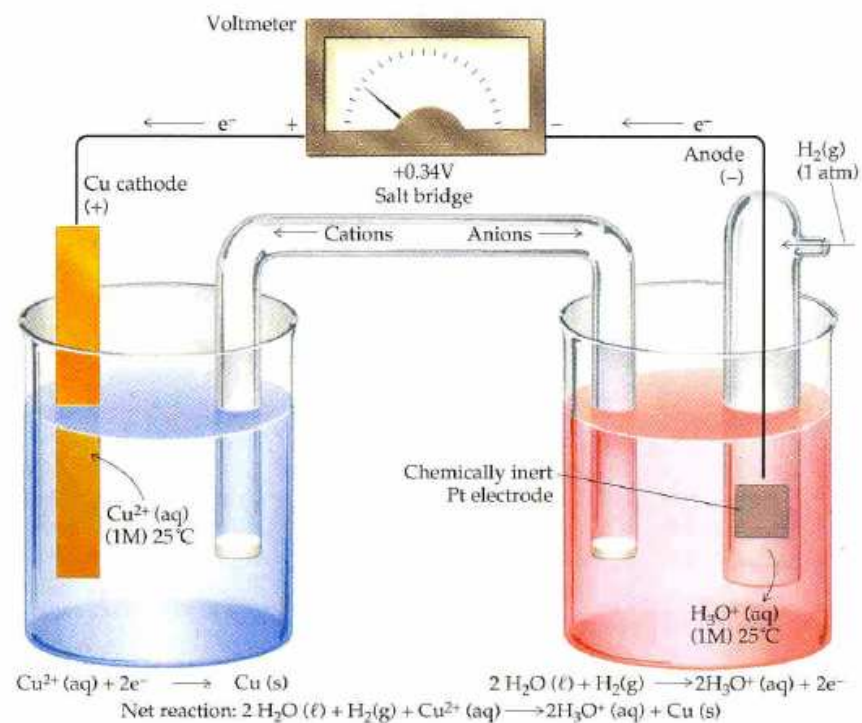
MISURA DEI POTENZIALI DI ELETTRODO



SHE anodo $\Rightarrow$ elettrodo di lavoro anodo: il valore misurato ha il segno "+"
elettrodi "più ossidanti" di SHE;

Praticamente il polo "+" del voltmetro è collegato all'elettrodo di lavoro.

Misura fatta in condizioni di equilibrio: la reazione avviene in ammontare trascurabile.





SERIE DEI POTENZIALI REDOX



- I valori misurati di potenziale di elettrodo costituiscono la serie elettrochimica che suppone semireazioni di riduzione.
- In alto ci sono gli elementi fortemente ossidanti (E° molto elevato); in basso gli elementi fortemente riducenti

Some Standard Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25°C

Reduction Half-Reaction		Standard Reduction Potential E° (V)
Strongest oxidizing agent	$F_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-$	2.87
	$Au^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Au$	1.42
	$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1.358
	$Br_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1.065
	$Hg^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Hg$	0.851
	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0.800
	$I_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-$	0.535
	$Cu^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cu$	0.340
	$2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$	0
	$Pb^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Sn$	-0.136
	$Ni^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ni$	-0.23
	$Cd^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Fe$	-0.409
	$Cr^{3+} + 2 e^- \longrightarrow Cr$	-0.74
	$Zn^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3 e^- \longrightarrow Al$	-1.706
	$Mg^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Mg$	-2.375
	$Na^+ + 2 e^- \longrightarrow Na$	-2.71
	$Ca^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Ca$	-2.76
	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2.92
Weakest oxidizing agent	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3.04

Strength of oxidizing agent (increases upwards)

Strength of reducing agent (increases downwards)



VERIFICA PER LA PILA Cu-Zn

- $\text{Cu}^{+2} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{+2}$ $E = E_{\text{cella}}$
- $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ $E_{\text{A}} = + 0.34 \text{ V}$
- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$ $E_{\text{B}} = + 0.763 \text{ V}$
- $E_{\text{cella}} = E_{\text{A}} + E_{\text{B}} = + 1.103 \text{ V}$

- In generale, utilizzando i dati in tabella

$$E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{Red}} - E^{\circ}_{\text{Ox}}$$



EQUAZIONE DI NERNST

- Condizioni pratiche spesso diverse da quelle standard;
- Correzione fatta con l'equazione di Nernst
- Applicabile al potenziale di cella oppure al potenziale di elettrodo.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{\text{Red}}^i}{\prod a_{\text{Ox}}^i} \Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0.0591}{z} \log \frac{\prod a_{\text{Red}}^i}{\prod a_{\text{Ox}}^i}$$