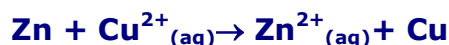


## Semi reazioni e pile

Se si introduce una lamina di zinco Zn in una soluzione di solfato di rame  $\text{CuSO}_4$  (di colore blu dovuto allo ione  $\text{Cu}^{2+}$  solvatato), lo Zn si ricopre progressivamente di polvere rossastra, mentre la soluzione si scolora.

Avviene cioè la reazione:  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$

Ovvero in forma ionica

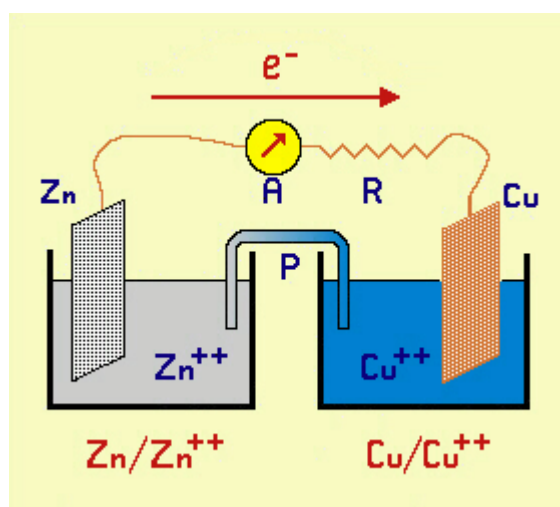


La polvere è rame metallico prodotto dalla riduzione di  $\text{Cu}^{2+}$  (assorbe elettroni dalla lamina di Zn); la soluzione scolora poiché diminuisce la concentrazione di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  solvatati (blue).

Contemporaneamente lo Zn si ossida a  $\text{Zn}^{2+}$  e passa in soluzione (anche se questo processo non è visibile, dato che  $\text{Zn}^{2+}$  è incolore).

Possiamo far avvenire le **reazioni di ossidoriduzione** (reazioni redox) in una apparecchiatura controllata, detta **cella elettrochimica** o **pila**.

Infatti se le reazioni redox vengono condotte con i reagenti separati nello spazio, e connessi da un conduttore elettrico, l'energia elettrica liberata può essere sfruttata per produrre lavoro elettrico. Questo dispositivo incanala il flusso di  $e^-$  attraverso un circuito esterno. E' costituito da due semicelle.



La pila Daniell permette di ottenere energia elettrica da una reazione chimica di ossidoriduzione. Una lamina di Zn è immersa in una soluzione di  $\text{Zn}^{2+}$ , una di Cu in una soluzione di  $\text{Cu}^{2+}$ .

Le due lamine sono collegate mediante un circuito elettrico comprendente un **amperometro A** (per evidenziare il passaggio della corrente).

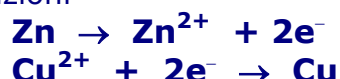
Le due soluzioni sono collegate mediante il **ponte salino P**, costituito da un tubo ad U contenente una soluzione di un elettrolita inerte rispetto alla reazione (es.,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), supportata su gelatina *agar-agar*.

Esso permette il riequilibrio elettrico delle soluzioni quando avviene la reazione redox; se non ci fosse, la reazione non potrebbe procedere.

In questo modo, costruendo la pila, abbiamo **separato** la reazione redox



nelle due semi-reazioni



**che avvengono separatamente ai due elettrodi.**

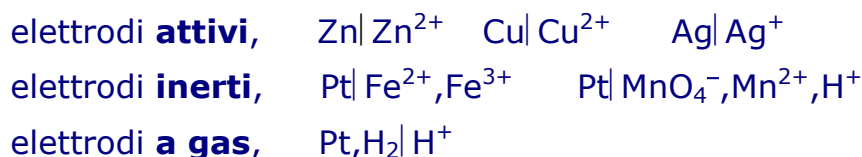
**catodo** elettrodo sul quale avviene la **riduzione** (polo positivo  $+$ )

**anodo** elettrodo su cui avviene l'**ossidazione** (polo negativo  $-$ )

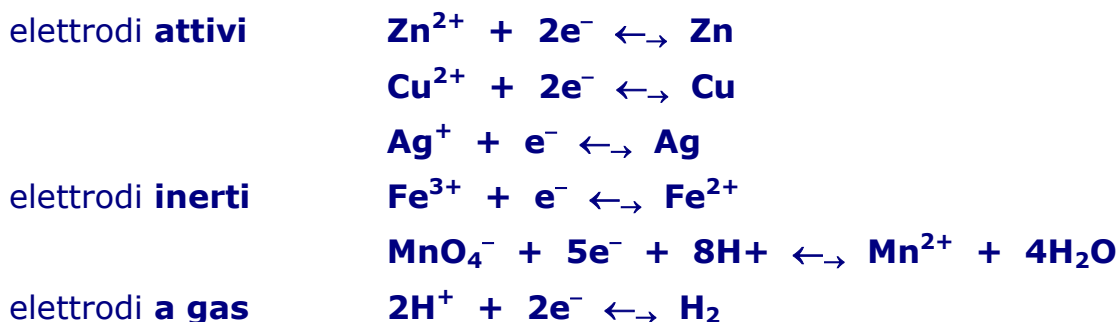
Nella pila avviene una **trasformazione di energia chimica in energia elettrica**.

Gli elettrodi della pila Daniell sono elettrodi attivi, perchè prendono parte alla reazione.

Si possono costruire diversi **tipi di elettrodi**:



Agli elettrodi sopra indicati possono avvenire le seguenti reazioni redox:



Le reazioni sono indicate di equilibrio, perché può avvenire il processo inverso.

Gli **elettrodi inerti** sono immersi in soluzioni che contengono sia la forma ossidata che ridotta di una stessa specie chimica (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.) e il platino (**Pt**) di cui è costituito l'elettrodo **non** prende parte al processo redox, ma serve solo da conduttore per il trasferimento degli e<sup>-</sup>.

### **Voltaggio** ΔE (o forza elettromotrice, **f.e.m.**)

di una pila o cella galvanica si misura in Volt. Il voltaggio della pila è funzione delle concentrazioni degli ioni ([Cu<sup>2+</sup>] e [Zn<sup>2+</sup>] nella pila Daniell)

Per poter effettuare un confronto tra le diverse celle galvaniche, bisogna misurare di ognuna il voltaggio nelle stesse condizioni di temperatura e concentrazione.

Le **condizioni** assunte come **standard** sono: temperatura = 25°C, pressione dei gas = 1 atm, concentrazioni delle specie in soluzione = 1 M.

In queste condizioni il potenziale standard della pila Daniell ΔE° = 1.10 Volt.

Il valore di ΔE° può essere considerato come la somma dei potenziali di semicella associati a ciascuna delle semireazioni

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

**Non** è possibile misurare il valore assoluto del potenziale di una singola semicella, ma solo la somma algebrica dei due valori.

## L'elettrodo standard a idrogeno

è stato quindi deciso di assegnare il valore  $E^\circ = 0.000 \text{ Volt}$  alla semireazione

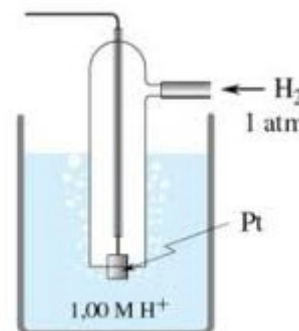


(in condizioni standard, la pressione gas  $\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$ , conc.  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ )

L'elettrodo standard a idrogeno può funzionare sia da **anodo** (ossidazione), sia da **catodo** (riduzione), a seconda del semielemento con cui viene accoppiato per costruire la pila.

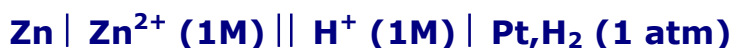
Il potenziale dell'elettrodo standard a idrogeno viene preso, per convenzione, come lo zero della scala dei potenziali.

L'elettrodo ad idrogeno permette di determinare i **potenziali standard di riduzione  $E^\circ$**  di un qualsiasi sistema redox.



## Determinazione dei potenziali standard di riduzione, $E^\circ$

Ad esempio, nella cella voltaica:



(la simbologia descrive graficamente la pila: il simbolo  $\mid$  indica l'interfaccia, metallo/soluzione;  $\parallel$  indica la separazione tra due soluzioni e corrisponde, praticamente, al ponte salino; in parentesi la concentrazione dello ione nella soluzione).

Si misura una fem di 0.76 V ed avviene la reazione:



$$\Delta E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{rid}}$$

$$0.76 \text{ V} = E^\circ_{\text{ox}} + 0.00 \text{ V}$$

Possiamo pertanto assegnare alla reazione di ossidazione  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

un potenziale  $E^\circ_{\text{ox}} = 0.76 \text{ Volt}$ .

Il potenziale relativo ad una qualsiasi ossidazione è l'opposto del potenziale relativo alla corrispondente riduzione.

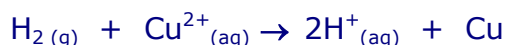
Si conviene pertanto di assegnare alla reazione  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

un potenziale di riduzione  $E^\circ_{\text{rid}} = -0.76 \text{ Volt}$

In modo analogo gli esperimenti mostrano che nella pila



Si misura una fem di 0.34 V ed avviene la reazione:



$$\Delta E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{rid}}$$

$$0.34 \text{ V} = 0.00 + E^\circ_{\text{rid}}$$

Possiamo quindi assegnare alla reazione di riduzione




### Determinazione di E°, ulteriori esempi:

Le semicelle Cu<sup>2+</sup>/Cu e Zn<sup>2+</sup>/Zn utilizzano elettrodi attivi. Per determinare E° per la coppia redox Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> e per la coppia O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, si costruiscono ad esempio le seguenti pile comprendenti l'elettrodo ad idrogeno.



Nella prima un elettrodo di Pt inerte è immerso in una semicella che contiene ioni Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> (provenienti da sali) in conc. 1M. La seconda pila è costituita da due semicelle a gas: quello ad ossigeno è costituito da un elettrodo di Pt inerte immerso in una semicella che contiene ioni OH<sup>-</sup> 1M. Da simili sistemi elettrochimici si può costruire una tabella dei potenziali standard di riduzione, E°:

### Scala dei potenziali standard di riduzione, E°

Ox	+	ne <sup>-</sup>	→	Red	E° (Volt)	
F <sub>2</sub>	+	2e <sup>-</sup>	→	2 F <sup>-</sup>	<b>+2,87</b>	 forti ossidanti
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+8 H <sup>+</sup>	+ 5e <sup>-</sup>	→	Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	<b>+1,51</b>	
Ag <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Ag	<b>+0,80</b>	
Cu <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Cu	<b>+0,34</b>	
2 H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	H <sub>2</sub>	<b>0,00</b>	
Zn <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Zn	<b>-0,76</b>	
K <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	K	<b>-2,92</b>	
Li <sup>+</sup>	+	e <sup>-</sup>	→	Li	<b>-3,04</b>	

I potenziali vengono riportati per convenzione come **potenziali standard di riduzione** e la reazione è scritta



Il valore del potenziale di riduzione E° è una **misura quantitativa** della tendenza di una reazione a procedere da sinistra a dx, ovvero i potenziali di semicella esprimono la facilità con la quale una data specie è suscettibile di essere ossidata o ridotta.

Le reazioni che procedono verso destra più facilmente rispetto alla coppia H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, avranno potenziale positivo.

**Maggiore è E°, più forte è l'agente ossidante.**

- i **metalli alcalini** hanno un valore E° molto negativo a testimoniare la loro difficoltà ad essere ridotti: in natura si trovano sempre in forma ossidata (ioni M<sup>+</sup>).

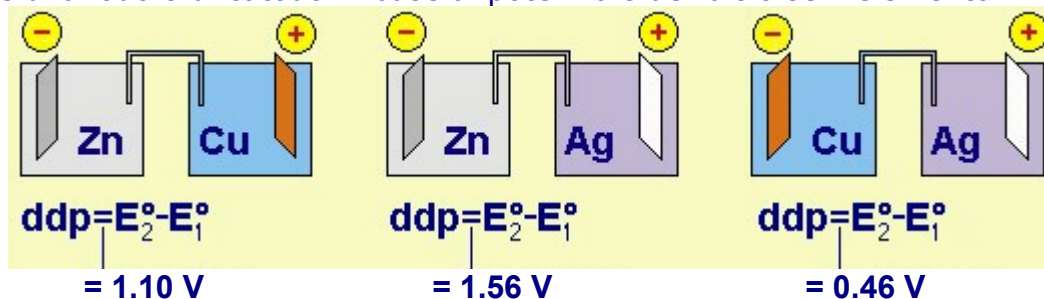
NOTE: - Se si inverte il verso di una semireazione, si cambia il **segno** del potenziale  
 - Se si moltiplica una semireazione per un numero intero, **E°** rimane invariato (il potenziale E° è una proprietà intensiva).

E' ovvio che un semielemento potrà comportarsi da catodo o da anodo a seconda del semielemento con il quale viene accoppiato.

Ad esempio avendo a disposizione i tre semielementi

- (1)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$   $E^\circ = +0,34$  Volt
- (2)  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$   $E^\circ = -0,76$
- (3)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   $E^\circ = +0,80$

potremmo ottenere 3 accoppiamenti diversi in cui un semielemento può assumere la funzione di anodo o di catodo in base al potenziale dell'altro semielemento:



Mentre il semielemento  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , che possiede  $E^\circ$  più basso, funziona, in questi esempi, sempre da anodo, il semielemento  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  funge da catodo nel primo caso e da anodo nel terzo.

### Calcolo della f.e.m. in condizioni standard, $\Delta E^\circ$

**Esempio.** Calcolare la fem ( $\Delta E^\circ$ ) della pila in condizioni standard nella quale avviene la reazione:



$$\text{f.e.m.} = 0.34 - (-0.76) \text{ Volt} = 1.10 \text{ Volt}$$

Poiché la prima reazione avviene in verso contrario, il potenziale cambia di segno

**Esempio.** Calcolare la fem  $\Delta E^\circ$  della pila nella quale avviene la reazione:



$$\text{f.e.m.} = 0.80 - (+0.34) \text{ Volt} = 0.46 \text{ Volt}$$

**NOTA:** Non si è moltiplicato x 2 il valore di  $E^\circ$  per la semicella  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  !.

Dati due potenziali standard, la semireazione con valore  $E^\circ$  (algebricamente) più elevato sarà di riduzione, l'altra cambia segno e la reazione sarà di ossidazione.

Se date due semireazioni la f.e.m. è  $> 0$  la reazione sarà **spontanea**.

Se la f.e.m. è  $< 0$  la reazione **non** avviene nel verso indicato

## Condizioni non standard - Equazione di Nernst

Per una generica reazione redox



nella quale le specie non sono in condizioni standard (concentrazione  $\neq 1M$ ) la f.e.m.  $\Delta E$  della **pila**, definita in termini delle concentrazioni di reagenti e prodotti, viene definita dalla equazione di Nernst

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q$$

ove  $Q =$  quoziente di reazione  $= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$n =$  numero  $e^-$  scambiati nel processo redox,  $\log =$  logaritmo in base dieci.

Per **un singolo elettrodo** il potenziale si calcola

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

Nella quale  $E^\circ =$  potenziale standard,  $[\text{red}] =$  concentrazione specie ridotta,  $[\text{ox}] =$  concentrazione specie ossidata,  $n =$  numero  $e^-$  scambiati.

### Esempio 1. applicazione equazione di Nernst

Calcolo della f.e.m. della seguente pila:



La reazione redox globale che avviene è



Applicando Nernst (e trascurando le specie allo stato solido, reazione eterogenea)

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/n \log Q$$

$$\Delta E = 1.04 - 0.059/2 \log [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$$

$$\Delta E = 1.04 - 0.059/2 \log [0.1]/[0.1]^2$$

$$\Delta E = 1.04 - 0.03 = 1.01 \text{ Volt}$$

**Esempio 2.** Calcolo del potenziale per la semicella  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  in cui  $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$



$[\text{red}]/[\text{ox}] = 1/[\text{Zn}^{2+}]$ , (trascurando lo Zn solido, perché la reazione è eterogenea)

$$\text{Applicando Nernst,} \quad E = E^\circ - 0.059/n \log [\text{red}]/[\text{ox}]$$

$$E = -0.76 - 0.059/2 \log 1/[\text{Zn}^{2+}]$$

Si ottiene  $E = -0.82 \text{ Volt}$

## $\Delta E^\circ$ e costanti di equilibrio

Quando la pila non eroga corrente ( $\Delta E = 0$  Volt) la reazione redox, come tutte le reazioni, ha raggiunto uno stato di equilibrio.

Dall'equazione di Nernst si può calcolare la costante di equilibrio della reazione redox.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/n \log Q$$

All'equilibrio  $\Delta E = 0$  e  $Q = K$  (costante di equilibrio)

$$0 = \Delta E^\circ - 0.059/n \log K$$

$$\mathbf{K = 10^{(\Delta E^\circ n)/0.059}}$$

Esempio per la **pila Daniell**,  $\Delta E^\circ = 1,10$  Volt,  $\mathbf{K = 1.65 \times 10^{37}}$

**Nota !** Le celle elettrochimiche riportate sui testi riportano spesso (per convenzione) l'anodo (ossidazione) a destra e il catodo (riduzione) a sinistra, es.,



In questi appunti questa convenzione **non** viene seguita e gli elettrodi sono spesso indicati a caso. La reazione che avviene a ciascun elettrodo è derivata in base ai valori dei potenziali standard di riduzione  $E^\circ$ .

**Nota !** Se il potenziale calcolato per una reazione redox è **positivo** la reazione sarà **spontanea**. Se il potenziale calcolato per una reazione redox è **negativo** la reazione **non** è spontanea. Ad es., per la reazione



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Il segno del potenziale per la coppia  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  cambia segno perché si ossida e

$$\Delta E^\circ = +0,34 - (-0,76) = 1.10 \text{ Volt}$$

Se invece la reazione fosse indicata  $\mathbf{Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}}$

Allora

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$\Delta E^\circ = -0,76 - (+0,34) = -1.10 \text{ Volt}$$

Il segno negativo del potenziale ricavato indica che la reazione avviene in senso contrario.

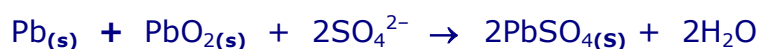
## Applicazioni

### Pile commerciali

Le comuni pile commerciali (es. Leclanchè) come pure le pile ricaricabili (accumulatori) dei cellulari, sono pile a secco, ma tutte sfruttano reazioni redox.

Un altro esempio comune è rappresentato dall' **accumulatore al Pb** delle automobili. E' costituito da un anodo di Pb, e da un catodo di PbO<sub>2</sub> supportato su Pb, e gli elettrodi sono immersi in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 37% in peso.

Durante la scarica avvengono le reazioni:



Il sale che si forma, PbSO<sub>4</sub>, è un sale poco solubile che aderisce agli elettrodi. Nella ricarica avvengono le reazioni opposte.

L'accumulatore è costituito da 6 elementi, e ciascuno di essi fornisce 2 Volt per un totale di 12 Volt.

### Misura del pH

L'utilità dei metodi elettrochimici è enorme: permette, per esempio, di determinare il pH di una soluzione (si può perciò seguire una titolazione) misurando la fem di una pila formata da un elettrodo di riferimento e da un elettrodo sensibile alla concentrazione degli [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].

Per far questo, invece dell'elettrodo a idrogeno, poco pratico, si preferisce usare un elettrodo particolare, l'**elettrodo a vetro**, sensibile alla concentrazione di [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].



## Peso equivalente e Normalità

Il **peso equivalente** (grammi) = peso molecolare / Z

Z dipende dal tipo di reazione

Il peso equivalente va definito di volta in volta a seconda del tipo di reazione in esame. Nel caso di **reazioni acido-base**, l'equivalente dell'acido è la quantità in grammi che dà origine a una mole di H<sup>+</sup> (= peso molecolare/n° protoni), l'equivalente della base quella capace di reagire con una mole di H<sup>+</sup> (quindi = peso molecolare/n° OH<sup>-</sup>).

$$\begin{aligned}\text{peso equiv H}_2\text{SO}_4 &= 98.0 / 2 = 49.0 \text{ g} \\ \text{peso equiv Al(OH)}_3 &= 78.0 / 3 = 26.0 \text{ g} \\ \text{peso equiv HNO}_3 &= 63.0 / 1 = 63.0 \text{ g} \\ \text{peso equiv NaOH} &= 40.0 / 1 = 40.0 \text{ g}\end{aligned}$$

Nelle **reazioni redox**, l'equivalente del composto in esame è pari al peso molecolare diviso il n° di e<sup>-</sup> ceduti (ossidazione) o acquistati (riduzione) dalla unità formula della sostanza.

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> che si riduce a Mn<sup>2+</sup> (5 e<sup>-</sup> ceduti)  
peso equivalente di KMnO<sub>4</sub> = 158.0 / 5 = 31.6 g

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> che si riduce a MnO<sub>2</sub> (3 e<sup>-</sup> ceduti)  
peso equivalente di KMnO<sub>4</sub> = 158.0 / 3 = 52.7 g

**Normalità** è una unità di concentrazione definita come  
= numero di equivalenti di soluto per **litro di soluzione**

$$N = \frac{\text{n° equivalenti di soluto}}{\text{Volume soluzione (L)}}$$

E quindi **1 litro di una soluzione 1N** di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> da utilizzare in una **reazione acido-base** contiene rispettivamente 49.0 g, 26.0 g, 63.0 g, 40.0 g.

Se si discioglie 1 mole di KMnO<sub>4</sub> in tanta acqua da realizzare 1 L di soluzione, potremo esprimere la concentrazione

come 1 M oppure

come 5 N per una redox in cui MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> si riduce a Mn<sup>2+</sup> oppure

3 N per una redox in cui MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> si riduce a MnO<sub>2</sub>

**1 equivalente del reagente A reagirà sempre con 1 equivalente di B.**

### Peso molecolare - Moli - Molarità

$$\text{Numero di moli} = \frac{\text{massa in grammi}}{\text{massa (peso) molecolare}}$$

$$\text{Molarità (M)} = \frac{\text{numero di moli}}{\text{Volume soluzione (L)}} \quad \text{Numero di moli} = \text{Volume soluz. (L)} \times M$$

## Peso equivalente - Equivalenti - Normalità

Definito il

$$\text{peso equiv.} = \frac{\text{peso molecolare}}{Z}$$

Reazione acido/base,  $Z =$  numero di protoni acidi o numero di ioni ossidrili

Reazione redox,  $Z =$  numero di elettroni scambiati

$$\text{Numero di equiv.} = \frac{\text{massa in grammi}}{\text{massa (peso) equivalente}}$$

$$\text{Normalità (N)} = \frac{\text{numero di equivalenti}}{\text{Volume soluzione (L)}}$$

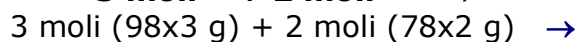
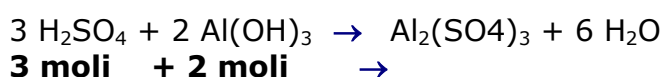
$$\text{Numero di equiv.} = \text{Volume soluz. (L)} \times N$$

La Normalità risulta essere un multiplo della Molarità, con la relazione

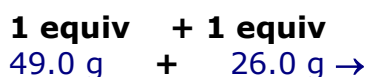
$$\text{Normalità} = \text{Molarità} \times Z$$

---

### 1° esempio (acido-base):



ma è sempre:

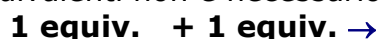


(peso equiv  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98.0 / 2 = 49.0 \text{ g}$ , peso equiv  $\text{Al(OH)}_3 = 78.0 / 3 = 26.0 \text{ g}$ )  
e il rapporto in peso è lo stesso.

### 2° esempio (redox):

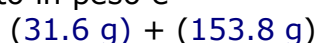


In termini di equivalenti non è necessario bilanciare la reazione perché



(peso eq. di  $\text{KMnO}_4 = 158.0 / 5 = 31.6 \text{ g}$ , peso eq. di  $\text{FeSO}_4 = 153.8 / 1 = 153.8 \text{ g}$ )

e allora il rapporto in peso è



**Esercizio.** Calcolare la normalità di una soluzione che contiene 196 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 3 litri di soluzione (reazione acido/base):

$$\text{Peso equivalente } \text{H}_2\text{SO}_4 = 98/2 = 49$$

$$N = (196 \text{ g} / 49 \text{ PE}) \text{ equivalenti} / 3 \text{ L} = 1,33 \text{ eq/litri}$$

**Esercizio.** Quanti mL di  $\text{KMnO}_4$  0.200 N reagiscono con 25.0 mL di  $\text{FeSO}_4$  0.120 N ?

Dovranno reagire un numero uguale di equivalenti.

Gli equivalenti di  $\text{FeSO}_4 = N \times V_{\text{FeSO}_4} =$   
 $= 0.120 \text{ equiv/L} \times 0.025 \text{ L} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ equivalenti}$   
devono essere pari al numero di equivalenti di  $\text{KMnO}_4$  che hanno reagito.

$$\text{Equivalenti } \text{KMnO}_4 = 0.200 \text{ equiv/L} \times V_{\text{KMnO}_4} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ equivalenti}$$

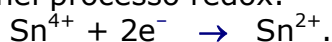
Il volume di  $\text{KMnO}_4$  adoperato sarà pertanto:

$$V_{\text{KMnO}_4} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ equivalenti} / 0.200 \text{ equiv/L} = 0.015 \text{ L} = 15 \text{ mL.}$$

**NOTA:** L'esercizio mette in evidenza un vantaggio insito nell'uso della normalità, in luogo della molarità, ai fini del calcolo stechiometrico: non c'è alcuna necessità di riferirsi all'equazione chimica perfettamente bilanciata.

**Esercizio.** In una certa reazione  $\text{Sn}^{4+}$  si riduce a  $\text{Sn}^{2+}$ . Quale normalità presenta una soluzione 0.36 M di  $\text{Sn}^{4+}$ ?

poiché due sono gli  $e^-$  coinvolti nel processo redox.

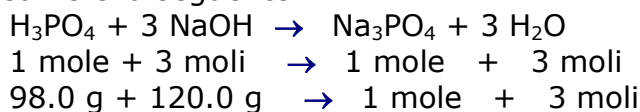


$$N = 2 \times 0.36 \text{ M} = \mathbf{0.72 \text{ N}}$$

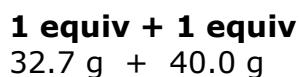
**Esercizio.** Qual'è la molarità di una soluzione 0.105 N di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  che reagisce con  $\text{NaOH}$ , ammettendo che vengano coinvolti tutti e tre gli atomi di idrogeno ?

0.105 N (:3) = **0.035 M**, poiché tre sono i protoni coinvolti nella reazione acido/base.

La reazione in esame è la seguente:



ma è:

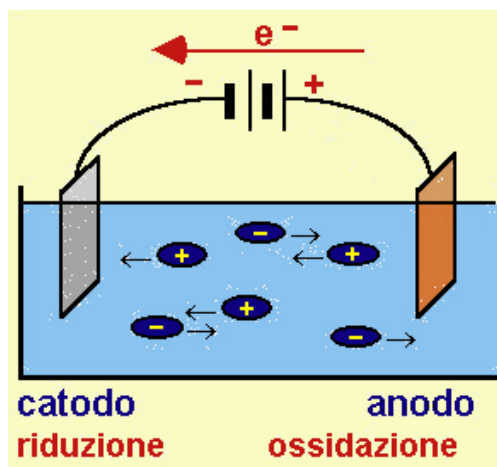


## Elettrolisi

Con tale termine si indica il complesso dei fenomeni che avvengono in una soluzione elettrolitica al passaggio di corrente elettrica, di norma continua, e che realizzano la **trasformazione di energia elettrica in energia chimica**.

Se in una soluzione di elettroliti (o elettrolita fuso) immergiamo due lamine metalliche e ad esse imponiamo una **forza elettromotrice fem** (o **differenza di potenziale, ddp**), si ha passaggio di corrente e, alle due lamine, che si chiamano elettrodi, avvengono reazioni redox.

È quindi un processo che **può essere considerato l'inverso di quello che avviene nelle pile**. Si applica cioè una differenza di potenziale per indurre una reazione redox che altrimenti **non** sarebbe spontanea.



Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono:

**riduzione** (polo negativo **-**) al **catodo**

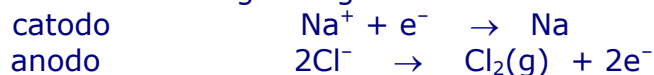
**ossidazione** (polo positivo **+**) all' **anodo**

*I segni agli elettrodi sono cambiati rispetto le pile !*

### Elettrolisi del sale NaCl allo stato fuso

Sotto l'influenza del campo elettrico, gli ioni  $\text{Na}^+$  migrano al catodo, gli anioni  $\text{Cl}^-$  all'anodo.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono:



Il processo che si svolge a  $400^\circ\text{C}$ , libera Na fuso al catodo e  $\text{Cl}_2$  gassoso all'anodo, che vengono raccolti e utilizzati nell'industria.