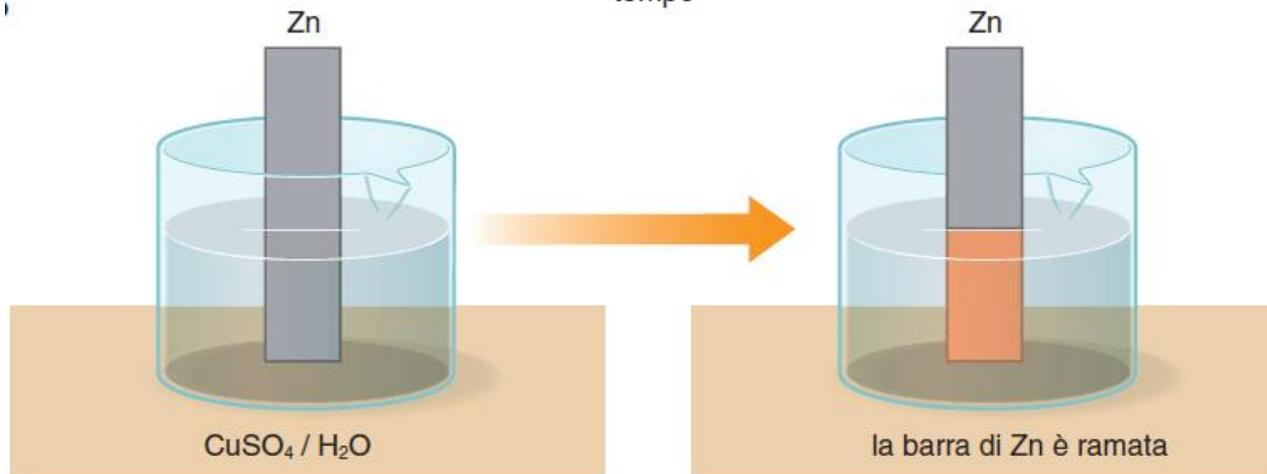
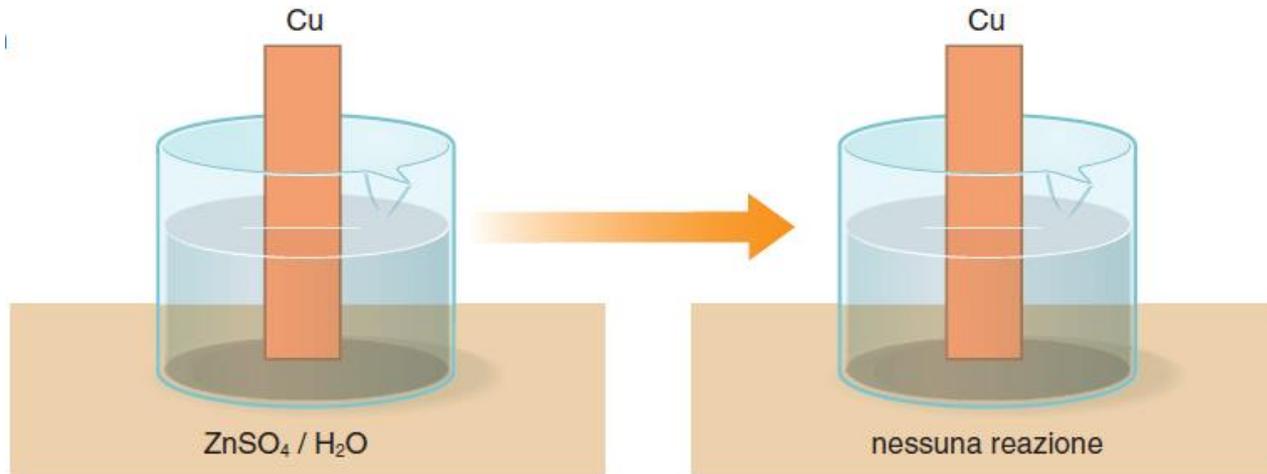
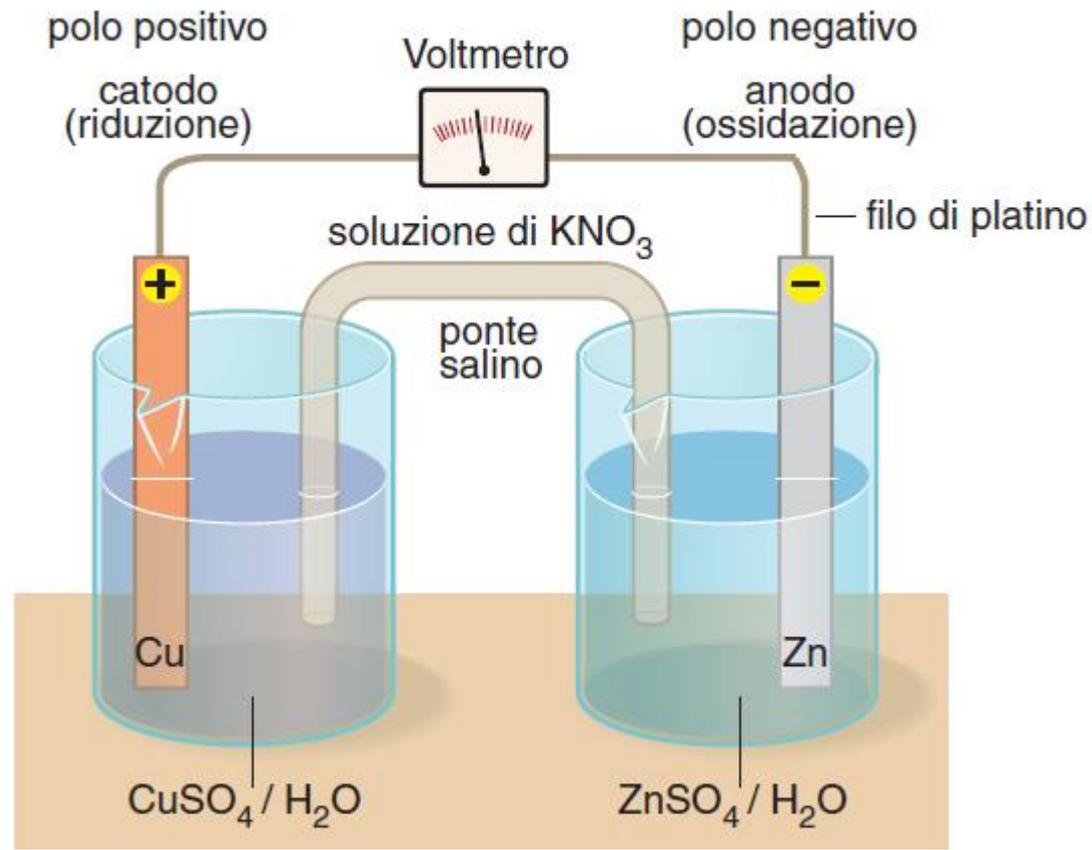


Reazione di ossido-riduzione (redox) spontanea



Per estrarre energia elettrica da una reazione redox spontanea è necessario costruire un apparato nel quale le reazioni di ossidazione e riduzione avvengano separatamente. Questo apparato si chiama pila o cella galvanica.



Una pila trasforma energia chimica in energia elettrica

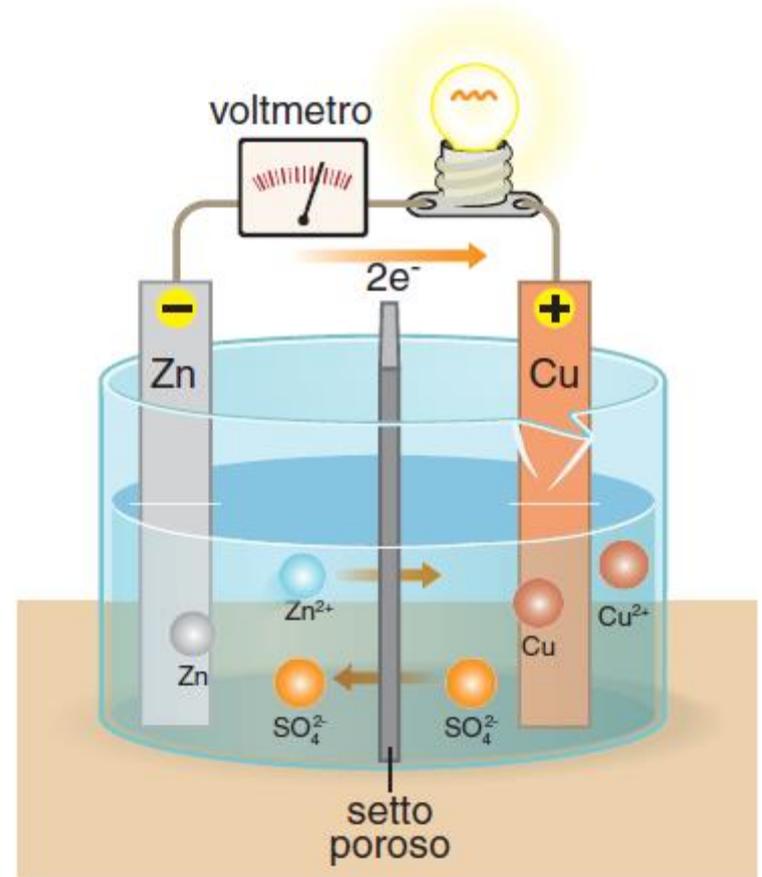
Pila Daniell con setto poroso per la diffusione degli ioni



Potenziale standard (1M, 298K)

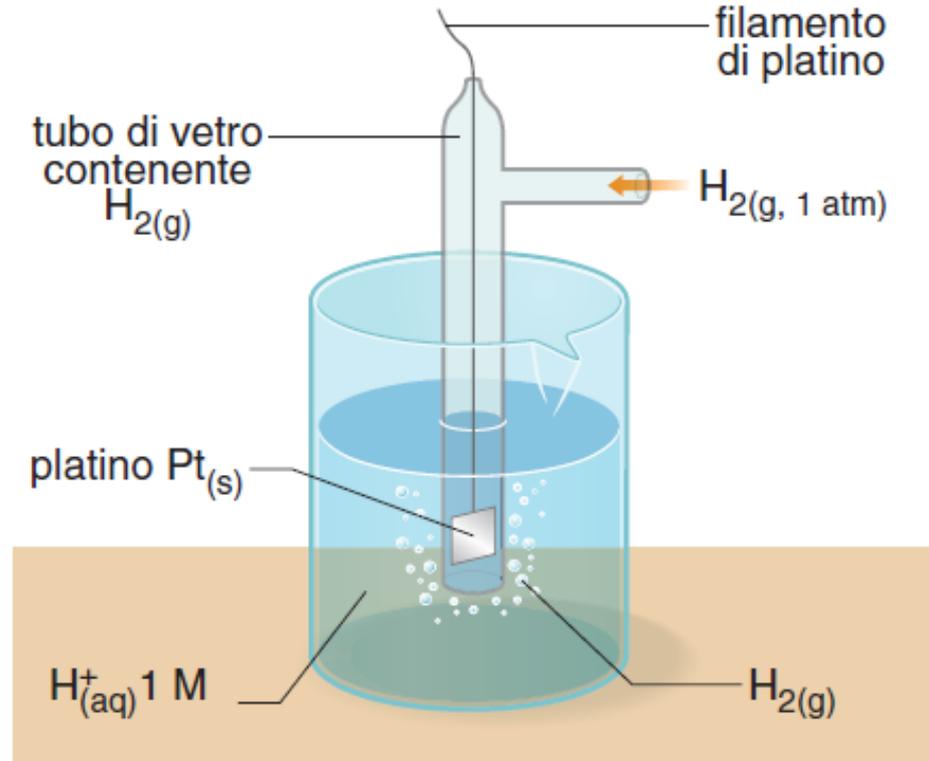
$$E^\circ_{\text{pila}} = 1,1 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} > 0 \text{ V}$$



Il potenziale **E** di una pila (*forza elettro-motrice*) dipende dalla natura degli elettrodi e dalla concentrazione dei soluti (e dalla T).

È impossibile misurare il potenziale E° di un singolo elettrodo

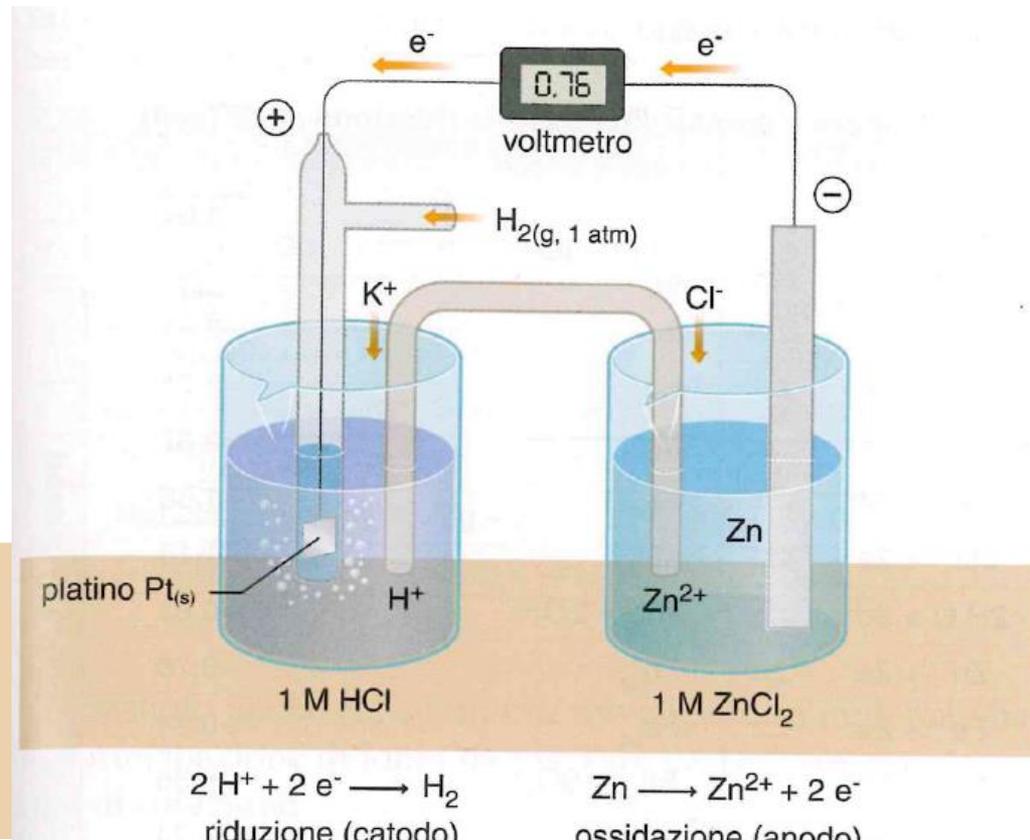
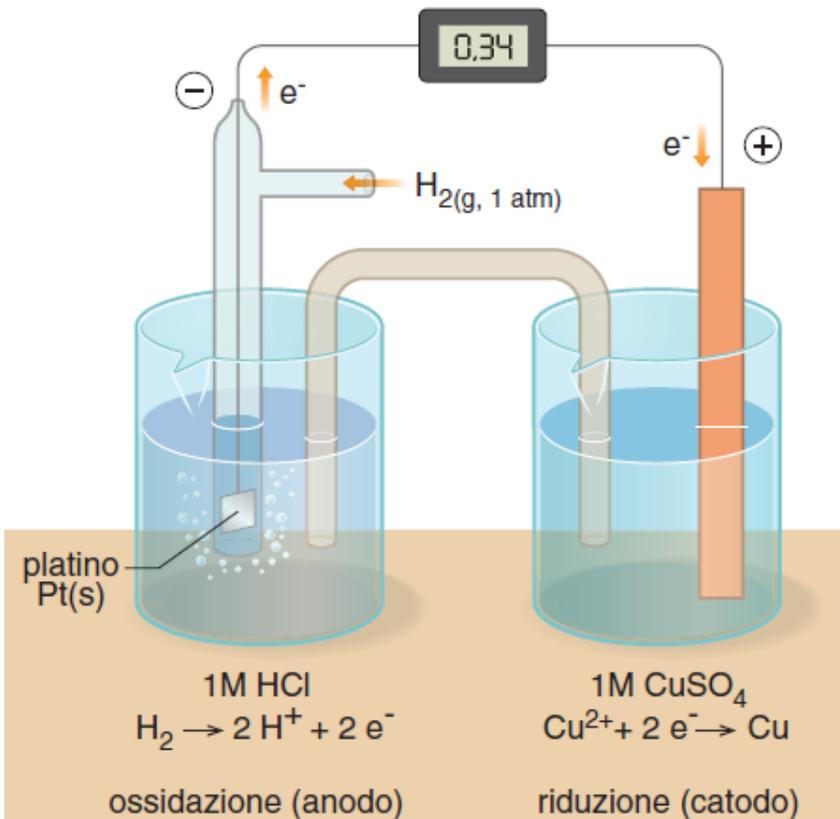


Elettrodo di riferimento: **elettrodo standard a idrogeno**
Per convenzione $E^\circ_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$

Per convenzione le semi-reazioni che avvengono agli elettrodi sono scritte come **riduzioni**:



I potenziali standard di riduzione delle semi-reazioni, cioè dei singoli elettrodi, sono **misurati** relativamente a quello dell'elettrodo a idrogeno posto a 0,00 V.



Potenziali standard di riduzione di semi-reazioni

La reazione elettrodica è sempre rappresentata come la riduzione			E^0 (volt)	potenziali negativi
specie ossidate		specie ridotte		
$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Li}_{(s)}$	-3.04	
$\text{K}^+ + \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{K}_{(s)}$	-2.93	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Ba}_{(s)}$	-2.91	
$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Na}_{(s)}$	-2.71	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}_{(s)}$	-2.37	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}_{(s)}$	-1.66	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}_{(s)}$	-1.18	
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$	-0.83	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}_{(s)}$	-0.76	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}_{(s)}$	-0.44	
$\text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36	
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{In}_{(s)}$	-0.34	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Co}_{(s)}$	-0.28	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Ni}_{(s)}$	-0.25	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Sn}_{(s)}$	-0.13	
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}_{(s)}$	-0.04	
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\rightleftharpoons	$\text{H}_{2(g)}$	0.00	

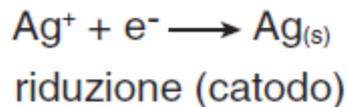
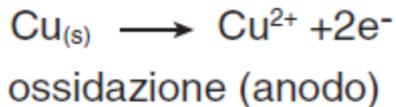
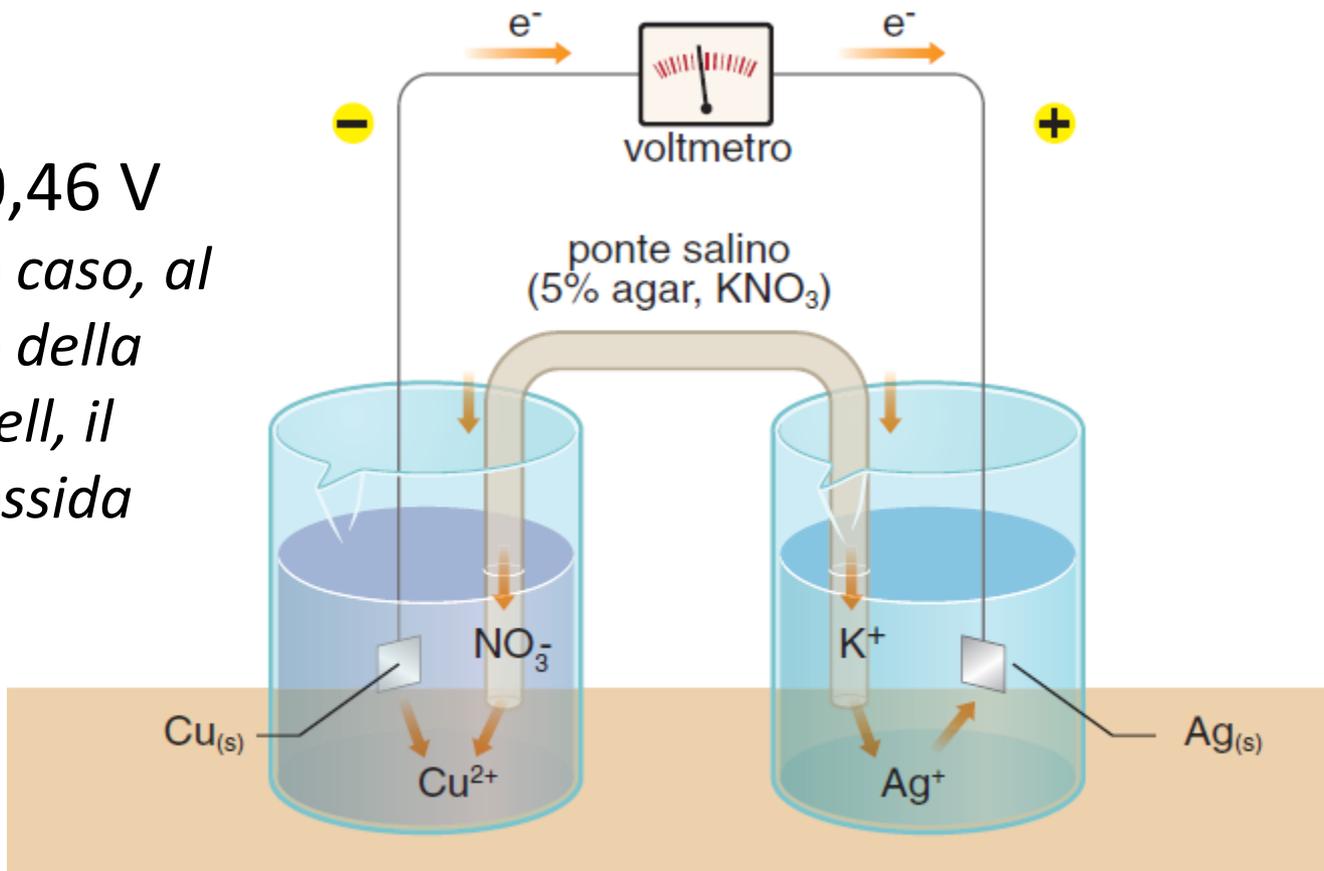
Potenziali standard di riduzione di semi-reazioni

$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$	+0.22
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0.34
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36
$\text{I}_{2(\text{s,g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+0.70
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{l})}$	+0.80
$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_{(\text{l})}$	+0.85
$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0.96
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBrO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$2 \text{HClO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{a})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87

potenziali positivi

Pila rame/argento, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$E^\circ_{\text{pila}} = 0,46 \text{ V}$
In questo caso, al contrario della pila Daniell, il rame si ossida



Equazione di Nernst



E^0 = potenziale standard di riduzione

R = costante universale dei gas ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura (K)

F = costante di Faraday (96485 C mol^{-1})

n = numero di elettroni scambiati nella reazione redox

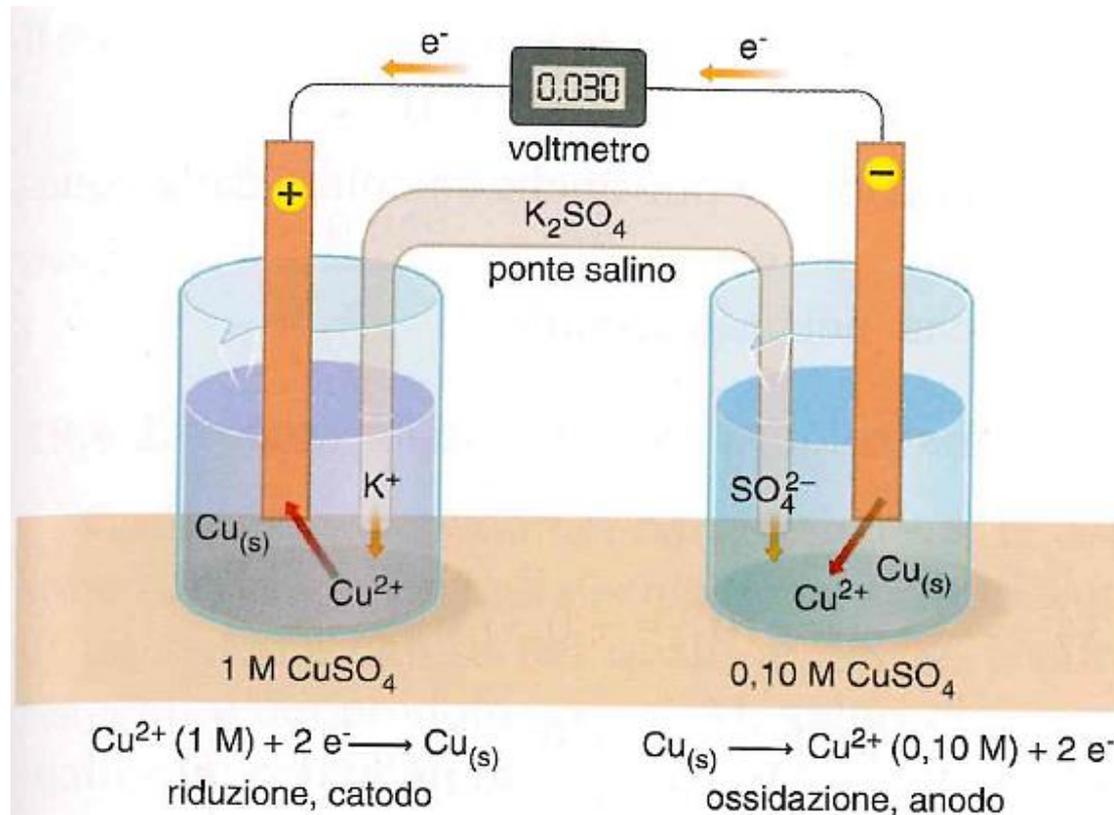
[ox] / [red] = concentrazione della specie ossidata/ridotta

T = 298 K

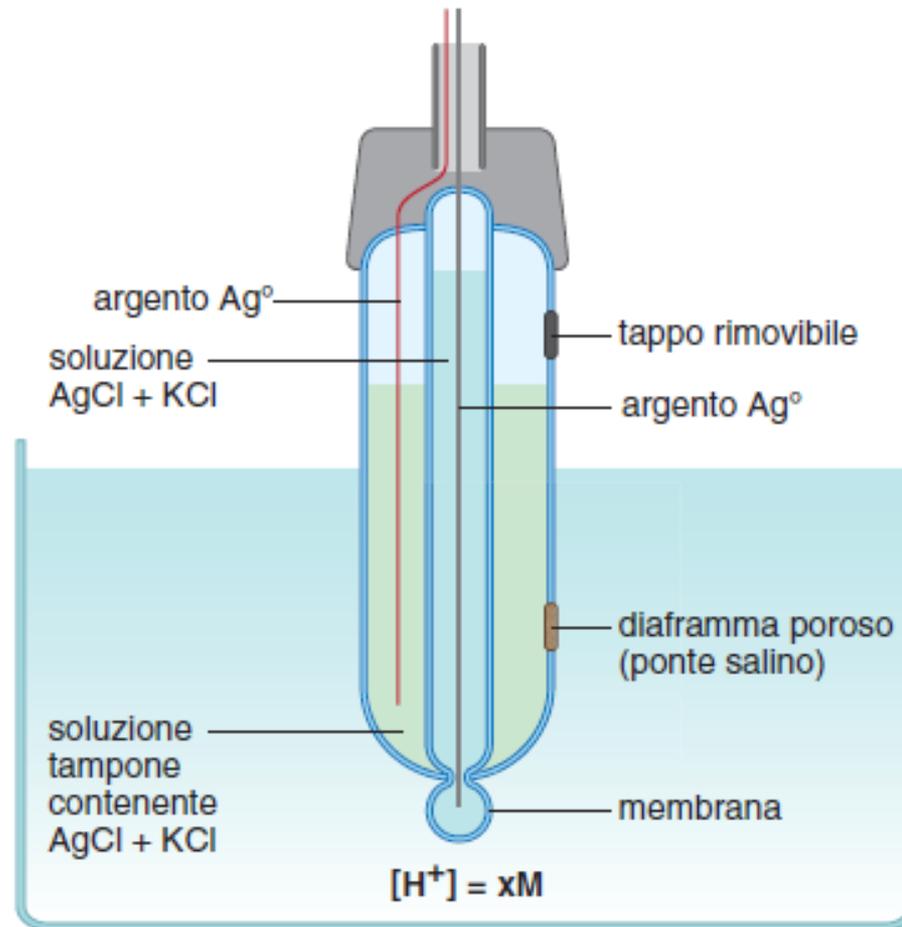
$\ln \rightarrow \log_{10}$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

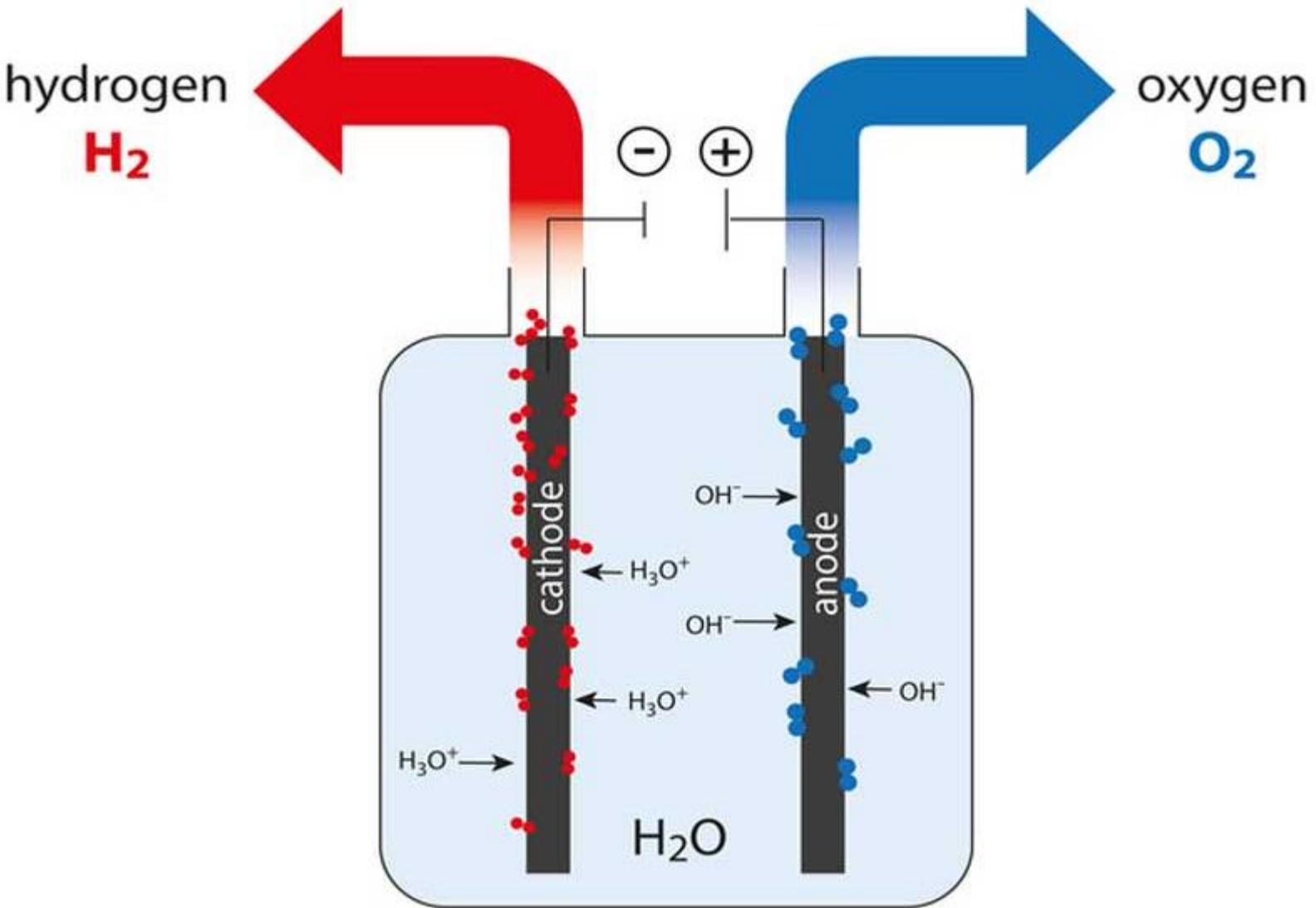
Pile a concentrazione



pHmetro: l'elettrodo a vetro



Il processo inverso a quello delle pile, che converte energia elettrica in energia chimica si chiama **elettrolisi**. L'elettrolisi fa avvenire reazioni redox **non-spontanee**.



Elettrolisi di un sale fuso

