



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



ELETTROCHIMICA

ESERCIZI



13.A PRE-REQUISITI

13.B PRE-TEST

13.C OBIETTIVI



13.1 INTRODUZIONE



13.2 PILE

13.2.1 SERIE DEI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

13.2.2 ESERCIZI SVOLTI



13.3 L'ELETTROLISI

13.3.1 LEGGI DI FARADAY

13.3.2 ESERCIZI SVOLTI



13.V VERIFICA SE HAI CAPITO



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



13.A PRE-REQUISITI

Prima di iniziare a lavorare su questa Unità, dovresti essere in grado di:



- illustrare il significato di una formula chimica e del simbolo che la descrive dal punto di vista microscopico e macroscopico;



- spiegare il significato del concetto di mole;
- bilanciare reazioni chimiche redox e non redox;
- interpretare i processi di ossidazione e riduzione in termini di cessione/acquisto di elettroni;



- spiegare il significato di una reazione di ossidoriduzione, riconoscendo la specie che si ossida e quella che si riduce;

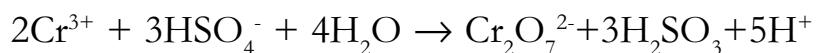


- comprendere il significato di una reazione chimica sul piano macroscopico, calcolando i pesi di reagenti e prodotti che partecipano alla reazione.

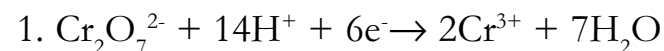


13.B PRE-TEST

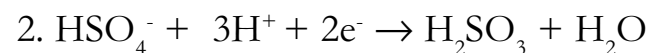
Data la reazione redox:



calcola la f.e.m. (E°) e valuta se la reazione è spontanea nel verso scritto in condizioni standard. I potenziali standard di riduzione interessati sono:



$$E^\circ = 1,33 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0,11 \text{ V}$$

Soluzione

13.C OBIETTIVI

Al termine di questa Unità dovrai essere in grado di:

- descrivere le caratteristiche generali di una cella elettrochimica;
- comprendere il significato di una pila, individuando quale elettrodo funge da anodo e quale da catodo;
- calcolare la forza elettromotrice di una pila in condizioni standard e non standard;
- enunciare l'equazione di Nernst, comprenderne



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



il significato ed applicarla a calcoli;



- comprendere il significato della serie dei potenziali standard di riduzione;



- applicare i potenziali standard di riduzione a calcoli elettrochimici;



- valutare in quale verso procede spontaneamente una reazione redox;



- comprendere il significato di una cella elettrolitica, in riferimento ad alcuni esempi concreti di elettrolisi;

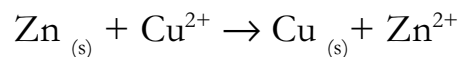


- comprendere il significato delle leggi di Faraday ed applicarle a calcoli quantitativi.



13.1 INTRODUZIONE

Ogni **reazione di ossidoriduzione** spontanea può consentire, in linea di principio, di produrre energia elettrica, grazie al flusso di elettroni che vengono trasferiti dal riducente (che si ossida) all'ossidante (che si riduce). Ad esempio, nella reazione:



atomi di Zn cedono elettroni a ioni Cu^{2+} presenti in soluzione, che vengono ridotti a Cu, ossidandosi a

Zn^{2+} .

Di fatto, in soluzione questi fenomeni avvengono in modo caotico sviluppando energia principalmente sotto forma di calore, e non sono utilizzabili per ottenere energia elettrica. Tuttavia, è possibile realizzare un circuito in cui la soluzione dell'ossidante e quella del riducente sono separate tra loro e gli elettroni passano dall'una all'altra attraverso un conduttore metallico esterno, generando così una corrente elettrica.

- Questo circuito, costituisce una **PILA** elettrica e consente di trasformare energia chimica in energia elettrica per mezzo di una reazione che avviene spontaneamente (forza elettromotrice positiva).

- Se si opera la trasformazione opposta, da energia elettrica ad energia chimica, si realizza invece un processo chiamato ELETTROLISI, caratterizzato da una reazione che procede nel verso opposto rispetto a quella spontanea, e che richiede un apporto di energia dall'esterno per avvenire (forza elettromotrice negativa).



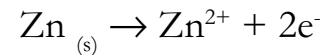
ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali

13.2 PILE



Se una sbarretta di Zn viene immersa in acqua, alcuni ioni del metallo passano in soluzione e si ha la reazione:



Gli elettroni non trovano condizioni favorevoli per passare nella fase acquosa, per cui restano nello zinco; questo si carica negativamente, la fase acquosa positivamente e si stabilisce una differenza di potenziale tra metallo (negativo) e soluzione (positiva). La differenza di potenziale tra soluzione ed elettrodo non può essere misurata direttamente, ma solo valutata rispetto ad un elettrodo di riferimento cui viene attribuito potenziale zero.



La PILA è il sistema costituito da due elettrodi immersi in due opportune soluzioni, separate tra loro da un setto poroso; consideriamo, a titolo di esempio, la pila formata da una lamina di zinco immersa in una soluzione di un sale di zinco (ad esempio, ZnSO_4) e da una lamina di rame immersa in una soluzione di un sale di rame (come CuSO_4).



Le due soluzioni sono separate da un setto poroso che ne impedisce il mescolamento, pur consentendo il passaggio degli ioni per garantire la continuità del circuito elettrico. Ciascuno dei due sistemi elettrodo/soluzione rappresenta una semicella (o semielemento). Spesso, il semielemento viene erroneamente indicato con il nome di elettrodo (la parte per il tutto).

Lo zinco è un metallo che a parità di condizioni manda in soluzione ioni Zn^{2+} in quantità maggiore di quanto il rame non mandi in soluzione ioni Cu^{2+} , per cui nella pila l'elettrodo di zinco sarà negativo e quello di rame positivo. In una pila:

- **ANODO:** elettrodo negativo, nel semielemento in cui si ha ossidazione
- **CATODO:** elettrodo positivo, nel semielemento in cui si ha riduzione

Se i due elettrodi vengono collegati mediante un conduttore esterno, chiudendo il circuito, in esso passano elettroni dall'elettrodo di zinco a quello di rame, dove neutralizzano ioni Cu^{2+} della soluzione che si depositano come atomi neutri sull'elettrodo di



ELETTROCHIMICA

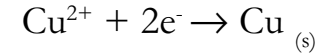
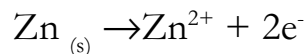


rame, determinando l'assottigliamento della lamina di zinco e l'ispessimento di quella di rame. Con il procedere del processo, la soluzione anodica si carica positivamente (formazione di ioni Zn^{2+}), quella catodica negativamente (scomparsa di ioni Cu^{2+}) e ciò bloccherebbe il funzionamento della pila. La neutralità elettrica tra le due soluzioni viene ristabilita grazie al setto poroso, che lascia passare ioni SO_4^{2-} dalla soluzione catodica a quella anodica. La stessa funzione del setto poroso può essere svolta da un ponte salino, costituito da un tubo di vetro contenente una soluzione elettrolitica (ad esempio, KCl) le cui estremità sono immerse nelle soluzioni delle due semicelle.

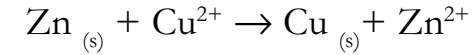
La differenza di potenziale che si stabilisce tra le due semicelle, chiamata **FORZA**

ELETTROMOTRICE (f.e.m., E), rappresenta forse l'informazione più significativa che riguarda una pila e fornisce una misura quantitativa della probabilità che nella cella avvenga la reazione redox. Le modalità di calcolo verranno descritte tra breve.

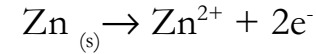
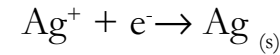
Nella pila descritta avvengono quindi le reazioni:



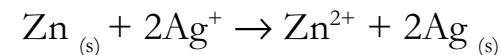
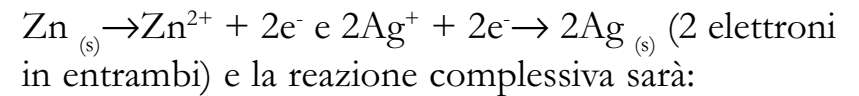
che sommate danno la reazione redox complessiva



Quindi, ogni reazione di ossidoriduzione può essere scomposta in due semireazioni, in cui il coefficiente posto davanti agli elettroni deve essere uguale (elettroni ceduti = elettroni acquistati); in questo caso entrambe le reazioni mettono in gioco 2 elettroni, se così non è, si ricorre ad un bilanciamento. Ad esempio, se i semielementi:



vengono collegati per formare una pila, si ha:



Una pila può essere rappresentata con uno schema in cui:

- le linee singole rappresentano il contatto elettrolitico elettrodo/soluzione
- la linea doppia il contatto elettrolitico tra le soluzioni in cui sono immersi gli elettrodi (mediante



ELETTROCHIMICA



setto poroso o ponte salino)

- la semicella in cui si ha ossidazione (anodo) si pone a sinistra e quella in cui si ha riduzione (catodo) a destra.



Nel nostro caso:



Resta da spiegare la ragione per cui lo zinco si ossida, comportandosi da anodo, ed il rame si riduce, fungendo da catodo, e non avviene l'inverso (riduzione di zinco e ossidazione di rame); questo è possibile valutando i cosiddetti potenziali standard di riduzione.



13.2.1 SERIE DEI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

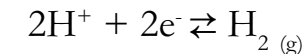


Come accennato, il potenziale relativo ad una singola semicella non può essere misurato in termini assoluti, ma soltanto attraverso un circuito completo, in cui la cella sia collegata ad un elettrodo di riferimento. D'altra parte, sarebbe utile poter caratterizzare ogni semicella con uno specifico

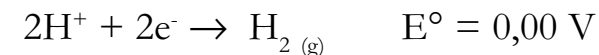


valore di potenziale e questo può essere ottenuto assegnando potenziale zero ad un sistema di riferimento e confrontando tutti gli altri sistemi con quello standard. In questo caso, il riferimento è rappresentato dal

SEMIELEMENTO STANDARD A IDROGENO costituito da una laminetta di platino platinato (cioè ricoperto di un deposito poroso di platino) lambita da una corrente di idrogeno alla pressione di 1 atmosfera e immersa in una soluzione 1 M in ioni H^+ a 25°C . Si stabilisce quindi l'equilibrio:



A questa semicella di riferimento viene assegnato un potenziale standard relativo alla reazione di riduzione uguale a zero:



Poiché questo potenziale dipende dalla temperatura, dalla concentrazione degli ioni H^+ e dalla pressione di H_2 , per confrontarlo con i potenziali di altri elettrodi si deve operare nelle stesse condizioni sperimentali. Sono state quindi individuate delle



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



condizioni STANDARD cui fare riferimento:

- specie in soluzione con concentrazione 1 M
- specie gassose ad una pressione di 1 atmosfera
- temperatura pari a 25° C (298 K)
- se tra i componenti della semicella non compare un metallo, l'elettrodo deve essere di platino (ad esempio, come nel caso della coppia H⁺/H₂).



POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE

(E°) di una data semicella standard è il potenziale della semicella considerata rispetto alla semicella standard ad idrogeno, misurato in condizioni standard.

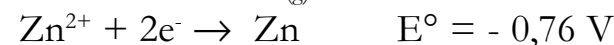
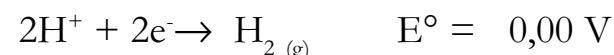
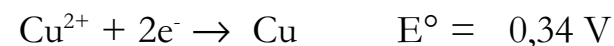


Esso si ottiene per confronto con la semicella a idrogeno e corrisponde alla differenza di potenziale tra gli elettrodi di una cella formata da una semicella standard a idrogeno e dalla semicella in esame. Nella valutazione del potenziale standard di una semicella si fa riferimento alla reazione di riduzione; per questo si parla generalmente di potenziali standard di riduzione. Quando vi sono elettrodi inerti che non partecipano alla reazione (ad esempio, il platino nella

semicella a idrogeno) la forma ridotta viene scritta vicino all'elettrodo.

I potenziali standard danno un'indicazione sulla tendenza delle varie specie a dare ossidazione e riduzione. Quanto più positivo è il valore di E°, tanto più facilmente la coppia redox (specie ossidata/specie ridotta) tenderà a ridursi; in una cella ottenuta collegando due semicelle, si avrà riduzione in quella caratterizzata da un valore di E° più positivo (catodo) ed ossidazione all'altra (anodo).

Consideriamo, ad esempio, le seguenti reazioni di:



Dal confronto dei valori di potenziale, si può prevedere che in condizioni standard:

- in una pila ottenuta collegando rame/idrogeno il rame funge da catodo e dà riduzione (E° = 0,34 V), l'idrogeno funge da anodo e dà ossidazione (E° = 0,00 V)



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



- in una pila ottenuta collegando idrogeno/zinco l'idrogeno funge da catodo e dà riduzione

($E^\circ = 0,00 \text{ V}$), lo zinco funge da anodo e dà ossidazione ($E^\circ = -0,76 \text{ V}$)



- in una pila ottenuta collegando rame/zinco il rame funge da catodo e dà riduzione ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$), lo zinco funge da anodo e dà ossidazione

($E^\circ = -0,76 \text{ V}$)



FORZA ELETTROMOTRICE di una pila (in condizioni standard):

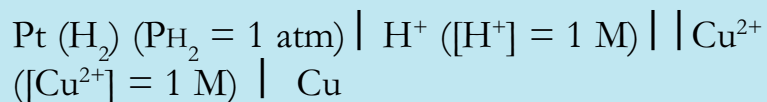
$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a$$



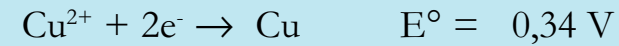
ESEMPI

1. Semielemento standard di idrogeno + semielemento standard di rame

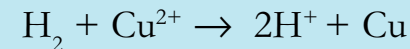
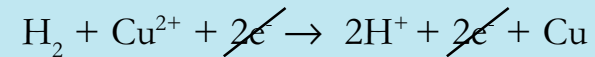
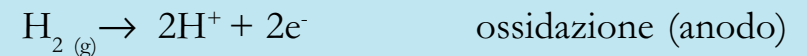
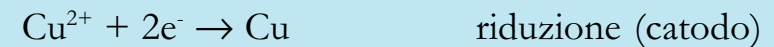
La pila può essere rappresentata schematicamente:



Le reazioni di riduzione relative ai due elettrodi sono:



Il rame ha rispetto all'idrogeno maggiore tendenza a ridursi (il suo E° è più positivo), quindi Cu dà reazione di riduzione e si comporta da catodo; il platino funge da anodo e l'idrogeno si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta.



La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$$

La f.e.m corrisponde al potenziale standard di riduzione per la coppia Cu^{2+}/Cu , ottenuto appunto collegando la semicella di rame ad una semicella standard a idrogeno.





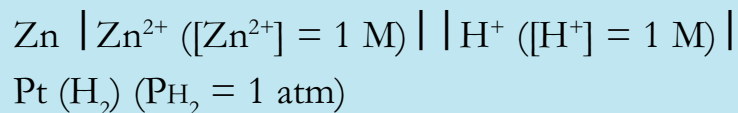
ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali

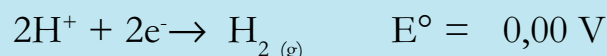
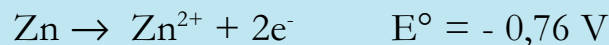


2. Semielemento standard di idrogeno + semielemento standard di zinco

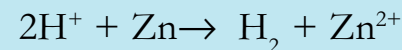
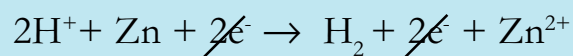
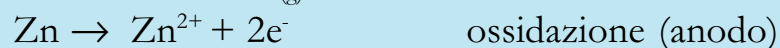
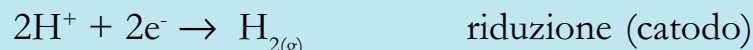
Schematicamente:



Le reazioni di riduzione relative ai due elettrodi sono:



L'idrogeno ha rispetto allo zinco maggiore tendenza a ridursi (il suo E° è più positivo), quindi Pt si comporta da catodo e l'idrogeno dà reazione di riduzione; lo zinco funge da anodo e si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta.



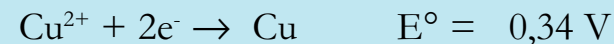
La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,00 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,76 \text{ V}$$

La f.e.m corrisponde al potenziale standard di riduzione per la coppia Zn^{2+}/Zn cambiato di segno, ottenuto appunto collegando la semicella di rame ad una semicella standard a idrogeno.

3. Semielemento standard di zinco + semielemento standard di rame

Vediamo infine la pila zinco - rame, ottenuta collegando le due semicelle:



Il rame ha rispetto allo zinco maggiore tendenza a ridursi (il suo E° è più positivo), quindi si comporta da catodo e dà reazione di riduzione; lo zinco funge

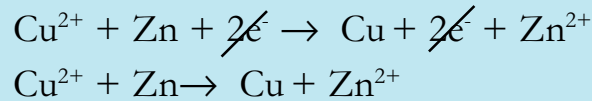
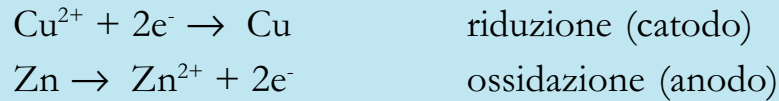


ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



da anodo e si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta.



La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

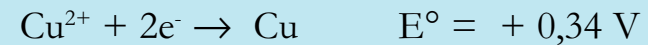
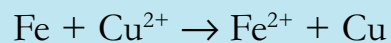


In modo analogo, confrontando i valori relativi dei potenziali standard di due semicelle è possibile valutare se la forza elettromotrice associata ad una certa reazione redox è positiva, cioè se la reazione è spontanea nel verso scritto in condizioni standard.

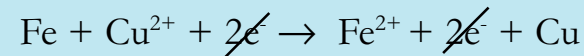
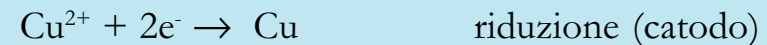


ESEMPIO

Stabilisci in base ai valori dei potenziali standard di riduzione se la seguente reazione è spontanea nel verso scritto:



Il rame ha rispetto al ferro maggiore tendenza a ridursi (il suo E° è più positivo), quindi Cu dà reazione di riduzione e si comporta da catodo; Fe funge da anodo e si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta in riferimento al potenziale standard di riduzione.



Si ottiene esattamente la reazione scritta, che è quindi spontanea in condizioni standard.

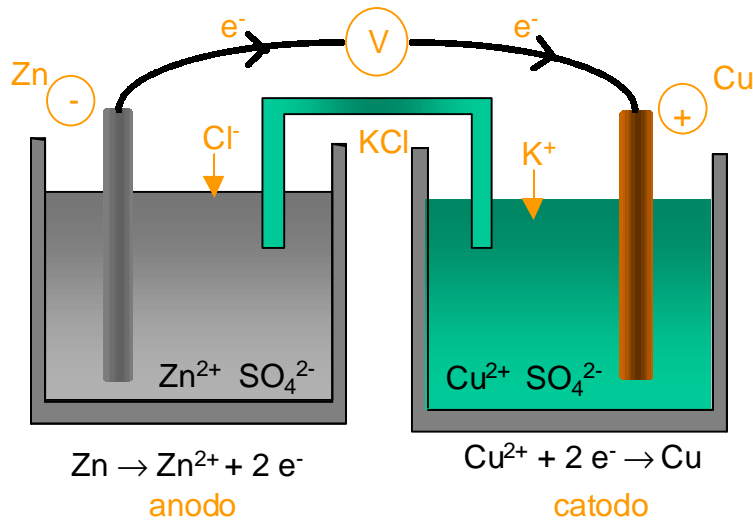


ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



Pila Daniell (con ponte salino)



I valori dei potenziali standard di riduzione danno una misura del potere ossidante e riducente relativo delle varie specie. Procedendo verso semireazioni con potenziale progressivamente meno positivo, diminuisce il potere ossidante della specie considerata, legata ad una tendenza decrescente a dare riduzione. Quindi, l'ossidante in assoluto più

forte (F_2 , $E^\circ = + 2,87$ V, che ha forte tendenza a ridursi) si trova all'inizio della tabella, l'ossidante più debole (Li^+ , $E^\circ = - 3,04$ V, che ha scarsa tendenza a ridursi) si trova al fondo dell'elenco. Inversamente, F^- (che difficilmente dà ossidazione) è l'agente riducente più debole, Li (che ha forte tendenza ad ossidarsi) il più forte. Come si verifica nei sistemi **acido-base** (riguardo alla forza relativa tra acido e base coniugata), un forte agente ossidante è coniugato ad un debole agente riducente, e viceversa.

I potenziali standard di riduzione permettono di studiare una certa reazione redox in condizioni standard; tuttavia, essi non danno informazioni sufficienti nel caso di sistemi in condizioni non standard, che si incontrano frequentemente.

L'EQUAZIONE DI NERNST è una relazione che permette, noto il potenziale standard di una reazione di ossidoriduzione ad una certa temperatura, di ricavare il potenziale della stessa reazione quando le concentrazioni delle specie coinvolte sono diverse da 1.

Per una generica reazione di riduzione



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



Oss + ne⁻ → Rid che avvenga a 25° C possiamo scrivere:



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Rid}]}{[\text{Oss}]}$$



E = potenziale in condizioni diverse da quelle standard



E° = potenziale standard di riduzione

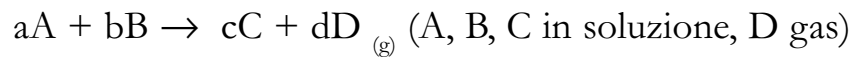
n = elettroni acquistati



[Rid] e [Oss] = concentrazioni della forma ridotta e della forma ossidata; la concentrazione dei solidi viene considerata unitaria, mentre per le specie gassose si indica la loro pressione parziale.



Applicando l'equazione di Nernst ad una generica reazione di ossidoriduzione:



se la relativa forza elettromotrice in condizioni standard è E°, si ottiene:



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{C}]^c p_D^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Se le concentrazioni e le pressioni di tutte le specie che partecipano alla reazione sono unitarie, cioè siamo in condizioni standard, il termine logaritmico si annulla ed E coincide con E°.



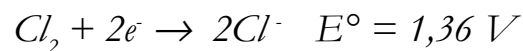
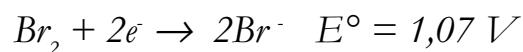
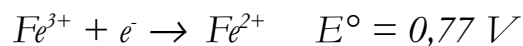
ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



13.2.2 ESERCIZI SVOLTI

1) Dati i potenziali standard di riduzione:

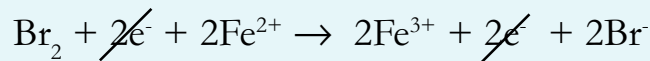
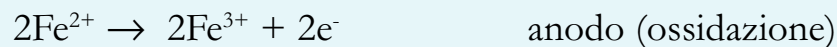
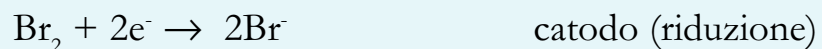


valuta se le reazioni seguenti possono avvenire in condizioni standard e calcola la forza elettromotrice di ciascuna.

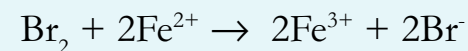


a. Ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+} usando come ossidante Br_2 .

In base ai valori di E° , il bromo ha maggiore tendenza a ridursi, mentre il ferro si ossida.



L'ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+} con Br_2 è possibile e la reazione complessiva è:



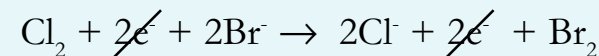
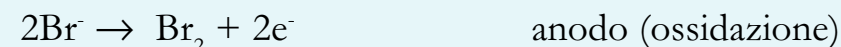
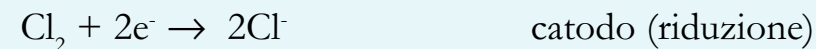
Il coefficiente 2 davanti al ferro è stato introdotto per bilanciare gli elettroni ceduti/acquistati (questo non modifica il valore del potenziale).

La forza elettromotrice è data da:

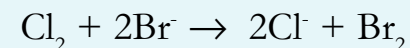
$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 1,07 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,30 \text{ V}$$

b. Ossidazione di Br^- a Br_2 usando come ossidante Cl_2 .

In base ai valori di E° , il cloro ha maggiore tendenza a ridursi, mentre il bromo si ossida.



L'ossidazione di Br^- a Br_2 con Cl_2 è possibile e la reazione complessiva è





ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 1,36 \text{ V} - 1,07 \text{ V} = 0,29 \text{ V}$$



c. Ossidazione di Cl^- a Cl_2 usando come ossidante un sale di Fe^{3+} .

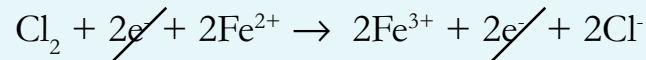
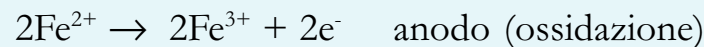
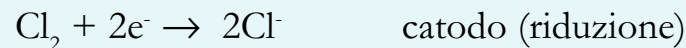


In base ai valori di E° , il cloro ha maggiore tendenza a ridursi, mentre il ferro si ossida. Non è quindi spontanea una reazione in cui il cloro funge da anodo ed il ferro da catodo, la cui forza elettromotrice è:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,77 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -0,59 \text{ V}$$



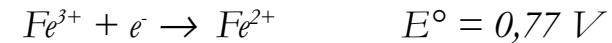
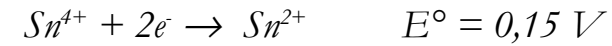
Il valore negativo dice che la reazione non avviene spontaneamente, mentre è spontanea la reazione nel verso opposto (ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+} con Cl_2)



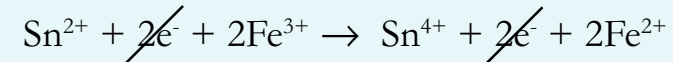
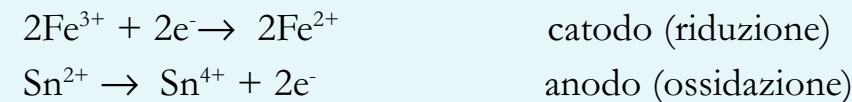
La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 1,36 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,59 \text{ V}$$

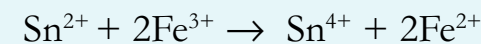
2) E' possibile ossidare un sale di Fe(II) a Fe(III) usando un sale di Sn(IV) che si riduce a Sn(II) ?



In base ai valori di E° , si osserva che il ferro ha maggiore tendenza a ridursi rispetto allo stagno, che quindi si ossida; l'ossidazione del ferro con Sn(IV) non è spontanea in condizioni standard ed avviene la reazione opposta.



La reazione complessiva è:



La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,77 \text{ V} - 0,15 \text{ V} = 0,62 \text{ V}$$



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



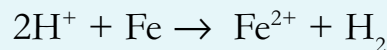
3) Valuta se si ha sviluppo di H_2 in una soluzione acquosa di acido forte 1 M



- per aggiunta di Fe
- per aggiunta di Cu



Lo ione H^+ tende a dare riduzione più del ferro, ma meno del rame. Il ferro in soluzione acida viene ossidato con sviluppo di H_2 secondo la reazione:



$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,00 \text{ V} + 0,44 \text{ V} = 0,44 \text{ V}$$

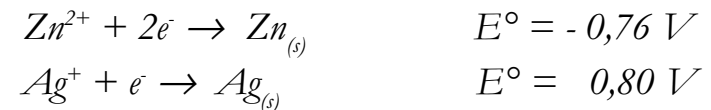


Se introduciamo un frammento di ferro in soluzione acquosa di acido forte, ad esempio di HCl 1 M, si ha sviluppo di idrogeno ed il metallo lentamente scompare, passando in soluzione come Fe^{2+} ; introducendo invece un pezzetto di rame, questo rimane inalterato e non si ha sviluppo di idrogeno. Generalizzando questo risultato, si può affermare



che soltanto i metalli il cui potenziale standard è negativo sono in grado di sviluppare idrogeno da soluzioni acide; i metalli con $E^\circ > 0$ non danno questa reazione.

4) Individua anodo e catodo e calcola la forza elettromotrice di una cella in cui una semicella sia costituita da una sbarretta di Zn immersa in una soluzione di $ZnSO_4$ 1,00 M e la seconda semicella da un elettrodo di Ag immerso in una soluzione 1,00 M di $AgNO_3$.

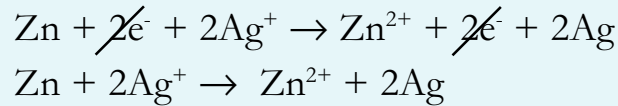
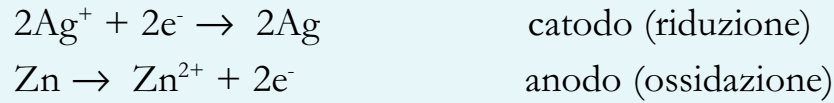


In base ai valori di potenziale, l'Ag si riduce comportandosi da catodo, lo Zn si ossida e funge da anodo. La reazione complessiva si ottiene sommando la prima reazione scritta nel verso opposto alla seconda moltiplicata per due (in modo da tenere conto degli elettroni scambiati).



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali

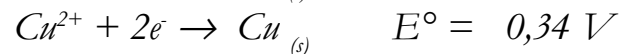
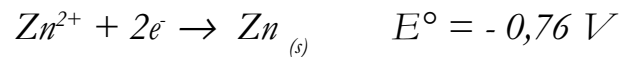


La forza elettromotrice è data da:

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,80 \text{ V} + 0,76 \text{ V} = 1,56 \text{ V}$$



5) Calcola il potenziale di una semicella costituita da una sbarretta di Zn immersa in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} in concentrazione 1,80 M e il potenziale di una semicella costituita da una sbarretta di Cu immersa in una soluzione 0,20 M in ioni Cu^{2+} . Calcola la forza elettromotrice della cella che si ottiene abbinando queste due semicelle. I potenziali standard di riduzione per le reazioni considerate sono:



Applichiamo alla semireazione $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ l'equazione di Nernst:



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}_{(s)}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Considerando la concentrazione dei solidi unitaria e sostituendo i valori noti si ottiene:

$$E = -0,76 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{1,80} = -0,75 \text{ V}$$

Analogamente, per l'altra semireazione si ottiene:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Cu}_{(s)}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = +0,34 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1}{0,20} = +0,32 \text{ V}$$

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,32 \text{ V} + 0,75 \text{ V} = 1,07 \text{ V}$$

Se la concentrazione degli ioni Zn^{2+} e Cu^{2+} fosse stata 1,00 M (condizioni standard), E° sarebbe stata



ELETTROCHIMICA

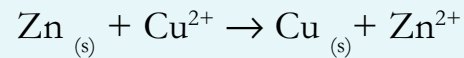
Tabella dei potenziali



uguale a 1,10 V. Con l'equazione di Nernst è quindi possibile calcolare la diminuzione della forza elettromotrice durante il processo di scarica.



Per calcolare la f.e.m di una cella in condizioni diverse da quelle standard, l'equazione di Nernst può essere applicata direttamente all'ossidazione complessiva e porta allo stesso risultato; nel nostro caso:



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

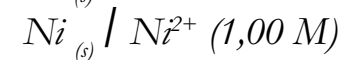
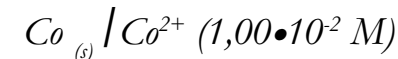


La concentrazione dei solidi è stata considerata unitaria ed omissa. Sostituendo i valori relativi alla forza elettromotrice della cella in condizioni standard, agli elettroni scambiati e alle concentrazioni delle specie in soluzione si ottiene:

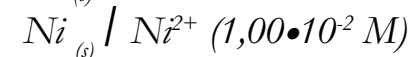
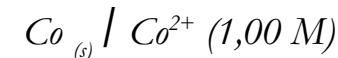


$$E = 1,10 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1,80}{0,20} = 1,07 \text{ V}$$

6) La cella A è costituita dalle semicelle:



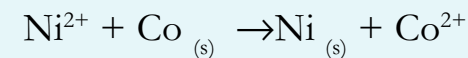
La cella B è costituita dalle semicelle:



Calcola la forza elettromotrice per le due celle.



In condizioni standard il Co funge da anodo ed il Ni da catodo:



La f.e.m è: $E^\circ = -0,25 + 0,28 = 0,03$.

Le due semicelle non sono in condizioni standard:



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



applichiamo l'equazione di Nernst assumendo che Co sia l'anodo e Ni il catodo.



Cella A

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$



$$E = 0,03 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,00} = + 0,09 \text{ V}$$



Anche in questa cella, come in condizioni standard, il Co funge da anodo ed il Ni da catodo, secondo la stessa reazione $Ni^{2+} + Co_{(s)} \rightarrow Ni_{(s)} + Co^{2+}$. La reazione è spontanea, come indicato dal valore positivo di E° .



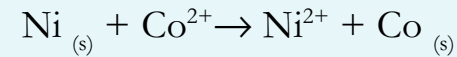
Procediamo analogamente per la **Cella B**:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$



$$E = 0,03 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1,00}{1,00 \cdot 10^{-2}} = - 0,03 \text{ V}$$

Il valore negativo di E° indica che nella cella B la reazione procede nel verso opposto (Ni anodo, Co catodo):



In queste condizioni si ottiene:

$$E = 0,03 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,00} = + 0,03 \text{ V}$$

7) Valuta in base ai potenziali standard di riduzione se le reazioni seguenti procedono spontaneamente nel verso indicato:

- a. $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$
- b. $2F + Cl_2 \rightarrow F_2 + 2Cl^-$
- c. $Zn + Pb^{2+} \rightarrow Pb + Zn^{2+}$
- d. $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$



ELETTROCHIMICA

13.3 L'ELETTROLISI



a. $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$

Cu^{2+} si riduce, Zn si ossida: reazione spontanea



b. $E^\circ (\text{F}_2/2\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

F_2 si riduce, Cl^- si ossida: reazione spontanea NEL VERSO OPPOSTO



c. $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,13 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$

Pb^{2+} si riduce, Zn si ossida: reazione spontanea



d. $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$

Cu^{2+} si riduce, Fe si ossida: reazione spontanea



Si chiama **ELETTROLISI** l'insieme dei fenomeni che avvengono in una soluzione elettrolitica o in un elettrolita fuso in seguito a passaggio di corrente elettrica e che trasformano l'energia elettrica in energia chimica. Contrariamente al caso delle pile, in cui si ha spontaneamente conversione di energia chimica in energia elettrica, si deve fornire energia per far avvenire una reazione redox che altrimenti si produrrebbe spontaneamente nel verso opposto.

Applicando una differenza di potenziale ad un conduttore di seconda specie (a conduzione ionica, come nel caso di una soluzione elettrolitica), si osserva l'esistenza di una soglia di potenziale, al di sotto della quale non si ha passaggio di corrente. Tale soglia è in relazione con la forza elettromotrice della pila, che procede nel verso opposto rispetto alla reazione che si vuole realizzare ed è detta per questo "forza contro elettromotrice". Tale forza, che si oppone alla ddp applicata, rappresenta il valore minimo da applicare perché si abbia elettrolisi. Nella pratica, si osserva che deve essere applicata



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



una ddp superiore al valore-soglia: ciò è dovuto ad una serie di fattori di varia natura che determinano nel loro insieme la cosiddetta sovratensione. Le sovratensioni permettono di superare le interazioni sulla superficie dell'elettrodo e sono comuni quando alla reazione partecipano specie gassose.



Se immergiamo due elettrodi inerti collegati ad un generatore in un recipiente contenente NaCl fuso, gli ioni Na⁺ del sale migrano verso l'elettrodo negativo (catodo) dove acquistano un elettrone e vengono ridotti a sodio metallico. Inversamente, gli ioni Cl⁻ migrano all'elettrodo positivo, cedono un elettrone e si ossidano a cloro.

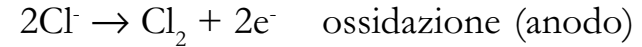


- **CATODO**: elettrodo a cui si ha riduzione (segno -)

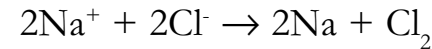


- **ANODO**: elettrodo a cui si ha ossidazione (segno +)

Si può notare che la polarità degli elettrodi è invertita rispetto al caso di una pila.

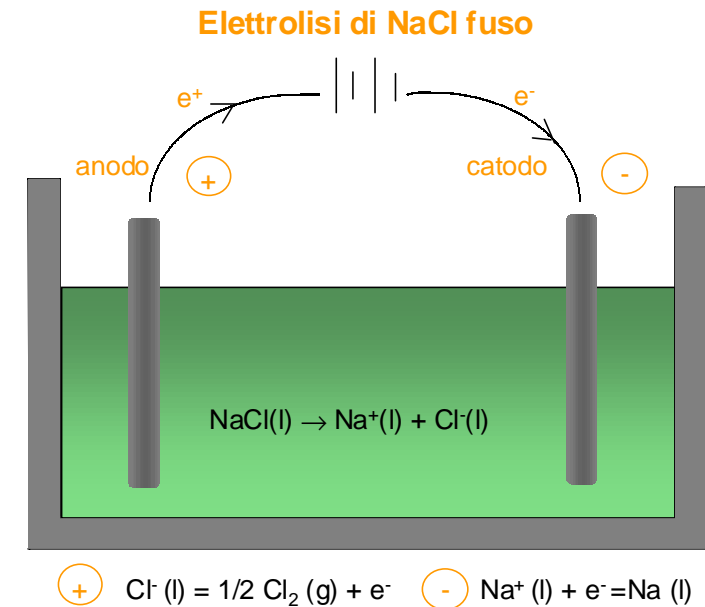


La reazione complessiva è:



ed in assenza di corrente elettrica fornita al sistema dall'esterno sarebbe spontanea nel verso opposto, come confermato dal valore negativo della forza elettromotrice

$(E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = - 2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = - 4,07 \text{ V}).$





ELETTROCHIMICA

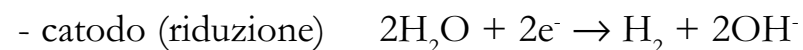
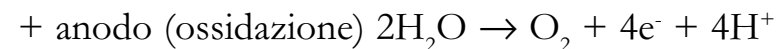
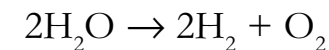
Tabella dei potenziali



La preparazione elettrolitica di sodio da NaCl va effettuata sul sale fuso e non può essere realizzata partendo da soluzioni acquose; infatti, in presenza di acqua si ha riduzione di H⁺ ad H₂ (E° = 0,00 V) e non deposizione di Na (E° = - 2,71 V), che ha minore tendenza a ridursi rispetto all'idrogeno. Ciò è conseguenza del fatto che se nel sistema sono presenti più coppie redox, al catodo viene ridotta per prima quella con potenziale di riduzione maggiore (la più ossidante) e all'anodo viene ossidata per prima quella con potenziale minore (la più riducente). Quando questa è stata completamente ridotta/ossidata, la reazione può eventualmente interessare altre specie presenti.

Le applicazioni dell'elettrolisi sono numerose: oltre alla preparazione di un metallo per elettrolisi di un suo sale fuso, si possono citare l'elettrolisi dell'acqua e la raffinazione elettrolitica dei metalli.

Facendo passare corrente tra due elettrodi immersi in una soluzione acquosa, si può scomporre l'acqua nei suoi componenti, secondo la reazione seguente che produce O₂ all'anodo e H₂ al catodo:



reazione globale: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
 (ottenuta sommando alla reazione anodica la reazione catodica moltiplicata per 2 e considerando $4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$)

Vari metalli, come ad esempio il rame, possono essere raffinati per via elettrolitica. Nella cella l'anodo è costituito dal metallo da purificare, il catodo da grafite o rame purissimo; Cu viene ossidato all'anodo e gli ioni Cu²⁺ vengono ridotti e depositati al catodo. Per ragioni diverse, questo processo permette di eliminare le impurezze costituite da metalli più nobili (che hanno potenziali di riduzione maggiori e non passano in soluzione), e meno nobili (che avendo potenziali minori del rame passano in soluzione, ma non vengono ridepositati).



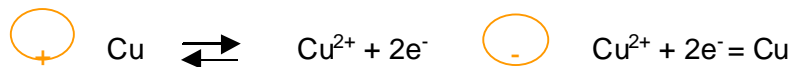
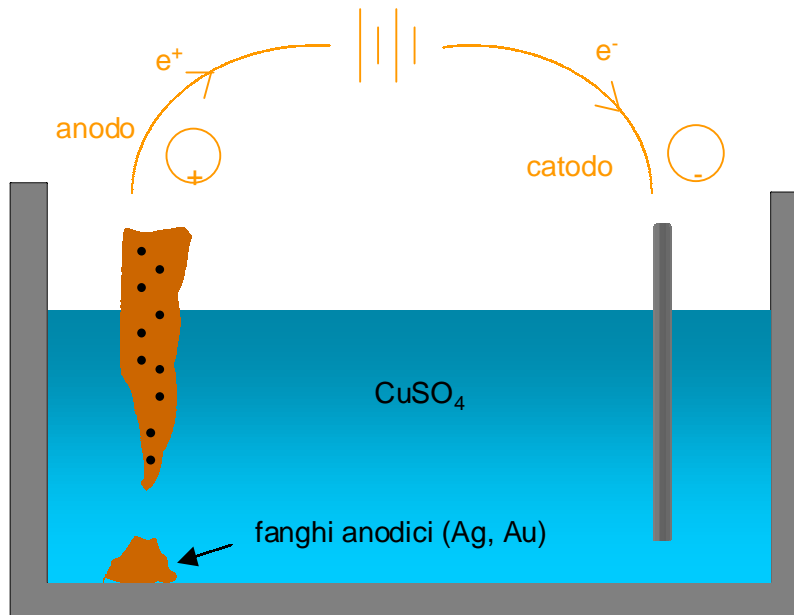
ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali

13.3.1 LEGGI DI FARADAY



Raffinazione del rame per elettrolisi



Gli aspetti quantitativi dell'elettrolisi sono descritti da alcune leggi, che mettono in relazione la quantità di elettricità che attraversa una cella elettrolitica con le quantità di specie chimiche che si formano o scompaiono per effetto delle reazioni che avvengono agli elettrodi.

LEGGI DI FARADAY

1. La massa di un certo elemento ridotta (o ossidata) agli elettrodi durante un'elettrolisi è proporzionale alla quantità di elettricità che è passata attraverso la soluzione.
2. Le masse di diversi elementi ridotti (o ossidati) dalla stessa quantità di elettricità sono proporzionali ai loro pesi equivalenti.

Partendo dalla carica dell'elettrone e dal numero di elettroni contenuti in una mole, si può calcolare che per decomporre agli elettrodi un **equivalente** di sostanza (definito come la quantità in peso di sostanza che in una certa reazione redox cede o



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



acquista 1 mole di elettroni) occorrono 96500 Coulomb; questa quantità viene chiamata Faraday.



$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Coulomb}$$



Se la reazione implica, ad esempio, l'acquisto di 3 elettroni (ad esempio, $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$), la riduzione di una mole di Al richiede 3 moli di elettroni, cioè 3 Faraday e 1 Faraday riduce una quantità in peso pari ad un equivalente di Al.



ESEMPIO



Calcola quanti grammi di Al vengono depositati al catodo di una cella elettrolitica contenente AlCl_3 fuso se si fa passare una corrente di $2,60 \cdot 10^{-1} \text{ A}$ per 35 minuti.

$$1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ Ampere} \times 1 \text{ secondo}$$



I coulomb che hanno attraversato la cella sono:
 $2,60 \cdot 10^{-1} \text{ A} \times 35 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 546 \text{ C}$



Se $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$, questi corrispondono a:

$$546 \text{ C}$$

$$\frac{546 \text{ C}}{96500 \text{ C/F}} = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ F}$$

(con una proporzione, $1 \text{ F} : 96500 \text{ C} = x : 546$)

Visto che la riduzione di 1 mole di Al richiede 3 Faraday, le moli depositate sono:

$$1 \text{ mole} : 3 \text{ F} = x \text{ moli} : 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ F}$$

$$x = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ F} / 3 \text{ F mol}^{-1} = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ moli}$$

I grammi depositati sono:

$$1,89 \cdot 10^{-3} \text{ moli} \times 26,98 \text{ g mol}^{-1} = 5,09 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

13.3.2 ESERCIZI SVOLTI

1) L'idrogeno puro viene preparato per elettrolisi dell'acqua. Calcola quanti Coulomb occorrono per preparare 20,0 l di H_2 (misurati a 298 K e 1 atm) e quanti litri di O_2 (nelle stesse condizioni di pressione e temperatura) vengono contemporaneamente prodotti all'anodo.



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



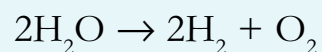
anodo (sviluppo di O_2) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+$



catodo (sviluppo di H_2) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$



La reazione globale si ottiene sommando alla reazione anodica la reazione catodica moltiplicata per due (per bilanciare gli elettroni) e sostituendo $4H^+ + 4OH^-$ con $4H_2O$:



Le moli di idrogeno contenute in 20,0 l di gas a 298 K e 1 atm si ricavano con l'equazione di stato dei gas perfetti:



$$n = PV/RT = (1,00 \times 20,0) / (0,0821 \times 298) = 0,818 \text{ mol}$$



Dalla reazione si vede che la liberazione di una mole di H_2 richiede 2 moli di elettroni e quindi 2F di elettricità. Per ottenere 0,818 moli sono necessari:



$$1 \text{ mol} : 2 F = 0,818 \text{ mol} : x$$

$$x = 0,818 \text{ mol} \times 2 F \text{ mol}^{-1} = 1,64 F$$

Essendo 1 F = 96500 C, questi corrispondono a:
 $1,64 F \times 96500 \text{ C/F} = 1,58 \cdot 10^5 \text{ C}$.

Calcoliamo ora l' O_2 sviluppato all'anodo dalla stessa quantità di elettricità; osservando la semireazione anodica si nota che una mole di ossigeno comporta la liberazione di quattro moli di elettroni, quindi lo sviluppo di ossigeno richiede rispetto all'idrogeno una quantità doppia di elettricità.

Di conseguenza, gli stessi $1,58 \cdot 10^5 \text{ C}$ produrranno una quantità di ossigeno pari alla metà dell'idrogeno:

$$\text{moli } (O_2) = 0,818 \text{ mol} / 2 = 0,409 \text{ mol}$$

Queste, nelle stesse condizioni di T e P, occuperanno un volume pari a metà del volume di idrogeno, cioè 10,0 l. Questo valore può essere ricavato applicando l'equazione di stato dei gas perfetti e ricavando V.



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



2) In una cella per l'elettrolisi di AgNO_3 , al catodo si separa Ag metallico, all'anodo si libera ossigeno. Calcola i Coulomb che hanno determinato la deposizione di 53,1 g di Ag .



$$\text{moli (Ag)} = 53,1 \text{ g} / 107,870 \text{ g mol}^{-1} = 0,492 \text{ mol}$$



La riduzione dell'argento (semireazione catodica, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$) implica che per la deposizione di 1 mole è necessario 1 F; 0,492 mol sono prodotte dal passaggio di 0,492 F, corrispondenti a:



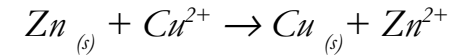
$$0,492 \text{ F} \times 96500 \text{ C/F} = 4,75 \cdot 10^4 \text{ C}$$



Questi stessi calcoli quantitativi basati sulle leggi di Faraday possono essere applicati in modo del tutto analogo alle pile, con la differenza che l'elettricità non viene fornita per far avvenire la reazione, ma viene prodotta dalla reazione stessa che procede spontaneamente.

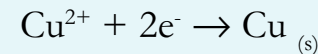


3) Considera la pila Daniell, basata sulla reazione:



e calcola la quantità di elettricità (in C) erogata dalla cella corrispondente ad un aumento di peso dell'elettrodo di Cu di 15,0 g.

Consideriamo la semireazione catodica:



La deposizione di 1 mole di rame richiede 2 moli di elettroni, quindi 2 F.

$$\text{moli depositate: } 15,0 \text{ g} / 63,54 \text{ g mol}^{-1} = 0,236 \text{ mol}$$

Elettricità erogata dalla cella:

$$1 \text{ mol} : 2 \text{ F} = 0,236 \text{ mol} : x$$

$$x = 0,236 \text{ mol} \times 2 \text{ F mol}^{-1} = 0,472 \text{ F}$$

$$0,472 \text{ F} \times 96500 \text{ C/F} = 4,55 \cdot 10^4 \text{ C}$$

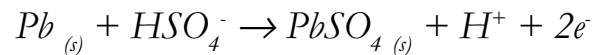


ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



4) Nelle batterie al piombo delle automobili all'anodo avviene la reazione:



Calcola il peso di Pb necessario perché la batteria sia in grado di erogare 50,0 A/ora (misura convenzionale corrispondente, ad esempio a 50 A per 1 ora, oppure 25 A per 2 ore, e così via).



50 A/ora corrispondono a:

$$50,0 \text{ A} \times 1 \text{ ora} \times 60 \text{ min/ora} \times 60 \text{ s/min} = 1,80 \cdot 10^5 \text{ C}$$



$$1 \text{ F} : 96500 \text{ C} = x : 1,80 \cdot 10^5$$

$$x = 1,80 \cdot 10^5 \text{ C} / 96500 \text{ C F}^{-1} = 1,86 \text{ F}$$



In base alla semireazione di ossidazione del Pb ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$), si vede che 1 mole di Pb produce 2F. Per ottenere 1,86 F saranno necessarie:

$$1 \text{ mol} : 2 \text{ F} = x : 1,86 \text{ F} \quad x = 1,86 \text{ F} / 2 \text{ F mol}^{-1} = 0,930 \text{ mol Pb}$$

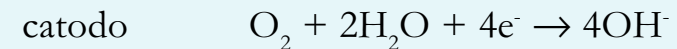
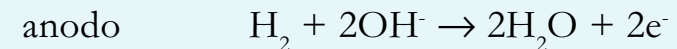
$$g(\text{Pb}) = 0,930 \text{ mol} \times 207,19 \text{ g mol}^{-1} = 193 \text{ g di Pb}$$

necessari per l'erogazione di 50 A/ora.



5) Una cella a combustibile basata sulla reazione $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ è costituita da due elettrodi di carbone poroso immersi in una soluzione di KOH e separati da un setto poroso. Su uno degli elettrodi viene fatto gorgogliare H_2 , sull'altro O_2 . Calcola il volume di idrogeno e di ossigeno (a 298 K e 1,00 atm) necessari per ottenere l'erogazione di 100,0 A per 3 minuti.

Le due semireazioni sono:



100,0 A erogati per 3 minuti corrispondono a:

$$100,0 \text{ A} \times 3 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 1,80 \cdot 10^4 \text{ C}$$

$$1 \text{ F} : 96500 \text{ C} = x : 1,80 \cdot 10^4 \text{ C}$$

$$x = 1,80 \cdot 10^4 \text{ C} / 96500 \text{ C F}^{-1} = 1,86 \cdot 10^{-1} \text{ F}$$

Dalla semireazione anodica, si vede che l'ossidazione di 1 mole di H_2 libera 2 moli di elettroni, producendo 2 F. Per liberare $1,86 \cdot 10^{-1} \text{ F}$ sono necessarie:



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



1 mole : 2 F = x : 1,86·10⁻¹ F
 x = 1,86·10⁻¹ F / 2 F mol⁻¹ = 9,30·10⁻² moli di H₂
 che occupano un volume pari a:



$$V = nRT/P = (9,30 \cdot 10^{-2} \times 0,0821 \times 298) / 1,00 = 2,27 \text{ l}$$



Quanto all'ossigeno, dalla semireazione catodica si nota che la riduzione di 1 mole di O₂ corrisponde a 4 F; il volume di ossigeno necessario per erogare la stessa quantità di elettricità sarà uguale alla metà del volume di H₂:



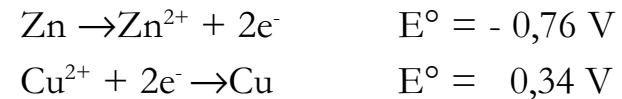
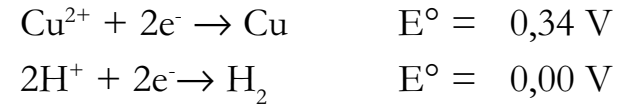
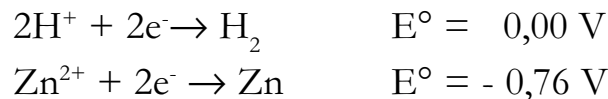
$$V(\text{O}_2) = 2,27 \text{ l} / 2 = 1,14 \text{ l di O}_2$$



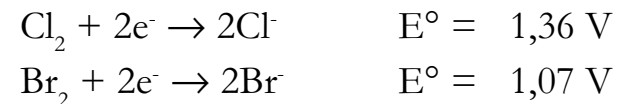
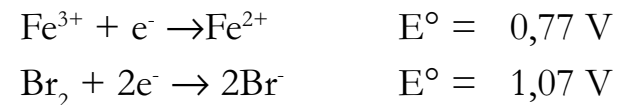
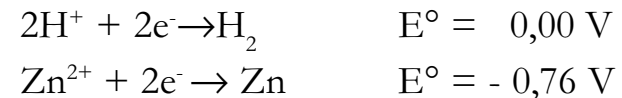
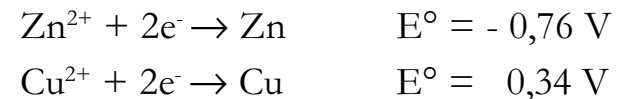
13.V VERIFICA SE HAI CAPITO



13.V.1 In base al significato dei **potenziali standard di riduzione**, individua nelle coppie seguenti quale specie ha maggiore tendenza a ridursi:



13.V.2 Nelle celle ottenute accoppiando le seguenti semicelle in condizioni standard, valuta i **potenziali standard di riduzione** ed individua l'anodo (ossidazione) e il catodo (riduzione):



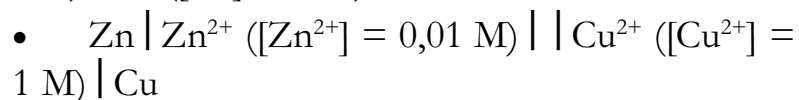
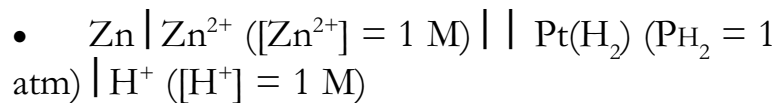
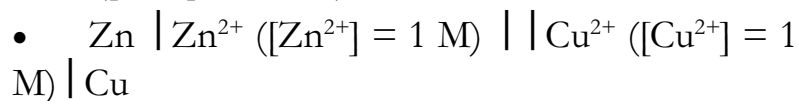
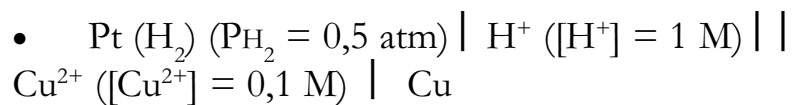


ELETTROCHIMICA

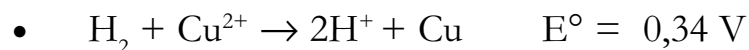
Tabella dei potenziali



13.V.3 In base al significato dell'*equazione di Nernst*, individua tra le celle seguenti quelle in cui per calcolare la forza elettromotrice è necessario applicarla:



13.V.4 In base al significato della *forza elettromotrice* ed alla distinzione tra *pila* e *cella elettrolitica*, riconosci le celle in cui la reazione è spontanea (pile) da quelle in cui nel processo elettrolitico avviene la reazione inversa rispetto a quella spontanea:



- $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \quad E^\circ = 1,10 \text{ V}$
- $2\text{F}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{F}_2 + 2\text{Cl}^- \quad E^\circ = -1,51 \text{ V}$
- $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Fe}^{2+} \quad E^\circ = -0,59 \text{ V}$



ELETTROCHIMICA

Tabella dei potenziali



Potenziali normali di riduzione a 25° C

Semireazione di riduzione	Pot. std (E°)
$F_{2(g)} + 2e^- = 2F^-$	+ 2,87 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+ 1,77 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51 V
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,44 V
$Au^{3+} + 3e^- = Au_{(s)}$	+ 1,50 V
$Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-$	+ 1,36 V
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33 V
$MnO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23 V
$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+ 1,23 V
$Br_{2(l)} + 2e^- = 2Br^-$	+ 1,07 V
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O$	+ 0,96 V
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_{4(g)} + 2H_2O$	+ 0,80 V
$Ag^+ + e^- = Ag_{(s)}$	+ 0,80 V
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg_{(l)}$	+ 0,79 V
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+ 0,77 V
$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+ 0,68 V
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+ 0,54 V
$Cu^+ + e^- = Cu_{(s)}$	+ 0,52 V

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(s)}$	+ 0,34 V
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+ 0,15 V
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+ 0,15 V
$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- = H_2S_{(g)}$	+ 0,14 V
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+ 0,01 V
$2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$	0,00 V
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb_{(s)}$	- 0,13 V
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn_{(s)}$	- 0,14 V
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni_{(s)}$	- 0,25 V
$Co^{2+} + 2e^- = Co_{(s)}$	- 0,28 V
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd_{(s)}$	- 0,40 V
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe_{(s)}$	- 0,44 V
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr_{(s)}$	- 0,74 V
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$	- 0,76 V
$2H_2O + 2e^- = H_{2(g)} + 2OH^-$	- 0,83 V
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn_{(s)}$	- 1,18 V
$Al^{3+} + 3e^- = Al_{(s)}$	- 1,66 V
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg_{(s)}$	- 2,37 V
$Na^+ + e^- = Na_{(s)}$	- 2,71 V
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca_{(s)}$	- 2,87 V
$K^+ + e^- = K_{(s)}$	- 2,93 V
$Li^+ + e^- = Li_{(s)}$	- 3,04 V



Tabella dei potenziali

ELETTROCHIMICA

Soluzione Pre-Test



Nella reazione redox globale, la semireazione 1 avviene in senso inverso (ossidazione anodica), la reazione 2 nel senso scritto (riduzione catodica).

La forza elettromotrice in condizioni standard è:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a = 0,11 - 1,33 = -1,22 \text{ V}$$

Essendo il potenziale negativo, la reazione non è spontanea nel verso scritto, ma nel verso opposto.