

## NOTE DI ELETTROCHIMICA

### 1. LE PILE O CELLE GALVANICHE

**La pila è un dispositivo mediante il quale è possibile trasformare l'energia chimica che si libera nel corso di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica.**

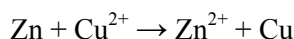
Ogni reazione di ossidoriduzione è caratterizzata dal trasferimento di elettroni da una specie che si ossida a una che si riduce. Questo trasferimento può avvenire in due diverse maniere:

- per contatto diretto delle sostanze interessate al trasferimento. In questo caso si dice che la reazione avviene per **via chimica**.
- tenendo separata la sostanza che si ossida da quella che si riduce e facendo in modo che gli elettroni che si liberano nel processo di ossidazione raggiungano, attraverso un conduttore metallico, il recipiente dove avviene la reazione di riduzione. In questo secondo caso si dice che la reazione avviene per **via elettrochimica**.

Un esempio chiarisce la differenza tra **decorso chimico** e **decorso elettrochimico** di una reazione. Prendiamo in esame la reazione tra ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e zinco metallico. Dopo un certo tempo che una lamina di zinco è stata immersa in una soluzione contenente un sale di rame, per esempio  $\text{CuSO}_4$ , si osserva che la lamina ha perduto la sua tipica lucentezza metallica e si è ricoperta di una patina scura. Nel frattempo, il caratteristico colore blu impartito dagli ioni rameici alla soluzione è diventato meno intenso.

L'analisi chimica del sistema rivela che la patina sulla lamina è costituita da rame elementare finemente suddiviso e che in soluzione è presente una certa quantità di ioni  $\text{Zn}^{2+}$  (incolori). Inoltre, se la lamina di zinco viene lasciata a contatto con la soluzione per un tempo sufficiente, si potrà anche notare che il processo di riduzione è quantitativo: la soluzione risulta alla fine perfettamente incolore.

Quanto accaduto si può spiegare ammettendo che tra lo zinco e gli ioni rameici in soluzione sia avvenuta la reazione:



che comporta un trasferimento di elettroni dallo zinco metallico agli ioni rameici.

Da un punto di vista del tutto generale, il processo di trasferimento elettronico può avvenire in entrambe le direzioni: dallo zinco al rame e viceversa. Il fatto che la reazione sia avvenuta nel senso indicato e sia quantitativa indica due cose. Da un lato, che gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  possono strappare elettroni allo zinco metallico riducendosi a Cu metallico. Dall'altro, che gli ioni  $\text{Zn}^{2+}$ , pur in contatto con il rame metallico formatosi a seguito della reazione diretta, non sono in grado di realizzare il processo inverso.

In conclusione, questa esperienza dimostra che gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  hanno una tendenza alla riduzione molto più marcata degli ioni  $\text{Zn}^{2+}$ .

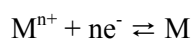
Benché l'esperimento appena descritto non sia adeguato a mettere in evidenza il trasferimento di elettroni, esso è in grado di dimostrare che nel corso della reazione ossidoriduttiva si libera una certa quantità di ener-

gia. Ponendo un termometro in soluzione, si osserva infatti che l'energia liberata dalla reazione ha provocato un aumento della temperatura.

Per mettere in evidenza il trasferimento elettronico e ricavare energia elettrica anziché termica è necessario far avvenire la reazione per via elettrochimica. Vediamo quindi come si può costruire una pila.

Come si è detto, il processo elettrochimico può avvenire solo se la specie che si riduce ( $\text{Cu}^{2+}$ ) è tenuta separata da quella che si ossida (Zn). Ciò si può realizzare in modo semplice prendendo due bicchieri, ponendo in uno di essi una soluzione di  $\text{CuSO}_4$  e nell'altro una di  $\text{ZnSO}_4$  e immergendo nel primo una lamina di Cu e nell'altro una lamina di Zn. Per semplicità, si supponga che la concentrazione di  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  in entrambe le soluzioni sia 1M.

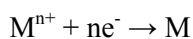
I due bicchieri, in ciascuno dei quali può avvenire nei due sensi la semireazione di ossidoriduzione:



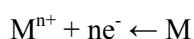
vengono chiamati **semipile** o **semielementi** o, più spesso, ma impropriamente, **elettrodi**. A rigore, con il nome di elettrodo si dovrebbe indicare solamente la lamina metallica in contatto con la soluzione ma, per estensione, nel linguaggio corrente, con questo termine si suole indicare sia la lamina metallica sia la soluzione con la quale essa è in contatto.

Prima di completare la costruzione della pila e spiegarne il funzionamento è necessario chiarire che cosa accade quando le lamine di rame e di zinco (e in generale qualsiasi lamina metallica) vengono poste a contatto con le soluzioni saline.

Non appena un conduttore metallico viene posto a contatto con una soluzione di un suo sale, i cationi presenti nell'interfase metallo-soluzione tendono a strappare elettroni dalla superficie del metallo riducendosi secondo il processo:



e contemporaneamente ioni  $\text{M}^{n+}$  tendono ad abbandonare la lamina metallica passando in soluzione secondo:



L'entità del decorso delle due semireazioni, di verso opposto una all'altra, dipende dal tipo di metallo utilizzato e dalla natura della soluzione con la quale il metallo viene a contatto. In termini del tutto generali si può dire che se la reazione diretta è più favorita dalle condizioni del sistema, allora l'elettrodo metallico assume una carica positiva.<sup>1</sup> Se, viceversa, è più favorita la reazione inversa, in corrispondenza all'elettrodo vi sarà un eccesso di  $n$  elettroni che impartiscono ad esso carica negativa.

Il decorso chimico della reazione ha rivelato che lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  ha una maggiore tendenza alla riduzione dello ione  $\text{Zn}^{2+}$ . Pertanto, quando gli ioni rameici vengono a contatto con la lamina di Cu metallico tendono a strappare ad essa elettroni, riducendosi, in misura superiore di quanto non facciano gli ioni  $\text{Zn}^{2+}$  nei confronti della lamina di zinco. Di conseguenza, la lamina di rame messa in contatto con la soluzione contenente  $\text{Cu}^{2+}$  è più positiva (o meno negativa) della lamina di zinco in contatto con la soluzione contenente  $\text{Zn}^{2+}$ .

---

<sup>1</sup> Quando un catione metallico si deposita sulla lamina il numero totale delle cariche positive in essa presenti aumenta di  $n$  unità.

Collegando tra loro gli elettrodi mediante un conduttore metallico (un cavetto di rame), le reazioni di ossidazione e riduzione potrebbero avvenire. Infatti, attraverso il conduttore metallico si potrebbe avere un flusso ordinato di elettroni che passano dall'elettrodo di zinco (che ha carica meno positiva) a quello di rame. In pratica però non si riscontra alcun passaggio di corrente elettrica nel conduttore metallico se non si provvede a mettere in comunicazione tra loro anche le due soluzioni elettrolitiche mediante un "ponte salino".

## 2. IL PONTE SALINO

Cerchiamo di spiegare il mancato funzionamento della pila appena descritto. Se si verificasse un trasferimento di elettroni dall'elettrodo di zinco a quello di rame, si creerebbe un aumento di carica elettrica positiva nella semipila  $Zn^{2+}/Zn$  e un corrispondente aumento di carica negativa nell'elettrodo  $Cu^{2+}/Cu$ . Infatti, da una parte l'ossidazione dello zinco metallico arricchirebbe la soluzione di ioni  $Zn^{2+}$  la cui carica non sarebbe bilanciata da alcun anione. Dall'altra, la riduzione degli ioni  $Cu^{2+}$  a  $Cu$  nella semipila  $Cu^{2+}/Cu$  lascerebbe non saturata la carica negativa di un corrispondente numero di ioni  $SO_4^{2-}$  (Figura 1a).

Questi eccessi di carica elettrica impediscono il passaggio della corrente attraverso il circuito esterno.

La reazione ossidoriduttiva per via elettrochimica può avvenire solo se è possibile riequilibrare continuamente lo sbilanciamento delle cariche causato dal trasferimento di elettroni da una semipila all'altra.

Per assicurare ciò è sufficiente collegare le due soluzioni con un serbatoio di ioni, positivi e negativi, che non partecipino però ai processi ossidoriduttivi. Un dispositivo di questo tipo è chiamato **ponte salino** e nella forma più semplice è costituito da un tubo di vetro a forma di U rovesciata, riempito di una soluzione salina concentrata (KCl,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$  ecc.) e recante setti porosi alle estremità che vengono immerse nelle due soluzioni.

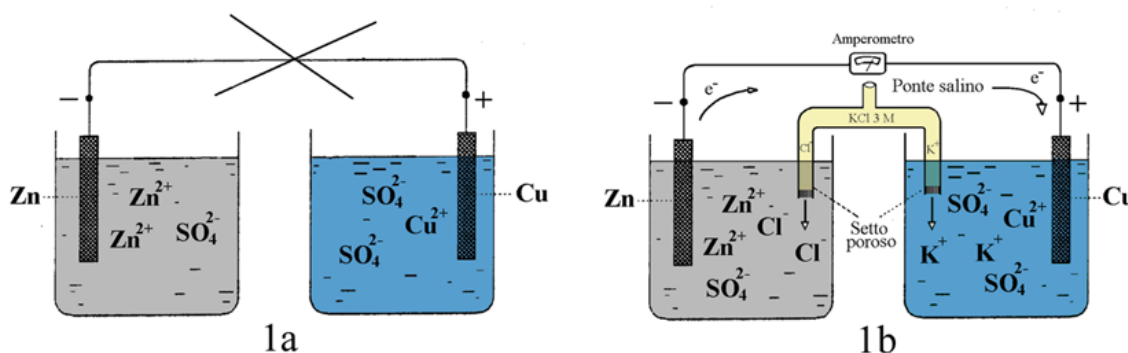


Figura 1

I **setti porosi** sono solitamente dei diaframmi costituiti per sinterizzazione di polvere di vetro, ma possono essere formati anche da cotone o da carta assorbente ben compressi. I setti possiedono pori sufficientemente grandi da permettere il libero passaggio da una soluzione all'altra delle molecole di solvente e dei soluti, ma sufficientemente piccoli da rendere lentissimo un eventuale mescolamento diretto delle soluzioni.

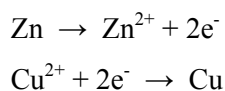
Quando le estremità del ponte salino vengono immerse nelle soluzioni, gli ioni (negativi e positivi), presenti in gran quantità nella soluzione del ponte, migrano nelle soluzioni in modo da assicurare il bilanciamento della carica elettrica. Nel caso delle due semicelle appena descritte, gli ioni  $\text{Cl}^-$  migrano dal ponte salino alla semicella  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  dove equilibrano le cariche positive generate dall'ossidazione dello zinco metallico a  $\text{Zn}^{2+}$ . Allo stesso tempo, gli ioni  $\text{K}^+$  si muoveranno nella direzione opposta, andando a neutralizzare l'eccesso di carica negativa (ioni solfato) che si è creato nella semicella  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  a seguito della riduzione di  $\text{Cu}^{2+}$  a rame metallico (Figura 1b).

### 3. LA FORZA ELETTROMOTRICE DELLA PILA

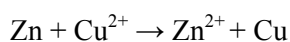
Una volta assicurate le conduzioni elettronica ed elettrolitica tra le due semicelle, si attiva effettivamente un flusso di elettroni che va dall'elettrodo a  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (sede dell'ossidazione) verso quello a  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (sede della riduzione). Questo flusso di elettroni si manifesta sotto forma di una corrente elettrica che percorre il conduttore metallico.

La lamina di zinco, a seguito della migrazione elettronica, diventa povera di elettroni e quindi ricca in ioni positivi i quali, nel reticolo metallico, sono soggetti a intense forze di repulsione. A seguito di queste forze, lo zinco passa lentamente in soluzione sotto forma di  $\text{Zn}^{2+}$ .

Contemporaneamente al passaggio della corrente, gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  presenti nella soluzione di  $\text{CuSO}_4$  si riducono, depositandosi come rame metallico sull'elettrodo di Cu. Avvengono cioè separatamente nei due recipienti le semireazioni:



la cui somma corrisponde alla reazione:



che si era osservata quando il processo veniva fatto decorrere per via chimica. In questo caso però è possibile mettere in evidenza con opportuni strumenti (un amperometro o più semplicemente una lampadina che si illumina) il passaggio di elettroni nel filo che collega i due elettrodi, andando da quello a potenziale minore verso quello a potenziale maggiore.

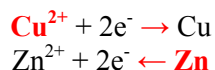
L'elettrodo a potenziale minore, in corrispondenza del quale avviene la reazione di ossidazione, si chiama **anodo**. L'elettrodo a potenziale maggiore, in corrispondenza al quale avviene la reazione di riduzione, si chiama **catodo**. La regola mnemonica dice che reazione ed elettrodo iniziano o con due vocali (ossidazione e anodo) o con due consonanti (riduzione e catodo).

Poiché all'**anodo** avviene un processo di ossidazione, la lamina metallica in contatto con la soluzione anodica sarà ricca di elettroni e costituirà pertanto il **polo negativo** della pila. Al **catodo** avviene la reazione di riduzione, la lamina metallica sarà impoverita di elettroni e il catodo sarà il **polo positivo** della pila.

La differenza tra il potenziale elettrico del catodo e quello dell'anodo, che si misura in volt (V), dà la forza elettromotrice (f.e.m.) della pila:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}}$$

Nelle due semipile avvengono, separatamente e nel verso indicato dalla freccia, le due semireazioni:

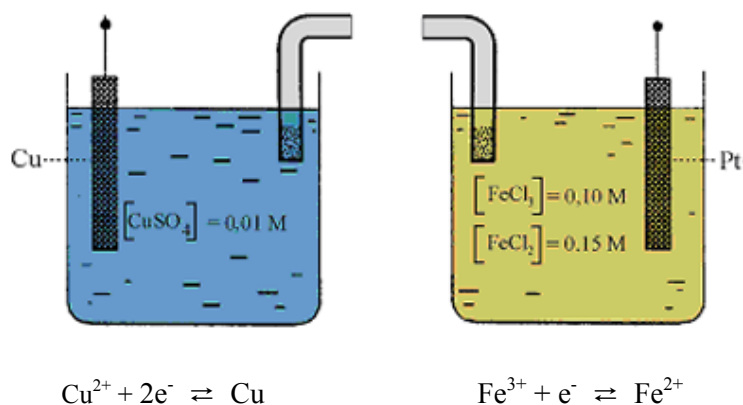


da cui risulta chiaro che, nella reazione spontanea di ossidoriduzione, la specie ossidata della coppia che ha il potenziale elettrico più alto (il  $\text{Cu}^{2+}$  della coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) si riduce, ossidando la specie ridotta della coppia che ha il potenziale elettrico inferiore (lo  $\text{Zn}$  di  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ). Il fatto che la reazione inversa, l'ossidazione del rame metallico ad opera di  $\text{Zn}^{2+}$ , non avvenga spontaneamente, indica anche che il potere ossidante dello ione rameico è superiore a quello dello ione  $\text{Zn}^{2+}$ .

Generalizzando queste conclusioni si potrà dire che, date due generiche coppie redox, la specie ossidata della coppia con potenziale elettrico più alto ( $\text{Cu}^{2+}$  nell'esempio fatto) è quella che si riduce più facilmente ed è quindi la più ossidante.

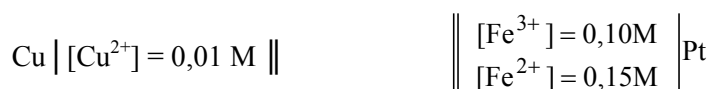
#### 4. RAPPRESENTAZIONE CONVENZIONALE DELLE SEMIPILE

Esiste un modo convenzionale per rappresentare le semipile che compongono una pila. Una semipila costituita da rame metallico in contatto con una soluzione acquosa 0,01 M di  $\text{CuSO}_4$ , oppure una semipila costituita da un filo di platino immerso in una soluzione acquosa 0,15 M in  $\text{FeCl}_2$  e 0,10 M in  $\text{FeCl}_3$  (Figura 2)



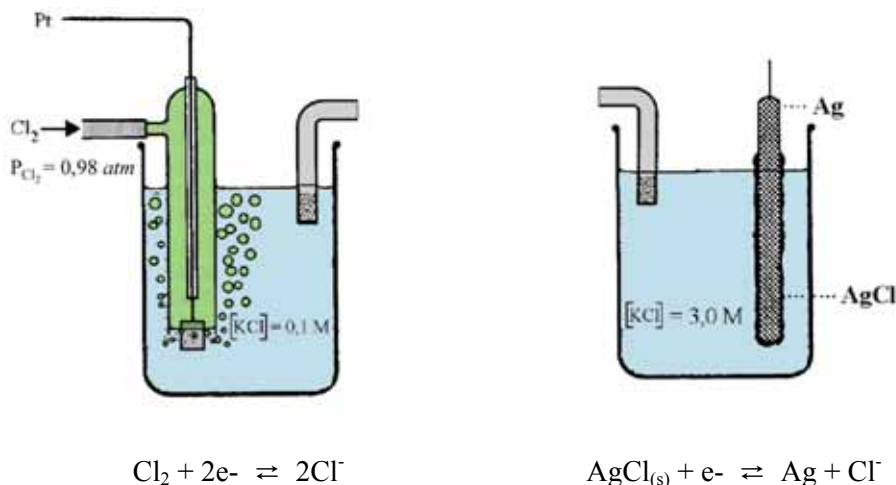
**Figura 2**

vengono rappresentate nel modo seguente:



In questa rappresentazione convenzionale vengono indicate solamente le specie che **effettivamente** prendono parte al processo redox, assieme a quelle usate per trasportare la corrente elettrica. Non si riportano, invece, né il tipo né la concentrazione degli ioni spettatori ( $\text{SO}_4^{2-}$  nella semipila  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ;  $\text{Cl}^-$  in quella  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Il tratto singolo verticale indica inoltre l'interfase tra l'elettrodo solido (specie attiva, nel caso di Cu, o semplice conduttore, nel caso di Pt) e la soluzione, mentre il doppio tratto verticale rappresenta il ponte salino che consente il collegamento elettrolitico delle varie semipile.

Qualora un elettrodo di un metallo inerte (per esempio Pt) sia in contatto contemporaneamente con un gas, che partecipa alla reazione ossidoriduttiva, e con la soluzione nella quale è presente la seconda specie della coppia redox, è usuale indicare la pressione parziale del gas al di sotto del simbolo del metallo inerte.



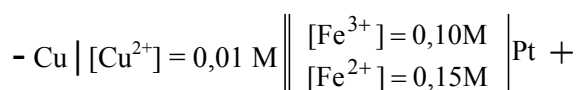
**Figura 3**

Così pure verrà scritta al di sotto del simbolo che indica la natura dell'elettrodo, la formula chimica di un solido che, coinvolto in qualche modo nel processo ossidoriduttivo, è in contatto contemporaneamente con l'elettrodo e con la soluzione. Sulla base di questo criterio le due semipile rappresentate nella figura 3 potranno così essere rappresentate:

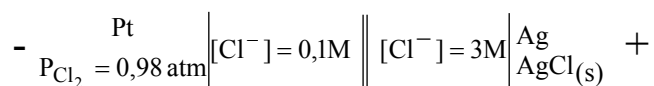


L'usuale metodo per indicare la concentrazione dei soluti in soluzione permette infine di descrivere la composizione della soluzione.

Per descrivere schematicamente una pila si devono porre in adeguata successione gli schemi degli elettrodi che la compongono, eventualmente<sup>2</sup> separati da una doppia barra verticale ( $\parallel$ ) che rappresenta il ponte salino. Per esempio, la pila formata dagli elettrodi  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , più sopra considerati, si rappresenta nel seguente modo:



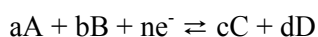
Mentre quella che utilizza le semipile di figura 3 sarà così indicata:



**Per convenzione, una volta noti i poli di una pila, si usa scrivere a destra il polo positivo.**

## 5. IL POTENZIALE ELETTRODICO E LA CONCENTRAZIONE

Come si è precedentemente accennato, il potenziale redox di una semipila dipende anche dalle concentrazioni analitiche delle specie che partecipano alla reazione di ossidoriduzione. Data la generica semireazione:



che può avvenire nei due sensi in corrispondenza ad un generico elettrodo, si è verificato che, a 25 °C, il potenziale di una semipila nella quale sono presenti le specie A, B, C e D è dato dall'**equazione di Nernst** secondo cui

$$E = E_{O/R}^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (5-1)$$

dove  $E_{O/R}^0$  è una costante che dipende dalla natura intrinseca della coppia redox presente nella semipila, mentre il termine sotto logaritmo tiene conto della concentrazione o della pressione parziale delle specie che partecipano alla reazione. In particolare, al **numeratore** del rapporto dovranno apparire tutti i termini (concentrazione o pressione parziale) che riguardano la specie ossidata e tutte le specie che si trovano alla sinistra della freccia che indica il processo di riduzione ciascuna elevata ad una potenza corrispondente al coefficiente stechiometrico. Al **denominatore** si devono porre i termini che si riferiscono alla specie ridotta ed a tutte quelle che si trovano alla destra della freccia di reazione, esse pure elevate alla corrispondente potenza.

I termini [A], [B], [C] e [D] vanno espressi nel modo seguente:

- usando la concentrazione molare quando si tratta di specie in soluzione;
- usando la pressione parziale quando si tratta di specie allo stato aeriforme;
- usando l'unità (in pratica non compaiono nell'equazione) quando si tratta del solvente o di composti solidi o liquidi puri.

L'equazione di Nernst nella forma più su rappresentata è rigorosamente valida solamente nel caso di sostanze, in soluzione o aeriformi, con comportamento ideale. Nel caso di soluzioni e di aeriformi reali, e in particolare quando le concentrazioni delle specie in soluzione e le pressioni in gioco sono abbastanza elevate, è

---

<sup>2</sup> E' possibile assemblare pile che per il loro funzionamento non necessitano del ponte salino.

necessario sostituire i termini di concentrazione che appaiono come argomento del logaritmo nell'equazione con le loro *attività*,  $a$ , e quelli di pressione con la loro *fugacità*,  $f$ .

L'attività di una specie in soluzione è legata alla sua concentrazione,  $C$ , da un coefficiente  $\gamma$ , detto **coefficiente di attività**, secondo la relazione:  $a = \gamma C$ ; così pure la fugacità è correlata alla pressione parziale,  $P$ , di un aeriforme dal **coefficiente di fugacità** secondo:  $f = \gamma P$ . Il coefficiente  $\gamma$  varia al variare della concentrazione e della pressione parziale tendendo a 1 quando  $C$  e  $P$  tendono a zero. Nella trattazione che segue si assumerà per semplicità che tutte le specie coinvolte nei processi redox abbiano comportamento ideale. Pertanto, i risultati ottenuti applicando l'equazione di Nernst con questa approssimazione saranno tanto più accurati, quanto maggiore è la diluizione delle soluzioni e minore è la pressione degli aeriformi coinvolti nella reazione redox.

Il termine  $E^\circ_{O/R}$  è il potenziale redox di una semipila nella quale le sostanze in soluzione hanno concentrazione 1 M, gli aeriformi possiedono pressione parziale di 1 atm, i liquidi e i solidi sono allo stato puro. In tal caso tutti i termini che compaiono sotto logaritmo nella 5-1 sono unitari e il termine logaritmico dell'equazione risulta così uguale a zero.

Una semipila di questo tipo prende il nome di **semipila standard o normale** di coppia e di conseguenza  $E^\circ_{O/R}$  prende il nome di **potenziale standard o normale** di coppia.

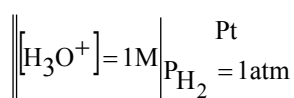
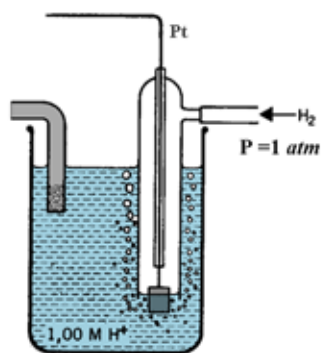


Figura 4

A questo punto della trattazione è necessario ricordare che è possibile stabilire quale dei due elettrodi di una pila è l'anodo e quale il catodo, è anche possibile misurare la differenza di potenziale degli elettrodi, ma non è in alcun modo possibile misurare il potenziale redox di un singolo elettrodo.

Allo scopo di costruire un tavolo dei potenziali normali degli elettrodi, utilissima per calcolare la f.e.m. di tutte le pile che si possono costruire accoppiando a due a due le diverse semipile, si è deciso di prendere come valore di riferimento per la misura dei potenziali redox, il potenziale redox di un particolare elettrodo chiamato **elettrodo normale a idrogeno**.

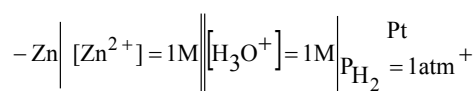
Questo elettrodo, costruito come illustrato in fig. 4, sfrutta la semire-

azione:  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Esso è costituito da una lamina di platino immersa in una soluzione acquosa contenente  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  in concentrazione 1,00 M sotto la pressione di idrogeno di 1 atmosfera.

A questo elettrodo è stato assegnato un potenziale redox pari a 0,000 volt a tutte le temperature. Pertanto, il valore della f.e.m. che si può ricavare sperimentalmente confrontando il potenziale elettrico di un generico elettrodo con quello dell'elettrodo normale ad idrogeno, dà direttamente il valore del potenziale redox di quell'elettrodo.

Per esempio, la differenza di potenziale della pila:





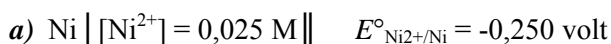
ottenuta accoppiando un elettrodo normale a idrogeno con un elettrodo normale a  $Zn^{2+}/Zn$ , è  $\Delta E = 0,76$  volt. Poiché si può verificare sperimentalmente che l'elettrodo normale a idrogeno è il catodo della pila, si avrà:

$$\Delta E = 0,76 = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,000 - E_{\text{anodo}} \quad \text{da cui} \quad E_{\text{anodo}} = -0,76 \text{ volt}$$

Si potrà quindi dire che il potenziale di un elettrodo normale a zinco riferito all'elettrodo normale a idrogeno è  $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$  volt.

## 6. ALCUNI ESEMPI DI APPLICAZIONE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

**Problema 6-1.** Per mezzo dell'equazione di Nernst calcolare il potenziale redox dei seguenti sistemi a 25 °C:

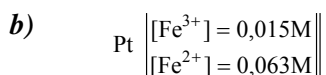


*Soluzione.* Il potenziale della semipila, nella quale può avvenire la reazione:



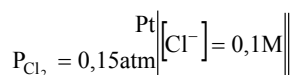
$$E = -0,250 + \frac{0,059}{2} \log 0,025 = -0,250 - 0,047 = -0,297 \text{ volt}$$

Il segno negativo che assume il potenziale indica che, qualora la semipila in questione venisse confrontata con un elettrodo normale a  $H_2$ , essa costituirebbe l'anodo della cella galvanica e in essa avverrebbe il processo di ossidazione.



*Soluzione.* Nella semipila avviene la reazione:  $Fe^{3+} + 1 e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ . Conseguentemente, dato il potenziale normale della coppia redox  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,770 \text{ V}$ , il potenziale della semipila è:

c)



*Soluzione.* Nella semipila avviene la reazione:  $Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$  che ha  $E^{\circ}_{Cl_2/Cl^{-}} = +1,354 \text{ V}$ . Pertanto:

$$E = +1,354 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,15}{0,1^2} = +1,354 + 0,035 = 1,389 \text{ volt}$$

**Problema 6-2.** Calcolare la f.e.m. della pila:



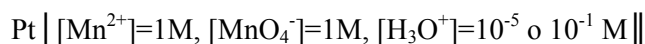
*Soluzione.* Poiché il potenziale normale dell'elettrodo  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  è  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 \text{ V}$  mentre quello dell'elettrodo  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  è  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,760 \text{ V}$ , è ragionevole pensare che, anche se le concentrazioni dei cationi metallici nelle semipile non sono unitarie, l'elettrodo nel quale è presente la coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  sia il catodo della pila. Pertanto:

$$\Delta E = E_c - E_a = \left( +0,340 + \frac{0,059}{2} \log 0,53 \right) - \left( -0,760 + \frac{0,059}{2} \log 0,10 \right) =$$

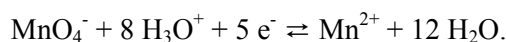
$$\Delta E = E_c - E_a = +0,332 - (-0,790) = 1,121 \text{ volt}$$

**Problema 6-3.** Il potenziale normale della coppia  $\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}$  è  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ V}$ . Calcolare il potenziale di coppia a  $\text{pH} = 1$  e a  $\text{pH} = 5$ .

*Soluzione.* Il problema si riduce al calcolo del potenziale della seguente semipila:



nella quale avviene la reazione :



Applicando l'equazione di Nernst si ha:

$$\text{a pH} = 1 \quad E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{1 \times (10^{-1})^8}{1}$$

$$E = 1,51 - 0,094 = 1,416 \text{ volt}$$

$$\text{a pH} = 5 \quad E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{1 \times (10^{-5})^8}{1}$$

$$E = 1,51 - 0,472 = 1,038 \text{ volt}$$

I valori ottenuti dimostrano che il potere ossidante della coppia  $\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}$ , che a  $\text{pH} = 1$  ha un potenziale maggiore che a  $\text{pH} = 5$ , aumenta al diminuire del pH.

## 7. I POTENZIALI NORMALI E LA PREVISIONE DEL DECORSO DI REAZIONE

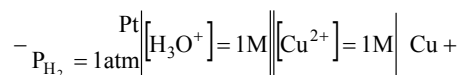
Il **potenziale normale** (o **standard**) di una coppia ossidoriduttiva è il potenziale di un elettrodo normale di quella coppia riferito all'elettrodo normale a idrogeno.

Il valore del potenziale standard di una coppia ossidoriduttiva è un numero di notevole importanza. Facendo riferimento ai valori di  $E^\circ$  riportati nella tabella che segue si nota che essi vanno da  $-2,7$  volt per la coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  a  $+2,89$  volt per la coppia  $\text{F}_2/\text{F}^-$ .

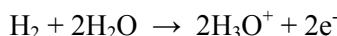
Il segno preposto al valore del potenziale normale di una coppia è pure importante. Infatti, se esso è positivo indica che, in una pila formata da un elettrodo normale a idrogeno e da un elettrodo normale di quella coppia, l'elettrodo in questione assumerebbe segno positivo. Pertanto in esso avverrebbe un processo di riduzione, mentre all'elettrodo normale ad idrogeno avverrebbe un processo di ossidazione.

Se invece il potenziale normale della coppia è negativo ciò significa che l'elettrodo in questione assumerebbe segno negativo e pertanto in esso avverrebbe una reazione di ossidazione.

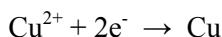
Per esempio, il segno positivo di fronte al potenziale di coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  indica che nella ipotetica pila:



all'anodo (l'elettrodo a idrogeno) avverrebbe la reazione di ossidazione dell'idrogeno secondo:



mentre al catodo lo ione rameico verrebbe ridotto a rame metallico secondo:



con una reazione totale di pila:



Nella pila costituita da un elettrodo normale a idrogeno ( $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,000$  volt) e da un elettrodo normale a  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340$  volt) si ha reazione spontanea di riduzione dello ione rameico a rame metallico e contemporanea ossidazione dell'idrogeno gassoso a ione idronio.

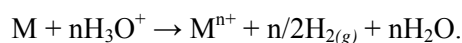
Qualora si desiderasse far decorrere per via chimica la stessa reazione, sarebbe sufficiente far gorgogliare un flusso di idrogeno gassoso in una soluzione contenente  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$  e  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$  (per esempio, in una soluzione acquosa contenente  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  ambedue alla concentrazione  $1 \text{ M}$ ).

Poiché la reazione spontanea è quella che porta alla riduzione dello ione rameico in ambiente acido ad opera dell'idrogeno gassoso, si potrà anche dire che la reazione inversa, che comporterebbe l'ossidazione del rame metallico ad opera di una soluzione acida, non è spontanea e non può avvenire.

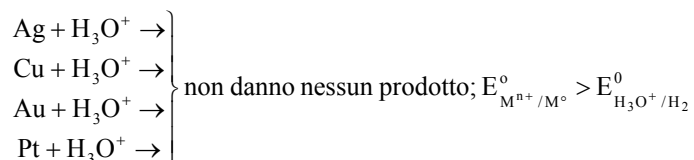
E' importante a questo punto far presente che considerazioni simili a queste possono essere applicate a tutti i cationi metallici che possiedono  $E^\circ_{\text{M}^{n+}/\text{M}} > 0$  ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ). Per tutti essi, la forma elettro-

chimicamente stabile in soluzione acquosa acida è quella ridotta, cioè la forma metallica. In conseguenza a ciò nessuno dei metalli con  $E^\circ_{M^{n+}/M} > 0$  (metalli nobili), potrà essere ossidato da soluzioni di acido forte.

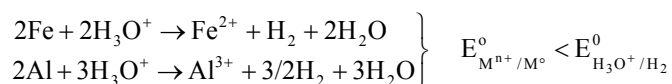
I metalli che, viceversa, hanno un potenziale normale di riduzione minore di 0, possono essere attaccati da soluzioni acquose di acido forte secondo la reazione:



In accordo con quanto detto, mentre le reazioni:



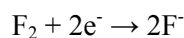
le seguenti reazioni possono avvenire (anche se non sempre avvengono con velocità apprezzabile):



La conoscenza dei potenziali normali delle coppie redox è di grande utilità qualora si desideri stabilire se una reazione ossidoriduttiva è possibile o no. In termini del tutto generali si può affermare che la specie ossidata di una data coppia ossido/riduttiva con potenziale normale  $E^\circ_{O/R}$  è in grado di ridursi, ossidando tutte le specie ridotte delle coppie che hanno potenziale normale inferiore a  $E^\circ_{O/R}$ .

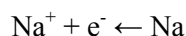
Il valore del potenziale normale indica la facilità con la quale avviene la reazione di riduzione. Più esso è alto, più grande è la facilità con la quale la reazione di riduzione avviene e più ossidante è la specie che si riduce. E' ovvio che, quanto più basso è il potenziale di riduzione di una semi-reazione, tanto più difficilmente decorre la reazione di riduzione e, ovviamente, più facilmente decorre la reazione inversa che comporta l'ossidazione della specie ridotta.

Per esempio il valore di +2,89 V attribuito al potenziale normale della coppia  $F_2/F^-$  è una chiara dimostrazione della grande facilità con la quale avviene la reazione di riduzione del fluoro gassoso secondo:



e quindi dell'elevato potere ossidante di  $F_2$ .

Per contro, il valore di -2,71 V attribuito alla coppia  $Na^+/Na$  indica che lo ione sodio si riduce con molta difficoltà (è un pessimo ossidante) mentre la reazione inversa, di ossidazione del sodio metallico secondo:



avviene con grande facilità (il sodio metallico è un ottimo agente riducente).

<b>Tabella dei potenziali normali</b>	<b><math>E^\circ</math> volt</b>
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,89
$CrO_4^- + 8H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 12H_2O$	+2,32
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,01
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O$	+1,77
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1,68
$HClO + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 Cl_{2(g)} + 2H_2O$	+1,63
$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	+1,51
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1,42
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$	+1,33
$O_{2(g)} + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$	+1,23
$IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 I_2 + 9H_2O$	+1,19
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt_{(s)}$	+1,00
$NO_3^- + 4H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 6H_2O$	+0,96
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0,80
$ClO^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons 1/2 Cl_{2(g)} + 2OH^-$	+0,80
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
$O_{2(g)} + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$	+0,70
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,54
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,34
$IO_3^- + 3H_2O + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 I_2 + 6OH^-$	+0,24
$SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + 5H_2O$	+0,17
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,15
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
<b><math>2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2H_2O</math></b>	<b>0,00</b>
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0,25
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0,44
$2CO_{2(g)} + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + 2H_2O$	-0,49
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71

## 8. L'USO DELLA TABELLA DEI POTENZIALI NORMALI

Vediamo ora come i valori di  $E^\circ_{O/R}$  possono utilmente essere usati per prevedere il decorso di alcune reazioni redox.

**Problema 8-1.** Quale tra i seguenti metalli: Zn, Fe, Cu, viene attaccato più facilmente da una soluzione acquosa di acido forte 1 M?

*Soluzione.* La Tabella dei potenziali normali mostra che

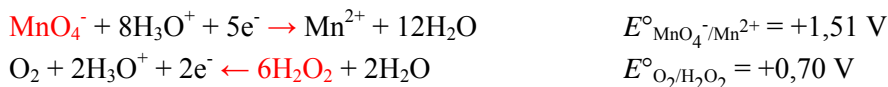
	$E^\circ$ volt
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$	+0,34
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)}$	-0,76

Pertanto lo zinco, che ha il potenziale di riduzione più basso, si ossida più facilmente del ferro, mentre il rame metallico che ha  $E^\circ > 0$  non viene attaccato dall'acido forte.

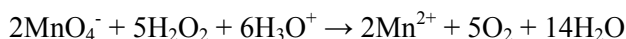
**Problema 8-2.** Sulla base dei valori di  $E^\circ$  riportati in Tabella stabilire i prodotti delle seguenti reazioni:



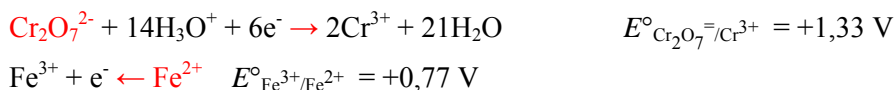
*Soluzione.* I potenziali standard di coppia  $E^\circ = 1,51$  V per il permanganato e  $E^\circ = 0,70$  V per  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indicano che  $\text{MnO}_4^-$  può agire da ossidante sull'acqua ossigenata secondo:



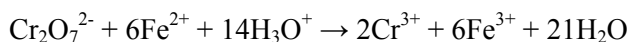
Pertanto i prodotti di reazione saranno  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{O}_2$  secondo:

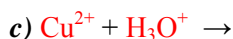


*Soluzione.* I potenziali standard di coppia  $E^\circ = 1,33$  V per il bicromato e  $E^\circ = 0,77$  V per  $\text{Fe}^{2+}$  indicano che  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  può ossidare  $\text{Fe}^{2+}$  secondo:



Pertanto i prodotti di reazione saranno  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  secondo:

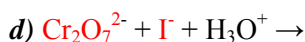




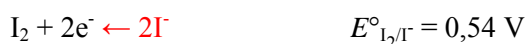
*Soluzione.* Gli ioni presenti in soluzione sono ambedue la specie ossidata delle coppie redox:



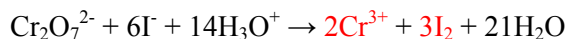
pertanto, mancando nel sistema la specie riducente (in questo caso potrebbe essere  $\text{H}_2$ ), non vi sarà alcun prodotto di reazione e la soluzione contenente  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  sarà stabile nel tempo.



*Soluzione.* I potenziali standard di coppia  $E^\circ = 1,33 \text{ V}$  per il bicromato e  $E^\circ = 0,54 \text{ V}$  per  $\text{I}_2$  indicano che sono possibili le due reazioni:



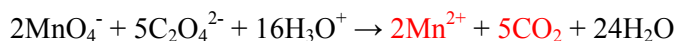
Pertanto i prodotti di reazione saranno  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{I}_2$  secondo la reazione globale:



*Soluzione.* I potenziali standard di coppia  $E^\circ = 1,51 \text{ V}$  per il permanganato e  $E^\circ = -0,49 \text{ V}$  per l'ossalato indicano che sono possibili le due reazioni:

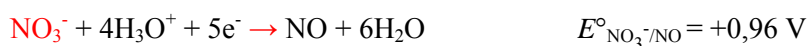


Pertanto i prodotti di reazione saranno  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{CO}_2$  secondo la reazione globale:

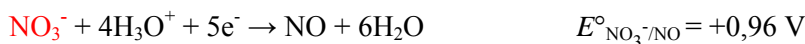


**Problema 8-3.** Spiegare come mai Ag e Cu si sciolgono in  $\text{HNO}_3$  mentre Au non si scioglie.

*Soluzione.* I potenziali standard delle coppie  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (+0,80 V) e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (+0,34 V) sono più bassi di quello della coppia  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{NO}$  (+0,96 V) mentre  $E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au}}$  e  $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}$  sono più alti, pertanto le reazioni:



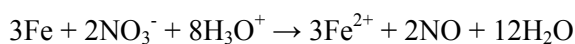
potranno avvenire, e i prodotti di reazione saranno  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$  e NO, mentre le reazioni:



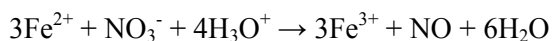
non saranno possibili.

**Problema 8-4.** Qual è il prodotto della ossidazione del Fe trattato con HNO<sub>3</sub>? quale quello di Fe trattato con HCl?

*Soluzione.* La coppia ossidante in HNO<sub>3</sub> è NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/NO ( $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = +0,96 \text{ V}$ ), quella in HCl è H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> ( $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V}$ ). Osservando la Tabella dei potenziali standard si vede che sia HNO<sub>3</sub> che HCl sono in grado di ossidare il ferro elementare portandolo a Fe<sup>2+</sup> secondo due differenti reazioni:



$E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$  e  $E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}$  sono infatti superiori a  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ .  $E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}$  è però anche superiore a  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  ( $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$ ) pertanto in HNO<sub>3</sub> è possibile la successiva ossidazione di Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> secondo:



**Problema 8-5.** Per quale ragione le soluzioni di Fe<sup>2+</sup> non sono stabili all'aria? Qual è l'influenza del pH sull'eventuale reazione?

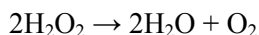
*Soluzione.* I potenziali delle coppie O<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O ( $E^\circ_{\text{O}_2,\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} = +1,23 \text{ V}$ ) e Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ( $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$ ) indicano che l'ossigeno presente nell'aria e parzialmente disciolto nella soluzione contenente Fe<sup>2+</sup> può ossidare quest'ultimo secondo:



Poiché il potere ossidante della coppia O<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O aumenta all'aumentare della concentrazione di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> è evidente che l'ossidazione di Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> è più facile in ambiente acido.

**Problema 8-6.** Perché le soluzioni acquose di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non sono stabili per lungo tempo?

*Soluzione.* Perché l'acqua ossigenata può dare una reazione di dismutazione formando H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> secondo:



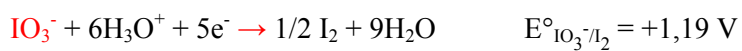
dato il favorevole valore di E° delle seguenti semi-reazioni:





**Problema 8-7.** Come si spiega la formazione di I<sub>2</sub> da una soluzione acida contenente I<sup>-</sup> e IO<sub>3</sub><sup>-</sup>?

*Soluzione.* Osservando la Tabella dei potenziali normali si vede che



pertanto lo iodato si può trasformare in iodio elementare ossidando lo ioduro a I<sub>2</sub>.

**Problema 8-8.** Come si spiega la reazione di dismutazione del cloro elementare in ambiente basico?

*Soluzione.* Osservando i potenziali standard di coppia si vede che in ambiente basico il Cl<sub>2</sub> si può ridurre a cloruro ossidando dell'altro cloro a ipoclorito.

