

OSSIDORIDUZIONI: PILE ELETTROCHIMICHE

1) Calcolare la f.e.m. della pila $\text{Zn} / \text{ZnCl}_2 \text{ } 0.05 \text{ M} // \text{CuCl}_2 \text{ } 0.1 \text{ M} / \text{Cu}$

($E_{0,\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$; $E_{0,\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$)

2) Identificare le coppie redox e calcolare la f.e.m. della pila:

$\text{Zn} / \text{ZnCl}_2 \text{ } 0.05 \text{ M} // \text{ZnCl}_2 \text{ } 0,05 \text{ M} / \text{Pt} \text{ } \text{Cl}_2 \text{ } 1 \text{ atm}$

($E_{0,\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$; $E_{0,\text{Cl}} = +1,36 \text{ V}$)

3) Identificare le coppie redox e calcolare la f.e.m. della pila:

$\text{Fe} / \text{FeCl}_2 \text{ } 0,1 \text{ M} // \text{FeCl}_2 \text{ } 0.1 \text{ M} + \text{FeCl}_3 \text{ } 0,01 \text{ M} / \text{Pt}$

($E_{0,\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$; $E_{0,\text{Fe}^{+3}} = +0,77 \text{ V}$)

Potenziali di riduzione

La tendenza di ogni elemento ad ossidarsi o ridursi dipende dalla sua elettronegatività, affinità elettronica ed energia di ionizzazione. La pila misura questa tendenza.

Come riferimento si prende l'elettrodo di idrogeno quindi la coppia H^+/H_2 a cui viene assegnato un potenziale redox pari a 0 Volt.

Tutti gli altri potenziali sono espressi come **potenziali di riduzione**, cioè sono relativi alla reazione di acquisto di elettroni.

Un potenziale di **riduzione negativo** indica **SCARSA** tendenza ad acquistare elettroni

Un potenziale di **riduzione positivo** indica **GRANDE** tendenza ad accettare elettroni



1) Calcolare la f.e.m. della pila Zn / ZnCl₂ 0.05 M // CuCl₂ 0.1 M / Cu
(E_{0,Zn} = -0,76 V; E_{0,Cu} = +0,34 V)

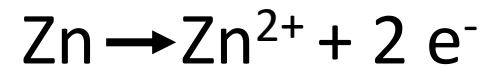
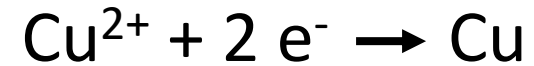
$$E = E^{\circ} + 0,06/n \log [\text{ox}]^{\text{ox}} / [\text{red}]^{\text{red}}$$

$$Fem = E^{+} - E^{-}$$

$$E^{+} = 0,34 + 0,06/2 \log 0,1/1 = 0,34 - 0,03 = 0,31$$

$$E^{-} = -0,76 + 0,06/2 \log 0,05/1 = -0,76 - 0,04 = -0,80$$

$$FEM = 1,11 \text{ V}$$



2) Identificare le coppie redox e calcolare la f.e.m. della pila:

Zn / ZnCl₂ 0.05 M // ZnCl₂ 0,05 M / Pt Cl₂ 1 atm

(E_{0,Zn} = -0,76 V; E_{0,Cl} = +1,36 V)

+

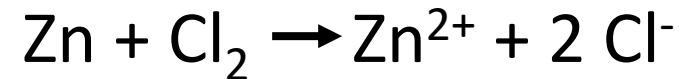
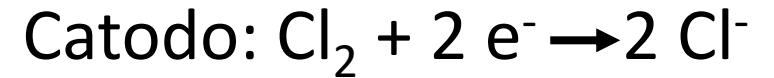
$$E = E^{\circ} + 0,06/n \log [\text{ox}]^{\text{ox}} / [\text{red}]^{\text{red}}$$

$$E_{\text{em}} = E^{+} - E^{-}$$

$$E^{+} = 1,36 + 0,06/2 \log 1 / (2 \times 0,05)^2 = 1,42 \text{ V}$$

$$E^{-} = -0,76 + 0,06/2 \log 0,05/1 = -0,76 - 0,04 = -0,80$$

$$E_{\text{em}} = E^{+} - E^{-} = 1,42 + 0,80 = 2,22$$



3) Identificare le coppie redox e calcolare la f.e.m. della pila:

Fe / FeCl₂ 0,1 M // FeCl₂ 0,1 M + FeCl₃ 0,01 M / Pt

(E_{0,Fe²⁺} = -0,44 V; E_{0,Fe³⁺} = +0,77 V)

-

+

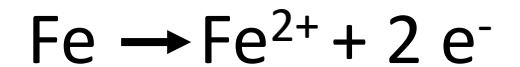
$$E = E^{\circ} + 0,06/n \log [\text{ox}]^{\text{ox}} / [\text{red}]^{\text{red}}$$

$$E^{+} = 0,77 + 0,06/n \log (0,01)^2 / (0,1)^2$$

$$E^{-} = -0,44 + 0,06/n \log 0,1/1$$

$$E_{\text{fem}} = E^{+} - E^{-}$$

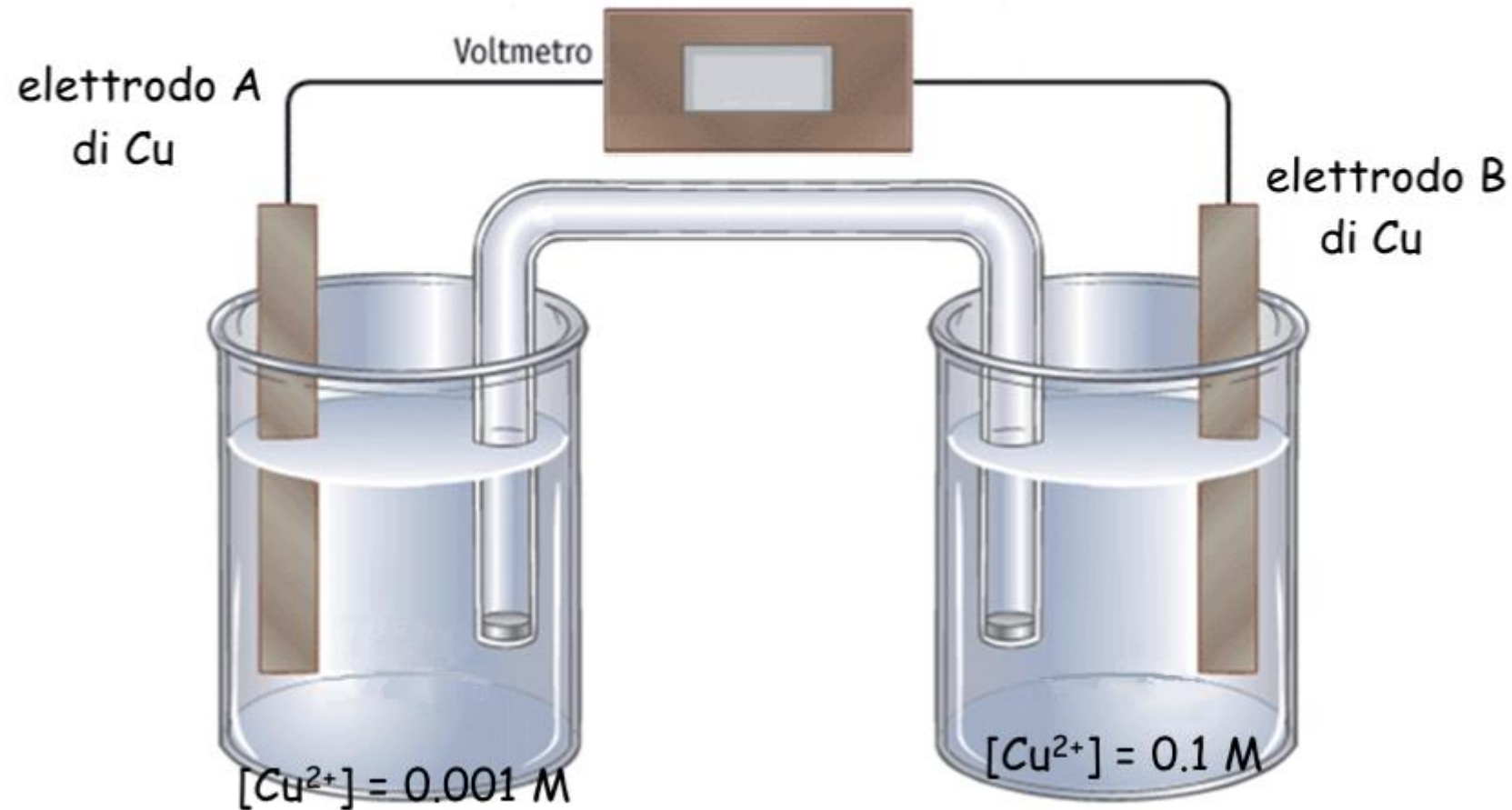
2x



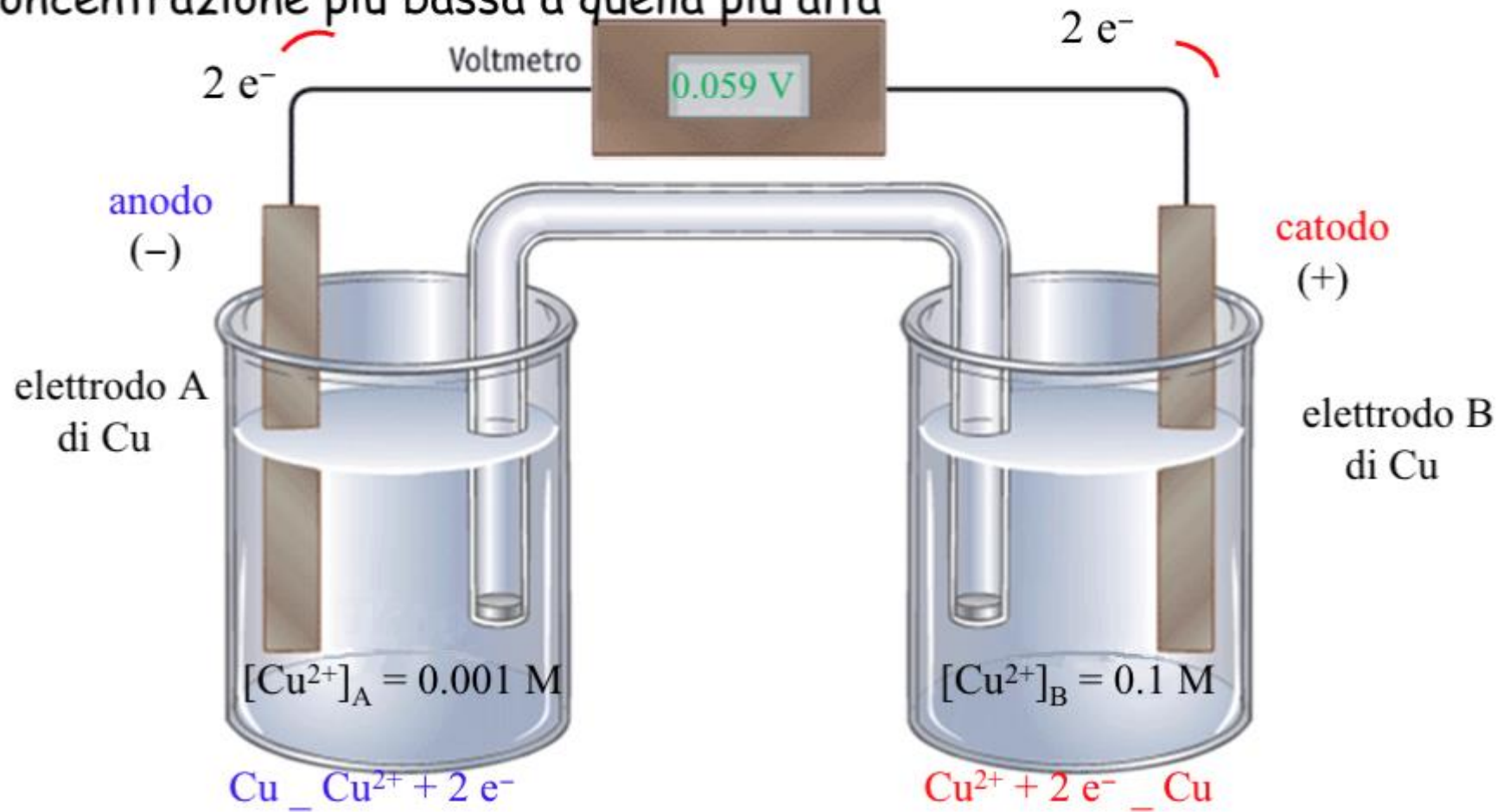
4) Una pila a idrogeno nella quale una semicella contiene HCl 0,1 M presenta una f.e.m di 0,085V. La pressione parziale dell'idrogeno agli elettrodi è 1 atm. Quali sono i valori di pH delle due semicelle?

Pila a concentrazione

In questa cella voltaica, che è costituita da 2 elettrodi identici, la fem scaturisce da una differenza di concentrazione dello stesso ione disciolto nelle semicelle



La corrente fluisce attraverso il circuito esterno dalla semicella a concentrazione più bassa a quella più alta



$$E_A = E_A^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]_A \quad E_B = E_B^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]_B \quad !! \quad E_A^{\circ} = E_B^{\circ} \leftarrow$$

$$\Delta E_{\text{cell}} = E_B - E_A = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]_B}{[\text{Cu}^{2+}]_A} = \frac{8.314 \cdot 298}{6 \cdot 96487} \ln \frac{0.1}{0.001} = 0.059 \text{ V}$$

4) Una pila a idrogeno nella quale una semicella contiene HCl 0,1 M presenta una f.e.m di 0,085V. La pressione parziale dell'idrogeno agli elettrodi è 1 atm. Quali sono i valori di pH delle due semicelle?

Un caso particolare di pila a concentrazione è la pila a idrogeno nella quale la specie ridotta in entrambe è H₂ e i termini ridotti sono H₃O⁺.

$$E(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0,06/2 \log(\text{H}_3\text{O}^+)^2 / p_{\text{H}_2}$$

$$\text{FEM} = E^+ - E^- = 0,06 \log(\text{H}_3\text{O}^+)_1 / (\text{H}_3\text{O}^+)_2 = 0,06 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

$$0,085 \text{ V} = 0,06 (\text{pH}_2 - 1)$$

$$0,085 / 0,06 + 1 = \text{pH}_2$$

$$\text{pH}_2 = 2,42$$

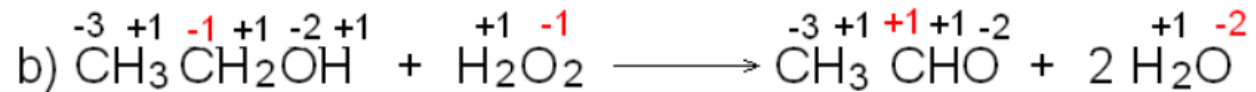
Quali tra le seguenti reazioni sono ossidoriduzioni?



Per rispondere occorre determinare i numeri di ossidazione:



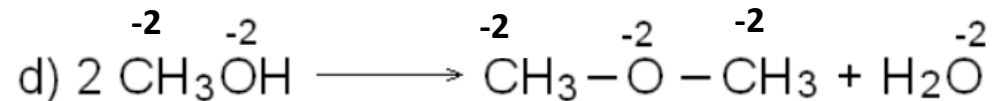
Il carbonio 1 dell'etanolo si ossida e il suo n.o. passa da -1 a +1; l'ossigeno si riduce (da 0 a -2). Il cambiamento dei n.o. prova che questa è una ossido-riduzione. Nota: quando tra i reagenti o tra i prodotti appare un elemento nel suo stato elementare la reazione è certamente una ossido-riduzione!



L'etanolo si ossida, come sopra; l'ossigeno dell'acqua ossigenata si riduce. Possono essere ossido-riduzioni anche reazioni nelle quali non compaiono elementi nel loro stato elementare.



Il manganese si riduce, l'azoto si ossida, la reazione è una ossido-riduzione.



Non c'è cambiamento dei numeri di ossidazione: questa reazione non è una ossido-riduzione.

6) Determinare i numeri di ossidazione degli atomi di carbonio nei seguenti composti organici:

