

Le ossidoriduzioni



Luigi Galvani
(1737 – 1798)



Alessandro Volta
(1745– 1827)



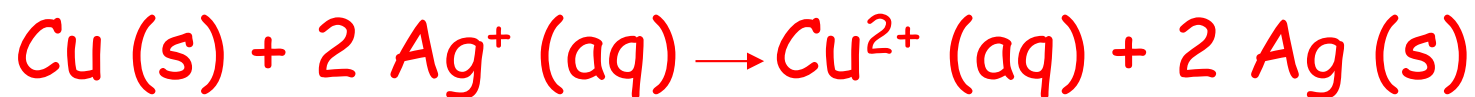
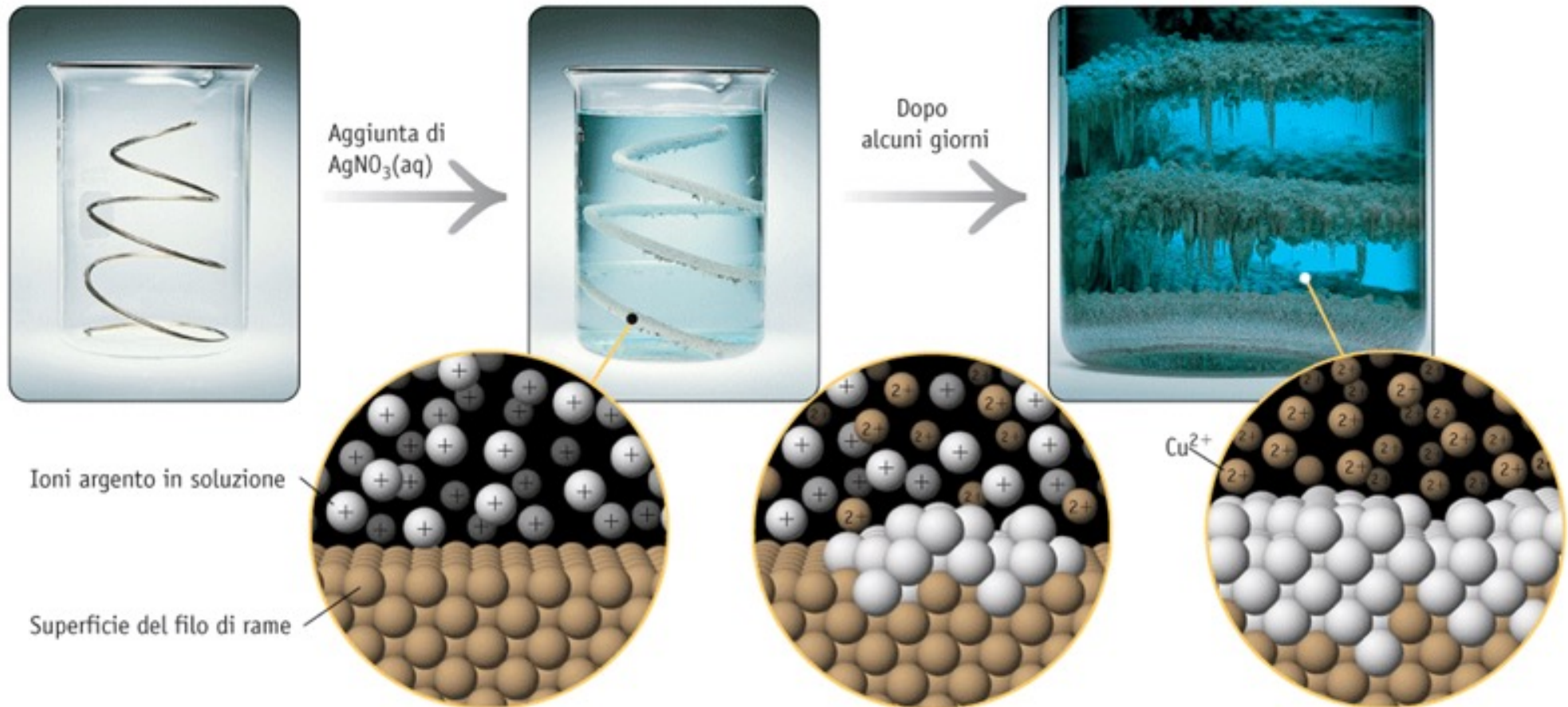
Walther H. Nernst
(1864 – 1941)

Le ossidoriduzioni

Un pezzo di rame pulito è messo in una soluzione di nitrato d'argento, AgNO_3 .

Col passare del tempo, il rame riduce gli ioni Ag^+ a cristalli d'argento metallico, ed il rame si ossida a ioni rame, Cu^{2+} .

Il colore blu della soluzione è dovuto alla presenza di ioni di rame(II).

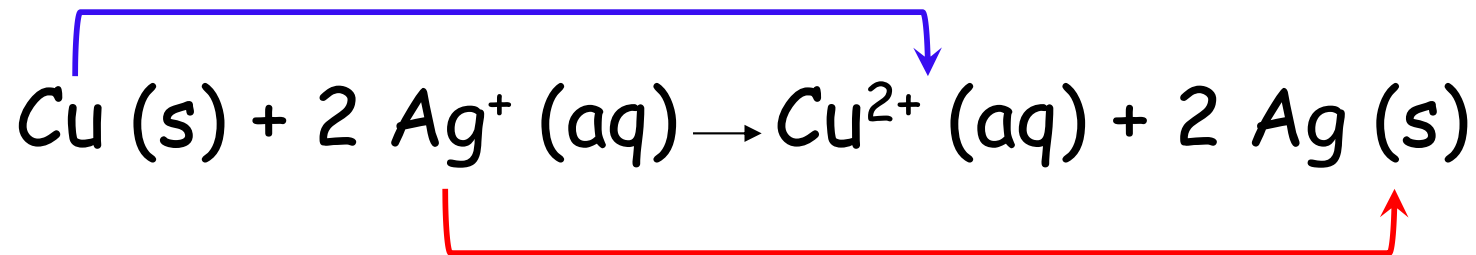


Reazioni di ossidoriduzione (redox)

In una reazione di ossidoriduzione si ha **trasferimento di elettroni** tra un **agente riducente** ed un **agente ossidante**. Le caratteristiche essenziali di tutte le reazioni di ossidoriduzione sono le seguenti:

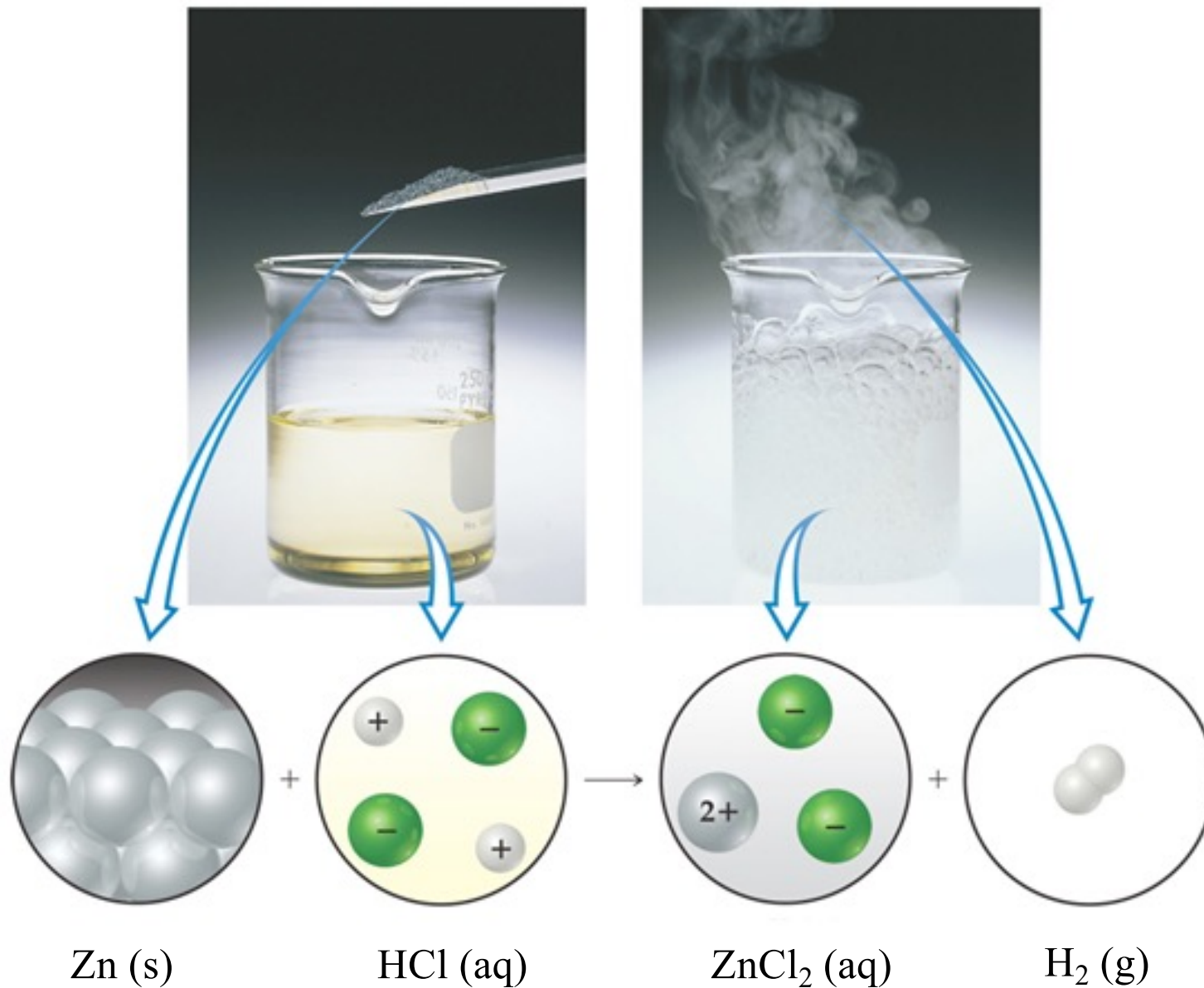
- un reagente si **ossida** e l'altro si **riduce**
- le due reazioni di ossidazione e riduzione devono **bilanciarsi**
- **l'agente ossidante** (la specie chimica che causa l'ossidazione) **si riduce**
- **l'agente riducente** (la specie chimica che causa la riduzione) **si ossida**
- per determinare se una sostanza si ossida o si riduce si usano i numeri di ossidazione: un **elemento si ossida** se il suo numero di ossidazione **aumenta**, e si **riduce** se il suo numero di **ossidazione diminuisce**

Cu si ossida, il suo numero di ossidazione aumenta. Cu è l'agente riducente

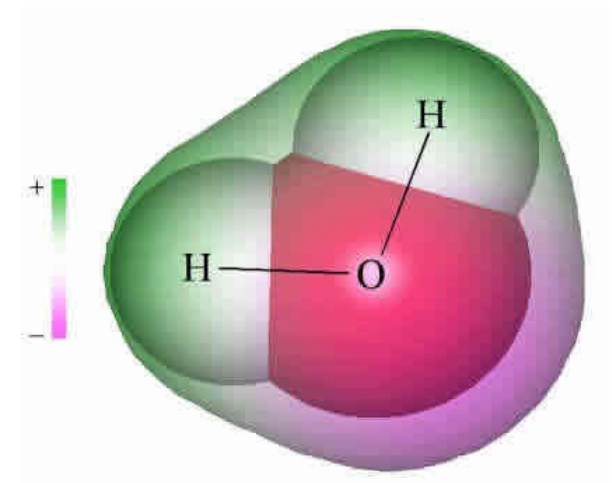
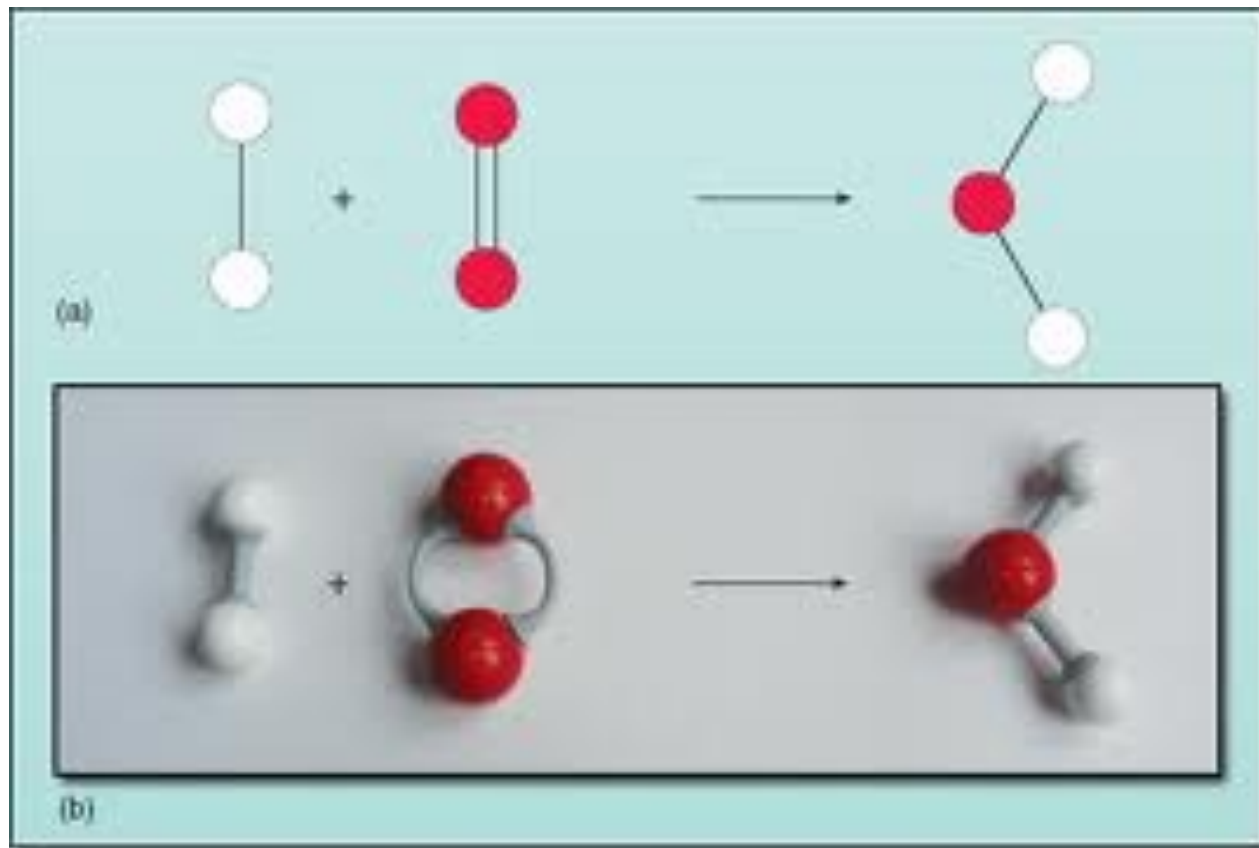


Ag⁺ si riduce, il suo numero di ossidazione diminuisce. Ag⁺ è l'agente ossidante

Nelle reazioni di ossidoriduzione, gli elettroni sono trasferiti da una specie all'altra



Anche se non si formano ioni, lo spostamento degli e^- nel legame verso uno dei due atomi, rende il processo una reazione redox.



Regole per assegnazione del numero di ossidazione (in breve)

1. elementi nello **stato elementare** hanno numero di ossidazione pari a **0**.
2. il numero di ossidazione di uno **ione monoatomico** è uguale alla **sua carica**
3. i **non metalli** tendono ad avere numero di ossidazione **negativo** (con eccezioni)
4. l'**ossigeno** ha numero di ossidazione **-2**, eccetto nei perossidi dove vale **-1**
5. l'**idrogeno** ha numero di ossidazione **-1** quando legato ad un **metallo** e **+1** quando combinato con un **non metallo**
4. la **somma** dei numeri di ossidazione in un **composto neutro** è uguale a **0**
5. la **somma** dei numeri di ossidazione in uno **ione poliatomico** è uguale alla **carica** dello ione

Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione

Nelle reazioni di ossidoriduzione si devono **bilanciare** le **masse** e le **cariche**. Lo stesso **numero di atomi** deve apparire nei **prodotti** e nei **reagenti** di una equazione chimica, e la **somma delle cariche elettriche** di tutte le specie da entrambi i lati della freccia di equazione deve essere uguale.

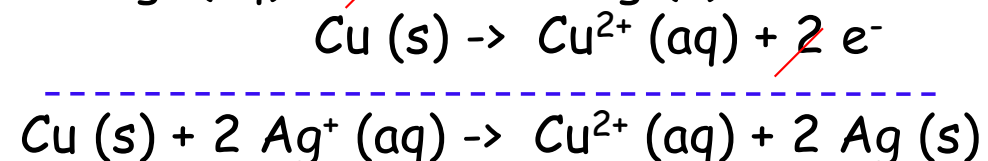
Il bilanciamento delle cariche garantisce che il numero di elettroni prodotti nell'ossidazione sia lo stesso di quello consumati nella riduzione.

Metodo delle **semireazioni**

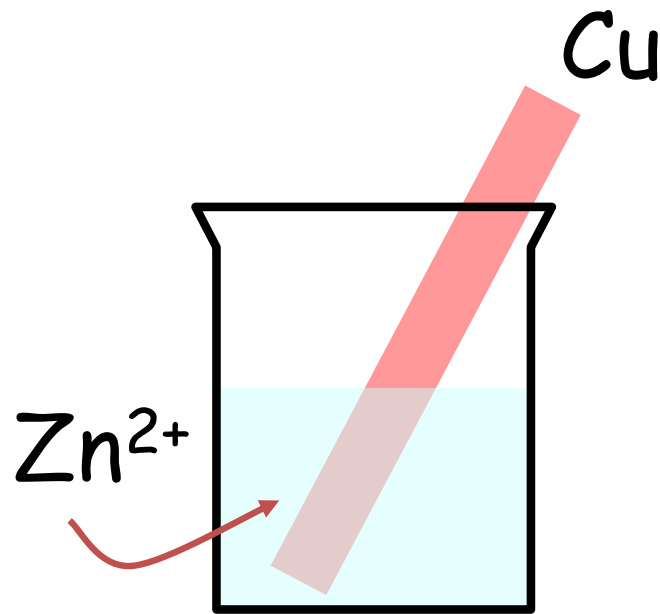
I processi di riduzione e ossidazione, **le semireazioni**, si scrivono separatamente e si bilanciano (massa + carica). Es. nella reazione di riduzione degli ioni argento da parte del rame



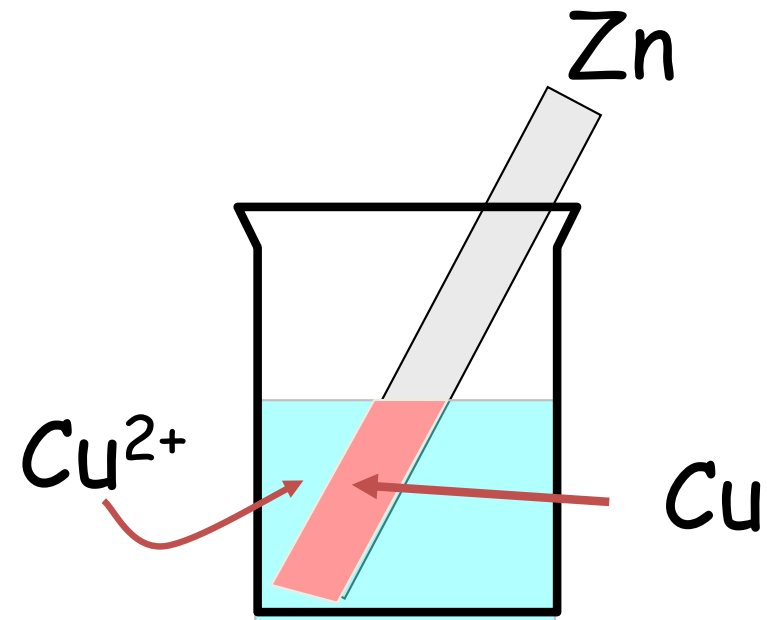
dato che ogni mole di Cu produce 2 moli di elettroni, e per consumarli sono necessari 2 moli di Ag^+ :



Consideriamo le due reazioni di ossidoriduzione:



potere riducente
di Cu^{2+}/Cu



potere riducente
di Zn^{2+}/Zn



solo la seconda avviene spontaneamente

Celle voltaiche

Possiamo quindi immaginare un dispositivo che sfrutti reazioni di ossidoriduzione spontanee per avere passaggio di elettroni (quindi corrente elettrica) e dunque produzione di energia elettrica. Tali dispositivi sono noti come **celle voltaiche** o **celle galvaniche** o **pile**.

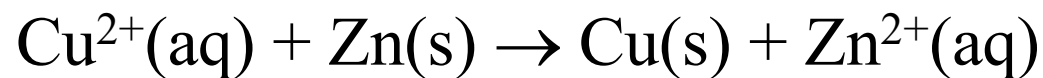
Tutte le celle galvaniche sono costruite in modo che gli elettroni dell'agente riducente siano trasferiti attraverso un circuito elettrico all'agente ossidante.

Nella cella voltaica l'energia chimica è convertita in energia elettrica. Nel processo opposto, noto come **elettrolisi**, si usa energia elettrica per spingere una reazione chimica in una direzione non spontanea.

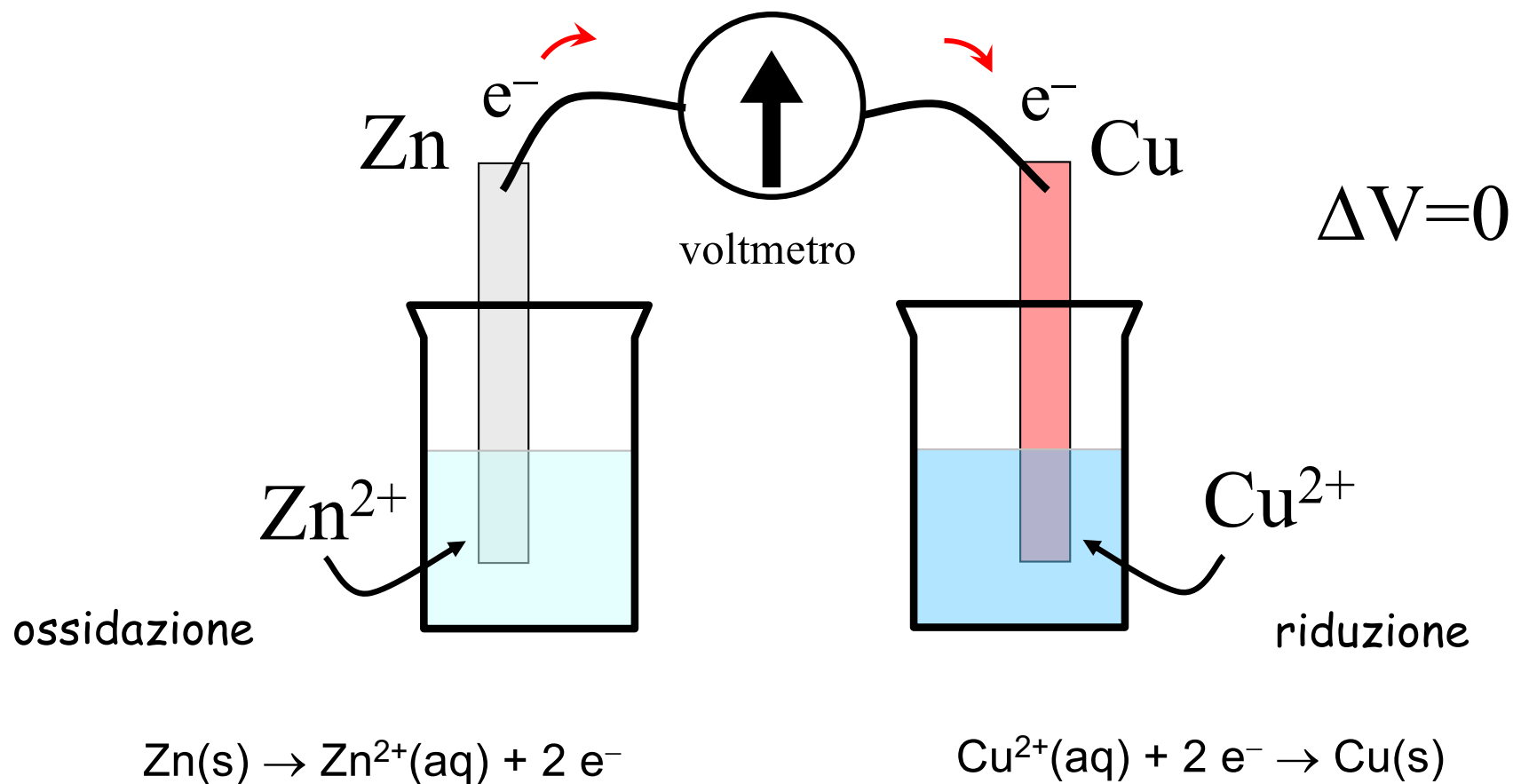
Come si costruisce una pila?



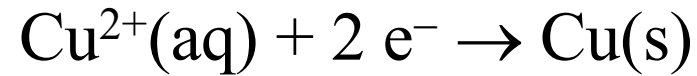
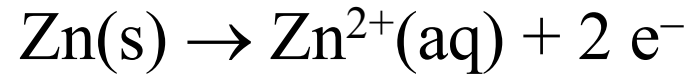
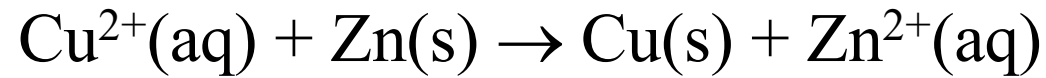
OSSIDORIDUZIONE



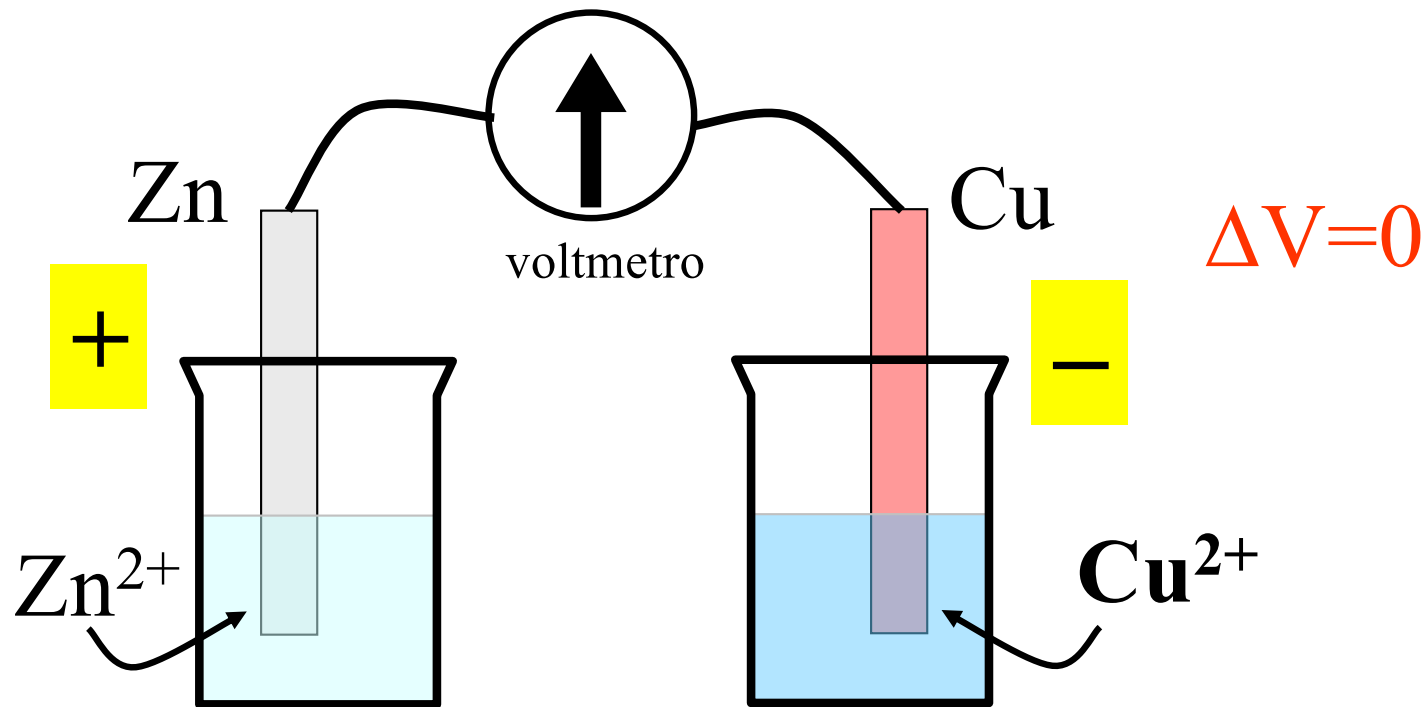
Gli elettroni tendono ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.



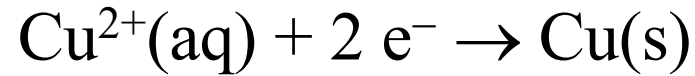
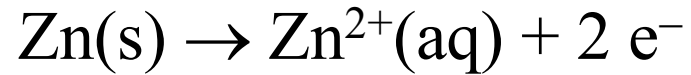
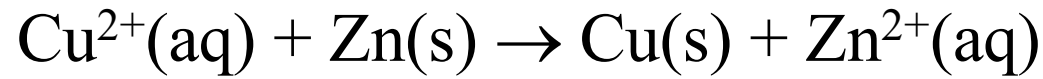
ossidazione
riduzione



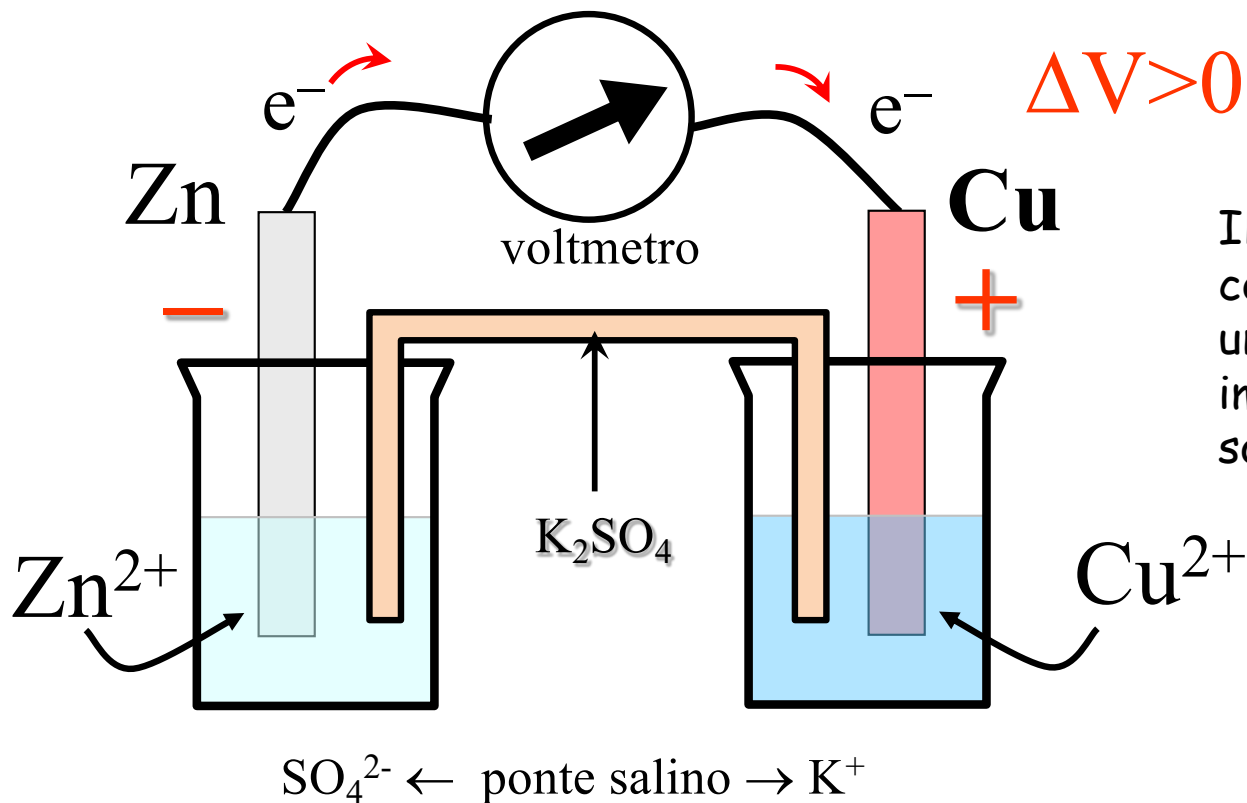
Poiché si ha passaggio di elettroni da sinistra a destra **se la neutralità delle soluzioni non viene ristabilita** si crea a **sinistra** un accumulo di **carica +** e a **destra** di **carica -** che si **oppone** ad un ulteriore passaggio di corrente



ossidazione
riduzione



Il **ponte salino** è necessario perché mentre la reazione procede si **producono ioni positivi Zn^{2+}** nella cella di sinistra e si **consumano ioni positivi Cu^{2+}** nella cella di destra: se gli ioni negativi (SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni (e vv per il K^+).



Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.

Una cella voltaica consiste di due semicelle in cui avvengono le due semireazioni separate: (1) barra di Zn in una soluzione di Zn^{2+} ; (2) barra di Cu in una soluzione di Cu^{2+} .

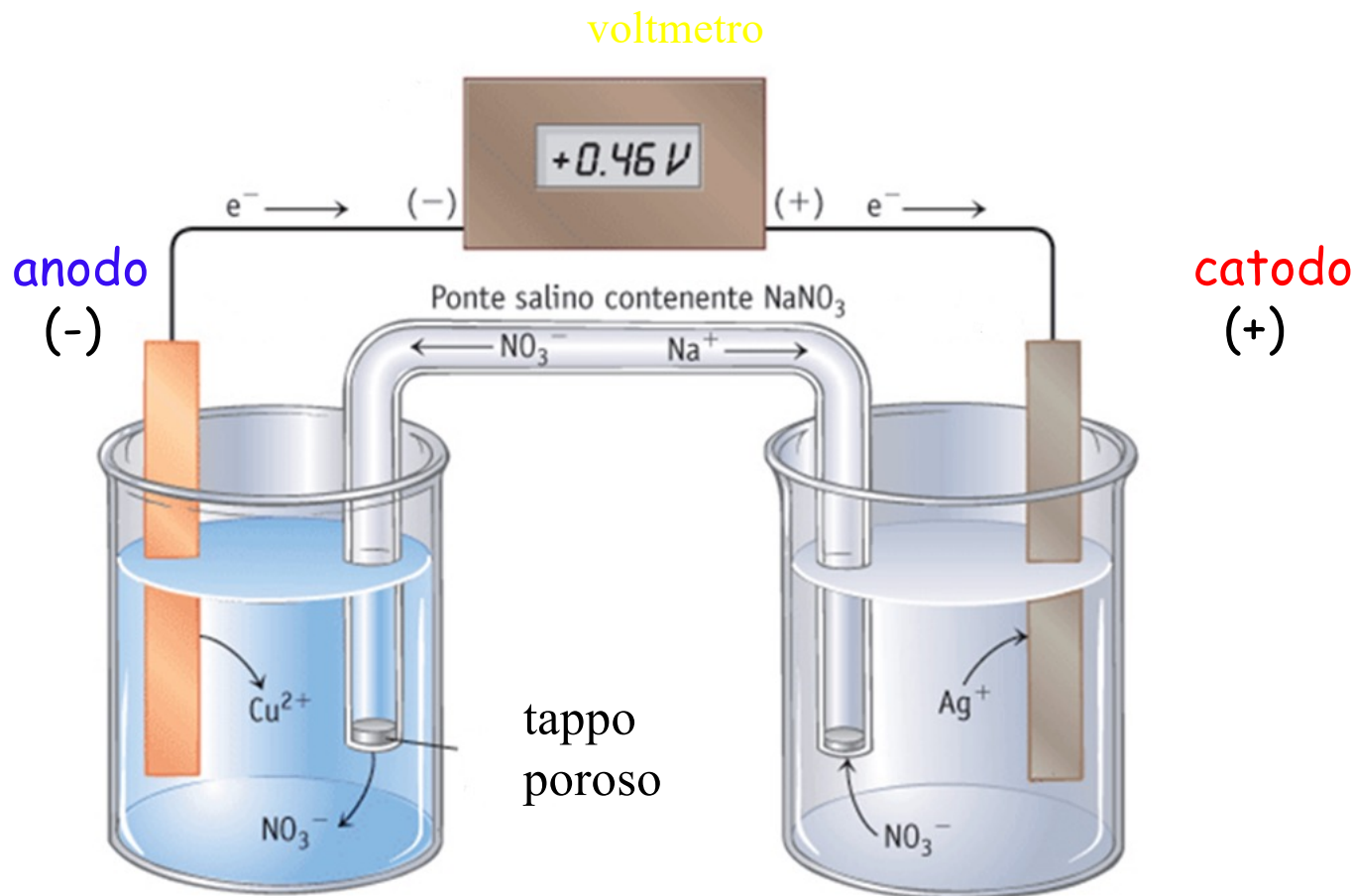
Affinché avvenga la reazione di ossidoriduzione le due semicelle devono presentare due collegamenti:

- collegamento elettrico necessario per il flusso di elettroni
- collegamento ionico realizzato tramite il ponte salino

Il ponte salino è necessario perché via via che la reazione procede si producono ioni positivi Zn^{2+} nella cella di sinistra e si consumano ioni positivi Cu^{2+} nella cella di destra: se gli ioni negativi (SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni.

Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.

Si definisce: **anodo** l'elettrodo al quale ha luogo l'ossidazione e **catodo** l'elettrodo al quale si ha la riduzione. In una cella gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo per cui l'anodo ha segno negativo e il catodo ha segno positivo

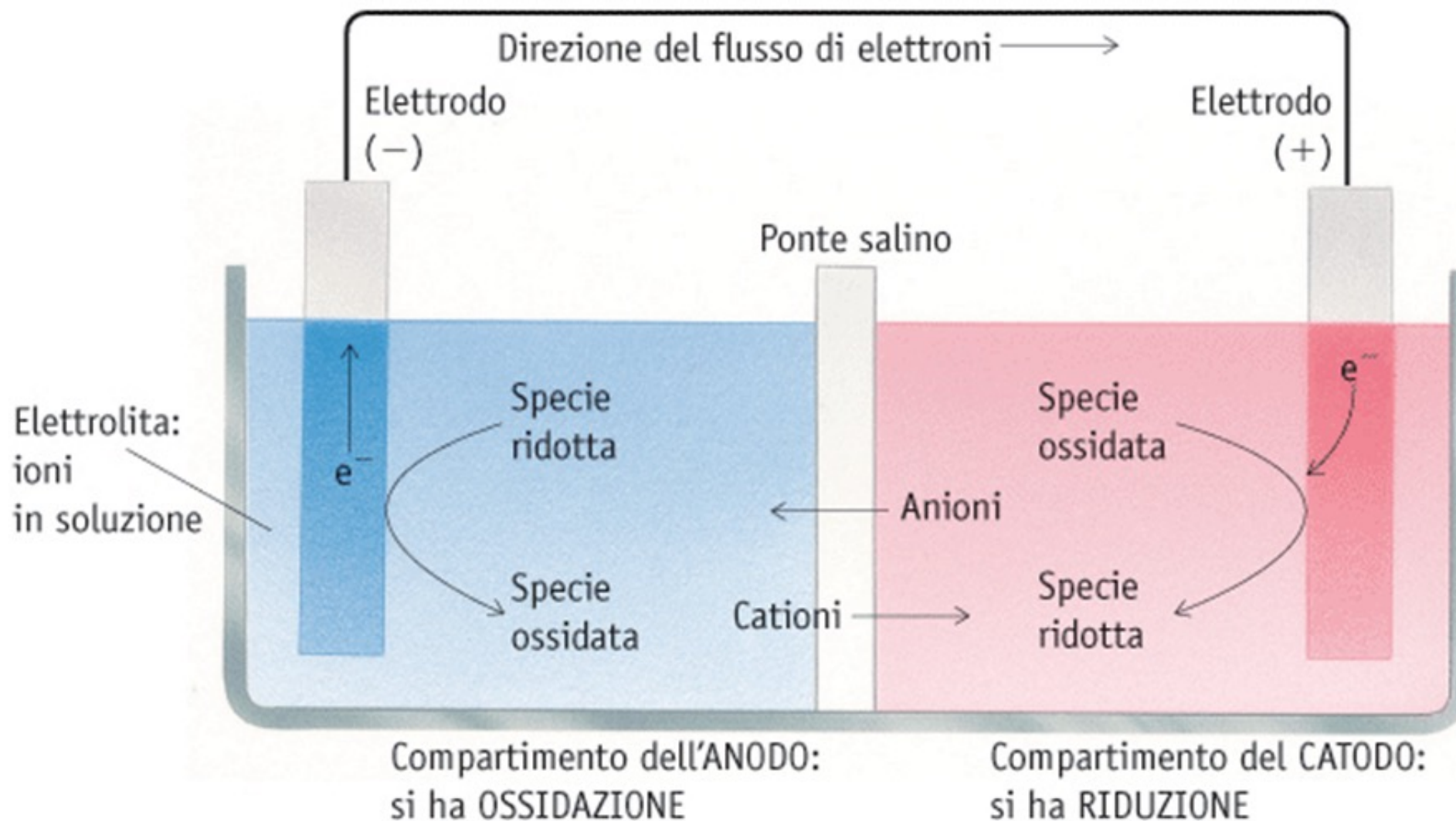


anodo (negativo): $\text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{e}^-$ ossidazione

catodo (positivo): $\text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag (s)}$ riduzione

reazione della cella: $\text{Cu (s)} + 2 \text{Ag}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{Ag (s)}$

Riassumendo:



Celle voltaiche con elettrodi inerti

Per poter condurre una qualsiasi reazione di ossidoriduzione in una cella voltaica è necessario far uso di altri tipi di elettrodi.

Nei casi in cui i reagenti e i prodotti non possono essere usati come **elettrodi** (i non metalli in genere non conducono la corrente elettrica) si utilizzano **elettrodi inerti**.

Questi elettrodi sono costituiti da materiali che **conducono la corrente elettrica**, ma che non sono **né ossidati né ridotti** nella cella elettrochimica.

- elettrodo di grafite
- elettrodo di Pt
- elettrodo ad idrogeno

L'elettrodo ad idrogeno

Questo elettrodo è particolarmente importante in elettrochimica in quanto è usato come **elettrodo di riferimento** per assegnare il voltaggio alle celle.

In questa semicella l' H_2 (g) è fatto gorgogliare su di un **elettrodo di platino** (Pt). Il contatto tra il gas e l'elettrodo è ottimizzato dalla ampia superficie di quest'ultimo. L'elettrodo è immerso in una soluzione acquosa contenente 1 M H^+ (aq).

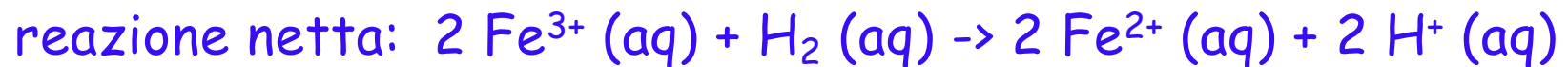
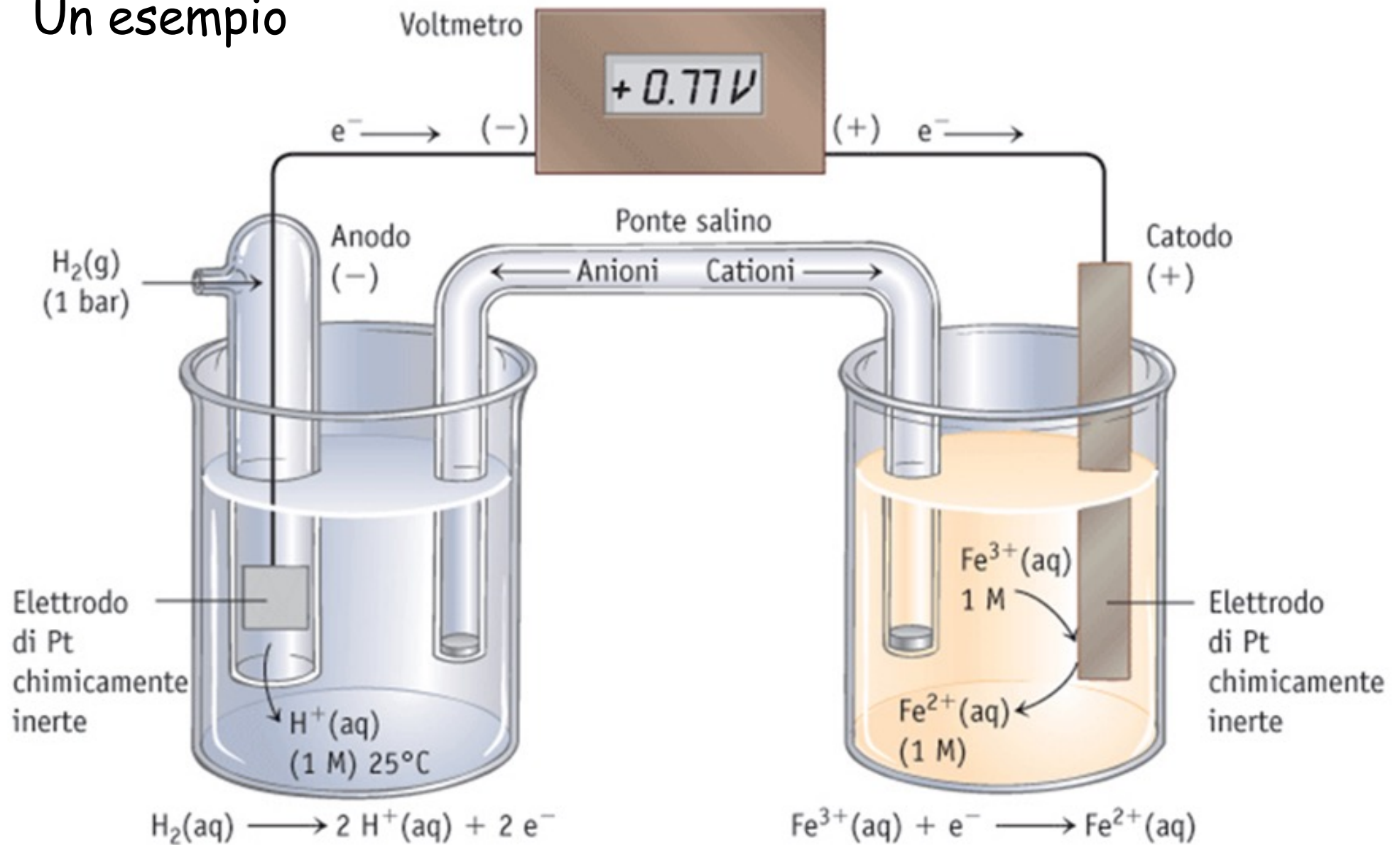
La **reazione ossidoriduttiva** a cui va incontro l'idrogeno è:



La reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo e gli elettroni coinvolti nella reazione raggiungono o lasciano l'ambiente di reazione attraverso l'elettrodo di Pt

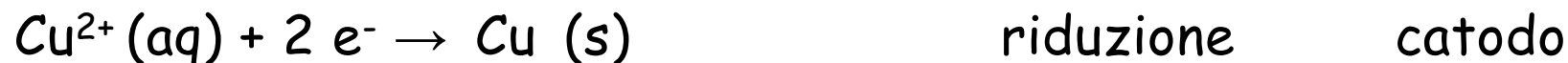


Un esempio



Notazione per le celle voltaiche

Una cella voltaica è usualmente **schematizzata** tramite una notazione convenzionale in cui le specie implicate nella reazione di cella, più eventuali elettrodi inerti, sono scritte in un certo ordine e separate da **linee verticali**. Ad esempio la pila di Daniel:

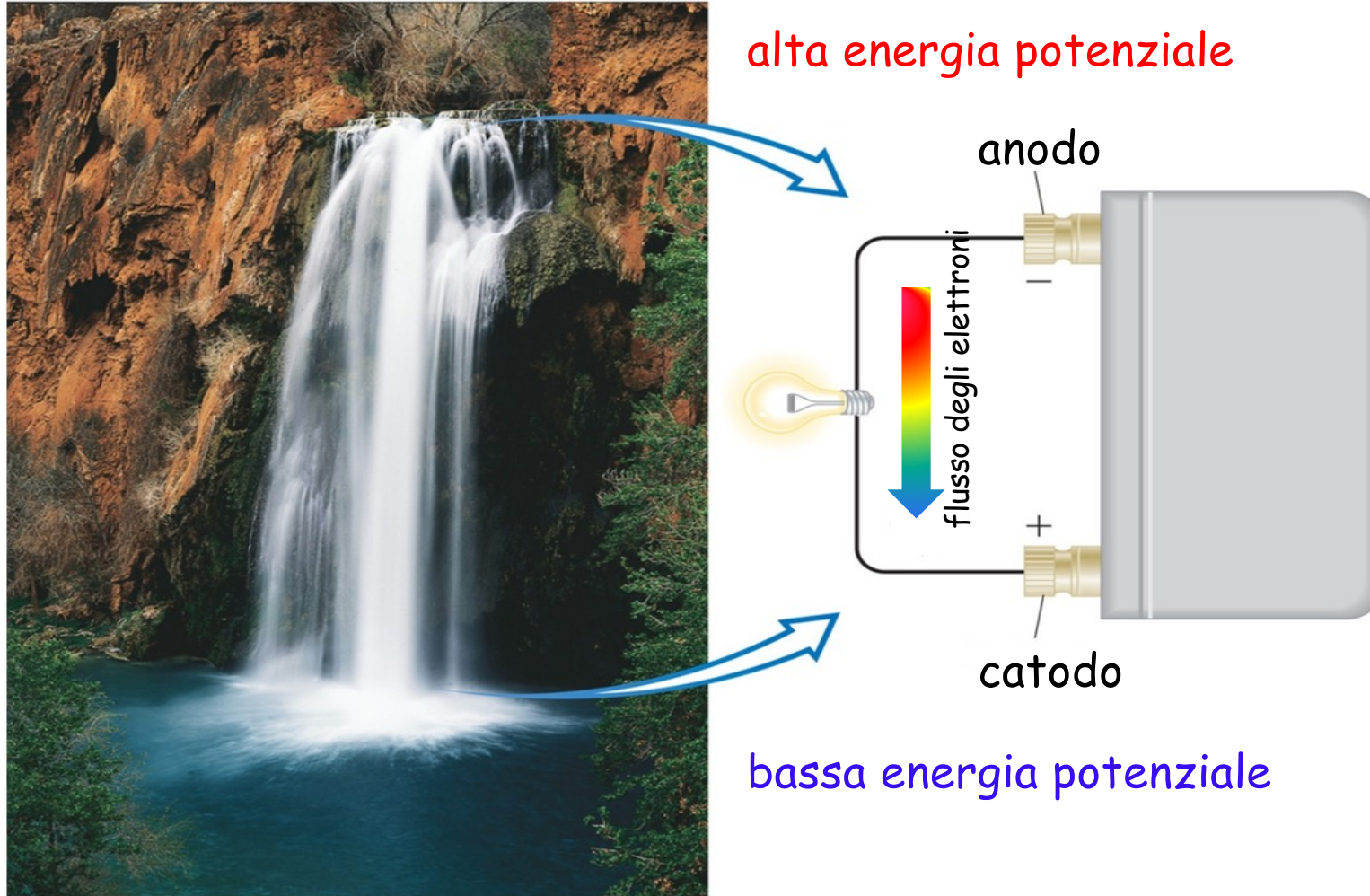


è schematizzata come:



In questa notazione **l'anodo è a sinistra ed il catodo a destra** con le specie scritte nello stesso ordine in cui compaiono nelle rispettive semireazioni.

La forza elettromotrice (fem)

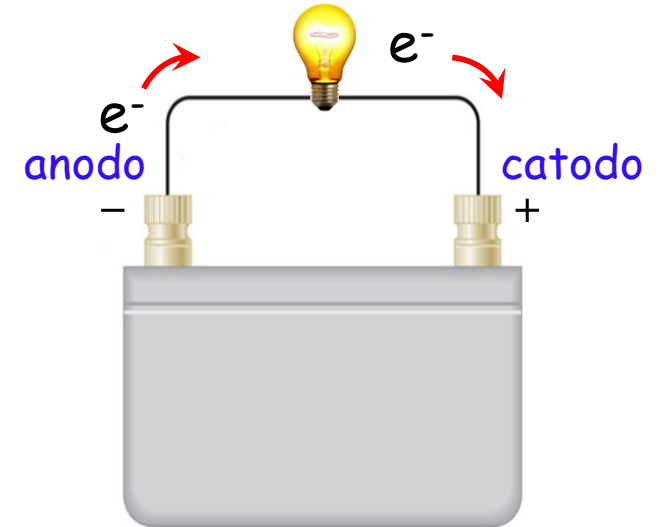


- l' H_2O fluisce in un' unica direzione in una cascata
- analogamente, gli elettroni fluiscono spontaneamente in un' unica direzione in una reazione di ossidoriduzione: dall' energia potenziale più alta a quella più bassa

Potenziali elettrochimici standard

Gli **elettroni** generati all'**anodo** di una cella elettrochimica si muovono attraverso il circuito esterno verso il **catodo**, e la forza necessaria a muoverli deriva dalla **differenza di energia potenziale** fra i due elettrodi.

Questa differenza di energia potenziale è detta **forza elettromotrice (fem)**, che letteralmente significa "**forza che causa il movimento degli elettroni**".



- La **fem** si misura in **volt (V)**

Misura dei potenziali elettrochimici standard

Immaginiamo di voler studiare i voltaggi di varie celle avendo 2 obiettivi:

- 1) comprendere i fattori che influenzano il valore del potenziale
- 2) essere in grado di prevedere il potenziale di una cella voltaica

Il voltaggio di una cella dipende da una serie di fattori:

- la **semicella usata** (cioè, la reazione che avviene in ogni semicella e la reazione complessiva della cella)
- le **concentrazioni** dei reagenti e prodotti in soluzione
- la **pressione**, nel caso di reagenti/prodotti in fase gassosa
- la **temperatura**

È possibile poi paragonare il potenziale di una semicella con quello di un'altra semicella, e misurare tutti i voltaggi in **condizioni standard** :

- reagenti e prodotti sono nei loro stati standard: 298 K
- i soluti in soluzioni sono presenti alla concentrazione di 1 M o 1 bar

Un potenziale misurato in condizioni standard è detto **potenziale standard** $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$

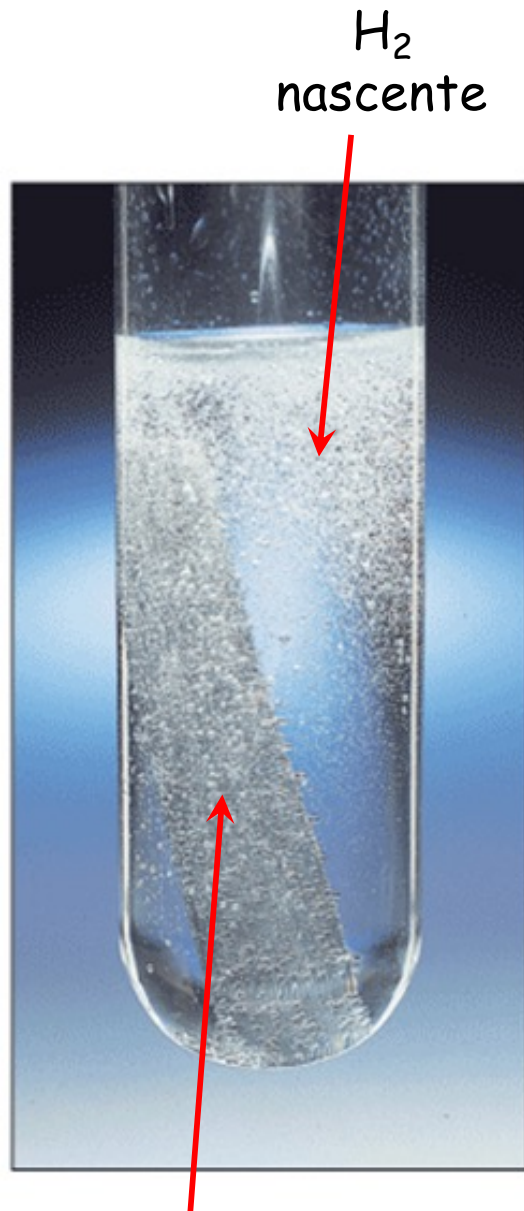
In termochimica e in termodinamica le condizioni standard (STP acronimo di Standard Temperatura Pressione) sono 25°C pari a $298,15\text{ K}$ e 1 atm di pressione.

Si riferiscono a reazioni alle quali partecipano (o si formano) composti gassosi. In questi casi, generalmente, non si fanno i calcoli sulle masse dei gas ma sui loro volumi.

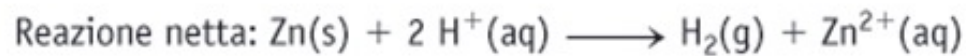
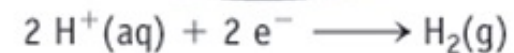
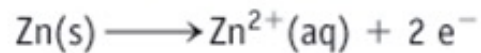
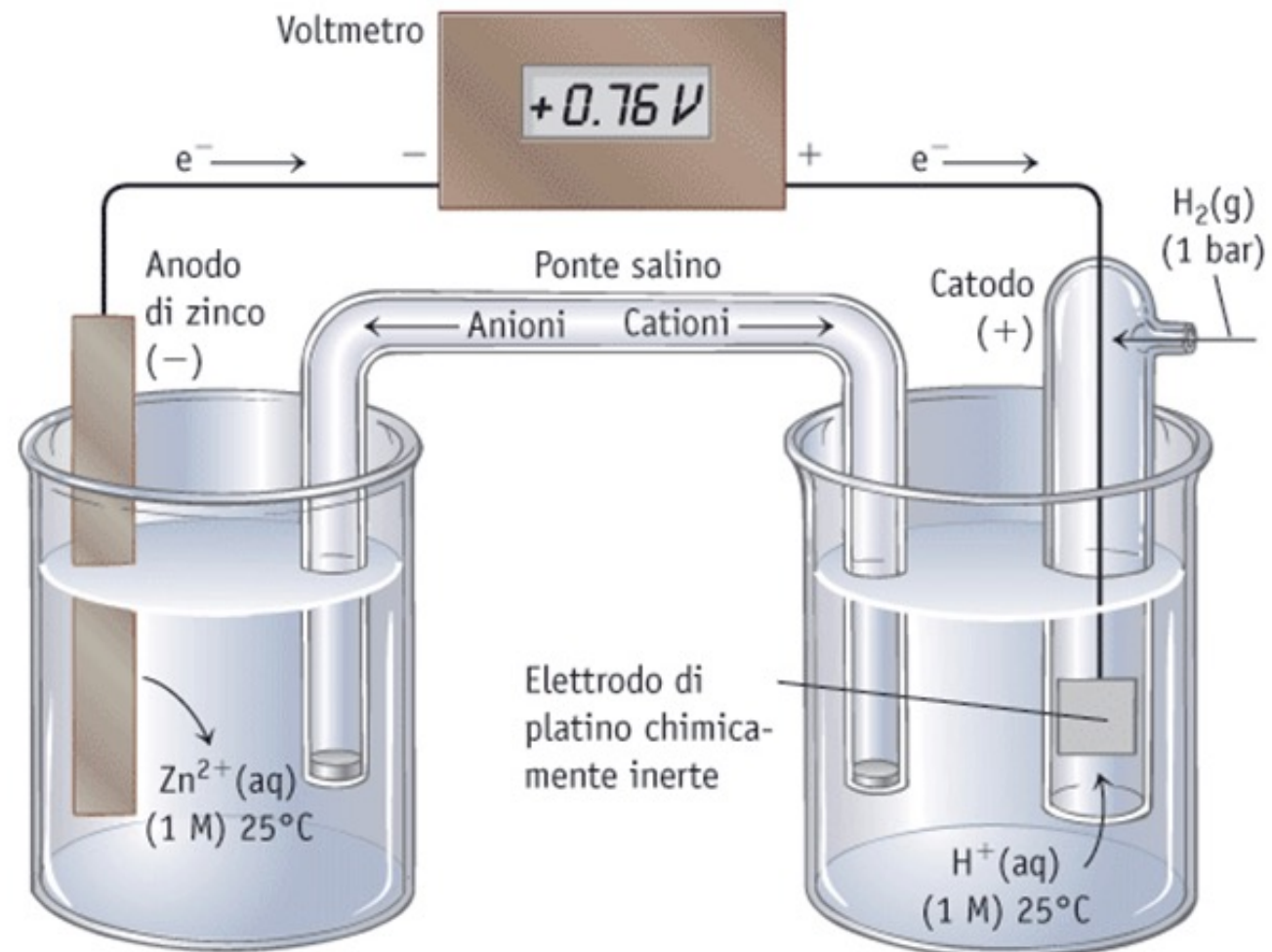
Quando non è specificato si intendono c.n. (condizioni normali) che sono $273,15\text{ K}$ e 1 atm di pressione (20°C).

A queste condizioni, 1 mole di qualsiasi gas occupa il volume di $22,414$ litri.

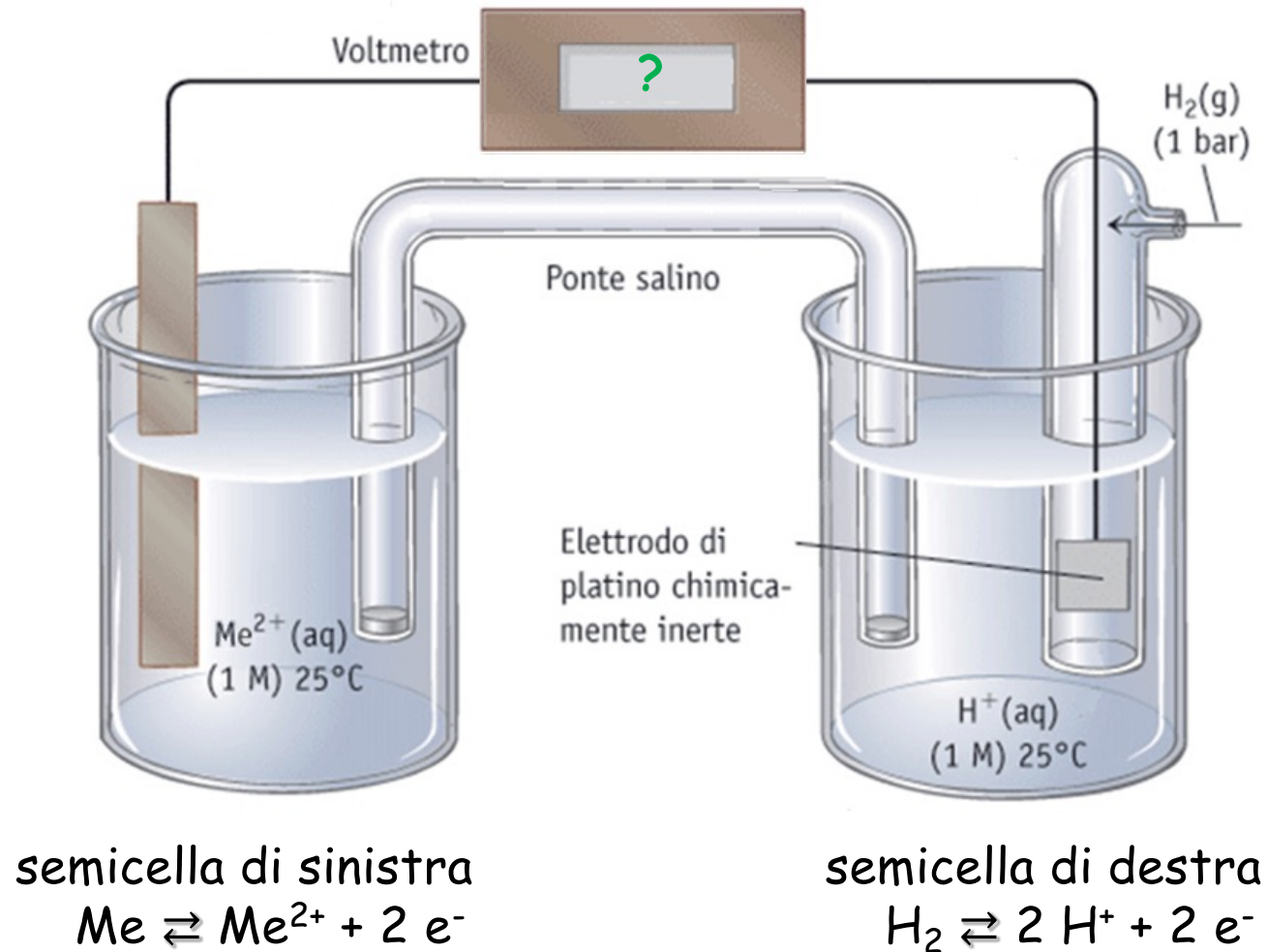
Un pila in condizioni standard



barra di Zn



Costruiamo delle di pile costituite da un elettrodo ad idrogeno e un altro elettrodo costituito da un metallo (*Me*) entrambi in condizioni standard

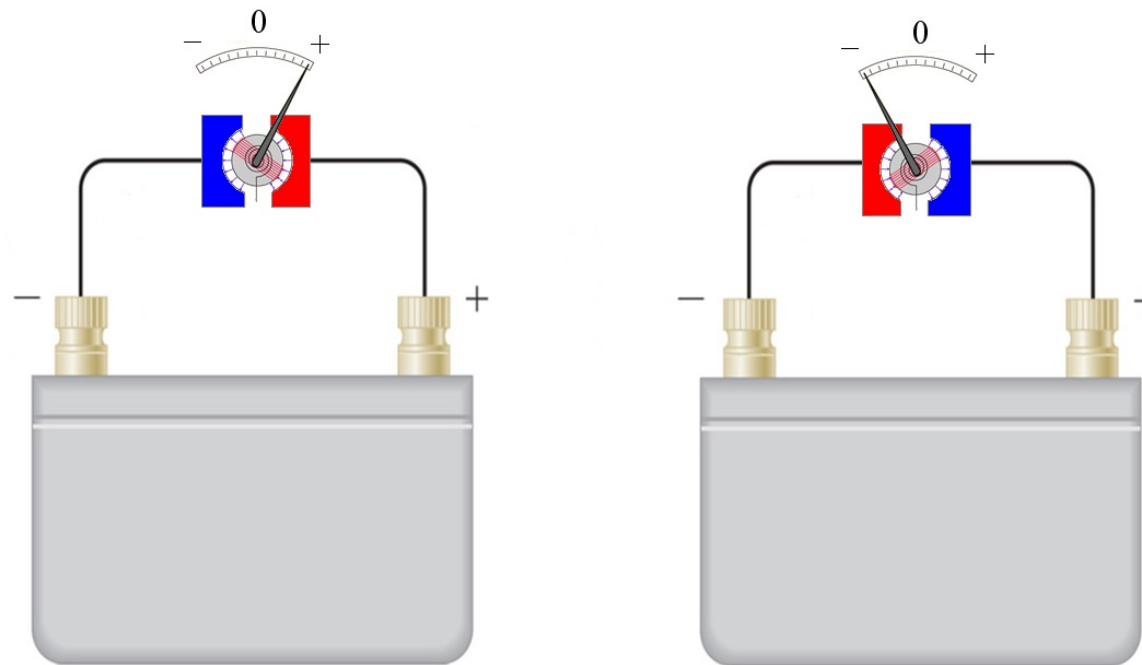


In quale direzione procederà la reazione? Quale semicella si comporta da anodo e quale da catodo?

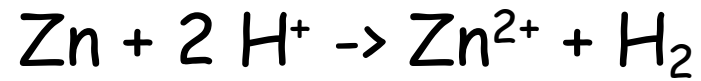
In quale direzione procederà la reazione? Quale semicella si comporta da anodo e quale da catodo?

In una cella voltaica gli elettroni si muovono dall'anodo al catodo, ovvero dal potenziale più alto a quello più basso.

Possiamo stabilire la direzione del movimento utilizzando un **voltmetro**.

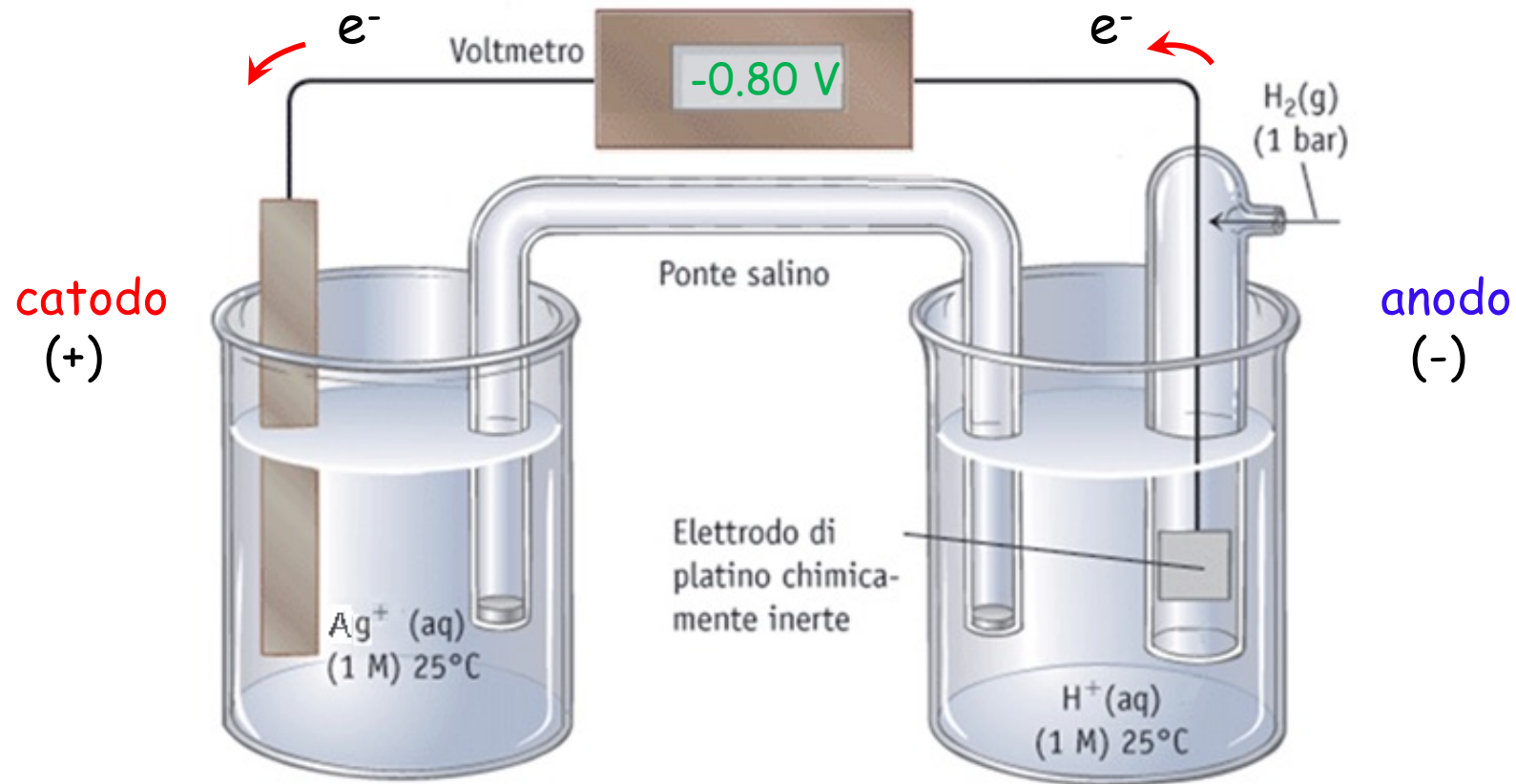
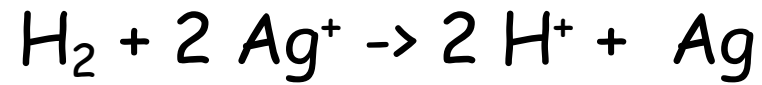


Si osserva un potenziale positivo se il terminale positivo del voltmetro è connesso al polo positivo (e viceversa).



semicella di sinistra
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$

semicella di destra
 $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$



semicella di sinistra
 $\text{Ag} \leftarrow \text{Ag}^+ + e^-$

semicella di destra
 $2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftarrow \text{H}_2$

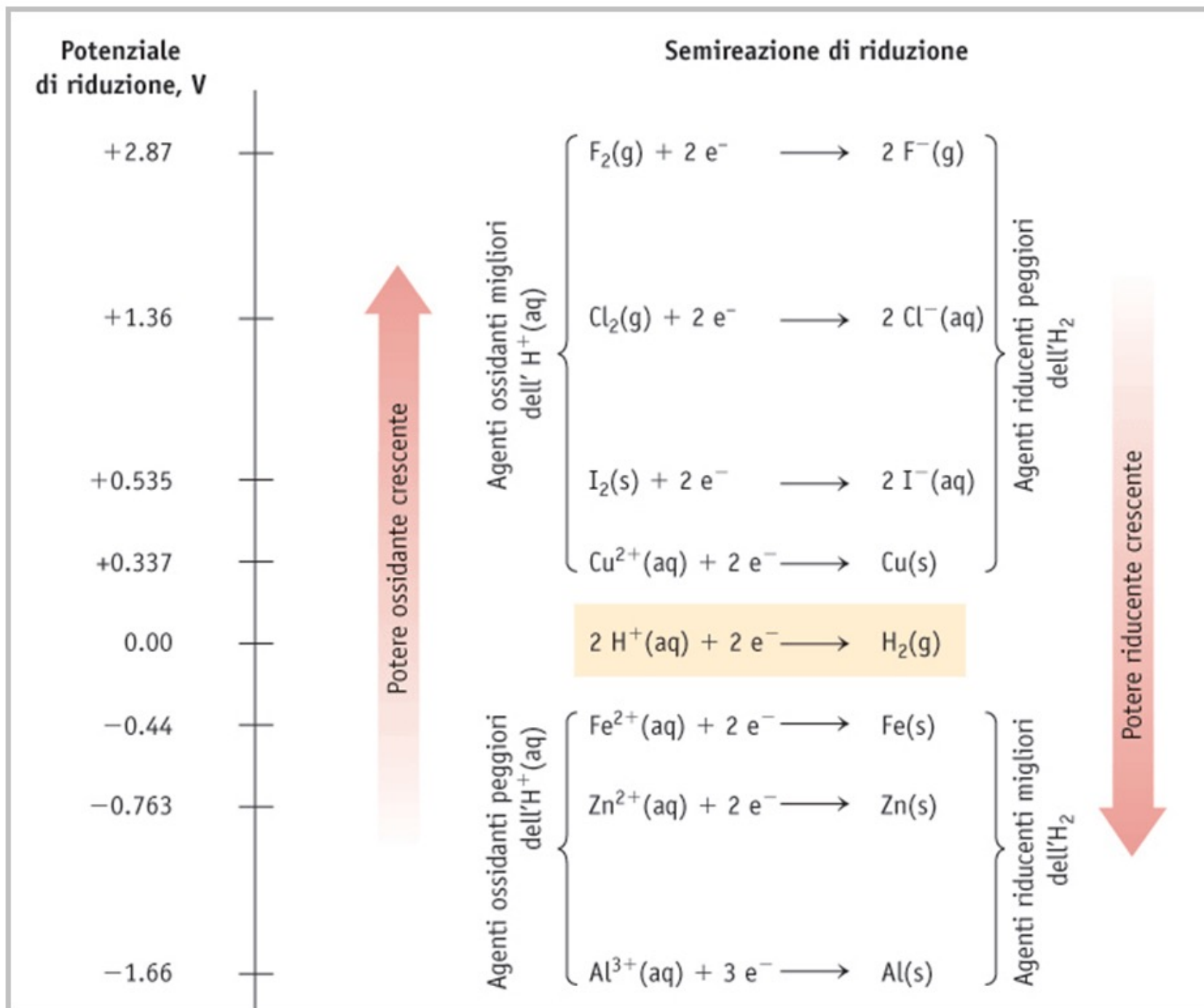
Potenziali di riduzione standard

Poiché la fem $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ riflette la differenza di potenziale fra le due semicelle:

$$\Delta E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

L' E°_{catodo} e E°_{anodo} sono **potenziali di riduzione standard** per le reazioni di semicella che avvengono, rispettivamente, al catodo e all'anodo.

- conoscendo i valori di E°_{catodo} e E°_{anodo} è possibile calcolare il potenziale standard $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ di una cella voltaica
- quando il valore di $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ è positivo la reazione è spontanea.



Potenziali di riduzione standard in soluzione acquosa a 25 ° C

↑
potere ossidante crescente

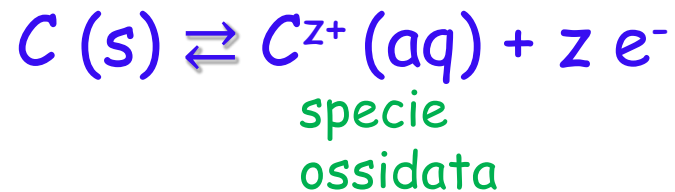
Semireazione di riduzione	E ⁰ (V)
$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow F^-(aq)$	2.87
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	2.07
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1.77
$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1.07
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O$	0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.8
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.68
$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0.53
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	0.13
$2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.4
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Mn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

↓
potere riducente crescente

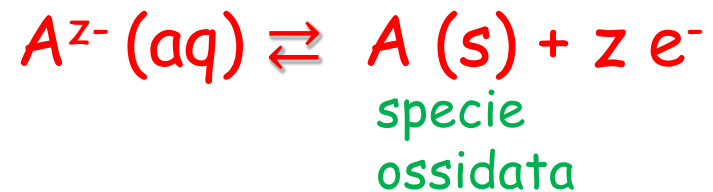
L'equazione di Nernst

Per un qualunque elettrodo reversibile rispetto ad un catione generico C^{z+} o ad un anione generico A^{z-} , in un equilibrio di ossidoriduzione:

specie
ridotta



specie
ridotta



si dimostra che il potenziale elettrodico della semicella data vale:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

- R = costante universale dei gas ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) (**attenzione alle unità di R**)
- T = temperatura assoluta
- z = numero di elettroni trasferiti
- F = costante di Faraday (96486 Cxmol^{-1}), la quantità di carica elettrica associata ad 1 mole di elettroni

L'equazione di Nernst

Esempio 1: se costruiamo un elettrodo di Cu in equilibrio con gli ioni rameici alla concentrazione $[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, e sapendo che $E^\circ = 0.34 \text{ V}$ a 25° C



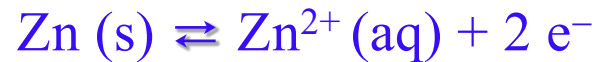
specie ridotta specie ossidata

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

Il potenziale elettrodico (rispetto all'elettrodo ad idrogeno)

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.34 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \ln(0.1) = 0.31 \text{ V} \end{aligned}$$

Ora costruiamo un elettrodo di Zn in equilibrio con gli ioni zinco alla concentrazione $[Zn^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, e sapendo che $E^\circ = -0.76 \text{ V}$ a 25° C



Il potenziale elettrodico (rispetto all'elettrodo ad idrogeno)

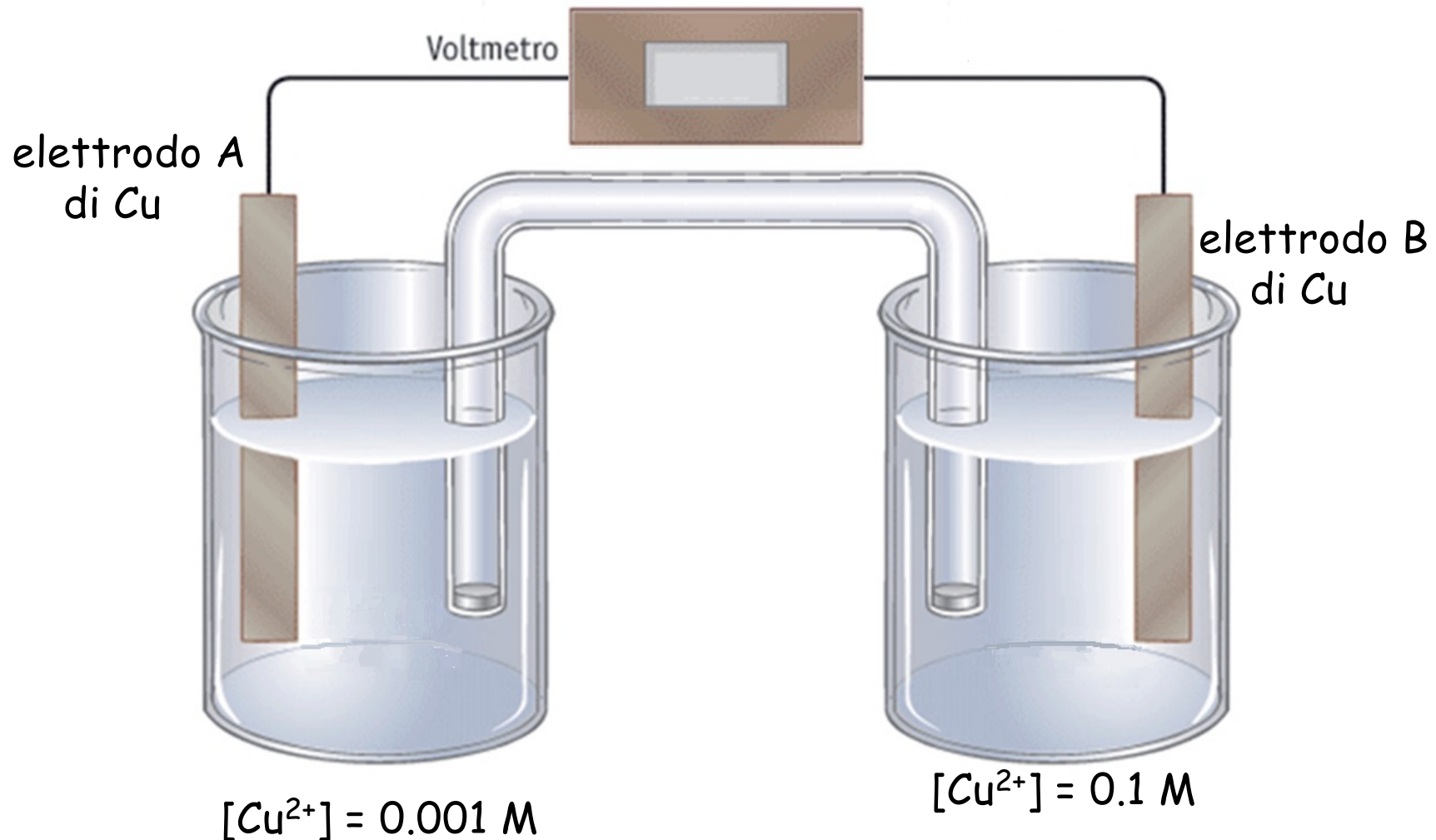
$$\begin{aligned} E_{Zn/Zn^{2+}} &= E_{Zn/Zn^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}] \\ &= -0.76 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \ln(0.1) = -0.79 \text{ V} \end{aligned}$$

Nella pila: $Zn (s) | Zn^{2+} (aq) || Cu^{2+} (aq) | Cu (s)$ la fem vale:

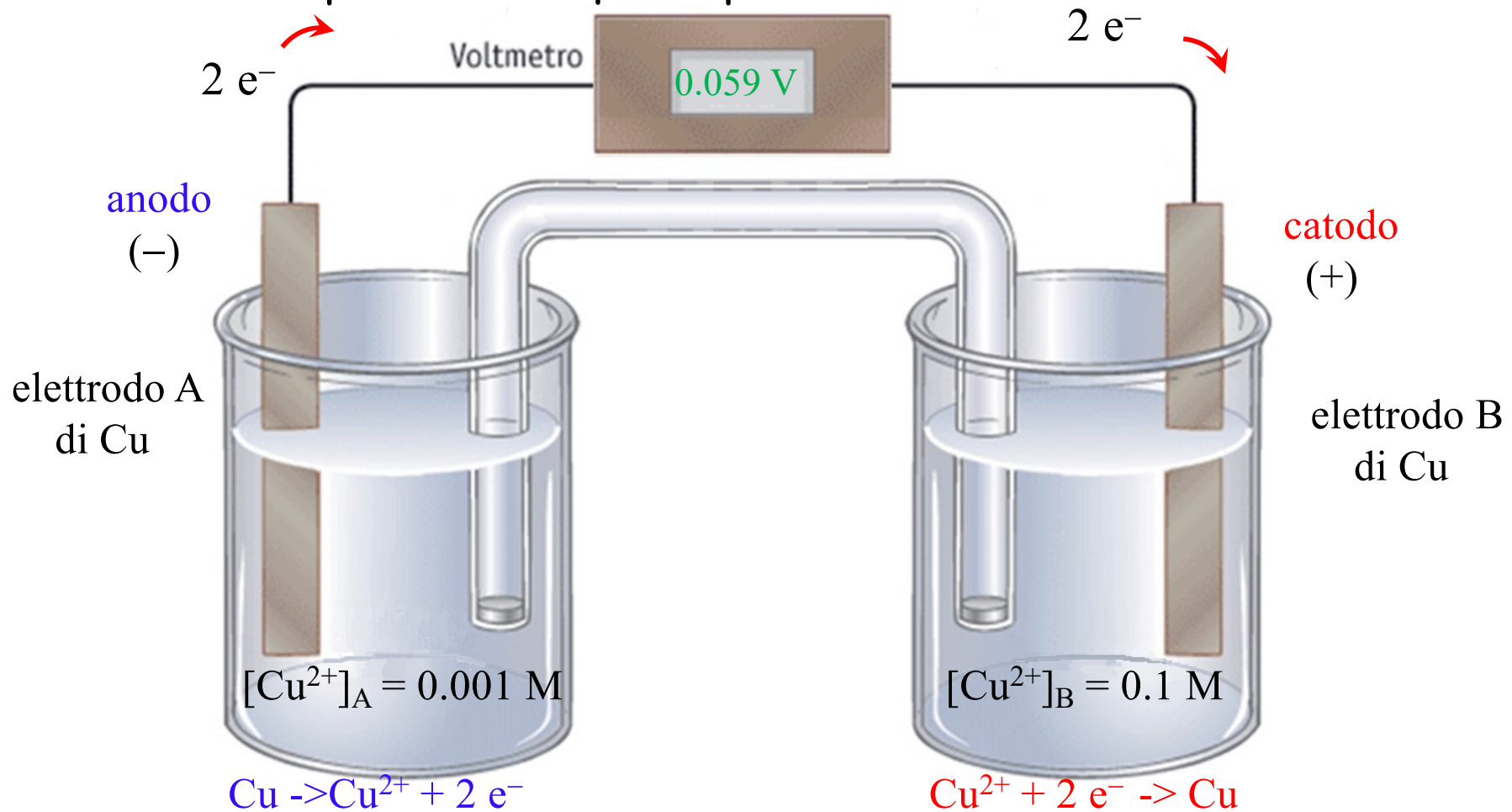
$$\Delta E_{\text{cell}} = E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Zn/Zn^{2+}} = 0.31 - (-0.79) = 1.1 \text{ V}$$

Pile 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



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

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

Una applicazione importante delle pile a concentrazione: il pHmetro



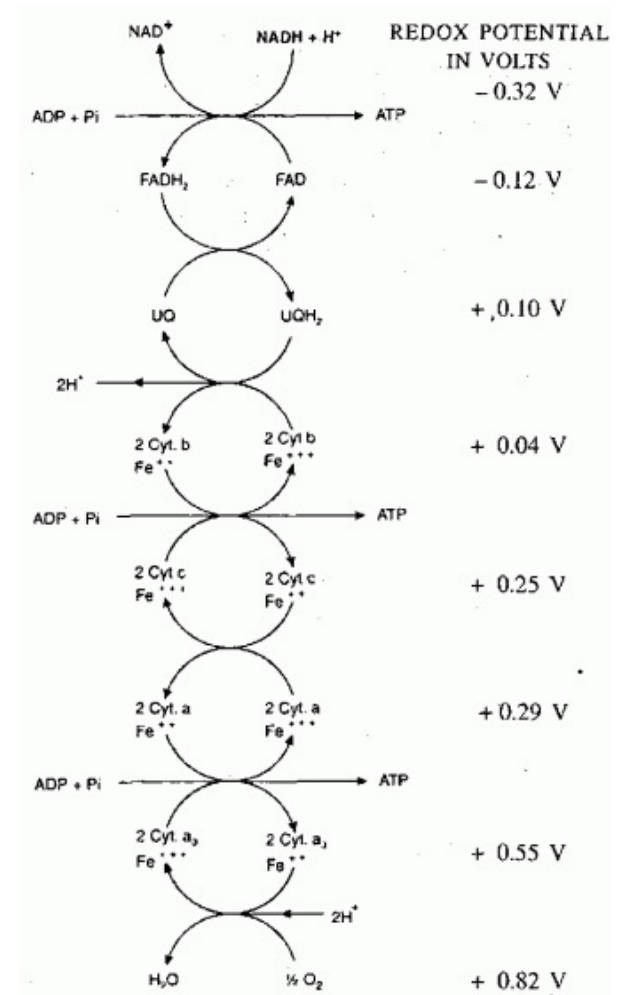
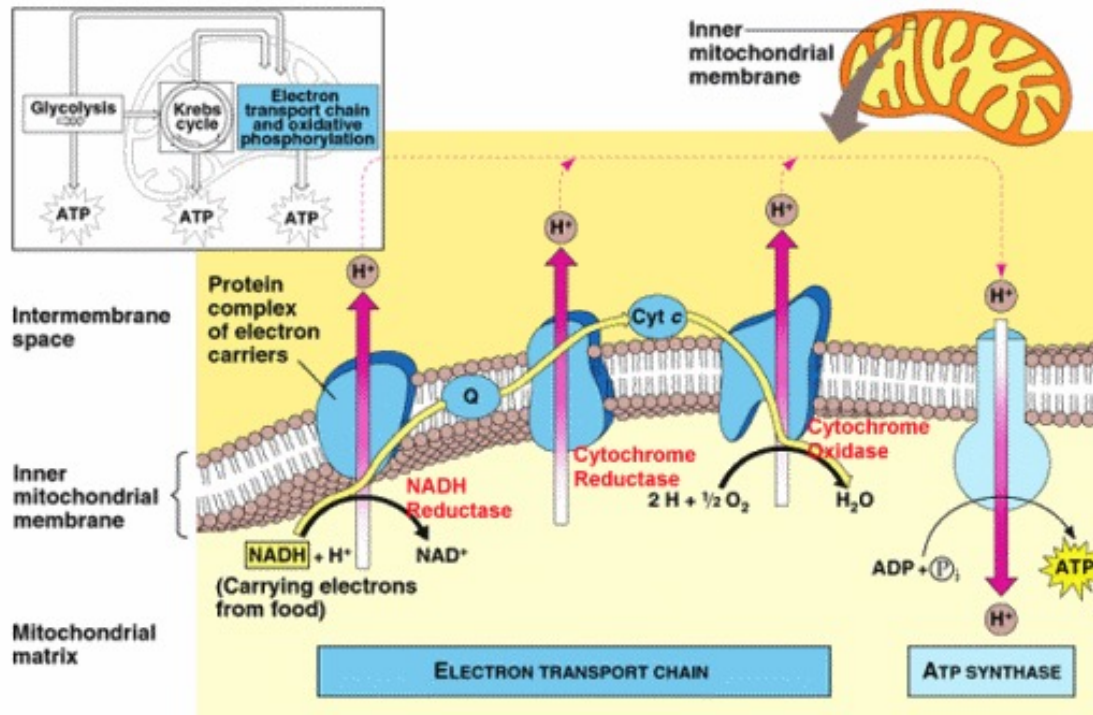


Fig. 5.3.3.3 : Electron transport system and oxidative phosphorylation

Le reazioni redox sono sfruttate nella cellula per la produzione di ATP. Fornendo energia per tutti i processi cellulari.

Relazione fra fem e costante di equilibrio

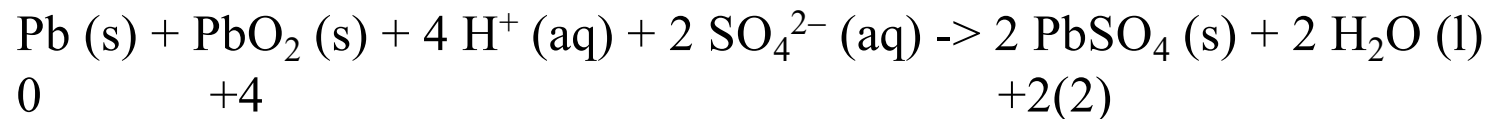
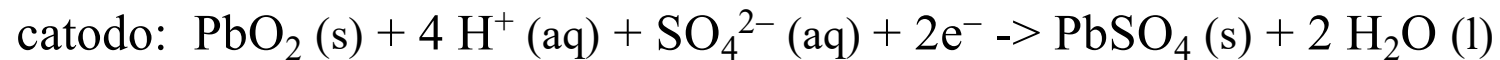
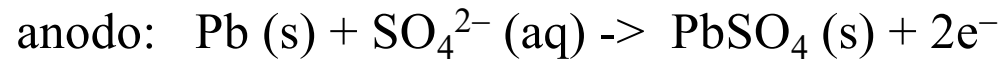
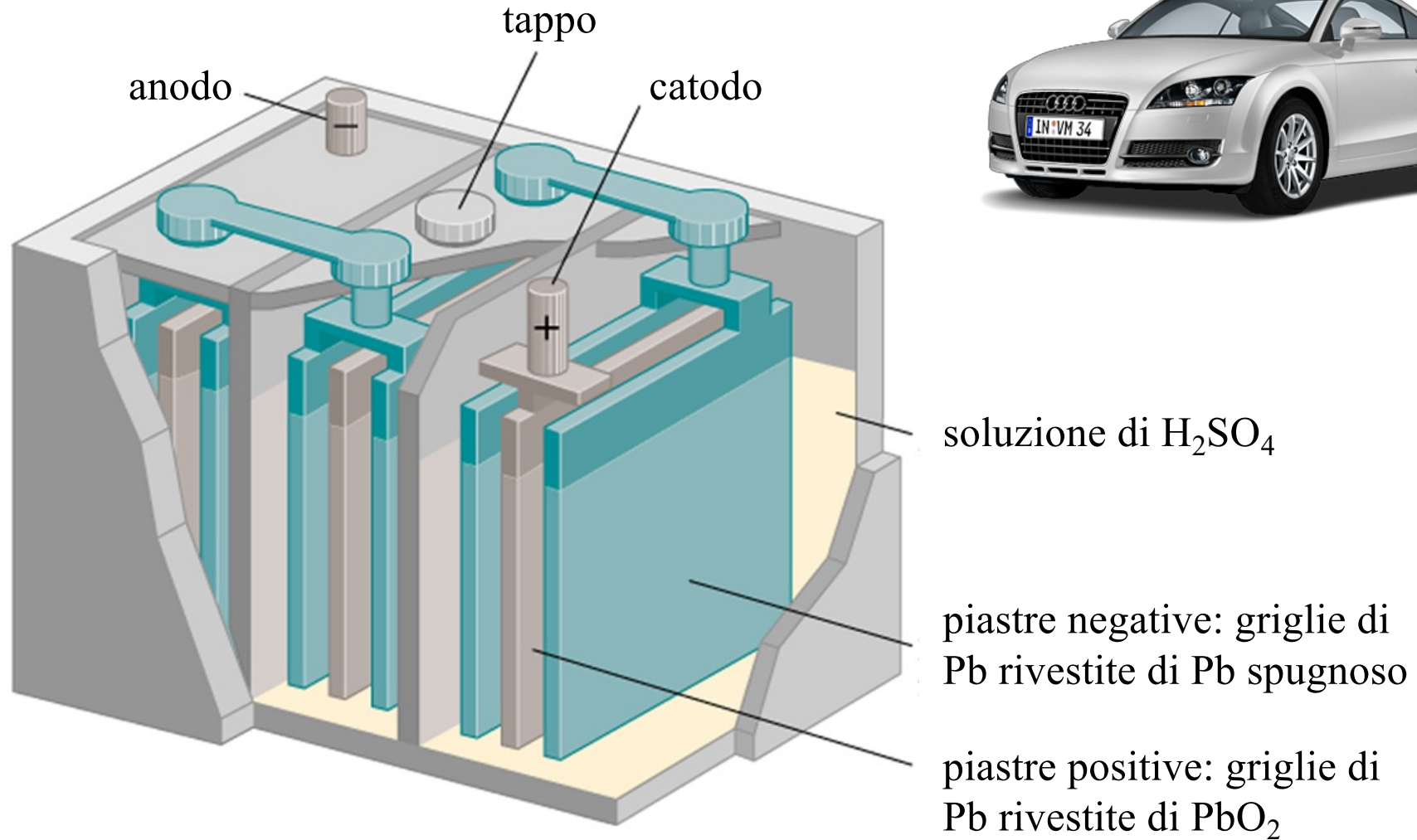
Dalla termodinamica è possibile dimostrare che la variazione di energia libera di una reazione è uguale al lavoro utile massimo che quella reazione può produrre a T e P costanti. In una cella voltaica il lavoro è quello elettrico, e riferendosi a reagenti e prodotti in condizioni standard

$$\Delta G^{\circ} = -z \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}$$

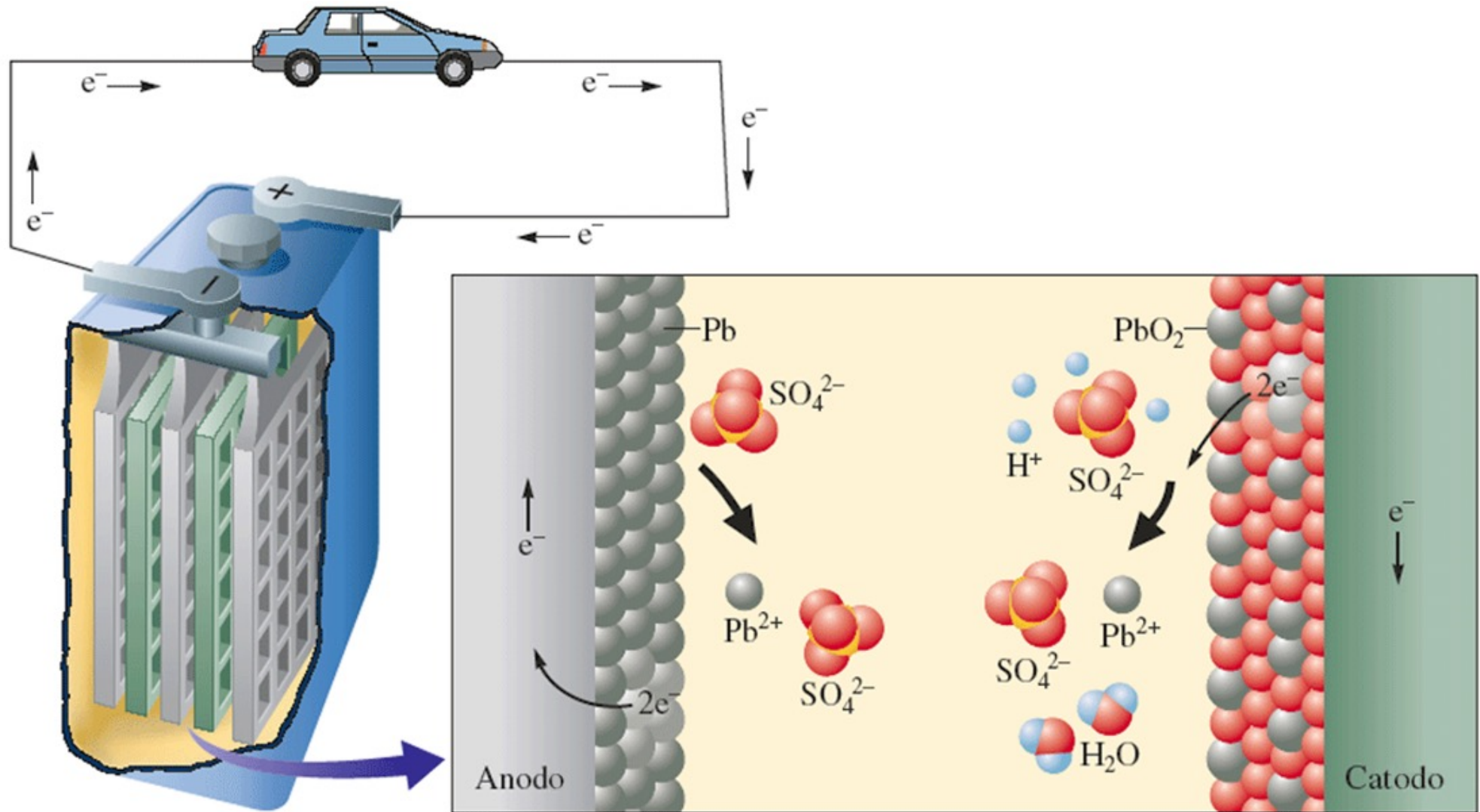
Data la fem standard di una cella è possibile calcolare (misurare) la costante di equilibrio della reazione di cella.

$$\Delta G^{\circ} = -z \cdot F \cdot \Delta E^{\circ} = -RT \ln K_{\text{EQ}}$$

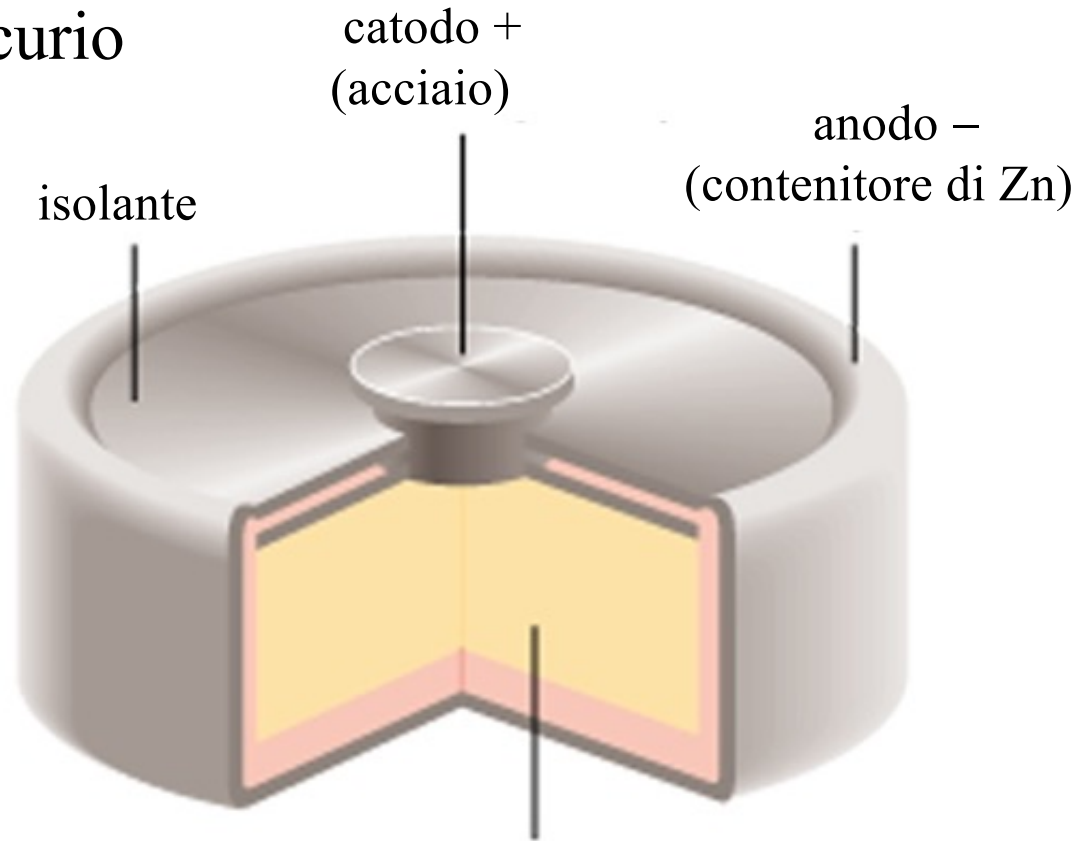
Batteria al piombo



Visione a livello atomico delle reazioni redox nella batteria di una autovettura: ossidazione del Pb a PbSO_4 all' anodo e riduzione del PbO_2 a PbSO_4 al catodo



Pila al mercurio



soluzione elettrolitica contenente KOH e
una pasta di Zn(OH)₂ e HgO

