



**Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione**  
**Insegnamento di Chimica Generale**  
**083424 - CCS CHI e MAT**

 POLITECNICO DI MILANO



# **Elettrochimica: Elettrodi e Pile (cap. 19)**

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



## 1. Reazioni Redox

- Bilancio delle reazioni di ossidazione-riduzione, Disproporzione

## 2. Celle Elettrochimiche

- Celle Galvaniche ed Elettrolitiche
- Leggi di Faraday

## 3. Variazione di Energia Libera, Potenziali Elettrodici e Voltaggio di Cella

- Potenziali Elettrodici - stabilità dell'acqua - Equazione di Nernst - attività, stati standard, effetti pH,  $K_{ps}$  e  $K_L$  – Diagrammi di Pourbaix e Volt-equiv.

## 4. Processi Elettrolitici Industriali

- Produzione cloro-soda
- Elettrodeposizione di metalli - *Al, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ag, Au*, ecc.

## 5. Batterie e Celle a Combustibile

- Batterie Primarie - Pila Leclanché
- Batterie Secondarie - al Piombo, Nichel-Cadmio, Celle a combustibile

## 6. Corrosione e sua Prevenzione

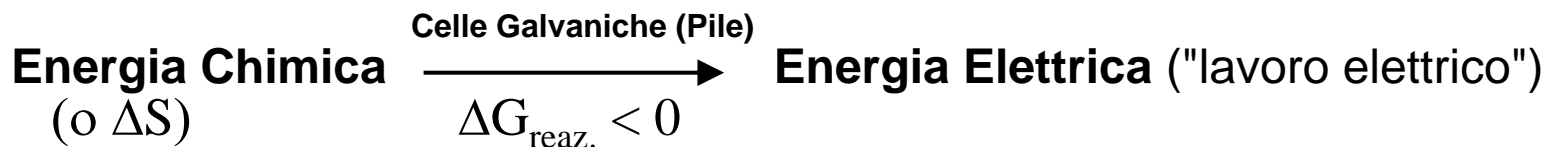
- Passivazione – Deposizione galvanica



- **Energizzati elettricamente (Faradaici indotti)**



- **Che producono energia elettrica (Faradaici non-indotti)**



- **Redox accoppiati ("Pile"):**
  - Processi a trasferimento elettronico omogeneo; p.es.  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$
  - Processi eterogenei 'a potenziale misto' - p.es. corrosione
- **Indotti da campi elettrici (non-Faradaici) :**
  - p.es. processi di deposizione e separazione elettroforetica.

## Reazioni Elettrochimiche

- **Trasferimento elettronico (ET) con reagenti e prodotti solubili:**



- **Deposizione catodica di metalli:**  $\text{Zn}^{+2}_{(\text{aq})} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$

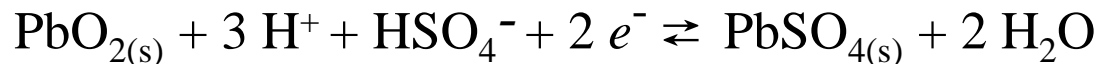
- **Dissoluzione anodica di metalli:**  $\text{Fe}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^{-}$

- **Formazione di composti insolubili da metalli (per es. ossido):**



- **Svolgimento di gas:**  $2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 e^{-}$

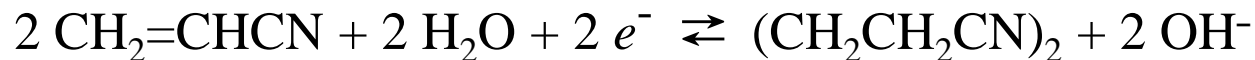
- **Trasformazione di superficie (solido su solido):**



- **Riduzione di gas in elettrodi a diffusione di gas:**



- **ET di composti organici con relativa chimica:**





# Processi Elettrochimici Industriali

## Elettrolisi - processi indotti elettricamente

- produzione cloro-soda (*circa 65 Mton./anno*)
- elettrolisi di sali fusi per la produzione di Al (*circa 30 Mton./anno*)
- elettrodeposizione / elettrorefinazione di metalli (Zn, Cu, Ni, Au, Ag, ecc.)
- elettrosintesi dell'adiponitrile per dimerizzazione riduttiva dell'acrilonitrile

## Celle Galvaniche - processi indotti chimicamente

- Reattori per la produzione di energia elettrica
  - batterie
  - celle a combustibile
- reazioni elettrochimiche accoppiate spontanee 'cortocircuitate'
  - corrosione / nanomateriali
  - reazioni di cementazione / spostamento

## Processi non-faradaici indotti da campi elettrici

- deposizione elettroforetica di pigmenti, elettroforesi capillare.



(~ 5 % del consumo totale mondiale di energia elettrica)

Prodotto(i)	U, Volt Cella / V	SEEC = $nFU/3.6M\Phi$ / kWh·ton <sup>-1</sup>	Scala* / ton·y <sup>1</sup>	Impiego di Potenza / GW	riduz. di 0.1 V equivale a: / MW
Cl <sub>2</sub> + NaOH	~ 3	~ 2800	45.3·10 <sup>6</sup>	14.5	<b>482</b>
Al	~ 4.6	~ 15000	22.2·10 <sup>6</sup>	38	<b>826</b>
Zn (+ O <sub>2</sub> )	~ 3.3	~ 3300	7.8·10 <sup>6</sup>	2.9	89
Cu (+ O <sub>2</sub> )	~ 2.5	~ 2500	0.2(11.9·10 <sup>6</sup> )	0.68	27

1.5·10<sup>9</sup> Nm<sup>3</sup>·anno<sup>-1</sup> di O<sub>2</sub>

\* Fonte: *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3924-3947.

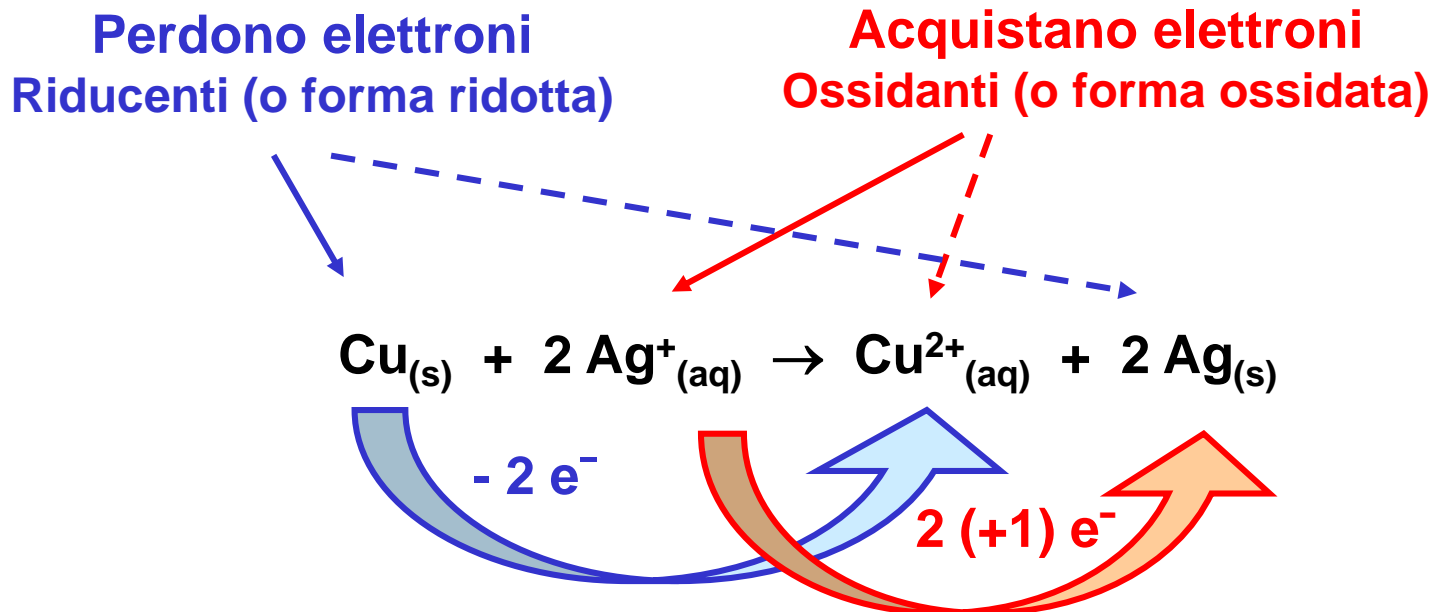
# Evoluzione Storica delle Pile

Anno	Evento	Nome
2000 B.C.	Batteria di Bagdad	??
1791	Esper. Zampe rana	Galvani
1792	Pile Voltaiche	Volta
1802	Produzione Batterie	Crisckhank
1813	Batteria gigante (2000)	Davy
1820	Elettricità da magnetismo	Ampere
1827	Legge di Ohm	Ohm
1833	Mobilità ionica in $Ag_2S$	Faraday
1836	$Cu/CuSO_4//ZnSO_4/Zn$	Daniell
1839	Principio della pila a aria	Grove
1859	Batteria acida al piombo	Planté
1868	$Zn/NH_4Cl/C$ pila a umido	Leclanché
1874	Telegrafo	Edison
1878	Pila ad aria	Maiche
1880	Batterie ad alta capacità	Faure
1881	$Zn/NH_4Cl/C$ incapsulata	Thiebault

Anno	Evento	Nome
1885	Zinco-Bromo	Bradley
1887	$Zn/NH_4Cl/C$ pila a secco	Gassner
1891	Termodinamica pile	Nernst
1899	Batterie Nichel-Cadmio	Nernst
1900	Batterie a Nichel	Edison
1905	Batterie Nichel-Ferro	Edison
1911	Autoaccensione auto	Kettering
1927	Zinco-Argento	Andre
1930	Batteria Nichel-Zinco	Drumm
1943	Batteria a $CuCl$	Adams
1945	Pila a Mercurio	Ruben
1950	Pila sigillata a Mercurio	Ruben
1956	Pila a combustibile alcal	Bacon
1959	Pila primaria alcalina	Urry
1983	Ricaricabili al Litio	Moli
1991	Batterie commerciali litio	Sony



# Reazioni di Trasferimento Elettronico



**Perdita di Elettroni =**  
**OSSIDAZIONE**

**Guadagno di Elettroni =**  
**RIDUZIONE**

Le reazioni di trasferimento elettronico sono spesso (ma non sempre) veloci e in questi casi gli equilibri redox si instaurano rapidamente.





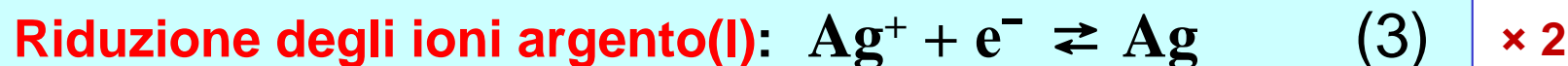
## Bilanciamento delle Reazioni Redox

Una coppia di specie chimiche correlate tra loro (una forma (*Red*) è la specie ridotta che è in uno stato di ossidazione inferiore a quello dell'altra (*Ox*)) è detta coppia redox, e viene indicata con la notazione (*Ox/Red*):



L'equazione (1) è detta **semi-reazione redox** e implica specie con diversi  $N_{\text{ox}}$  e lo scambio di  $n$  elettroni

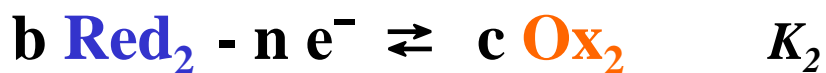
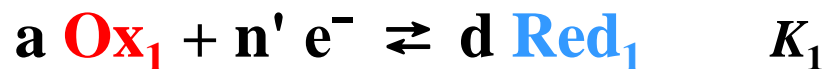
L'accoppiamento di due semi-reazioni redox porta ad una **reazione redox**:



In una reazione redox sia la carica che le masse si bilanciano.

## Elettrochimica e Reazioni Redox

Gli elettroni non esistono liberi in soluzione acquosa. Perciò un ossidante acquista elettroni solo in presenza di una specie riducente a cui sottrarli. Una reazione redox è un sistema in cui la forma ossidata della prima coppia ( $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ) reagisce con la forma ridotta della seconda coppia ( $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ).

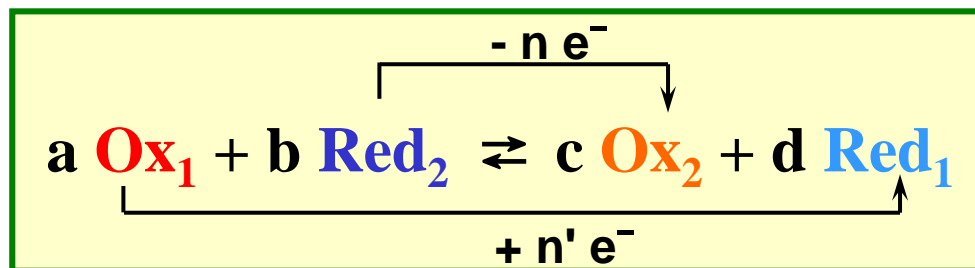


} Coppia di Semi-reazioni di ossido-riduzione



$$K_{\text{reaz}} = \frac{K_1}{K_2}$$

### Reazione redox



$$K_e = \frac{[\text{Ox}_2]^c \cdot [\text{Red}_1]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$



## Particolari Classi di Reazioni Redox

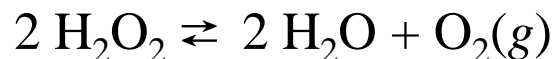
- **Semireazioni redox** :  $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$   
(coppia ox-red)
- **Reazioni elettrodiche**:  
*anodo*:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$   
*catodo*:  $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$
- **Reazioni di combustione**: (ossigeno come comburente)  
 $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- **Corrosione** (ossidazione profonda di metalli con ossidanti ( $\text{O}_2$ ))  
 $4 \text{Fe}_{(s)} + 3 \text{O}_2 + 2n \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}\downarrow$
- **Passivazione** (protezione di metallo per ossidazione superficiale)  
 $2 \text{Cr}(s) + 3/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3(s)$
- **Reazioni di polimerizzazione redox**



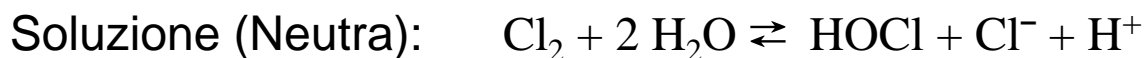
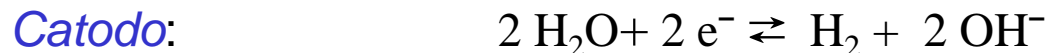
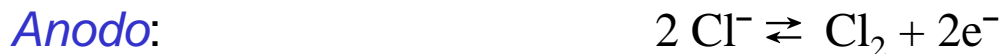
## a) Disproporzione

**Avviene quando una singola sostanza è instabile simultaneamente verso l'ossidazione che verso la riduzione.**

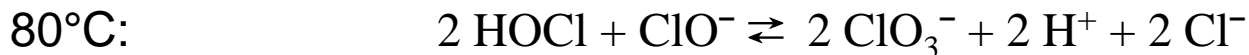
Per esempio, la reazione complessiva:



Il clorato di sodio ( $\text{NaClO}_3$ ), la sorgente di  $\text{ClO}_2$  usato nella sbianca della carta, è prodotto elettrolizzando ( $0-20^\circ\text{C}$ ) soluzioni acquose di  $\text{NaCl}$  in un reattore elettrochimico indiviso, passando dall'ipoclorito:



Reattore Chimico,



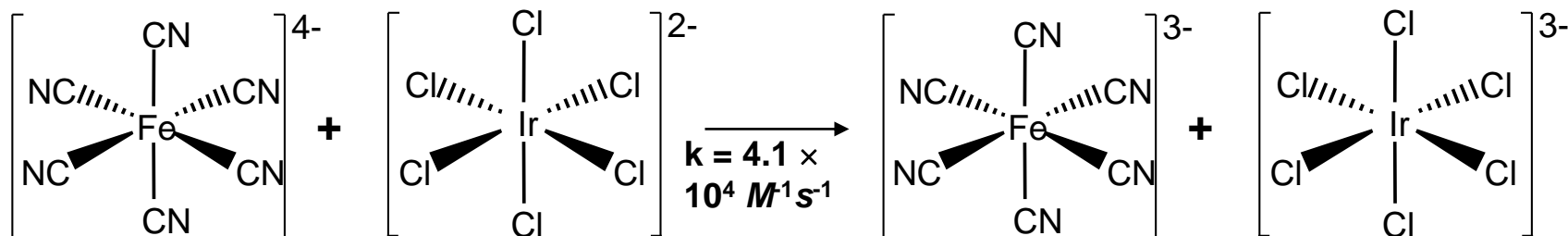


**Due meccanismi di reazione sono attivi nei processi redox (in particolare nei complessi metallici):**

- **Dentro la sfera di solvatazione “Inner sphere”**
  - richiede la formazione di specie ox-red interconnesse (spesso bimetalliche)
  - sfocia nello stesso tempo in un trasferimento di legante
- **Fuori della sfera di solvatazione “Outer sphere”**
  - non coinvolge leganti a ponte
  - trasferimento diretto di elettroni tra i centri redox (metallici)
  - molto dipendente dalla distanza tra le specie interagenti.

## Meccanismi di Reazione “Outer Sphere”

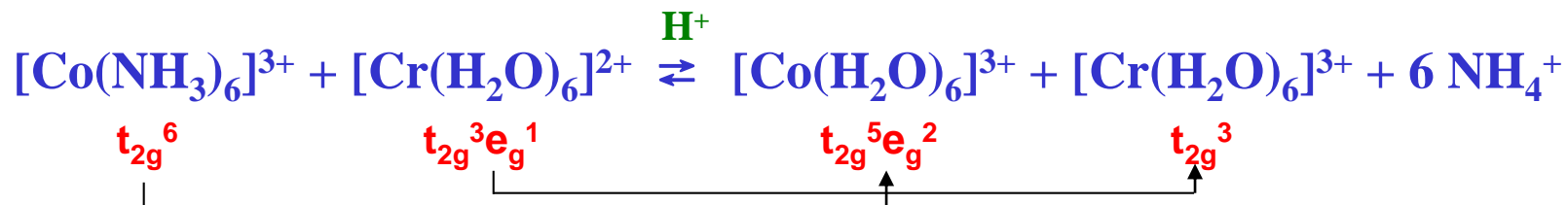
- Si identificano rapidamente quando non si verifica nessun trasferimento di leganti tra le specie
- Si individuano ancora più facilmente quando i complessi sono inerti nelle sostituzioni di legante
- Vale l'approssimazione di Born Oppenheimer
  - Gli elettroni si muovono più velocemente dei nuclei
  - La riorganizzazione dei complessi si può considerare in una fase separata dal trasferimento elettronico
- Sono interpretati mediante l'Equazione di Marcus.



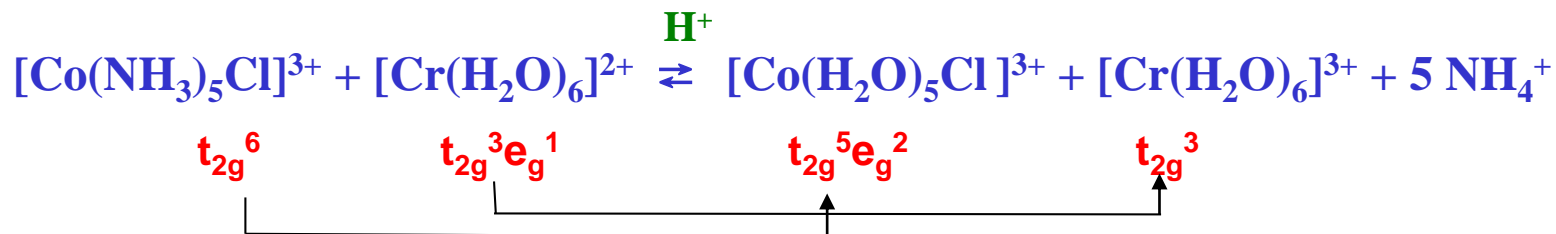


## Effetto Cinetico del Cambio di Legante

La riduzione dell'esamminocobalto(3+) da parte dell'esaquocromo(2+) avviene lentamente ( $k = 10^{-3} M^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) con meccanismo "outer sphere".



Ma, se un legante ammoniacca sul Co(III) viene sostituito con un  $\text{Cl}^-$ , la reazione ("inner sphere") si accelera molto ( $k = 6 \times 10^5 M^{-1} \cdot sec^{-1}$ ).

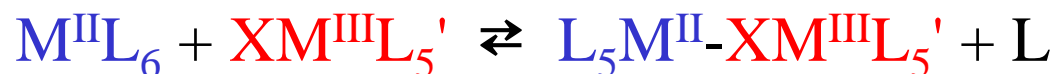




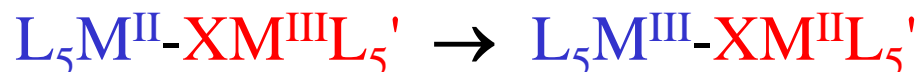


## Stadi delle Reazioni “Inner Sphere”

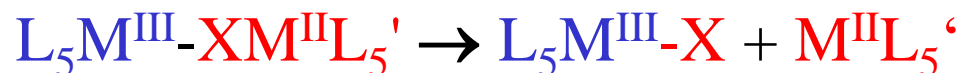
- Formazione del Complesso a ponte



- Trasferimento Elettronico



- Decomposizione dell'intermedio a ponte nei Prodotti Finali



prodotti



## Stadio Determinante la Velocità (“rds”)

- Normalmente lo stadio del trasferimento elettronico è «rate determining step» (rds)
- Però anche la formazione del complesso a ponte può limitare la velocità
- Nei casi in cui il trasferimento elettronico è “rds”
  - Una buona coniugazione può fornire una via preferenziale per il trasferimento
- Studiate tramite la costruzione di sistemi “modello” dotati di leganti a ponte.



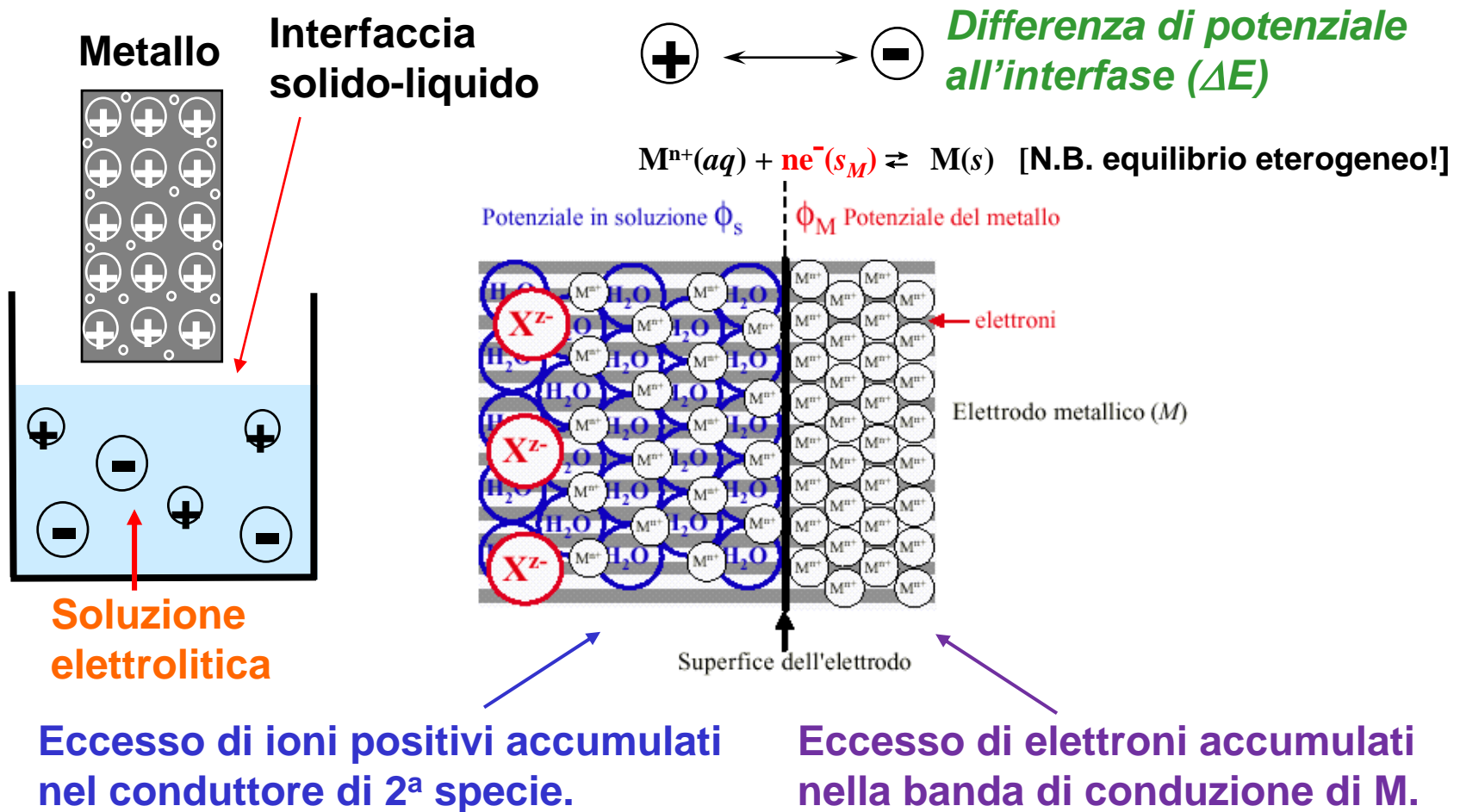
## Celle Elettrochimiche: Definizioni

1. **Anodo** - un conduttore di elettroni (metallo o semiconduttore) sul quale avviene l'ossidazione, p.es. uno stato ridotto *Red* ( $Cl^-$ ) inietta elettroni all'interfaccia anodo/elettrolita in un anodo e si ossida allo stato *Ox* ( $Cl_2$ ).  
Per es. anodo,  $2 Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2 e^-$  (anodo,  $Ti/RuO_4$ )
2. **Catodo** - un conduttore di elettroni su cui avviene la riduzione, p.es. uno stato ossidato *Ox* ( $Zn^{2+}$ ) viene convertito in uno stato ridotto *Red* ( $Zn$ ) da parte degli elettroni iniettati da un catodo all'interfaccia catodo/elettrolita.  
Per es. catodo,  $Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$
3. **Cella Elettrolitica** - un reattore, composto al minimo da un anodo, un catodo ed un elettrolita che conduce ioni, in cui l'*energia elettrica viene convertita in energia chimica* da parte della corrente elettrica applicata.  
Per es. celle cloro-soda per la produzione industriale di  $Cl_2$  e di  $NaOH$
4. **Cella Galvanica** - un reattore, composto al minimo da un anodo, un catodo e un elettrolita che conduce ioni, in cui l'*energia chimica viene convertita in energia elettrica* e questa fluisce in un circuito esterno.
  - Per es. Batterie - primarie e secondarie (ricaricabili)



# Elettrodi

(Sistemi bifasici costituiti da conduttori accoppiati di prima e seconda specie  $[\Delta E]$ )

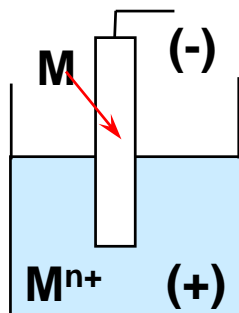




## Tipologie di Elettrodi

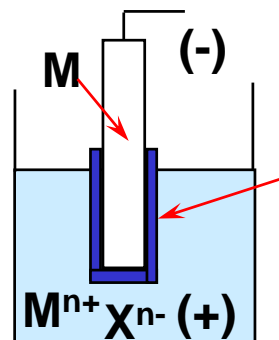
### Elettrodi di 1<sup>a</sup> specie :

a) Metallo + ioni del metallo



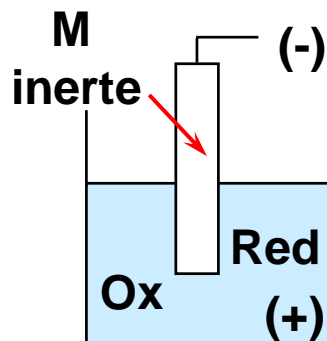
### Elettrodi di 2<sup>a</sup> specie :

a) metallo + sale del metallo insolubile

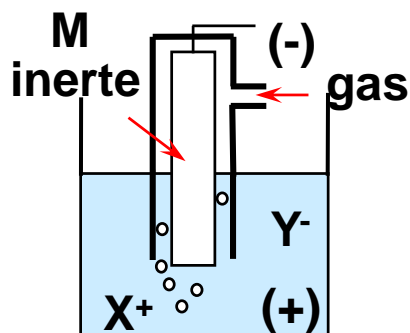


MX<sub>(s)</sub> sale poco solubile depositato sul conduttore di elettroni

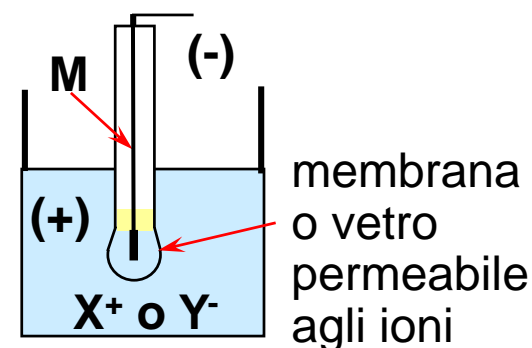
### Elettrodi Ox-red (a metallo inerte)



### Elettrodi a gas

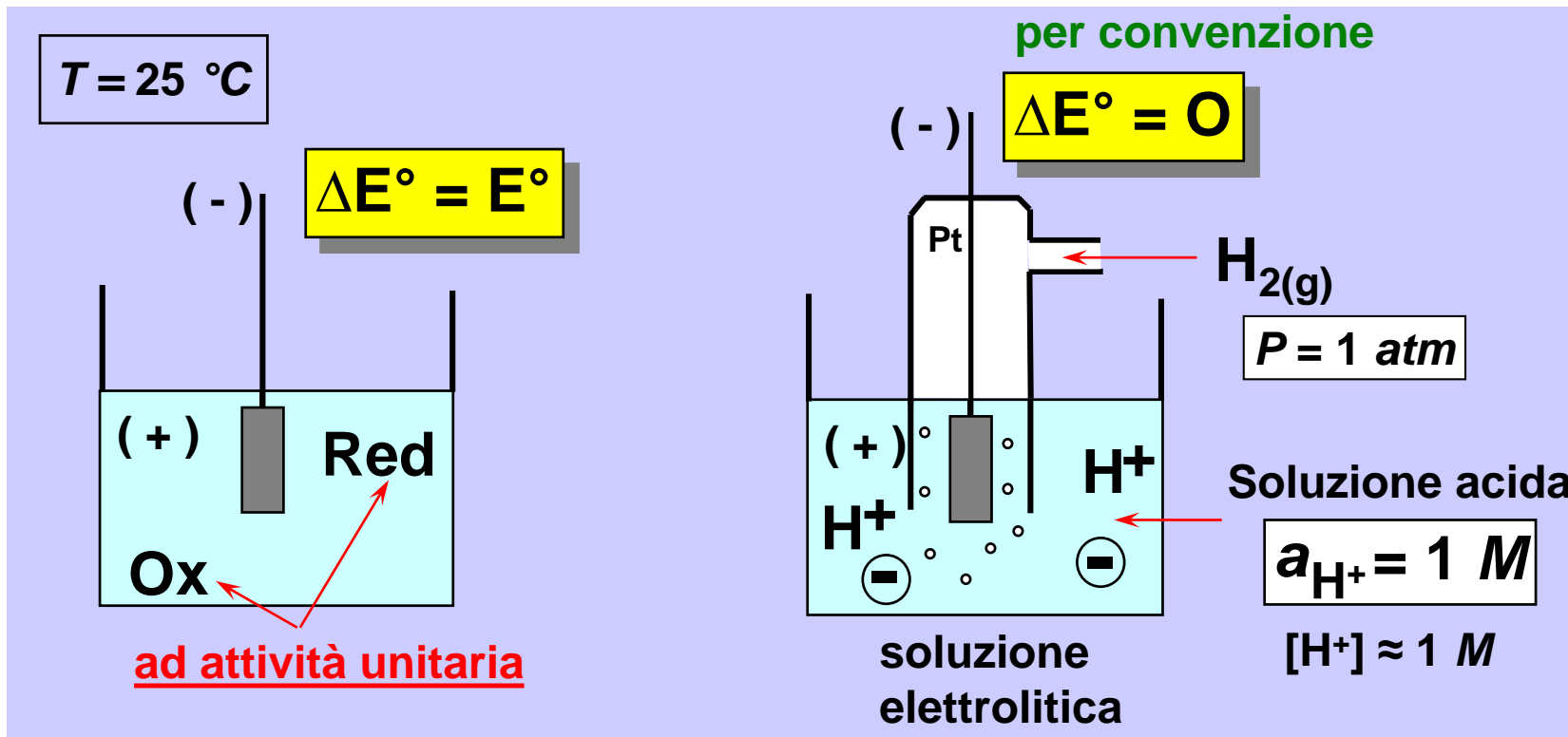


### Elettrodi a membrana (ionesensibili)

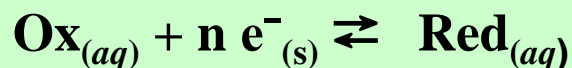


membrana o vetro permeabile agli ioni

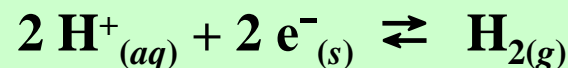
# Elettrodi Standard e Elettrodo a Idrogeno



Semi-reazione redox generica:



Semi-reazione redox a Idrogeno:





## Termodinamica Elettrochimica

A T, P costanti:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = (U + PV) - T \Delta S$

Dalla 1<sup>a</sup> legge:  $\Delta U = q + w = q + w_{elet.} - P \Delta V$

$$\Delta G = q + w_{elet.} - T \Delta S \quad (w_{elet.} = \text{lavoro elettrico})$$

Per condizioni reversibili :  $q = q_{rev.} = T \Delta S$

e

$$\Delta G = w_{elet., rev}$$

Ciò corrisponde al lavoro massimo che si può ottenere da una cella galvanica che opera reversibilmente. Quando passano reversibilmente (cioè una corrente infinitamente piccola)  $n$  moli di elettroni ( $nF / C mol^{-1}$ ) nel circuito esterno connesso alla cella galvanica con un voltaggio di cella reversibile  $E_{rev}$  si avrà:

$$\Delta G = w_{elet., rev} = -nF \Delta E_{rev}$$



## Potenziali Elettrodici

I potenziali elettrodici sono grandezze *intensive*, ed infatti, essi sono il quoziente di due grandezze *estensive*:  $\Delta G$  e  $F$ .

Quest'equazione permette di determinare direttamente le variazioni di energia libera ( $\Delta G^\circ$ ), e perciò le energie libere di formazione, da misure di potenziali di celle reversibili. In alternativa, si può calcolare  $\Delta G^\circ$  per una particolare reazione dalle energie libere standard di formazione  $\Delta G_f^\circ$  delle varie specie coinvolte, con gli appropriati fattori stechiometrici, e deducendo quindi i potenziali:

$$E^0 / V = - \frac{\Delta G^0 (J \cdot mol^{-1})}{96485 n}$$

Per reazioni spontanee e lavoro elettrico fatto *dalla* cella galvanica:

$$\Delta E_{rev} > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$

Per reazioni non-spontanee e lavoro elettrico fatto *sulla* cella elettrolitica:

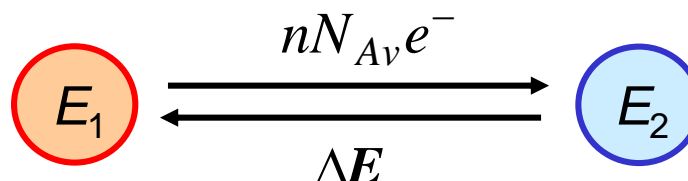
$$\Delta E_{rev} < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$$

**N.B. - Per condizioni irreversibili, quando fluisce corrente, si otterrà meno lavoro, a seguito delle perdite di potenziale nelle resistenze.**





Se si prende in esame il lavoro elettrico fatto nel muovere una mole di carica infinitamente lentamente tra 2 punti con potenziali  $E_1$  e  $E_2$  :



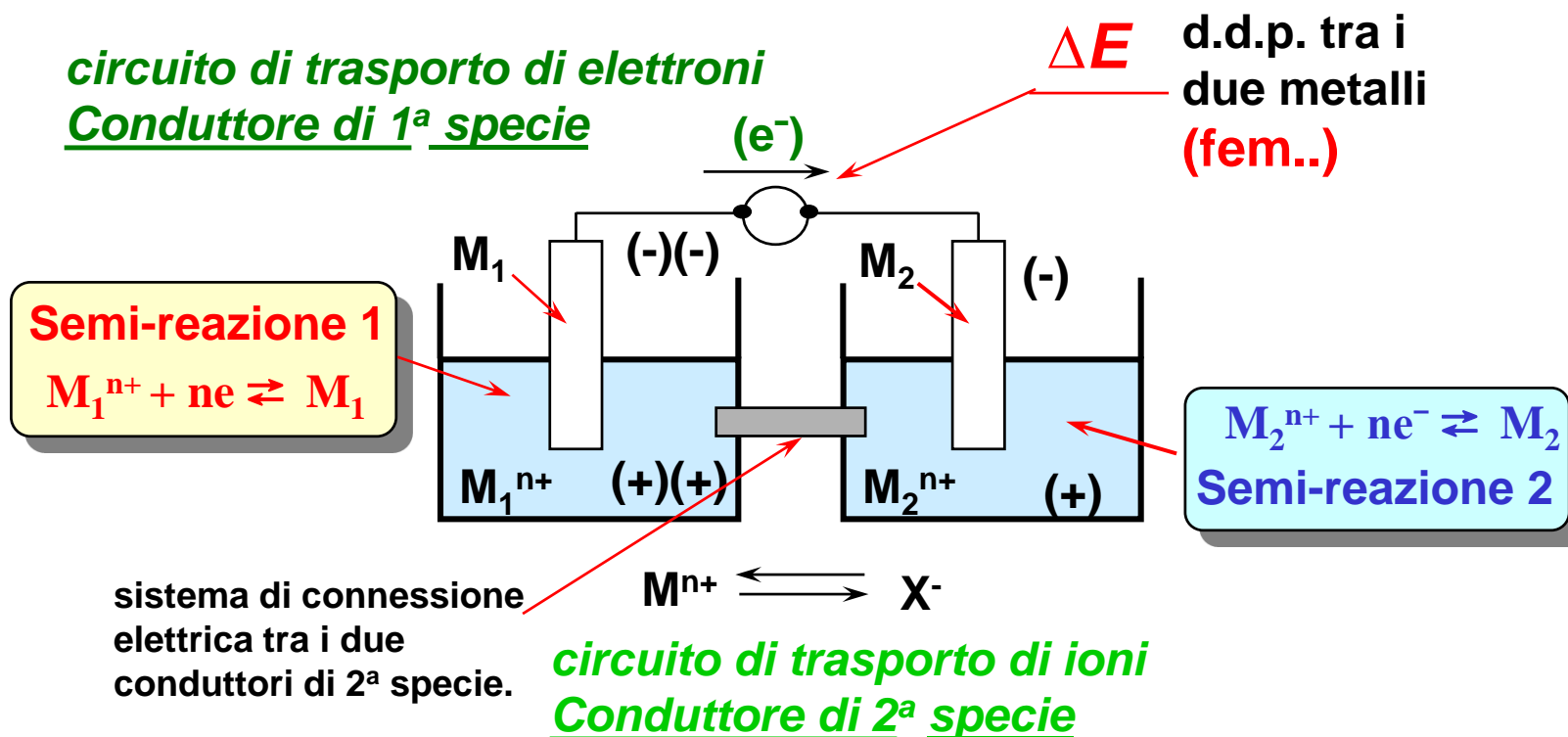
$$w_{elettrico} / J \cdot mol^{-1} = -(E_1 - E_2)(V) mN_{Av} e^{-} \quad (A \cdot s \cdot mol^{-1})$$

$$w_{elettrico} / J \cdot mol^{-1} = -\Delta E (V) nF \quad (A \cdot s \cdot mol^{-1})$$

Segno negativo - convenzione del lavoro fatto dal sistema - cella galvanica

Per celle elettrolitiche,  $\Delta E$  è negativo,  $w_{elet}$  è positivo - lavoro fatto sul sistema

# Accoppiamento di Elettrodi (PILE Chimiche)

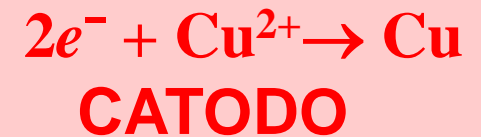
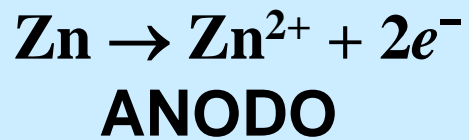


Reazione redox complessiva





## Potenziale di Cella

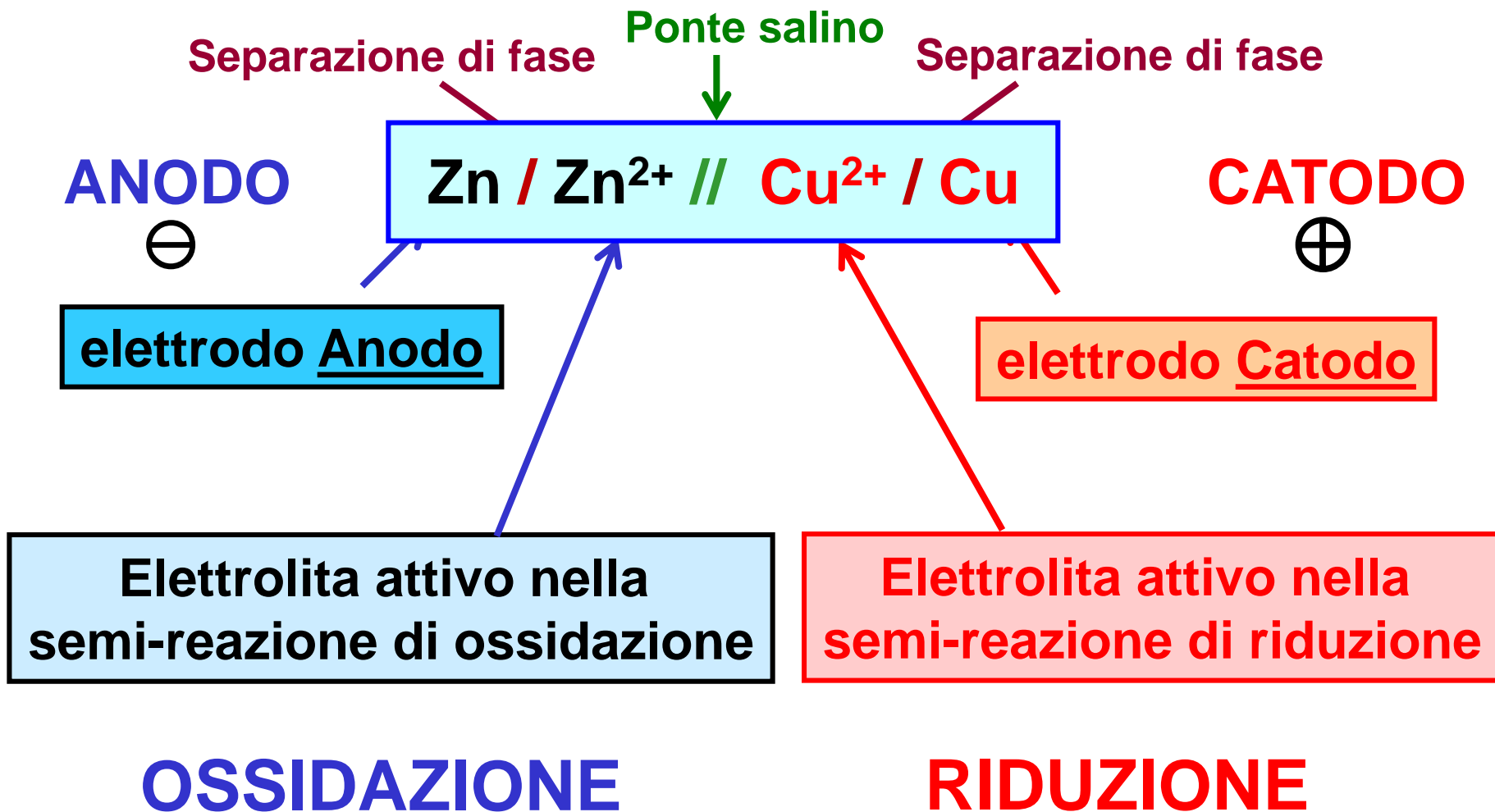


Gli elettroni sono “trascinati” dall’anodo al catodo nel circuito esterno (conduttore di prima specie) dalla forza elettromotrice o *emf*, mentre gli anioni migrano dal catodo all’anodo attraverso il ponte salino (o altro conduttore di seconda specie) che connette le due soluzioni.

Per la cella Zn/Cu, ciò è indicato dal **voltaggio** di 1.10 V a 25°C quando le concentrazioni  $[\text{Zn}^{2+}]$  e  $[\text{Cu}^{2+}]$  sono ad attività unitarie (circa 1.0 M).

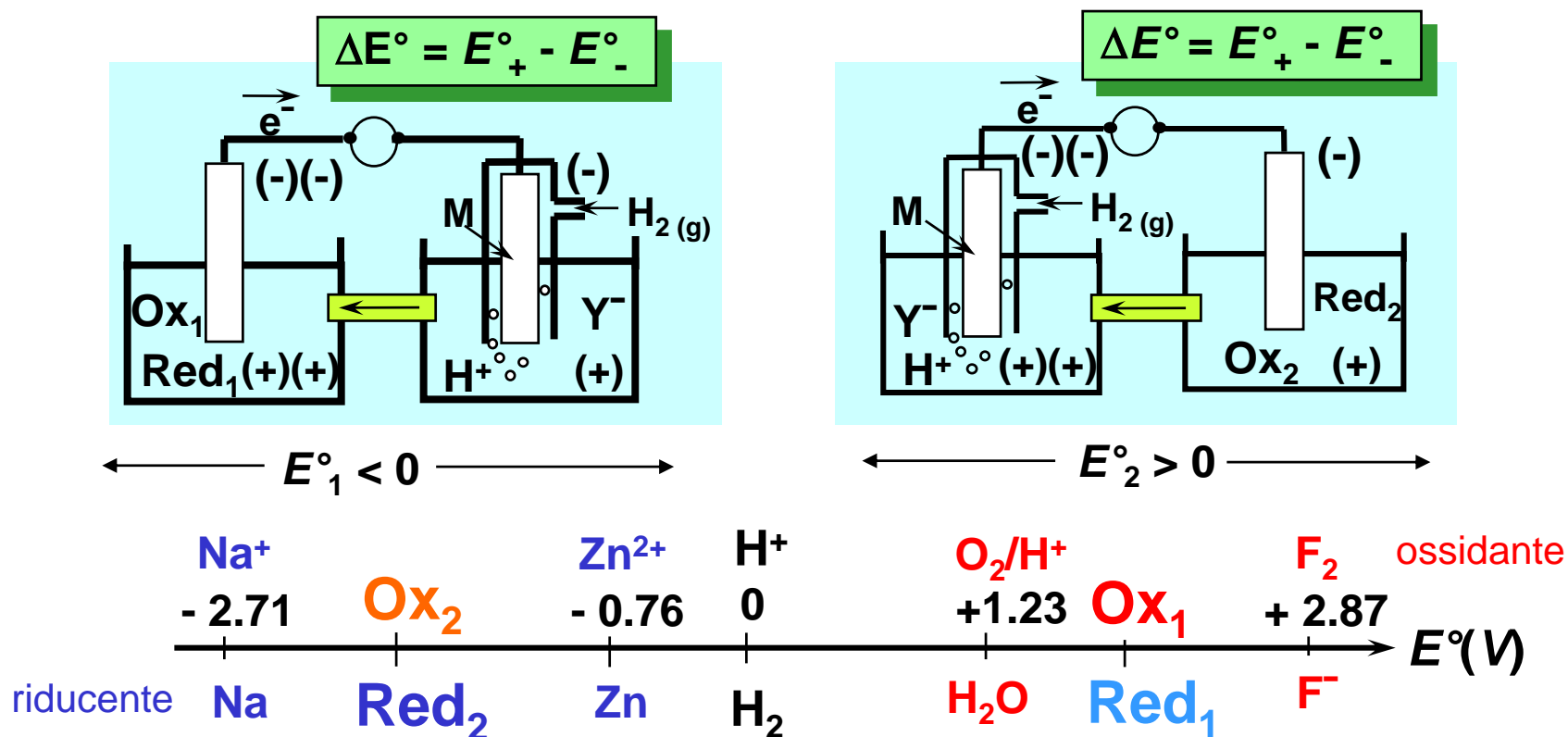


# Notazione Standard delle Pile



# Potenziali Redox e Serie Electrochimica

L'accoppiamento di un semi-elemento standard ad idrogeno ( $E^\circ = 0$ ) con un elettrodo standard di qualsiasi altra coppia redox fornisce una pila che permette una facile misura della d.d.p.. Tale valore è il **potenziale redox standard** di quella coppia [ $E^\circ(\text{ox/red})$ ]. Si assume per convenzione come segno quello della polarità dell'elettrodo.





# Serie Elettrochimica dei Potenziali (Relativi) di Riduzione $E_{\text{Ox/Red}}^0$ (SHE) / V

30

$$\Delta G^0 / J \cdot \text{mol}^{-1} = -nFE^0 / C \cdot \text{mol}^{-1} \cdot V$$

$E^0$ (SHE) / V	V	Reazione: Ox + n e <sup>-</sup> ⇌ Red
$E^0$ (PbO <sub>2</sub> /PbSO <sub>4</sub> )	1.632	PbO <sub>2</sub> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ PbSO <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O
$E^0$ (Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> )	1.395	Cl <sub>2</sub> (g) + 2 e <sup>-</sup> ⇌ 2 Cl <sup>-</sup>
$E^0$ (O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1.229	O <sub>2</sub> (g) + 4 H <sup>+</sup> + 4 e <sup>-</sup> ⇌ 2 H <sub>2</sub> O
$E^0$ (Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> )	0.775	Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>
$E^0$ (Cu <sup>2+</sup> /Cu)	0.334	Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Cu
El. a calomelano (SCE)	0.245	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ 2 Hg + 2 Cl <sup>-</sup> (sat.)
Sempre più ossidanti verso H <sub>2</sub> ↑		
<b>El. a Idrogeno (SHE)</b>	<b>0</b>	<b>2H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> ⇌ H<sub>2</sub>(g)</b>
Sempre più riducenti verso H <sup>+</sup> ↓		
$E^0$ (PbSO <sub>4</sub> /Pb)	-0.3	PbSO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Pb + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
$E^0$ (Fe <sup>2+</sup> /Fe)	-0.474	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Fe
$E^0$ (Zn <sup>2+</sup> /Zn)	-0.763	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Zn
$E^0$ (Mn <sup>2+</sup> /Mn)	-1.182	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Mn
$E^0$ (Al <sup>3+</sup> /Al)	-1.676	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> ⇌ Al
$E^0$ (Mg <sup>2+</sup> /Mg)	-2.356	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> ⇌ Mg

## Serie EMF per Metalli

Reazione elettrodica	Potenziale standard, $E^0$ , in volt a 25° C	Reazione elettrodica	Potenziale standard, $E^0$ , in volt a 25° C
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.50	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.2	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.987	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.53
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.854	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.800	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$	0.789	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.91
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.1
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.342	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.53
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.20	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf}$	-1.70
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}$	-1.80
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.85
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.336	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0.342	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
		$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
		$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
		$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05



## Problematiche con le Serie EMF

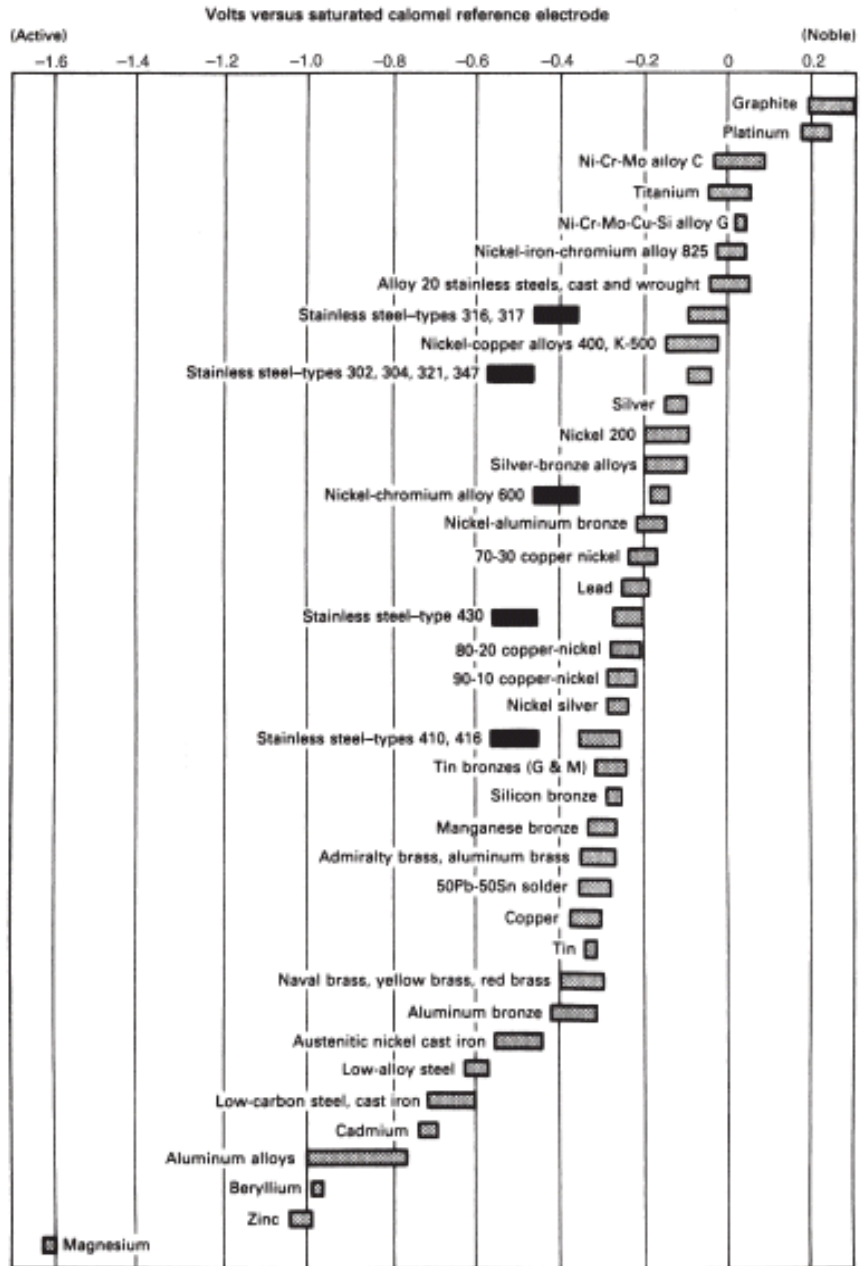
- In situazioni reali, le **attività** degli ioni metallici in equilibrio con i rispettivi metalli normalmente **non sono unitarie**.
- La posizione di un metallo nella serie EMF rispetto a un altro metallo può cambiare a seguito della **formazione di complessi**, come nel caso dello stagno (Sn), dell'acciaio (Fe), ecc..
- Le **leghe non sono incluse** nella serie EMF.
- In mezzi ossidanti, alcuni metalli subiscono **passivazione** e sono noti come metalli passivati. I metalli di transizione normalmente mostrano un comportamento passivante in mezzi acquosi aerati. Questo comportamento duale di alcuni metalli non si riflette sulla serie EMF.



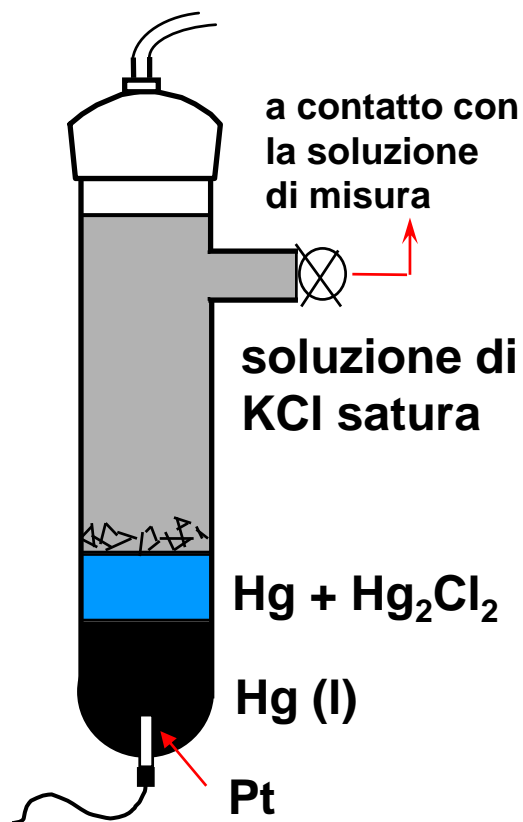


# Serie Galvanica

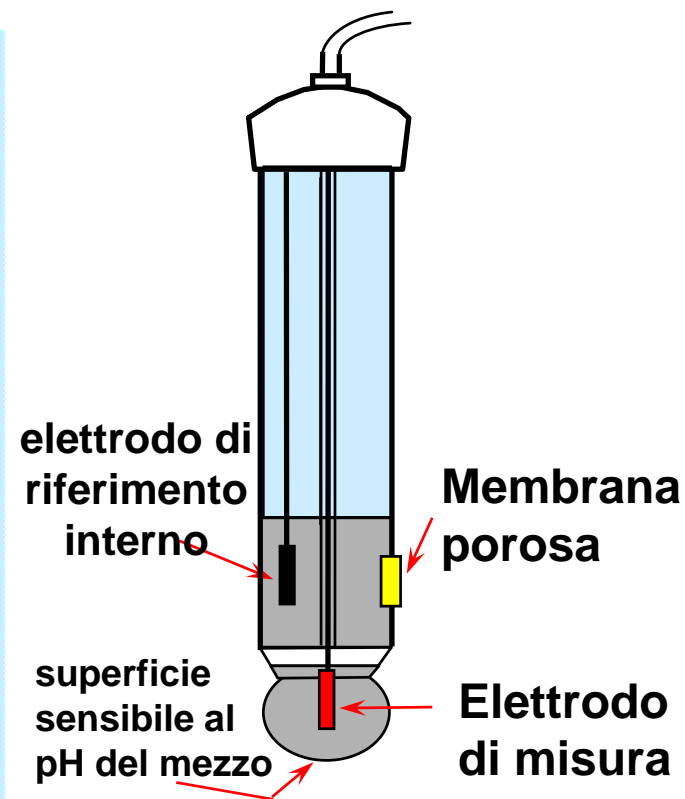
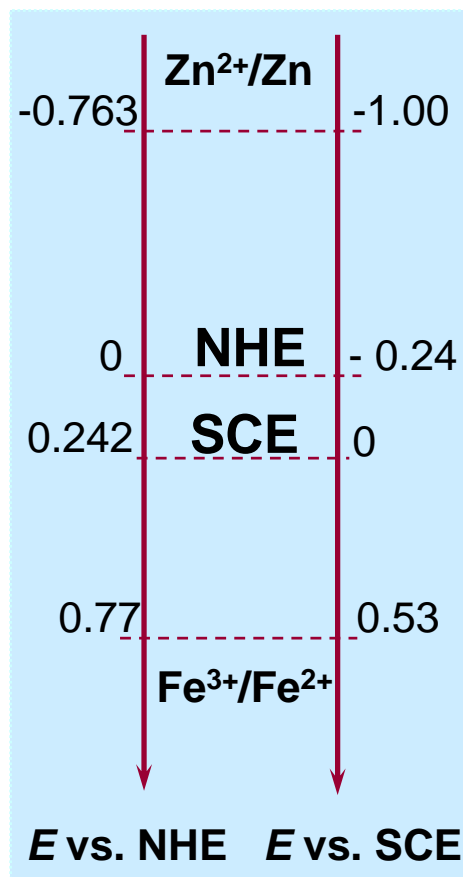
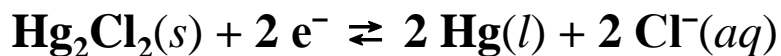
- La Serie Galvanica è la sequenza sia di metalli che di leghe in base al loro reali potenziali misurati in un particolare ambiente.  
N.B. Si ha una Serie Galvanica per ogni ambiente.
- I metalli e le leghe che mostrano comportamento passivante sono riportati nello stato sia attivo che passivo.
- Ad esempio, a destra, è riportata la serie galvanica in acqua di mare.



# Elettrodi di Riferimento ed Elettrodi di Misura

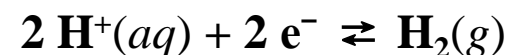


## Elettrodo a calomelano SCE (Elettrodo di riferimento)



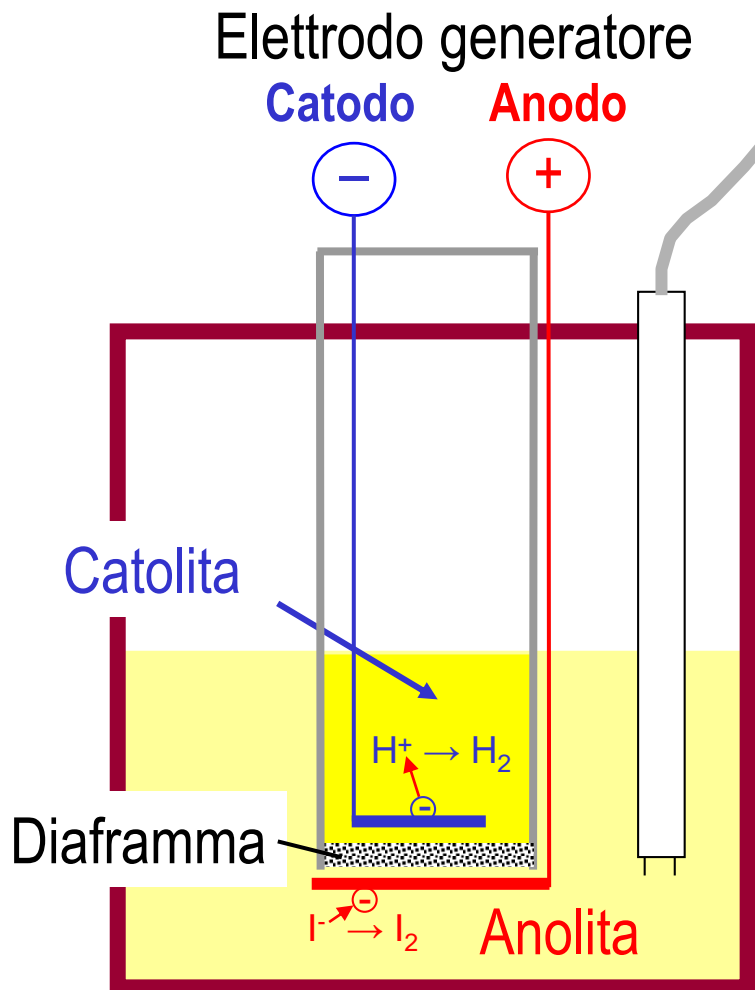
## Elettrodo a vetro

(per la misura del pH)





# Cella di Titolazione Electrochimica (determinazione H<sub>2</sub>O secondo Karl Fischer)

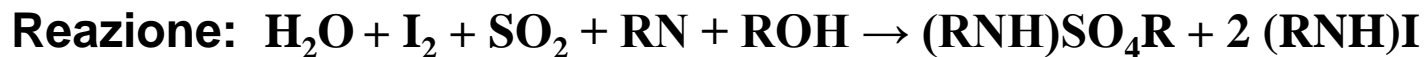


Elettrodo Sensore  
elettrodo a doppio pin di platino

- **Anolita:**  
biossido di zolfo, ioduro,  
imidazolo, vari solventi:  
metanolo, etanolo con  
cloroformio, ottanolo, etilenglicol

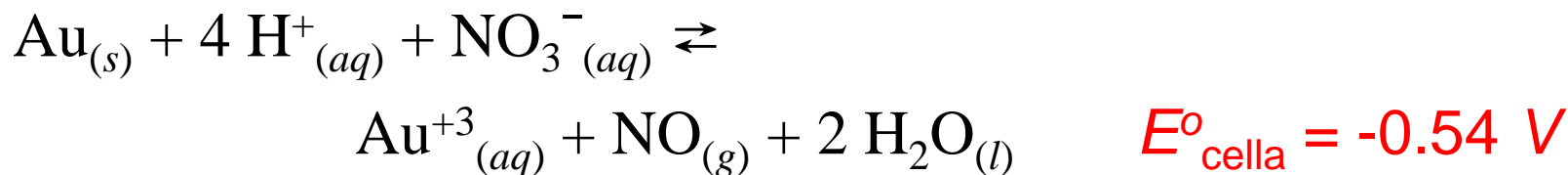


- **Catolita:**  
soluzione simile (o modificata)



## Calcolo del $E^\circ_{\text{cell}}$

Stabilire il potenziale di cella per la reazione di attacco dell'oro con acido nitrico e la costante di equilibrio della corrispondente reazione redox.



$$\Delta G^0 = -nFE^\circ_{\text{cella}} = -3 \text{ mol} \cdot (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}) (-0.54 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1})$$

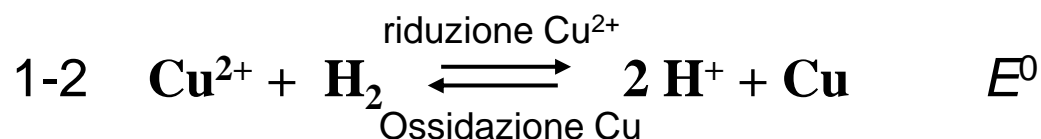
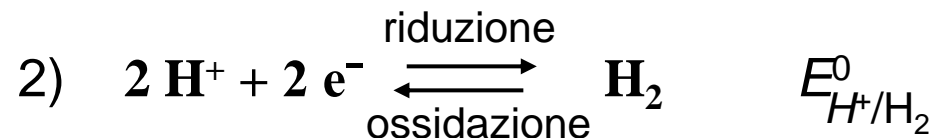
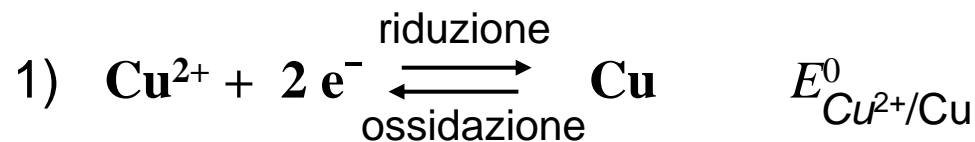
$$= +156300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Au}$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = 4.0 \times 10^{-28} = \frac{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{NO}]}{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4}$$

$$[\text{Au}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$



$$\Delta G^0 = -nFE^0$$



$$\Delta G = \Delta G^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \Delta G^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -2F (E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}) = \Delta G^0_f (\text{Cu}^{2+})$$

$(E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}) > 0$   $\Delta G$  è negativo  $\Rightarrow$  si prevede che gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  siano ridotti da  $\text{H}_2$

## In generale:

se  $E_{\text{Ox/Red}} > 0$ , si prevede che Ox sia ridotto a Red da  $\text{H}_2$  che si ossida a  $\text{H}^+$

se  $E_{\text{Ox/Red}} < 0$ , si prevede che Red sia ossidato a Ox da  $\text{H}^+$  che si riduce a  $\text{H}_2$

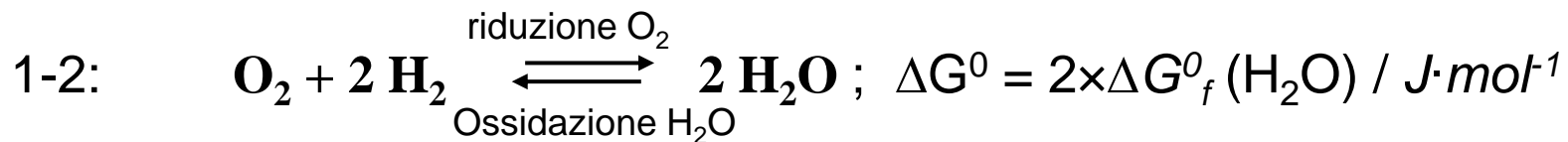
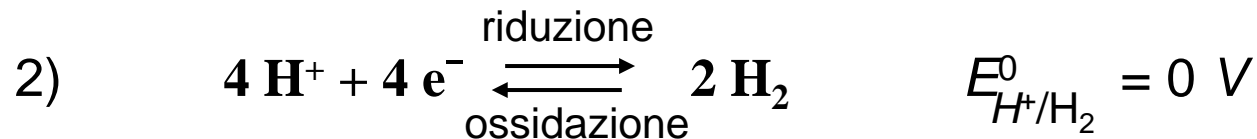
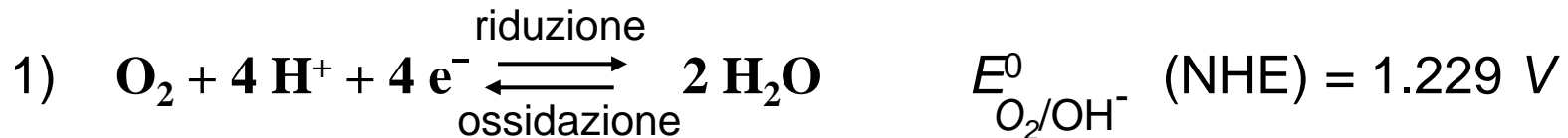


$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^0 = - RT \ln K \\ \Delta G^0 = - nF\Delta E^0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{RT}}$$

- Analizzare la reazione redox individuando le coppie
- Scrivere le semi-reazioni redox (vedi tabelle redox)
- Combinarle
- Stabilire il parametro  $n$  della reazione
- Valutare  $\Delta E^0$  per la reazione
- Determinare  $K$  dalla relazione sopra indicata.

## Utilità dell'Equazione: $\Delta G = -nFE$ (2)

Reazione: Combustione dell'idrogeno - formazione dell'acqua.



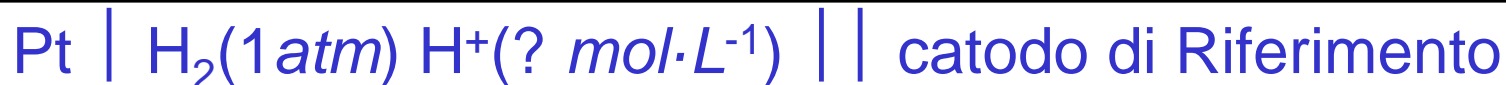
$$\Delta G^0 = -4F \left( E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 \right) = 2\Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}) = 2 \times \left( -237178 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = -RT \ln \left( p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2 \right)$$

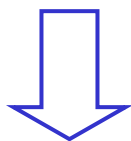




## Determinazione Electrochimica del pH (2)

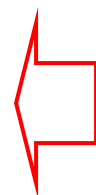


$$E_{\text{cella}} = E_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+} + E_{\text{rif}}$$



$$E_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+} = E_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{cella}} - E_{\text{rif}}}{0.0592 \text{ V}}$$



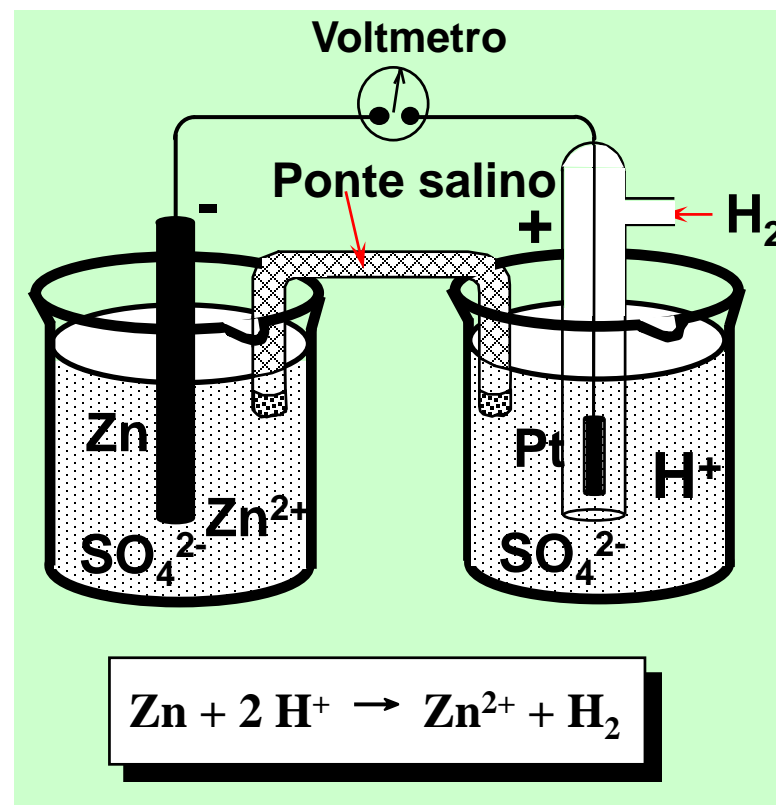
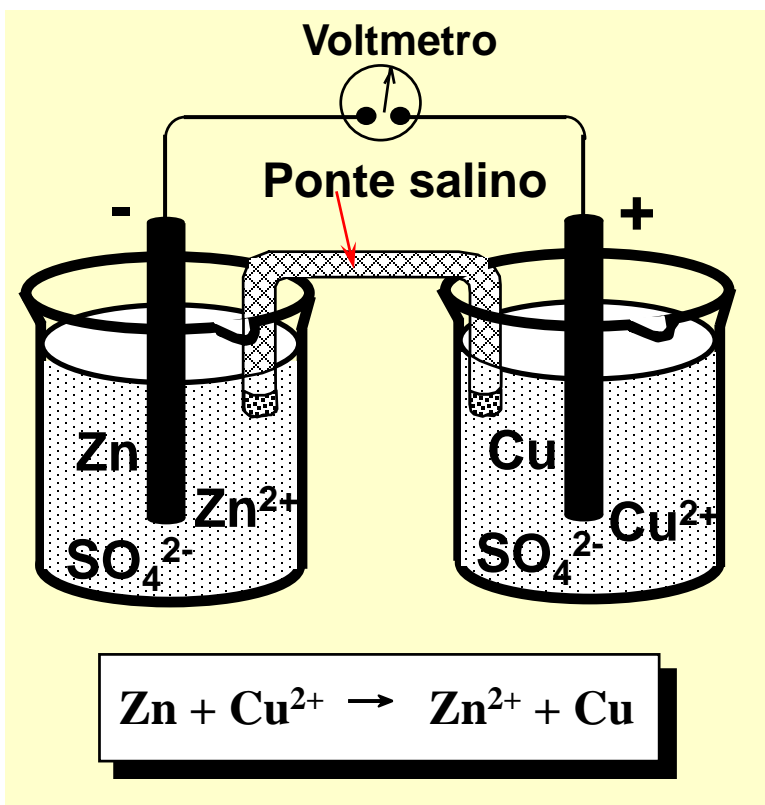
$$\begin{aligned} n &= 2 \\ E^0 &= 0 \\ P_{\text{H}_2} &= 1 \text{ atm} \\ -\log[\text{H}^+] &= \text{pH} \end{aligned}$$



## Pile e Reazioni Redox

Ad ogni reazione chimica redox è associabile una pila e viceversa.

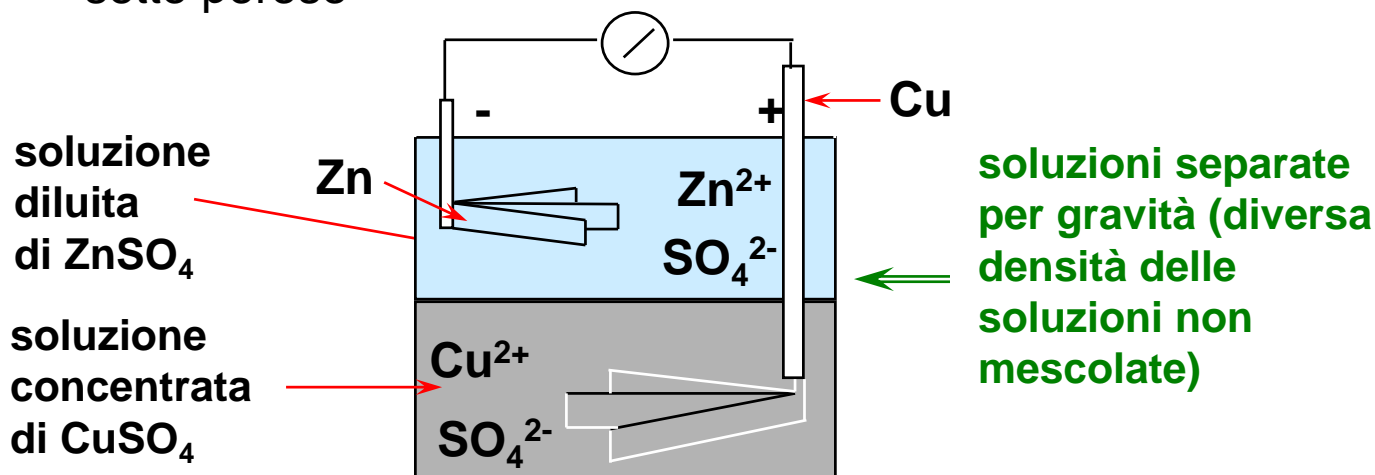
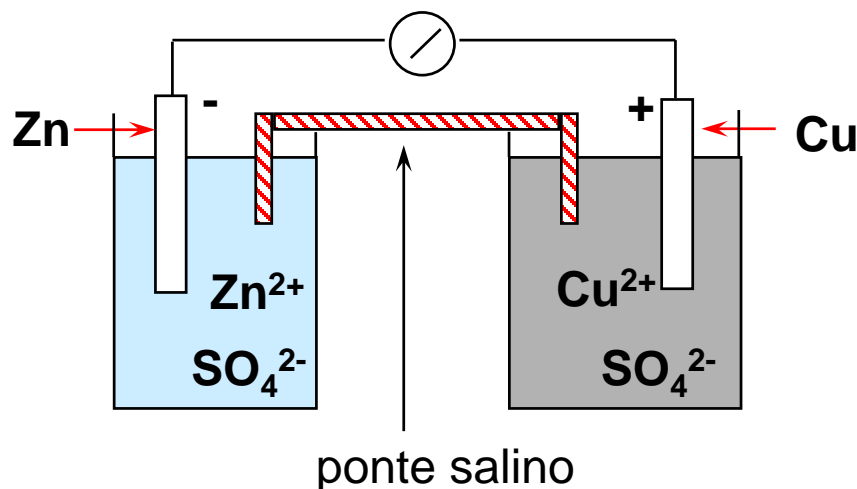
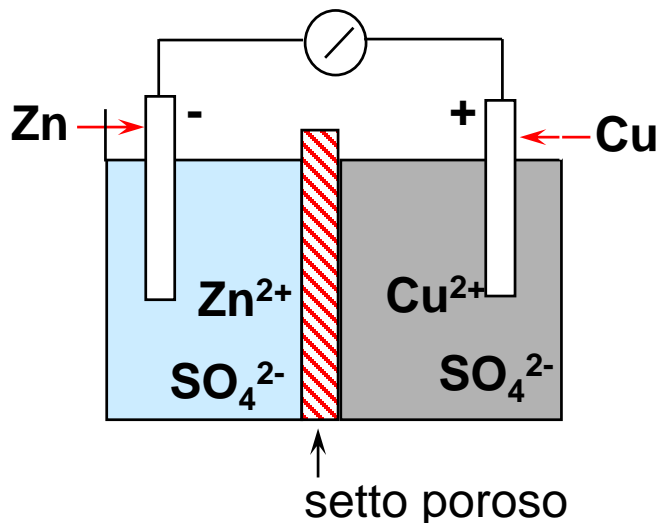
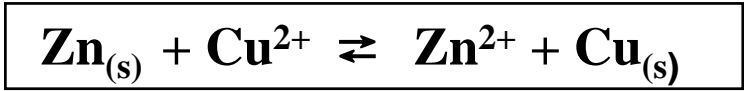
La giunzione elettrica tra i due semi-elementi si può realizzare mediante membrane, diaframmi o ponte salino (gel di materiale organico (agar) a soluzione salina concentrata).





# Possibili Diverse Configurazioni per la Cella (o Pila) Daniell [Zinco/Rame]

Reazione redox su cui si basa :



## Esempi di Notazione Schematica di Pile



Pila di due elettrodi metallici con ioni del metallo ad attività  $a_1$  e  $a_2$ . La pila è standard se ad attività unitarie degli ioni.



Pila a concentrazione costituita da due elettrodi a metallo inerte ( $M=Pt$ ) aventi ioni  $H^+$  ad attività  $a_1$  e  $a_2$ . La pila serve a fare misure elettrochimiche di pH.



Pila chimica con un elettrodo di metallo (Fe) e l'altro a metallo inerte e gas (ossigeno), è alla base del fenomeno della corrosione.



Pila chimica basata su di un elettrodo di seconda e uno di prima specie.

## Potenziali Elettrodici e Legge di Nernst

Lavoro elettrico per spostare una carica " $q$ " da una regione avente potenziale  $E_{\text{elett.}}$  ad una avente potenziale diverso  $E_{\text{soluz.}}$  :

$$W_{\text{utile el.}} = q \cdot (E_{\text{elett.}} - E_{\text{soluz.}}) = n \cdot e \cdot N_{\text{av}} \cdot (E_{\text{elett.}} - E_{\text{soluz.}}) > 0 < 0$$

L'energia libera del sistema carico è diversa dal corrispondente sistema neutro a causa del lavoro elettrico coinvolto e l'energia libera di formazione di una mole di ioni sarà diversa in una soluzione neutra che in presenza di un potenziale :

$$\Delta G'_{\text{M}^{n+}} = \Delta G_{\text{M}^{n+}} + FE_{\text{soluz.}} \quad \text{dove} \quad F = e \cdot N_{\text{av}} = \text{Faraday} = 96500 \text{ C}$$

Analogamente, il  $\Delta G'_e$  di una mole di elettroni in un metallo neutro è diversa da quella di un conduttore soggetto a potenziale elettrico :  $\Delta G'_e = \Delta G_e - FE_{\text{elett.}}$

e per la reazione di scambio elettronico:  $\text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n e^- \rightleftharpoons \text{M}_{(\text{s})}$  all'equilibrio si ha :

$$\Delta G'_{\text{M}^{n+}} + n\Delta G'_e = (\Delta G_{\text{M}^{n+}} + nFE_{\text{soluz.}}) + n(\Delta G_e - FE_{\text{elett.}}) = \Delta G_{\text{Metallo neutro}}$$

$$\Delta G_{\text{M}^{n+}} = \Delta G_{\text{M}^{n+}}^0 + nRT \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

$$\Delta E = \frac{\Delta G_{\text{M}^{n+}}^0 + n\Delta G_e}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

$\text{M}$  = (metallo);  $a_{\text{M}} = 1$

e se  $[\text{M}^{n+}]$  bassa

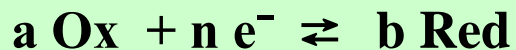
Legge di Nernst

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

alle c.n.

## Legge di Nernst e Potenziali non Standard

In condizioni non standard per una semi-reazione redox si potrà valutare la variazione di energia libera sulla base dell'attività delle specie Ox e Red in soluzione.



$$\Delta G_{ox} = \Delta G_{ox}^0 + nRT \ln a_{ox} \quad \text{e} \quad \Delta G_{red} = \Delta G_{red}^0 + nRT \ln a_{red}$$

Per cui introducendo nella relazione :  $-nF \Delta E_{rev} = \Delta G = w_{elet., rev}$

e assumendo che [Ox] e [Red] siano basse e si operi a 25 °C, si ricava la legge di Nernst per un elettrodo :

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

oppure

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

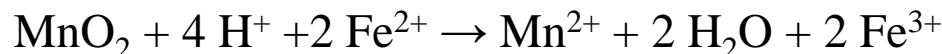
Inversione rapporto delle concentrazioni



Per determinare il potenziale redox di una reazione a concentrazioni diverse dall'unità (reazioni in condizioni non standard) bisogna correggere per le attività (o, se le soluzioni sono diluite, per la concentrazione) in base alla combinazione delle leggi di Nernst relative alle due semi-reazioni:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_Y^y \cdot a_Z^z}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad \text{Equazione di Nernst}$$
$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{0.059}{n} \log \frac{a_Y^y \cdot a_Z^z}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad \Delta E^o = -\frac{\Delta G^o}{nF}$$

Per esempio, per la reazione



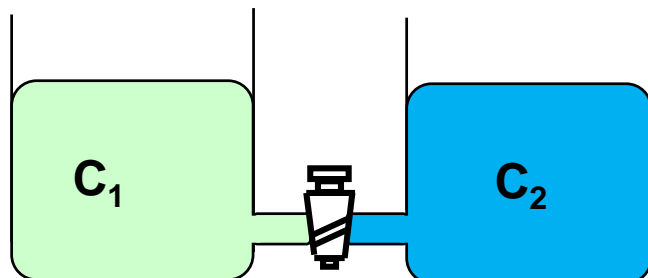
a pH 3 e con tutti gli altri ioni a concentrazione unitaria il potenziale è:

$$= -0.46 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(10^{-3})^4} = -0.10 \text{ volt}$$



## Pile a Concentrazione

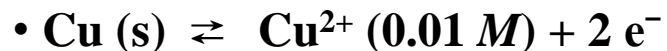
Mescolamento spontaneo di due soluzioni a diversa concentrazione



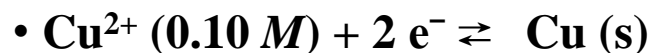
$$\Delta S = S_{\text{fin.}} - S_{\text{in.}} > 0$$

$$\Delta G = -T\Delta S < 0$$

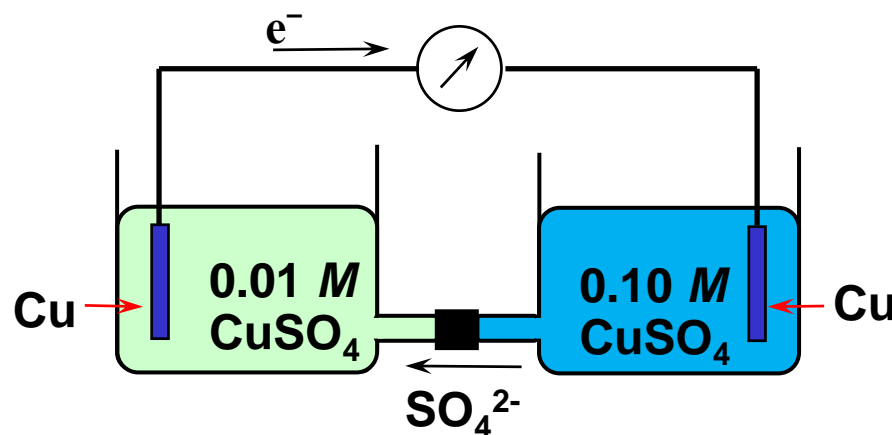
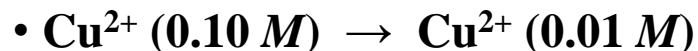
**compartimento di sinistra**



**compartimento di destra**



**trasformazione totale :**







## Pile Commerciali

- **CELLE VOLTAICHE o GALVANICHE**
- **Reazioni spontanee**
  - reazione chimica → corrente elettrica
- **Reazioni reversibili**
  - veloci nell'erogare corrente
- **Basate su equilibri eterogenei**
  - d.d.p. costante nel tempo fino a poco prima dell'esaurimento
- **Struttura robusta**
  - basate per lo più su metalli



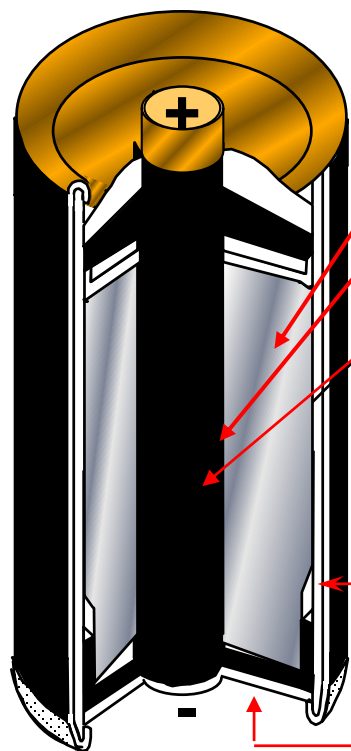


## Consumo di Pile/Batterie

Un'ampia quantità di batterie sono consumate annualmente:

- Primaria (**alcalina** + alcune a base di ioni Litio)
- Ricaricabili dal consumatore (**Nichel-Idruro metallico e Nichel-Cd**)
- OEM (**ioni-Litio**, Nichel-idruro metallico e Nichel-Cd)
- Specialità (Ag-Zn per orologi e soprattutto a **ioni-Litio** per fotocamere e computer)
- Medica (**Zn-aria** per auricolari e soprattutto Li per pace-maker)
- Militare/computer (**soprattutto al Li**)
- Batterie di macchine (**acida al Piombo**)
- UPS (acida al Piombo)

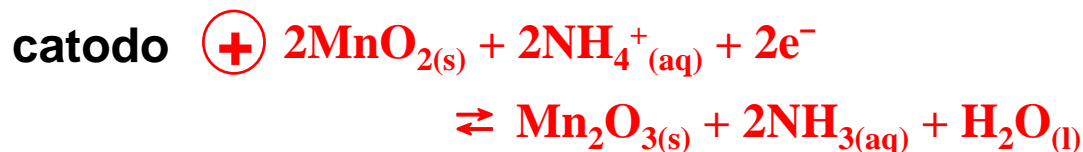
# Pila Alcalina Leclanché (Pila a Secco)



Pasta di  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$  (elettrolita)

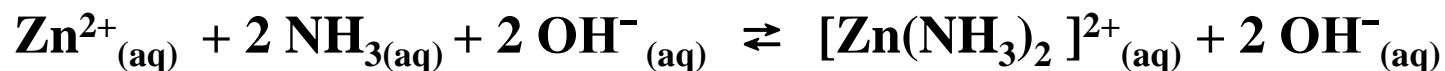
Pasta di  $\text{MnO}_2$  + carbone

**Barretta di grafite (Polo positivo, catodo)**

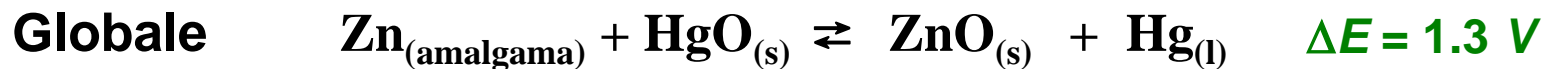
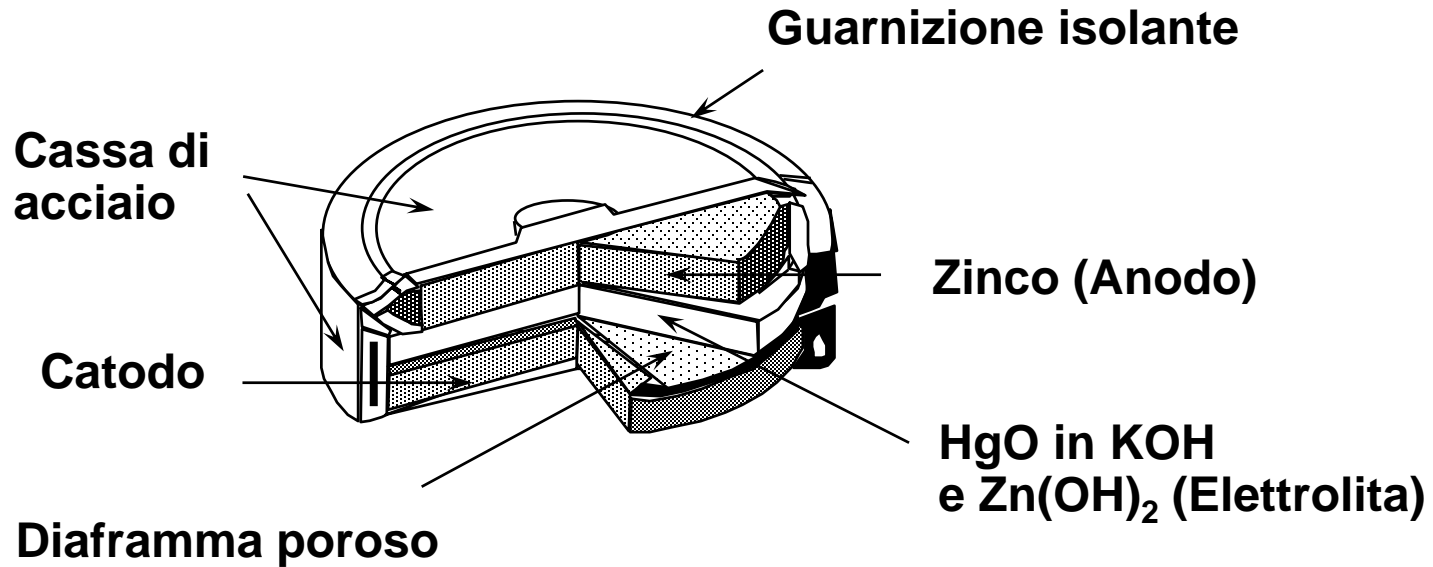


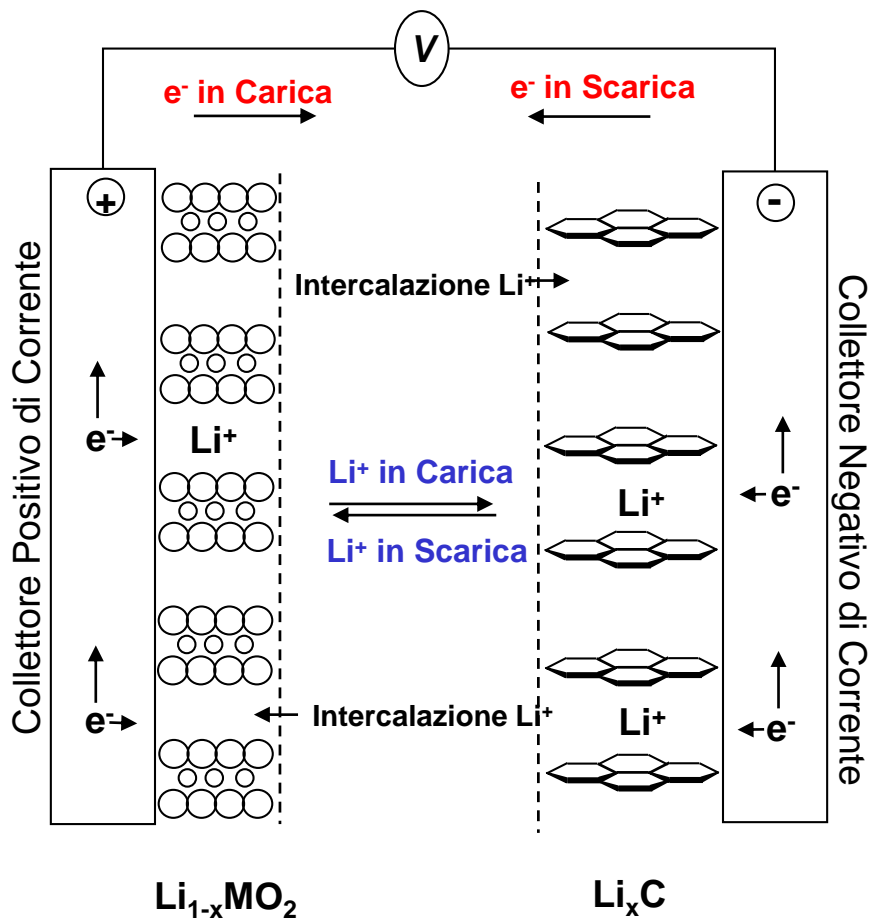
**Contenitore in Zinco (Polo Negativo, anodo)**

$$\Delta E = 1.5 \text{ V}$$



Contiene Pb in varie parti e talvolta anche Hg!





Non ci sono sistemi ricaricabili basati sul Li metallico a seguito di problematiche di sicurezza.

- Ioni-Li: la “batteria al Li senza Litio” – Nessun legame Li-Li.
- Gli ioni  $\text{Li}^+$  viaggiano tra l’anodo e il catodo nella carica e scarica.
- *Catodo* (+):  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e ossidi misti ( $\text{SnM}_x\text{O}_y$ ,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ). ( $E = +0.6 \text{ V}$ )

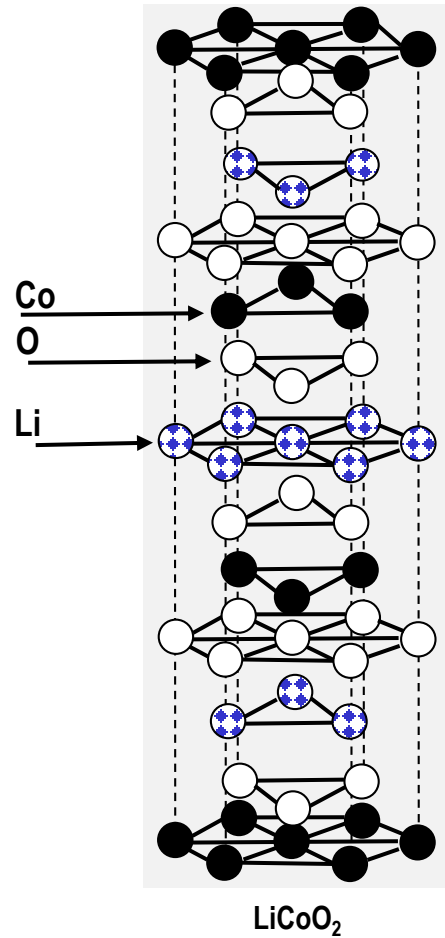


- *Anodo* (-): materiale carbonioso come grafite

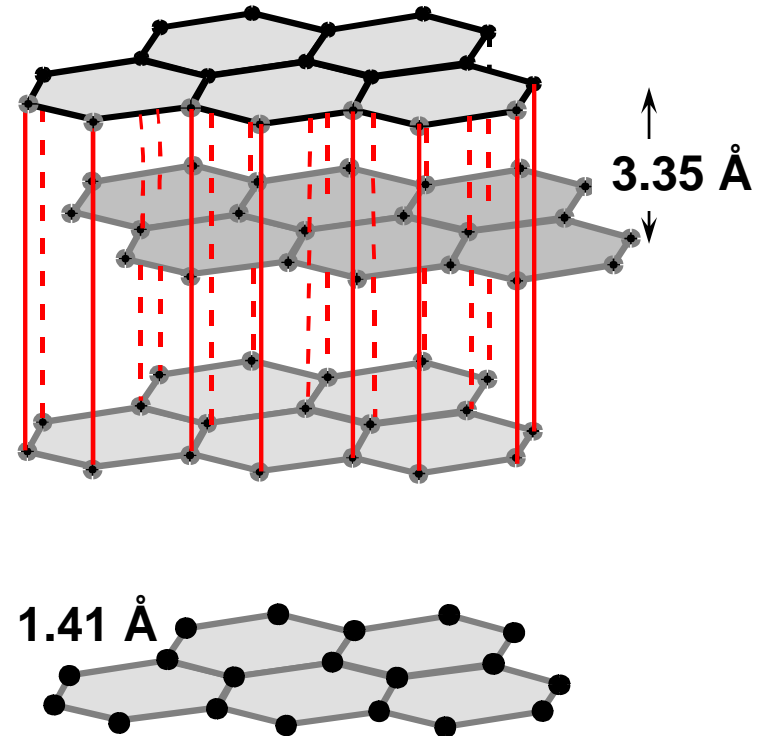


- Unico sistema a 3.6 V.



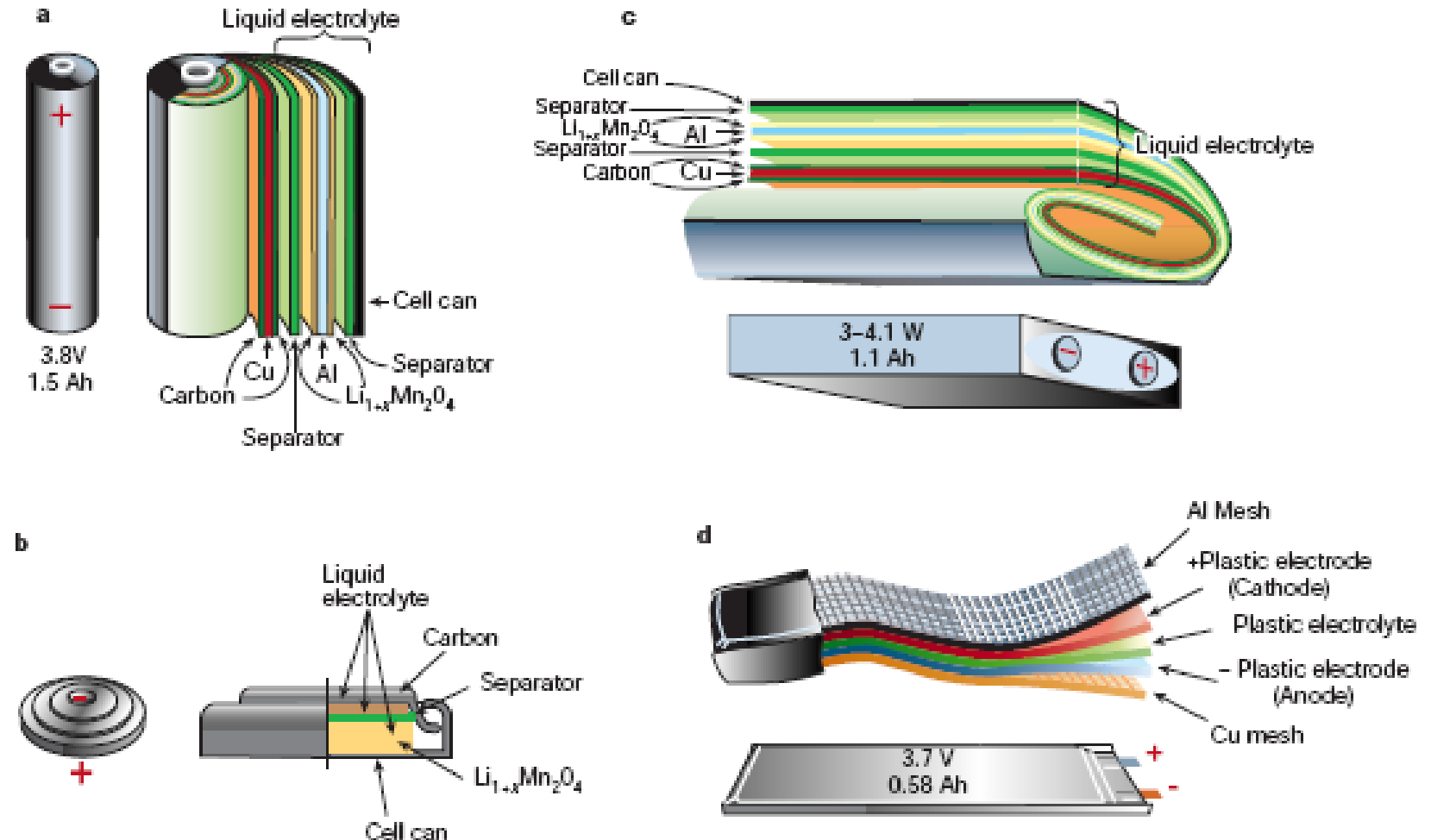


Struttura idealizzata di  $\text{LiCoO}_2$



Struttura esagonale a strati della grafite ABA

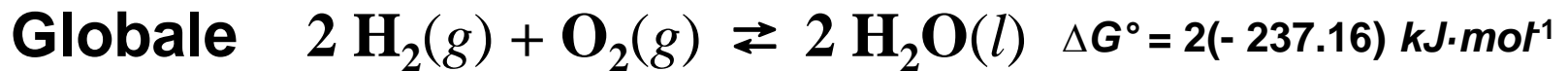
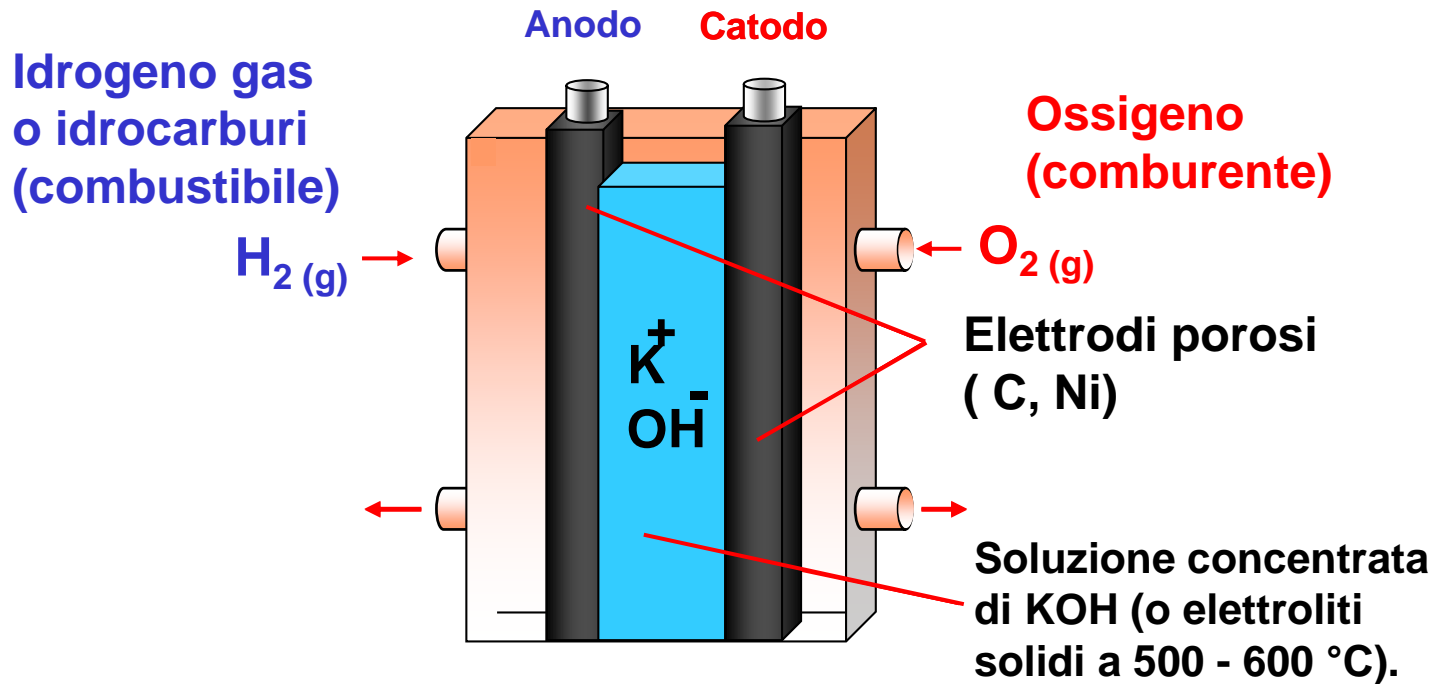
# Configurazioni delle Batterie al Litio



Diverse configurazioni : a) cilindriche b) a bottone c) prismatiche d) sottili e piatte (pLiON) [ref. Nature 2001, Tarascon et al .]



# Pile a Combustibile

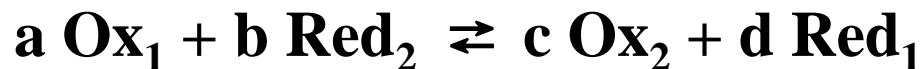






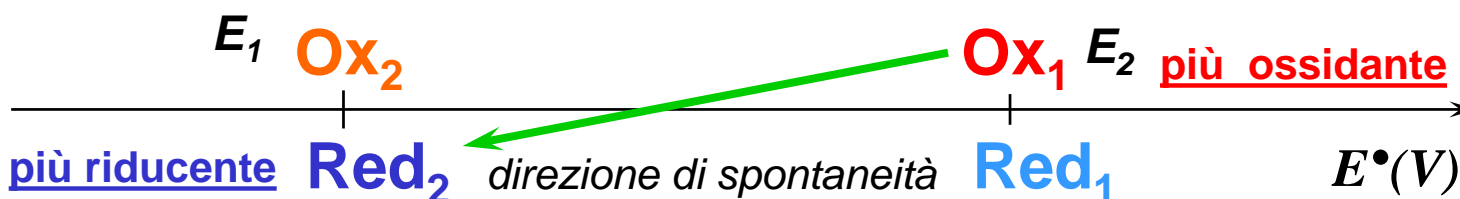
## Previsioni di Reazioni Redox

Una reazione redox avviene se il  $\Delta G$  è  $< 0$ . Cioè, in termini di potenziale redox, se esiste un  $\Delta E$  ai capi della pila corrispondente



$$(-) E_2 = E_-^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]^a}{[\text{Red}_2]^b}$$

$$(-) E_1 = E_+^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^b}$$



L'ossidante più forte reagisce con il riducente più forte per dare le specie più deboli. Maggiore è il  $\Delta E^*$  più la costante  $K$  è elevata.

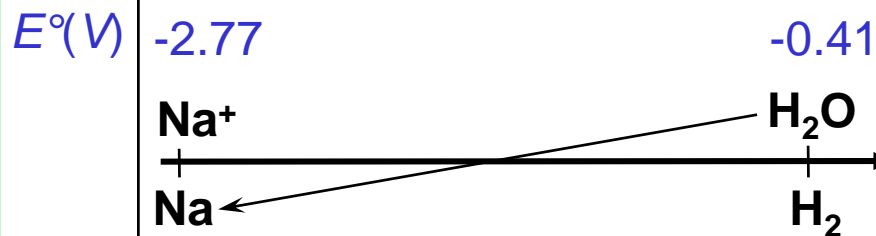
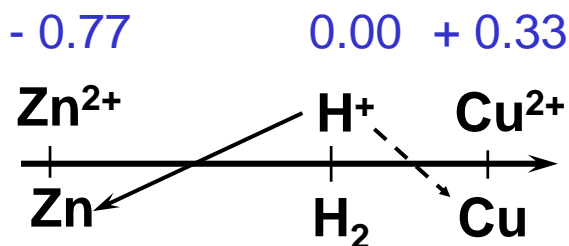
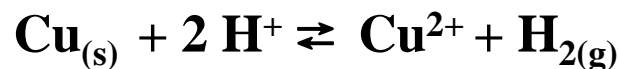
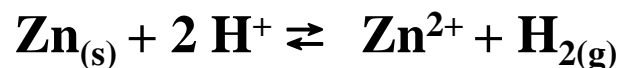
I potenziali redox variano durante la reazione perché variano le attività degli ioni, ma all'equilibrio  $E_2 = E_1$ , cioè  $\Delta E = 0$ . Quindi :

$$-nF \Delta E^0 = \Delta G^0 = -RT \ln \frac{[\text{Ox}_2]^c \cdot [\text{Red}_1]^d}{[\text{Red}_2]^b \cdot [\text{Ox}_1]^a}$$

$$\log K = \frac{n(E_+^0 - E_-^0)}{0.059}$$

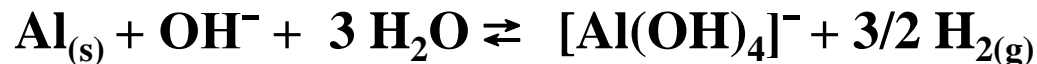
## Esempi di Previsione di Reazioni Redox

Attacco di un metallo da parte di una soluzione acquosa acida o di acidi (**Corrosione acida**)



I metalli con  $E^\circ < 0$  sono corrosi dagli acidi a meno di fenomeni di **passivazione**, quelli con  $E^\circ < -1$  sono corrosi dall'acqua.

Alcuni metalli sono corrosi in basi se formano complessi stabili:





## Diagrammi Redox Riassuntivi Utili

Le specie chimiche sono spesso soggette contemporaneamente a vari equilibri redox, acido-base, di complessazione e di precipitazione. Per semplificare le analisi e valutare le dipendenze dai vari parametri si ricorre a grafici che riportano le relazioni matematiche tra  $E$  (via legge di Nernst) e le varie costanti di equilibrio acido-base, di complessazione e di precipitazione coinvolte.

Di questi molto utili per rapide previsioni di comportamento risultano:

- **I Diagrammi potenziali-pH**
- **I Diagrammi di aree di predominanza (di Pourbaix)**
- **I Diagrammi volt-equivalente (di Frost)**

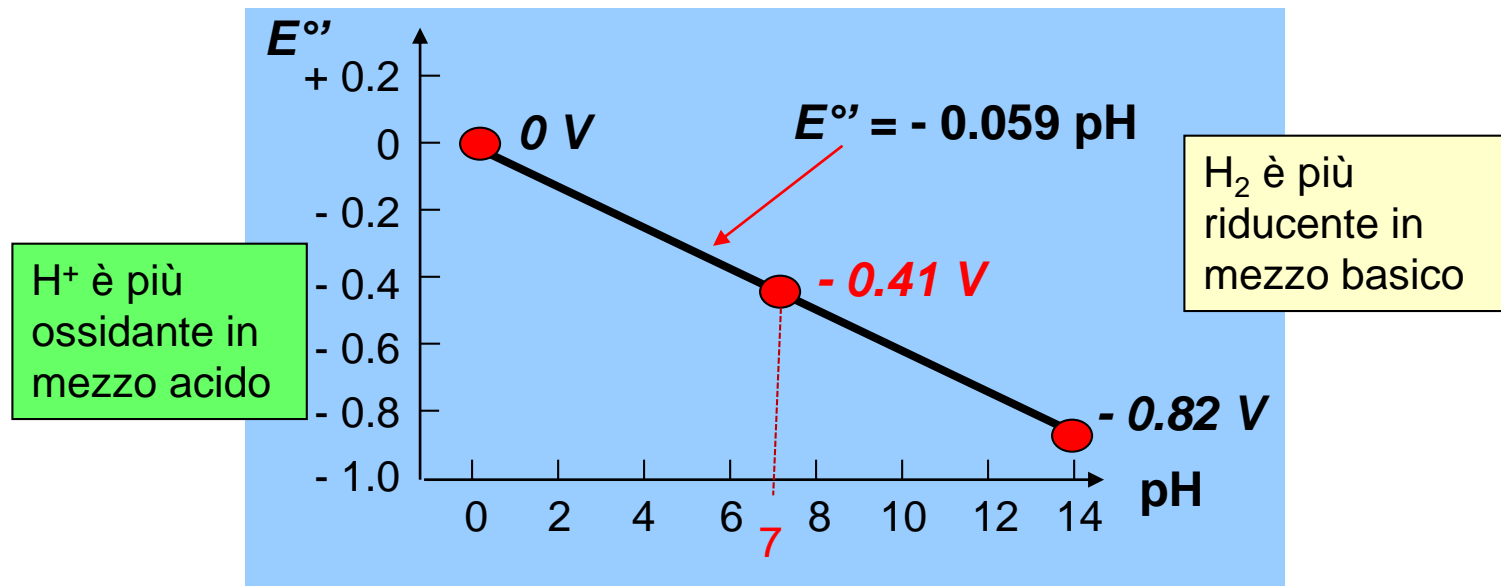
## Dipendenza del Potenziale dal pH

Reazioni dipendenti dal pH: coinvolgono un acido o una base



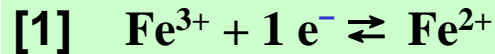
legge di Nernst:

$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2]^{1/2}} \Rightarrow E = E^\circ + 0.059 \log [\text{H}^+] \quad (P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm})$$

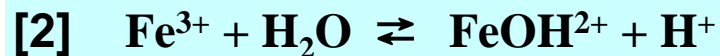


## Dipendenza del Potenziale dal pH (2)

Esempio 2: **Acido debole (Fe<sup>3+</sup>)**



$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$K_i = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

All'aumentare del pH l'equilibrio 2 si sposta a destra con riduzione di [Fe<sup>3+</sup>]. Il potenziale redox della coppia Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> [1] diminuisce

Ricavando [Fe<sup>3+</sup>] dalla  $K_i$  e sostituendo nella equazione di Nernst si ha :

$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{FeOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{K_i \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{o anche} \quad E = E_1^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{FeOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

dove  $E_1^\circ = E^\circ + 0.059 pK_i$     **potenziale normale globale di reazione**

*N.B. : l'ossidazione del Fe<sup>2+</sup> implica un aumento dell'acidità*



## Diagrammi di Predominanza

Rappresenta l'andamento dei potenziali delle coppie ossido-riduttive in funzione della concentrazione di una specie (coinvolta), sovrapposti agli equilibri di solubilità e acido-base cui sono soggetti.

**Linee orizzontali** : reazioni redox indipendenti dal pH

**Linee oblique** : reazioni redox dipendenti dal pH

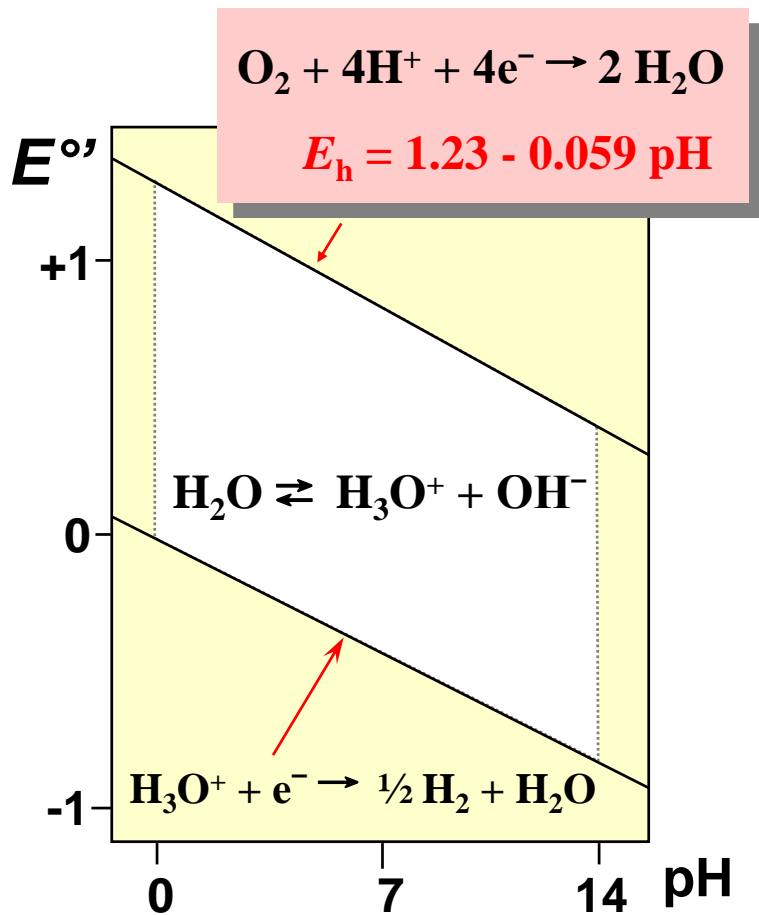
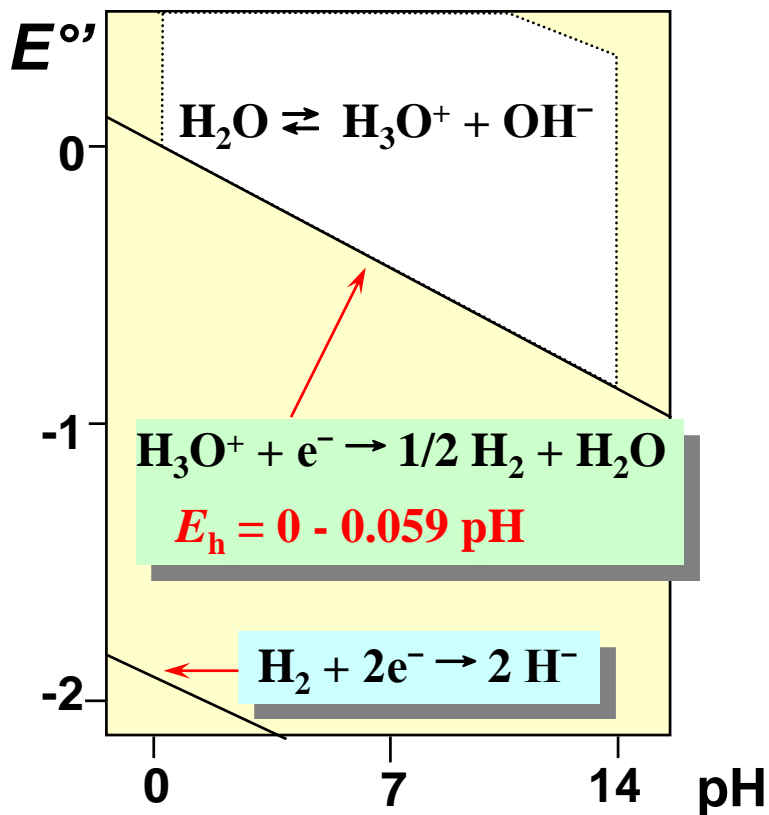
**Linee verticali** : equilibri di solubilità o acido-base

### Usi e limiti:

- Individuano zone (di potenziale redox e pH) tra le varie linee in cui è stabile (termodinamicamente) una particolare specie
- Individuano condizioni di dismutazioni di specie chimiche col pH (incontro di linee orizzontali o oblique)
- Evidenziano gli equilibri acido-base e l'influenza del pH sugli stessi
- Evidenziano l'esistenza di specie poco solubili e il loro coinvolgimento in equilibri redox, acido base e di precipitazione
- Non riportano reazioni cineticamente lente e la presenza di specie complesse o esistenti in intervalli ristretti di pH o potenziale.



# Diagramma di Predominanza per l'Idrogeno e Diagramma di Stabilità dell'Acqua

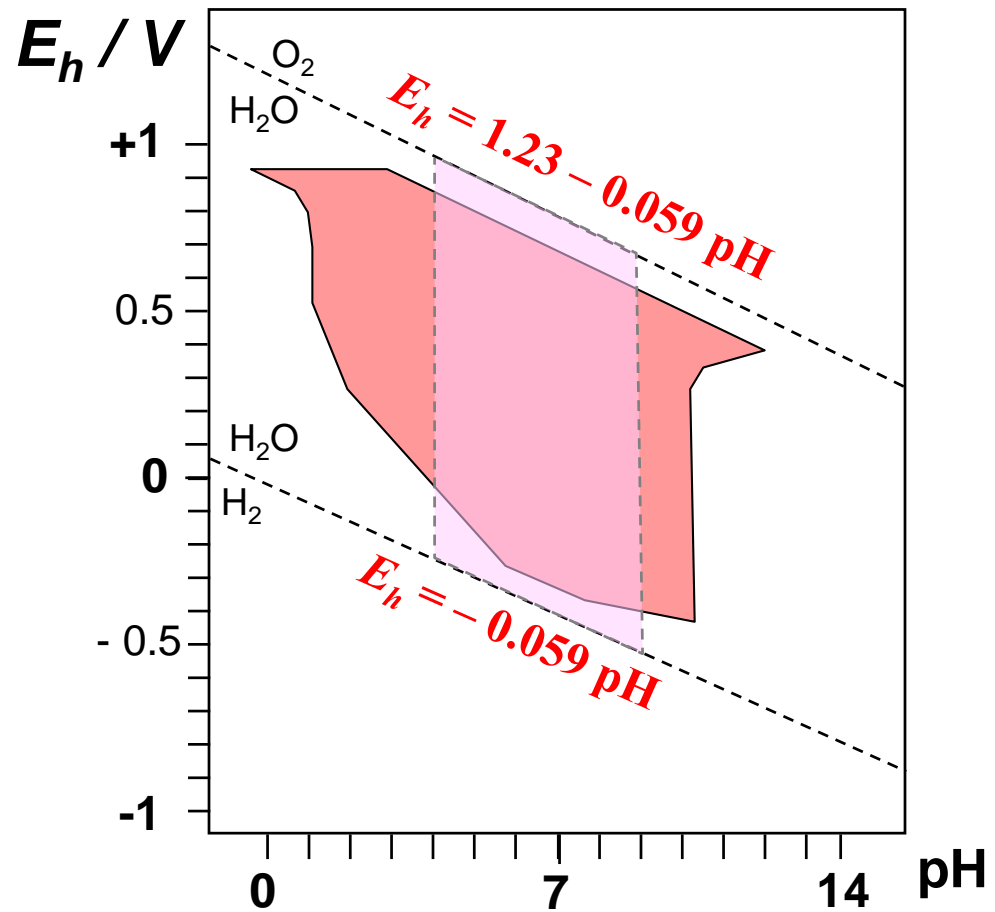


*soluzione acquosa (295 K, 0.1 MPa)*

# Diagrammi $E_h$ -pH – Limiti in Natura

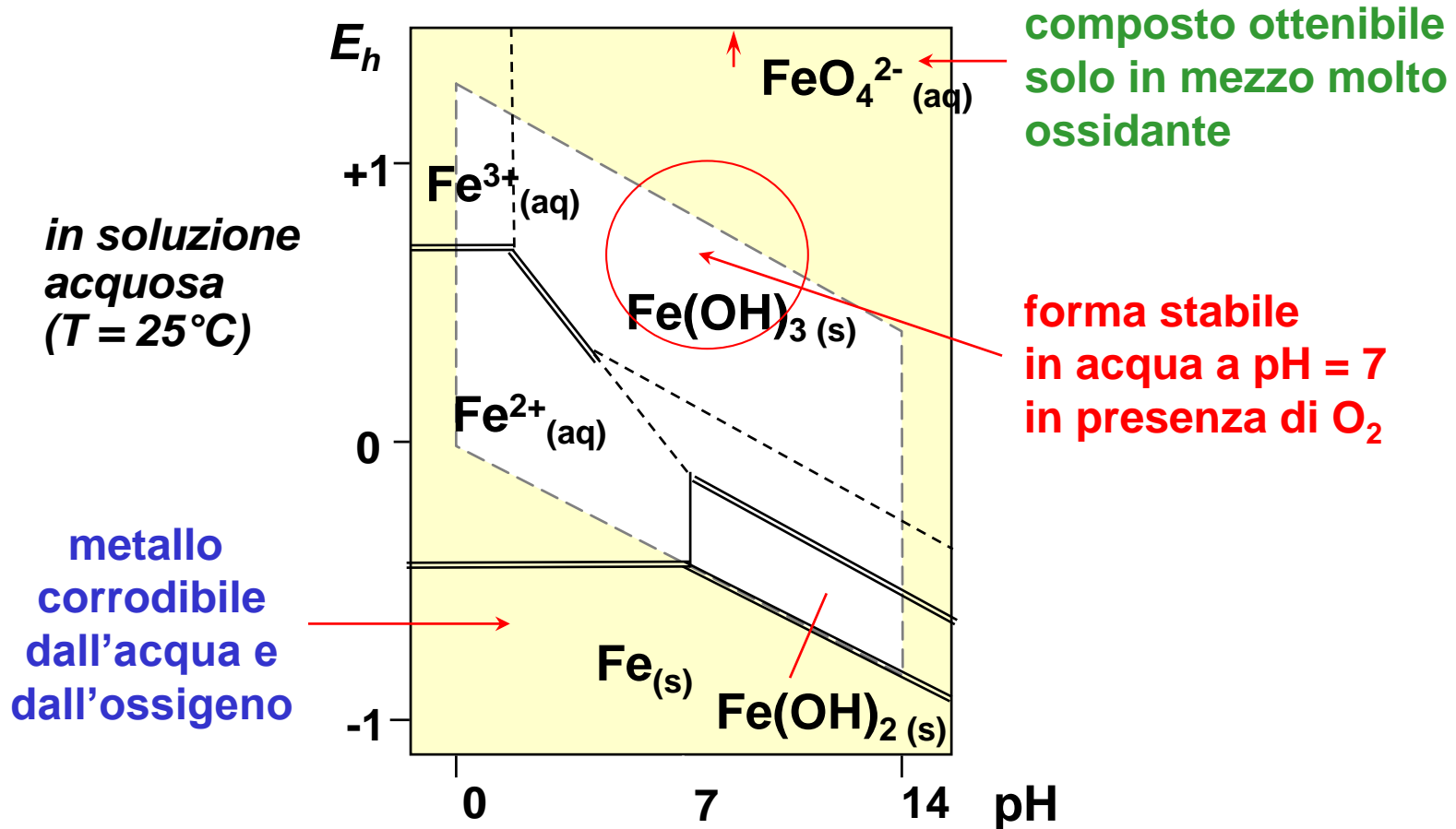
Limiti calcolati

Limiti misurati



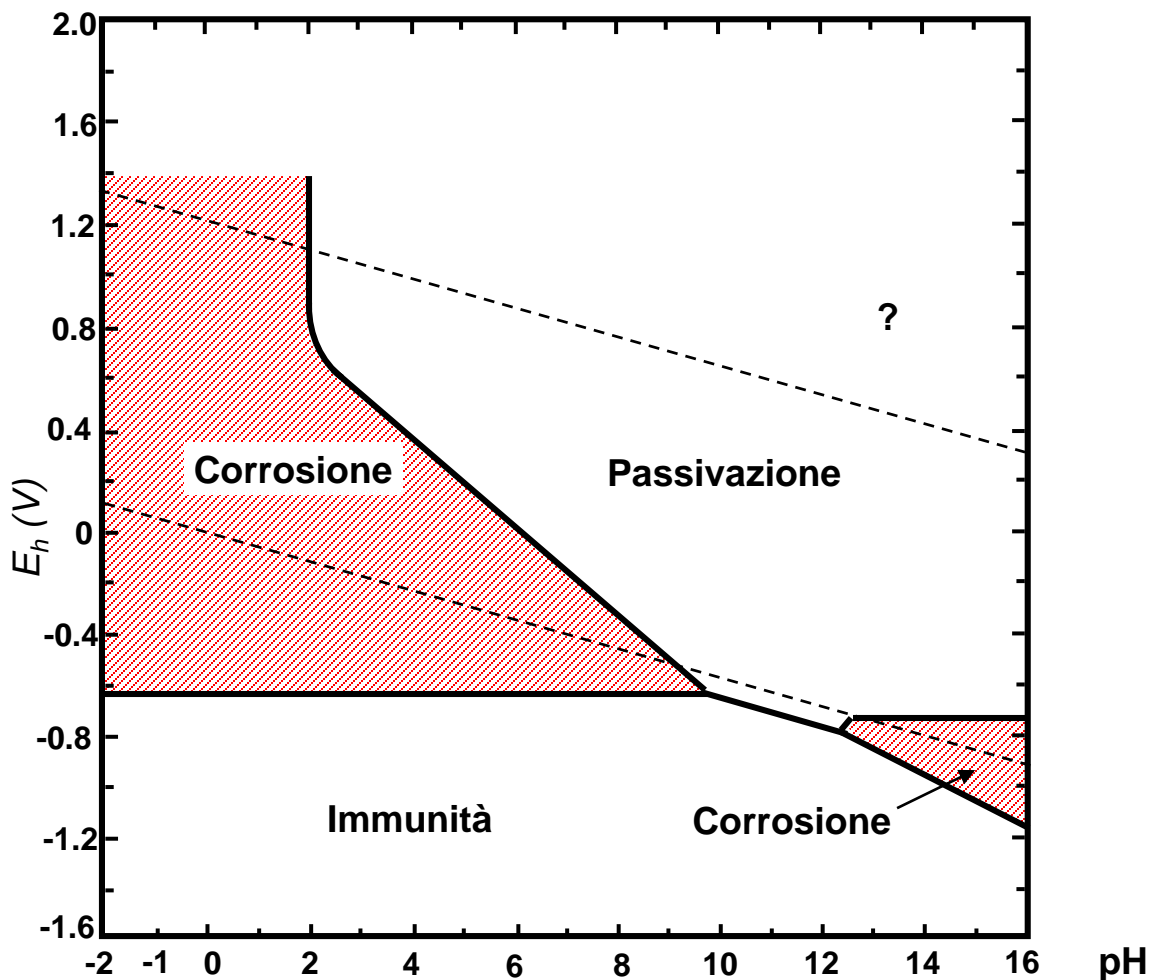


# Diagramma di Predominanza del Fe

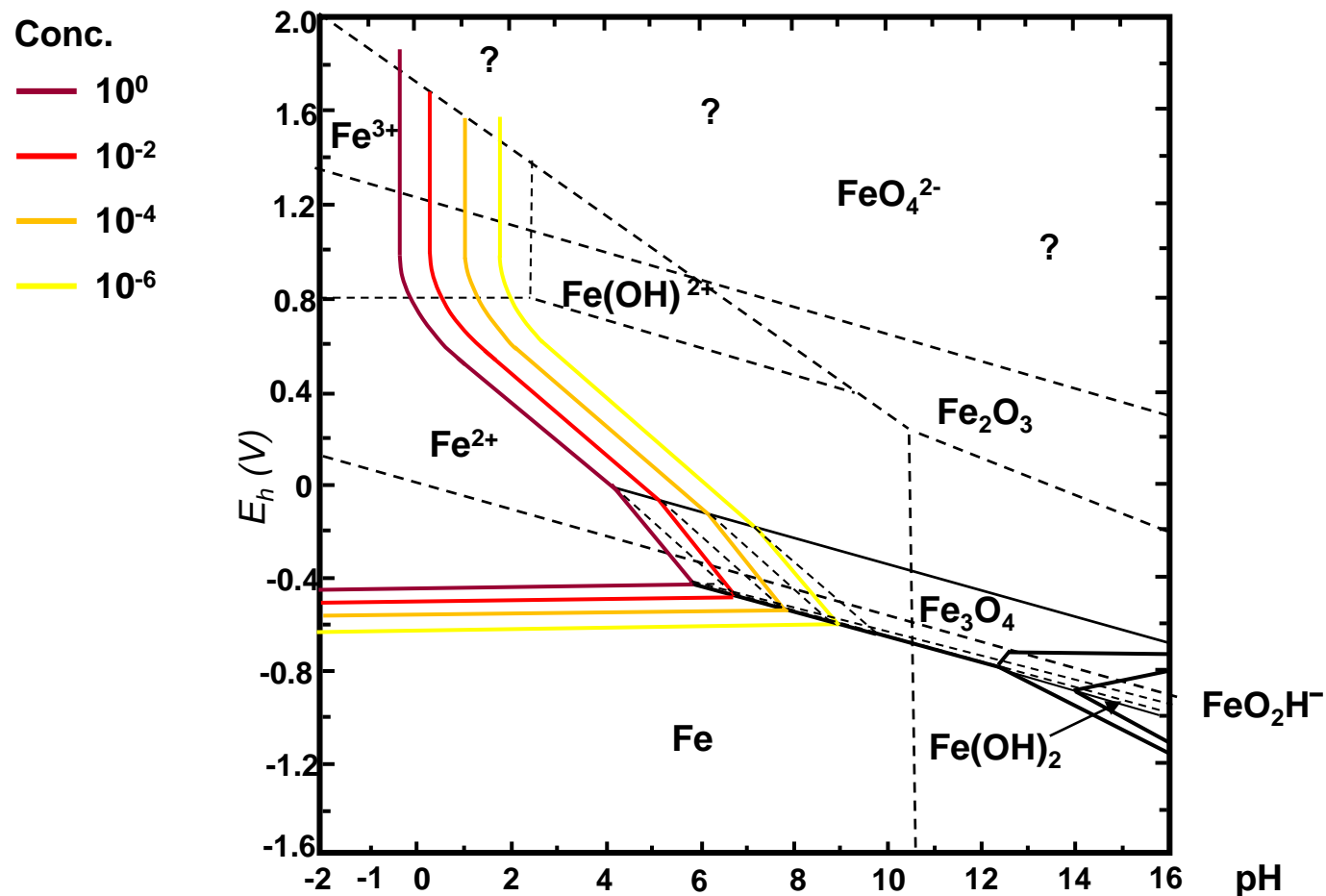




# Diagramma Semplificato del Comportamento del Ferro alla Corrosione



# Diagramma di Pourbaix a 25 °C per il Ferro



Pourbaix, M. Bestimmung und anwendung von gleichgewichtspotentialen. Mater. Corros. 1969, 20, 772–784.

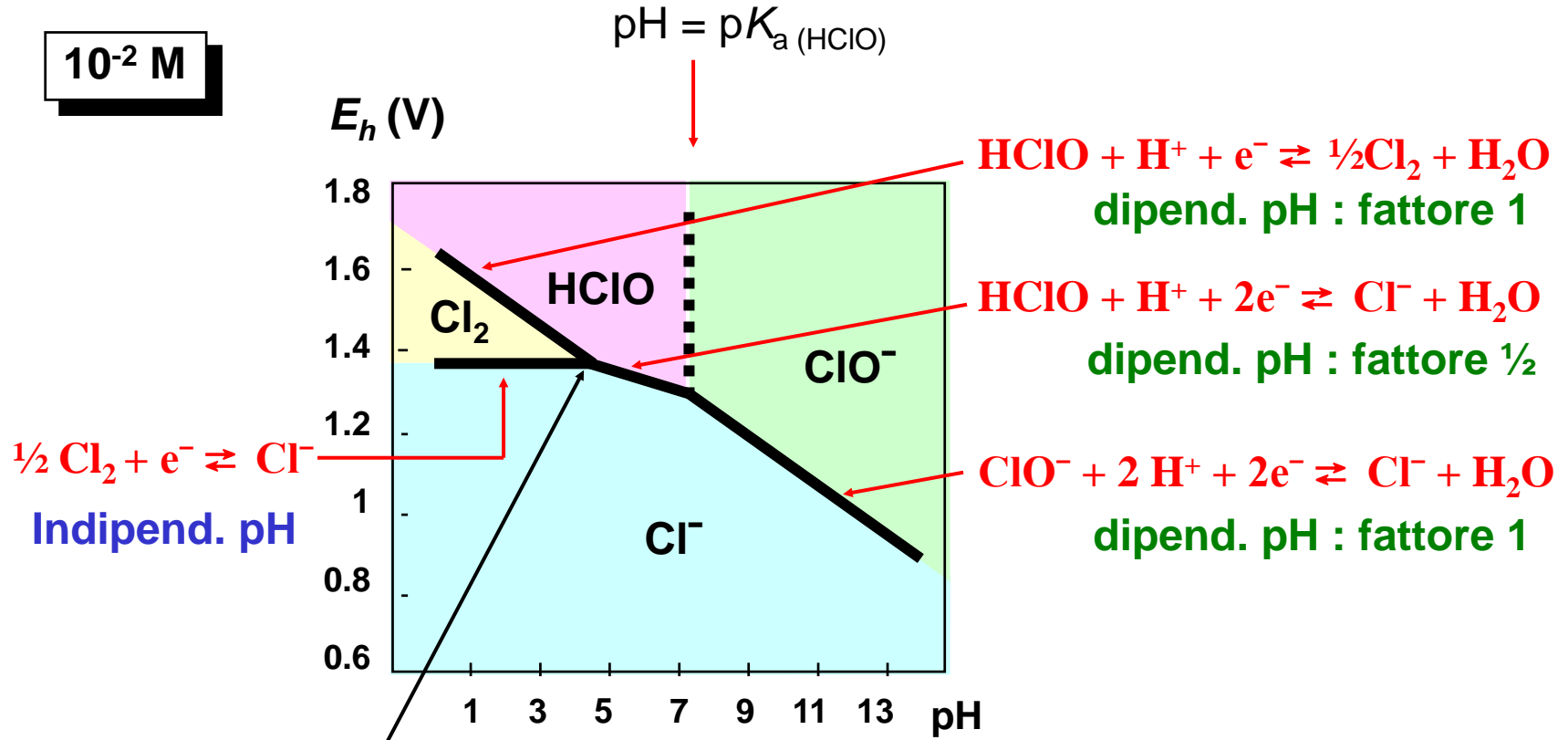


## Limiti dei Diagrammi di Pourbaix

- Questi diagrammi si basano solo su dati termodinamici a 25°C e non forniscono alcuna informazione sulle velocità di reazione.
- Essi perciò forniscono solo le condizioni di equilibrio in un dato ambiente senza tenere conto di temperatura e velocità di corrosione.
- I diagrammi di Pourbaix si riferiscono a metalli puri, il che non è di limitato interesse per gli ingegneri.

# Potenziali Apparenti del Cloro in Acqua

$10^{-2} \text{ M}$



A  $\text{pH} > 3.5$  il cloro si trasforma in cloruro ed acido ipocloroso.

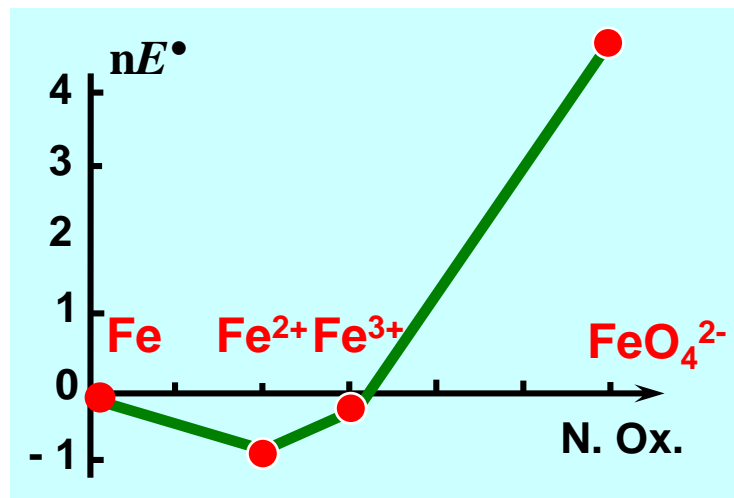
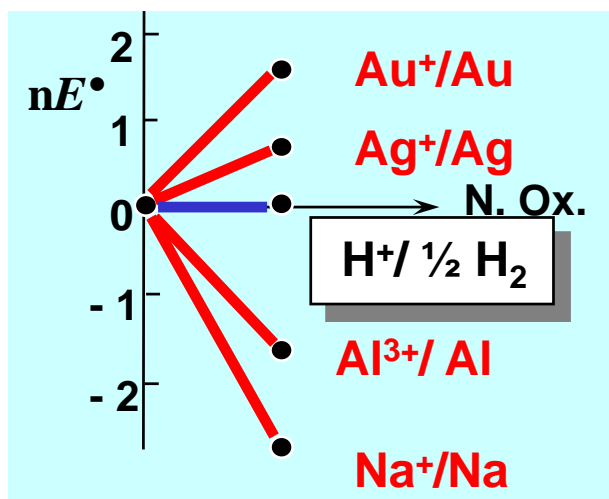
## Diagrammi Volt-Equivalente in Acqua

I Diagrammi di Frost riportano gli  $E^\circ$  di coppie redox di cui un componente è l'elemento stesso (N.Ox. = 0). Il volt equivalente di una specie chimica è il potenziale di riduzione della specie relativa all'elemento nel suo stato standard, moltiplicato per lo stato di ossidazione dell'elemento nel composto. Per es. :

$$\text{V.e. Au}^+ = + 1.69 \text{ V} = E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}); \quad \text{V.e. Fe}^{2+} = - 0.88 \text{ V} = 2 E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$\text{V.e. Ag}^+ = + 0.77 \text{ V} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}); \quad \text{V.e. Fe}^{3+} = - 0.12 \text{ V} = 3 E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$$

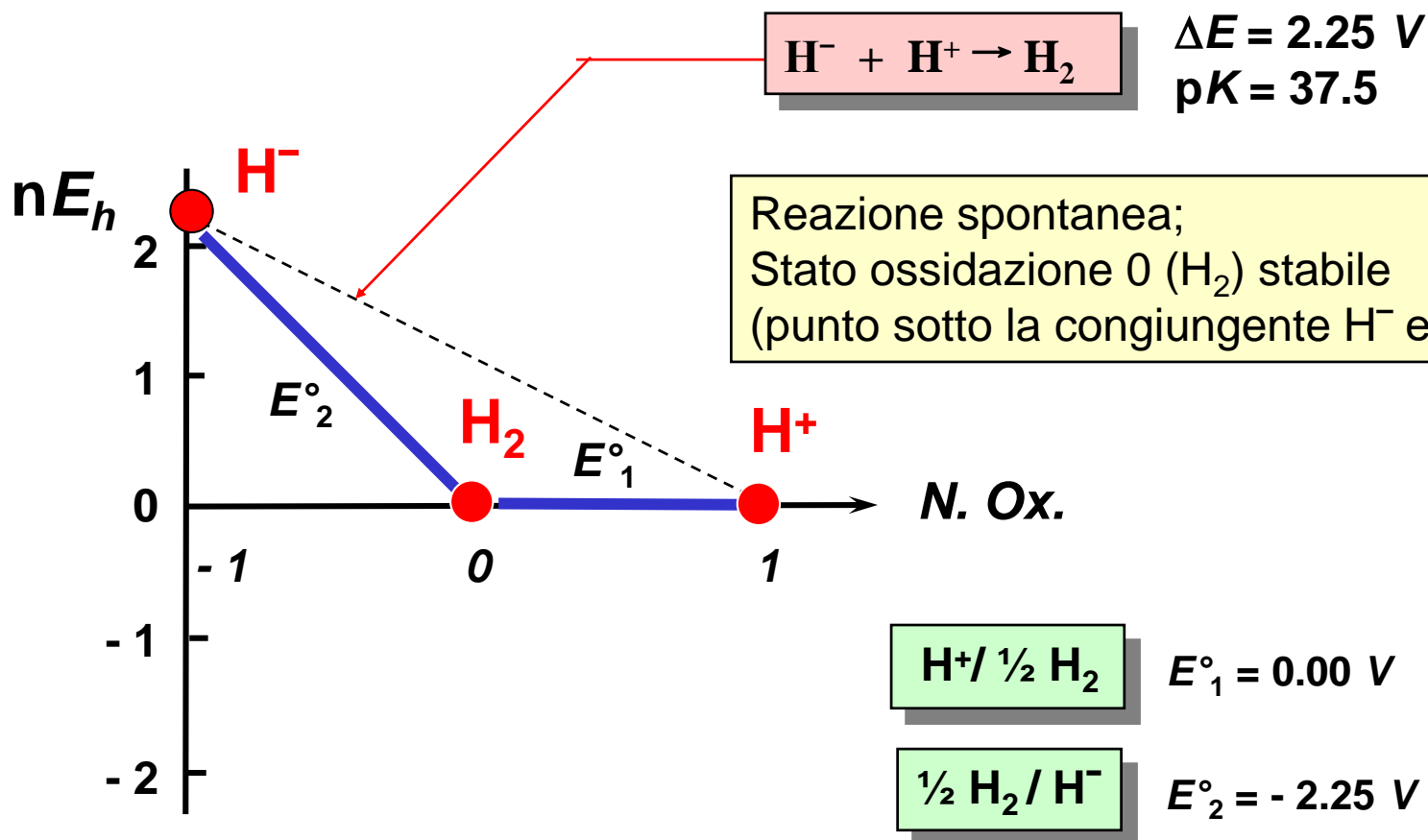
$$\text{V.e. Na}^+ = - 2.70 \text{ V} = E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}); \quad \text{V.e. FeO}_4^{2-} = + 5.46 \text{ V} = 6 E^\circ(\text{Fe}^{6+}/\text{Fe})$$





- Più positivo è il valore del potenziale volt/equivalente più la specie è ossidante rispetto alla coppia  $H^+/H_2$  (ricordarsi della moltiplicazione per  $n$  del  $E^\circ$  della coppia specie in stato di ox.  $+n$  / elemento)
- Più negativo è il valore del potenziale volt/equivalente più la specie è ossidante rispetto alla coppia  $H^+/H_2$  (c.p.)
- Una linea crescente è indice che la specie di destra è ossidante
- Una linea decrescente indica che la specie di sinistra è un riducente
- Una sequenza di linee decrescenti indica che la specie meno riducente è quella con V.eq. inferiore (*più stabile in mezzo ossidante*).
- Uno stato di ossidazione con V.eq. superiore a quello di una specie che lo precede e che lo segue dismuta rispetto a queste (*punto sopra la congiungente dei due punti*)
- Uno stato di ossidazione con V.eq. inferiore a quello di una specie che lo precede e che lo segue è stabile rispetto a queste (*punto sotto la congiungente dei due punti*).

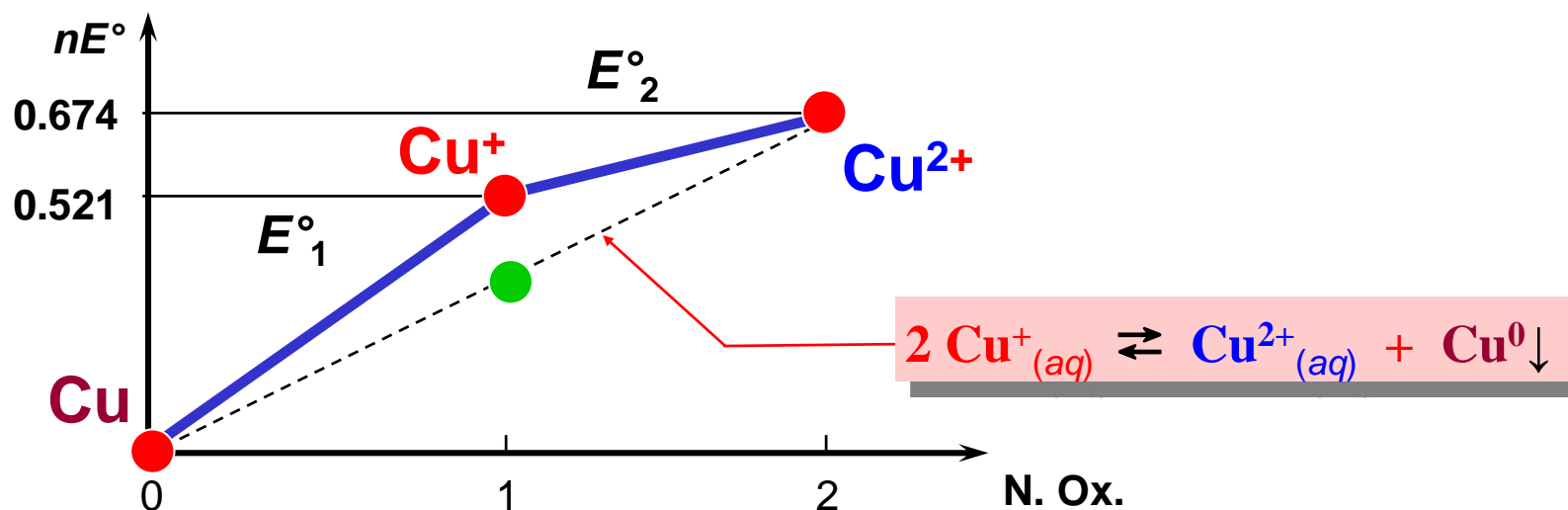
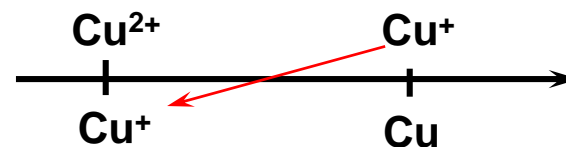
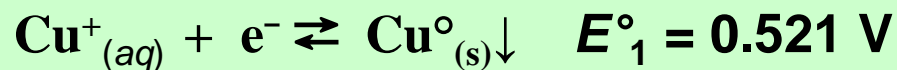
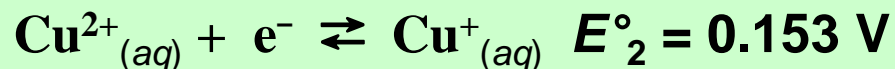
# Diagramma di Frost per l'Idrogeno







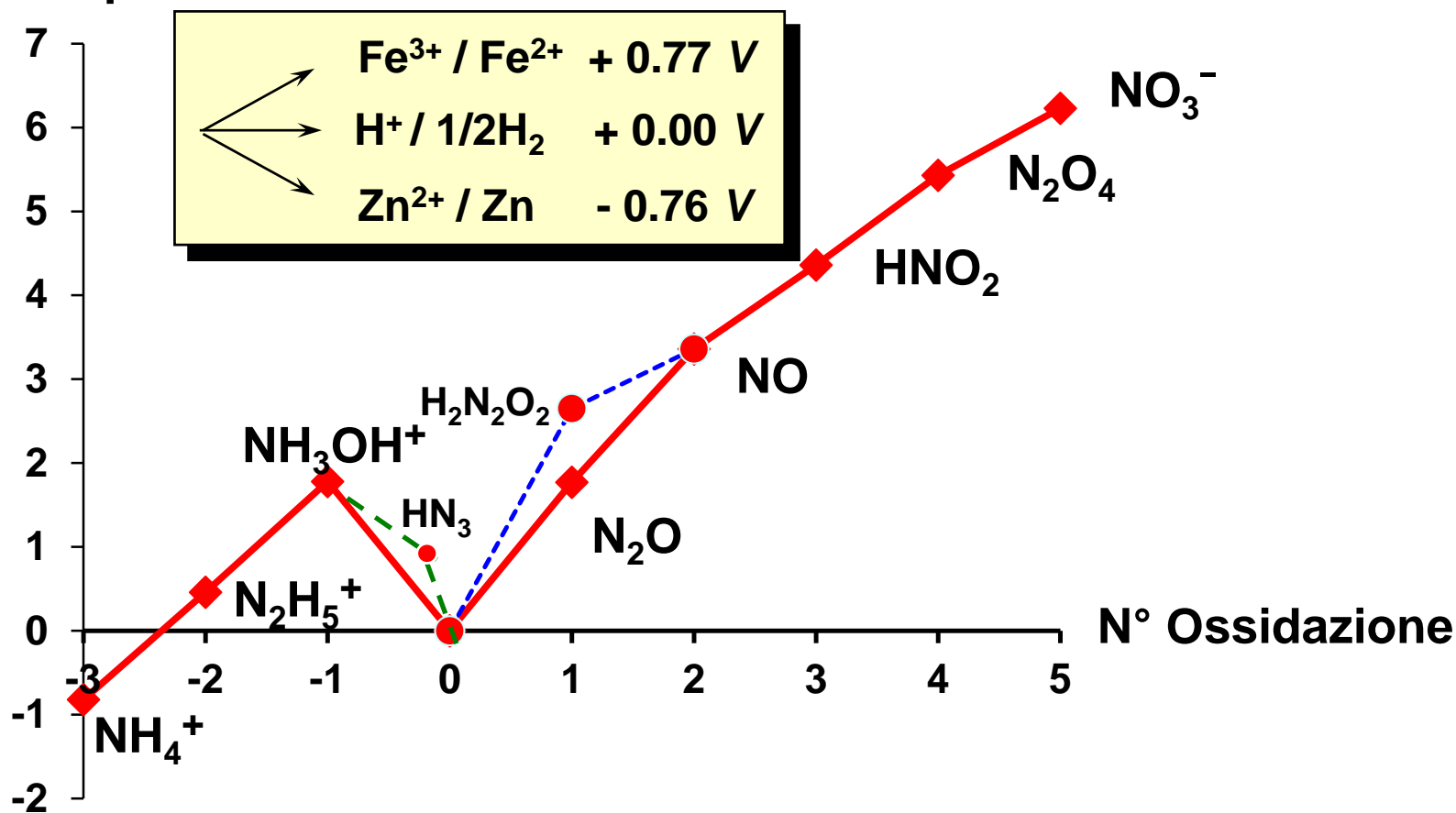
# Diagramma di Frost per il Rame (Disproporzione $\text{Cu}^+$ in acqua)



- La coppia ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ ) risulta più ossidante della coppia ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ); la dismutazione del rame (I) è perciò spontanea.
- Il punto a N.O. +1 nel grafico di Frost) sopra la retta congiungente gli stati di ossidazione 0 e 2 del Cu è l'indice quantitativo di questa tendenza.

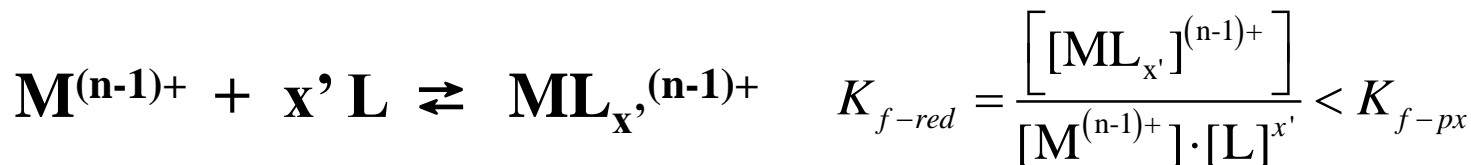
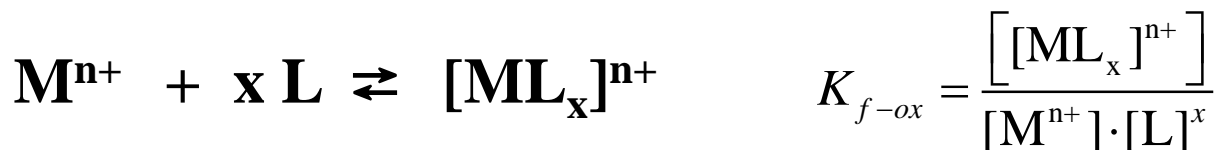
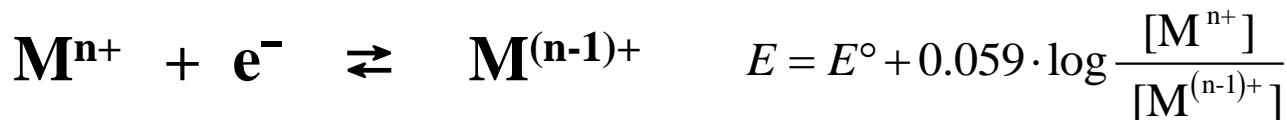
# Diagramma Volt-equivalente per l'Azoto

Volt/equiv.





La diversa capacità complessante di uno stesso legante verso due stati di ossidazione diversi della stessa specie acida (ione metallico) impone che in presenza di un legante (i) una coppia redox presenti un potenziale redox dipendente dal tipo e concentrazione di tale legante (i).

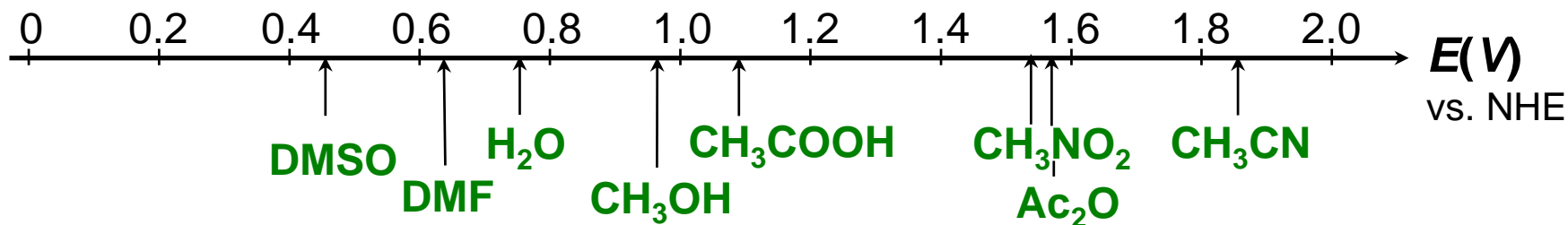


Per cui:

$$E = E^{\circ} + 0.059 \cdot \log \frac{K_{f-ox}}{K_{f-red}} \cdot \frac{[\mathbf{ML}_x]^{n+}}{[\mathbf{ML}_{x'}]^{(n-1)+}} \cdot \frac{[\mathbf{L}]^{x'}}{[\mathbf{L}]^x}$$



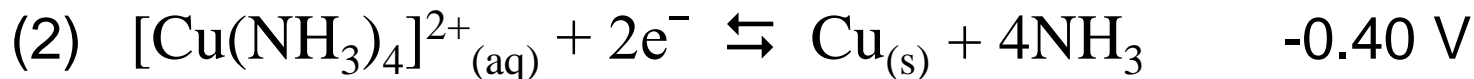
# Dipendenza dei Potenziali Redox dal Legante [Coppia Fe(II)/Fe(III)]





# Dipendenza dei Potenziali Elettrochimici del Rame dai Leganti in Soluzione Acquosa

			$E^\circ/V$
(1)	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{I}^-_{(aq)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CuI}_{(s)}$ 0.86 V
(2)	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{CuCl}_{(s)}$ 0.54 V
(3)	$\text{I}_{2(s)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{I}^-_{(aq)}$ 0.54 V
(4)	$\text{Cu}^+_{(aq)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)}$ 0.52 V
(5)	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)}$ 0.37 V
(6)	$\text{CuCl}_{(s)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ 0.14 V
(7)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)} + 4\text{NH}_3$ -0.12 V
(8)	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^+_{(aq)}$ -0.15 V
(9)	$\text{CuI}_{(s)} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)} + \text{I}^-$ -0.19 V
(10)	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}_{(s)} + 2\text{en}$ -0.50 V



$$\log K_f = 0.77/0.059 ;$$

$$(K_f = 1.1 \times 10^{13})$$