CAPITOLO

5

Le ossidoriduzioni e l'elettrochimica

Ogni batteria è una reazione chimica in attesa: basta offrire agli elettroni una strada, e la percorrono.

OBIETTIVI

1. Bilanciare le ossidoriduzioni con il metodo ionico-elettronico, in ambiente acido e basico, e con il metodo della variazione del numero di ossidazione.
2. Risolvere problemi di stechiometria delle redox, come la titolazione permanganometrica.
3. Descrivere il funzionamento di una pila, con anodo, catodo, ponte salino e flusso degli elettroni.
4. Usare i potenziali standard di riduzione per calcolare la f.e.m. di una pila, prevedere la spontaneità di una redox e calcolare $\Delta G°$.
5. Spiegare il funzionamento di pile, accumulatori e celle a combustibile, e la corrosione del ferro con i modi per prevenirla.
6. Descrivere l'elettrolisi e applicare le leggi di Faraday.

INDICE DEL CAPITOLO

5.1 Bilanciare le ossidoriduzioni 2
5.2 Contare gli elettroni: stechiometria delle redox 6
5.3 Le pile 7
5.4 I potenziali standard di riduzione 10
5.5 Pile, accumulatori e corrosione 14
5.6 L'elettrolisi 18

Scienze naturali 4 · Parte II · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 5: Le ossidoriduzioni e l'elettrochimica · pagine 135–160 del volume completo · estratto per lo studio

Una batteria scarica, un chiodo arrugginito, il bagliore verde di un tetto di rame, la catena che porta l'ossigeno dai polmoni ai mitocondri: in tutti questi fenomeni degli elettroni passano da una specie chimica a un'altra. L'anno scorso hai imparato a riconoscere queste reazioni, le ossidoriduzioni. Ora impari a bilanciarle anche quando sono complicate, a contare gli elettroni che si scambiano e, soprattutto, a farli passare *dove vogliamo noi*: in un filo, attraverso una lampadina o un motore.

È il campo dell'**elettrochimica**, che studia le trasformazioni reciproche fra energia chimica ed energia elettrica. In una pila una reazione spontanea produce corrente; nell'elettrolisi una corrente impone una reazione che da sola non avverrebbe. Fra le due stanno le batterie del telefono e dell'auto, la ruggine e i modi per combatterla, l'alluminio delle lattine e il rame dei fili elettrici.

5.1 Bilanciare le ossidoriduzioni

> **DA RICORDARE**
>
> **Richiamo.** Il numero di ossidazione (n.o.) è la carica che un atomo avrebbe se tutti i suoi legami fossero ionici (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 8). In un'ossidoriduzione almeno un n.o. cambia: la specie che cede elettroni si ossida (il suo n.o. aumenta) ed è il riducente; la specie che acquista elettroni si riduce (il suo n.o. diminuisce) ed è l'ossidante. Gli elettroni ceduti sono sempre uguali a quelli acquistati (*Scienze naturali 3*, cap. 10).

5.1.1 Le semireazioni

Nella reazione fra lo zinco e gli ioni rame(II), $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$, l'ossidazione e la riduzione avvengono insieme, ma si possono scrivere separatamente, mettendo in evidenza gli elettroni:

$$\text{ossidazione: } Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad \text{riduzione: } Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

Ciascuna di queste equazioni è una **semireazione**: descrive metà del processo e contiene gli elettroni in modo esplicito, fra i prodotti se è un'ossidazione, fra i reagenti se è una riduzione. Una semireazione da sola non avviene mai, perché gli elettroni non restano liberi in soluzione; ma, come vedrai, nelle pile le due metà avvengono in luoghi diversi, ed è proprio questo che permette di raccogliere gli elettroni in un filo.

Per una reazione semplice come questa il bilanciamento è immediato. Molte ossidoriduzioni importanti, però, coinvolgono ioni poliatomici, acqua e ioni H^+ od OH^-, e i coefficienti «a tenta-

tivi» diventano un rompicapo. Servono metodi sistematici: ne vedremo due.

5.1.2 Il metodo ionico-elettronico in ambiente acido

Il **metodo ionico-elettronico** (o *delle semireazioni*) bilancia separatamente le due semireazioni e poi le somma. Prendiamo la reazione fra lo ione permanganato, viola intenso, e gli ioni ferro(II) in soluzione acida: il permanganato si riduce a ione manganese(II), quasi incolore, e il ferro(II) si ossida a ferro(III). I passaggi sono sempre gli stessi (Figura 5.1):

Passaggio	Semireazione di riduzione	Semireazione di ossidazione
1 Scrivi le due semireazioni	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ n.o. di Mn: +7 → +2	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ n.o. di Fe: +2 → +3
2 Bilancia gli atomi diversi da O e H	Mn già bilanciato	Fe già bilanciato
3 Bilancia O aggiungendo H_2O	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	nessun O
4 Bilancia H aggiungendo H^+	$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	nessun H
5 Bilancia le cariche con e^-	**$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$** cariche: +7 − 5 = +2	**$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$** cariche: +2 = +3 − 1
6 Pareggia gli elettroni	**× 1 (5 e^- acquistati)**	**× 5: $5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$**
7 Somma e semplifica gli elettroni si elidono	**$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$** controllo: carica totale +17 = +17; Mn 1, Fe 5, O 4, H 8 per lato	

Figura 5.1 Il metodo ionico-elettronico applicato alla reazione fra ione permanganato e ioni ferro(II) in ambiente acido. Ogni riga è un passaggio; al passo 5 il numero di elettroni coincide con la variazione del n.o. (5 per Mn, 1 per Fe), al passo 6 si moltiplica per pareggiarli.

1. si individuano le specie che cambiano n.o. e si scrivono le due semireazioni, senza coefficienti;
2. si bilanciano gli atomi diversi da O e H;
3. si bilanciano gli atomi di ossigeno aggiungendo molecole di H_2O dalla parte che ne è povera;
4. si bilanciano gli atomi di idrogeno aggiungendo ioni H^+ dalla parte opposta all'acqua;
5. si bilancia la carica aggiungendo elettroni dalla parte con la carica più positiva: il loro numero deve coincidere con la variazione del n.o.;
6. si moltiplicano le due semireazioni per i coefficienti che rendono uguali gli elettroni ceduti e acquistati;

7. si sommano le semireazioni, si semplificano le specie presenti da entrambe le parti (elettroni, H_2O, H^+) e si controllano atomi e cariche.

Il controllo finale non è un dettaglio: un'equazione ionica è bilanciata solo se, oltre agli atomi, è bilanciata la **carica totale**. Nell'equazione della Figura 5.1 la carica a sinistra è (−1) + 5·(+2) + 8·(+1) = +17, a destra (+2) + 5·(+3) = +17.

ESEMPIO SVOLTO

Il rame nell'acido nitrico diluito

Problema. Il rame non reagisce con l'acido cloridrico, ma si scioglie nell'acido nitrico diluito: la soluzione diventa azzurra per gli ioni Cu^{2+} e si sviluppa monossido di azoto, NO, un gas incolore che all'aria diventa bruno (forma NO_2). Bilancia l'equazione ionica $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$ in ambiente acido.

Soluzione. I n.o. che cambiano sono quelli del rame (da 0 a +2) e dell'azoto (da +5 in NO_3^- a +2 in NO).

- Ossidazione: $Cu \rightarrow Cu^{2+}$. Atomi già bilanciati; la carica si bilancia con 2 elettroni a destra: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$.
- Riduzione: $NO_3^- \rightarrow NO$. L'azoto è bilanciato; a sinistra ci sono 3 O e a destra 1, quindi si aggiungono 2 H_2O a destra: $NO_3^- \rightarrow NO + 2H_2O$. Ora a destra ci sono 4 H: si aggiungono 4 H^+ a sinistra. La carica è +3 a sinistra e 0 a destra: servono 3 elettroni a sinistra. $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ (l'azoto passa da +5 a +2: 3 elettroni, come deve essere).
- Il minimo comune multiplo fra 2 e 3 è 6: si moltiplica l'ossidazione per 3 e la riduzione per 2, e si somma.

$$3Cu(s) + 2NO_3^-(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$

Controllo. Cu 3 = 3; N 2 = 2; O 6 = 2 + 4; H 8 = 8; carica 2·(−1) + 8·(+1) = +6 a sinistra, 3·(+2) = +6 a destra.

5.1.3 Il metodo ionico-elettronico in ambiente basico

Molte ossidoriduzioni avvengono in soluzione basica, dove gli ioni H^+ sono pochissimi e non compaiono nell'equazione finale. Il modo più semplice è bilanciare prima come se l'ambiente fosse acido e poi «neutralizzare»: si aggiungono a *entrambi* i membri tanti ioni OH^- quanti sono gli H^+; da una parte H^+ e OH^- si uniscono in molecole d'acqua, e alla fine si semplificano le molecole d'acqua presenti da tutte e due le parti.

ESEMPIO SVOLTO

Permanganato e solfito in ambiente basico

Problema. In soluzione basica lo ione permanganato ossida lo ione solfito, SO_3^{2-}, a ione solfato, SO_4^{2-}, e si riduce a diossido di manganese, MnO_2, un solido bruno. Bilancia l'equazione.

Soluzione. Riduzione (Mn da +7 a +4): $MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$; poi $MnO_4^- + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$; la carica (+3 a sinistra, 0 a destra) richiede 3 elettroni: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$. Si aggiungono 4 OH^- ai due membri: a sinistra $4H^+ + 4OH^-$ diventano $4H_2O$, e semplificando $2H_2O$ si ottiene

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

Ossidazione (S da +4 a +6): $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$; aggiungendo 2 OH^- per parte: $SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$. Gli elettroni si pareggiano moltiplicando la riduzione per 2 e l'ossidazione per 3 (6 elettroni). Sommando, a sinistra ci sono $4H_2O$ e $6OH^-$, a destra $3H_2O$ e $8OH^-$; semplificando restano

$$2MnO_4^-(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2MnO_2(s) + 3SO_4^{2-}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Controllo. Mn 2 = 2; S 3 = 3; O 8 + 9 + 1 = 18 = 4 + 12 + 2; H 2 = 2; carica $-2 - 6 = -8$ a sinistra, $-6 - 2 = -8$ a destra.

5.1.4 Il metodo della variazione del numero di ossidazione

Quando la reazione è scritta in forma molecolare, con i composti interi, conviene il **metodo della variazione del numero di ossidazione**. Si basa sulla stessa idea, ma conta gli elettroni attraverso i n.o.: si calcola di quanto aumenta il n.o. dell'elemento che si ossida e di quanto diminuisce quello dell'elemento che si riduce, e si scelgono i coefficienti in modo che l'aumento totale sia uguale alla diminuzione totale. Poi si completano gli altri atomi per ispezione, lasciando per ultimi H e O.

Riprendiamo il rame con l'acido nitrico in forma molecolare: $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$. Il rame passa da 0 a +2 (aumento 2); l'azoto che diventa NO passa da +5 a +2 (diminuzione 3). Con 3 Cu e 2 N ridotti l'aumento ($3 \times 2 = 6$) uguaglia la diminuzione ($2 \times 3 = 6$): $3Cu + \ldots \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO$. Ma i 3 $Cu(NO_3)_2$ contengono altri 6 atomi di azoto, che restano +5 e non cambiano n.o.: in tutto servono $2 + 6 = 8$ HNO_3. Gli 8 atomi di idrogeno formano 4 H_2O, e l'ossigeno torna da solo ($24 = 18 + 2 + 4$):

$$3Cu(s) + 8HNO_3(aq) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$

Attenzione: una parte dell'acido nitrico fa da ossidante, un'altra fornisce soltanto gli ioni nitrato del sale, che non cambiano n.o.

5.1.5 Le dismutazioni

In alcune ossidoriduzioni lo stesso elemento, nella stessa specie, in parte si ossida e in parte si riduce: è una **dismutazione**. Il perossido di idrogeno (l'acqua ossigenata) contiene ossigeno con n.o. −1 e si decompone lentamente, e molto in fretta in presenza di un catalizzatore come l'enzima catalasi o il diossido di manganese: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Metà degli atomi di ossigeno scende a −2 (nell'acqua), metà sale a 0 (nell'ossigeno). Poiché anche la luce e il calore accelerano la decomposizione, le confezioni di acqua ossigenata sono opache e si conservano al fresco.

Un'altra dismutazione è alla base della candeggina. Facendo gorgogliare cloro in una soluzione fredda di idrossido di sodio, il cloro (n.o. 0) diventa in parte ione cloruro (−1) e in parte ione ipoclorito (+1): $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$. Il bilanciamento con le semireazioni funziona anche qui: si scrivono due semireazioni che partono entrambe da Cl_2, una di riduzione e una di ossidazione.

> **ERRORE FREQUENTE**
> **«Gli atomi tornano, quindi è bilanciata».** L'equazione $Fe^{3+} + Cu \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$ ha gli stessi atomi a sinistra e a destra, ma la carica è +3 a sinistra e +4 a destra: il rame cede 2 elettroni, ogni ione ferro(III) ne acquista uno solo. L'equazione corretta è $2Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$ (carica +6 = +6). In un'equazione ionica controlla sempre anche la carica: è il segno che gli elettroni ceduti e acquistati sono gli stessi.

5.2 Contare gli elettroni: stechiometria delle redox

5.2.1 La titolazione permanganometrica

Un'equazione redox bilanciata si usa nei calcoli come qualunque altra equazione: i coefficienti danno i rapporti fra le moli (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 10, dove hai calcolato il punto di equivalenza di una titolazione acido-base). Una delle applicazioni più comuni è la **titolazione permanganometrica**, che misura la concentrazione di un riducente, per esempio gli ioni Fe^{2+} o il perossido di idrogeno, con una soluzione titolata di permanganato di potassio in ambiente acido per acido solforico.

Il permanganato ha un vantaggio pratico: fa da indicatore di se stesso. Finché nella beuta c'è riducente, ogni goccia viola che cade dalla buretta si decolora subito, perché MnO_4^- diventa Mn^{2+}, quasi incolore. Appena tutto il riducente è stato ossidato, la goccia successiva non trova più nulla con cui reagire e la soluzione assume una tenue colorazione rosa che persiste: è il punto finale della titolazione.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto ferro(II) c'è in una soluzione?

Problema. Si prelevano 25,00 mL di una soluzione di solfato di ferro(II), si acidificano con acido solforico diluito e si titolano con $KMnO_4$ 0,0200 M. La colorazione rosa persistente compare dopo 18,40 mL. Calcola la concentrazione di Fe^{2+} e la massa di ferro nel campione.

Soluzione. L'equazione è quella della Figura 5.1: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$, quindi 1 mol di permanganato ossida 5 mol di ferro(II).

- moli di permanganato: $n = 0{,}0200\ \text{mol/L} \times 0{,}01840\ \text{L} = 3{,}680 \times 10^{-4}$ mol;
- moli di Fe^{2+}: $5 \times 3{,}680 \times 10^{-4}\ \text{mol} = 1{,}840 \times 10^{-3}$ mol;
- concentrazione: $[Fe^{2+}] = 1{,}840 \times 10^{-3}\ \text{mol} / 0{,}02500\ \text{L} = 0{,}0736$ mol/L;
- massa di ferro: $1{,}840 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 55{,}85$ g/mol $= 0{,}103$ g.

Risultato. $[Fe^{2+}] = 0{,}0736$ M; nel campione ci sono 0,103 g di ferro. Il dato meno preciso, la concentrazione del permanganato, ha tre cifre significative, e così i risultati.

5.2.2 Le ossidoriduzioni nei viventi

Anche le cellule ricavano energia dalle ossidoriduzioni. Nella respirazione cellulare il glucosio si ossida e l'ossigeno si riduce: l'equazione complessiva, $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$, è quella di una combustione, ma nella cellula avviene a tappe. Gli elettroni tolti al glucosio non passano direttamente all'ossigeno: vengono raccolti da molecole trasportatrici, come il NAD^+, che riducendosi diventa NADH, e solo alla fine di una catena di trasferimenti arrivano all'ossigeno, che diventa acqua. Nella fotosintesi il percorso è inverso: l'energia della luce sottrae elettroni all'acqua, che si ossida a O_2, e li usa, tramite il trasportatore $NADP^+$, per ridurre il CO_2 a zuccheri. I dettagli di questi processi li studierai il prossimo anno, in biochimica.

5.3 Le pile

5.3.1 Dalla reazione nel becher alla pila Daniell

Quando una lamina di zinco è immersa in una soluzione di solfato di rame(II), gli elettroni passano direttamente dagli atomi di zinco agli ioni rame che urtano la lamina. La reazione è spontanea e libera energia, ma tutta sotto forma di calore: la soluzione si scalda appena. Se però si separano i due reagenti, in modo che gli elettroni possano andare dallo zinco al rame *solo* attraverso un filo esterno, l'energia della reazione diventa energia elettrica, cioè lavoro utile.

È ciò che fa una **cella galvanica**, o **pila**: un dispositivo in cui una reazione redox spontanea produce corrente elettrica. La versione classica è la **pila Daniell**, proposta dal chimico inglese John Frederic Daniell nel 1836 (Figura 5.2). È formata da due **semicelle**: una lamina di zinco im-

mersa in una soluzione di solfato di zinco e una lamina di rame immersa in una soluzione di solfato di rame(II). Le lamine metalliche, attraverso cui gli elettroni entrano ed escono dalla cella, sono gli **elettrodi**.

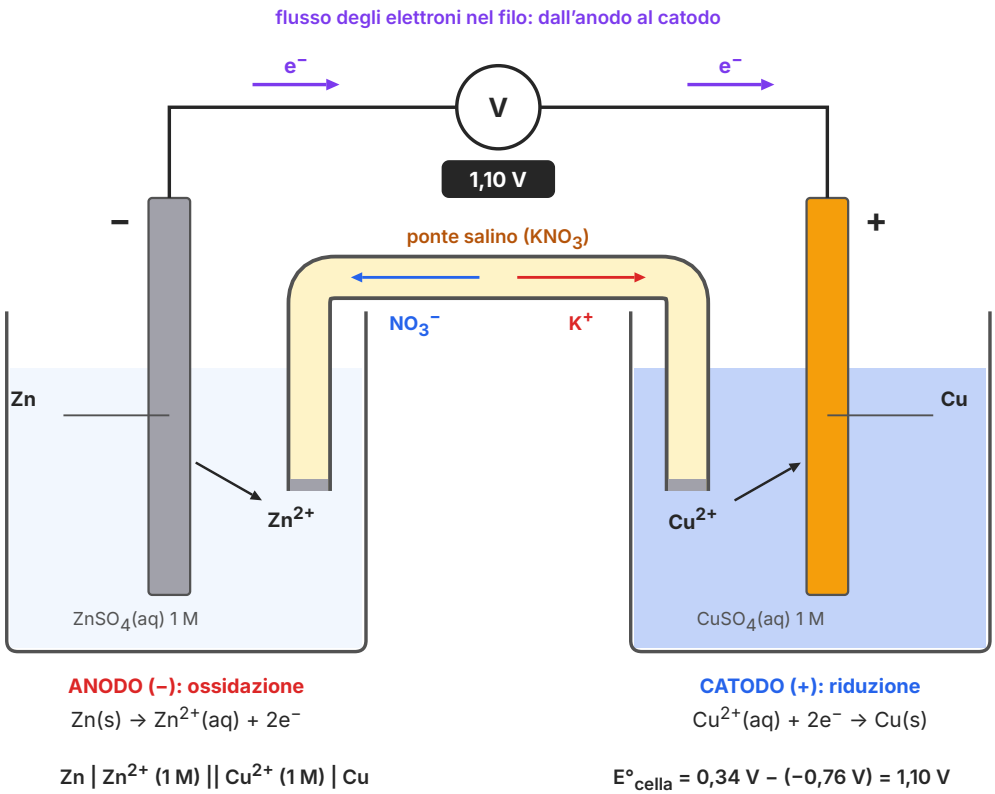


Figura 5.2 La pila Daniell (schema non in scala). Gli elettroni percorrono il filo esterno dall'anodo di zinco al catodo di rame; nel ponte salino migrano ioni, non elettroni: gli anioni NO_3^- verso l'anodo, i cationi K^+ verso il catodo. Con soluzioni 1 M a 25 °C il voltmetro segna circa 1,10 V.

Nella semicella di sinistra lo zinco si ossida: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Gli ioni Zn^{2+} passano in soluzione e gli elettroni restano nella lamina, che si carica negativamente. Nella semicella di destra gli ioni Cu^{2+} prendono elettroni dalla lamina di rame e si depositano come rame metallico: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Per definizione, in qualunque cella elettrochimica:

- l'**anodo** è l'elettrodo dove avviene l'**ossidazione**; nella pila è il polo negativo (−), perché da lì partono gli elettroni;
- il **catodo** è l'elettrodo dove avviene la **riduzione**; nella pila è il polo positivo (+), perché lì gli elettroni vengono consumati.

Se le due soluzioni fossero semplicemente separate, la corrente si fermerebbe quasi subito: a sinistra si accumulerebbero cariche positive (gli ioni Zn^{2+} prodotti), a destra cariche negative (gli

ioni SO_4^{2-} rimasti senza Cu^{2+}). Il circuito si chiude con il **ponte salino**, un tubo pieno di una soluzione concentrata di un sale inerte, come KNO_3, spesso resa gelatinosa con agar. Dal ponte gli anioni NO_3^- migrano verso la semicella dell'anodo e i cationi K^+ verso quella del catodo, e ogni soluzione resta elettricamente neutra. Al posto del ponte si può usare un setto poroso che separa le soluzioni ma lascia passare gli ioni. In ogni caso, **nel circuito esterno si muovono elettroni, nelle soluzioni e nel ponte si muovono ioni**.

Una pila si descrive in breve con la *notazione di cella*: a sinistra l'anodo, a destra il catodo, una barra verticale | per ogni separazione di fase e una doppia barra || per il ponte salino. Per la pila Daniell:

$$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \,||\, Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$$

ERRORE FREQUENTE

«L'anodo è sempre il polo negativo» e «gli elettroni attraversano il ponte salino». Anodo e catodo si definiscono dalla reazione che vi avviene (ossidazione e riduzione), non dal segno. Nella pila l'anodo è negativo, ma nella cella elettrolitica, come vedrai, l'anodo è positivo. E gli elettroni non possono viaggiare nell'acqua né nel ponte salino: in una pila percorrono solo il filo esterno, mentre la corrente nelle soluzioni è un movimento di ioni.

5.3.2 Volta e la prima pila

La prima sorgente di corrente continua della storia è italiana. Alessandro Volta, professore all'Università di Pavia, la descrisse nel 1800 in una lettera al presidente della Royal Society di Londra: una colonna di dischi di zinco e di rame (o d'argento) alternati, separati da dischetti di cartone imbevuti di acqua salata. Volta cercava di dimostrare, contro Luigi Galvani, che l'elettricità osservata nei muscoli di rana nasceva dal contatto fra metalli diversi e non da un'«elettricità animale». La colonna, la *pila* appunto, produceva una corrente continua e duratura, e in pochi mesi permise di decomporre l'acqua con l'elettricità. In suo onore l'unità di misura della differenza di potenziale si chiama volt. La pila di Volta, però, perdeva presto tensione; la pila Daniell, che separa le due semireazioni, dava una tensione molto più costante e per decenni alimentò le linee del telegrafo.

La grandezza che misura la «spinta» degli elettroni nel filo è la differenza di potenziale elettrico, o tensione, che in fisica si definisce come il lavoro compiuto per unità di carica: 1 V = 1 J/C. La differenza di potenziale fra gli elettrodi di una pila, quando non eroga corrente, si chiama **forza elettromotrice** (f.e.m.) o potenziale di cella, E_{cella}. Per la pila Daniell con soluzioni 1 M a 25 °C vale 1,10 V.

5.4 I potenziali standard di riduzione

5.4.1 L'elettrodo standard a idrogeno

Perché la pila Daniell dà 1,10 V e una pila zinco–argento ne darebbe di più? Ogni semicella ha una propria tendenza ad acquistare elettroni, cioè a ridursi. Non si può misurare quella di una semicella isolata, perché un voltmetro misura sempre una *differenza* di potenziale fra due elettrodi; si sceglie quindi una semicella di riferimento e le si attribuisce per convenzione il valore zero.

Il riferimento è l'**elettrodo standard a idrogeno** (Figura 5.3): una lamina di platino ricoperta di platino finemente suddiviso, immersa in una soluzione in cui $[H_3O^+] = 1$ M e lambita da idrogeno gassoso alla pressione di 1 bar, a 25 °C. Il platino non reagisce: offre soltanto la superficie su cui avviene la semireazione $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$, e conduce gli elettroni. A questa semicella si attribuisce per convenzione $E° = 0{,}00$ V.

Si collega poi l'elettrodo a idrogeno a un'altra semicella in condizioni standard (soluzioni 1 M, gas a 1 bar, 25 °C) e si misura la f.e.m. Il valore ottenuto, con il segno + se la semicella fa da catodo rispetto all'idrogeno e il segno − se fa da anodo, è il **potenziale standard di riduzione** $E°$ di quella coppia. Con il rame il voltmetro segna 0,34 V e il rame è il catodo: $E°(Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34$ V. Con lo zinco la f.e.m. è 0,76 V, ma lo zinco è l'anodo: $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V.

I potenziali standard si raccolgono in una tabella (in appendice, Tabella E.1) in cui tutte le semireazioni sono scritte come **riduzioni**, in ordine di $E°$ decrescente (Figura 5.4). In alto stanno le specie che si riducono più volentieri, cioè gli ossidanti più forti, come il fluoro e lo ione permanganato; in basso le semireazioni la cui forma ridotta cede più facilmente elettroni, cioè i riducenti più forti, come il litio e il sodio.

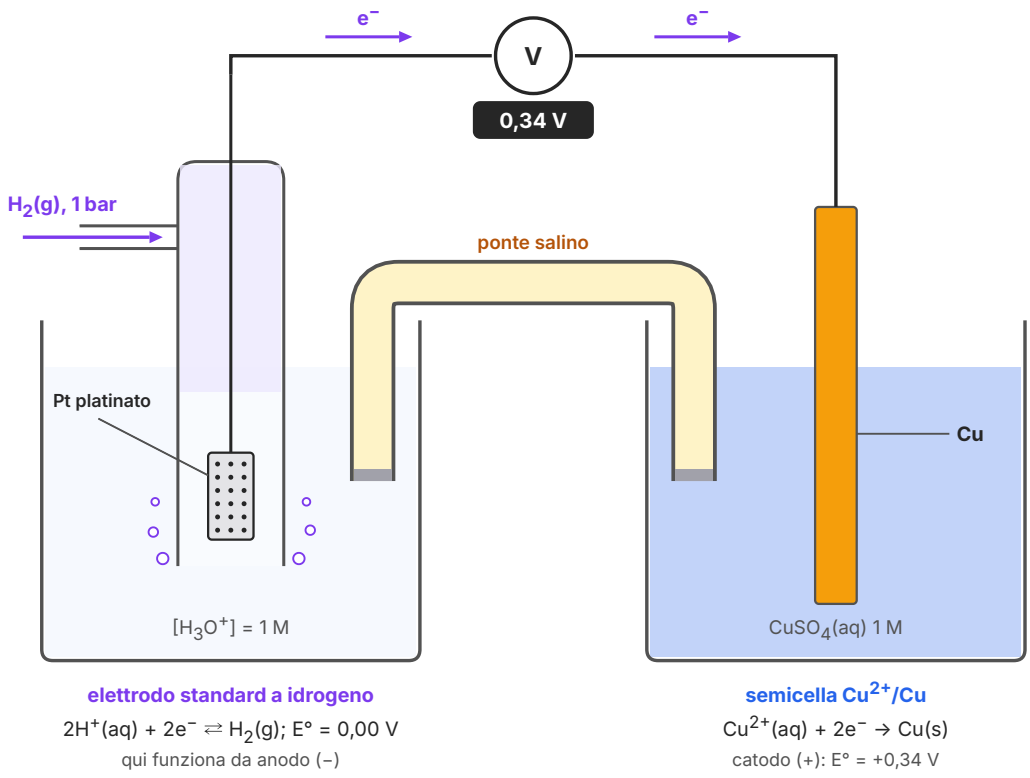


Figura 5.3 Misura del potenziale standard della coppia Cu^{2+}/Cu con l'elettrodo standard a idrogeno (schema non in scala). Il voltmetro segna 0,34 V e gli elettroni vanno dall'elettrodo a idrogeno al rame: il rame è il catodo, quindi la sua tendenza a ridursi è maggiore e il suo potenziale è positivo.

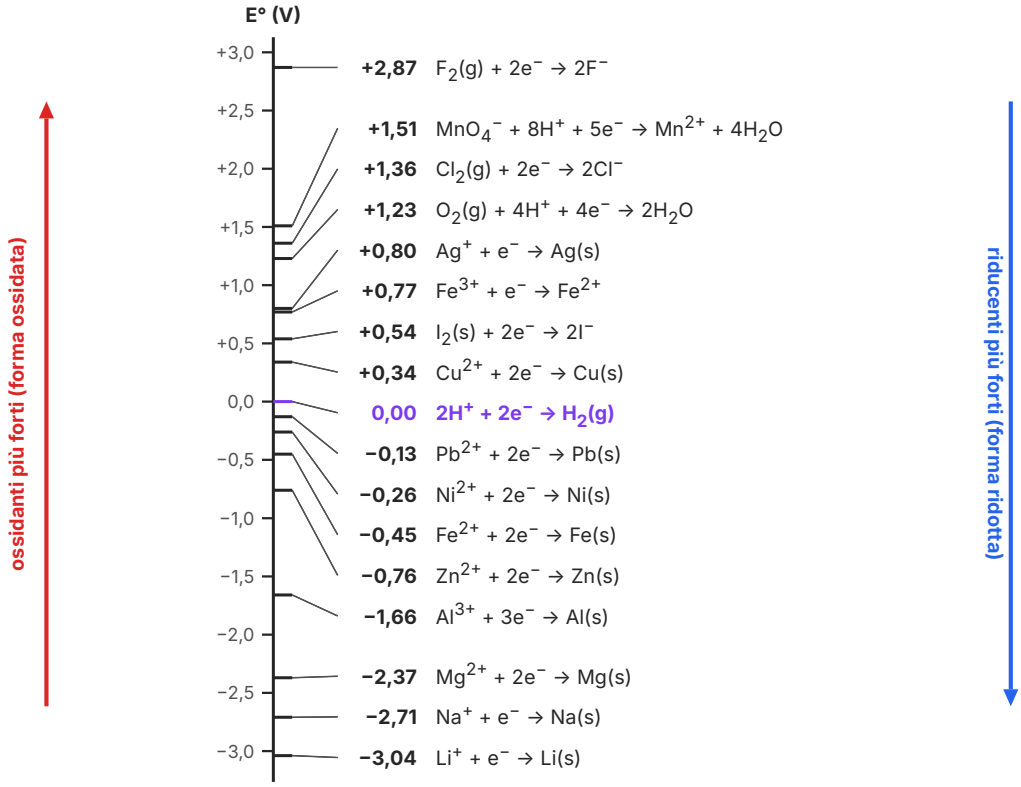


Figura 5.4 Scala dei potenziali standard di riduzione di alcune coppie a 25 °C (valori della Tabella E.1 in appendice). La forma ossidata a sinistra di ogni semireazione è un ossidante tanto più forte quanto più in alto si trova; la forma ridotta a destra è un riducente tanto più forte quanto più in basso si trova.

5.4.2 Il potenziale di una pila

Con la tabella si calcola il **potenziale standard di cella**, cioè la f.e.m. di una pila con tutte le specie in condizioni standard. La semicella con E° maggiore si riduce e fa da catodo; l'altra si ossida e fa da anodo:

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

Per la pila Daniell: $E^\circ_{\text{cella}} = +0{,}34\ \text{V} - (-0{,}76\ \text{V}) = 1{,}10\ \text{V}$, proprio il valore misurato. Si noti che nella formula entrano i potenziali di *riduzione* di entrambe le coppie, così come si leggono nella tabella: il segno meno davanti a E°_{anodo} tiene già conto che all'anodo la semireazione avviene al contrario.

Lo stesso calcolo dice se una reazione redox qualsiasi, scritta in un certo verso, è spontanea in condizioni standard: si individua la specie che si riduce (il «catodo») e quella che si ossida

(l'«anodo»), e si calcola $E°$. Se il risultato è positivo, la reazione avviene spontaneamente; se è negativo, avviene spontaneamente quella inversa. Ecco perché il rame non si scioglie nell'acido cloridrico: per la reazione $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$ si ha $E° = 0{,}00\ V - 0{,}34\ V = -0{,}34\ V$. Lo zinco invece sì: per $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ si ha $E° = 0{,}00\ V - (-0{,}76\ V) = +0{,}76\ V$.

Ritrovi così, in forma numerica, la serie di attività dei metalli che hai usato l'anno scorso (*Scienze naturali 3*, cap. 10): un metallo sposta dalle soluzioni dei loro sali i cationi dei metalli che stanno più in alto nella tabella dei potenziali, e sposta l'idrogeno dagli acidi se il suo $E°$ è negativo. **La serie di attività è la tabella dei potenziali standard letta dal basso verso l'alto.**

5.4.3 Potenziale ed energia libera

Nel cap. 1 hai visto che una reazione è spontanea quando la sua energia libera di Gibbs diminuisce, cioè quando $\Delta G < 0$. Il potenziale di cella esprime la stessa cosa in un'altra unità. Il lavoro elettrico che le cariche compiono passando attraverso una differenza di potenziale è uguale alla carica per la differenza di potenziale. Per ogni mole di reazione passano n moli di elettroni, cioè una carica nF, dove la **costante di Faraday** $F = 96\,485$ C/mol è la carica di una mole di elettroni (il prodotto della costante di Avogadro per la carica elementare). Il lavoro elettrico massimo ottenibile da una reazione è uguale alla diminuzione della sua energia libera:

$$\Delta G° = -nFE°_{\text{cella}}$$

Un $E°$ positivo corrisponde a un $\Delta G°$ negativo: le due condizioni di spontaneità coincidono. Per la cella a combustibile a idrogeno, che incontrerai fra poco, con $n = 2$ per mole di acqua e $E° = 1{,}23$ V, si ottiene $\Delta G° = -2 \times 96\,485\ \text{C/mol} \times 1{,}23\ \text{V} = -237$ kJ per mole di acqua formata: lo stesso valore che si calcola con i dati termodinamici dell'appendice per la formazione dell'acqua liquida, per altra via.

IN SINTESI

- Potenziale standard di cella: $E°_{\text{cella}} = E°_{\text{catodo}} - E°_{\text{anodo}}$ (potenziali di riduzione dalla tabella; catodo = semicella con $E°$ maggiore).
- Spontaneità in condizioni standard: $E°_{\text{cella}} > 0 \Leftrightarrow \Delta G° < 0$.
- Energia libera: $\Delta G° = -nFE°_{\text{cella}}$, con n = moli di elettroni scambiate per mole di reazione, $F = 96\,485$ C/mol, $1\ \text{J} = 1\ \text{C} \cdot 1\ \text{V}$.
- $E°$ è una proprietà intensiva: non si moltiplica per i coefficienti dell'equazione.

ESEMPIO SVOLTO

Il rame negli acidi: E° e ΔG°

Problema. Usando la Tabella E.1, stabilisci se in condizioni standard il rame è ossidato a Cu^{2+} dallo ione nitrato in ambiente acido, e calcola ΔG° per la reazione $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$. Confronta con la pila Daniell.

Soluzione. Si riduce NO_3^- (catodo, $E^\circ = +0{,}96$ V) e si ossida il rame (anodo, $E^\circ = +0{,}34$ V): $E^\circ_{cella} = 0{,}96\ V - 0{,}34\ V = +0{,}62$ V. Il valore è positivo, quindi la reazione è spontanea: l'acido nitrico scioglie il rame perché il suo anione è un ossidante più forte di H^+. Nell'equazione si scambiano 6 elettroni (3 Cu × 2), quindi $\Delta G^\circ = -6 \times 96\,485\ C/mol \times 0{,}62\ V = -3{,}6 \times 10^5\ J = -3{,}6 \times 10^2\ kJ$ per mole di reazione.

Per la pila Daniell, con $n = 2$: $\Delta G^\circ = -2 \times 96\,485\ C/mol \times 1{,}10\ V = -2{,}12 \times 10^5\ J = -212\ kJ/mol$.

Osservazione. Per bilanciare gli elettroni la semireazione del rame è stata moltiplicata per 3 e quella del nitrato per 2, ma i potenziali sono rimasti 0,34 V e 0,96 V: E° non dipende dalla quantità di sostanza, mentre ΔG° sì, attraverso n.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · L'equazione di Nernst

I potenziali standard valgono per concentrazioni 1 M. Se le concentrazioni sono diverse, la f.e.m. cambia secondo l'equazione proposta da Walther Nernst; a 25 °C:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592\ V}{n} \log Q$$

dove Q è il quoziente di reazione (cap. 3) scritto per la reazione della pila. Per una pila Daniell con $[Zn^{2+}] = 1{,}0$ M e $[Cu^{2+}] = 0{,}010$ M si ha $Q = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 100$ e $E = 1{,}10\ V - (0{,}0592\ V/2) \times 2 = 1{,}04$ V. Mentre la pila lavora, Cu^{2+} si consuma e Zn^{2+} si accumula: Q cresce e E diminuisce, fino a zero quando la reazione raggiunge l'equilibrio ($Q = K$): la pila è «scarica». Con due elettrodi di rame immersi in soluzioni di Cu^{2+} a concentrazioni diverse, 1,0 M e 0,010 M, si ottiene una *pila a concentrazione*: $E^\circ = 0$, ma $E = (0{,}0592\ V/2) \times \log 100 = 0{,}059$ V. Anche le cellule nervose sfruttano differenze di concentrazione ai due lati di una membrana, come vedrai nel cap. 13.

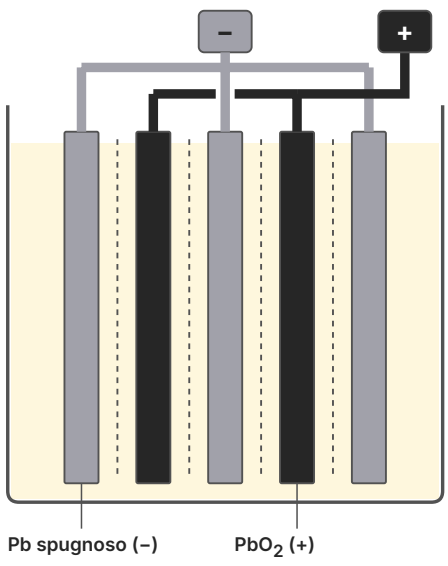
5.5 Pile, accumulatori e corrosione

5.5.1 Le pile di uso quotidiano

Le pile che usiamo ogni giorno funzionano come la pila Daniell, ma senza soluzioni libere che possano versarsi: l'elettrolita è una pasta o un gel. Nella **pila alcalina**, da 1,5 V, l'anodo è zinco in polvere e il catodo è diossido di manganese, MnO_2, mescolato a grafite che conduce gli elet-

troni; l'elettrolita è una pasta di idrossido di potassio, da cui il nome. Lo zinco si ossida a ossido di zinco e il manganese passa da +4 a +3: in forma semplificata, $Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$. Quando i reagenti si sono consumati, la pila è esaurita e non si può ricaricare.

Un **accumulatore**, o batteria ricaricabile, è invece una cella in cui la reazione si può invertire con un generatore esterno, riportando i reagenti allo stato iniziale. Il più antico ancora in uso è l'**accumulatore al piombo** delle automobili (Figura 5.5): in ogni cella, piastre di piombo spugnoso (l'anodo durante la scarica) si alternano a piastre ricoperte di diossido di piombo, PbO_2 (il catodo durante la scarica), immerse in acido solforico diluito. Durante la scarica entrambe le piastre si ricoprono di solfato di piombo e l'acido si consuma; durante la ricarica, che avviene mentre il motore gira, la reazione procede al contrario.



SCARICA (la batteria fa da pila)

anodo (–), ossidazione:

$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

catodo (+), riduzione:

$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

$$\mathbf{Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O}$$

circa 2 V per cella; H_2SO_4 si consuma

RICARICA (la batteria fa da cella elettrolitica)

un generatore esterno inverte le due semireazioni:
$PbSO_4$ torna Pb e PbO_2; H_2SO_4 si riforma



6 celle in serie: circa 12 V (batteria dell'auto)

Figura 5.5 L'accumulatore al piombo: schema di una cella (non in scala) e reazioni di scarica e di ricarica. Nella scarica il piombo si ossida da 0 a +2 e il piombo del PbO_2 si riduce da +4 a +2: entrambi diventano $PbSO_4$. Sei celle in serie formano la batteria da 12 V dell'automobile.

Le **batterie agli ioni di litio** di telefoni, computer e auto elettriche sfruttano il litio, il metallo con il potenziale di riduzione più negativo e il più leggero: per questo offrono molta energia per unità di massa e una tensione di circa 3,6 V per cella. Il litio non è presente come metallo: durante la carica gli ioni Li^+ si inseriscono fra gli strati di grafite dell'anodo (si parla di *intercalazione*), dove vengono «bilanciati» da elettroni; durante la scarica gli ioni escono dalla grafite, attraversano l'elettrolita e si inseriscono nel reticolo di un ossido metallico, il catodo, mentre gli elettroni fanno il giro del circuito esterno. L'elettrolita è un sale di litio sciolto in un solvente or-

ganico infiammabile: una batteria danneggiata o surriscaldata può prendere fuoco, e va trattata con cura.

Infine, nella **cella a combustibile** i reagenti non sono contenuti nella cella ma arrivano dall'esterno in modo continuo. In quella a idrogeno, l'idrogeno si ossida all'anodo ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) e l'ossigeno dell'aria si riduce al catodo ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$); gli ioni H^+ attraversano una membrana che separa i due gas. La reazione complessiva, $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, è quella di una combustione, ma l'energia esce come elettricità anziché come calore; $E°$ vale 1,23 V e l'unico prodotto è acqua. Il bilancio ambientale dipende però da come si ottiene l'idrogeno: oggi è prodotto soprattutto da combustibili fossili, mentre l'elettrolisi dell'acqua con energia rinnovabile non emette CO_2.

COLLEGAMENTI

Ambiente e Agenda 2030 · Pile esauste e materie prime critiche. Le pile e gli accumulatori esausti non vanno mai gettati nei rifiuti indifferenziati: contengono metalli e sostanze, come il piombo e l'acido solforico, l'elettrolita infiammabile delle batterie al litio o i composti di manganese e di zinco, che inquinano il suolo e le acque. Si raccolgono negli appositi contenitori presenti nei negozi e nelle isole ecologiche, e da essi si recuperano i metalli. Il riciclo ha anche un valore strategico: il litio e il cobalto delle batterie ricaricabili sono estratti in pochi Paesi, e l'Unione europea li include fra le *materie prime critiche*, quelle importanti per l'economia e a rischio di approvvigionamento. Raccogliere e riciclare le batterie contribuisce agli obiettivi 7 (energia pulita) e 12 (consumo e produzione responsabili) dell'Agenda 2030.

5.5.2 La corrosione

Ogni anno una parte del ferro prodotto nel mondo torna, sotto forma di ruggine, allo stato di ossido da cui era stato estratto. La **corrosione** è il deterioramento di un metallo per ossidazione da parte dell'ambiente, e quella del ferro è un fenomeno elettrochimico: una minuscola pila in cui il metallo stesso fa da anodo e da circuito esterno.

Lo si vede bene con l'esperienza della goccia, descritta dal chimico britannico U. R. Evans: una goccia di acqua salata su una lamiera di ferro pulita (Figura 5.6). Al centro della goccia, dove l'ossigeno arriva con più difficoltà perché lo strato d'acqua è spesso, il ferro si ossida e passa in soluzione: è la zona anodica, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$. Gli elettroni attraversano il metallo fino al bordo della goccia, dove l'ossigeno disciolto è abbondante e si riduce: è la zona catodica, $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Fra le due zone gli ioni Fe^{2+} e OH^- si incontrano e formano idrossido di ferro(II), che l'ossigeno ossida ulteriormente a ossido di ferro(III) idrato, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$: la ruggine. Aggiungendo alla goccia un indicatore che diventa blu con Fe^{2+} e rosa con OH^- (il «ferroxyl»), le due zone diventano visibili a occhio nudo.

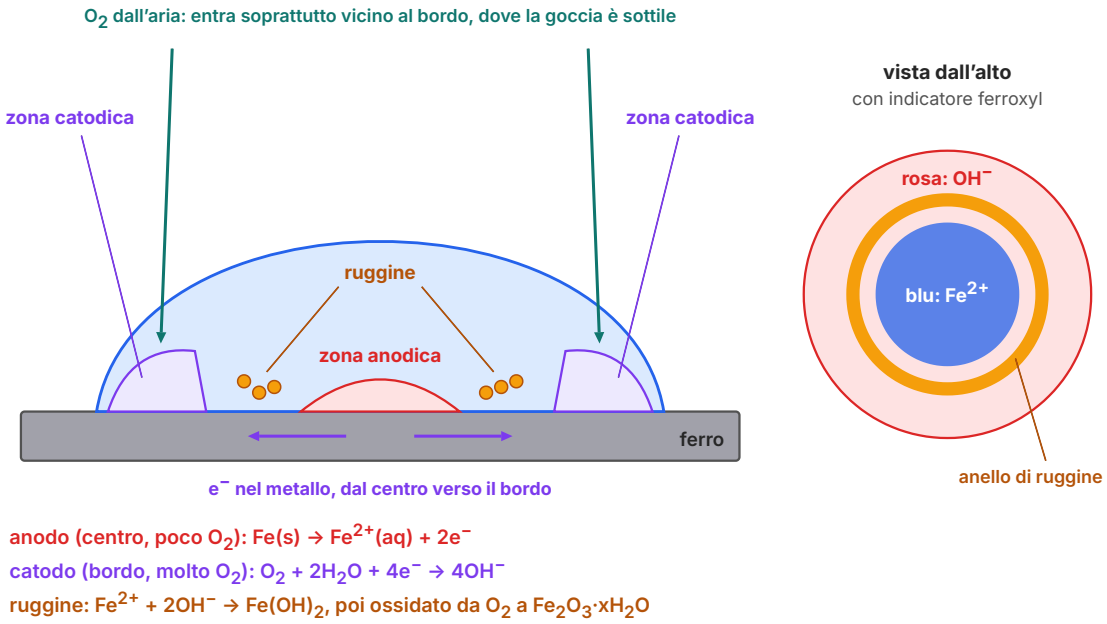


Figura 5.6 La corrosione del ferro sotto una goccia d'acqua salata (esperienza di Evans; schema non in scala). A sinistra, sezione: il centro della goccia è la zona anodica, il bordo, raggiunto più facilmente dall'ossigeno, la zona catodica; gli elettroni passano nel metallo. A destra, la goccia vista dall'alto dopo l'aggiunta dell'indicatore ferroxyl.

Il modello spiega le osservazioni quotidiane. Senza acqua o senza ossigeno il ferro non arrugginisce: in un deserto o sott'acqua in assenza di aria la corrosione è lentissima. Il sale accelera la corrosione perché rende l'acqua un buon conduttore di ioni, come il ponte salino di una pila: le auto che circolano su strade trattate con il sale d'inverno e le strutture vicino al mare arrugginiscono di più. E la ruggine, porosa e friabile, non protegge il metallo sottostante, che continua a corrodersi.

5.5.3 Proteggere i metalli

Le strategie di protezione derivano tutte dal modello elettrochimico:

- la **verniciatura** e i rivestimenti di plastica o di grasso impediscono all'acqua e all'ossigeno di raggiungere il metallo, ma se lo strato si graffia il ferro scoperto si corrode;
- la **zincatura** (o galvanizzazione) ricopre il ferro con uno strato di zinco. Lo zinco ha un potenziale più negativo del ferro (−0,76 V contro −0,45 V), quindi, anche se lo strato si graffia, è lo zinco a fare da anodo e a ossidarsi, mentre il ferro fa da catodo e resta protetto;
- con l'**anodo sacrificale** si collega elettricamente alla struttura da proteggere un blocco di un metallo più facilmente ossidabile, di solito magnesio o zinco, che si corrode al suo posto e

va sostituito periodicamente. Si usano anodi sacrificali sugli scafi delle navi, sulle tubazioni interrate, nei serbatoi degli scaldabagni;

- la **passivazione** sfrutta un sottile strato di ossido compatto e aderente che si forma spontaneamente sulla superficie di alcuni metalli e li isola dall'ambiente. È il caso dell'alluminio, che pur avendo un potenziale molto negativo (−1,66 V) resiste bene all'aria grazie a uno strato di Al_2O_3, e dell'acciaio inossidabile, una lega di ferro che contiene almeno il 10,5 % circa di cromo e si ricopre di un film protettivo di ossido di cromo.

5.6 L'elettrolisi

5.6.1 La cella elettrolitica

In una pila una reazione spontanea produce corrente. Nell'**elettrolisi** avviene il contrario: un generatore di corrente continua, applicando una tensione sufficiente, costringe a procedere una reazione redox non spontanea. Il recipiente con l'elettrolita fuso o in soluzione e i due elettrodi collegati al generatore è la **cella elettrolitica**.

Le definizioni di anodo e catodo non cambiano: all'anodo avviene l'ossidazione, al catodo la riduzione. Cambiano invece i segni. Il generatore pompa elettroni nell'elettrodo collegato al suo polo negativo, che diventa il catodo (−): lì le specie in soluzione acquistano elettroni e si riducono. L'altro elettrodo, collegato al polo positivo, è l'anodo (+): lì il generatore sottrae elettroni alle specie che si ossidano. I cationi della soluzione migrano verso il catodo e gli anioni verso l'anodo: i nomi *catione* e *anione* vengono proprio da qui, e furono introdotti da Michael Faraday, con l'aiuto del filosofo della scienza William Whewell, insieme a *elettrodo*, *anodo*, *catodo*, *elettrolita* e *ione*.

Il caso più semplice è l'elettrolisi del cloruro di sodio fuso, sopra 801 °C, in cui gli unici ioni presenti sono Na^+ e Cl^-. Al catodo si forma sodio metallico ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$), all'anodo cloro gassoso ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$): complessivamente $2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$. È la reazione inversa della combustione del sodio nel cloro, che è violentemente spontanea; per farla avvenire il generatore deve fornire almeno l'energia libera che quella reazione libera. Allo stesso modo si producono industrialmente i metalli più reattivi, come il sodio e il litio, che nessun riducente chimico economico riesce a ottenere dai loro composti.

5.6.2 L'elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni

L'acqua pura conduce pochissimo; per elettrolizzarla si aggiunge un elettrolita i cui ioni non partecipano alle reazioni agli elettrodi, per esempio solfato di sodio. Al catodo l'acqua si riduce a idrogeno, all'anodo si ossida a ossigeno (Figura 5.7):

$$\text{catodo (−): } 4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \qquad \text{anodo (+): } 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Sommando, e tenendo conto che H^+ e OH^- si ricombinano in acqua, si ottiene $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. Per ogni 4 elettroni si formano 2 molecole di idrogeno e 1 di ossigeno: a parità di temperatura e pressione, il volume dell'idrogeno raccolto è il doppio di quello dell'ossigeno, come previsto dal principio di Avogadro. In teoria basterebbe una tensione di 1,23 V, il potenziale della cella a combustibile che compie la reazione opposta; in pratica ne serve di più, perché lo sviluppo dei gas sugli elettrodi richiede una tensione aggiuntiva (la *sovratensione*).

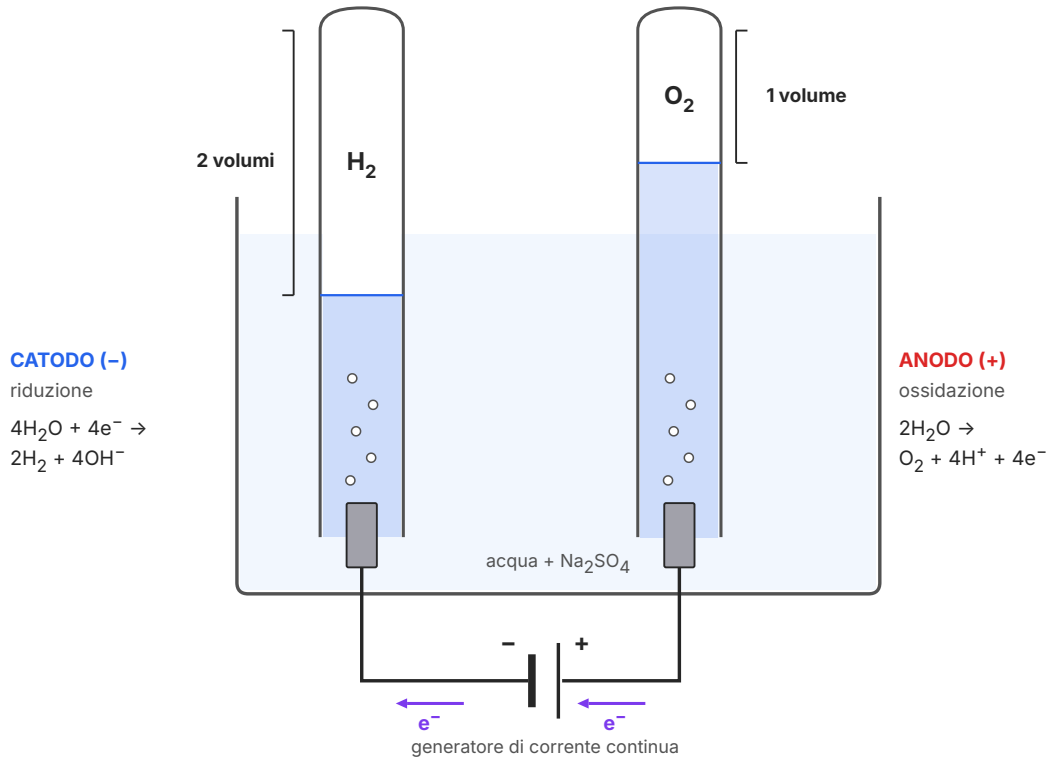


Figura 5.7 L'elettrolisi dell'acqua (schema non in scala). Gli elettroni escono dal polo negativo del generatore ed entrano nel catodo, dove l'acqua si riduce a H_2; all'anodo l'acqua si ossida a O_2 e gli elettroni tornano al polo positivo. Il volume di idrogeno raccolto è il doppio di quello dell'ossigeno.

Nelle soluzioni acquose di un sale, ai due elettrodi «competono» gli ioni del sale e l'acqua, e prevale di solito la semireazione più facile. Elettrolizzando una soluzione concentrata di cloruro di sodio, al catodo non si deposita sodio ($E° = -2{,}71$ V), perché si riduce molto più facilmente l'acqua ($E° = -0{,}83$ V), con sviluppo di idrogeno e formazione di ioni OH^-. All'anodo si forma cloro: secondo i potenziali standard dovrebbe ossidarsi l'acqua (1,23 V contro 1,36 V), ma la sovratensione per lo sviluppo di ossigeno è grande, e nelle condizioni industriali si ottiene soprattutto cloro. La reazione complessiva, $2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$, è la base del *processo*

cloro-soda, che produce insieme tre sostanze fondamentali per l'industria chimica: cloro, idrossido di sodio e idrogeno.

5.6.3 Le leggi di Faraday

Fra il 1833 e il 1834 Michael Faraday scoprì che la quantità di sostanza trasformata agli elettrodi è proporzionale alla carica elettrica che attraversa la cella: sono le leggi di Faraday, che hai incontrato l'anno scorso come primo indizio dell'esistenza dell'elettrone (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 3). Oggi le leggi di Faraday si leggono attraverso le semireazioni: ogni mole di elettroni porta una carica di 96 485 C, e i coefficienti della semireazione dicono quante moli di elettroni servono per una mole di prodotto. La carica si ricava dall'intensità di corrente, che in fisica si definisce come la carica che attraversa il circuito nell'unità di tempo, $I = Q/t$ (1 A = 1 C/s):

$$Q = I \cdot t \qquad n(\mathrm{e^-}) = \frac{Q}{F} \qquad n(\text{prodotto}) = \frac{n(\mathrm{e^-})}{z}$$

dove z è il numero di elettroni nella semireazione per una unità di prodotto (2 per $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, 3 per $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$). Ne segue che la stessa carica deposita quantità di sostanza diverse di metalli diversi: 1 mol di elettroni deposita 1 mol di argento, 1/2 mol di rame, 1/3 mol di alluminio.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto rame si deposita?

Problema. Per ramare un oggetto lo si usa come catodo in una soluzione di solfato di rame(II) e si fa passare una corrente di 2,00 A per 30,0 minuti. Quale massa di rame si deposita?

Soluzione.

- tempo in secondi: $t = 30{,}0 \times 60$ s = 1800 s; carica: $Q = 2{,}00$ A × 1800 s = 3600 C;
- moli di elettroni: $n(e^-) = 3600$ C / 96 485 C/mol = 0,03731 mol;
- dalla semireazione $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$: $n(Cu) = 0{,}03731$ mol / 2 = 0,01866 mol;
- massa: 0,01866 mol × 63,55 g/mol = 1,19 g.

Risultato. Si depositano 1,19 g di rame (tre cifre significative, come la corrente e il tempo).

5.6.4 Le applicazioni dell'elettrolisi

Nella **galvanostegia** si ricopre un oggetto di un sottile strato di un altro metallo: l'oggetto è il catodo, la soluzione contiene ioni del metallo da depositare, e l'anodo è spesso una barra dello stesso metallo, che si scioglie e rimpiazza gli ioni consumati. Così si nichelano, si cromano, si argentano o si dorano rubinetti, posate, gioielli e contatti elettrici. Nella **raffinazione elettrolitica del rame** un blocco di rame impuro fa da anodo e una sottile lamina di rame puro da catodo, in una soluzione di solfato di rame: il rame passa dall'anodo al catodo, mentre i metalli

meno ossidabili, come l'argento e l'oro, si raccolgono sotto l'anodo e si recuperano. Si ottiene il rame purissimo che serve per i conduttori elettrici.

La più grande applicazione è la produzione dell'alluminio, il metallo più abbondante della crosta terrestre, che in natura si trova solo nei composti. Nel 1886 l'americano Charles Martin Hall e il francese Paul Héroult misero a punto, indipendentemente, il processo che si usa ancora oggi: l'ossido di alluminio, Al_2O_3, si scioglie nella criolite fusa (Na_3AlF_6) a circa 950 °C, e la miscela si elettrolizza; al catodo si raccoglie l'alluminio fuso ($Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$), all'anodo, di grafite, si forma ossigeno che brucia lentamente l'anodo stesso producendo CO_2. Il processo richiede moltissima energia elettrica, perché servono tre moli di elettroni per ogni mole di alluminio: per questo riciclare l'alluminio, che basta rifondere, fa risparmiare gran parte dell'energia.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Costruire una pila Daniell e ramare una chiave

Obiettivo. Misurare la f.e.m. di una pila Daniell e confrontarla con il valore previsto; depositare rame su un oggetto per elettrolisi.

Materiali. Due becher da 100 mL; soluzioni 0,1 M di $ZnSO_4$ e di $CuSO_4$; una lamina di zinco e una di rame, pulite con carta abrasiva; una striscia di carta da filtro imbevuta di soluzione di KNO_3; un voltmetro (multimetro) con cavetti a coccodrillo. Per la seconda parte: una chiave di ottone sgrassata, una pila da 4,5 V, una lamina di rame, la soluzione di $CuSO_4$.

Procedimento. Versa 50 mL di ciascuna soluzione nel proprio becher e immergi la lamina corrispondente. Collega i due becher con la striscia di carta, con le estremità immerse nelle soluzioni. Collega il terminale COM del voltmetro allo zinco e l'altro al rame e leggi la tensione; poi togli la striscia e leggi di nuovo. Nella seconda parte collega la chiave al polo negativo della pila e la lamina di rame al polo positivo, immergile nella soluzione di $CuSO_4$ senza farle toccare e osserva la chiave per alcuni minuti.

Sicurezza. Occhiali e guanti. Il solfato di rame(II) è nocivo se ingerito, irritante per gli occhi e tossico per gli organismi acquatici: le soluzioni usate si raccolgono nel contenitore dei rifiuti indicato dal docente, **mai nel lavandino**. Lavati le mani alla fine.

Risultati attesi. Con concentrazioni uguali delle due soluzioni la tensione è vicina a 1,1 V, con il rame al polo positivo; togliendo il ponte salino scende a zero. Sulla chiave si forma un deposito rossastro di rame, mentre la lamina di rame collegata al polo positivo si consuma lentamente.

Domande. Perché la tensione si annulla senza il ponte salino? Quale elettrodo è l'anodo nella pila, e quale nella cella di ramatura? Che cosa cambierebbe nel deposito se raddoppiassi il tempo, a parità di corrente?

SINTESI

- Un'ossidoriduzione si può scomporre in due semireazioni, di ossidazione e di riduzione, che contengono gli elettroni in modo esplicito; gli elettroni ceduti sono uguali a quelli acquistati.
- Il metodo ionico-elettronico bilancia le semireazioni (atomi diversi da O e H, poi O con H_2O, H con H^+, cariche con elettroni), pareggia gli elettroni e somma; in ambiente basico si neutralizzano gli H^+ con OH^-. Una equazione ionica è bilanciata solo se lo è anche la carica.
- Il metodo della variazione del n.o. bilancia le equazioni molecolari uguagliando l'aumento e la diminuzione totale dei n.o.; nelle dismutazioni lo stesso elemento si ossida e si riduce.
- I coefficienti delle redox bilanciate servono per i calcoli stechiometrici, come nella titolazione permanganometrica, in cui il permanganato fa da indicatore di se stesso.
- In una pila una redox spontanea produce corrente perché le semireazioni avvengono in semicelle separate: all'anodo (−) l'ossidazione, al catodo (+) la riduzione; gli elettroni percorrono il filo esterno, gli ioni il ponte salino.
- Il potenziale standard di riduzione $E°$ di una coppia si misura rispetto all'elettrodo standard a idrogeno ($E° = 0{,}00$ V); più è alto, più la forma ossidata è un ossidante forte.
- $E°_{cella} = E°_{catodo} - E°_{anodo}$; una redox è spontanea in condizioni standard se $E°_{cella} > 0$, e $\Delta G° = -nFE°_{cella}$. La serie di attività dei metalli è la tabella dei potenziali.
- Pile alcaline, accumulatori al piombo e batterie agli ioni di litio sono celle galvaniche; gli accumulatori si ricaricano invertendo la reazione; la cella a combustibile riceve i reagenti dall'esterno. Pile e accumulatori esausti si raccolgono separatamente.
- La corrosione del ferro è una pila: il ferro si ossida dove arriva poco ossigeno e l'ossigeno si riduce dove ne arriva molto; si combatte con vernici, zincatura, anodi sacrificali e passivazione.
- Nell'elettrolisi un generatore impone una redox non spontanea; nella cella elettrolitica l'anodo è positivo e il catodo negativo. L'acqua si scompone in H_2 e O_2 in rapporto di volume 2 : 1; dal cloruro di sodio fuso si ottengono sodio e cloro, dalla sua soluzione idrogeno, cloro e idrossido di sodio.
- Leggi di Faraday: $Q = I \cdot t$, $n(e^-) = Q/F$; la quantità di prodotto si ricava dalla semireazione. Applicazioni: galvanostegia, raffinazione del rame, produzione dell'alluminio.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Nel metodo ionico-elettronico in ambiente acido, gli atomi di ossigeno si bilanciano aggiungendo:
   - **A.** ioni H^+
   - **B.** ioni OH^-
   - **C.** molecole di H_2O
   - **D.** molecole di O_2

2. ● In una pila Daniell che sta erogando corrente:
   - **A.** lo zinco è il catodo
   - **B.** gli elettroni passano nel ponte salino dal rame allo zinco
   - **C.** la lamina di rame si assottiglia
   - **D.** gli elettroni percorrono il filo esterno dallo zinco al rame

3. ● Il potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno vale 0,00 V:
   - **A.** per convenzione, perché è il riferimento
   - **B.** perché l'idrogeno non scambia elettroni
   - **C.** perché il platino non reagisce
   - **D.** perché lo ione H^+ ha carica +1

4. ●● Quale di queste specie è l'ossidante più forte (Tabella E.1)?
   - **A.** Zn^{2+}
   - **B.** Ag^+
   - **C.** Cu^{2+}
   - **D.** Fe^{2+}

5. ●● In una cella elettrolitica:
   - **A.** l'anodo è negativo e vi avviene la riduzione
   - **B.** il catodo è negativo e vi avviene la riduzione
   - **C.** l'anodo è positivo e vi avviene la riduzione
   - **D.** il catodo è positivo e vi avviene l'ossidazione

6. ●● Una dismutazione è un'ossidoriduzione in cui:
   - **A.** un ossidante e un riducente diversi si scambiano elettroni
   - **B.** un elemento si ossida senza che nulla si riduca
   - **C.** uno stesso elemento, nella stessa specie, in parte si ossida e in parte si riduce
   - **D.** si scambiano protoni anziché elettroni

7. ●● Sotto una goccia d'acqua salata su una lamiera di ferro, il ferro si ossida soprattutto:
   A. al centro della goccia, dove arriva meno ossigeno
   B. al bordo della goccia, dove arriva più ossigeno
   C. in modo uniforme sotto tutta la goccia
   D. fuori dalla goccia, a contatto con l'aria

8. ●●● Quale metallo può fare da anodo sacrificale per proteggere una tubazione d'acciaio interrata?
   A. rame
   B. stagno
   C. nichel
   D. magnesio

Vero o falso

9. ● In una pila l'anodo è il polo negativo.

10. ● In una pila gli elettroni passano da una semicella all'altra attraverso il ponte salino.

11. ●● Se una semireazione si moltiplica per 2, il suo potenziale standard raddoppia.

12. ● Nell'elettrolisi dell'acqua, a parità di temperatura e pressione, il volume di idrogeno prodotto è il doppio di quello di ossigeno.

13. ●●● Nell'elettrolisi di una soluzione acquosa concentrata di NaCl, al catodo si deposita sodio metallico.

Applicare

14. ● Bilancia in ambiente acido, con il metodo ionico-elettronico: $Ag(s) + NO_3^-(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + NO(g)$.

15. ●● Bilancia in ambiente acido: $MnO_4^- + Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2$. Individua l'ossidante e il riducente.

16. ●●● Bilancia in ambiente acido: $MnO_4^- + SO_2 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$. (Attenzione: dopo la semplificazione l'acqua compare fra i reagenti e gli ioni H^+ fra i prodotti.)

17. ●●● In una soluzione basica calda il cloro dismuta in ione cloruro e ione clorato: $Cl_2 \rightarrow Cl^- + ClO_3^-$. Bilancia l'equazione in ambiente basico.

18. ●● Bilancia con il metodo della variazione del numero di ossidazione: $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$.

19. ●● Per titolare 20,00 mL di una soluzione di perossido di idrogeno, acidificata con acido solforico, servono 17,60 mL di $KMnO_4$ 0,0200 M. Sapendo che $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$, calcola la concentrazione molare di H_2O_2.

20. ● Per la pila $Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$ scrivi le due semireazioni e la reazione complessiva, indica l'anodo e calcola $E°_{cella}$.

21. ●● Usando la Tabella E.1, stabilisci quali di queste reazioni sono spontanee in condizioni standard, calcolando E°: a) $2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$; b) $I_2 + 2Cl^- \rightarrow 2I^- + Cl_2$; c) $Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$; d) $Zn + Mg^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Mg$.

22. ●● Calcola $E°_{cella}$ e $\Delta G°$ per la pila $Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$, la cui reazione è $Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$.

23. ●● Un orologio viene argentato in una soluzione contenente ioni Ag^+ con una corrente di 0,500 A per 1,50 h. Quale massa di argento si deposita?

24. ●●● Una cella per la produzione dell'alluminio lavora con una corrente di $1{,}50 \times 10^5$ A. Quale massa di alluminio produce in 24,0 h, se tutta la corrente serve a ridurre Al^{3+}?

Leggere dati e figure

25. ● Osserva la Figura 5.4. a) Quali metalli fra quelli rappresentati, in condizioni standard, reagiscono con una soluzione acida 1 M liberando idrogeno? b) Quali ioni metallici rappresentati possono essere ridotti a metallo dal ferro?

26. ●●● Osserva la Figura 5.7. In un'esperienza si raccolgono nel tubo collegato al polo negativo 36,0 mL di gas a 25 °C e 1 bar. a) Di quale gas si tratta, e quale volume dell'altro gas si raccoglie nello stesso tempo? b) Quante moli di elettroni sono passate nel circuito e quale carica? (Usa il volume molare dell'appendice.)

27. ●● Una classe misura con un voltmetro, a 25 °C e con soluzioni 1 M, la f.e.m. di due pile: $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$, 1,08 V; $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag$, 0,45 V. a) Senza usare la tabella, prevedi la f.e.m. della pila $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ag^+ \mid Ag$. b) Confronta il risultato con il valore calcolato dalla Tabella E.1. c) Suggerisci due motivi per cui le misure differiscono leggermente dai valori della tabella.

Indagare e argomentare

28. ●● Una lattina di latta (ferro ricoperto di stagno) e un secchio di lamiera zincata (ferro ricoperto di zinco) si graffiano fino al ferro. Usando i potenziali standard, spiega perché la latta graffiata arrugginisce rapidamente intorno al graffio, mentre il secchio zincato no.

29. ●●● Progetta un esperimento controllato per dimostrare che per la corrosione del ferro servono sia l'acqua sia l'ossigeno e che il sale la accelera. Indica le condizioni delle provette, la variabile che cambi in ciascuna, le variabili che tieni costanti, il controllo, la durata, le norme di sicurezza e i risultati attesi.

30. ●●● Un Comune valuta di sostituire alcuni autobus diesel con autobus elettrici a celle a combustibile a idrogeno. Argomenta vantaggi e limiti della scelta dal punto di vista chimico e ambientale: quali reazioni avvengono nella cella e che cosa si emette dallo scarico, e perché il bilancio dipende da come si produce l'idrogeno.

Approfondimento

31. ●●● Calcola con l'equazione di Nernst la f.e.m. a 25 °C di una pila Daniell con $[Zn^{2+}] = 1{,}0$ M e $[Cu^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M. La pila dà più o meno tensione di una pila standard? Perché?

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles: The Quest for Insight*: i capitoli sull'elettrochimica, con le celle galvaniche, i potenziali standard, il legame con l'energia libera, l'equazione di Nernst e l'elettrolisi.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo sull'elettrochimica, ricco di esempi svolti di bilanciamento con le semireazioni, di batterie, di corrosione e di calcoli con le leggi di Faraday.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: la tabella completa dei potenziali standard di riduzione, da cui sono tratti i valori dell'appendice.

Glossario del capitolo

Accumulatore
Cella galvanica ricaricabile: un generatore esterno ne inverte la reazione e riporta i reagenti allo stato iniziale (per esempio l'accumulatore al piombo).

Anodo
Elettrodo dove avviene l'ossidazione; è il polo negativo in una pila e il polo positivo in una cella elettrolitica.

Anodo sacrificale
Blocco di un metallo più facilmente ossidabile (Mg, Zn) collegato a una struttura di ferro, che si corrode al suo posto e la protegge.

Catodo
Elettrodo dove avviene la riduzione; è il polo positivo in una pila e il polo negativo in una cella elettrolitica.

Cella a combustibile
Cella galvanica alimentata in modo continuo dall'esterno con un combustibile (per esempio H_2) e con ossigeno.

Cella galvanica (pila)
Dispositivo in cui una reazione redox spontanea, con le semireazioni separate in due semicelle, produce corrente elettrica.

Corrosione
Deterioramento di un metallo per ossidazione da parte dell'ambiente; quella del ferro è un processo elettrochimico che richiede acqua e ossigeno.

Costante di Faraday
Carica di una mole di elettroni: $F = 96\,485$ C/mol.

Dismutazione
Ossidoriduzione in cui uno stesso elemento, nella stessa specie, in parte si ossida e in parte si riduce.

Elettrodo standard a idrogeno
Semicella di riferimento (platino, H_2 a 1 bar, $[H_3O^+]$ = 1 M, 25 °C) a cui si attribuisce per convenzione $E° = 0{,}00$ V.

Elettrolisi
Processo in cui la corrente di un generatore esterno fa avvenire una reazione redox non spontanea.

Forza elettromotrice
Differenza di potenziale fra gli elettrodi di una pila che non eroga corrente (potenziale di cella), misurata in volt.

Galvanostegia
Deposizione per elettrolisi di un sottile strato di metallo su un oggetto che fa da catodo.

Metodo ionico-elettronico
Metodo di bilanciamento delle redox che bilancia separatamente le semireazioni (atomi, O con H_2O, H con H^+ o OH^-, carica con elettroni) e poi le somma.

Passivazione
Formazione sulla superficie di un metallo di uno strato di ossido compatto e aderente che lo protegge dalla corrosione (alluminio, acciaio inossidabile).

Ponte salino
Tubo con la soluzione di un sale inerte che collega due semicelle: lo attraversano ioni, che mantengono neutre le soluzioni e chiudono il circuito.

Potenziale standard di riduzione
Potenziale $E°$ di una semicella in condizioni standard, misurato rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, con la semireazione scritta come riduzione.

Semireazione
Equazione che descrive la sola ossidazione o la sola riduzione di una redox, con gli elettroni scritti esplicitamente.

Soluzioni

1. C. L'ossigeno si bilancia con H_2O; gli H^+ servono poi per l'idrogeno.

2. D. Lo zinco è l'anodo e si consuma; il rame si deposita sul catodo, che si ispessisce; nel ponte salino si muovono ioni, non elettroni.

3. A. Si può misurare solo una differenza di potenziale, e per convenzione si pone $E° = 0{,}00$ V per la coppia H^+/H_2.

4. B. Ag^+ ha il potenziale di riduzione più alto (+0,80 V) fra Ag^+, Cu^{2+} (+0,34 V), Fe^{2+} (−0,45 V) e Zn^{2+} (−0,76 V).

5. B. Il catodo, collegato al polo negativo del generatore, riceve gli elettroni: vi avviene la riduzione.

6. C. Esempio: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$, con l'ossigeno da −1 a −2 e a 0.

7. A. Il centro, dove lo strato d'acqua è più spesso e arriva meno ossigeno, è la zona anodica; al bordo l'ossigeno si riduce.

8. D. Il magnesio ($E° = -2{,}37$ V) ha un potenziale più negativo del ferro (−0,45 V) e si ossida al suo posto; rame, stagno e nichel hanno potenziali meno negativi e accelererebbero la corrosione del ferro.

9. V. Dall'anodo partono gli elettroni prodotti dall'ossidazione.

10. F. Nel ponte salino si muovono ioni; gli elettroni percorrono solo il filo esterno.

11. F. $E°$ è una proprietà intensiva e non dipende dai coefficienti; raddoppia invece $\Delta G°$, attraverso n.

12. V. Per 4 elettroni si formano 2 H_2 e 1 O_2; volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole.

13. F. Al catodo si riduce l'acqua ($E° = -0{,}83$ V, molto più alto di −2,71 V per Na^+): si sviluppa idrogeno e si formano ioni OH^-.

14. Ossidazione: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ (× 3); riduzione: $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$. Totale: $3Ag + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Ag^+ + NO + 2H_2O$ (carica +3 = +3).

15. Riduzione: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (× 2); ossidazione: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (× 5). Totale: $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$ (carica +4 = +4). Ossidante MnO_4^-, riducente Cl^-.

16. Riduzione: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (× 2); ossidazione: $SO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ (× 5). Sommando: $2MnO_4^- + 16H^+ + 5SO_2 + 10H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 20H^+$; semplificando: $2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$ (carica −2 = −2).

17. Riduzione: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ (× 5); ossidazione (in acido): $Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^-$. Somma: $6Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 10Cl^- + 2ClO_3^- + 12H^+$; si aggiungono 12 OH^- per parte e si semplifica: $6Cl_2 + 12OH^- \rightarrow 10Cl^- + 2ClO_3^- + 6H_2O$, cioè, dividendo per 2, $3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$ (carica −6 = −6).

18. Ag: da 0 a +1 (aumento 1); N: da +5 a +2 (diminuzione 3). Servono 3 Ag per ogni N ridotto: $3Ag + \ldots \rightarrow 3AgNO_3 + NO$; l'azoto totale è 3 + 1 = 4 HNO_3; i 4 H danno 2 H_2O. $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$ (O: 12 = 9 + 1 + 2).

19. $n(MnO_4^-) = 0{,}0200 \times 0{,}01760 = 3{,}520 \times 10^{-4}$ mol; $n(H_2O_2) = 3{,}520 \times 10^{-4} \times 5/2 = 8{,}800 \times 10^{-4}$ mol; $[H_2O_2] = 8{,}800 \times 10^{-4}$ mol / 0,02000 L = 0,0440 M.

20. Anodo (−): $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$; catodo (+): $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ (× 2). Totale: $Ni + 2Ag^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2Ag$. $E°_{cella} = 0{,}80 \text{ V} - (-0{,}26 \text{ V}) = 1{,}06$ V.

21. a) $E° = 0{,}77 - 0{,}54 = +0{,}23$ V: spontanea. b) $E° = 0{,}54 - 1{,}36 = -0{,}82$ V: non spontanea (avviene l'inversa: il cloro ossida lo ioduro). c) $E° = 0{,}80 - 0{,}34 = +0{,}46$ V: spontanea. d) $E° = -2{,}37 - (-0{,}76) = -1{,}61$ V: non spontanea.

22. $E°_{cella} = 0{,}80 \text{ V} - (-0{,}76 \text{ V}) = 1{,}56$ V; $n = 2$; $\Delta G° = -2 \times 96\,485 \text{ C/mol} \times 1{,}56 \text{ V} = -3{,}01 \times 10^5$ J = −301 kJ per mole di reazione.

23. $Q = 0{,}500 \text{ A} \times (1{,}50 \times 3600 \text{ s}) = 2700 \text{ C} = 2{,}70 \times 10^3$ C; $n(e^-) = 2700/96\,485 = 0{,}02798$ mol = n(Ag) ($Ag^+ + e^-$

→ Ag); massa = 0,02798 × 107,9 = 3,02 g.

24. $Q = 1{,}50 \times 10^5$ A × (24,0 × 3600 s) = $1{,}296 \times 10^{10}$ C; $n(e^-) = 1{,}343 \times 10^5$ mol; $n(Al) = 1{,}343 \times 10^5/3 = 4{,}477 \times 10^4$ mol; massa = $4{,}477 \times 10^4 \times 26{,}98$ g = $1{,}21 \times 10^6$ g = $1{,}21 \times 10^3$ kg (circa 1,2 t).

25. a) Tutti i metalli con E° negativo: Pb, Ni, Fe, Zn, Al, Mg, Na, Li (in pratica alcuni, come il piombo, reagiscono molto lentamente). b) Gli ioni delle coppie con E° maggiore di −0,45 V che si riducono a metallo: Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+ (il ferro riduce anche Fe^{3+} a Fe^{2+} e H^+ a H_2).

26. a) Il polo negativo è collegato al catodo, dove si forma H_2; nell'altro tubo si raccolgono 18,0 mL di O_2 (rapporto 2 : 1). b) $n(H_2)$ = 0,0360 L / 24,79 L/mol = $1{,}452 \times 10^{-3}$ mol; $n(e^-) = 2 \times 1{,}452 \times 10^{-3} = 2{,}904 \times 10^{-3}$ mol; $Q = 2{,}904 \times 10^{-3} \times 96\,485$ C/mol = 280 C ($2{,}80 \times 10^2$ C).

27. a) Le differenze di potenziale si sommano: 1,08 V + 0,45 V = 1,53 V. b) Dalla tabella: 0,80 V − (−0,76 V) = 1,56 V, molto vicino. c) Per esempio: concentrazioni non esattamente 1 M o temperatura diversa da 25 °C; superfici degli elettrodi ossidate o sporche; il voltmetro preleva una piccola corrente; incertezza dello strumento.

28. *Traccia di risposta.* Stagno: E° = −0,14 V, più alto del ferro (−0,45 V); nel graffio si forma una pila in cui il ferro è l'anodo e si ossida, mentre lo stagno fa da catodo (su di esso si riduce O_2): la corrosione del ferro è accelerata. Zinco: E° = −0,76 V, più basso del ferro; lo zinco fa da anodo e si ossida, il ferro fa da catodo ed è protetto (protezione sacrificale); inoltre i prodotti di corrosione dello zinco formano uno strato poco solubile.

29. *Traccia di risposta.* Chiodi uguali, sgrassati e carteggiati, in provette: 1) aria secca (provetta tappata con un essiccante, per esempio cloruro di calcio anidro): niente acqua; 2) acqua bollita e raffreddata, coperta da uno strato d'olio: niente ossigeno; 3) acqua di rubinetto, chiodo in parte fuori: acqua e ossigeno (controllo); 4) acqua salata, chiodo in parte fuori: si cambia solo il sale. Costanti: tipo e superficie dei chiodi, volume di liquido, temperatura, durata (una settimana), osservazione giornaliera con foto. Sicurezza: occhiali e guanti; il cloruro di calcio è irritante; lavarsi le mani. Attesi: ruggine solo in 3 e 4, molto più abbondante in 4; nulla in 1 e 2.

30. *Traccia di risposta.* Anodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$; catodo: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$; reazione $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, E° = 1,23 V. Dallo scarico esce solo vapore acqueo: niente CO_2, polveri e ossidi di azoto in città (qualità dell'aria, obiettivo 11). Limiti: l'idrogeno va prodotto, compresso, trasportato e immagazzinato in sicurezza; se si ricava da metano si emette CO_2 altrove; il vantaggio climatico pieno si ha con idrogeno da elettrolisi dell'acqua alimentata da energia rinnovabile. Confronto possibile con gli autobus a batteria (rendimento, costi, infrastrutture).

31. $Q = [Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1{,}0/(1{,}0 \times 10^{-3}) = 1{,}0 \times 10^3$; E = 1,10 V − (0,0592 V/2) × 3 = 1,01 V. La tensione è minore di quella standard, perché la reazione $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ è più vicina all'equilibrio: il reagente Cu^{2+} è scarso e il prodotto Zn^{2+} abbondante.