

Elettrochimica

studia le relazioni tra processi chimici ed energia elettrica.

i. e. si interessa dei processi che coinvolgono il trasferimento di elettroni (reazioni di ossido–riduzione).

Sfrutta:

le trasformazioni redox
spontanee
($\Delta G < 0$)

per produrre
energia elettrica
in
celle galvaniche o voltaiche
(o semplicemente **pile**)

l'energia elettrica
in
celle elettrolitiche
per ottenere

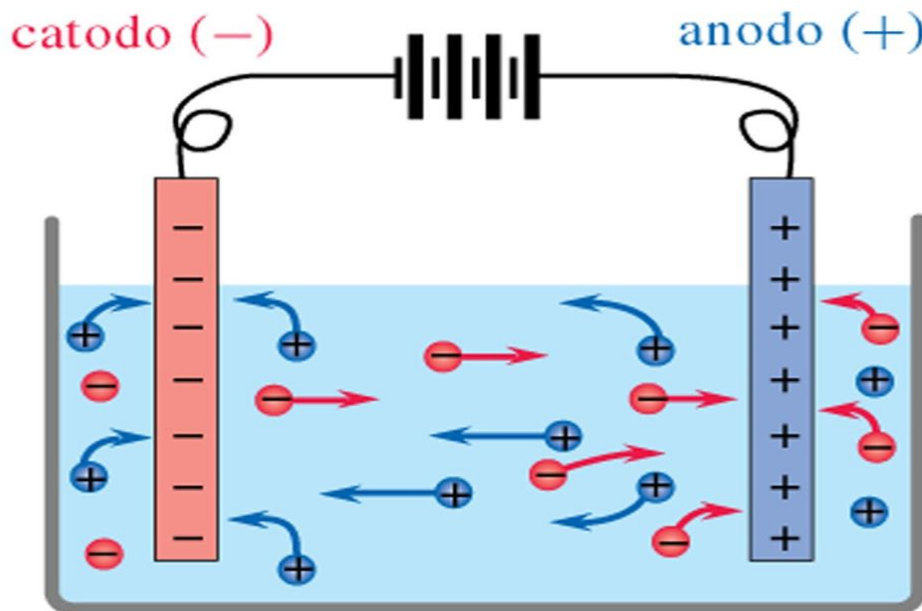
trasformazioni redox
non spontanee
($\Delta G > 0$)

Elettrolisi

Sono conduttori *elettrolitici* le soluzioni acquose di acidi, basi e sali nonché i sali fusi.

la conduzione elettrica:

- Nei metalli → è dovuta agli elettroni.
- Nelle celle elettrolitiche è dovuta al moto orientato degli ioni dell'elettrolita e ai processi ox-red da questi subiti.



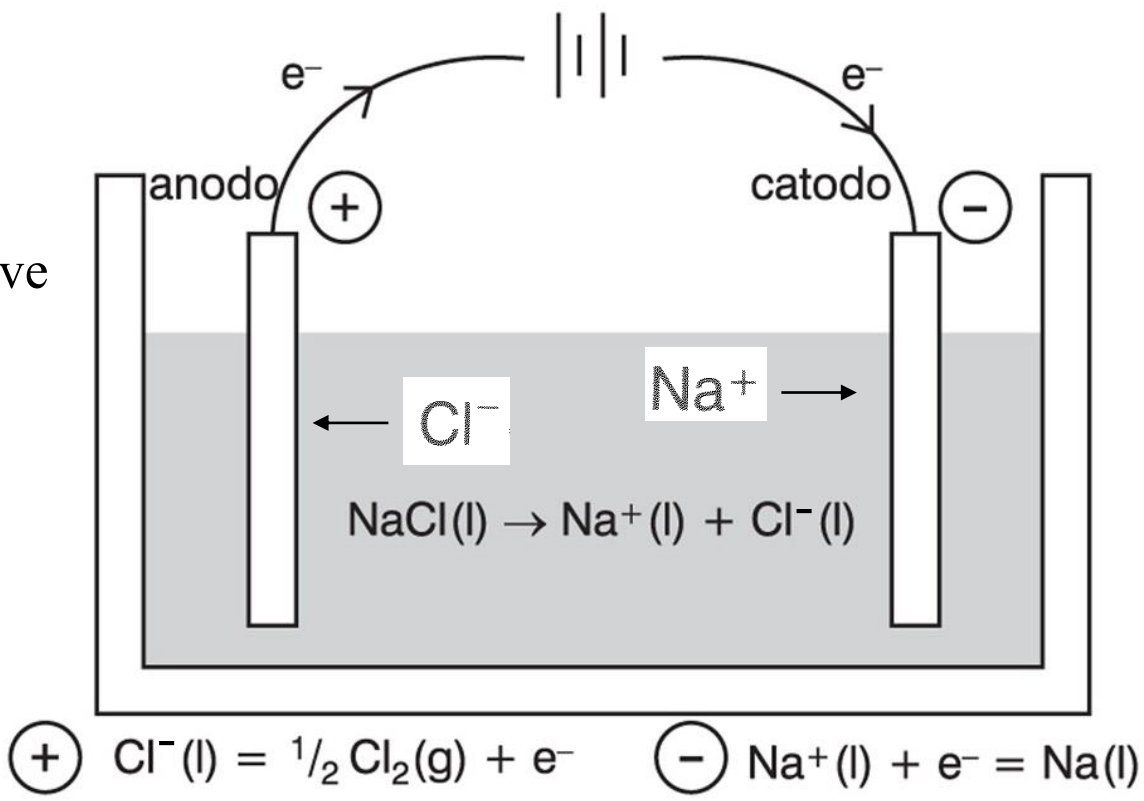
consideriamo il processo di elettrolisi del cloruro di sodio NaCl fuso
(800 °C).

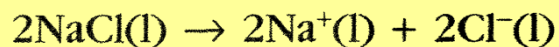
generatore di corrente
pompa elettroni

elettrodi inerti
(anodo di grafite e catodo di acciaio)

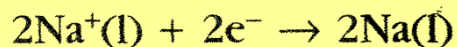
- (a) per convenzione l'elettrodo dove si verifica la
- **riduzione** = *catodo*
 - **ossidazione** = *anodo*

- (b) Il processo:
- primario ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl} + \text{e}^-$);
 - secondario ($2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$).





Dissociazione del sale fuso

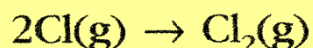


Riduzione catodica

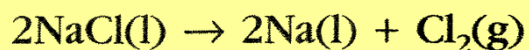
Ossidazione anodica:



processo primario

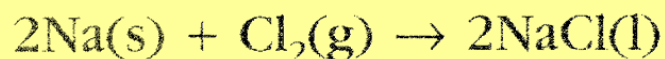


processo secondario



Reazione globale

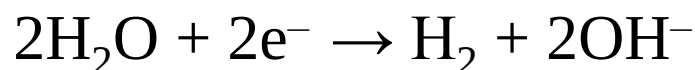
L'energia elettrica fornita dal generatore permette di ottenere sodio metallico da NaCl: reazione non spontanea $\Delta G > 0$.



reazione spontanea $\Delta G < 0$

Per ottenere Na metallico **non si usano** soluzioni acquose di NaCl perché al catodo si scarica H_2

Catodo



Anodo



Scala Elettrochimica

Stechiometria dell'elettrolisi

La correlazione tra la quantità di sostanza che si produce e l'elettricità totale è data dalle leggi di Faraday

1° legge di Faraday:

la quantità di sostanza che si scarica (viene ossidata o ridotta) a un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità passata:

$$w = w_e \cdot Q = w_e \cdot I \cdot t$$

w = grammi di sostanza,

Q = carica in coulomb (C),

t = tempo in secondi (s)

I = intensità di corrente in ampere ($A \rightarrow 1 A = 1 C/l s$),

w_e = equivalente elettrochimico, (quantità di sostanza separata da 1 C).

2° legge di Faraday:

Una quantità di elettricità pari a 96485 coulomb separa da elettroliti diversi quantità di sostanza corrispondenti alla loro massa equivalente

96485 coulomb (arrotondabili a 96500) e detta faraday (F)

Se z è il numero di elettroni che lo ione mette in gioco nel processo ox-red, la massa equivalente è la massa molare diviso z

Sostanza	Soluzione	Valenza (z)	M/z (g)	Pa
Argento	Ag^+	1	107,9	107,9
Rame	Cu^{2+}	2	31,8	63,6
Alluminio	Al^{3+}	3	8,99	26,98

Quantità di sostanza che si separano da tre soluzioni diverse al passaggio della stessa quantità di elettricità (96500 C).

$$1\ F \Rightarrow \frac{M\ (\text{g mol}^{-1})}{z}$$

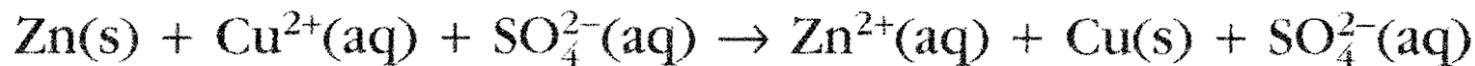
$$1\ F = 96485\ \text{C} \approx 96500\ \text{C} = \text{Carica di 1 mol di elettroni}$$

Celle Galvaniche o Pile

Consideriamo la reazione spontanea



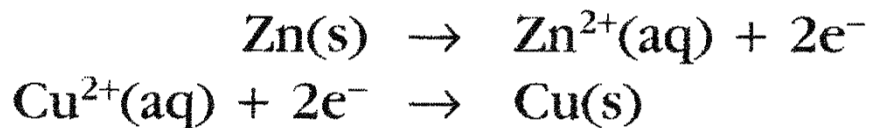
equazione ionica



equazione ionica netta



lo zinco ha una maggiore tendenza a ossidarsi del rame

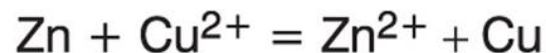
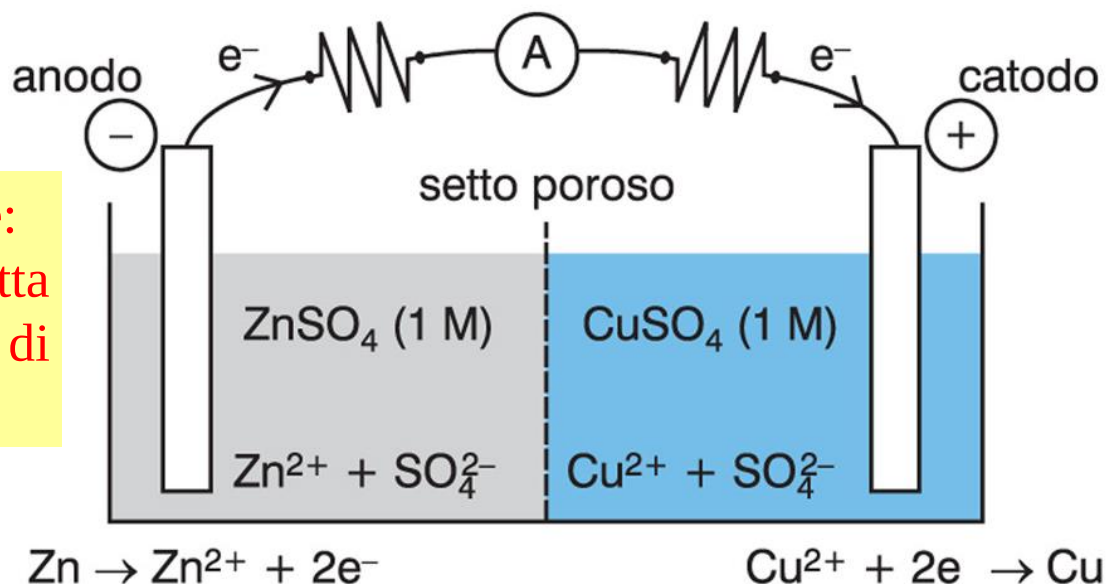


Reazione di
trasferimento di elettroni

Se gli elettroni per andare da Zn a Cu^{2+} sono costretti a passare attraverso un circuito elettrico esterno, compiono un lavoro elettrico e si realizza una cella galvanica o pila.

Pila Daniell

2 semicelle collegate elettricamente:
ogni semicella contiene una bacchetta
metallica immersa in una soluzione di
ioni dello stesso metallo



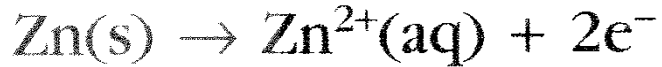
la schematizzazione della cella,
con concentrazioni 1 M, è:

Separazione di fase

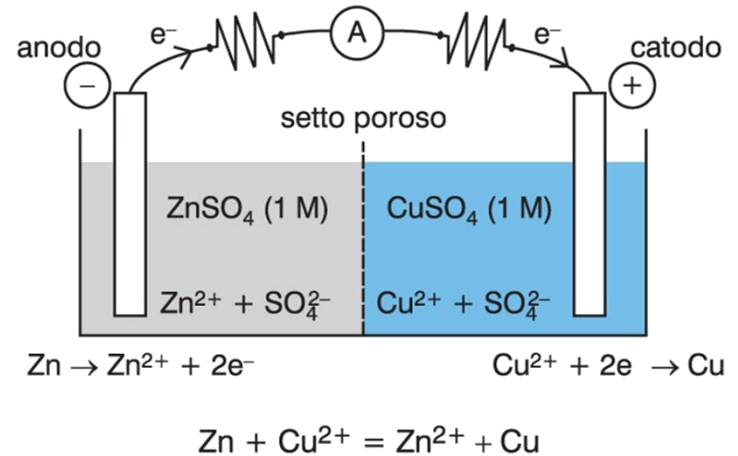
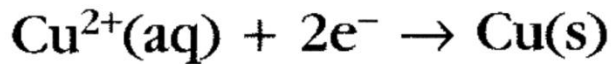


Separazione delle soluzioni

lo zinco, che ha più tendenza del rame a ossidarsi, manda in soluzione ioni del metallo, cosicché nella semicella di sinistra avviene la reazione:



Gli elettroni fluiscano nel circuito esterno verso il Cu e si ha:



Il processo elettro motore globale è dato dalla somma dei due processi:

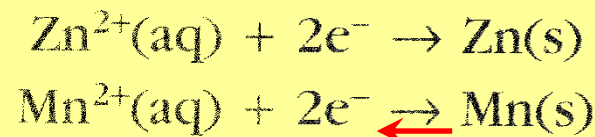


Il setto poroso impedisce il rapido mescolamento delle due soluzioni e ne mantiene l'elettro-neutralità, questo può essere sostituito da un ponte salino, che ne esplica la stessa funzione.

Una reazione di ossido-riduzione si può esprimere sotto forma di due semireazioni, che vengono comunemente scritte nel senso della riduzione



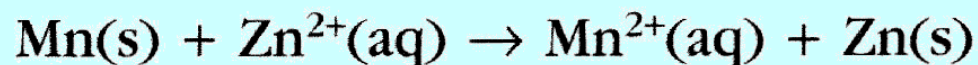
se le due coppie redox sono:



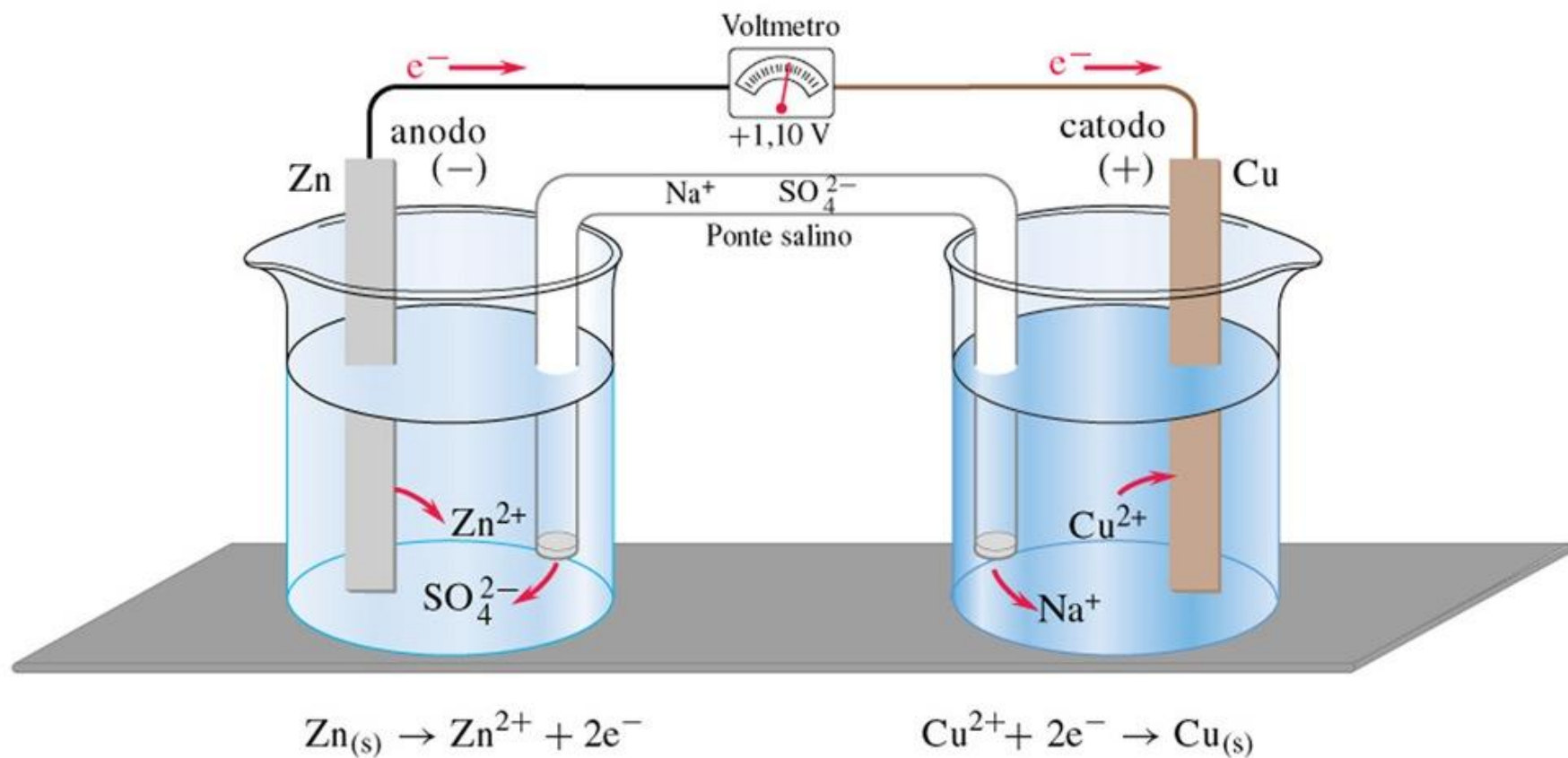
la schematizzazione della pila è:



Ed il processo elettromotore



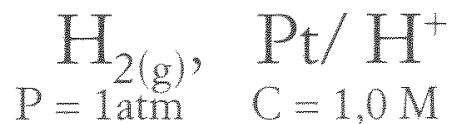
In questo caso, il Mn ha maggiore tendenza a ossidarsi rispetto allo Zn



non è possibile conoscere il valore assoluto $E_{(+)}$ ed $E_{(-)}$ per un semielemento.

Si ricorre ad un semielemento di riferimento
(Elettrodo normale ad idrogeno) il cui potenziale per
convenzione è 0 Volt, (a qualunque temperatura)

Viene schematizzato come



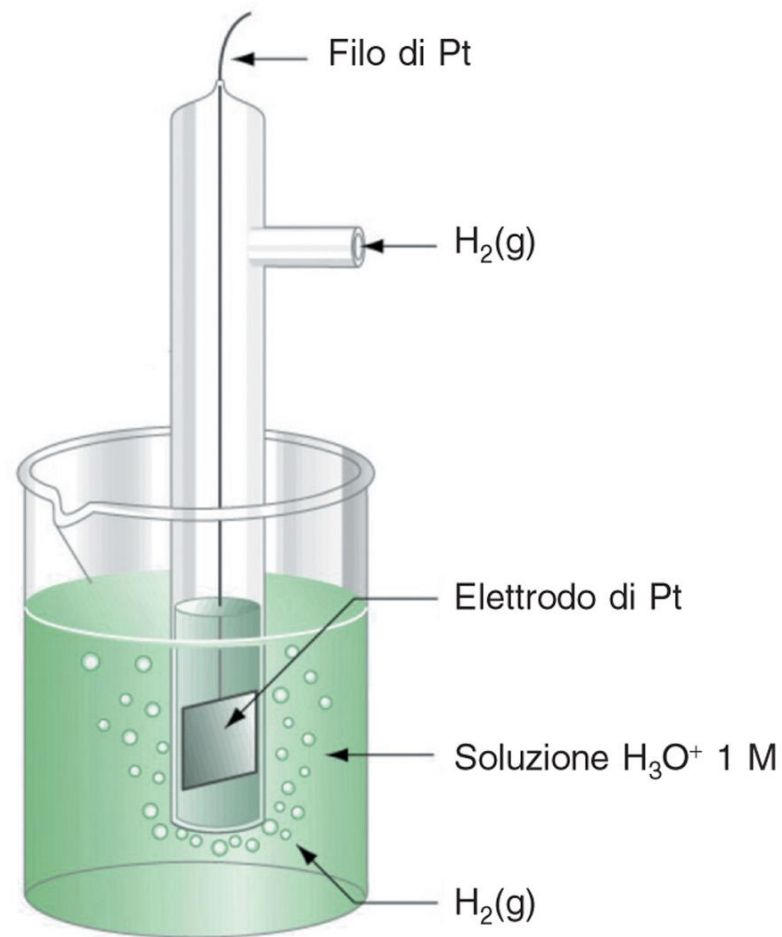
dove si stabilisce l'equilibrio tra
elettrodo e soluzione



funziona sia da polo positivo che negativo

Il potenziale viene indicato con:

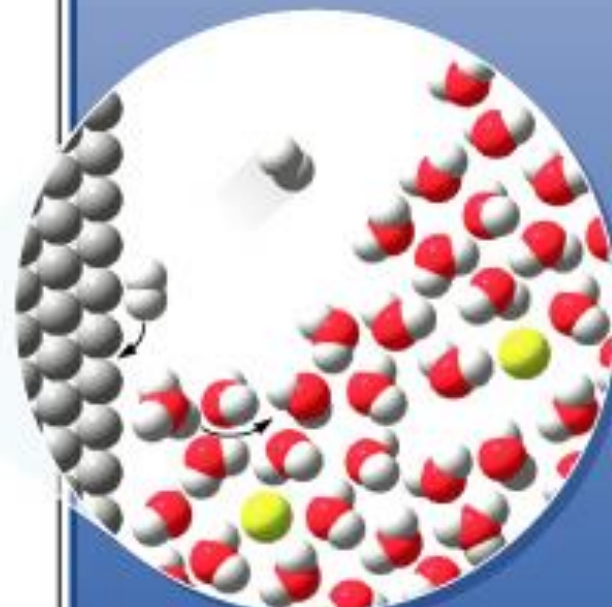
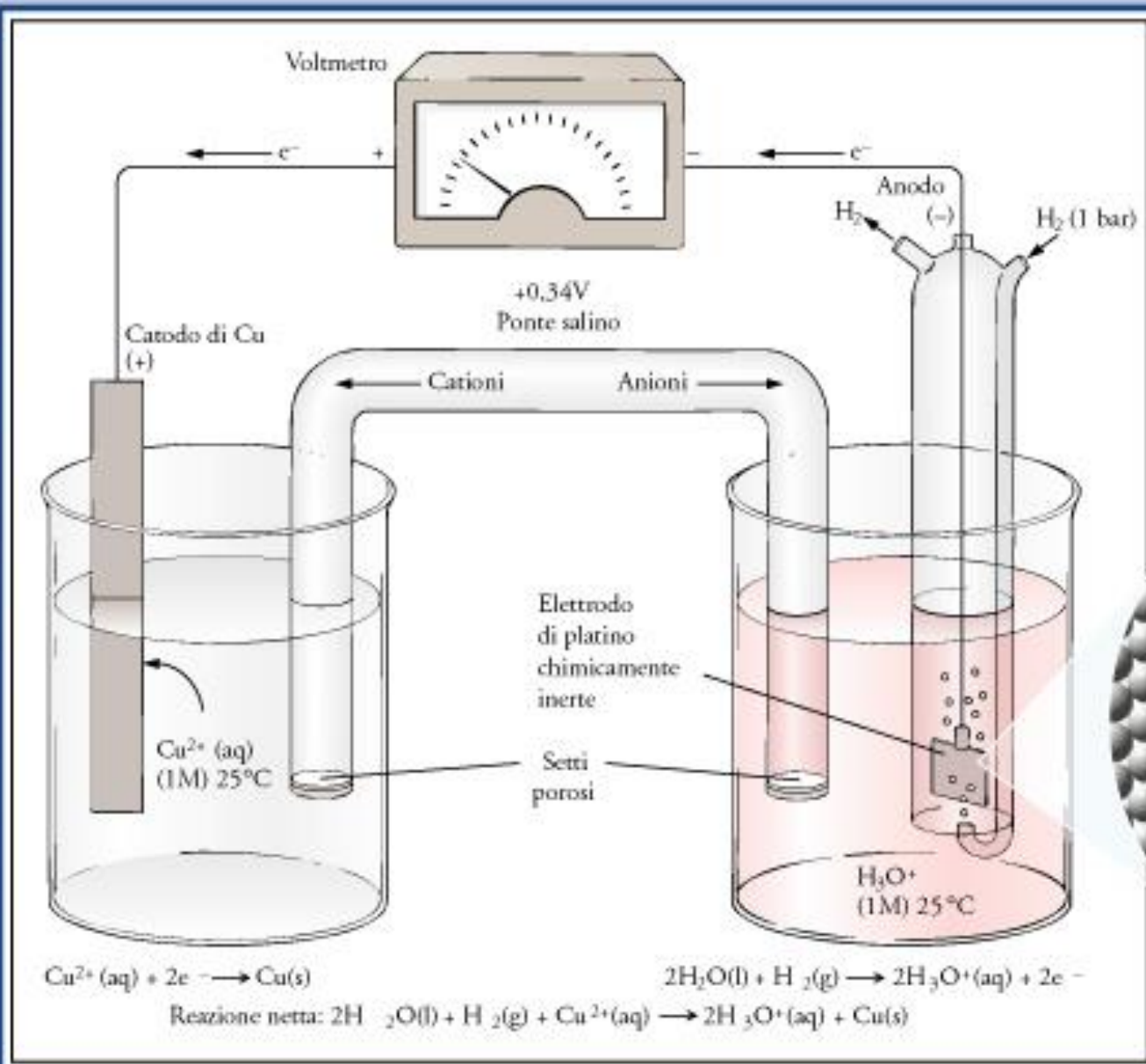
$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

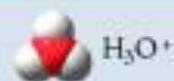
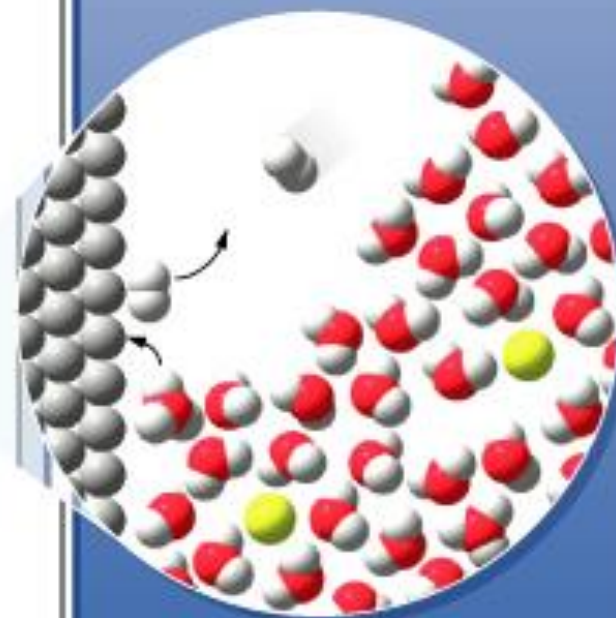
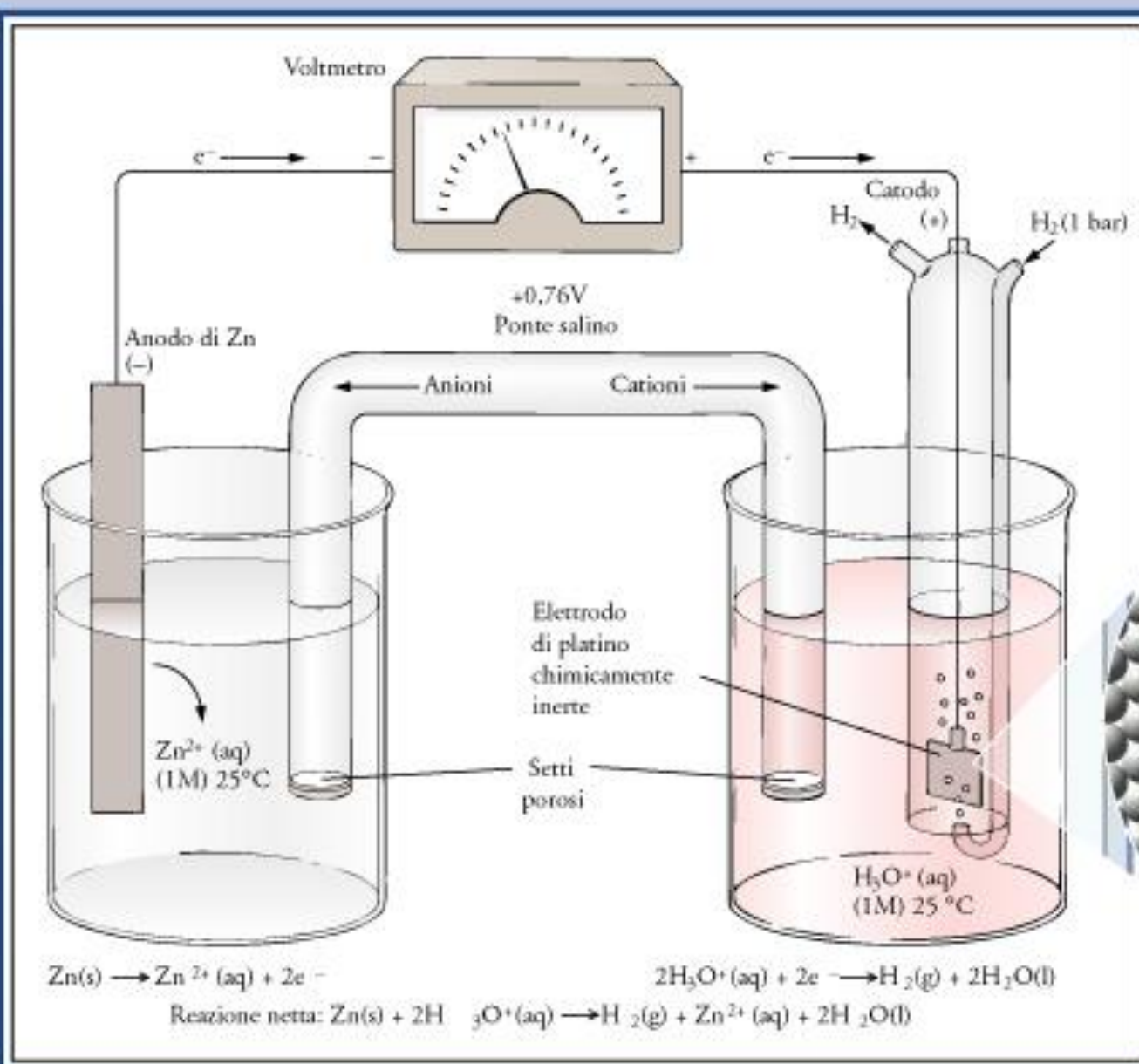


Avendo a disposizione l'elettrodo di riferimento, è possibile determinare il potenziale dei vari semielementi.

Ciò, viene fatto in condizioni **normali o standard**:

- $T = 25^{\circ}\text{C}$;
- Per i gas, a $P = 1,0 \text{ atm}$;
- per le soluzioni, $c = 1,0 \text{ M}$.





Semireazione di riduzione	Potenziale standard E° (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Li}(\text{s})$	-3,040
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{K}(\text{s})$	-2,931
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ba}(\text{s})$	-2,912
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ca}(\text{s})$	-2,868
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{s})$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Mg}(\text{s})$	-2,372
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$	-1,662
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{s})$	-1,185
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,828
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	-0,762
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{s})$	-0,744
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,359

Potenziali normali di riduzione
in soluzione acquosa a 25 °C
di alcune coppie redox.

Semireazione di riduzione	Potenziale standard E° (V)
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$	-0,137
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,151
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,268
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+0,342
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,771
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$	+0,800
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,957
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,066
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 21\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,232
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,358
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Au}(\text{s})$	+1,498
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,507
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,691
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,776
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,866

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cella}} &= E_{(+)} - E_{(-)} = E(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})) - E(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})) = \\
 &= +0,342 - (-0,762) = +1,104 \text{ V}
 \end{aligned}$$

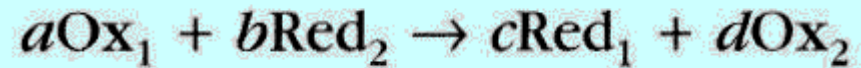
Equazione di Nerst

potenziale normale $\rightarrow$ pressione o la concentrazione = 1

L'equazione di Nerst stabilisce la relazione quantitativa del potenziale di riduzione di un semielemento in condizioni **non standard**:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Consideriamo la reazione (nella pila)



Il lavoro svolto da una pila è

$$-w_{\max} \text{ (J)} = \text{carica (C)} \cdot \text{f.e.m. (V)} = z(e^-) \cdot F(\text{C}) \cdot E(\text{V}) = -\Delta G$$

In condizioni standard $-\Delta G^0 = z(e^-) \cdot F(\text{C}) \cdot E^0(\text{V})$

$$-\Delta G = z (e^-) \cdot F(C) \cdot E(V)$$

$$-\Delta G^\circ = z (e^-) \cdot F(C) \cdot E^\circ(V)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

dove

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

$$-z \cdot F \cdot E_{\text{cella}} = -z \cdot F \cdot E_{\text{cella}}^0 + R \cdot T \cdot \ln Q = -z \cdot F \cdot E_{\text{cella}}^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

Equazione di Nerst

A 25 °C T= 298 K; F=96500 C; R=8,314 J/(K·mol)

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0,0257}{z} \cdot \ln \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0,0592}{z} \cdot \log \frac{[\text{Red}_1]^c \cdot [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a \cdot [\text{Red}_2]^b}$$