

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
 $(\Delta G < 0)$

l'energia elettrica
in
celle elettrolitiche
per ottenere

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

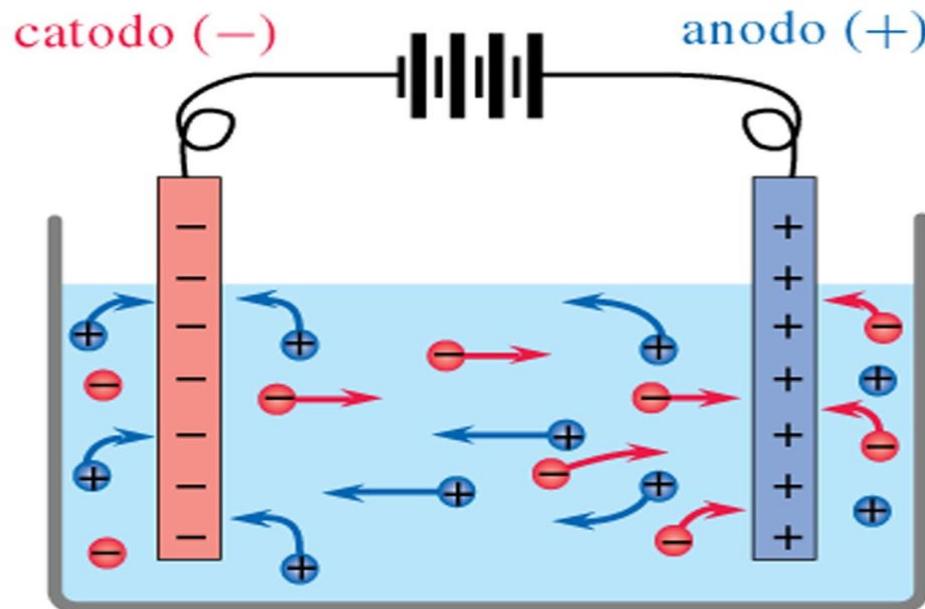
trasformazioni redox
non spontanee
 $(\Delta G > 0)$

Eletrolisi

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).

elettrodi inertи

(anodo di grafite e catodo di acciaio)

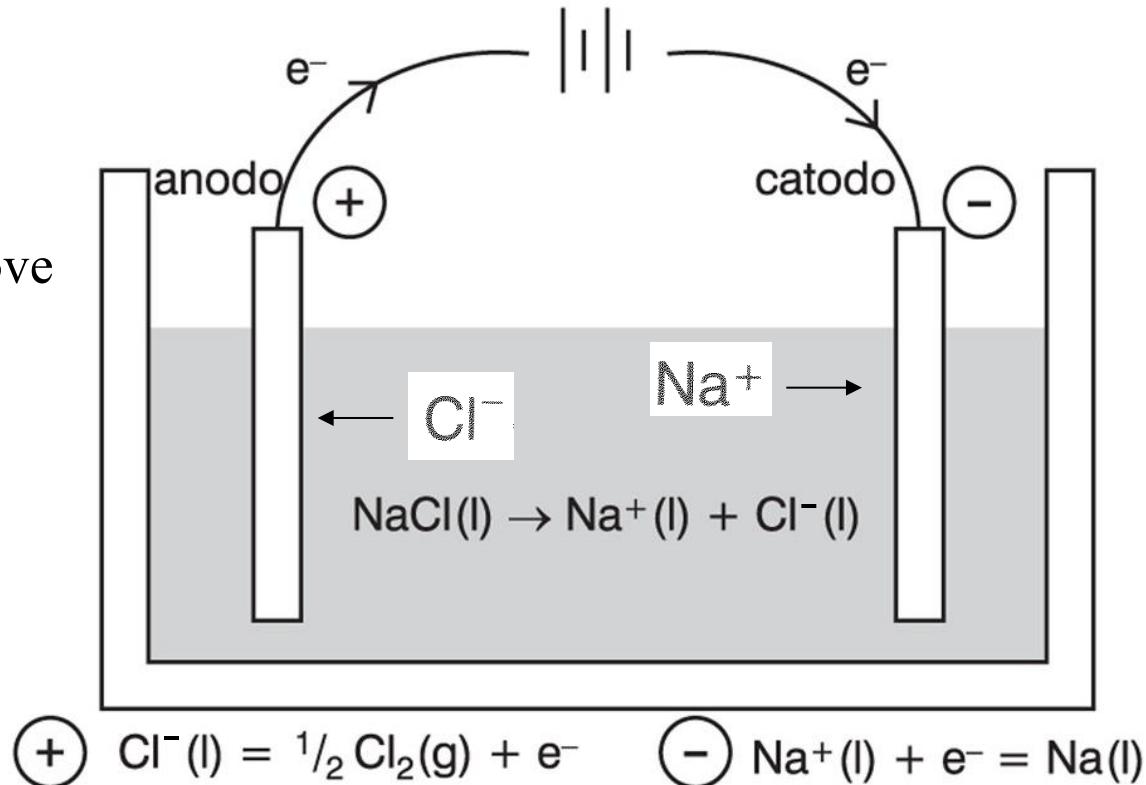
generatore di corrente
pompa elettroni

(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 $\Delta G > 0$.



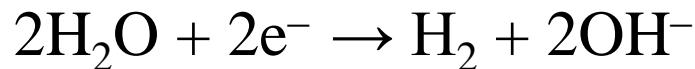
reazione spontanea

$\Delta G < 0$

Per ottenere Na metallico **non si usano** soluzioni acquose di NaCl perché al catodo si scarica H₂

Scala Elettrochimica

Catodo



Anodo



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 ($A \rightarrow 1 A = 1 C/1 s$),

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).

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

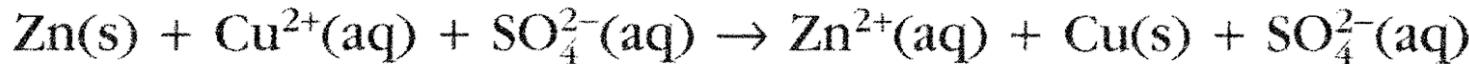
$$1 F = 96485 \text{ C} \approx 96500 \text{ C} = \text{Carica di 1 mol di elettroni}$$

Celle Galvaniche o Pile

Consideriamo la reazione spontanea



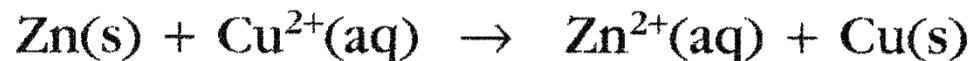
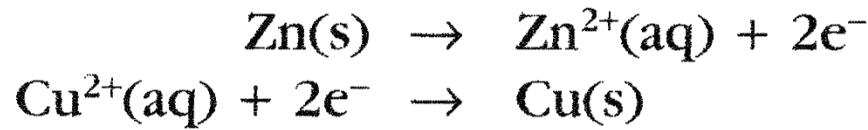
equazione ionica



equazione ionica netta



lo zinco ha una maggiore tendenza a ossidarsi del rame

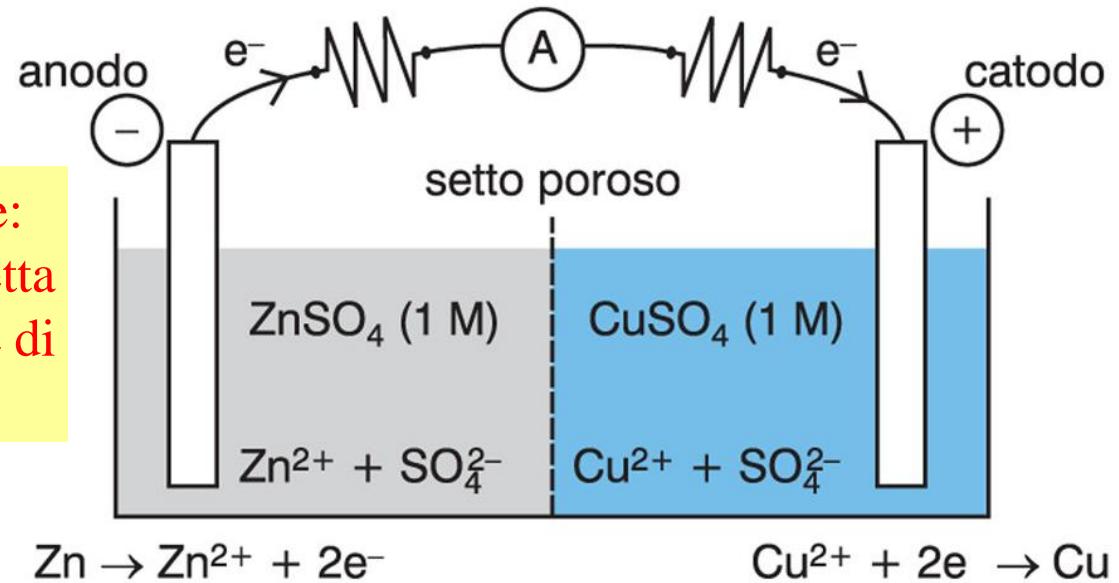


Reazione di trasferimento di elettroni

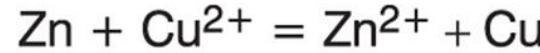
Se gli elettroni per andare da Zn a Cu²⁺ sono costretti a passare attraverso un circuito elettrico esterno, compiono un lavoro elettrico e si realizza una cella galvanica o pila.

Pila Daniell

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



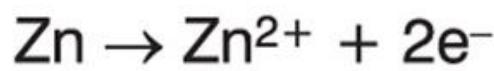
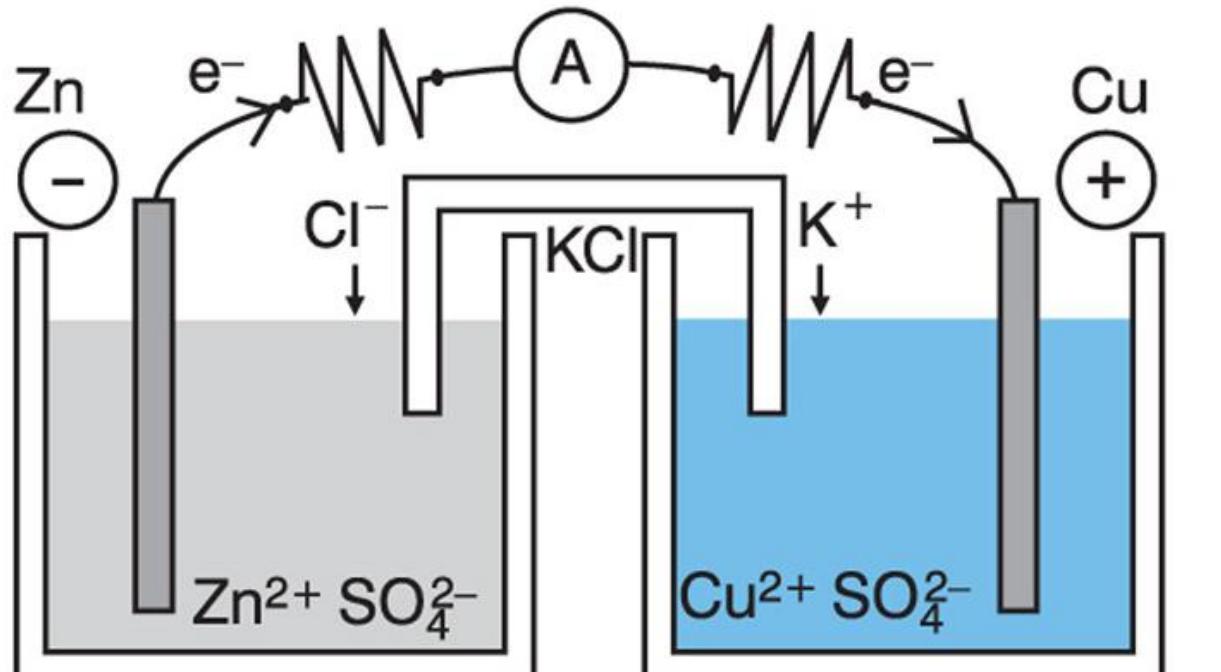
la schematizzazione della cella,
con concentrazioni 1 M, è:



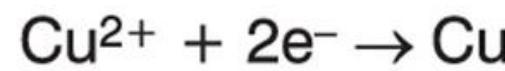
Separazione di fase



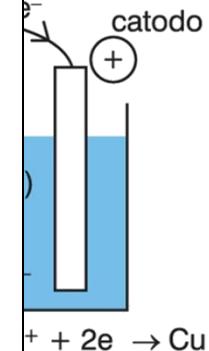
Separazione delle soluzioni



anodo



catodo



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



il senso dell'ossidazione è verso lo Zn



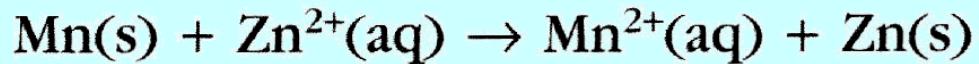
se le due coppie redox sono:



la schematizzazione della pila è:



Ed il processo elettromotore



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

Quale elemento ha maggiore tendenza ad ossidarsi? $(\Delta G < 0)$ reazione spontanea

Nella **pila Daniell** gli elettroni migrano dallo zinco al rame perché il potenziale dell'elettrodo di rame è maggiore di quello di zinco

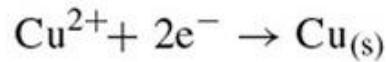
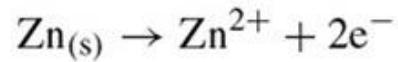
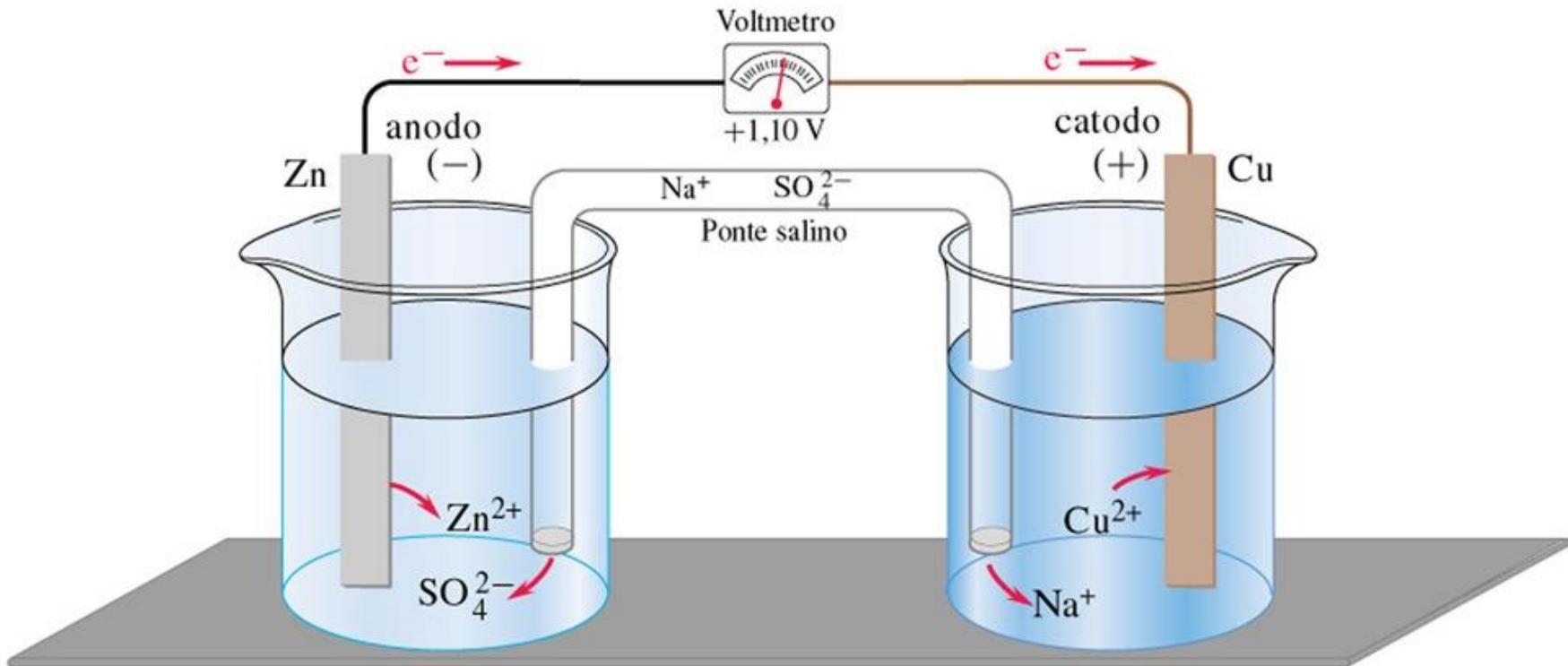
Se i due elettrodi vengono collegati ai morsetti di un voltmetro, è possibile misurare una *differenza di potenziale* (d.d.p.) che viene chiamata *forza elettromotrice* (f.e.m.) della pila

Indicando con E la f.e.m. della pila, possiamo scrivere:

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{\text{riduzione}} - E_{\text{ossidazione}}$$

Dove $E_{(+)}$ = $E_{\text{riduzione}}$ ed $E_{(-)}$ = $E_{\text{ossidazione}}$ sono i potenziali dei due elettrodi

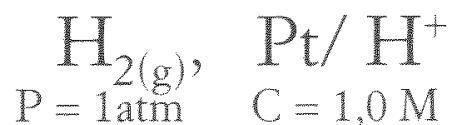
non è possibile conoscere il valore assoluto $E_{(+)}$ ed $E_{(-)}$ per un semielemento.



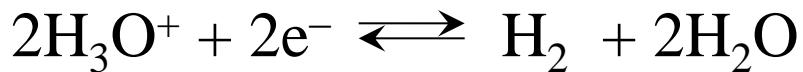
non è possibile conoscere il valore assoluto $E_{(+)}$ ed $E_{(-)}$ per un semielemento.

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



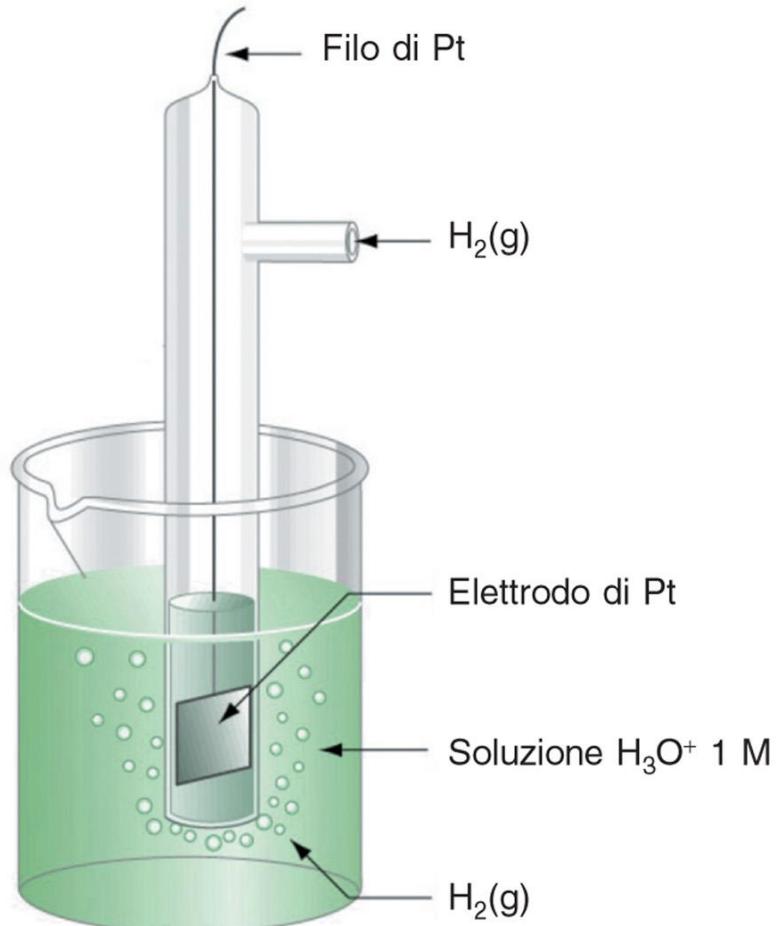
dove si stabilisce l'equilibrio tra elettrodo e soluzione



funziona sia da polo positivo che negativo

Il potenziale viene indicato con:

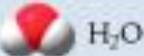
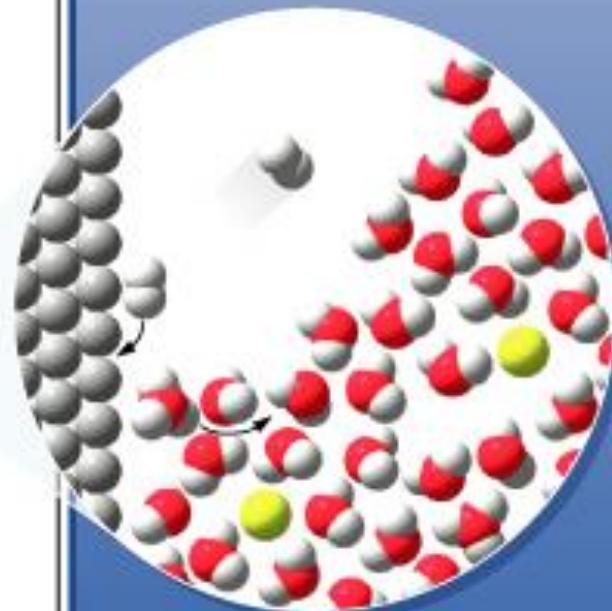
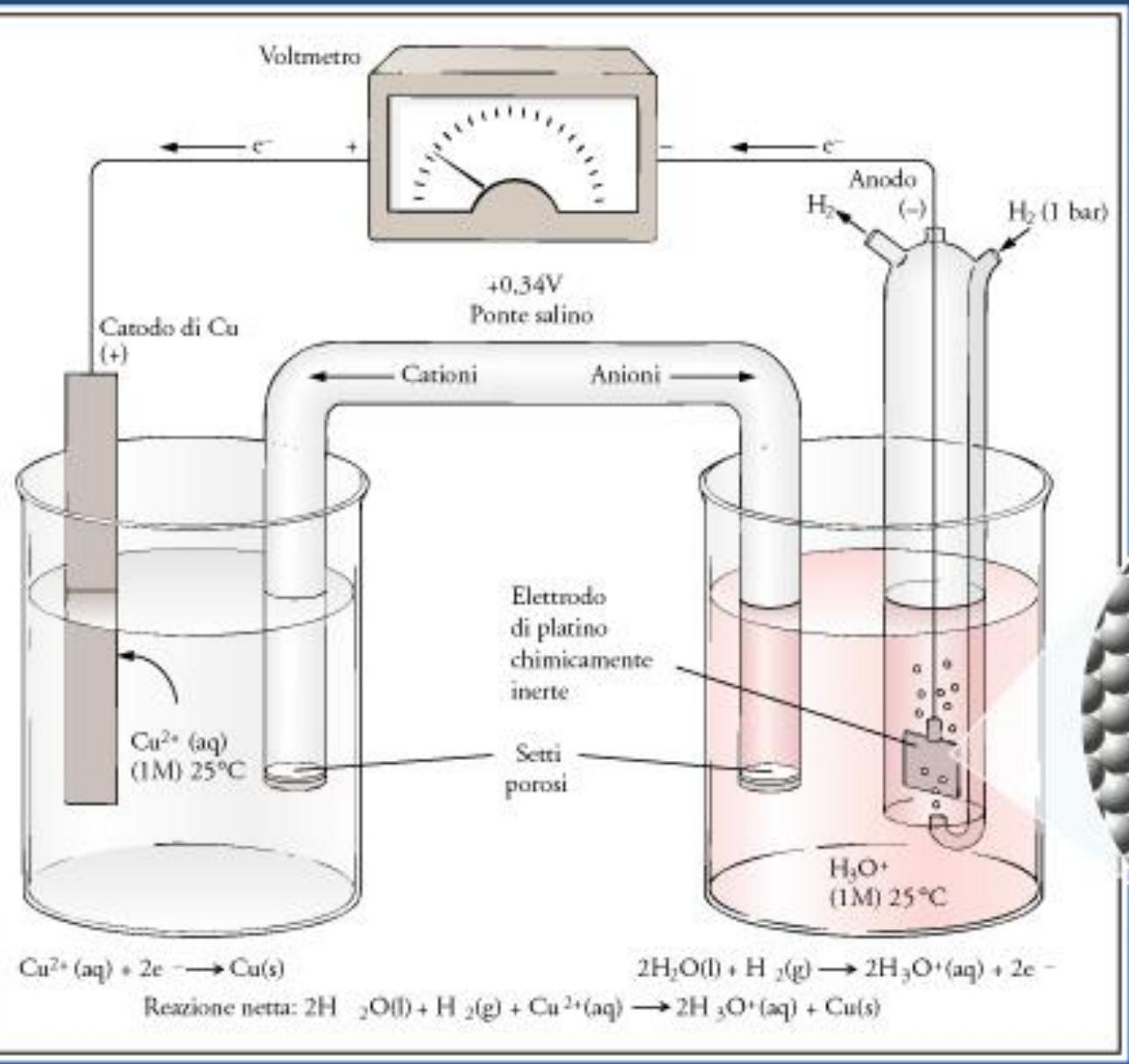
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

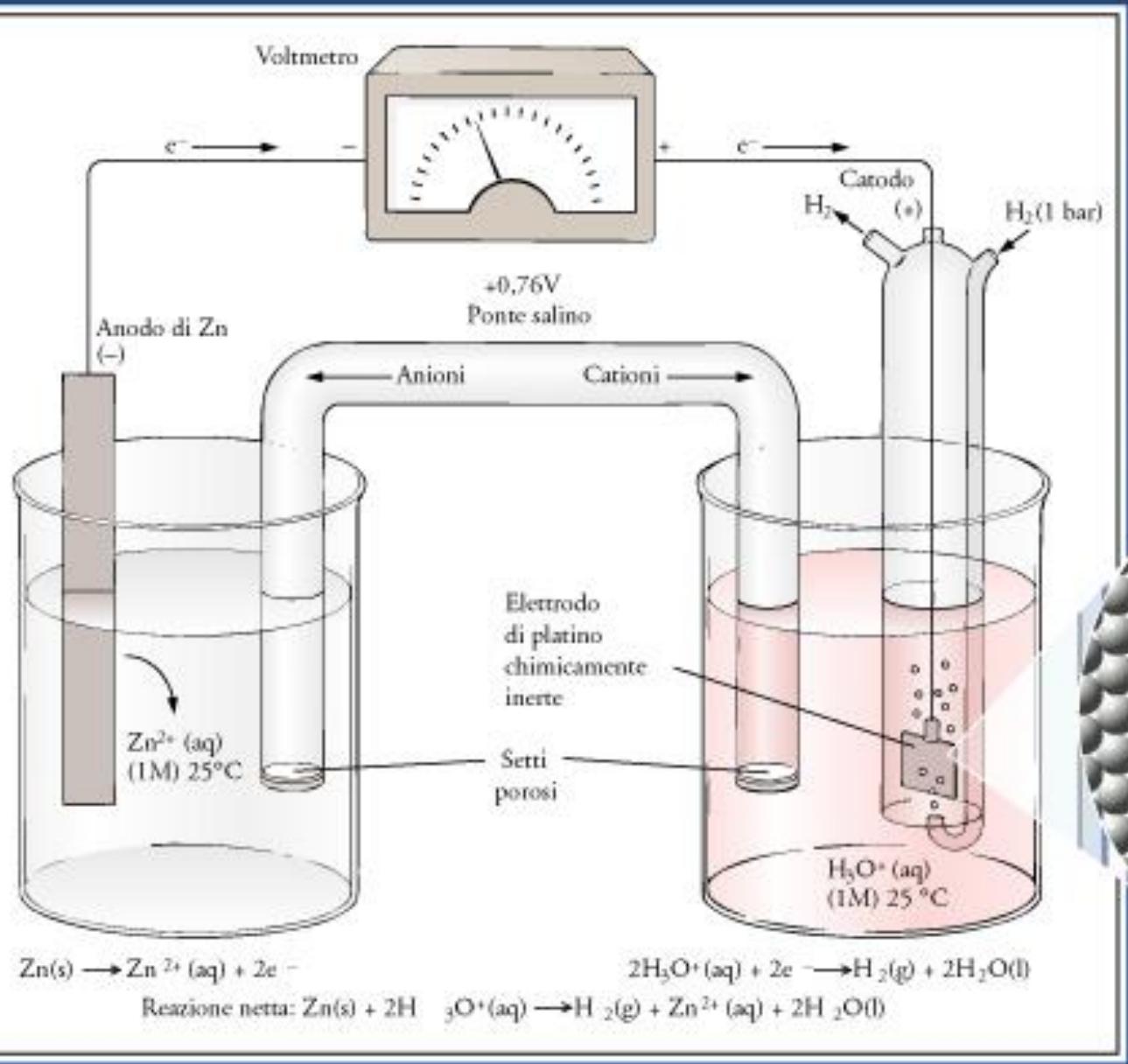


Avendo a disposizione l'elettrodo di riferimento, è possibile determinare il potenziale dei vari semielementi.

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, $c = 1,0 \text{ M}$.

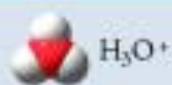




Pt



H₂



H₃O⁺



Cl⁻



H₂O

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

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

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

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

aumento del potere ossidante

aumento del potere riduttore

Equazione di Nerst

potenziale normale → 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

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

In condizioni standard

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

$$-\Delta G = z \text{ (e\text{--})} \cdot F(\text{C}) \cdot E(\text{V}) \quad -\Delta G^\bullet = z \text{ (e\text{--})} \cdot F(\text{C}) \cdot E^\circ(\text{V})$$

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

dove

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

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

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

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

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

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