

Lezione 17. Elettrochimica



- *Spontaneità di un processo redox*
- *Celle elettrochimiche*
- *Potenziali di riduzione*
- *Celle elettrolitiche*
- *Applicazioni*

Elettrochimica

Branca della Chimica che si occupa della conversione di energia chimica in energia elettrica e viceversa



**Spontaneità di una
reazione redox:
perché il rame riduce l'argento
ma non lo zinco?**



Semipila Elettrochimica

Elettrodo (lamina del metallo) immersa in una soluzione contenente ioni dello stesso metallo

Un atomo del metallo può cedere n elettroni e passare in soluzione come M^{n+} - il metallo si ossida



Lo ione metallico M^{n+} può collidere con l'elettrodo acquistando n elettroni – lo ione viene ridotto



Cella Elettrochimica

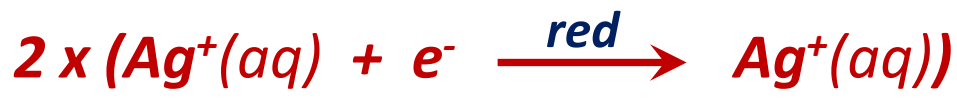
Pila risultante dalla combinazione di due semipile elettrochimiche

*i **cationi** migrano
verso il **catodo***

*gli **anioni** migrano
verso l'**anodo***

*Il valore misurato
sul voltmetro
rappresenta la
differenza di potenziale
tra le due semicelle*

*“**Forza motrice**”
degli elettroni:*



FEM
(Forza elettromotrice o
potenziale di pila, E_{pila})

Elettroliti

Un elettrolita è una sostanza che sciolta in acqua ne aumenta la conducibilità



Dissociazione elettrolitica

<i>Totale</i>	<i>Parziale</i>
<i>NaCl</i>	<i>CH₃COOH</i>
<i>NaOH</i>	<i>NH₃</i>
<i>HCl</i>	
<i>Elettroliti forti</i>	<i>Elettroliti deboli</i>

Cella Elettrochimica

Pila risultante dalla combinazione di due semipile elettrochimiche



Diagrammi di cella

Anodo (sinistra)
Ossidazione

Catodo (destra)
Riduzione

**Potenziale
di Pila**

Ponte salino



$$E_{\text{pila}} = 1.103 \text{ V}$$

***Pile Galvaniche (o pile voltaiche):
pile elettrochimiche che generano elettricità
come conseguenza di reazioni chimiche***

Anodo: accumulo di
cariche negative (elettroni):
polo negativo

Catodo:
polo positivo

Potenziali Standard di Elettrodo

I potenziali di elettrodo delle semicelle sono paragonati rispetto ad una pila di riferimento con potenziale di 0 V

Elettrodo standard a idrogeno (SHE):



$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$$

Per ogni elettrodo:

$E^\circ > 0$, la semi-reazione di riduzione ha una tendenza a verificarsi **maggiore** di quella di SHE

$E^\circ < 0$, la semi-reazione di riduzione ha una tendenza a verificarsi **minore** di quella di SHE

Misura del Potenziale Elettrodico Standard

E° = differenza algebrica tra i potenziali di riduzione del catodo e dell'anodo
(E° destra – E° sinistra)

$E^\circ_{pila} = E^\circ(\text{catodo}) - E^\circ(\text{anodo}) = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.340 - 0 = +0.340$ Il rame si riduce **più facilmente** dell'idrogeno

$E^\circ_{pila} = E^\circ(\text{catodo}) - E^\circ(\text{anodo}) = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.763 - 0 = -0.763$ lo zinco si riduce **più difficilmente** dell'idrogeno

Spontaneità di una Trasformazione Redox

In una trasformazione spontanea, $E_{pila} > 0$

$$\Delta G \propto -E_{pila}$$

Se E_{pila} positivo, la reazione si verifica in senso **diretto**
Se E_{pila} negativo, la reazione si verifica in senso **inverso**

Potenziale all'Elettrodo

Ad ogni semireazione di riduzione



*È possibile associare una grandezza **E (volt)** detta
Potenziale di riduzione*

***E** dipende da:*

- 1. Coppia Ox/Red*
- 2. Temperatura*
- 3. Numero di Elettroni coinvolti*
- 4. [Ox], [Red]*

Alcuni potenziali standard di riduzione

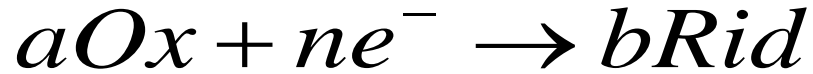
Agenti ossidanti più forti (F_2 , O_3 , ...) in cima all'elenco

Agenti ossidanti più deboli (Li^+ , K^+ , ...) in fondo all'elenco

Agenti riducenti più forti (Li , K , ...) in fondo all'elenco

Agenti riducenti più deboli (F^- , O_2 , ...) in cima all'elenco

Equazione Di Nernst



$$E = E_{ox/rid}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Rid]^b}$$

$$R = 8.313 \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$E = E_{ox/rid}^0 + 0.059 \log \frac{[Ox]^a}{[Rid]^b}$$



W. H. Nernst
(1864-1941)

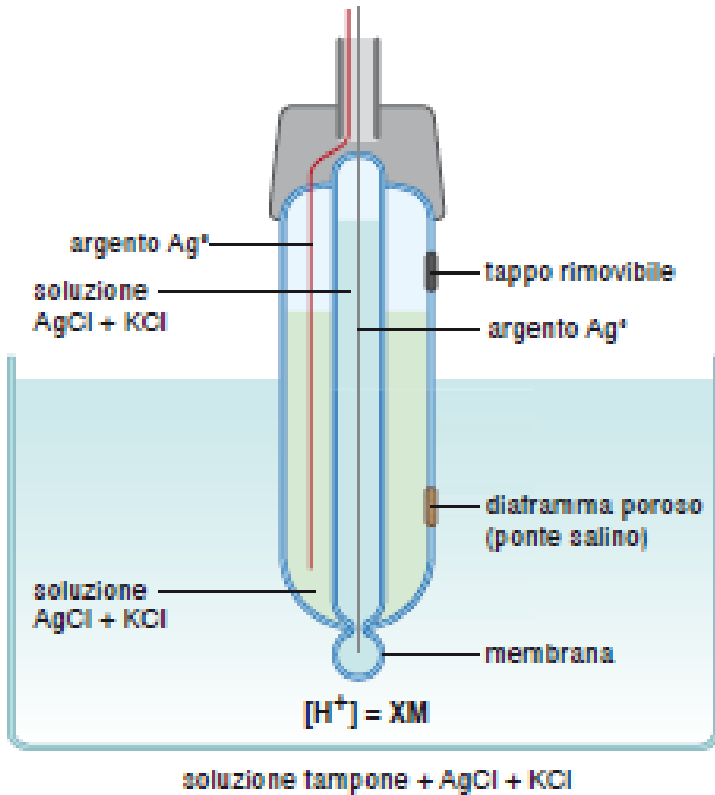
$$E = E_{ox/rid}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Rid]^b} = E_{ox/rid}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Rid]^b}{[Ox]^a}$$

Applicazioni: il pHmetro

La parte attiva è costituita da una membrana di vetro speciale che ha la proprietà di scambiare ioni H^+ con le soluzioni nelle quali è immerso



Tra le due soluzioni interna ed esterna si crea una differenza di potenziale che viene misurata rispetto ad un elettrodo di riferimento (Es. Ag/Ag^+)



E misurata è una funzione lineare del pH:

$$E_{pila} = 0.059 \cdot pH$$

Applicazioni: la Batteria

Pila Leclanchè o pila a secco

All'anodo:



Al catodo:



Tuttavia il mezzo acido (NH_4Cl) porta alla lenta solubilizzazione dello Zn

Versione più moderna: pila alcalina

All'anodo:



*Nel mezzo basico (NaOH o KOH)
lo Zn si scioglie con più difficoltà*

Elettrolisi

Processo non spontaneo che ha bisogno di lavoro elettrico per avvenire

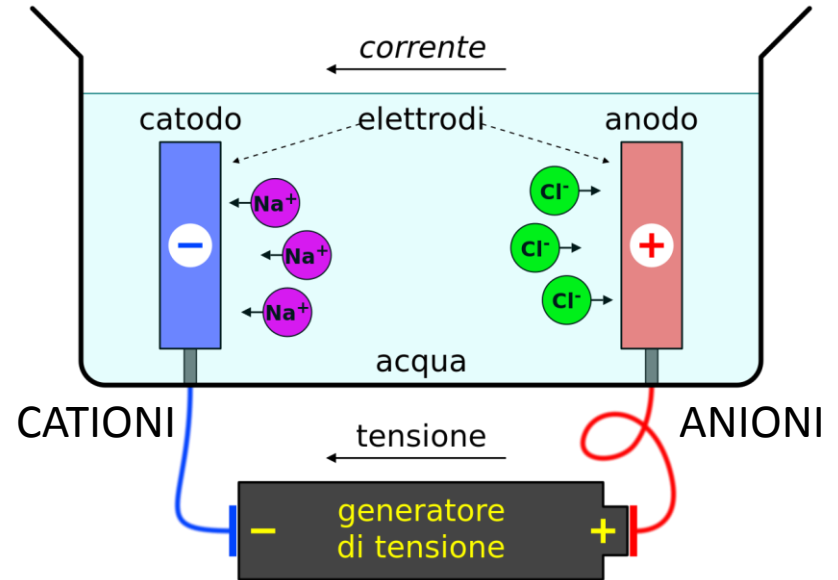
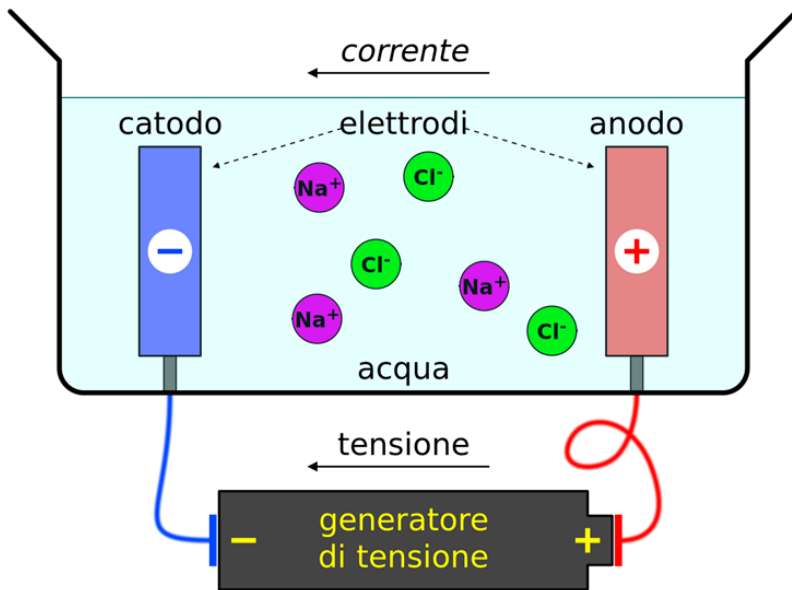


$$E_{\text{pila}} = 1.103 \text{ V}$$

*Applicando una
corrente di 1.103 V ...*



Processi non spontanei: Elettrolisi



Cationi
Cariche positive
migrano al
catodo (-)

Anioni
Cariche negative
migrano all'anodo
(+)

Leggi Quantitative dell'Elettrolisi

Carica dell'elettrone: $1.602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

Numero di Avogadro: $6.022 \cdot 10^{23}$ Atomi

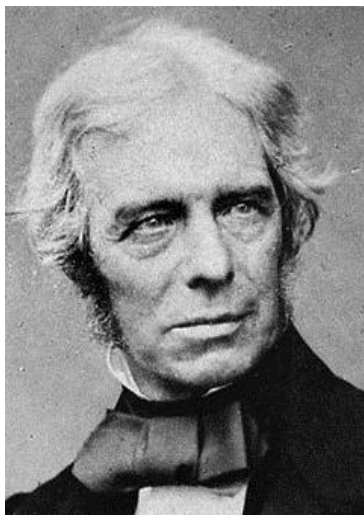
Deposizione di una mole di un metallo monovalente



richiede

$$1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \simeq 96485 \text{ C}$$

Quantità di elettricità espressa in
Coulomb corrispondente alla
carica di una mole di elettroni



M. Faraday
(1791-1867)

$$96500 \text{ C} = 1 \text{ Faraday}$$

Prima Legge di Faraday

*La carica elettrica non viene misurata direttamente, ma al suo posto si misura la corrente elettrica. Durante un processo di elettrolisi, la quantità totale q di corrente elettrica è **proporzionale** all'ammontare di elettrolita decomposto*

$$q = i \Delta t$$

q = quantità totale di corrente

i = intensità di corrente

Δt = tempo

i è espressa in Ampere

Δt è espressa in secondi

q è espressa in Coulomb

Seconda Legge di Faraday

In un processo elettrolitico che coinvolge z elettroni, il numero di moli di elettroni è pari a

$$\text{Numero di moli di } e^- = \frac{i \cdot t}{zF} = \frac{Q}{zF}$$

$i \longrightarrow q \longrightarrow \text{mol } e^- \longrightarrow \text{mol prodotto} \longrightarrow g \text{ prodotto}$

Applicazioni dell'elettrolisi: Purificazione dei metalli

Processo Anodico



Processo Catodico

