

Celle Elettrolitiche

Fornendo energia elettrica tramite una sorgente esterna si può far avvenire una reazione redox non spontanea. Il termine generalmente utilizzato per indicare processi di questo tipo è *elettrolisi*. L'**elettrolisi** è il processo in cui si utilizza energia elettrica per far avvenire una reazione redox non spontanea. Una **cella elettrolitica** è un apparato in cui si verifica una trasformazione chimica in conseguenza del passaggio di corrente elettrica.

Lo scienziato inglese Michael Faraday (1791-1867) formulò quelle che oggi sono note come Leggi di Faraday, che si esprimono:

1. La massa di materia che si deposita sotto forma di solido (o liquido) o si sviluppa sotto forma di gas agli elettrodi è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità che si applica agli elettrodi.
2. Per depositare o liberare agli elettrodi 1 equivalente di sostanza (quantità che cede o perde una mole di elettroni) occorre sempre la stessa quantità di elettricità pari a 96485 coulomb/mole di elettroni.

Questa quantità di elettricità è nota come **Faraday**. Il **Faraday** rappresenta perciò la quantità di elettricità trasportata da una mole di elettroni, cioè da un **numero di Avogadro di elettroni**:

$$1 \text{ Faraday} = 96485 \text{ coulomb/mole di elettroni}$$

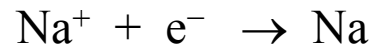
Come per le reazioni acido base anche per le reazioni di ossido riduzione possiamo utilizzare il concetto di equivalente. *Un equivalente di una sostanza che si ossida o si riduce è la quantità di sostanza che cede (se si ossida) o acquista (se si riduce) una mole di elettroni.*

ESEMPIO

Determinare i grammi di sodio e cloro che si ottengono in una cella elettrolitica contenente cloruro di sodio allo stato fuso, quando si fa passare una quantità di corrente pari ad 1.000 Faraday.



in cui lo ione sodio Na^+ viene ridotto a sodio metallico Na, secondo la semireazione:



e lo ione cloruro Cl^- viene ossidato a cloro gassoso Cl_2 secondo la semireazione:



Quindi per ogni equivalente di sodio che si ottiene al catodo, si produrranno anche 0.5 equivalenti della specie Cl_2 all'anodo. Dunque 1.000 Faraday di elettricità porteranno alle seguenti masse in grammi per Na e Cl_2 :

per Na $\frac{1.000 \text{ (coulomb)} \times 22.99 \text{ (g/mole di Na)}}{1 \text{ (coulomb/mole di Na)}} = 22.99 \text{g}$ **risposta della calcolatrice corretta**

per Cl_2 $\frac{1.000 \text{ (coulomb)} \times 70.90 \text{ (g/mole di } \text{Cl}_2 \text{)}}{2 \text{ (coulomb/mole di } \text{Cl}_2 \text{)}} = 35.45 \text{g}$ **risposta della calcolatrice corretta**

La quantità di elettricità (**Q**) che viene fatta passare in una cella elettrolitica è misurata in **coulomb**. Essa è ottenibile dalla conoscenza dell'intensità della corrente **I** (misurata in Ampere, A) e dal tempo **t** (misurato in secondi, s) per il quale viene fornita corrente:

$$Q \text{ (coulomb)} = I \text{ (A)} \times t \text{ (s)}$$

Ne segue che dividendo **Q**, quantità di elettricità per il Faraday, **F** si ottengono le moli di elettroni, ovvero gli equivalenti di sostanza che si deposita o sviluppa agli elettrodi:

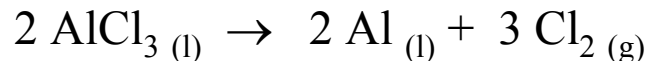
$$\text{Equivalenti} = \frac{Q \text{ (coulomb)}}{F \text{ (coulomb/mole di elettroni)}}$$

Per ottenere quindi le quantità di sostanze in grammi ottenibili agli elettrodi basterà convertire gli equivalenti in grammi. Ciò si ottiene moltiplicando gli equivalenti per la massa equivalente. *La massa equivalente si ottiene dividendo la massa atomica o molecolare per il numero di elettroni messi in gioco nella semireazione di riduzione o di ossidazione.*

ESEMPIO

Determinare la quantità in grammi ottenibile agli elettrodi nell'elettrolisi di AlCl_3 allo stato fuso quando si utilizza una corrente di 1.100 A per un tempo di 2.00 ore.

La reazione che avviene durante l'elettrolisi è:



le due semireazioni sono :



da cui si evince che per ogni Faraday di elettricità usato si otterranno uguali equivalenti di Cl_2 ed Al:

$$1.100 \text{ A} \times 2.00 \text{ h} \times 60 \text{ (min/h)} \times 60 \text{ (s/min)} = 7920 \text{ coulomb}$$

$$\frac{7920 \text{ coulomb}}{96485 \text{ (coulomb/equivalente)}} = 0.0821 \text{ equivalenti}$$

Da cui, poiché le masse equivalenti di Al e Cl₂ sono rispettivamente:

$$\text{massa equivalente di Al} = \frac{\text{massa atomica Al (g/mole)}}{3 \text{ (equivalenti/mole)}} = \frac{26.98 \text{ g/mole}}{3 \text{ (equivalenti/mole)}} = 8.933 \text{ (g/equivalente)}$$

$$\text{massa equivalente di Cl}_2 = \frac{\text{massa atomica Cl}_2 \text{ (g/mole)}}{2 \text{ (equivalenti/mole)}} = \frac{70.90 \text{ g/mole}}{2 \text{ (equivalenti/mole)}} = 35.45 \text{ (g/equivalente)}$$

avremo:

per Al

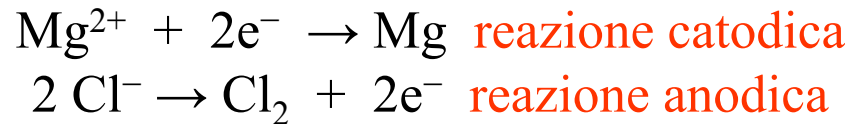
$$\begin{aligned} 0.0821 \text{ equivalenti} \times 8.933 \text{ (g/equivalente)} &= 0.7333993 \text{ g risposta della calcolatrice} \\ &= 0.733 \text{ g risposta corretta} \end{aligned}$$

per Cl₂

$$\begin{aligned} 0.0821 \text{ equivalenti} \times 35.45 \text{ (g/equivalente)} &= 2.910445 \text{ g risposta della calcolatrice} \\ &= 2.91 \text{ g risposta corretta} \end{aligned}$$

Una corrente di 10 Ampere passa attraverso del cloruro di magnesio fuso per 15 minuti fra due elettrodi di carbonio.

Indicare le reazioni elettrodiche e calcolare le quantità di ciascun prodotto formato



Sono necessari 2 Faraday per liberare una mole di Mg e una di Cl₂

$$\text{Coulomb} = 10 \text{ A} \times 15 \text{ min} \times 60 \text{ sec/min} = 9000 \text{ C}$$

$$\text{Il numero di Faraday} = \frac{9000}{96500} = 0.093 \text{ F}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Peso di Mg} = 0.093 \times \frac{24.3}{2} = 1.13 \text{ g} \\ \text{Peso di Cl}_2 = 0.093 \times \frac{71}{2} = 3.3 \text{ g} \end{array} \right\} m = \frac{I \times t}{F} \left(\frac{\text{Peso Molecolare}}{n} \right)$$

Esistono diverse applicazioni commerciali delle celle elettrolitiche che hanno importanza, fra cui (1) produzione di importanti sostanze chimiche, (2) elettrorefinazione e purificazione dei metalli e (3) placcatura.

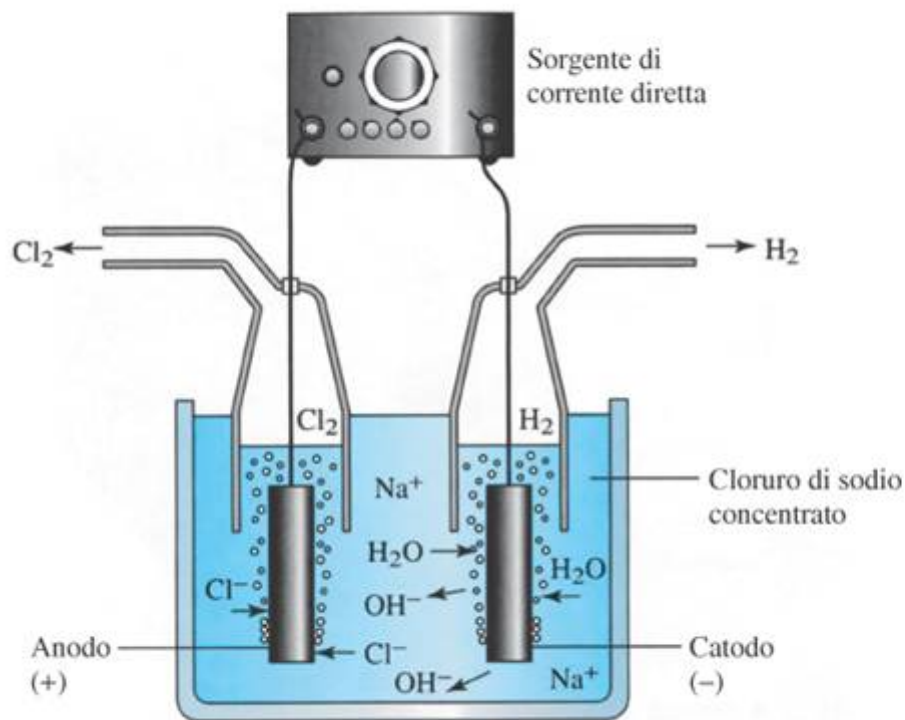
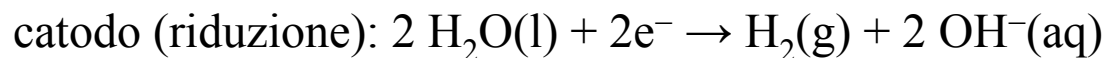
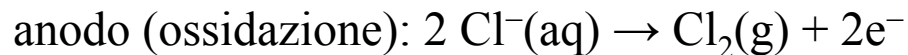
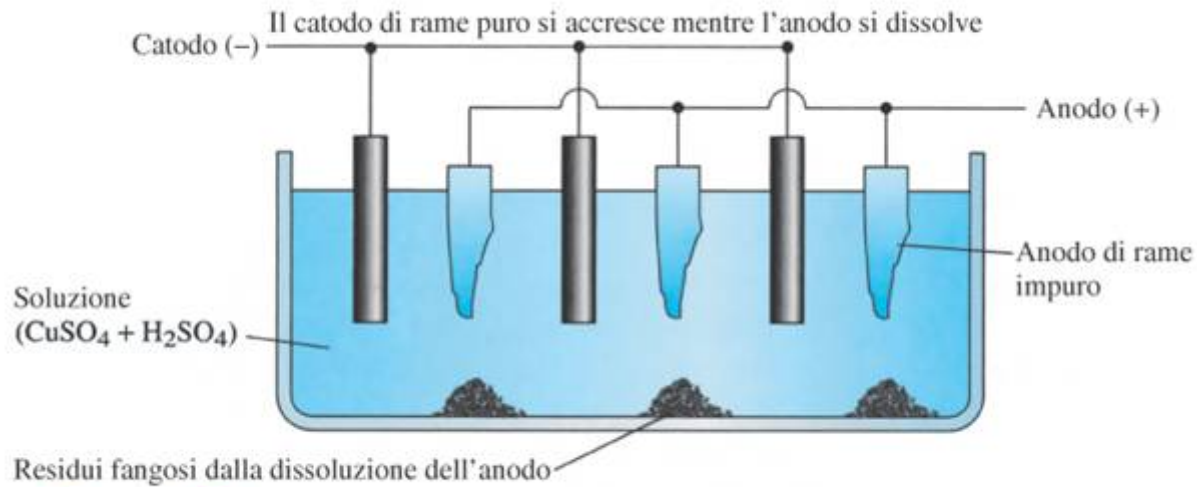


Figura 15.7
L'elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro di sodio (salamoia) produce idrogeno e cloro gassosi e idrossido di sodio in soluzione.

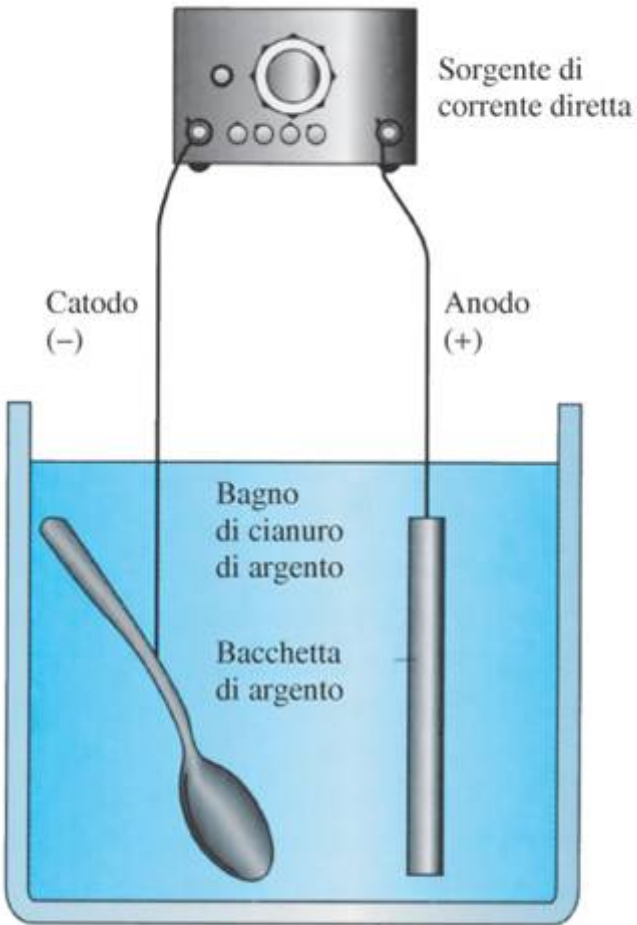




„ **Figura 15.8** Sezione trasversale di una cella elettrolitica per la purificazione del rame.

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

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



La **placcatura** è la deposizione, mediante elettrolisi, di un sottile strato di metallo su un oggetto

anodo (ossidazione): $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$

catodo (riduzione): $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

Reazioni di Ossidoriduzione Importanti.

Utilizzando l'energia elettrica per produrre energia chimica è possibile far avvenire una reazione di ossidoriduzione *non spontanea*. Questo processo è chiamato *elettrolisi* e avviene in un apparato che si chiama *cella elettrolitica*.

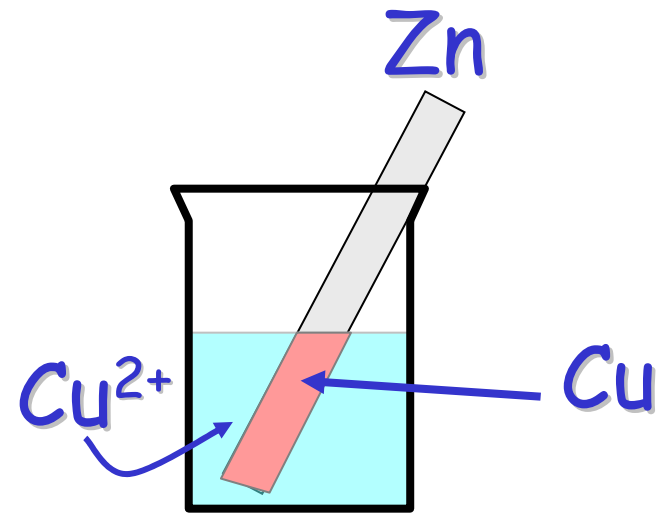
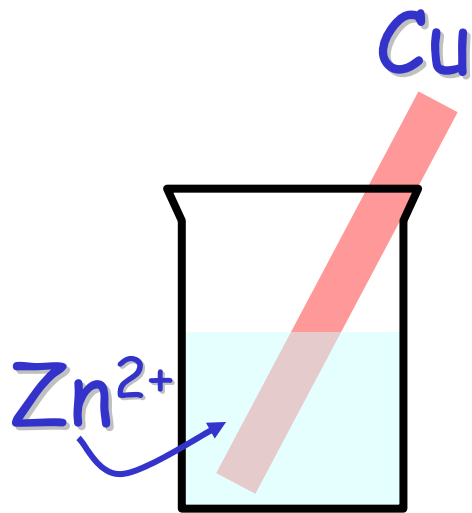
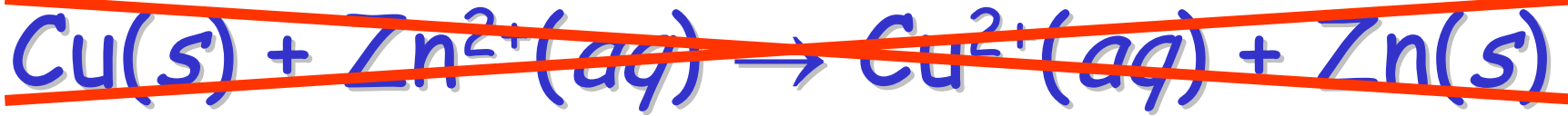
Una reazione di ossidoriduzione *spontanea* può essere utilizzata per convertire energia chimica in energia elettrica. Affinché ciò accada è necessario che la reazione abbia luogo in un particolare apparato detto *cella galvanica*.

Celle Galvaniche



Quando una bacchetta metallica di zinco viene immersa in una soluzione di solfato di rame (II), fonte di ioni Cu^{2+} , sulla bacchetta si forma uno strato di rame metallico.

Contemporaneamente parte dello zinco passa in soluzione sotto forma di ioni Zn^{2+} .

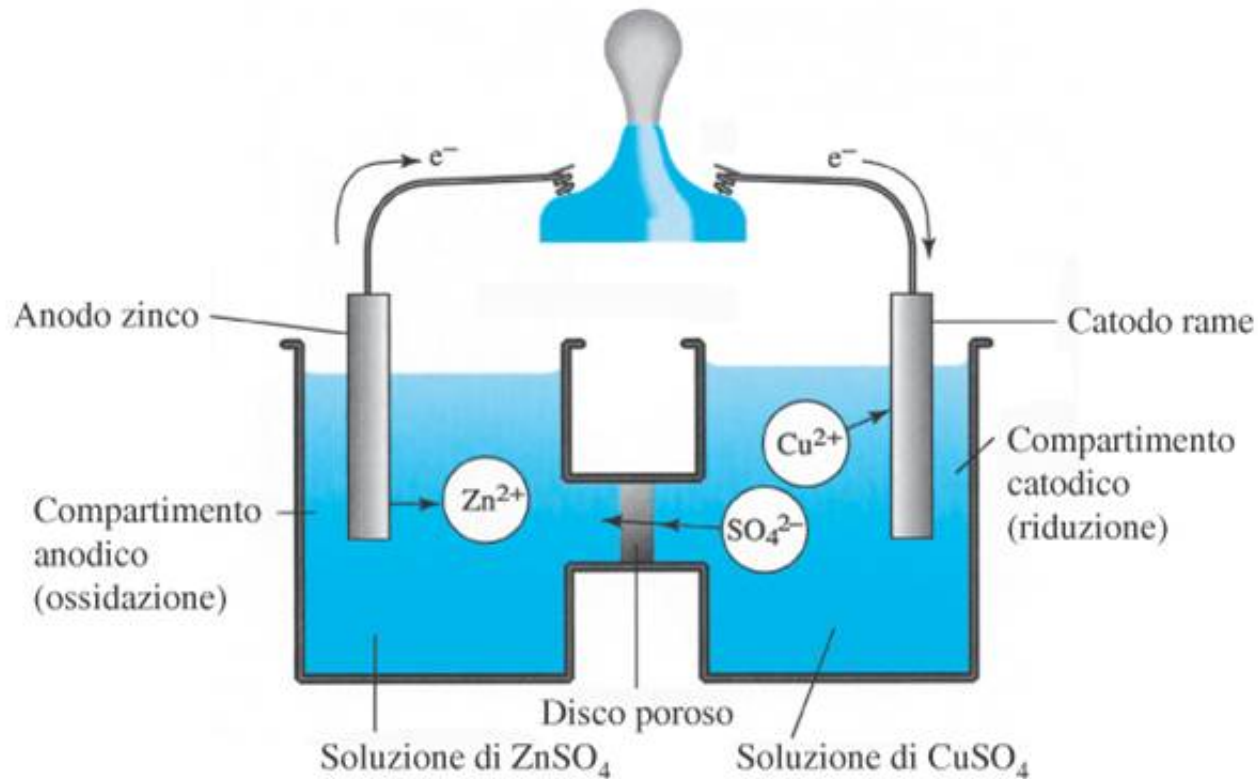


*potere ossidante
di Cu^{2+}/Cu*

>

*potere ossidante
di Zn^{2+}/Zn*

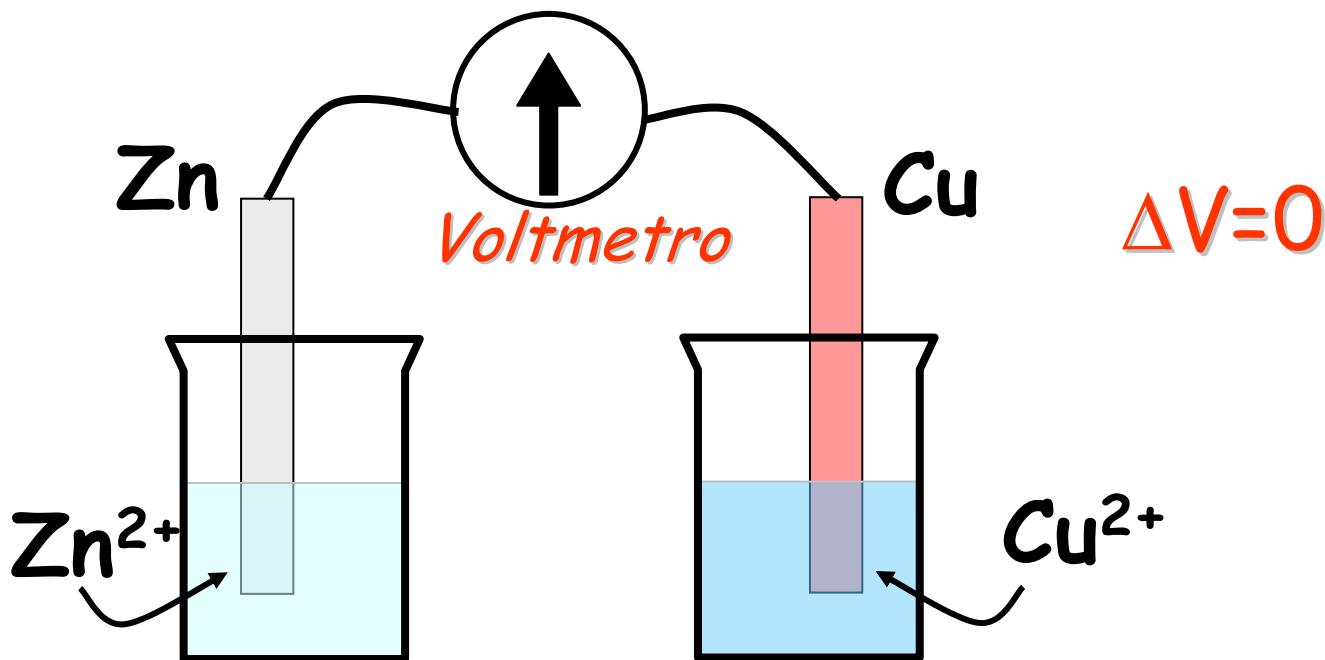
Una **cella galvanica** è un apparato in cui si utilizza una reazione redox spontanea per trasformare energia chimica in energia elettrica.



„ **Figura 15.3** Una cella galvanica zinco-rame. L'energia elettrica prodotta in questa cella deriva dalla reazione redox spontanea $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.

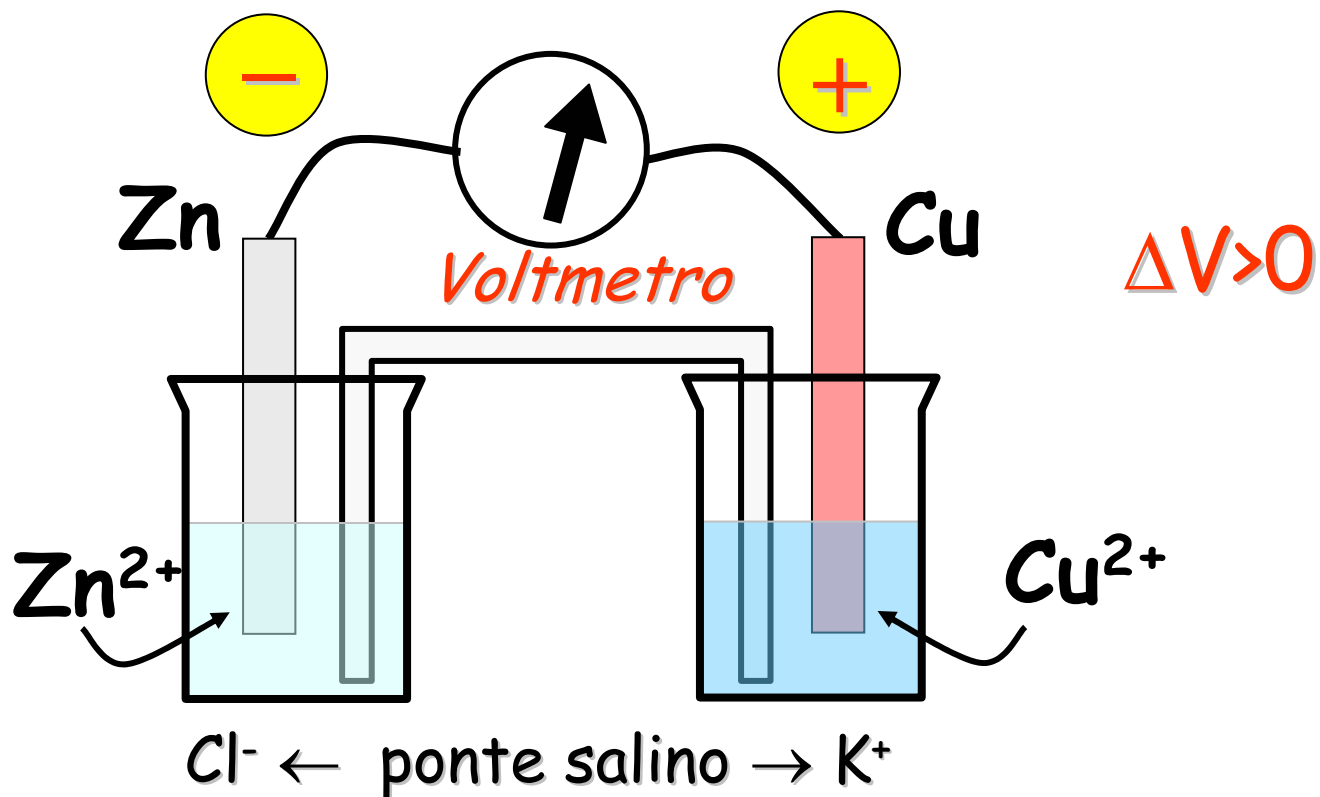


Se la reazione è spontanea, gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.

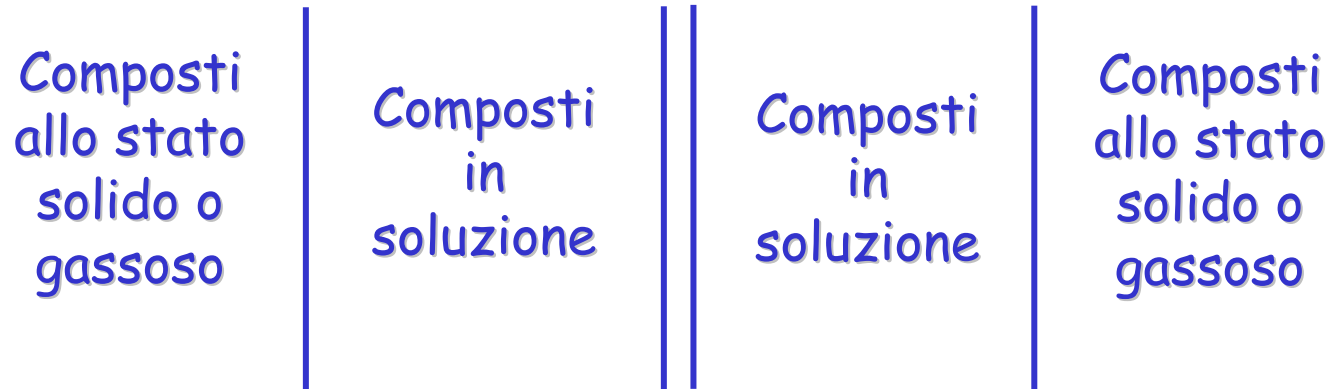




Se la reazione è spontanea, gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.



Schematizzazione di una pila:



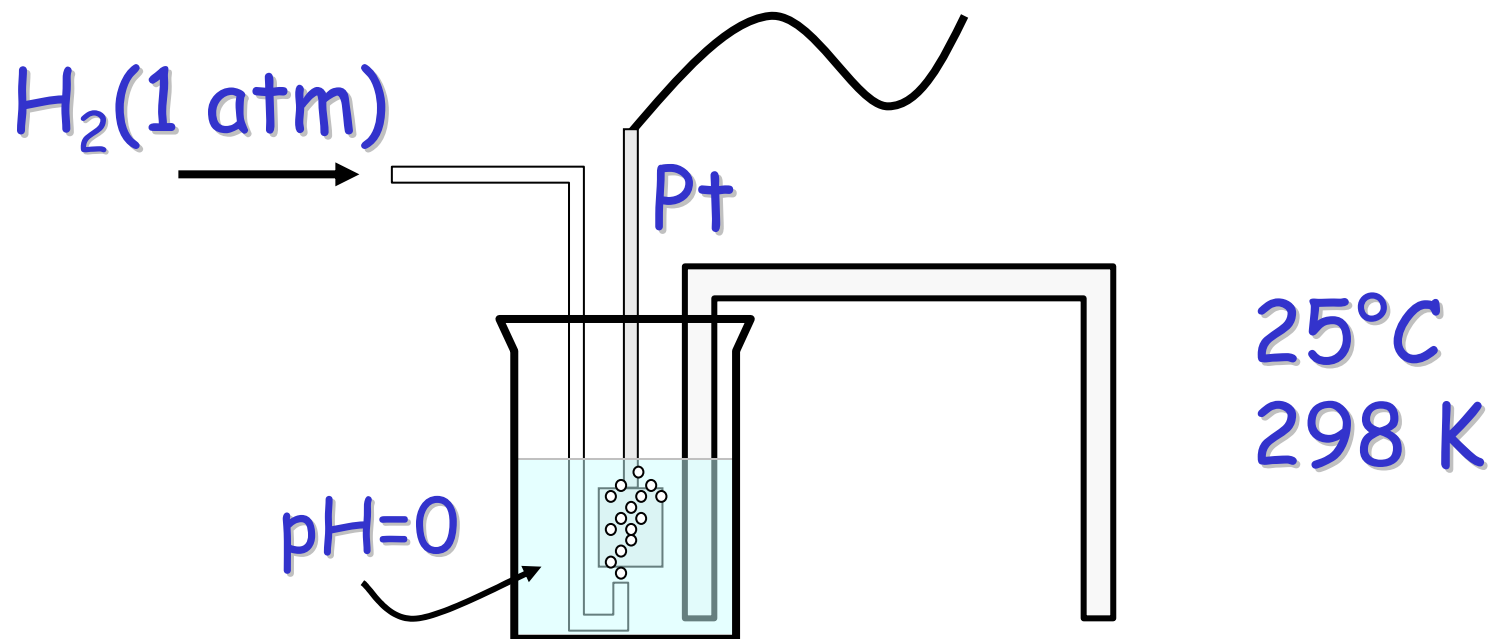
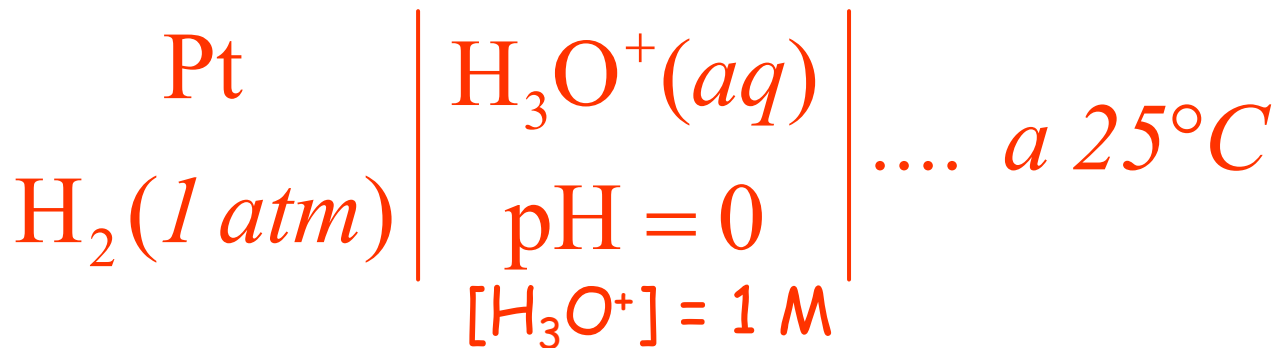
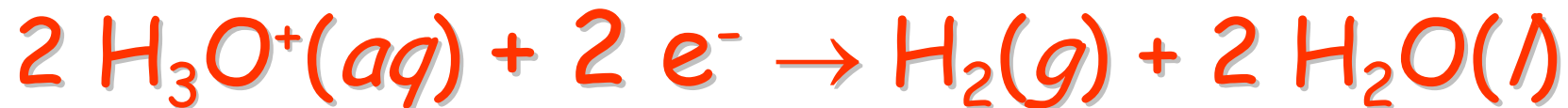
Anodo: Ossidazione

Catodo: Riduzione

Esempio:



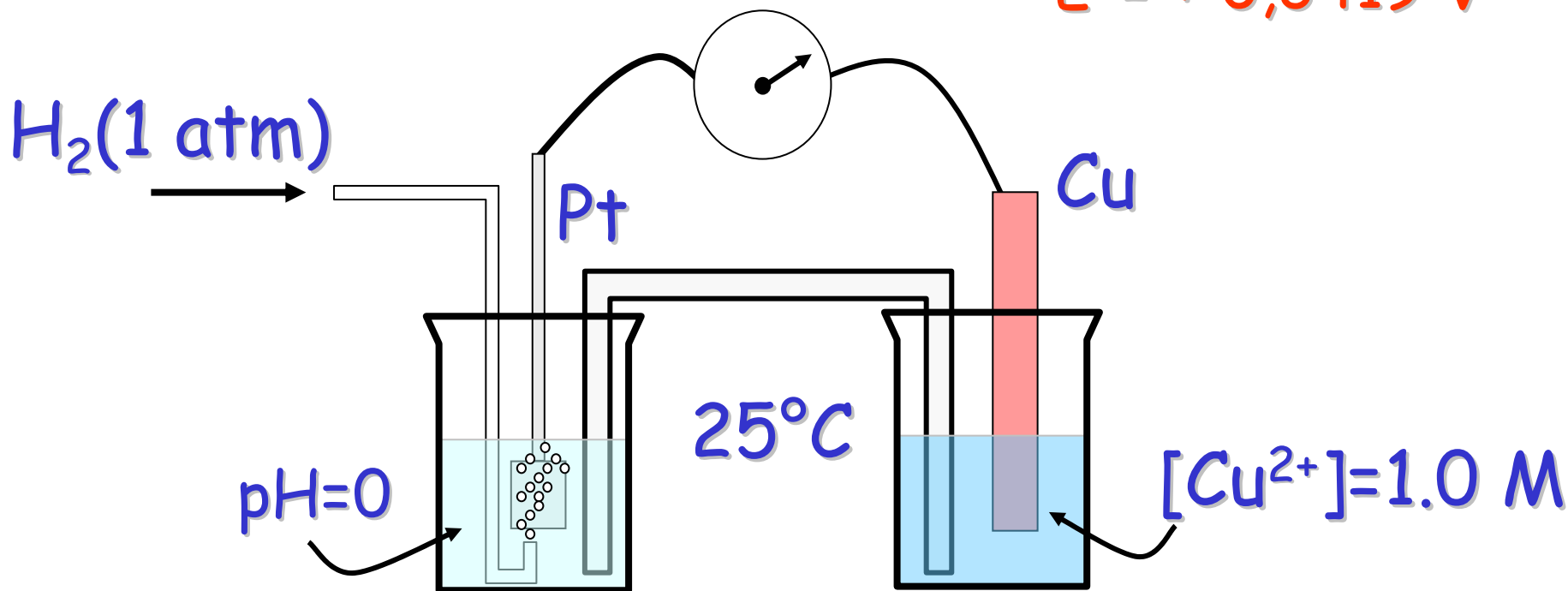
Elettrodo standard di riferimento:



Potenziale standard di riduzione:



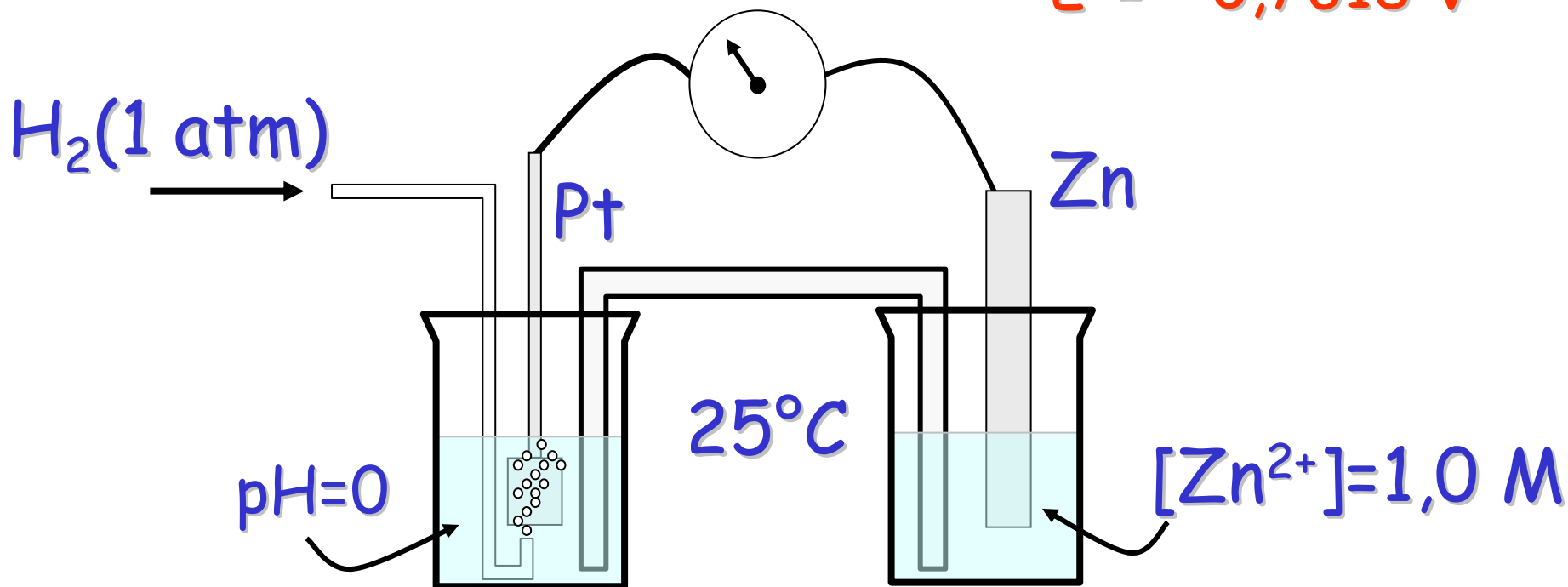
$$E^{\circ} = + 0,3419 \text{ V}$$



Potenziale standard di riduzione:



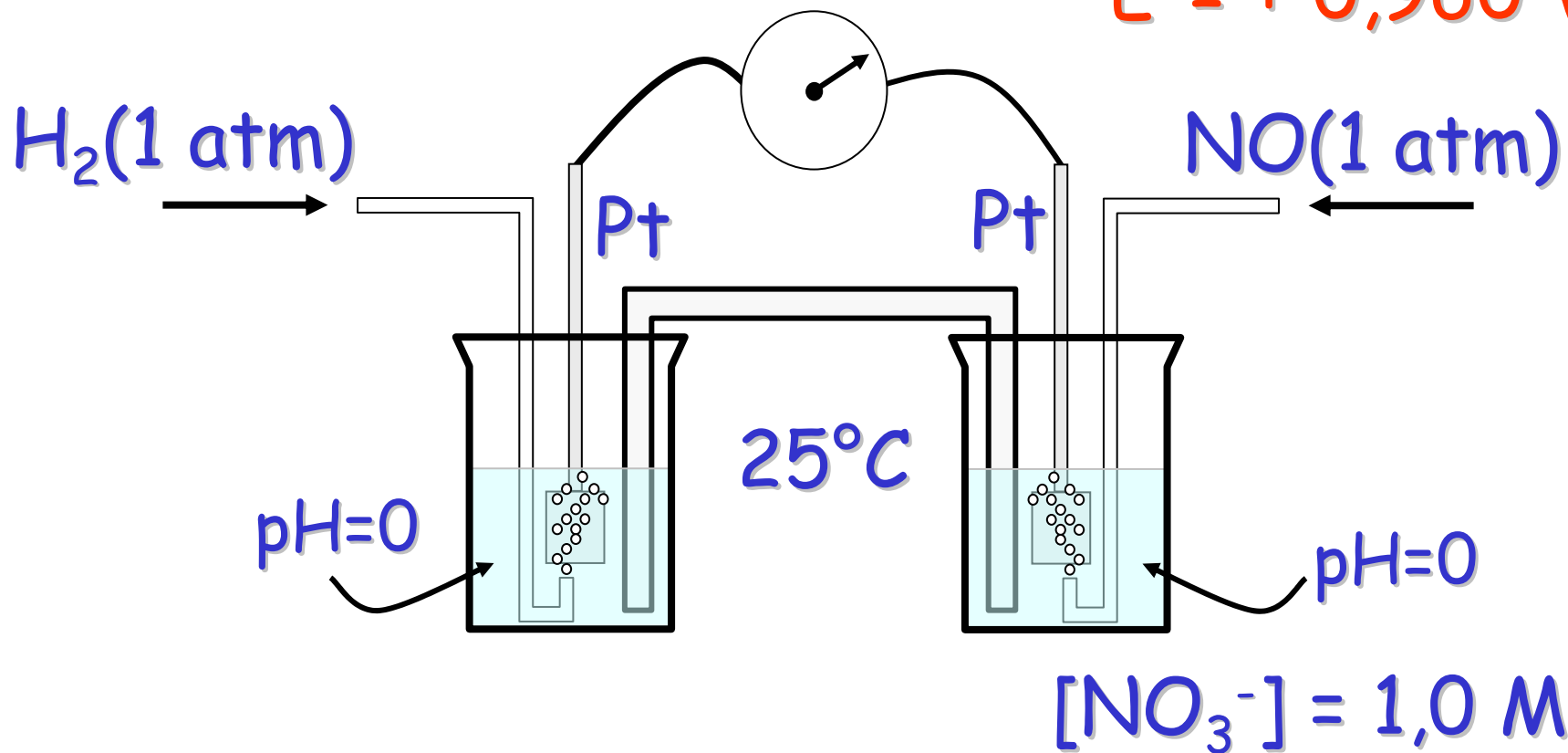
$$E^{\circ} = -0,7618 \text{ V}$$



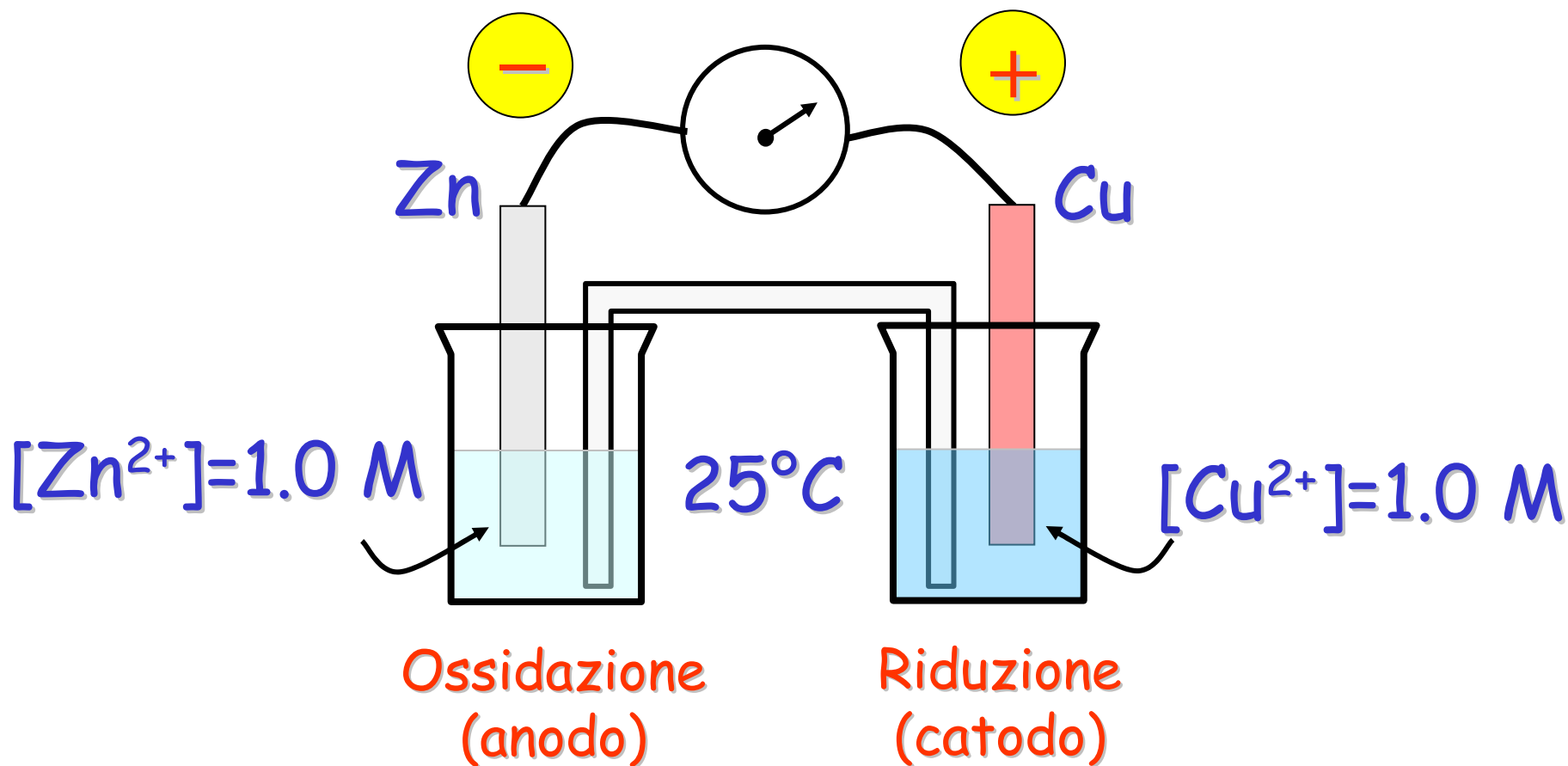
Potenziale standard di riduzione:



$$E^\circ = + 0,960 \text{ V}$$



$$\Delta E = E_{catodo}^{\circ} - E_{anodo}^{\circ} = 0.3419 + 0.7618 = 1.1037 V$$



Per calcolare il potenziale di un elettrodo, non allo stato standard, si usa l'equazione di Nernst.

specie ossidata + n e⁻ → specie ridotta

Quoziente della semireazione di riduzione (Q)

Potenziale standard

Costante universale dei gas

Temperatura in gradi Kelvin

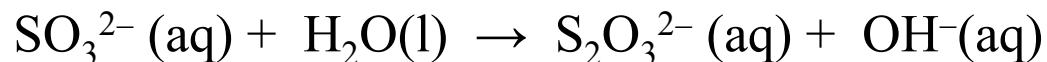
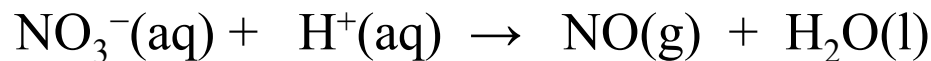
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{specie ridotta}]}{[\text{specie ossidata}]}$$

Numero degli elettroni

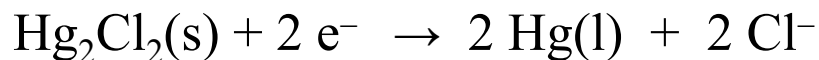
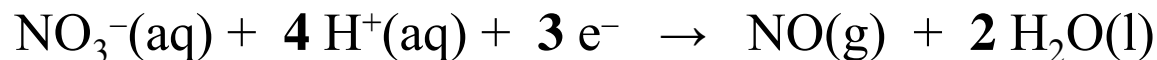
Costante di Faraday

$$\text{A } 25^{\circ}\text{C: } E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{specie ridotta}]}{[\text{specie ossidata}]}$$

Scrivere l'equazione di Nernst per le seguenti semireazioni, da bilanciare, corrispondenti a possibili semicelle, :



Primo Stadio: Bilanciamento delle semireazioni

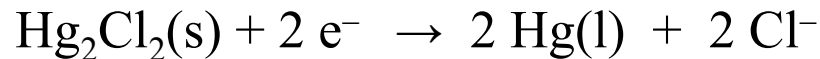


Secondo stadio; Le espressioni dell'equazione di Nernst per i tre casi sono rispettivamente:



$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{3} \log \frac{p_{\text{NO}}}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}$$

la concentrazione dell'acqua liquida non è esplicitamente riportata in quanto essa è praticamente costante.



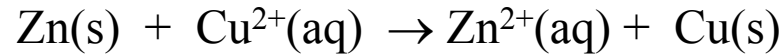
$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

anche in questo caso le concentrazioni delle fasi condensate $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ e $\text{Hg}(\text{l})$ sono costanti e non sono esplicitamente riportate nell'equazione di Nernst.



$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{4} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{OH}^-]^6}{[\text{SO}_3^{2-}]^2}$$

Considerato la pila Cu/Zn, in cui l'energia elettrica prodotta, che chiameremo potenziale della pila, è generato dalla reazione spontanea



$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ $E^\circ = +0.3402$ Volt
 potenziale dell'elettrodo che funziona da catodo (riduzione)

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ $E^\circ = -0.7628$ Volt
 potenziale dell'elettrodo che funziona da anodo (ossidazione):

$$E_{\text{catodo}} = E^\circ_{\text{catodo}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$$

$$E_{\text{anodo}} = E^\circ_{\text{anodo}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$$

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

$\Delta E > 0$ *reazione spontanea-
 individuato in modo corretto
 anodo e catodo*

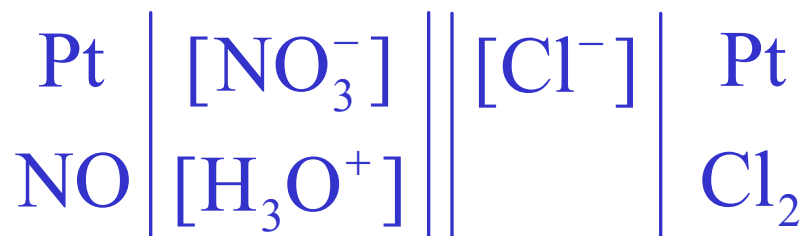
$\Delta E < 0$ *reazione non spontanea-
 invertire anodo con catodo*

$\Delta E = 0$ *pila scarica- Equilibrio*

Il potenziale di una pila, detto più comunemente **forza elettromotrice della pila (fem) o voltaggio**, è una grandezza sempre positiva, poiché risulta dalla differenza fra il potenziale dell'elettrodo che ha potenziale di riduzione maggiore e quello dell'elettrodo che ha potenziale di riduzione minore ciascuno preso con il proprio segno.

In pratica questo potenziale è la differenza fra il potenziale della semicella o elettrodo che funziona da catodo e quello della semicella o elettrodo che funziona da anodo.

$$E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\textit{prodotti}]}{[\textit{reagenti}]}$$



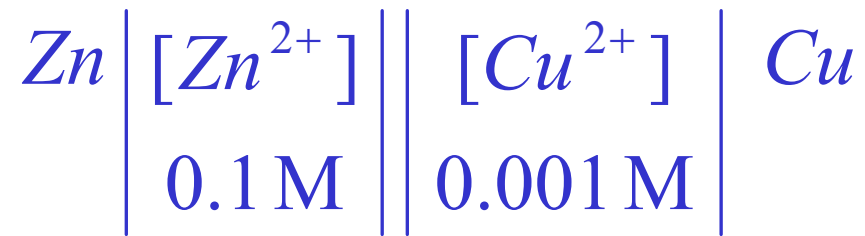
$$E_1 = 0.960 - \frac{0.05916}{3} \log \frac{P_{\text{NO}}}{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^4}$$

$$E_2 = 1.358 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}}$$

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} > 0$$

$$E_{\text{catodo}} > E_{\text{anodo}}$$

Calcolare la f.e.m di una pila Cu-Zn in cui la concentrazione di Cu^{2+} è 0.001 M e quella di Zn^{2+} 0.1 M



$$E_{\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = E_1$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = E_2$$

$$E_1 = 0.25 \text{ V} \quad E_2 = -0.79 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0.25 - (-0.79) = 1.04 \text{ volt}$$

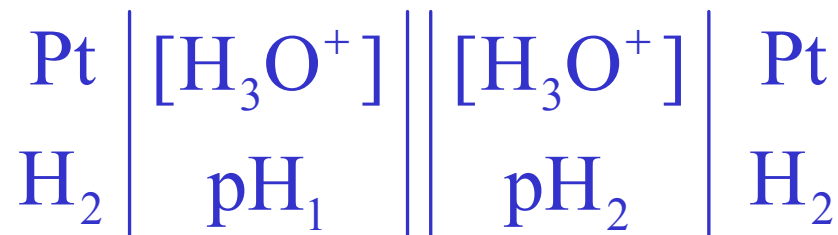
Pila a concentrazione:



$$E = E_o - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$c_1 = c_2$ *pila scarica*
 $c_1 < c_2$ *catodo a destra*
 $c_1 > c_2$ *catodo a sinistra*

altro esempio di pila a concentrazione:



misura del pH di una soluzione

Calcolo di costanti di equilibrio utilizzando metodi elettrochimici

La cella galvanica o pila avrà un voltaggio che tenderà ad un valore zero quando le concentrazioni di reagenti e prodotti abbiano raggiunto i valori che soddisfano la costante di equilibrio. Nell'equazione di Nernst relativa alla cella o pila avremmo in queste condizioni $\Delta E = 0$

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0 \text{ in condizioni di equilibrio}$$

$$0 = \Delta E = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]}$$

dove, poiché si è raggiunto l'equilibrio il rapporto

$$\frac{[\text{prodotti}]}{[\text{reagenti}]} = K_{\text{eq}}$$

$$\text{quindi } 0 = \Delta E = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} - 0.05916/n \log K_{\text{eq}}$$

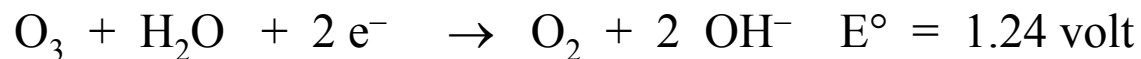
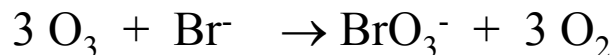
$$E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = \Delta E^{\circ} = 0.05916/n \log K_{\text{eq}}$$

Da questa relazione riarrangiando i termini si ottiene:

$$\log K_{\text{eq}} = (\Delta E^{\circ} \times n) / 0.05916$$

$$\text{e quindi } \mathbf{K_{eq}} = \mathbf{10^{(\Delta E^{\circ} \times n) / 0.05916}}$$

Mediante l'uso dei valori dei potenziali di riduzione determinare il valore della costante di equilibrio per la seguente reazione di ossido-riduzione:



La reazione di cui si vuole determinare la costante sarà quella ottenibile dalla prima delle due semireazioni moltiplicata per 3, cui va sommata la seconda delle semireazioni tal quale, ma invertendo i prodotti con i reagenti. Il valore della costante di equilibrio dall'equazione:

$$K_{\text{eq}} = 10^{(\Delta E^\circ \cdot n) / 0.05916}$$

sarà:

$$K_{\text{eq}} = 10^{[(1.24-0.610) \cdot 6] / 0.0592} = 10^{[(1.24-0.610) \cdot 6] / 0.05916}$$

$$= 10^{63.89452333} \quad \text{risposta della calcolatrice}$$

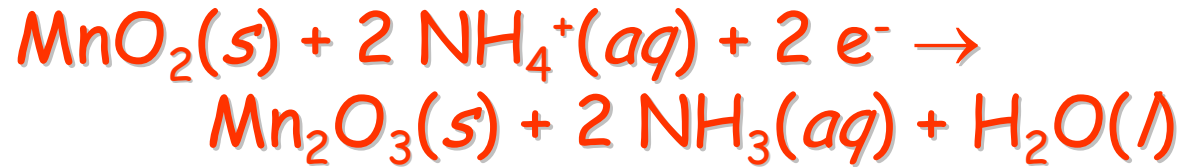
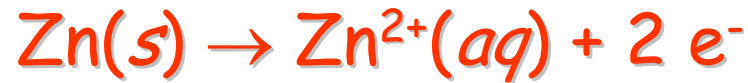
$$= 10^{63} \quad \text{risposta corretta}$$

PILE ZINCO-CARBONE (Pile Leclanché)

Catodo metallico (ottone)

Chiusura in plastica

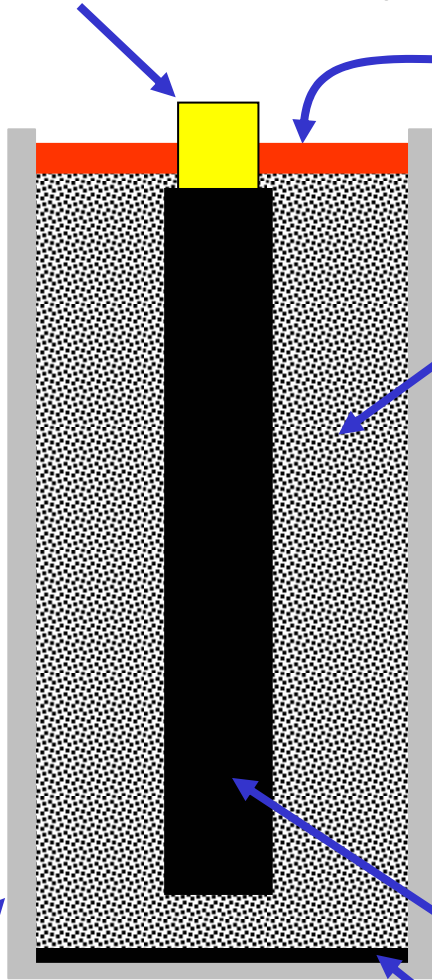
Impasto di $ZnCl_2$,
 NH_4Cl e polvere
di carbone



Grafite

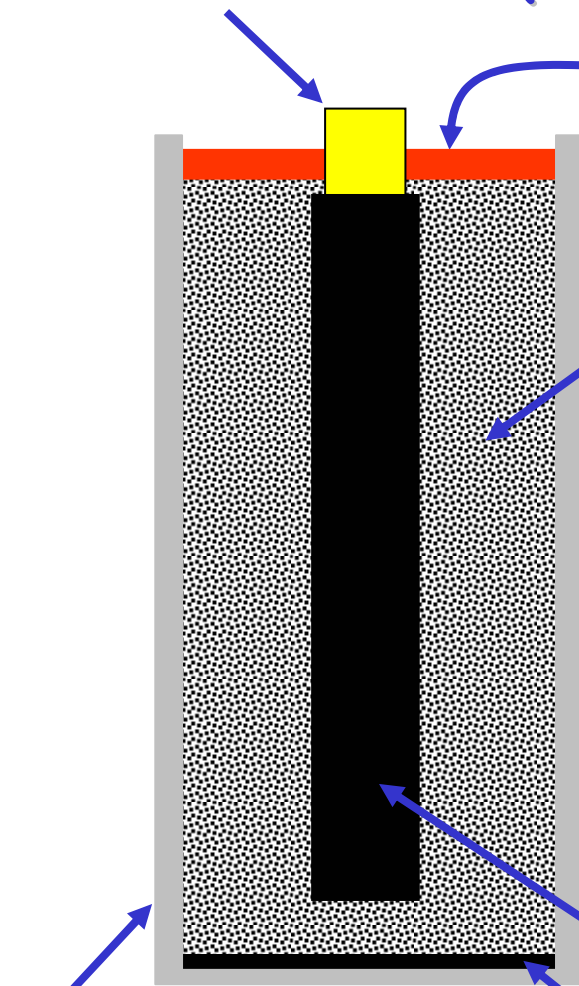
Involucro di zinco
(anodo)

$MnO_2(s)$



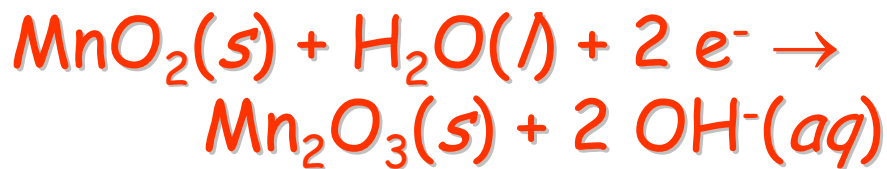
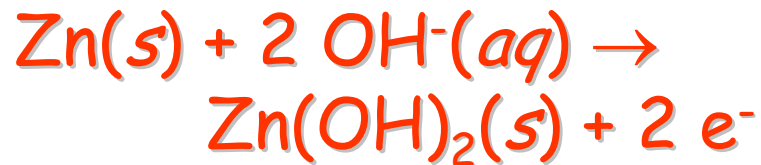
PILE ALCALINE (a voltaggio costante)

Catodo metallico (ottone)



Chiusura in plastica

Impasto di $ZnCl_2$,
 KOH e polvere di
carbone



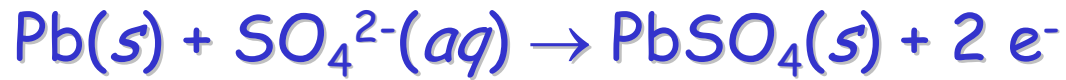
Involucro di zinco
(anodo)

Grafite

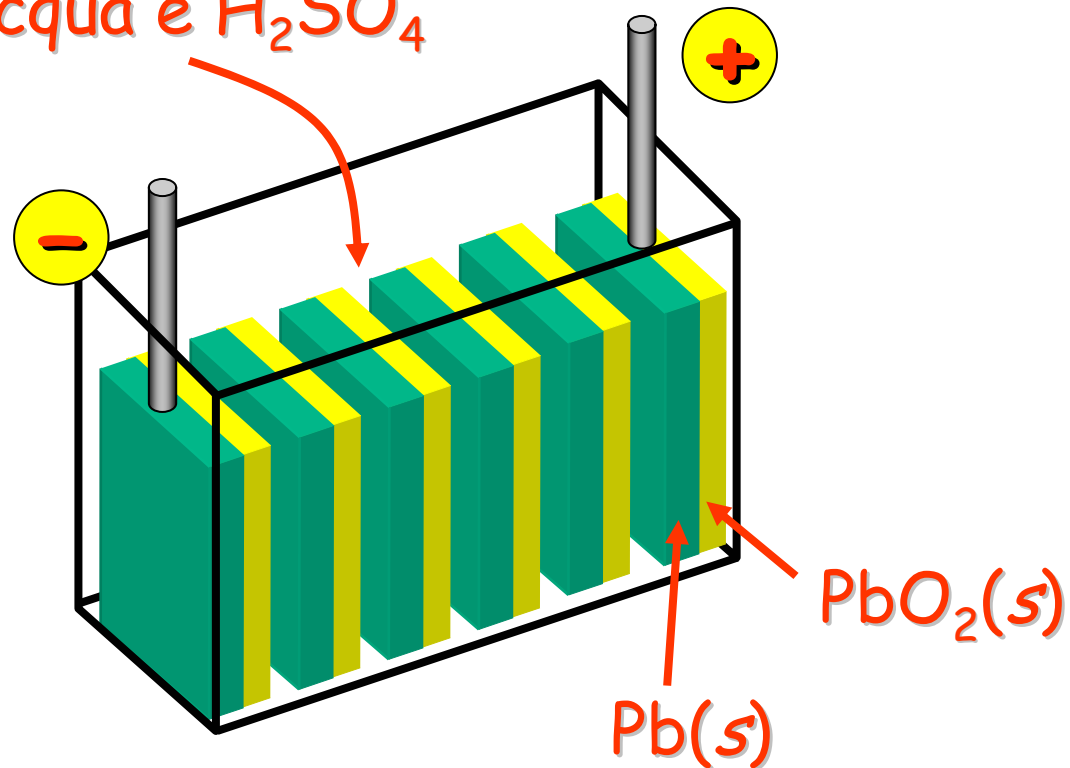
$MnO_2(s)$

BATTERIE AL PIOMBO

processo di scarica (pila)



soluzione di acqua e H_2SO_4

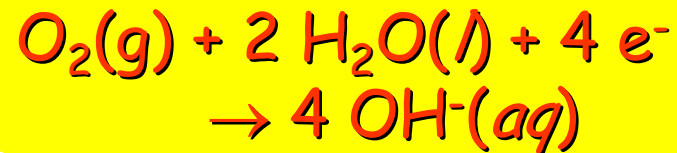


CELLA A COMBUSTIBILE IDROGENO-OSSIGENO

Anodo:



Catodo:



Vapore
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\text{H}_2(\text{g})$

$\text{O}_2(\text{g})$

*Elettrodi di
carbone poroso
contenenti nichel*

*Soluzione calda con
 $\text{K}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$*

