

Elettrochimica

L'elettrochimica studia le variazioni chimiche prodotte dalla corrente elettrica e la produzione di elettricità ottenuta tramite reazioni chimiche.

Le reazioni elettrochimiche implicano il trasferimento di elettroni e sono quindi reazioni di ossido-riduzione. I processi di ossidazione e riduzione avvengono in zone separate. Queste zone vengono dette celle.

Le celle elettrolitiche

Le **celle elettrolitiche** sono quelle nelle quali l'energia elettrica fornita da una sorgente esterna fa avvenire delle reazioni chimiche.

Le **celle voltaiche** o **galvaniche** sono quelle nelle quali delle reazioni chimiche spontanee producono energia elettrica.

L'ossidazione consiste in un aumento del numero di ossidazione e corrisponde alla perdita, anche apparente, di elettroni.

La riduzione consiste invece in una diminuzione del numero di ossidazione e corrisponde ad un acquisto, anche apparente di elettroni.

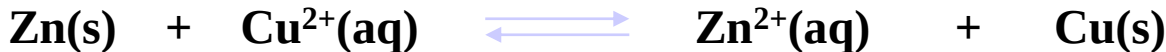
Ossidoriduzione

In una reazione di **ossidoriduzione** c'è un trasferimento di elettroni da una specie che si ossida a una specie che si riduce.

Questo trasferimento può avvenire:

- per contatto diretto delle sostanze interessate. In questo caso la reazione avviene per via chimica.

- in modo separato, nello spazio, delle sostanze che partecipano alla ossidoriduzione ed in questo caso la reazione avviene per via elettrochimica.



Ponte salino

Se si collegano i due elettrodi con un conduttore metallico non si osserva nessun passaggio di corrente. Questo è dovuto a un accumulo di cariche elettriche positive nella semipila Zn^{++}/Zn e cariche negative nella semipila Cu^{++}/Cu .

Questo eccesso di cariche impedisce il passaggio di corrente attraverso il circuito esterno.

Il processo ossidoriduttivo per via elettrochimica può avvenire solo se si riequilibra lo sbilanciamento delle cariche.

Questo si ottiene mediante un ponte salino, che è costituito da un tubo rigido, riempito di una soluzione salina concentrata (KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , ecc.) e con setti porosi agli estremi immersi nelle due soluzioni.

Pila Zinco/Rame

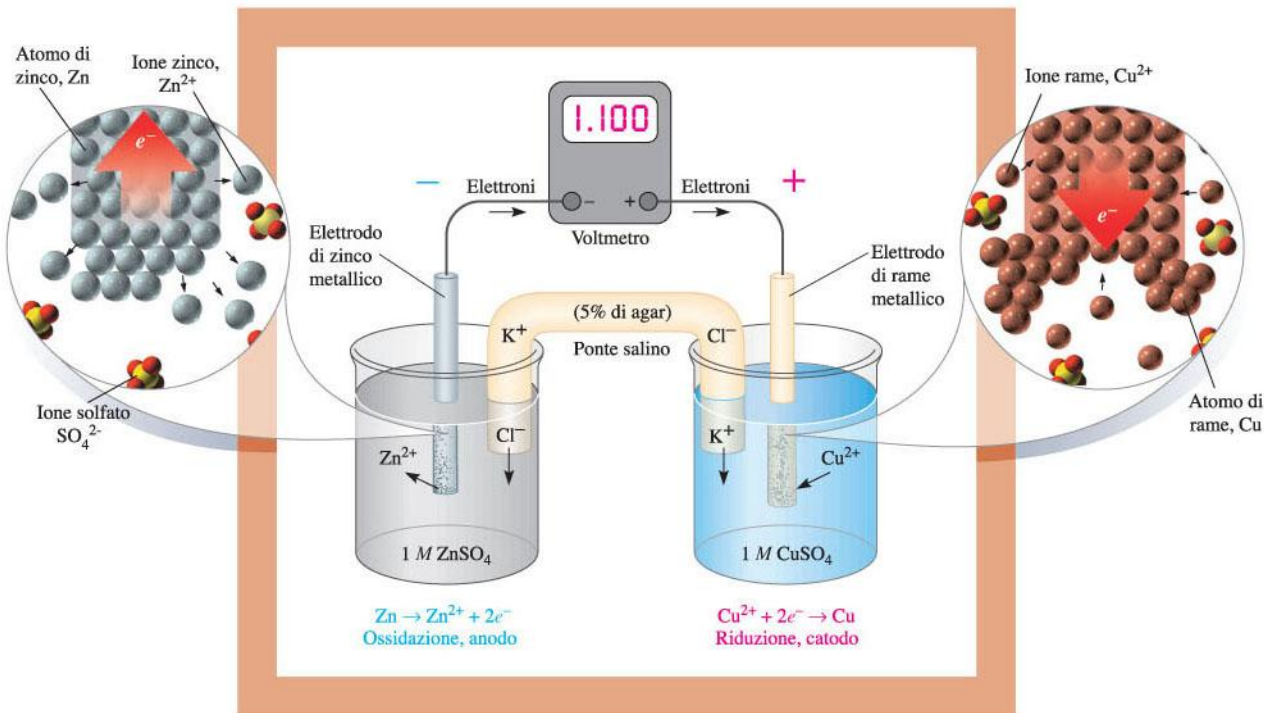


Figura 21-6 La cella voltaica zinco-rame utilizza la reazione



Il potenziale standard di questa cella è 1.10 volt.

La cella voltaica Cu-Ag

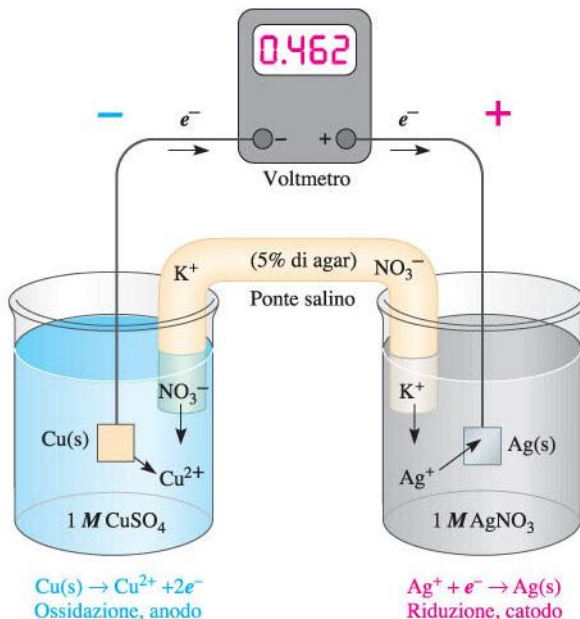


Figura 21-7 La cella voltaica rame-argento sfrutta la reazione



Il potenziale standard di questa cella è 0.462 volt. Questa cella standard può essere rappresentata come $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(1\text{ M})||\text{Ag}^+(1\text{ M})|\text{Ag}$.

Reazioni Zn/Cu



Charles D. Winters

(a)



James W. Morganthaler

(b)

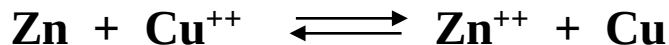
(a) Una laminetta di zinco fu posta in una soluzione blu di solfato di rame(II), CuSO_4 (bicchiere di sinistra). Il Cu^{2+} in soluzione ossida lo Zn metallico e deposita Cu metallico sulla laminetta di zinco, mentre lo Zn^{2+} ossidato passa in soluzione. La soluzione risultante di solfato di zinco è incolore (bicchiere di destra). Questa è la stessa reazione complessiva che avviene quando le due semi-reazioni sono separate nella cella zinco-rame (vedi Figura 21-6). (b) Nessuna reazione avviene quando un filo di rame è posto in una soluzione incolore di solfato di zinco. La reazione



è l'opposta della reazione spontanea della Figura 21-6, e quindi *non è spontanea*.

Forza Elettromotrice della pila

Una volta stabilito il contatto elettrico mediante il ponte salino osserveremo il passaggio di un flusso di elettroni dall'elettrodo di zinco a quello di rame.



Calcolo f.e.m.

Questo passaggio di corrente si osserva mediante un amperometro collegato tra i due elettrodi.

L'elettrodo a potenziale minore, dove avviene l'ossidazione, si chiama anodo (negativo).

L'elettrodo a potenziale maggiore, dove avviene la riduzione, si chiama catodo (positivo).

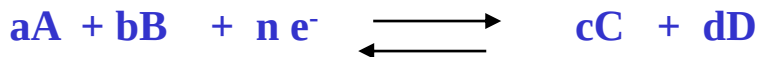
La differenza di potenziale elettrico è data da:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

la specie ossidata della coppia che ha il potenziale elettrico più alto (Cu^{++} della coppia Cu^{++}/Cu) si riduce, ossidando la specie ridotta della coppia che ha il potenziale elettrico minore (Zn della coppia Zn^{++}/Zn).

Equazione di Nernst

Il potenziale di redox di una semipila dipende anche dalle concentrazioni delle sostanze che partecipano alla reazione di ossidoriduzione



che può avvenire a un elettrodo.

A 25 °C il potenziale è dato dalla seguente espressione detta equazione di *Nernst*:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

Potenziale standard

E° è il potenziale standard della semicella.

Questa equazione è valida solamente per soluzioni ideali.

Nel caso di sostanze gassose il valore corrisponde alla pressione parziale.

Se sono sostanze solide o liquidi puri non compaiono nell'equazione (corrisponde all'unità).

Il potenziale standard corrisponde al potenziale di una semipila quando le concentrazioni sono uguali all'unità sia per la pressione dei gas sia per le sostanze in soluzione.

Tavola potenziali di normali

Allo scopo di costruire una tavola dei potenziali normali è necessario definire un riferimento arbitrario poiché non è possibile un valore assoluto di potenziale.

E' stato preso come riferimento l' elettrodo normale a idrogeno, la cui semireazione è:



Esso è costituito da una lamina di platino immersa in una soluzione acquosa contenente $[\text{H}_3\text{O}^+] 1 \text{ M}$.

Da questo si possono derivare tutti i potenziali delle semireazioni riferite al potenziale della cella a idrogeno preso come riferimento e definito uguale a zero.

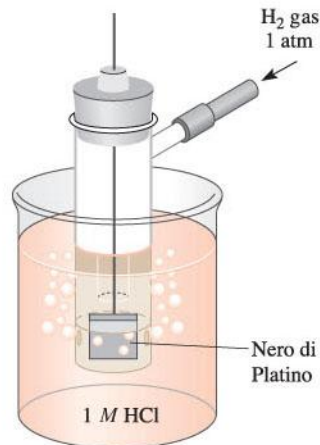


Figura 21-8 L'elettrodo standard a idrogeno (SHE). Una rappresentazione a livello molecolare del funzionamento dell'elettrodo standard a idrogeno come catodo è mostrata nella Figura 21-9 e come anodo nella Figura 21-10.

Tabella Potenziali Standard di riduzione

TABELLA 21-2 *Potenziali standard di riduzione in soluzioni acquose a 25°C*

Elemento	Semi-reazione di riduzione	Potenziale di riduzione standard E^0 (volt)
Li	$\text{Li}^+ + e^- \longrightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87
Na	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.66
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.44
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.25
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.14
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000 (elettrodo di riferimento)
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337
I_2	$\text{I}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.799
Br_2	$\text{Br}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.08
Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.50
F_2	$\text{F}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

Forza crescente come agente ossidante
facilità di riduzione crescente

Forza crescente come agente riducente
facilità di ossidazione crescente

Tabella semi-celle

TABELLA 21-3

Potenziali standard di riduzione di alcune semi-celle

Semi-reazione di riduzione

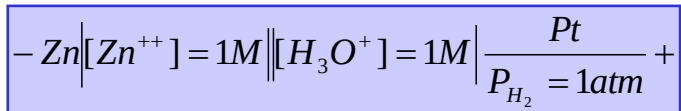
Potenziali standard
di riduzione E^0 (volt)

$\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.22
$\text{Fe(OH)}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{PbSO}_4 + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
$\text{Sn}^{4+} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{AgCl} + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	$\longrightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0.49
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.58
$\text{Fe}^{3+} + e^-$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^-$	$\longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^-$	$\longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.507
$\text{Cl}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.685

Forza crescente come agente ossidante
facilità di riduzione crescente

Forza crescente come agente riducente
facilità di ossidazione crescente

Esempio



ottenuto accoppiando un elettrodo normale a idrogeno e un elettrodo normale a Zn^{++}/Zn e il voltaggio misurato è 0.76 V.

$$\Delta E = 0.76 \text{ V} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.00 \text{ V} - E_{\text{anodo}} \text{ e quindi}$$

$$E_{\text{anodo}} = - .76 \text{ V}$$

La cella Standard Zn-SHE

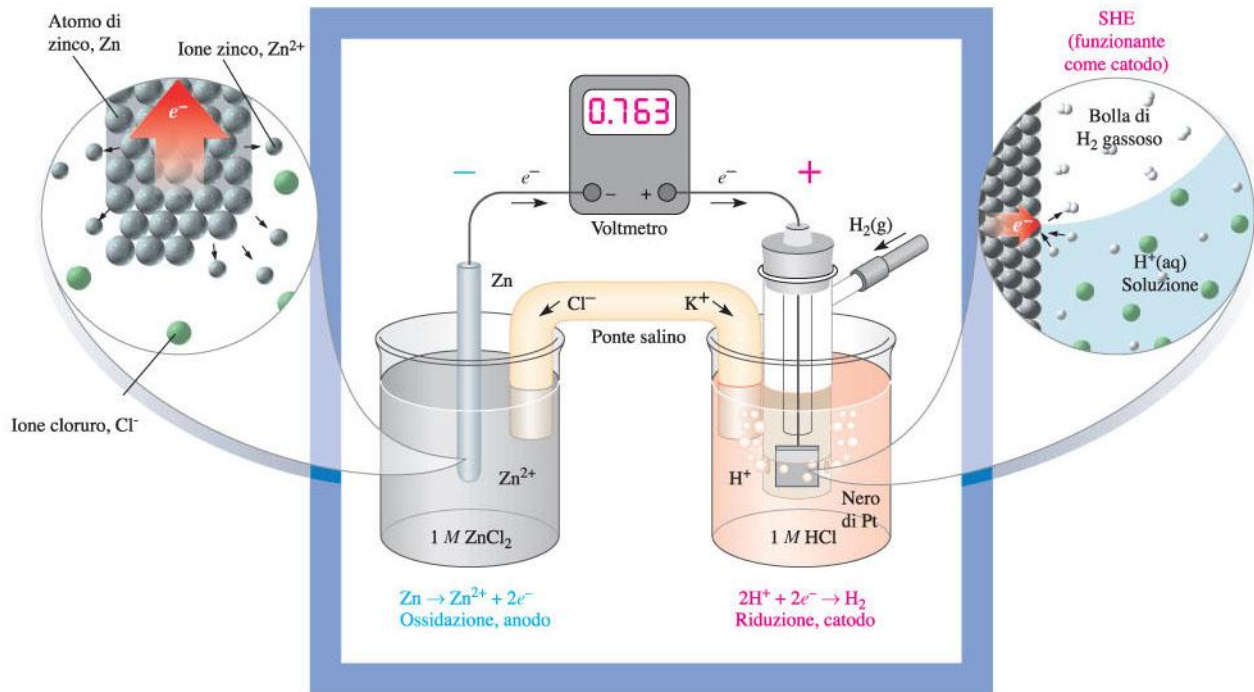
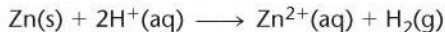


Figura 21-9 La cella $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1\text{ M})||\text{H}^+(1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$, nella quale avviene la seguente reazione complessiva.



In questa cella l'elettrodo standard ad idrogeno funziona come catodo.

La cella standard rame-SHE

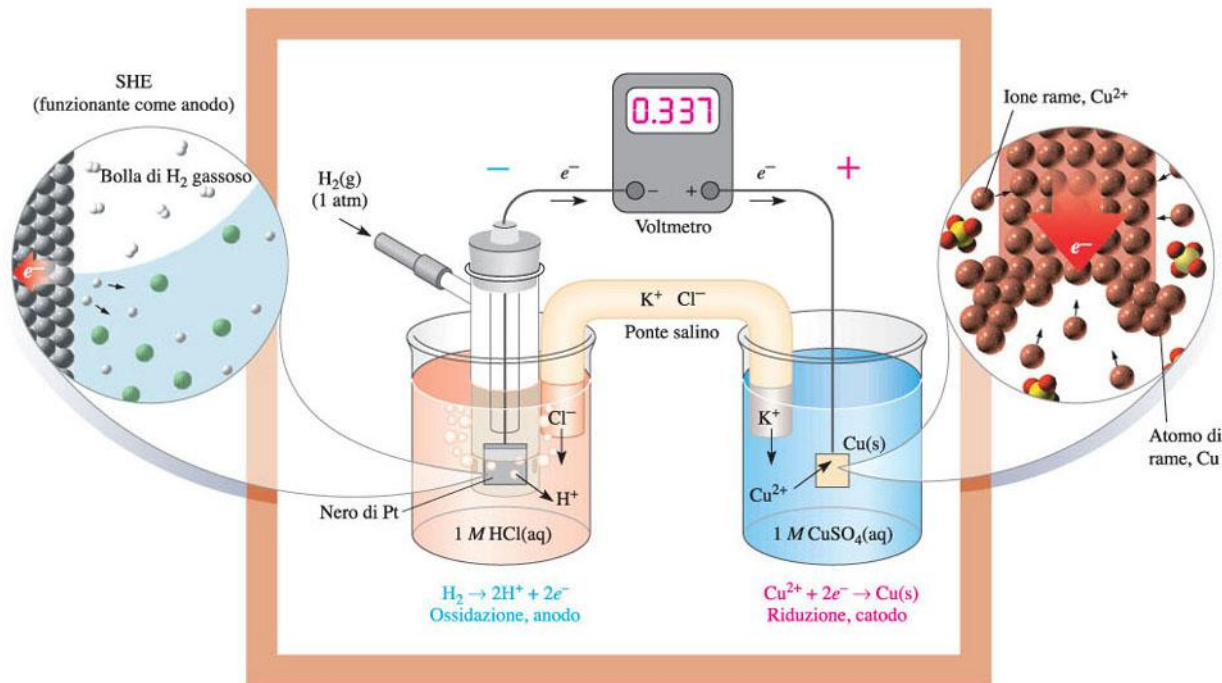
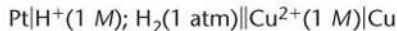


Figura 21-10 La cella standard rame-SHE



In questa cella, l'elettrodo standard a idrogeno funziona come anodo. La reazione complessiva è



Cella a concentrazione

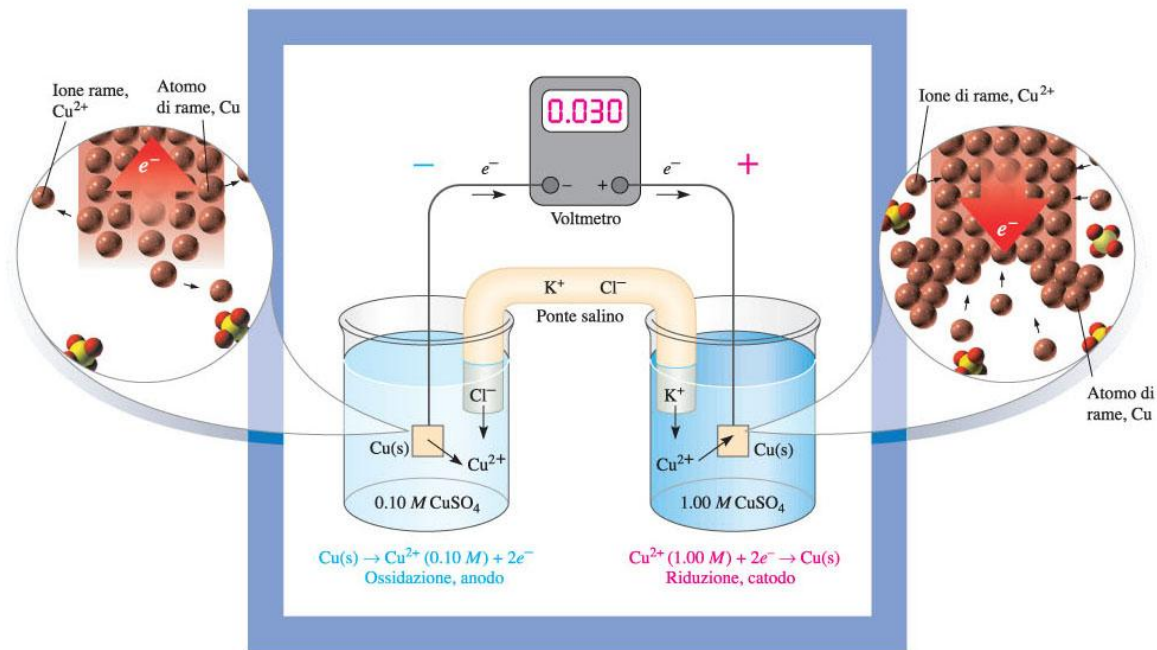
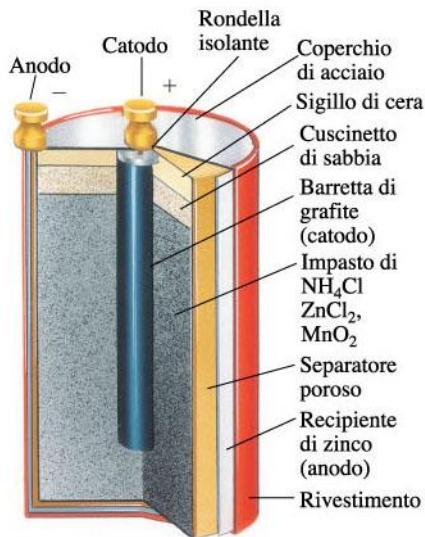


Figura 21-14 Cella a concentrazione $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0.10 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(1.00 \text{ M})|\text{Cu}$. La reazione globale provoca una diminuzione della concentrazione di $[\text{Cu}^{2+}]$ nella soluzione più concentrata ed un aumento nella soluzione più diluita.

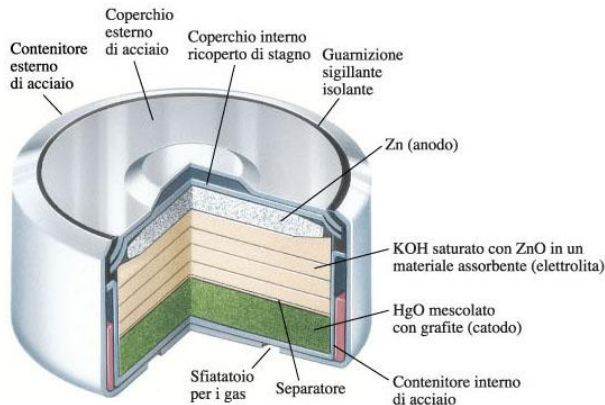
La cella Leclanchè è una cella a secco



(a)

Figura 21-15 (a) La cella Leclanchè è una cella a secco che genera una differenza di potenziale di circa 1.6 V.

La batteria a Hg



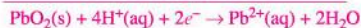
Courtesy of Eveready Battery Company

La batteria a mercurio del tipo frequentemente usata negli orologi, nei calcolatori e negli apparecchi acustici è una cella primaria. Sebbene sia noto che la presenza di mercurio nelle riserve di acqua causa problemi alla salute, non è stata trovata alcuna evidenza conclusiva che lo smaltimento delle batterie per uso domestico sia responsabile di questo problema. Tuttavia i costruttori stanno lavorando per diminuire la quantità di mercurio presente nelle batterie. Negli ultimi anni, la quantità di mercurio nelle batterie alcaline è molto diminuita; contemporaneamente la durata di queste batterie è aumentata notevolmente.

Accumulatore al piombo

Durante la scarica

Lastra di PbO_2 (catodo)



Lastra di Pb (anodo)

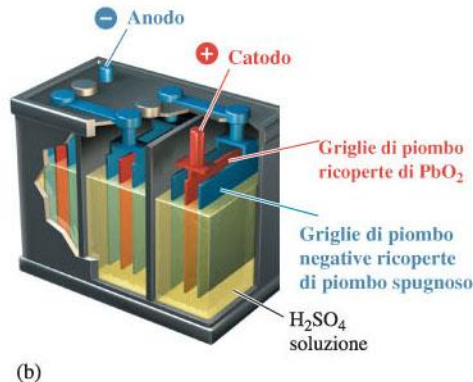
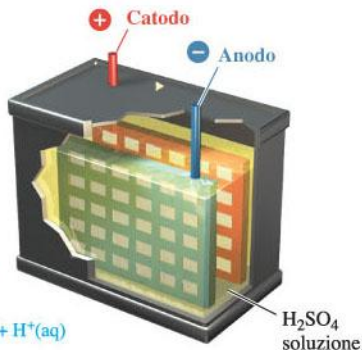
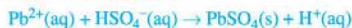


Figura 21-16 (a) Rappresentazione schematica di una cella di un accumulatore al piombo. Le reazioni mostrate sono quelle che hanno luogo durante la scarica della cella. Delle griglie di piombo sono ricoperte alternativamente con piombo spugnoso e ossido di piombo(IV). Le griglie sono immerse in una soluzione di acido solforico che funge da elettrolita. Per ottenere un'elevata superficie di reazione, ciascuna cella contiene parecchie griglie collegate tra di loro, ma per chiarezza ne è mostrata solo una in (a). Una tale cella genera un voltaggio di circa 2 volt. Sei di queste celle sono collegate in serie, sebbene solo tre sono mostrate in (b), cosicchè il voltaggio complessivo è 12 V per ogni batteria.

Elettrolisi

Fornendo energia elettrica dall'esterno, in alcune celle elettrochimiche, si possono far avvenire reazioni non spontanee. Questo processo è chiamato **elettrolisi**.

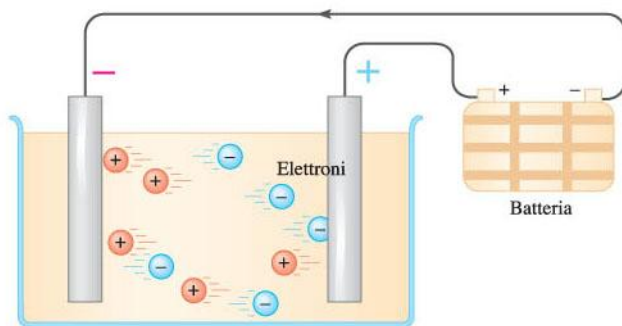


Figura 21-1 Il movimento di ioni attraverso una soluzione costituisce una corrente elettrica. Ciò spiega la conduzione ionica (elettrolitica). Gli ioni positivi migrano verso l'elettrodo negativo mentre gli ioni negativi migrano verso l'elettrodo positivo. Nella figura la velocità di migrazione è molto esagerata per chiarezza. Le velocità ioniche sono in realtà solo leggermente più grandi delle casuali velocità molecolari.

Elettrolisi soluzione acquosa di NaCl

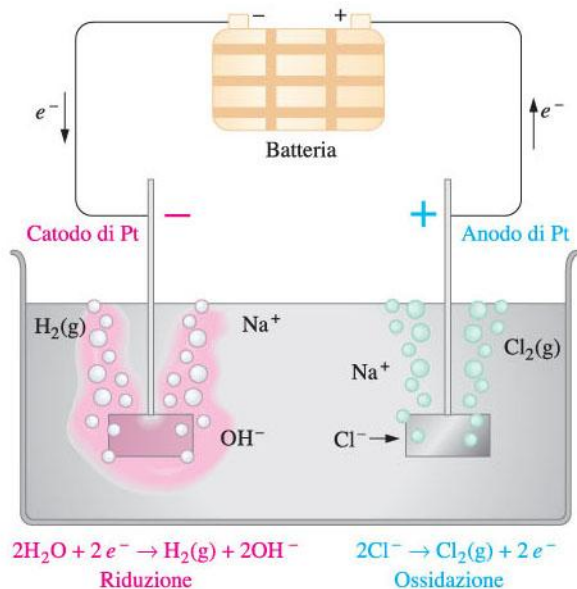
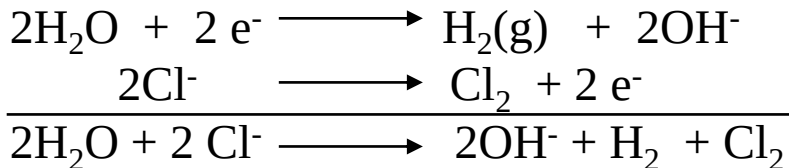


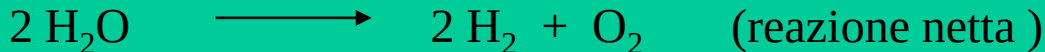
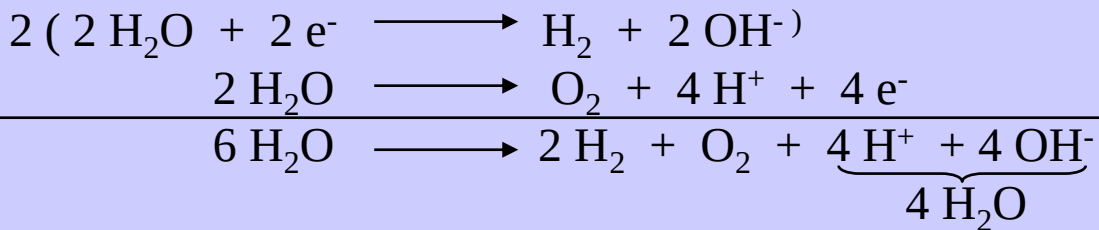
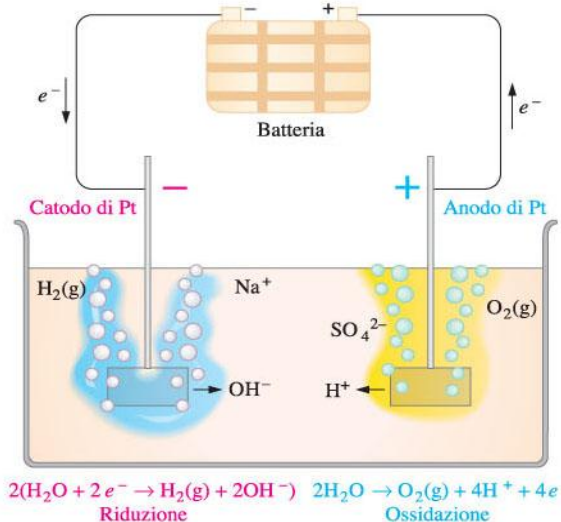
Figura 21-3 Elettrolisi di una soluzione acquosa di NaCl. Sebbene molte reazioni avvengano sia all'anodo che al catodo, il risultato netto è la produzione di $\text{H}_2(\text{g})$ e NaOH al catodo e di $\text{Cl}_2(\text{g})$ all'anodo. Poche gocce dell'indicatore fenolfaleina sono state aggiunte alla soluzione. La soluzione diventa rosa al catodo, dove si formano ioni OH^- e la soluzione diventa basica.



Si riforma NaCl e NaOH

L'elettrolisi di una soluzione acquosa

Figura 21-4 L'elettrolisi di una soluzione acquosa di Na_2SO_4 produce $\text{H}_2(\text{g})$ al catodo e O_2 all'anodo. L'indicatore blu di bromotimolo è stato aggiunto alla soluzione. Questo indicatore diventa blu nella soluzione basica vicino al catodo (dove vengono prodotti OH^-) e giallo nella soluzione acida vicino all'anodo (dove si formano H^+).



Legge di Faraday

La quantità di sostanza che subisce ossidazione o riduzione a ciascun elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità che passa attraverso la cella.

Il faraday è la quantità di elettricità che corrisponde ad una mole di elettroni, e quindi a $6.022137 \cdot 10^{23}$ elettroni.

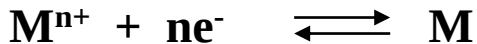
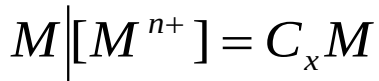
$$e^- = 1.6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ faraday} = 6.022137 \cdot 10^{23} \cdot e^- = 96485 \text{ C (Coulomb)}$$

TIPI DI ELETTRODI

Elettrodi di **prima specie**

Sono semipile costituite da un metallo immerso in una soluzione di un suo sale.



Ed il potenziale standard della coppia è:

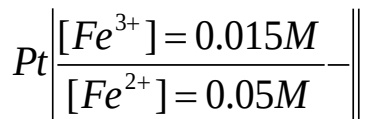
$$E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0.0592}{n} \log[M^{n+}]$$

Elettrodi di seconda specie

Sono semipile nelle quali un metallo è in contatto con un suo sale poco solubile e con una soluzione nella quale è presente l'anione del sale poco solubile.

Elettrodi di ossido riduzione

Semipile nelle quali le specie chimiche coinvolte nella semireazione sono tutte in soluzione.



Elettrodi a gas

Elettrodi nei quali una delle due specie coinvolte nella reazione ossidoriduttiva è allo stato gassoso.