

Chimica

Modulo 11



UNIVERSITÀ
DI TORINO

prof. Angelo Agostino



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Elettrochimica



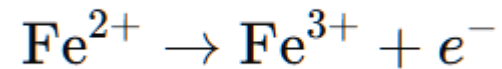
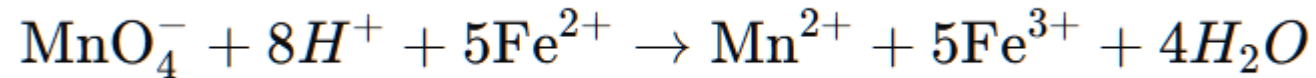
Angelo Agostino

Elettrochimica

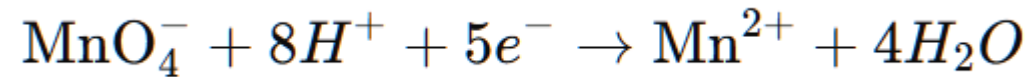
ossidoriduzioni (redox)

L'elettrochimica studia i fenomeni in cui avviene una conversione tra energia chimica ed energia elettrica. I processi elettrochimici coinvolgono reazioni di ossidoriduzione (redox), in cui avviene un trasferimento di elettroni:

- Ossidazione: perdita di elettroni
- Riduzione: acquisto di elettroni



Anodo



Catodo



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

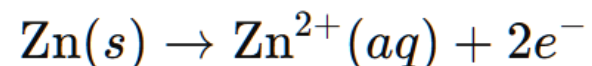
Elettrochimica

celle galvaniche (pila)

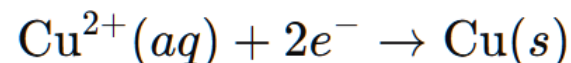


UNIVERSITÀ
DI TORINO

Pila di Daniell

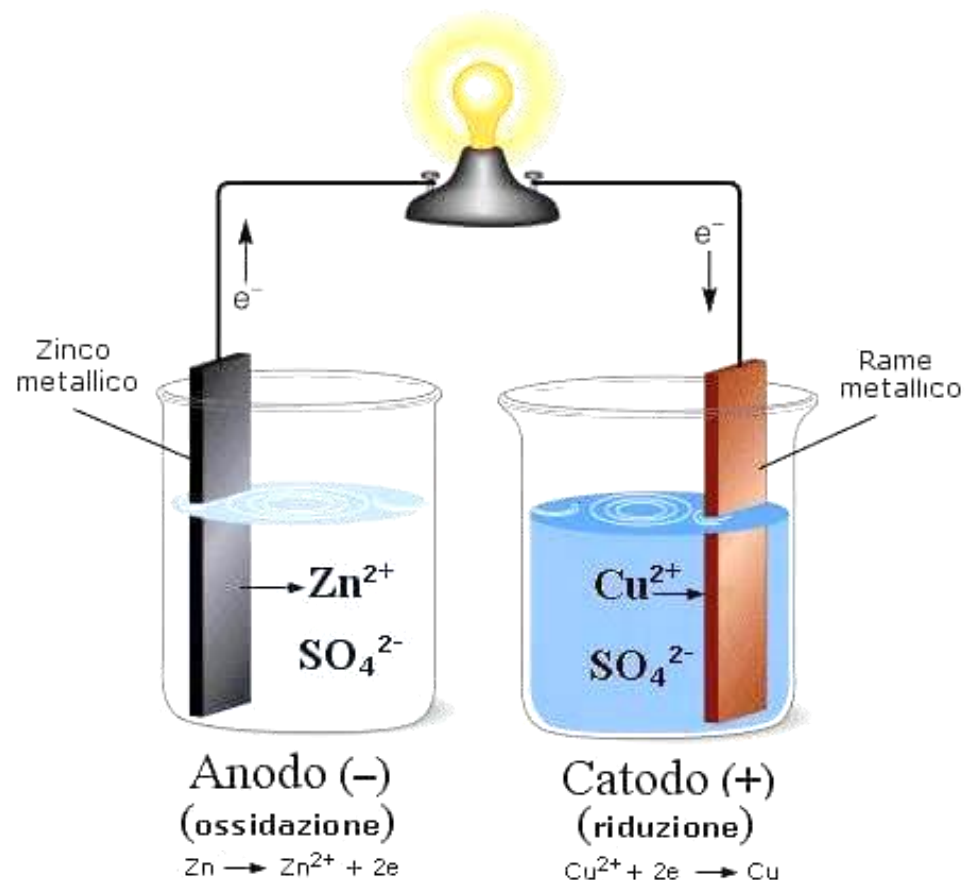
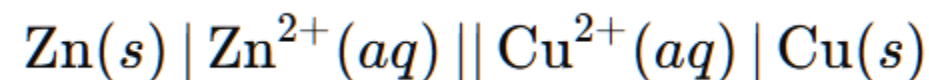


Semicella Zn - Anodo



Semicella Cu - Catodo

$$E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = (+0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$



La pila di Daniell è stata ideata nel 1836 da John Frederic Daniell, un chimico e meteorologo inglese.

Venne progettata per superare i problemi della pila di Volta, che soffriva di instabilità dovuta alla formazione di idrogeno gassoso sugli elettrodi, che riduceva l'efficienza della pila.

La pila di Daniell fu la prima pila realmente stabile, capace di fornire corrente costante per lunghi periodi.



Angelo Agostino

Elettrochimica

potenziali standard

Il potenziale di semireazione misura la tendenza di una specie chimica a ridursi o ossidarsi a un elettrodo.

Ogni semireazione redox è associata a un potenziale, detto potenziale standard di riduzione, indicato con E^0 .

I potenziali di semireazione si misurano in modo relativo.

Il riferimento è l'elettrodo a idrogeno standard (SHE), a cui si attribuisce il valore:

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

REAZIONI DI ELETTRODO	E^0 (V vs. SHE)*	REAZIONI DI ELETTRODO	E^0 (V vs. SHE)*
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$	+3,03	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{D}_2$	-0,0034
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	+1,842	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,68	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1263
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1364
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,491	$\text{Ge}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge}$	-0,15
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,467	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,20
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,3583	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$\text{Mn}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-0,283
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,195	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$	-0,342
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,851	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7996	$\text{V}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-0,876
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,7961	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,770	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,10
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,62	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588	$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,21
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,534	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1,53
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,522	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,158	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,86
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05

* Potenziale misurato rispetto a un elettrodo standard a idrogeno (SHE, Standard hydrogen electrode)

Potenziale standard di elettrodo

Quando tutte le condizioni sono standard (concentrazione 1 M, pressione 1 atm, temperatura 25°C), il potenziale viene indicato come potenziale standard di riduzione E^0 .



UNIVERSITÀ
DI TORINO



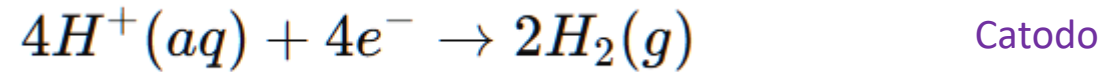
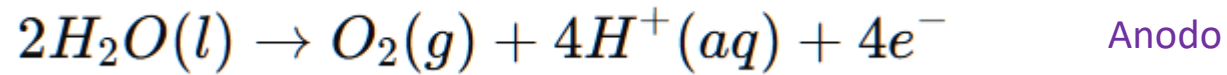
Angelo Agostino

Elettrochimica

celle elettrolitiche



UNIVERSITÀ
DI TORINO

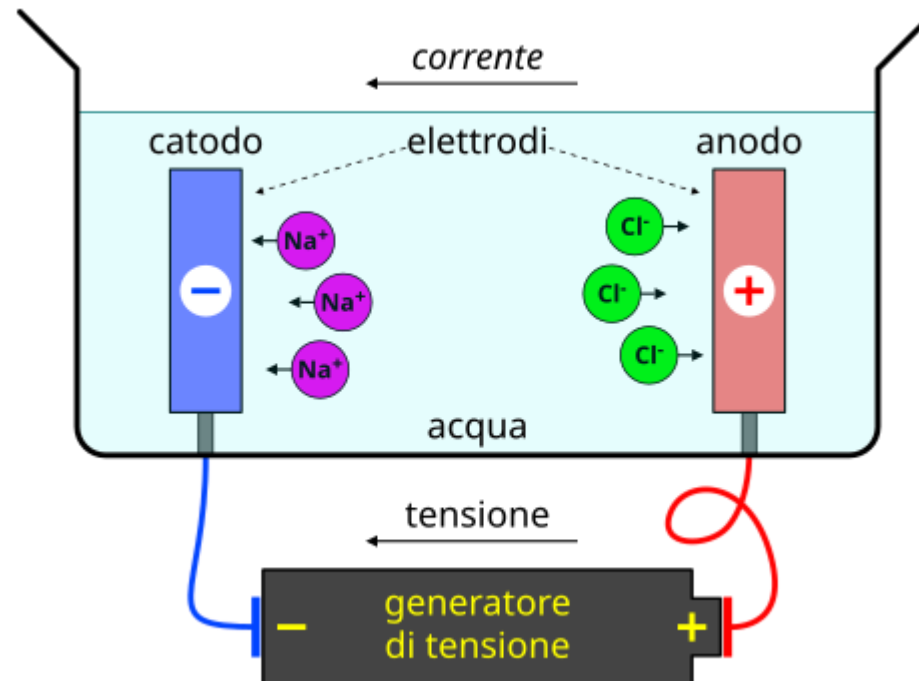


$$\Delta G > 0$$

La reazione non è spontanea

$$E_{\text{cella}} < 0$$

È necessario fornire energia elettrica dall'esterno per far avvenire la reazione.



Angelo Agostino

Elettrochimica

forza elettromotrice (f.e.m.)

Il potenziale elettrochimico μ combina l'energia chimica e l'effetto della carica elettrica:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a + zF\psi$$

- μ^0 è il potenziale standard chimico
- a è l'attività della specie
- z è la carica ionica
- F è la costante di Faraday (96500 C/mol)
- ψ è il potenziale elettrico

La forza elettromotrice (f.e.m.) della cella è la differenza dei potenziali chimici e elettrici tra anodo e catodo:

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



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

equazione di Nernst

L'equazione di Nernst è utile per calcolare il potenziale di un elettrodo o di una cella in condizioni diverse da quelle standard:

- le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti non sono 1 M,
- la pressione dei gas non è 1 atm.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

In elettrochimica, l'energia libera di una reazione è legata al potenziale della cella

$$\Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\frac{RT}{F} \approx 0,0257 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

$$\longrightarrow E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Walther Nernst



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrolisi



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{n}$$

Quantità di sostanza prodotta in una elettrolisi

m = massa depositata o liberata (g)

Q = carica totale passata (Coulomb)

F = costante di Faraday (96500 C/mol)

M = massa molare della specie (g/mol)

n = numero di elettroni per molecola o ione

$$Q = It$$

(dove **I** è la corrente in ampere e **t** il tempo in secondi)

è possibile calcolare quanta sostanza si deposita sugli elettrodi in funzione della corrente applicata.



Angelo Agostino

Elettrochimica

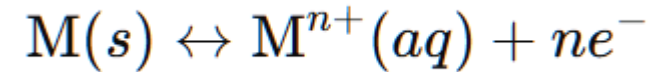
elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO

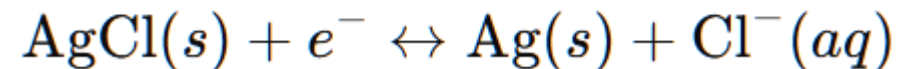
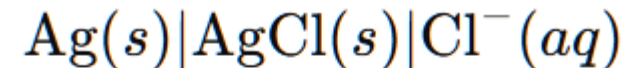
Elettrodi di prima specie

Sono elettrodi metallici immersi in una soluzione contenente i propri ioni. L'equilibrio è tra il metallo solido e i suoi ioni in soluzione.



Elettrodi di seconda specie

Sono elettrodi metallici immersi in una soluzione contenente uno ione poco solubile del metallo, mantenuto in equilibrio con un sale insolubile. Oltre al metallo e ai suoi ioni, è presente anche l'anione corrispondente.



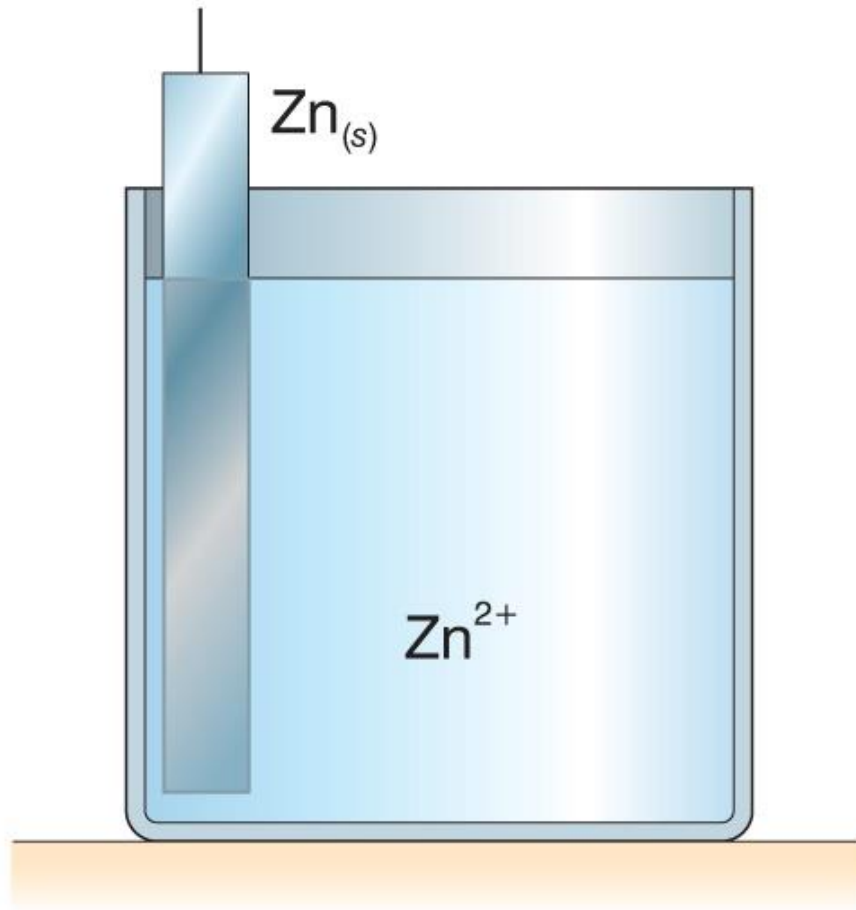
Angelo Agostino

Elettrochimica

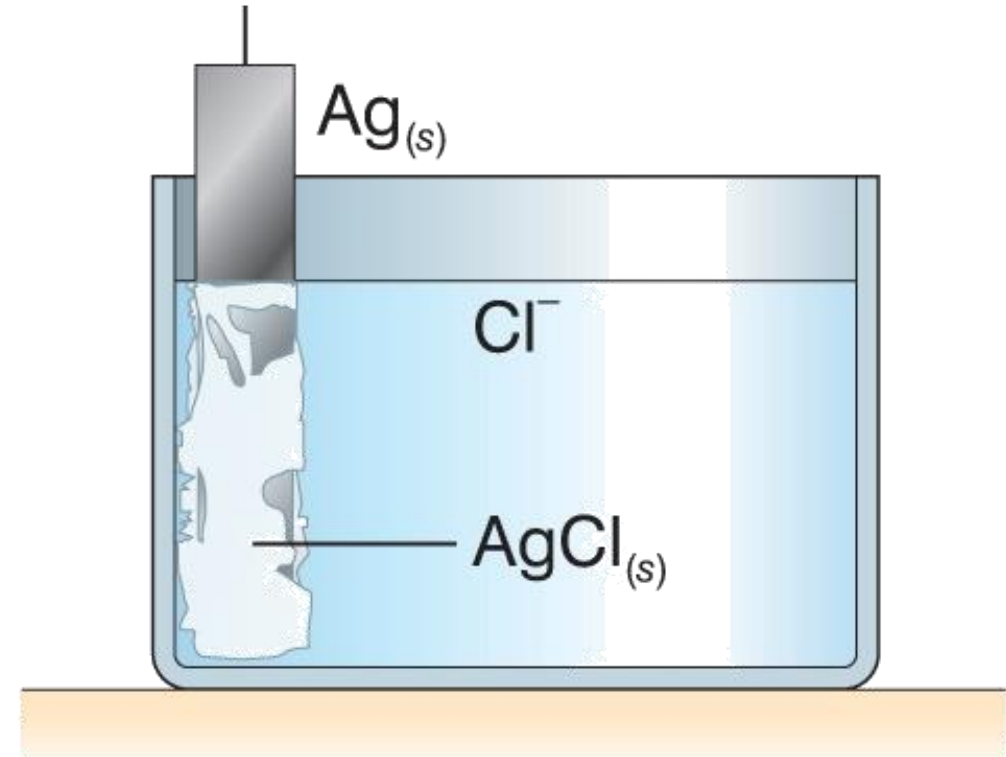
elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



elettrodo prima specie



elettrodo seconda specie



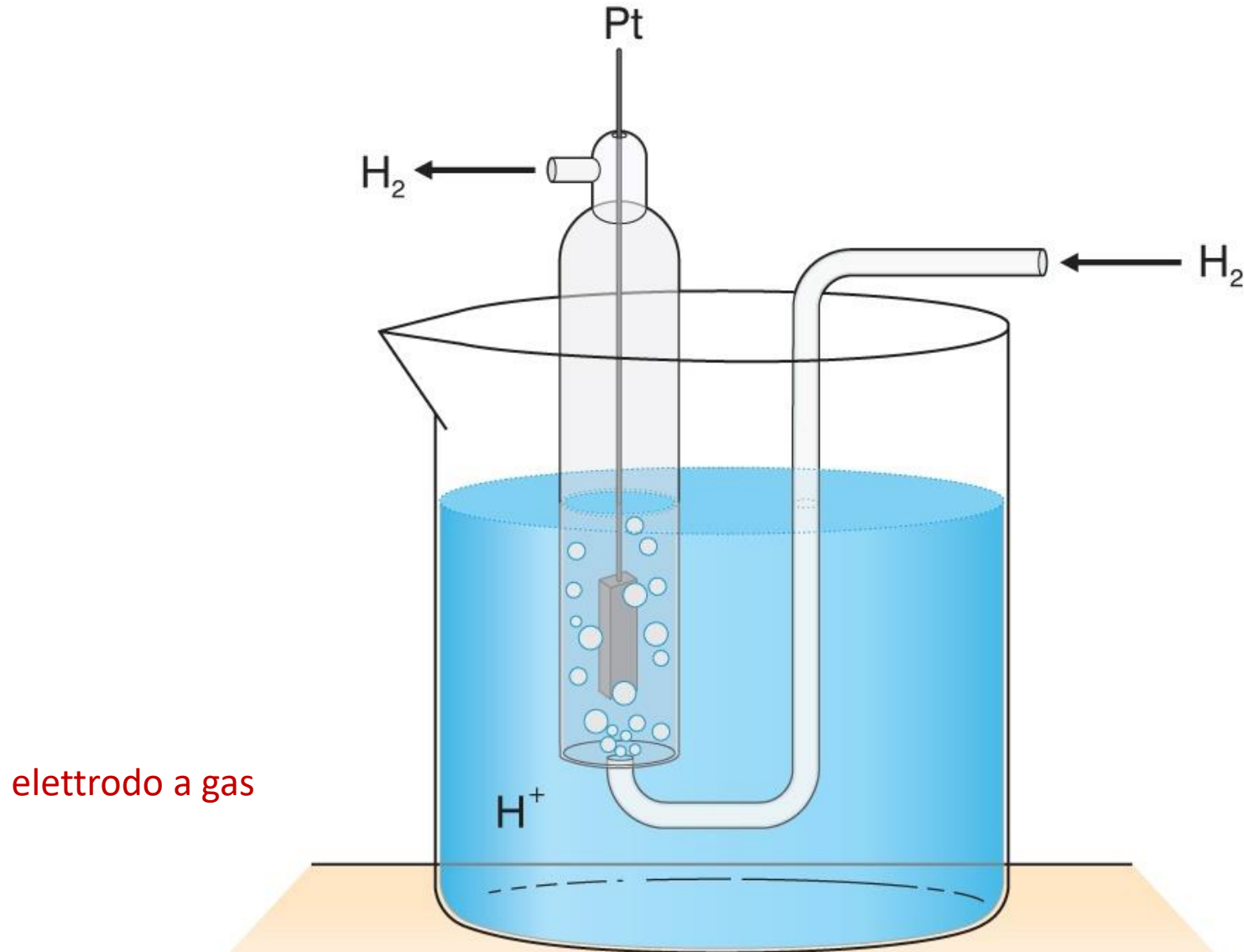
Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



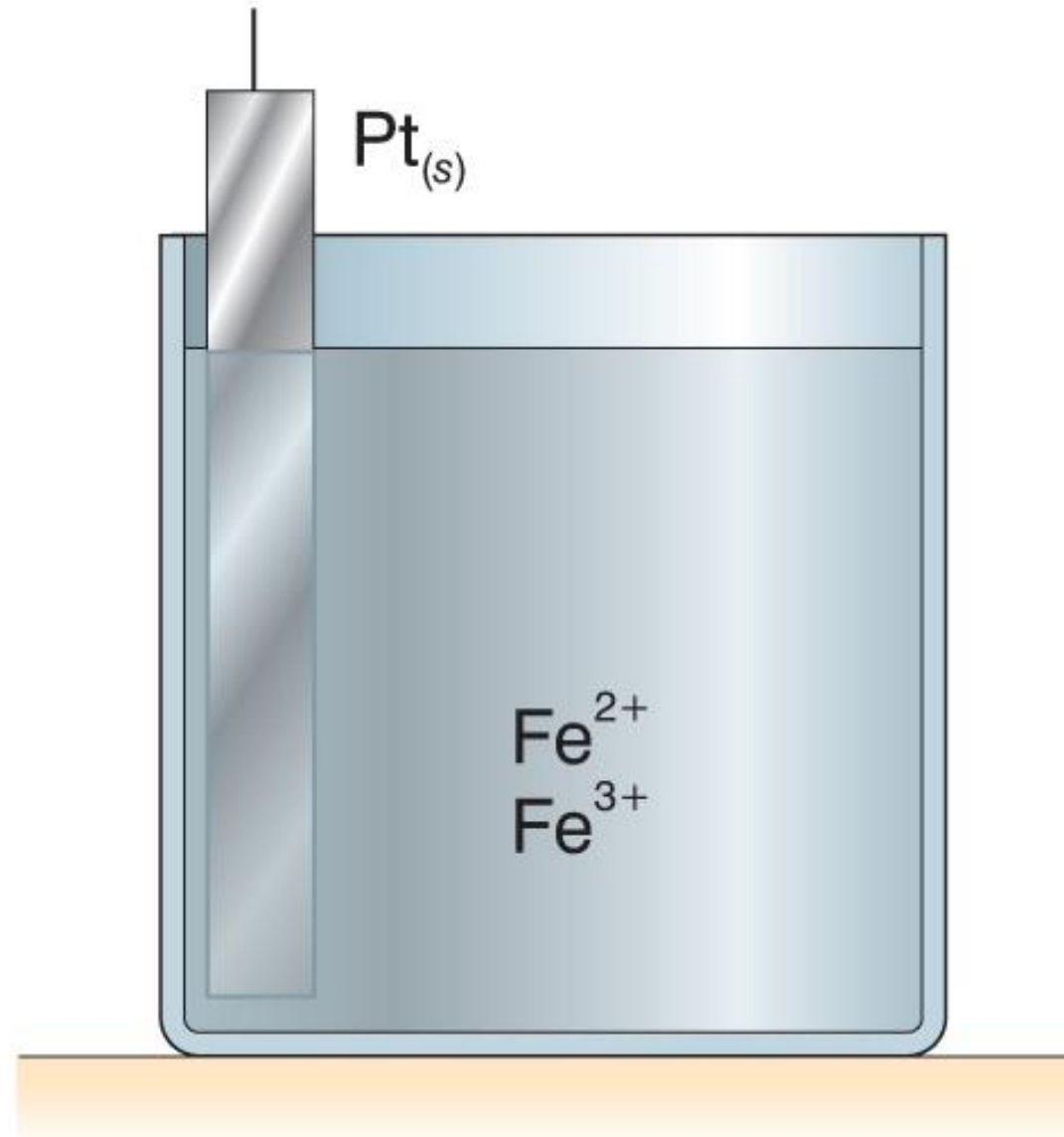
Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



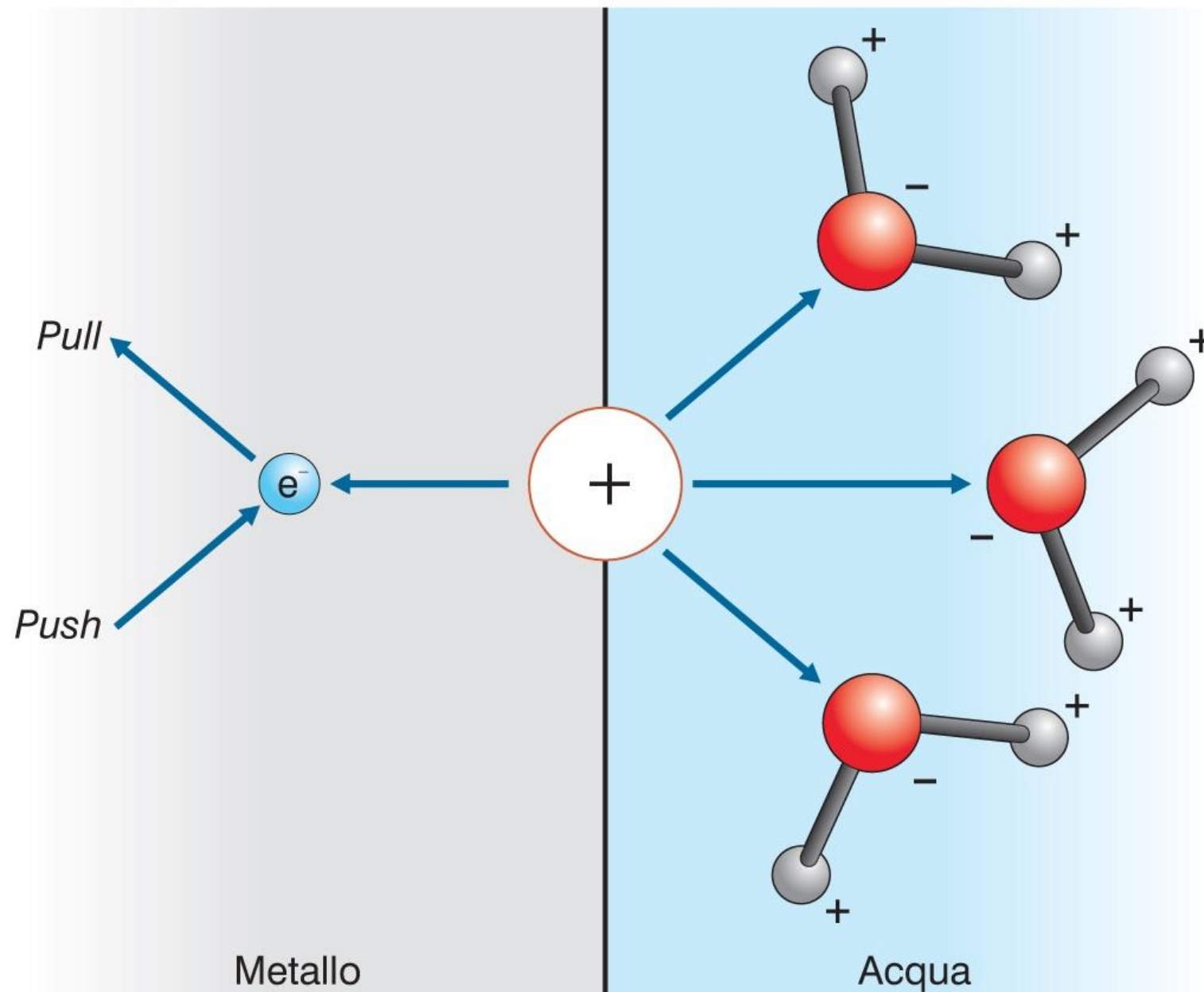
elettrodo redox



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



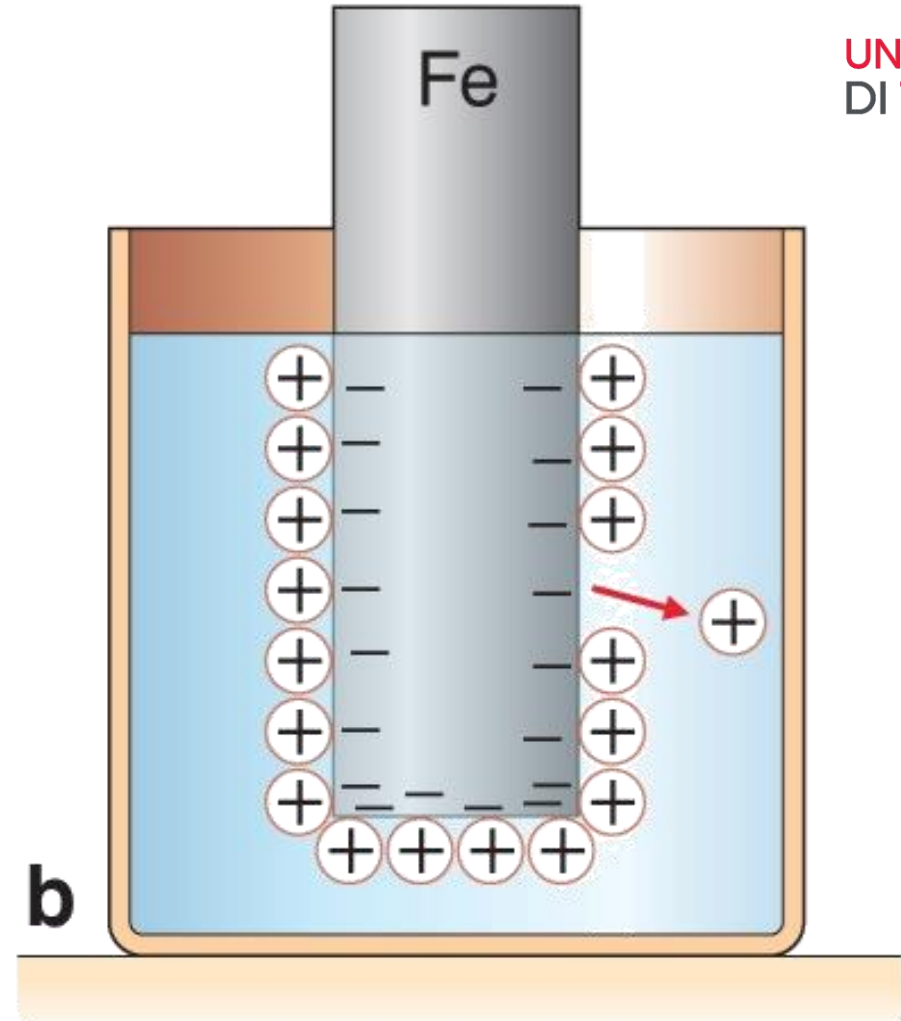
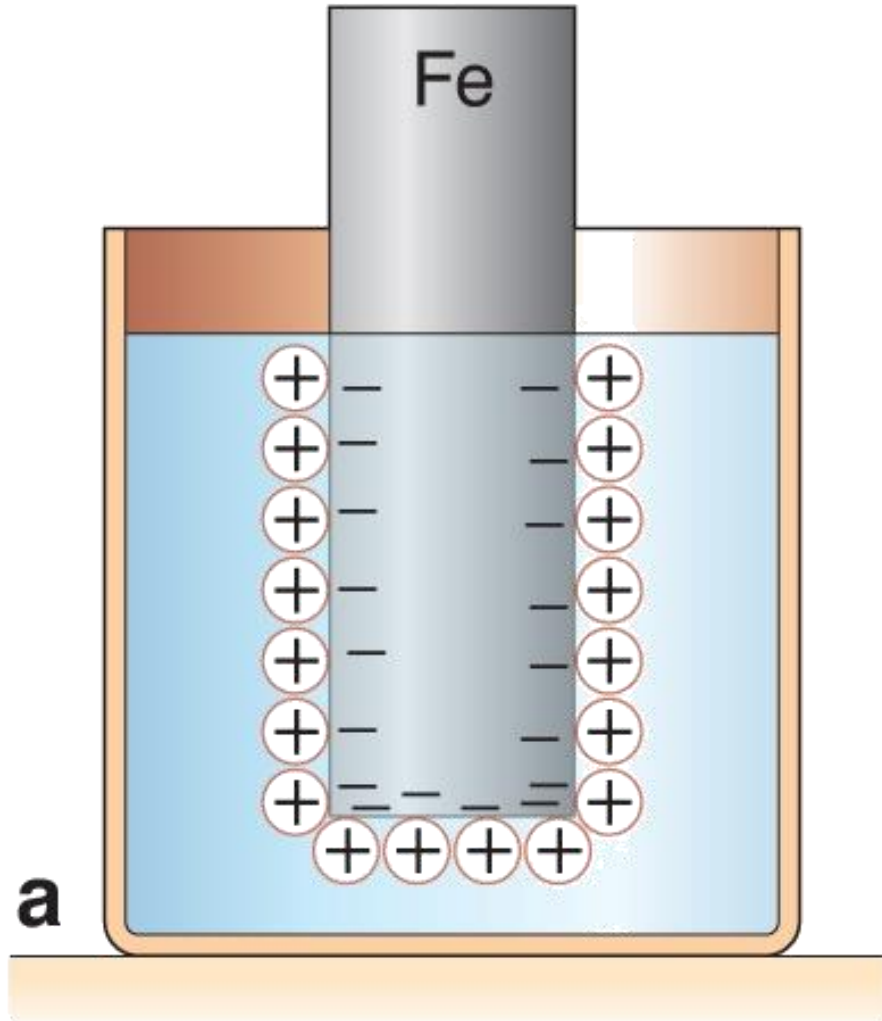
Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi

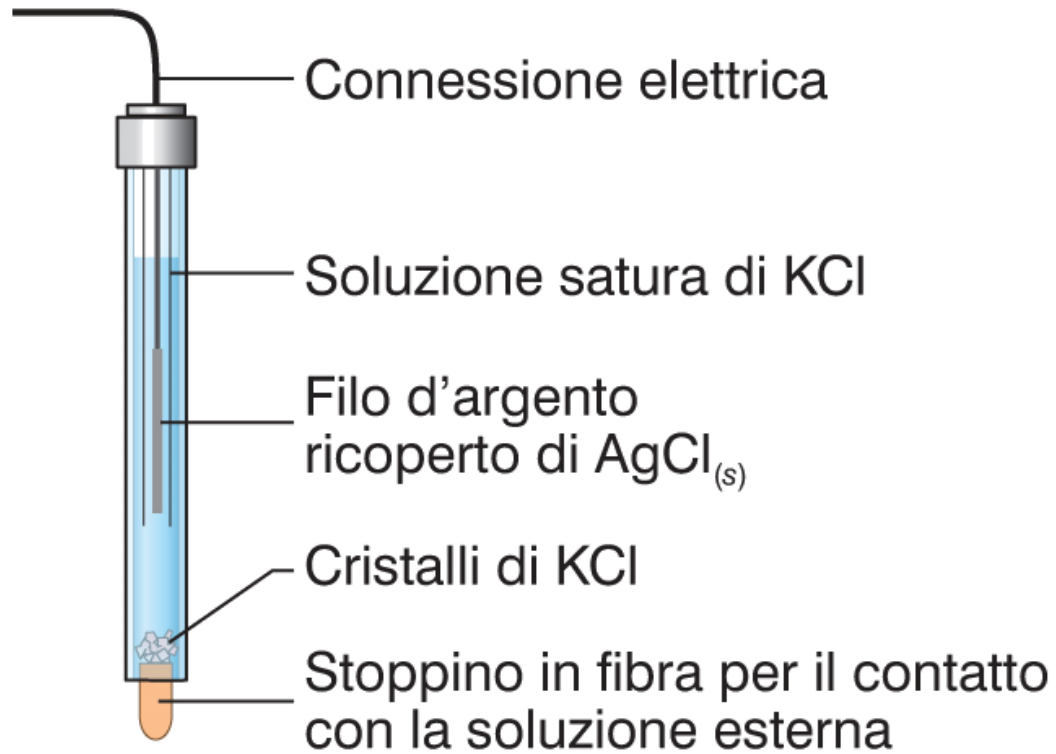


UNIVERSITÀ
DI TORINO

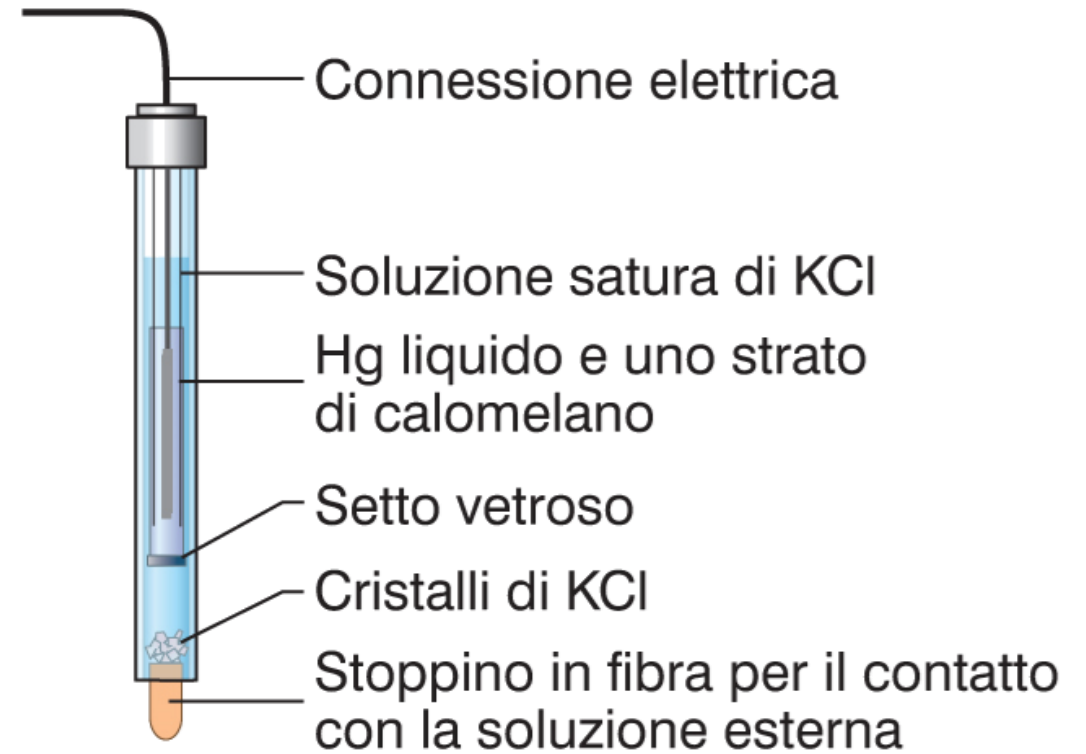


Angelo Agostino

Elettrodo ad argento-cloruro d'argento

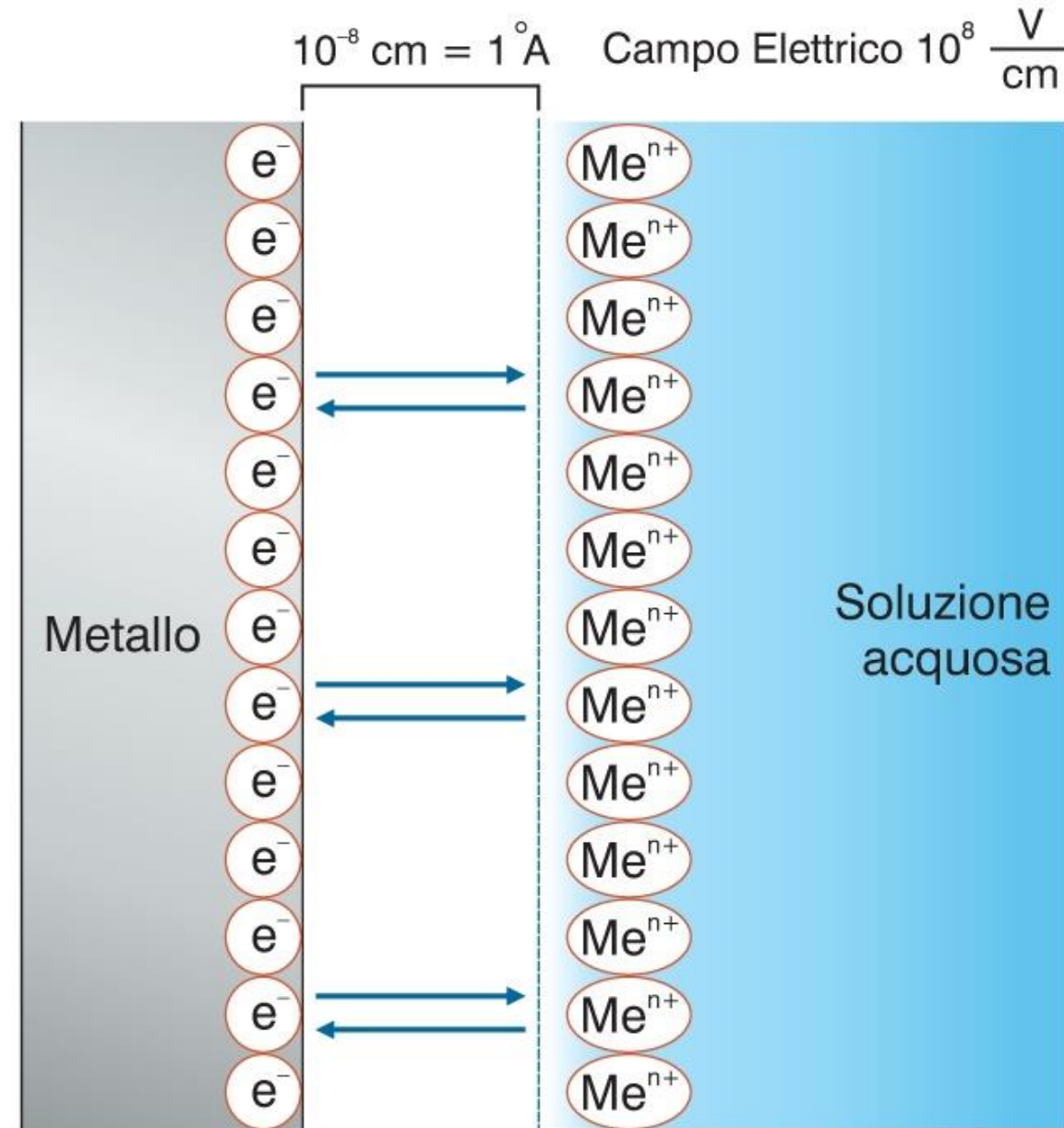


Elettrodo a calomelano



Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



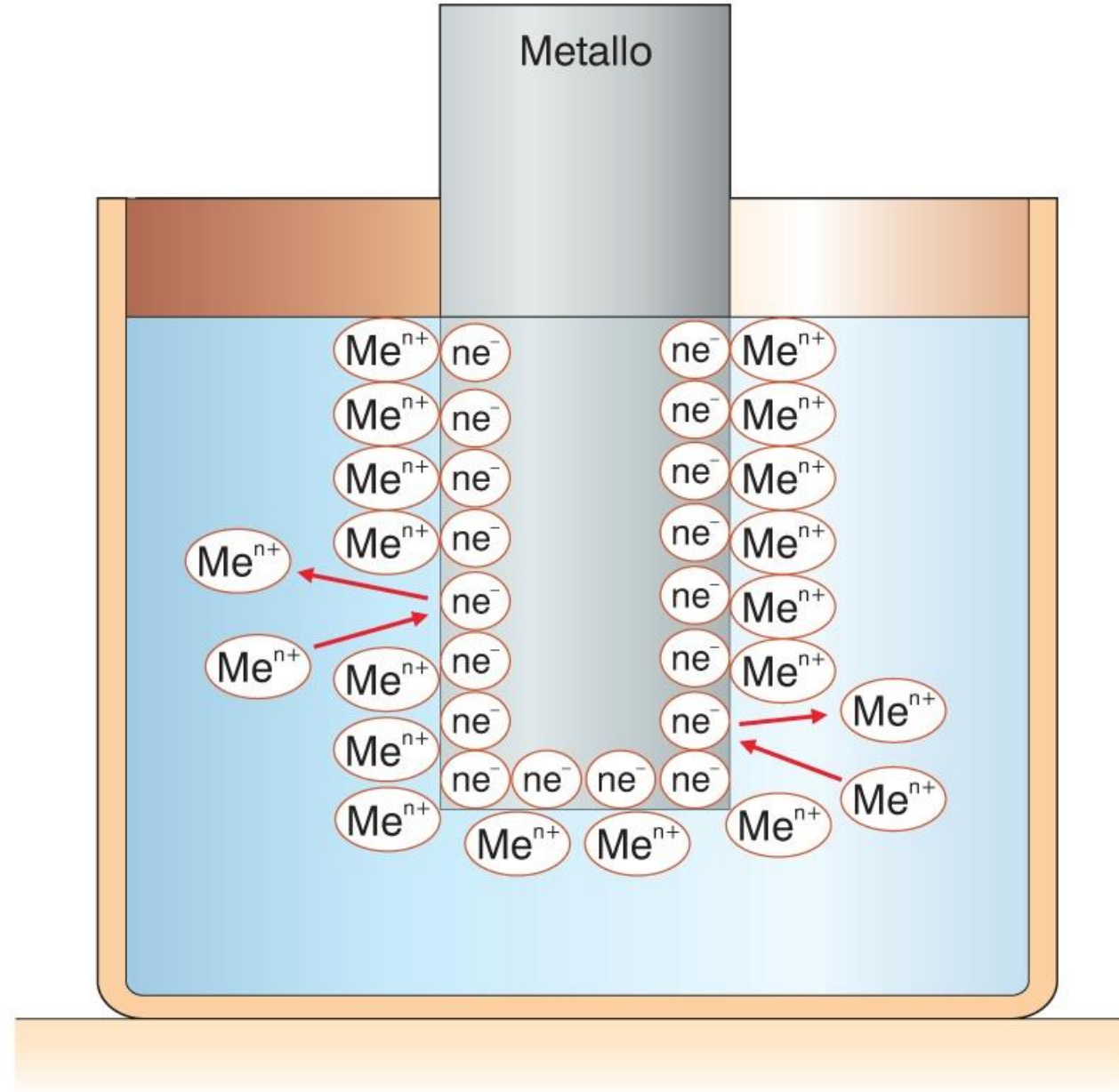
Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



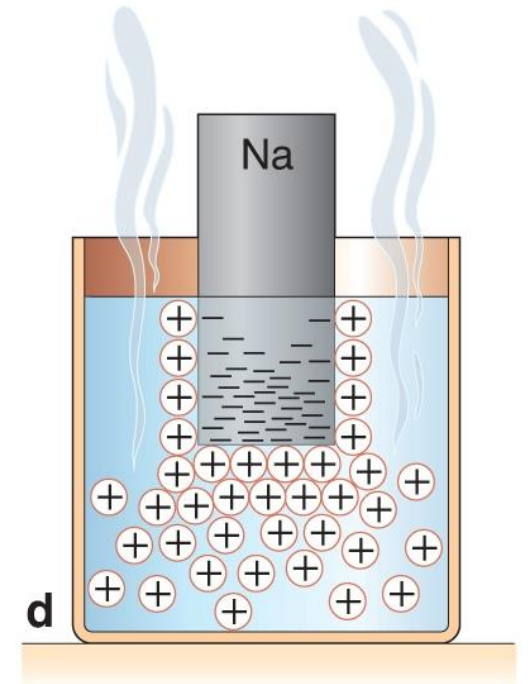
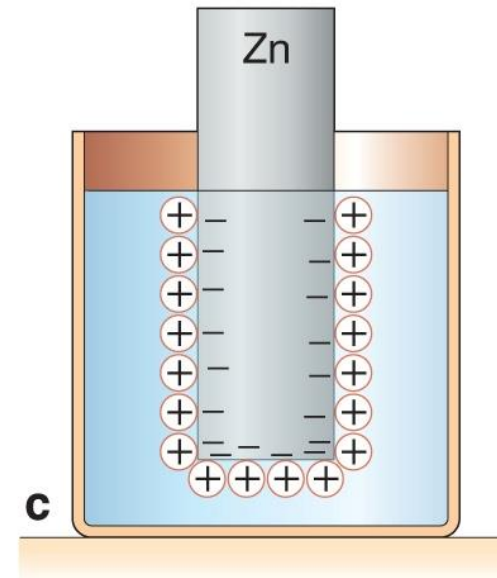
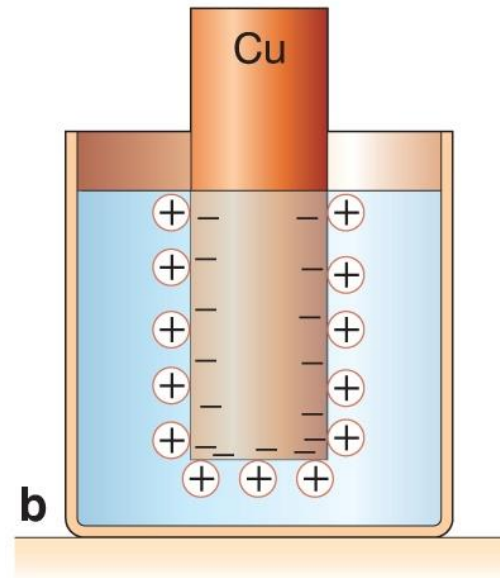
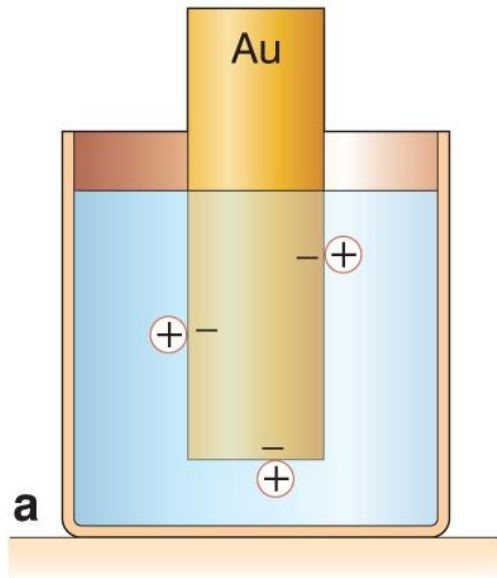
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi

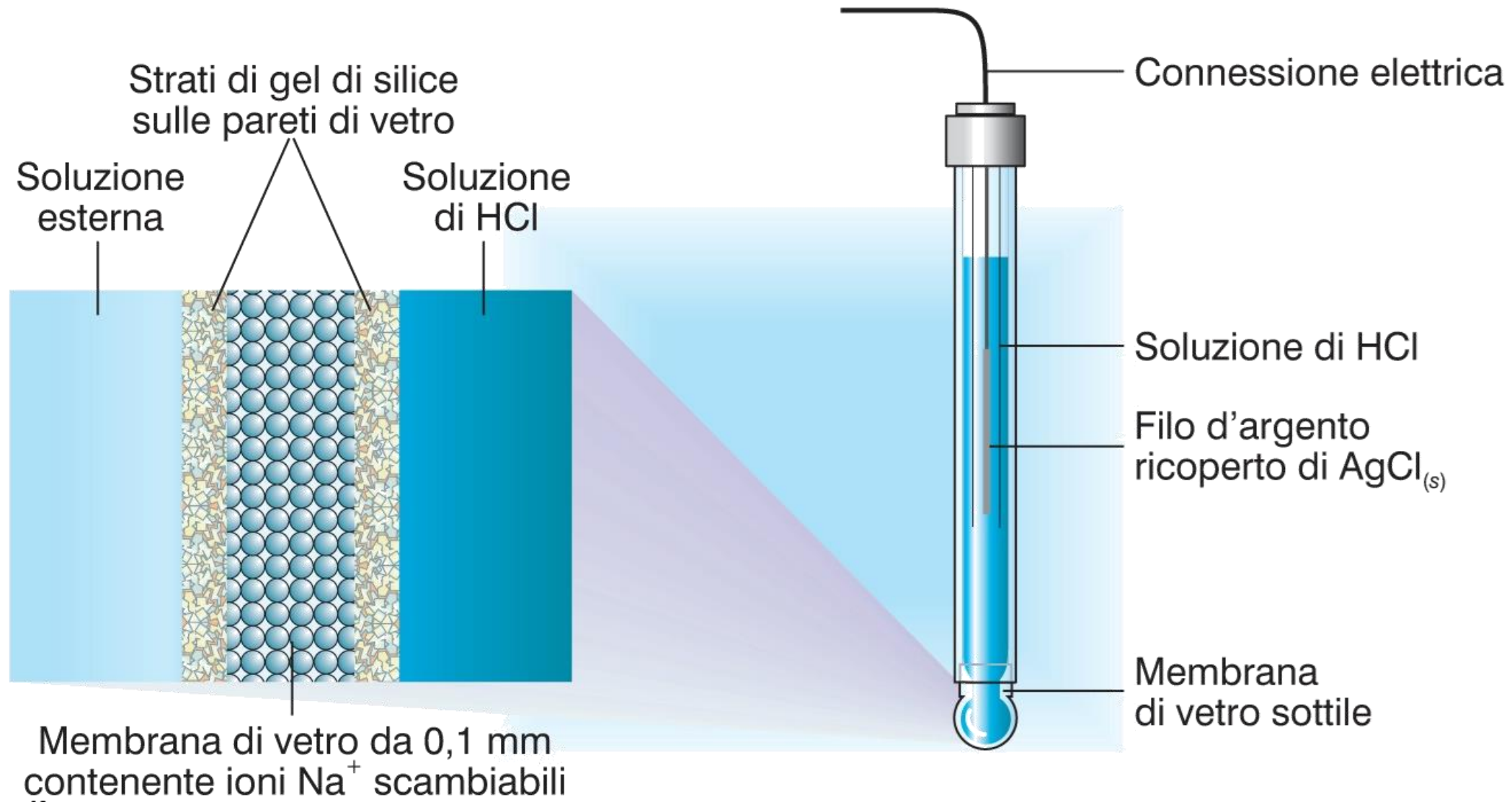


Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO

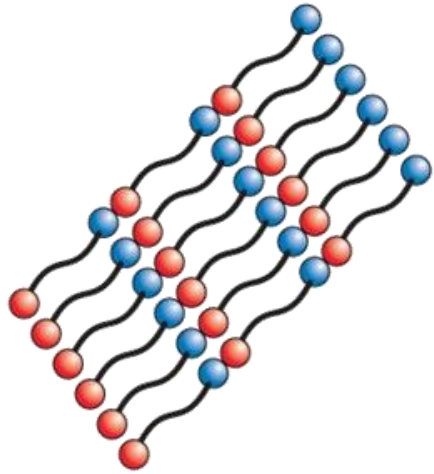


Angelo Agostino

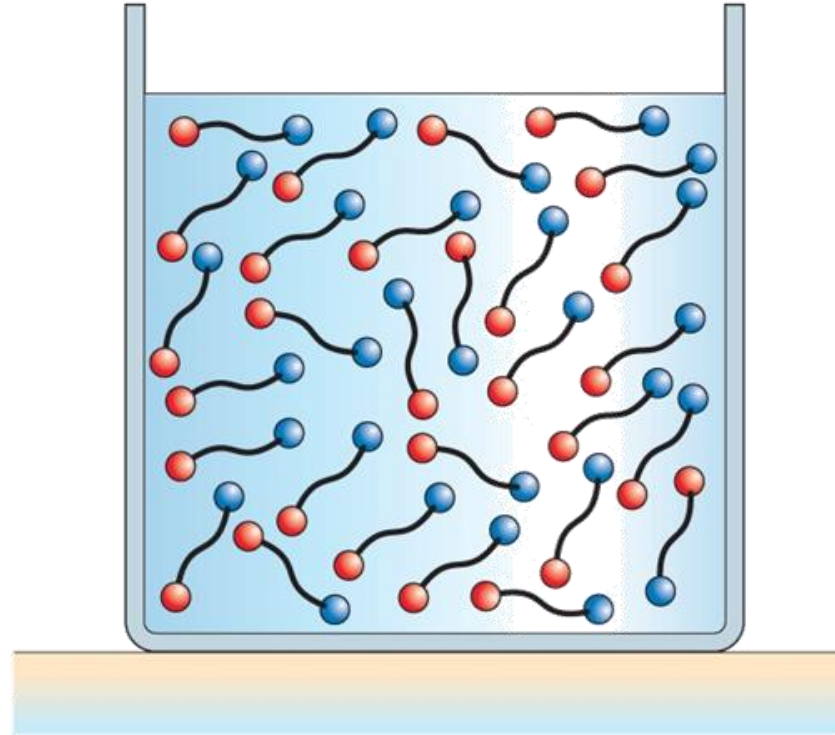
Elettrochimica

elettrodi

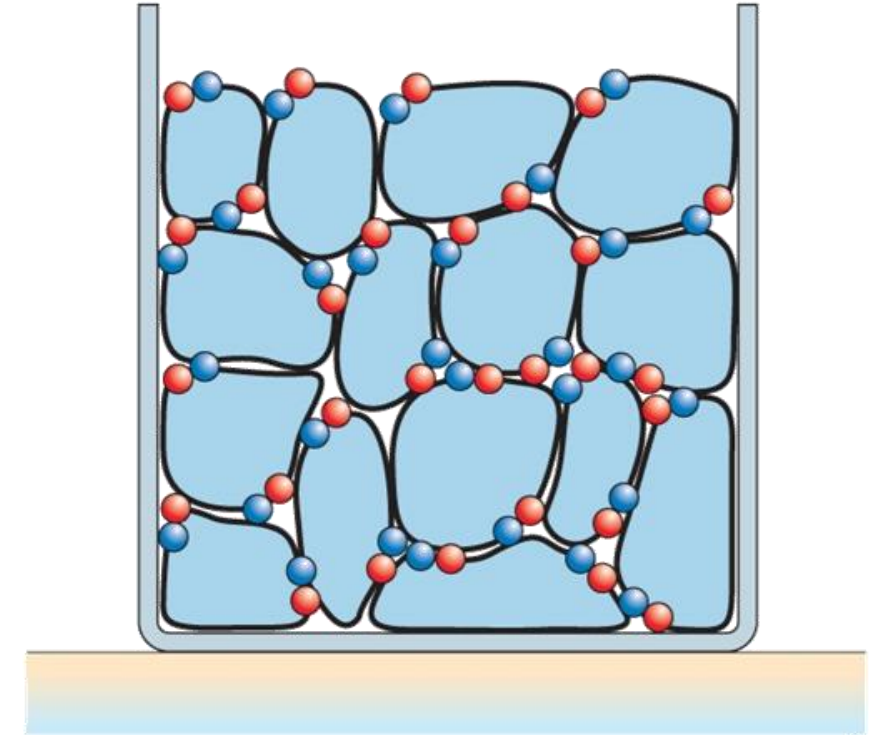
setto poroso



Macromolecole
allo stato solido



Miscela acquosa di macromolecole
ad alta temperatura



Cluster di macromolecole
contenenti la soluzione



UNIVERSITÀ
DI TORINO



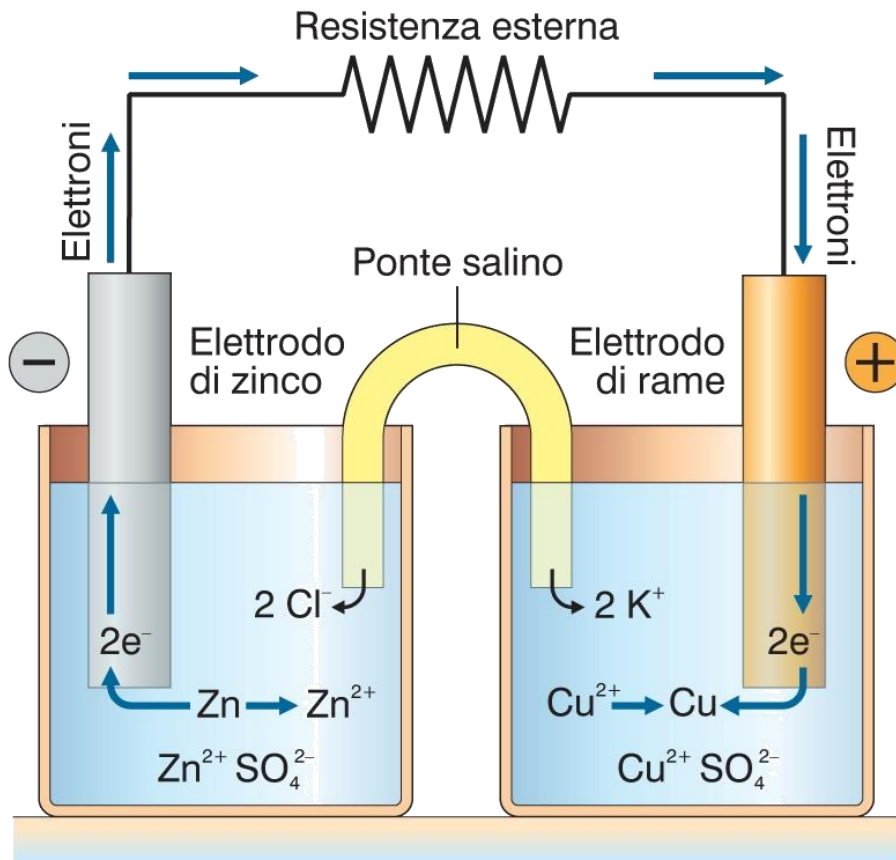
Angelo Agostino

Elettrochimica

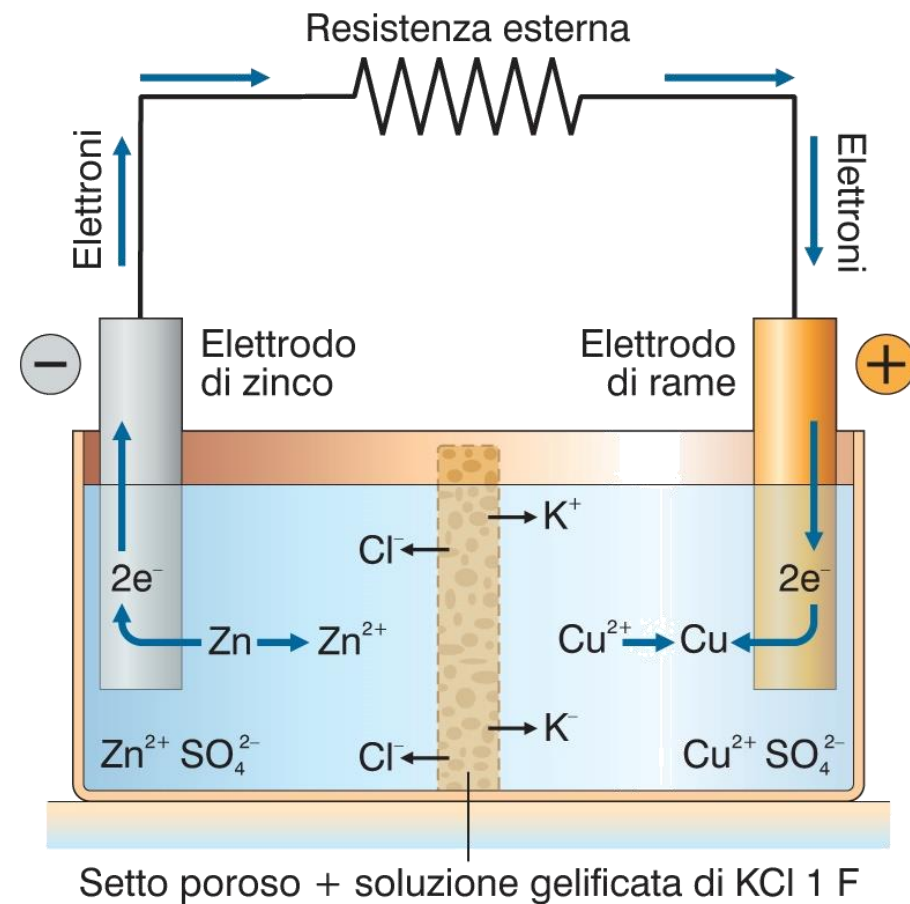
elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



pila di Daniell

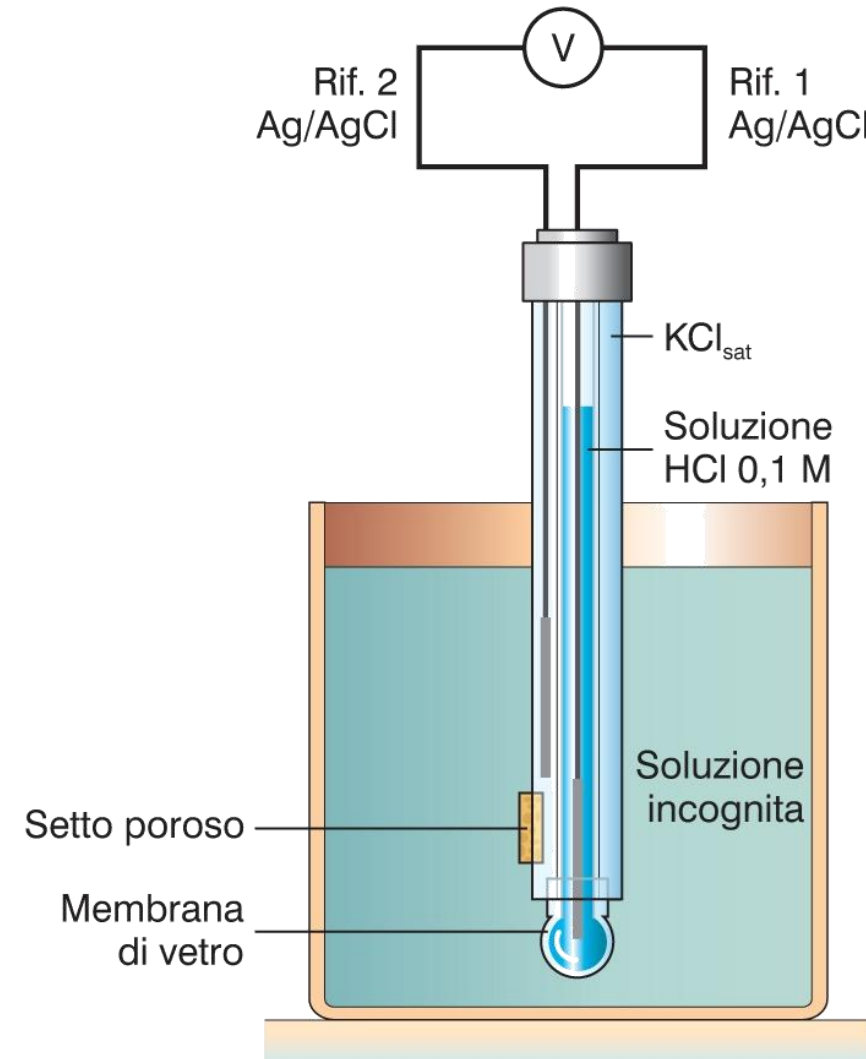
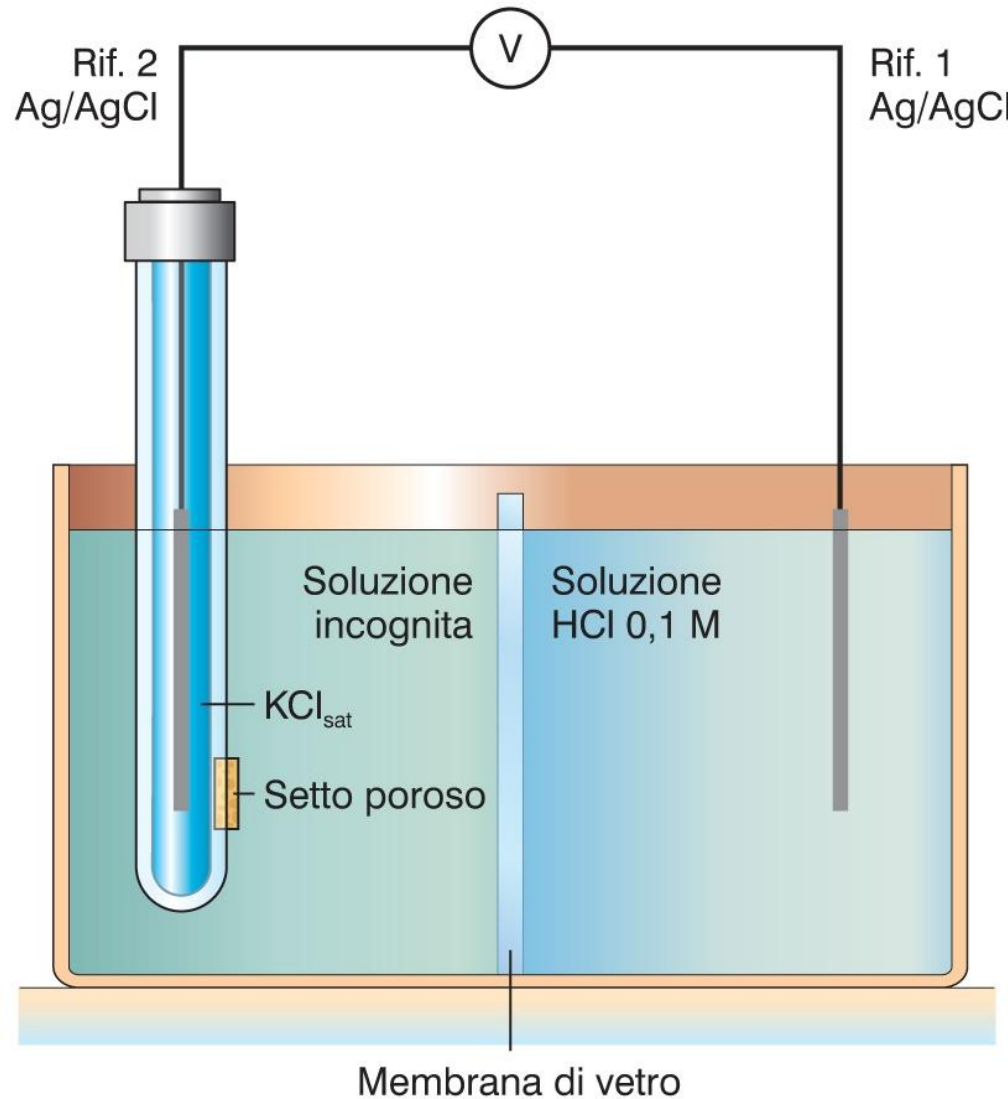


Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi

potenziometria



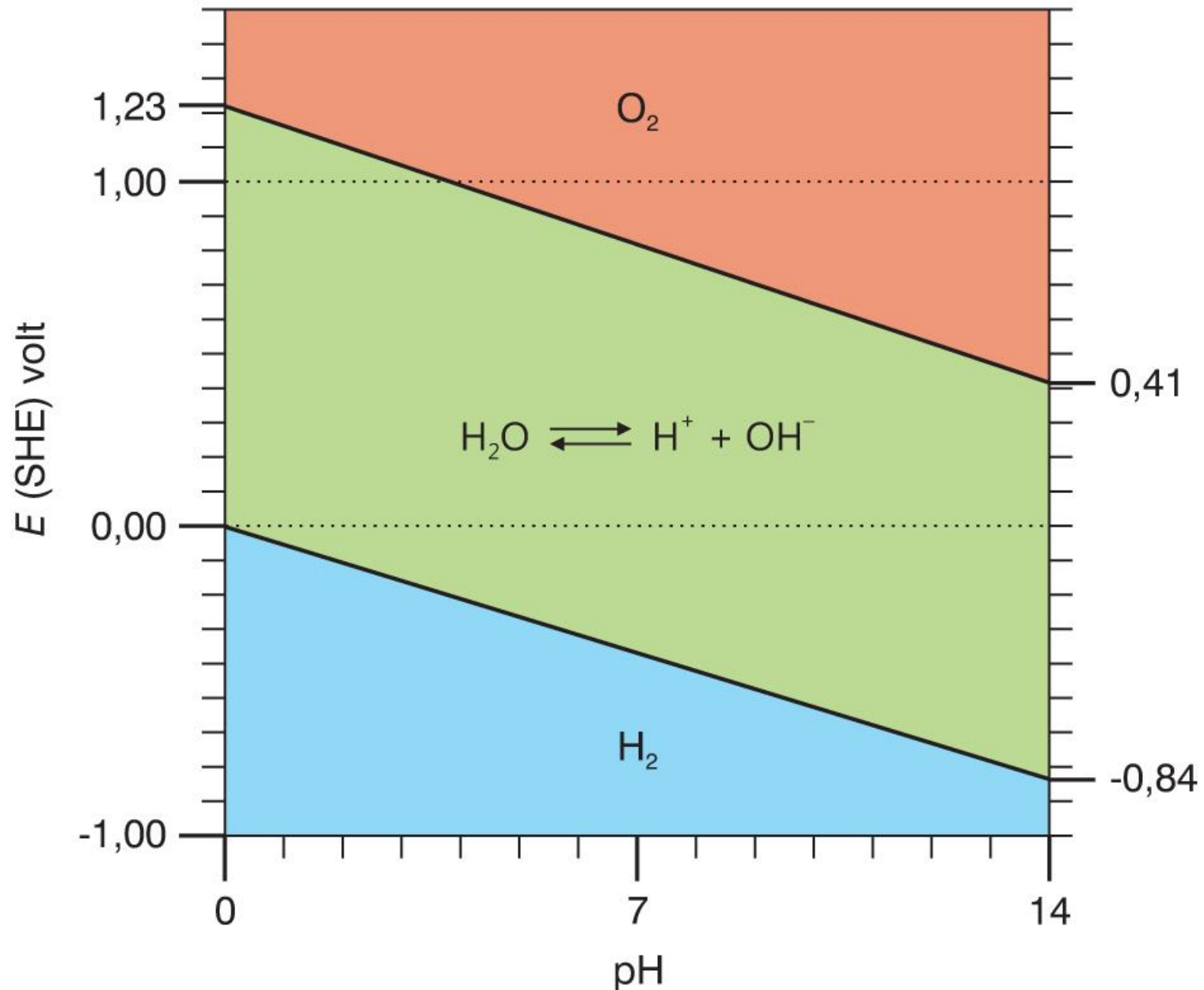
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



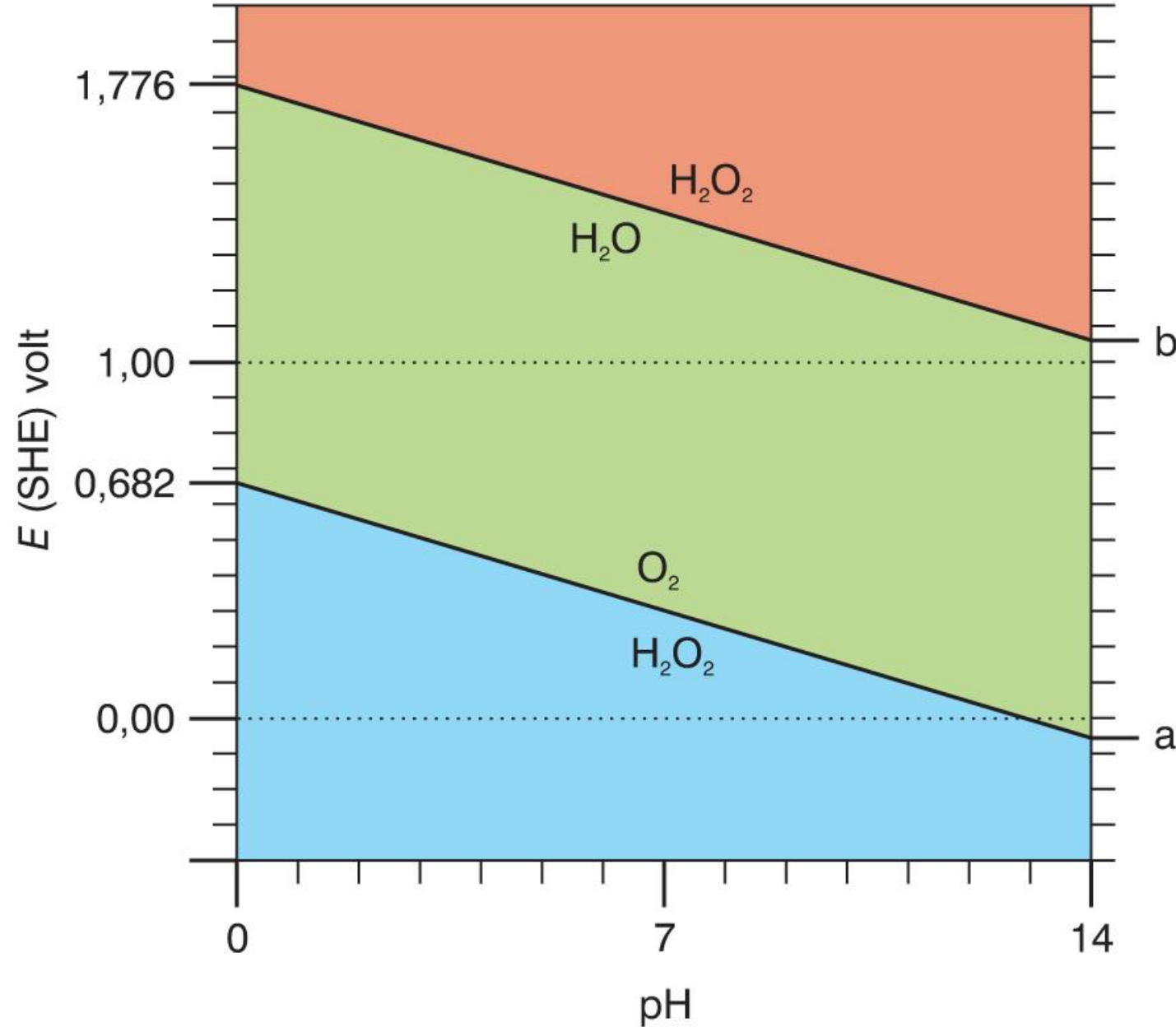
Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



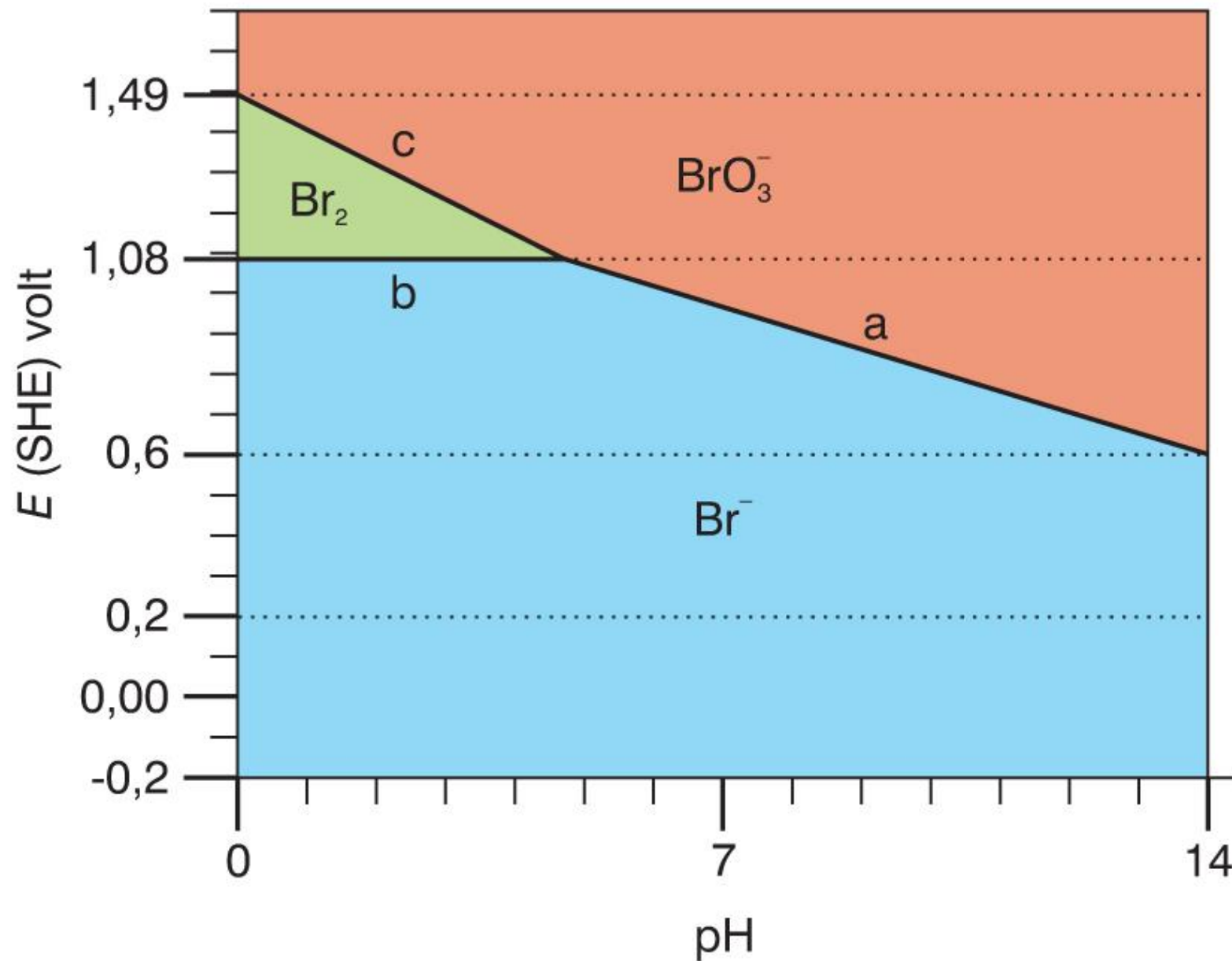
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



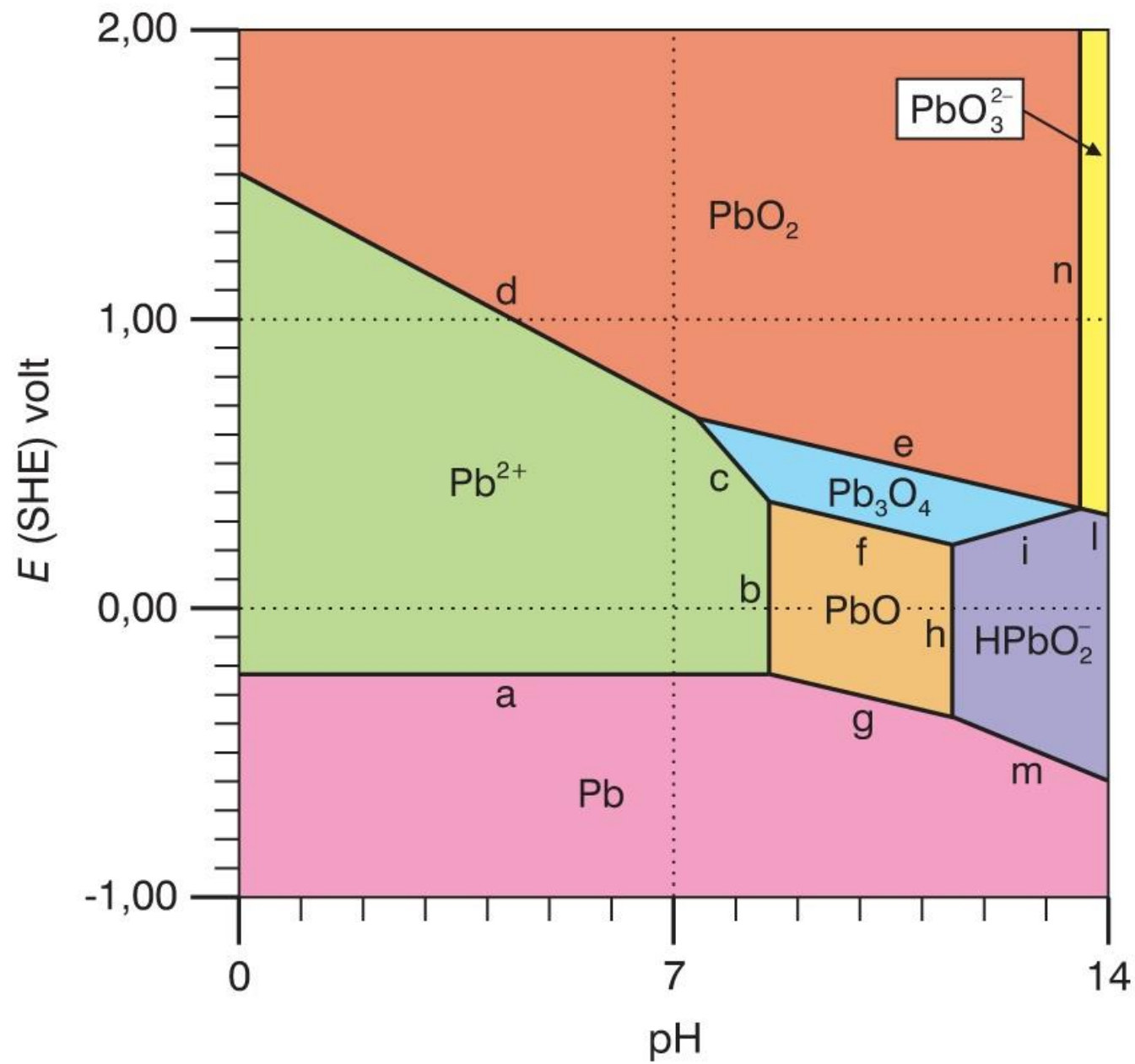
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



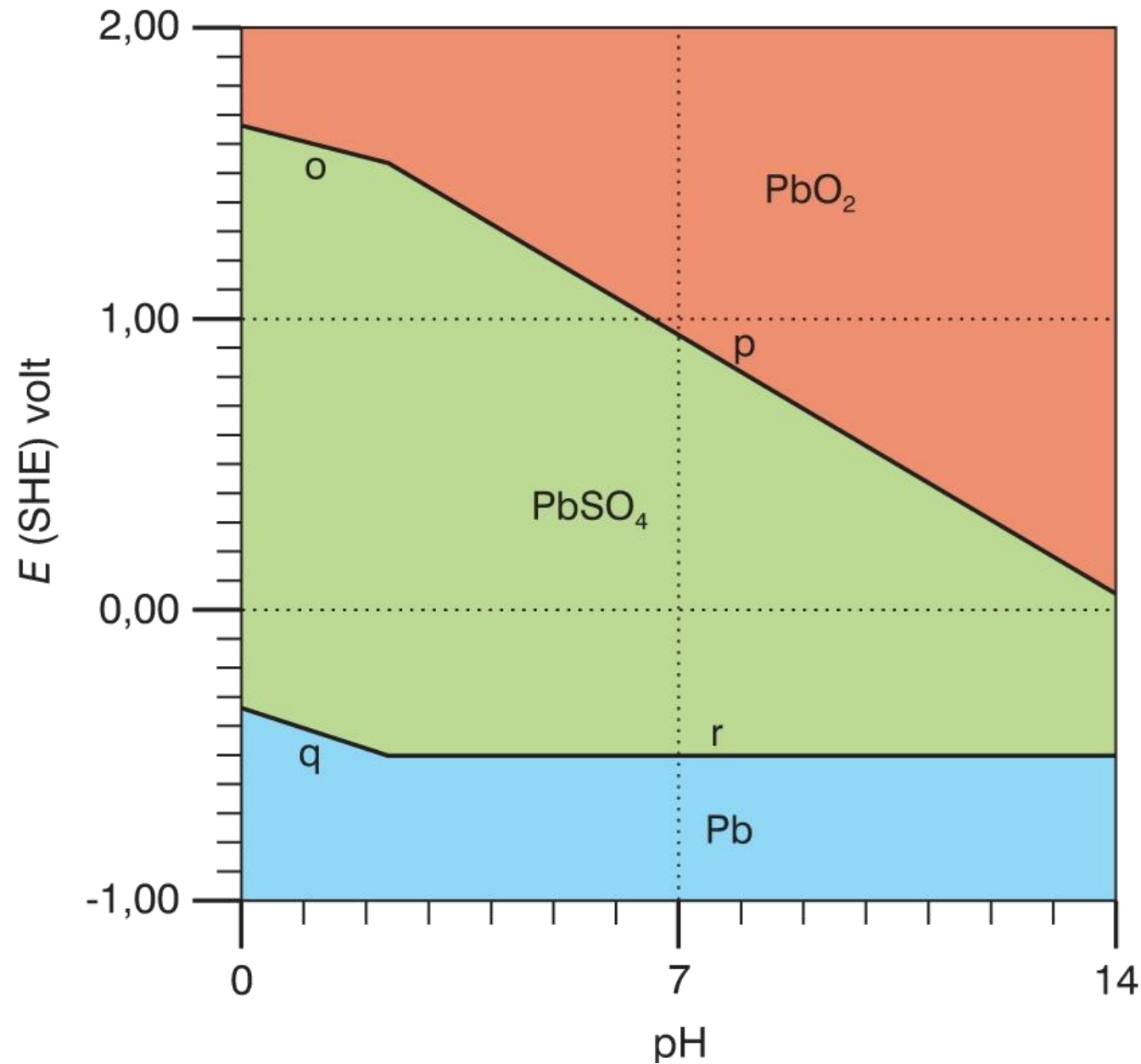
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Elettrochimica

elettrodi



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino



UNIVERSITÀ
DI TORINO