



POLITECNICO
MILANO 1863

CORSO DI CHIMICA GENERALE

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Lezione 13 – Elettrochimica AA 2024/25

◆ Elettrochimica

Elettrochimica → elettroni in transito

L'elettrochimica è un ramo della chimica che studia l'interconversione tra l'*energia elettrica* ($E_{el} = q^* \Delta E$) e l'*energia chimica* ($E_{chim} = \Delta G_{reaz}$).

Qualsiasi reazione in cui abbia luogo uno scambio di elettroni - **reazione di ossido-riduzione** - se spontanea ($\Delta G_{reaz} < 0$) è potenzialmente una sorgente di energia elettrica. E' ciò che si realizza nelle *pile* (o *celle galvaniche* o *celle elettrochimiche*).



❖ Reazioni di ossido-riduzione

- ✓ **Reazioni di ossido-riduzione (redox):** reazioni con trasferimento di elettroni → variano i *numeri di ossidazione* delle specie coinvolte
- ✓ **Numero di ossidazione:** nei *composti ionici*, corrisponde alla carica dello ione, cioè al numero di e⁻ persi/guadagnati dall'elemento; nei *composti covalenti* corrisponde alla carica elettrica che un elemento assumerebbe se gli e⁻ di legame fossero assegnati all'elemento più elettronegativo → si ricavano facilmente dalla tavola periodica e dalla configurazione elettronica!

N.B. molti elementi hanno diversi numeri di ossidazione possibili!



Numeri di ossidazione

H ±1																He -	
Li +1	Be +2																
Na +1	Mg +2																
K +1	Ca +2	Sc +3	Ti +2+3 +4	V +2+3 +4+5	Cr +2+3 +6	Mn +2+3+4 +6+7	Fe +2+3	Co +2+3	Ni +2+3	Cu +1+2	Zn +2	Ga +3	Ge +2+4	As ±3+5	Se -2+4 +6	Br ±1+3+5	Kr -
Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr +4	Nb +3+5	Mo +1+2+3 +4+5+6	Tc +4+5 +6+7	Ru +2+3+4 +5+6+7	Rh +3	Pd +2+4	Ag +1	Cd +2	In +3	Sn +2+4	Sb ±3+5	Te -2+4 +6	I ±1+5+7	Xe -
Cs +1	Ba +2		Hf +4	Ta +5	W +2+3+4 +5+6	Re +4+6 +7	Os +2+3+4 +6+8	Ir +3+4	Pt +2+4	Au +1+3	Hg +1+2	Tl +1+3	Pb +2+4	Bi +3+5	Po +2+4 +6	At ±1+3 +5+7	Rn -
Fr +1	Ra +2		Rf +4	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Rg -							
		La +3	Ce +3+4	Pr +3	Nd +3	Pm +3	Sm +2+3	Eu +2+3	Gd +3	Tb +3	Dy +3	Ho +3	Er +3	Tm +2+3	Yb +2+3	Lu +3	
		Ac +3	Th +4	Pa +4+5	U +3+4 +5+6	Np +3+4 +5+6	Pu +3+4 +5+6	Am +3+4 +5+6	Cm +3	Bk +3+4	Cf +3	Es +3	Fm +3	Md +2+3	No +2+3	Lr +3	



❖ Reazioni di ossido-riduzione

- ✓ L'**ossidazione** è un processo in cui lo *stato di ossidazione* (o *numero di ossidazione*) *di un elemento aumenta*:



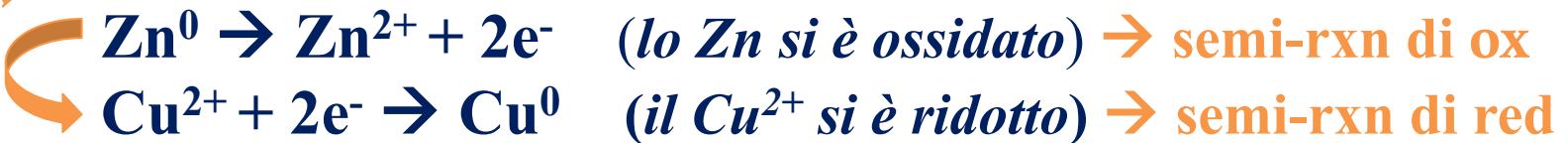
- ✓ La **riduzione** è un processo in cui lo *stato di ossidazione* (o *numero di ossidazione*) *di un elemento diminuisce*:



Le *semi-reazioni di ossidazione e di riduzione devono sempre avvenire insieme* e il *numero totale di elettroni ceduto nella semi-reazione di ossidazione deve essere uguale al numero di elettroni acquistati nella semi-reazione di riduzione!*



2 e⁻ in transito



reazione di ossido-riduzione al netto
spontanea ($\Delta G < 0$) ed esotermica ($\Delta H < 0$)

$\text{Zn}^0 = \text{riducente}$
 Zn si OSSIDA

2 e^-

$\text{Cu}^{2+} = \text{ossidante}$
 Cu si RIDUCE

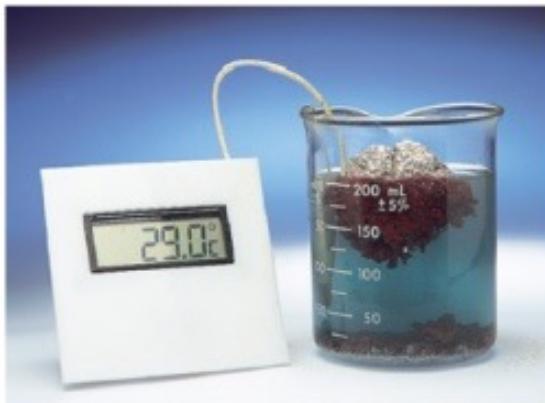
Quando la reazione si facesse avvenire nello stesso recipiente si ha un flusso disordinato di elettroni da Zn a Cu^{2+} : *tutta l'energia della reazione viene tramutata in calore* ($\Delta H = -216,4 \text{ kJ} < 0$) *senza lavoro utile!*



✓ Redox ed energia...



(a) Una pallina fatta con un foglio di alluminio è posta in una soluzione di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e NaCl .



(b) Sulla superficie dell'alluminio appare subito uno strato di rame e la reazione genera una significativa quantità di calore.



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni

Figura 19.2 Riduzione di Cu^{2+} da parte di Al. L'alluminio è sempre rivestito da uno strato superficiale di Al_2O_3 , che protegge il metallo da ulteriori reazioni, ma in presenza di ioni Cl^- lo strato si dissolve e la reazione può avvenire.



❖ Sfruttare la corrente

Mettendo una barretta di Zn in acqua, si instaura l'equilibrio:

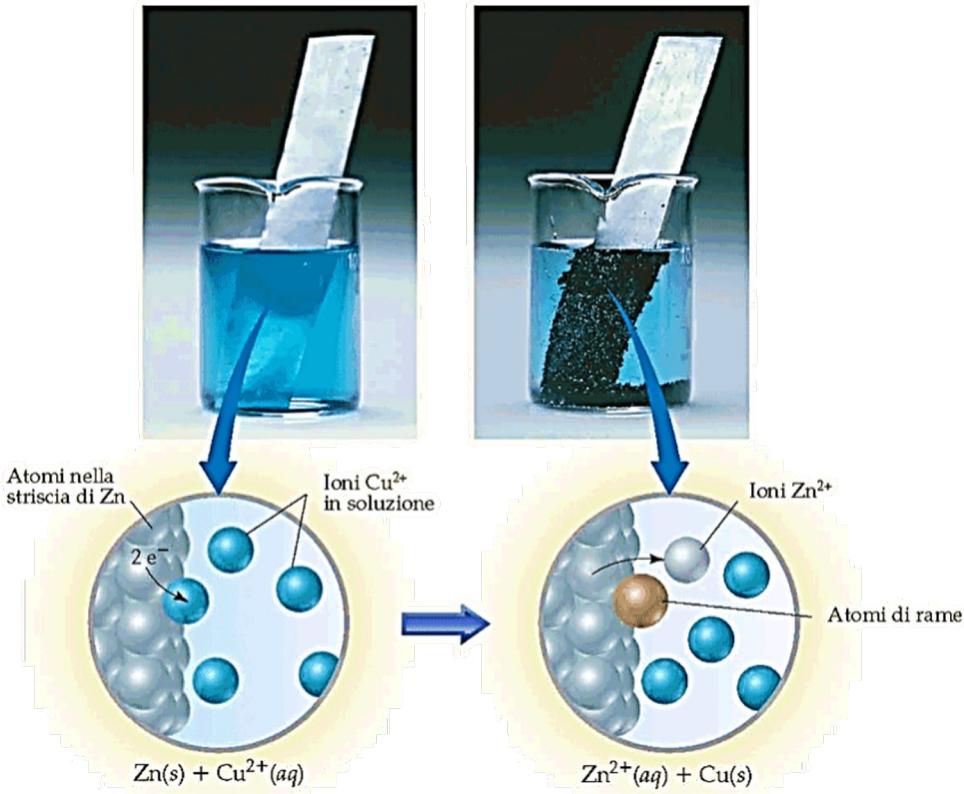


Tale equilibrio è però molto spostato a sinistra, tanto che lo Zn^{2+} non è rilevabile. Questo a causa del **principio di elettroneutralità**, che stabilisce che la formazione di cariche separate sia sfavorita.

La reazione precedente avviene solo se la accoppiamo con un'altra reazione di senso opposto, come



La reazione redox al netto è infatti spontanea ($\Delta G < 0$) ed esotermica ($\Delta H < 0$):



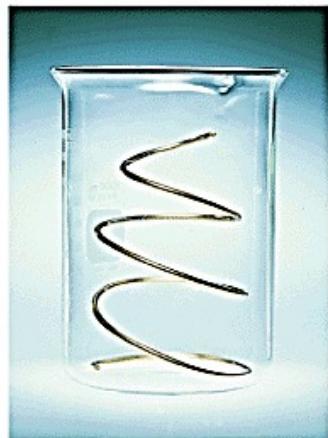
Esempio:

Un pezzo di rame pulito è messo in una soluzione di nitrato d'argento, AgNO_3 .

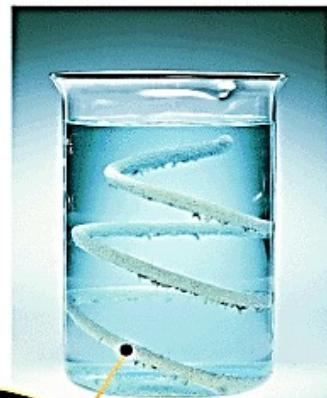
Col passare del tempo, il rame riduce gli ioni Ag^+ a cristalli d'argento metallico, ed il rame si ossida a ioni rame, Cu^{2+} .

Il colore blu della soluzione è dovuto alla presenza di ioni rame(II).

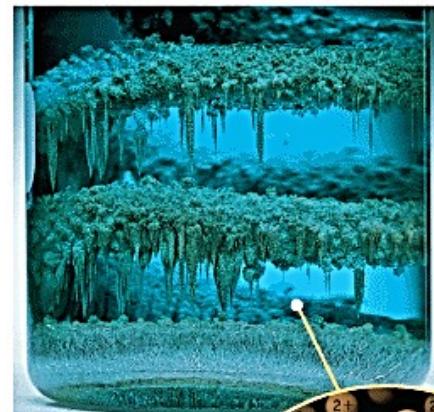
Foto: Charles D. Winters



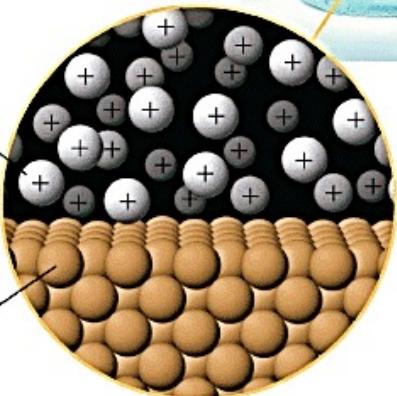
Aggiunta di
 $\text{AgNO}_3\text{(aq)}$



Dopo
alcuni giorni



Ioni argento in soluzione



Superficie del filo di rame

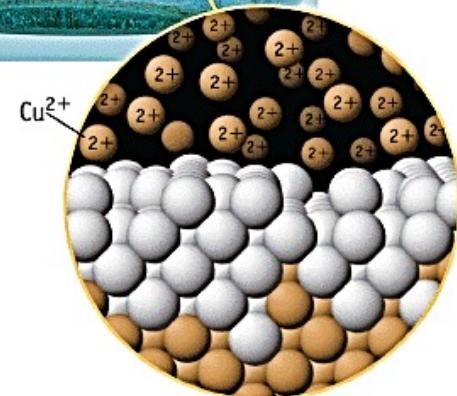
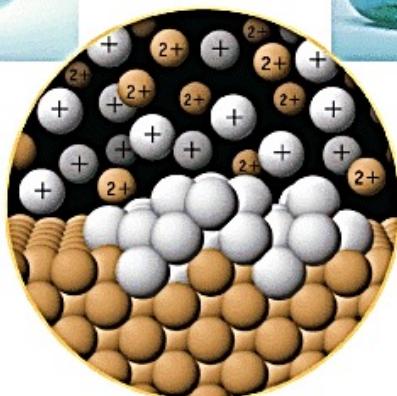


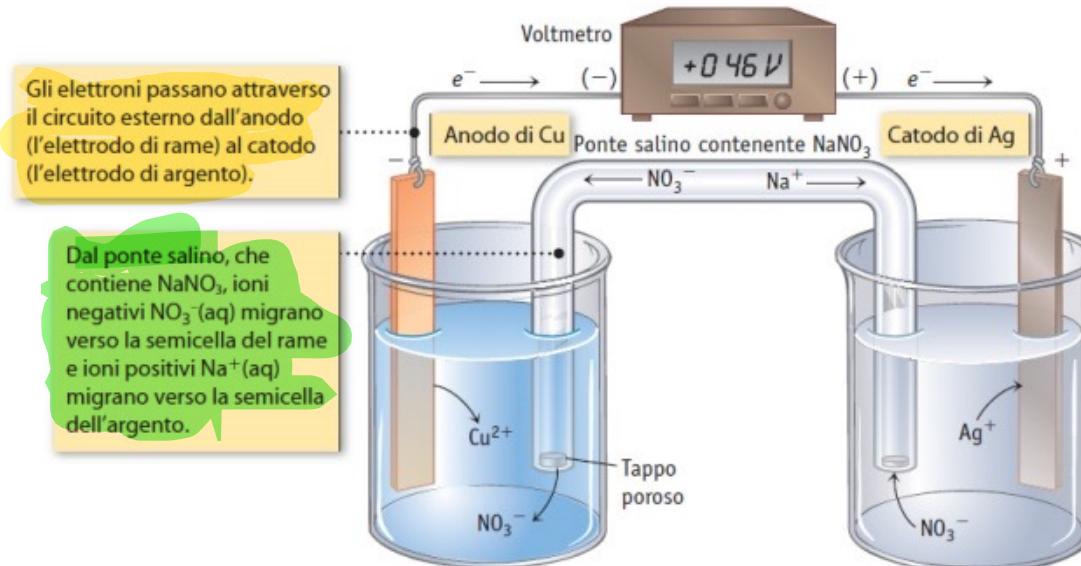
FIGURA 20.1 Ossidazione del rame da parte degli ioni argento. Si noti che le molecole di acqua non sono mostrate per semplificare il disegno.



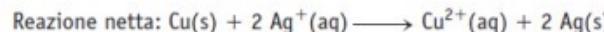
✓ *Sfruttare la corrente: la pila!*

Se la reazione precedente è spontanea, produce energia che viene però “dispersa” nel sistema come calore.

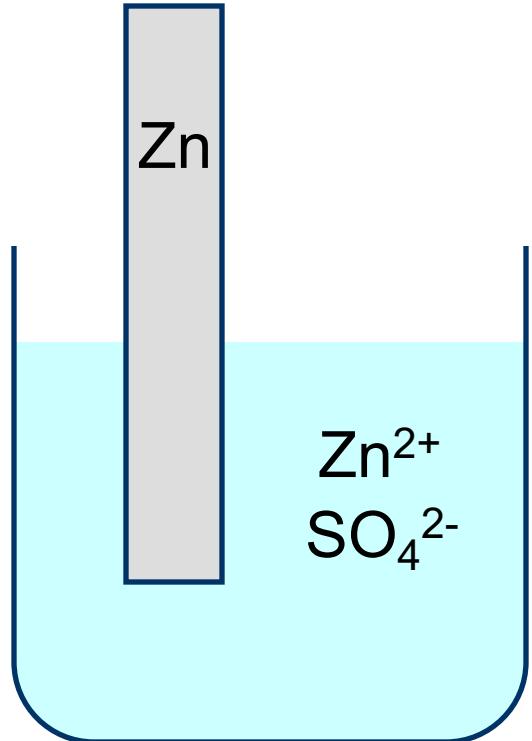
Dividendo la reazione in due celle separate, è possibile sfruttare il passaggio di elettroni in un conduttore che unisca le celle. Possiamo, cioè, costruire una **pila**!



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



❖ Costruiamo una pila



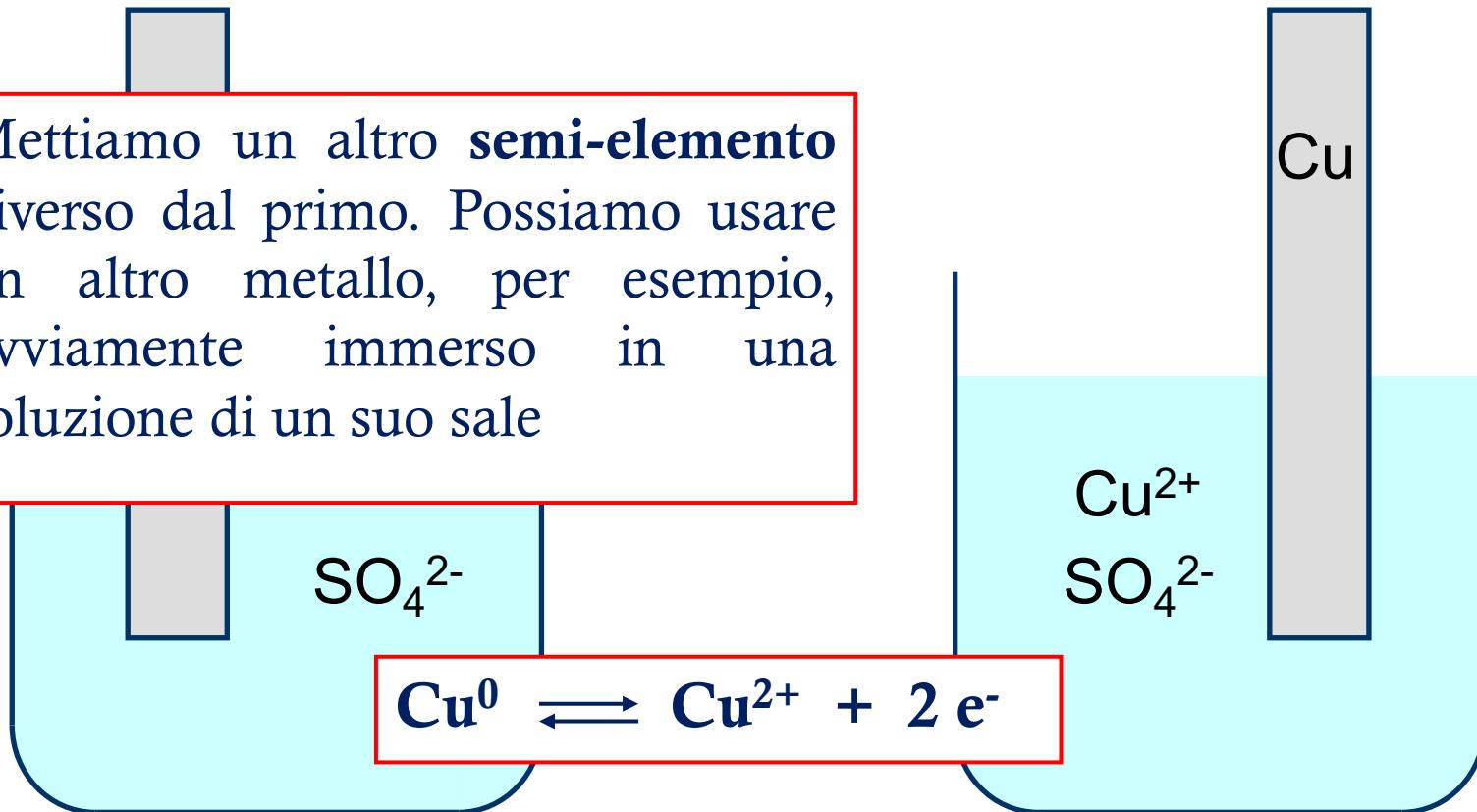
Questo è un **semi-elemento** della pila: si tratta di una **coppia** di specie chimiche legate tra loro da una reazione di ossidoriduzione.

In questo caso, prendiamo un **elettrodo metallico**: si tratta di una barretta di metallo immersa in una soluzione di un suo sale

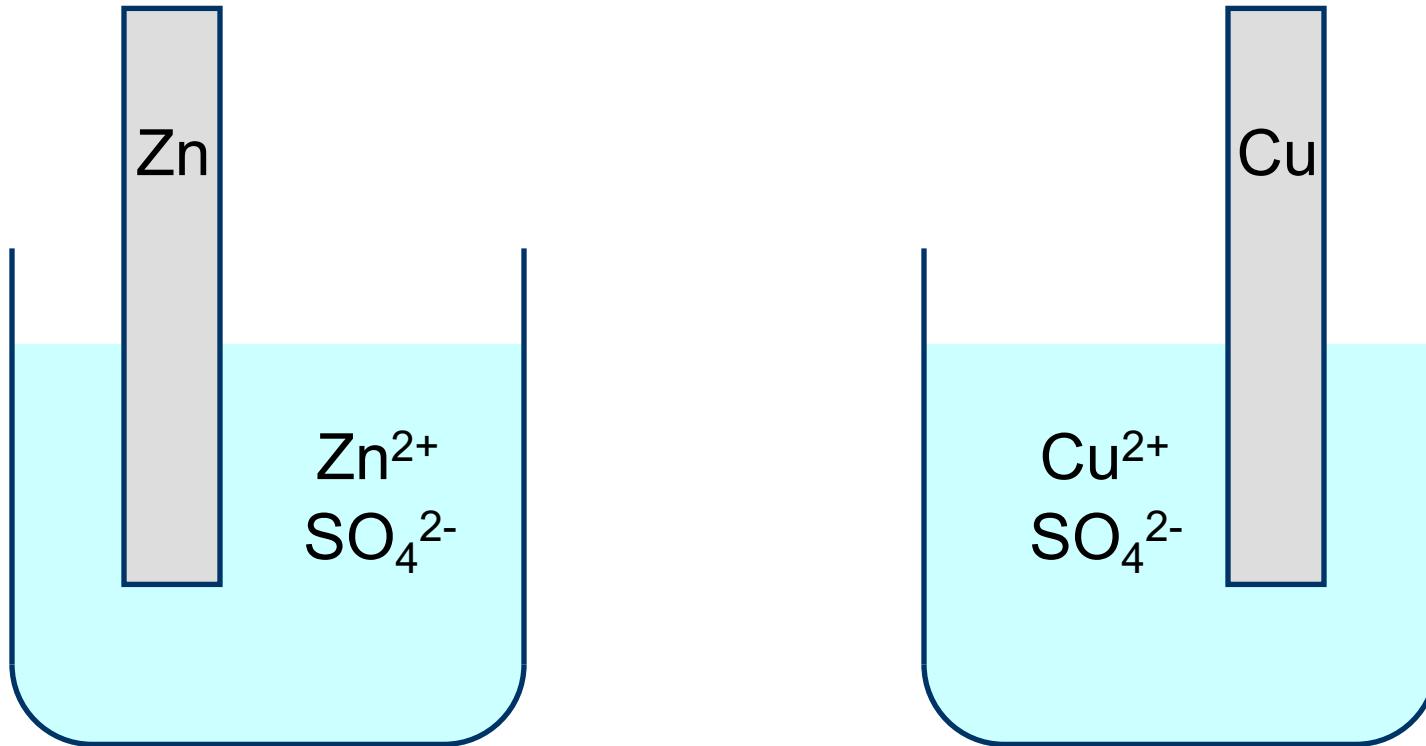


❖ Costruiamo una pila

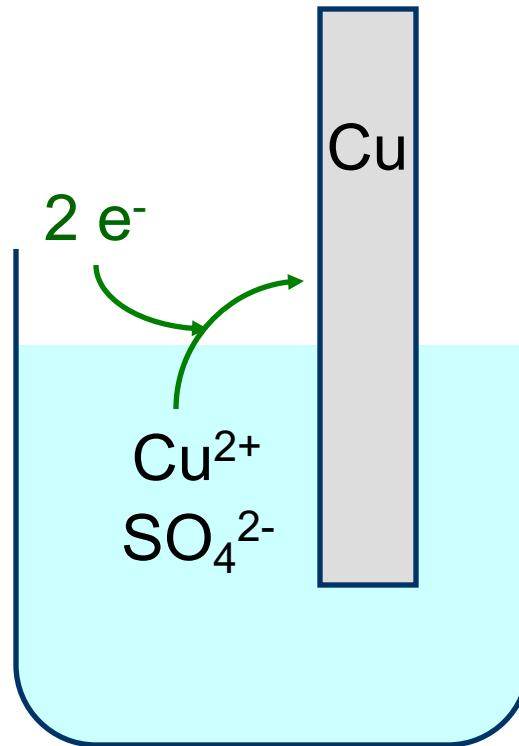
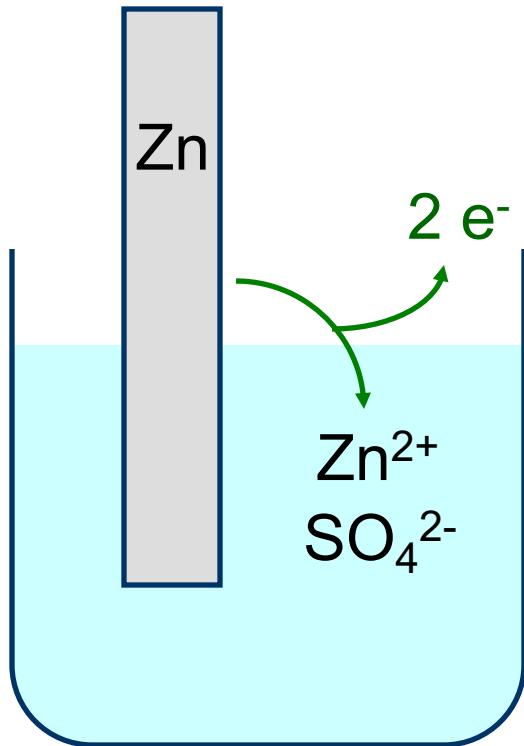
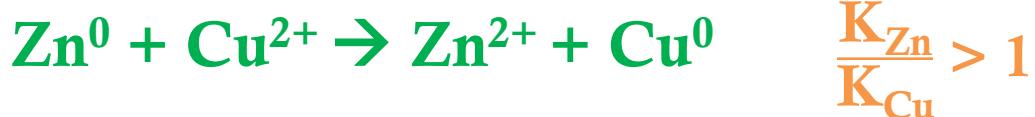
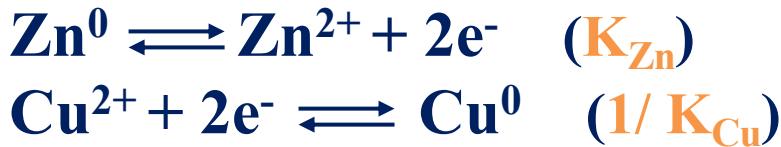
Mettiamo un altro **semi-elemento** diverso dal primo. Possiamo usare un altro metallo, per esempio, ovviamente immerso in una soluzione di un suo sale



Sperimentalmente, si vede che l'ossidazione dello zinco è più facile di quella del rame:

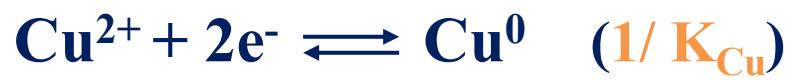
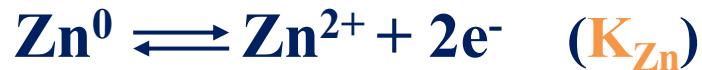


Come abbiamo visto, le due reazioni si possono abbinare:
Zn si ossida, Cu si riduce

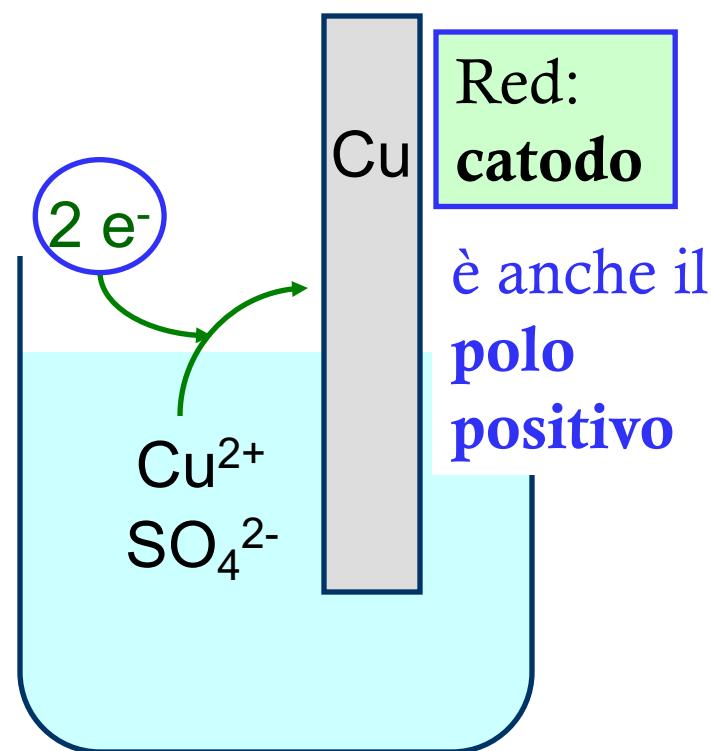
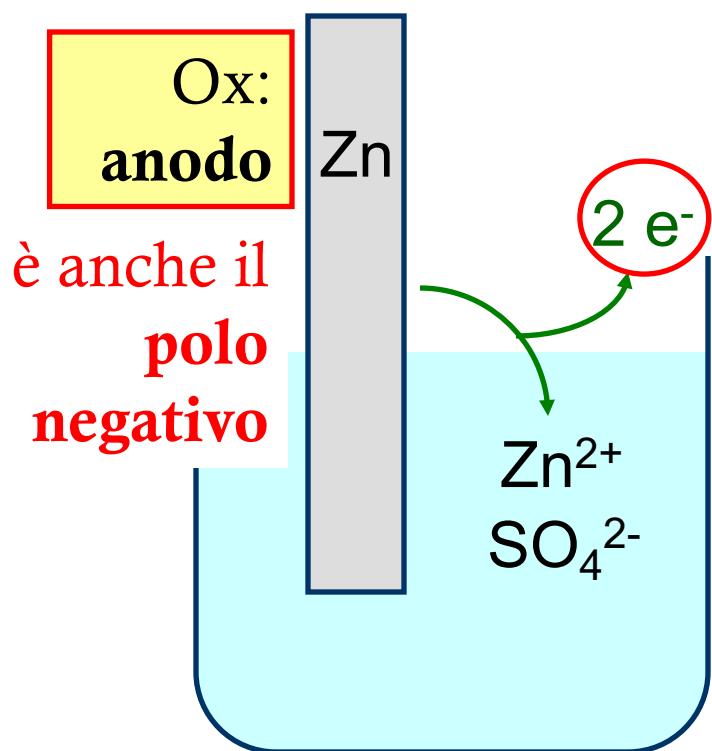


Questa rxn è spontanea: dobbiamo, però, portare gli elettroni da Zn a Cu

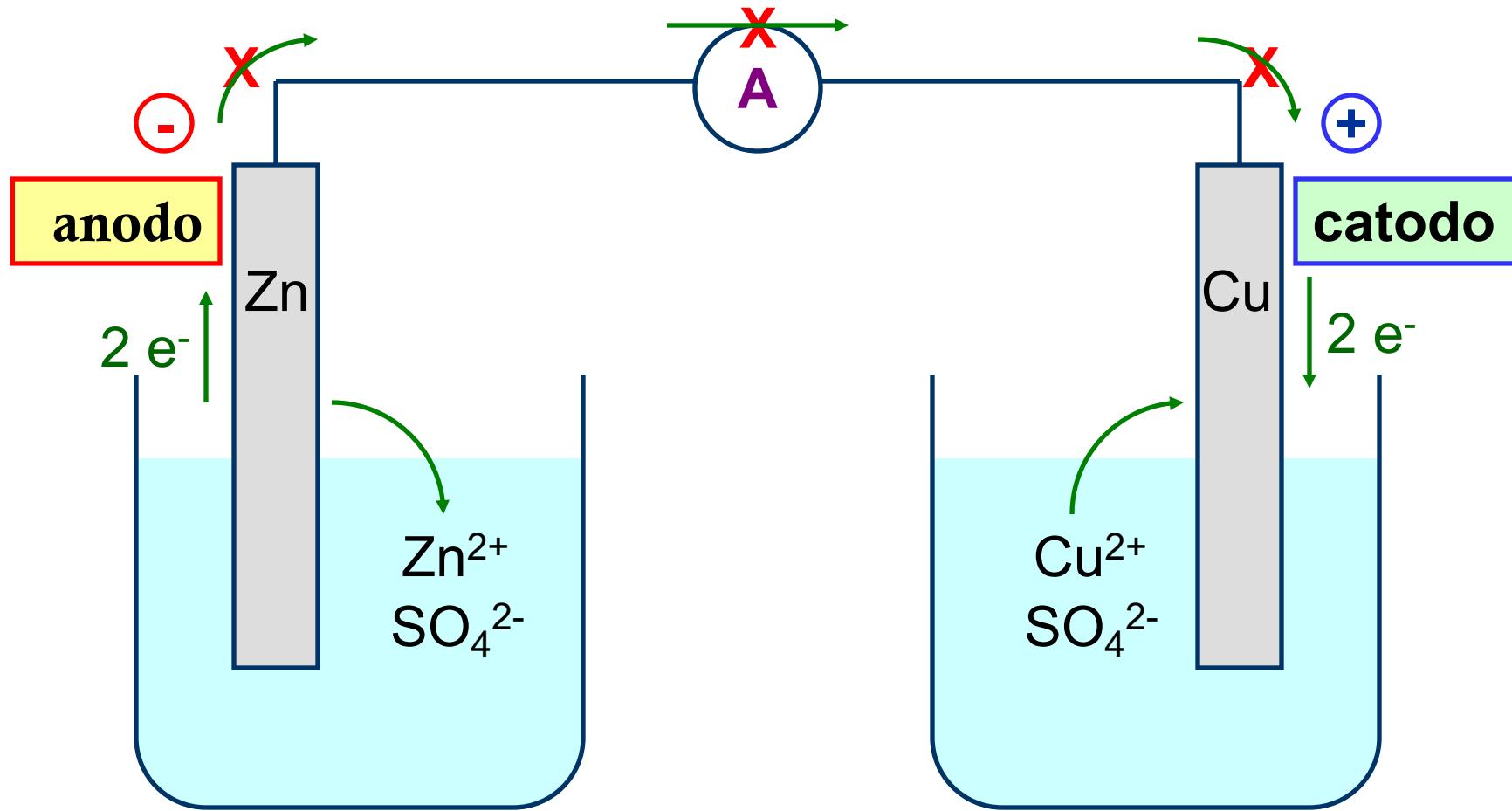




$$\frac{\text{K}_{\text{Zn}}}{\text{K}_{\text{Cu}}} > 1$$



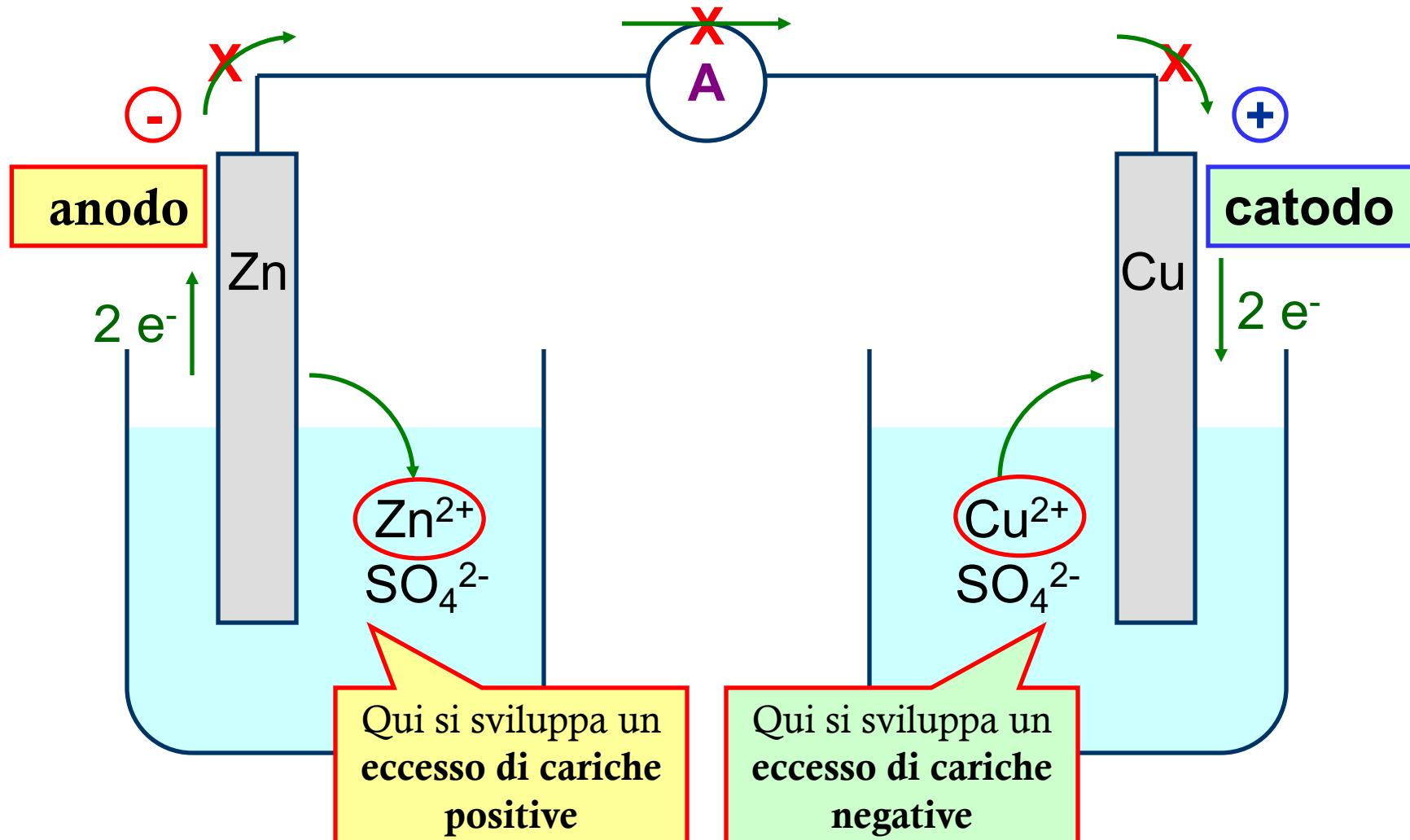
Aggiungiamo un conduttore elettrico e inseriamo uno strumento che misuri la corrente (un **amperometro**):



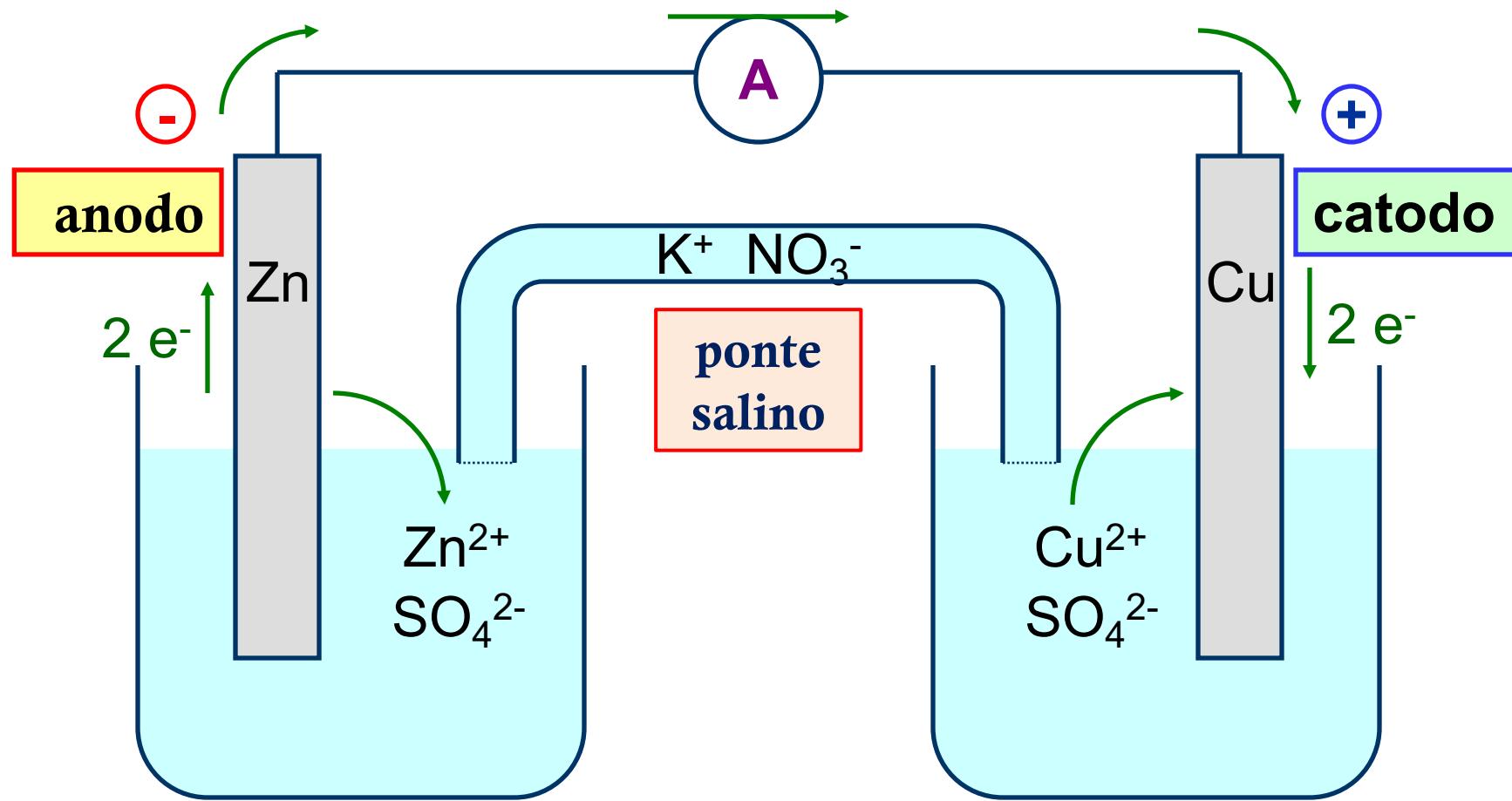
Eppure l'amperometro **NON** segna passaggio di corrente: come mai?

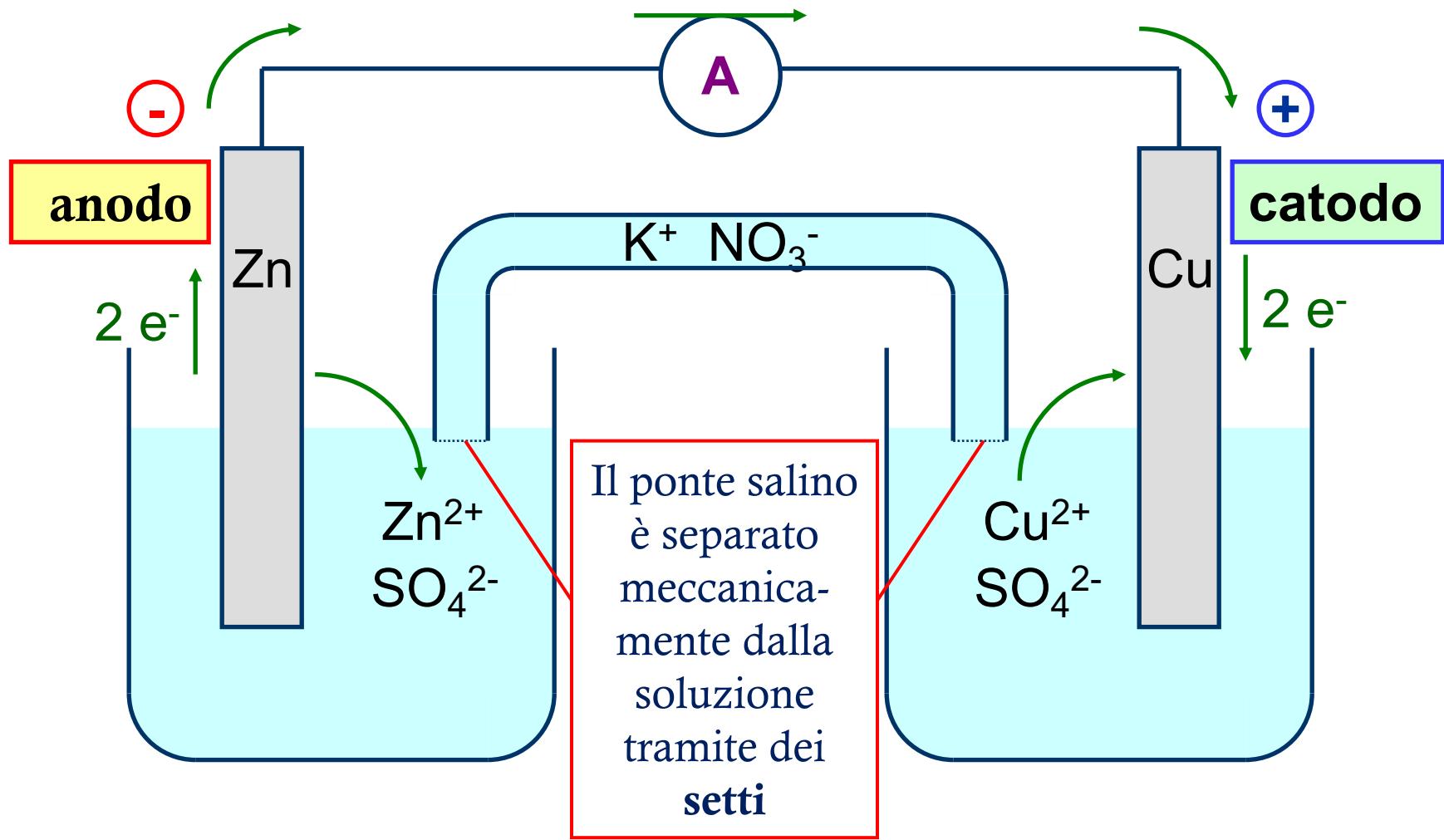


...perché viene violato il principio di elettroneutralità!



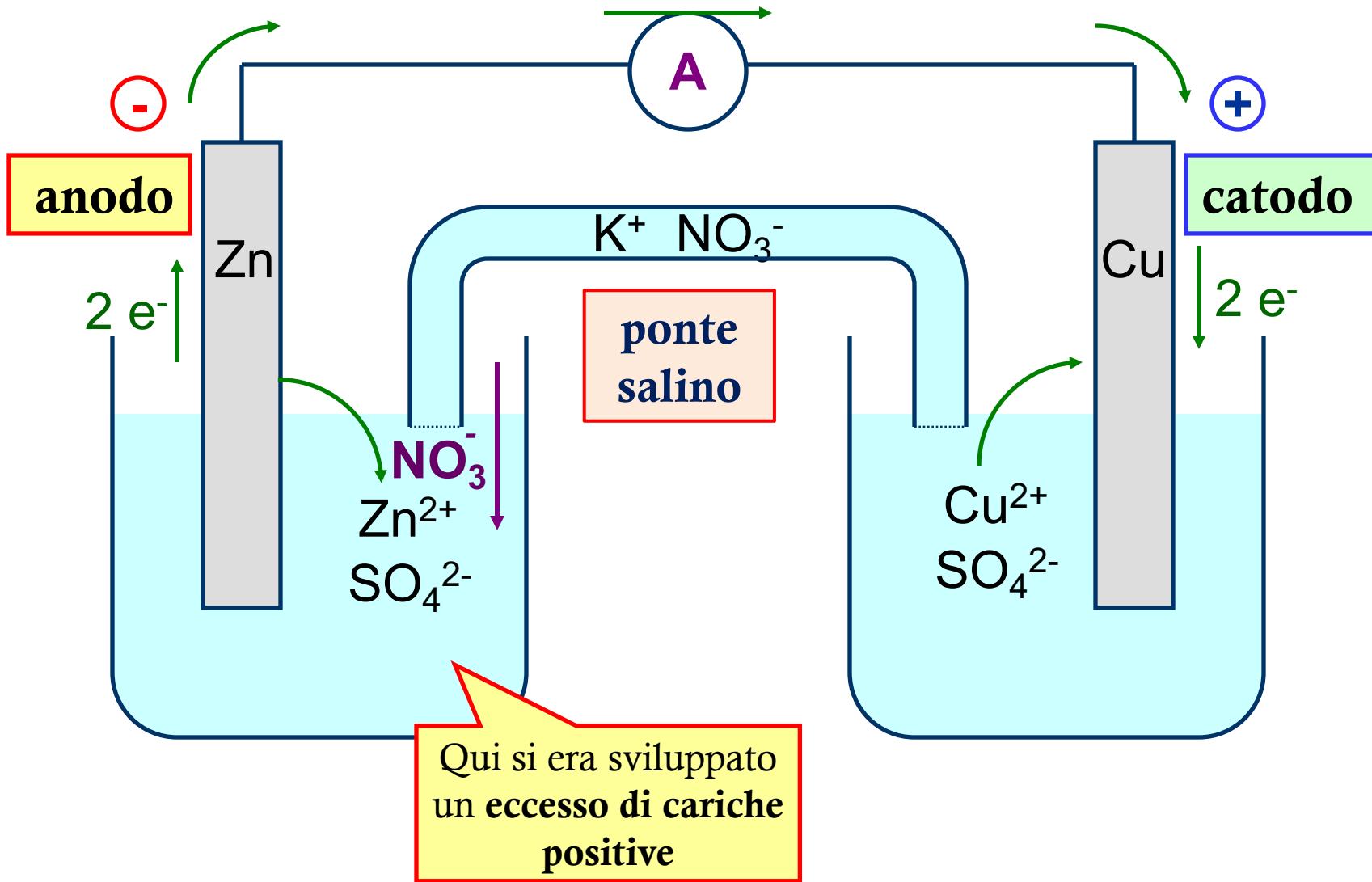
Si inserisce allora un **ponte salino** contenente una soluzione di un sale che non interferisca con la reazione:

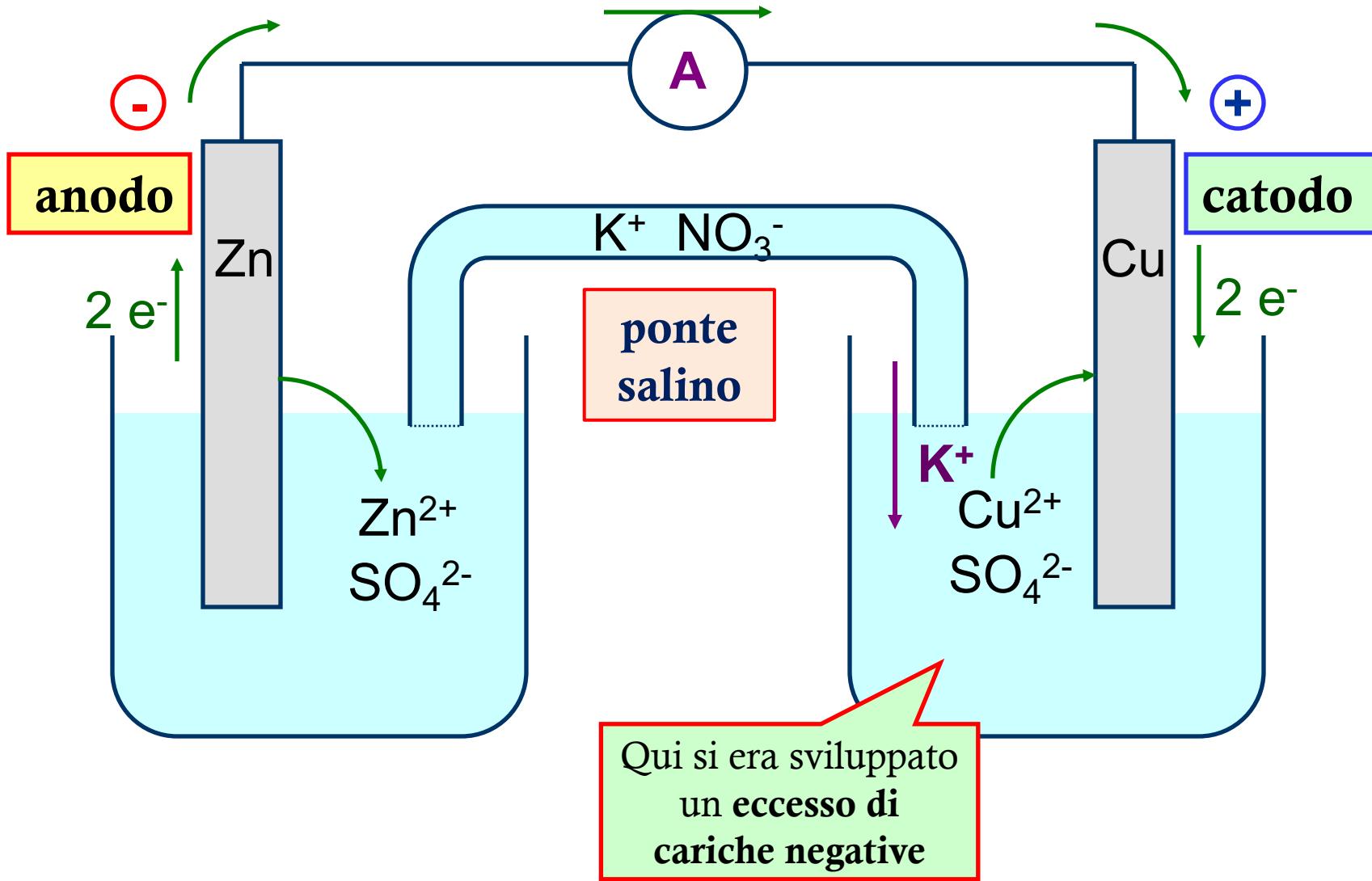




Questo perché vogliamo evitare il mescolamento delle soluzioni, ma solo permettere il passaggio di ioni da una semicella all'altra.





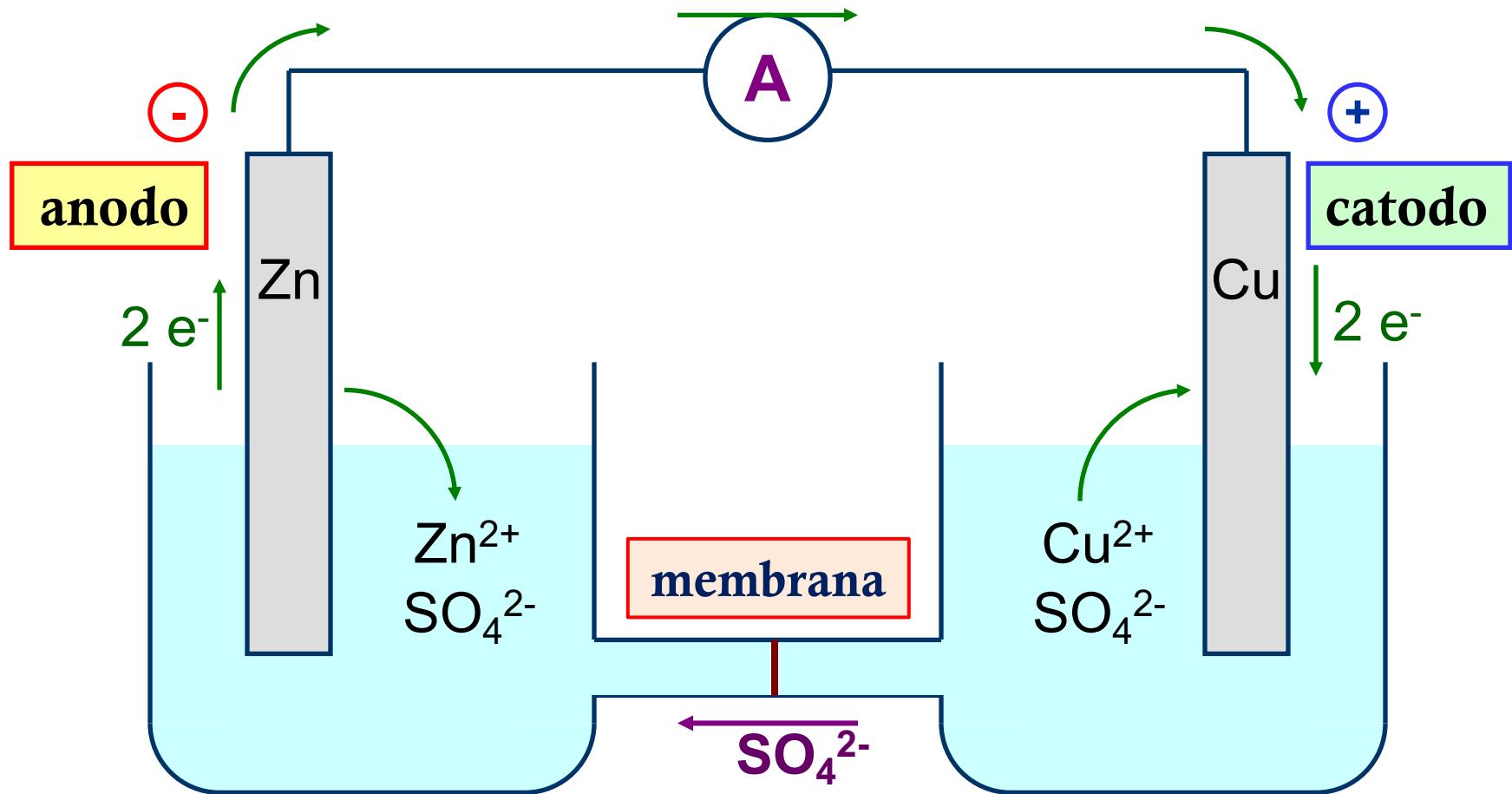


Il ponte salino va, quindi, a bilanciare le cariche: si assiste ora al passaggio di corrente.

Attenzione: la reazione globale rimane la stessa!



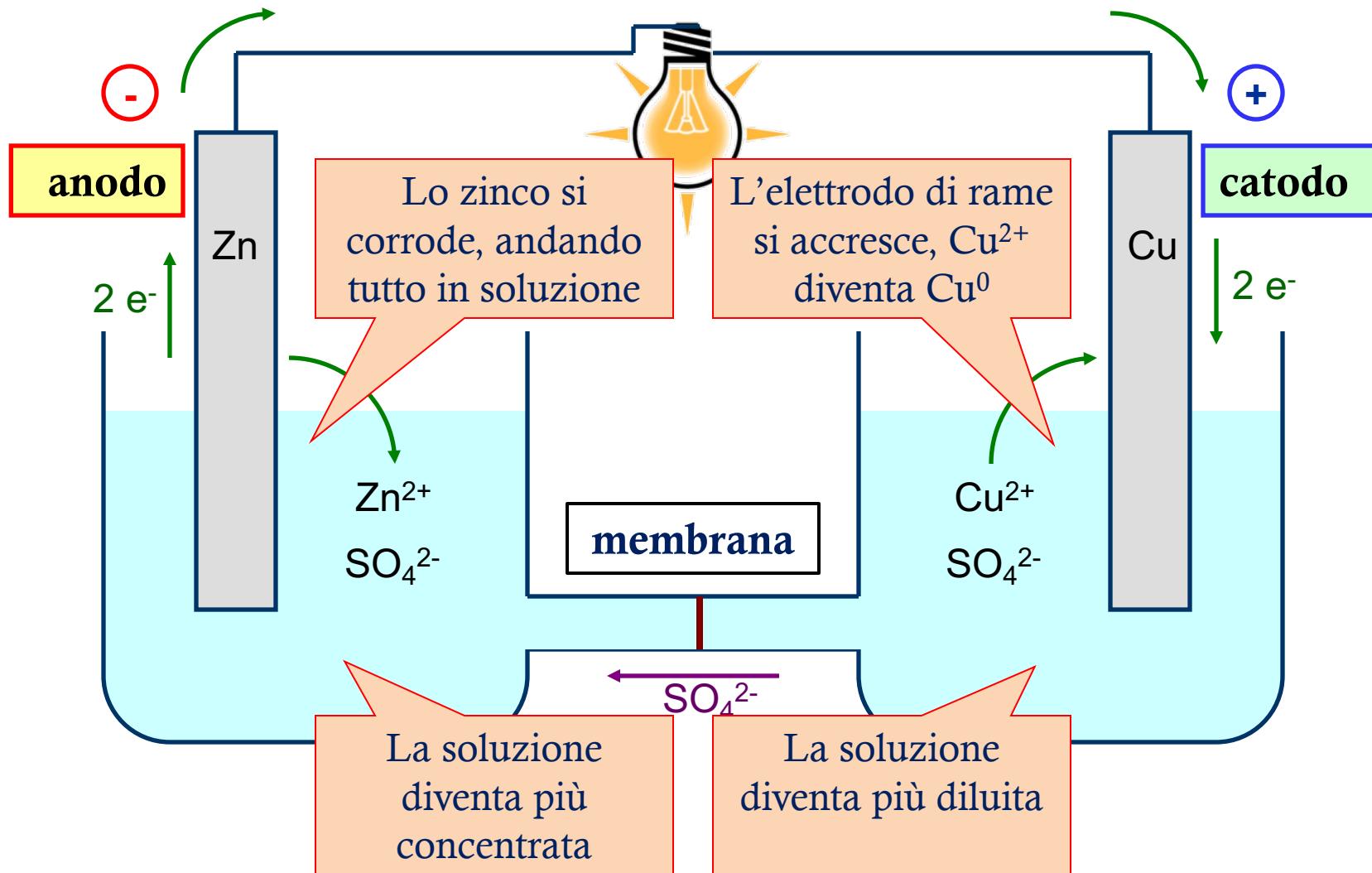
Il ponte salino può essere sostituito da una **membrana** avente la stessa funzione.

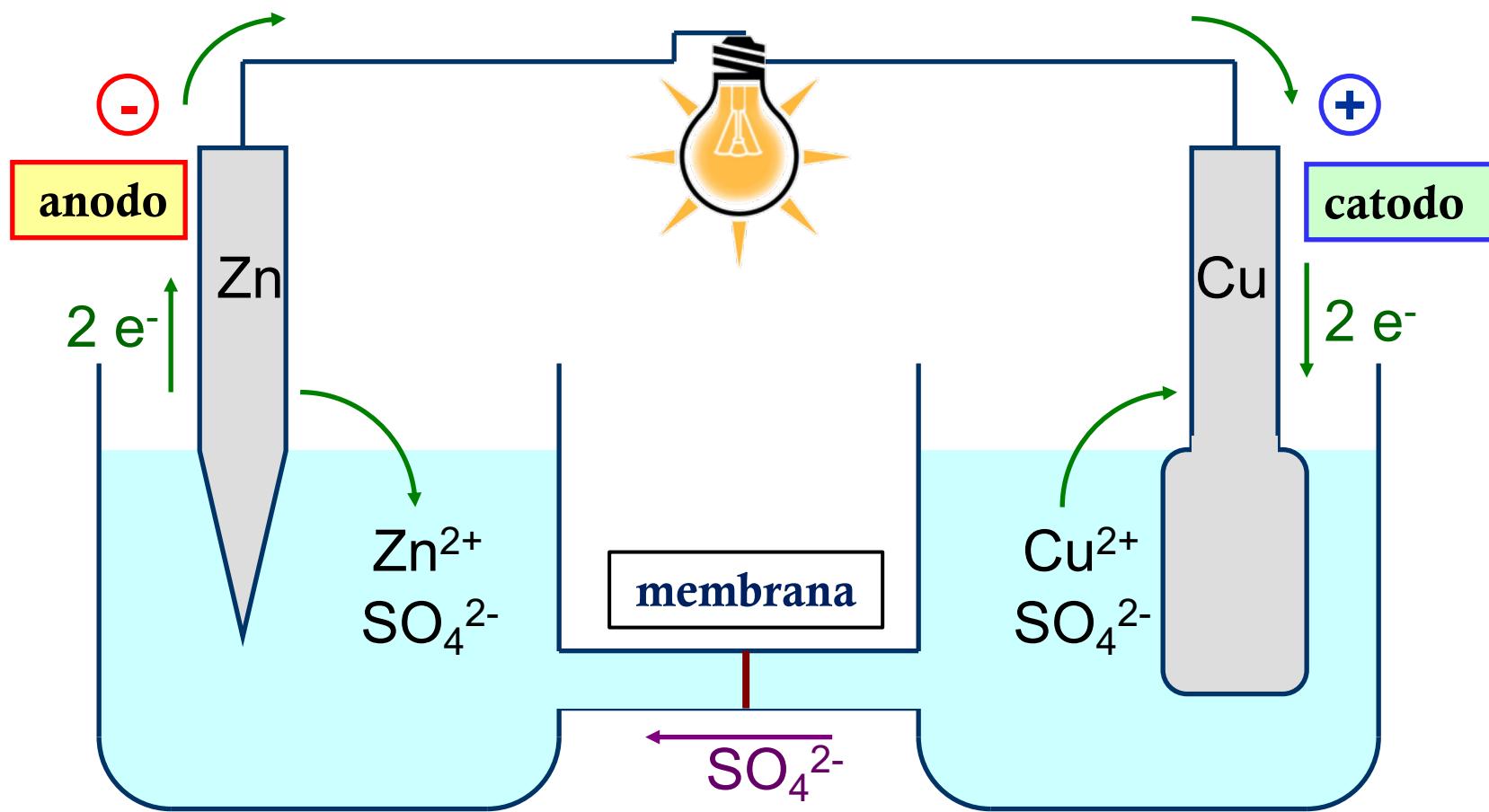


Cosa succede “lasciando andare” la pila, cioè utilizzandone la corrente?

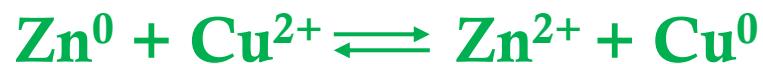


✓ Come funziona una pila?





Il quoziente di reazione Q aumenta, fino a raggiungere la K.
La reazione si ferma, la pila si è **polarizzata**.

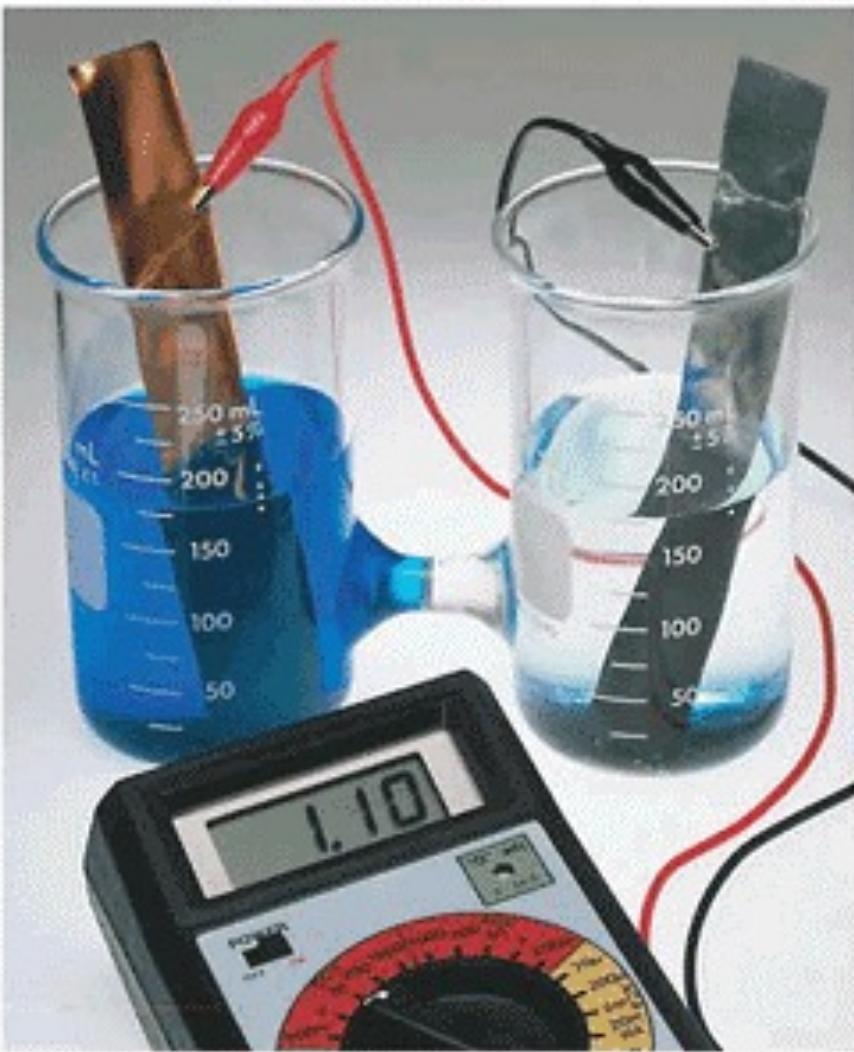


$$K_{eq} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}}$$

$[\text{Zn}^{2+}]$ aumenta,
mentre $[\text{Cu}^{2+}]$
diminuisce



✓ *Sfruttare la corrente: la pila!*



▲ **Figura 20.4 Cella galvanica basata sulla reazione dell'Equazione 20.7.** Il comparto di sinistra contiene una soluzione 1M di CuSO_4 e un elettrodo di rame. Quello di destra contiene una soluzione 1M di ZnSO_4 e un elettrodo di zinco. Le soluzioni sono connesse attraverso un dischetto di vetro poroso, che permette il contatto tra le due soluzioni. Gli elettrodi di metallo sono connessi attraverso un voltmetro, per la lettura del potenziale della cella, 1,10 V in questo caso.



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



✓ *Schematizzazione della pila o cella galvanica*

La pila può essere schematizzata con la cosiddetta **catena galvanica**:

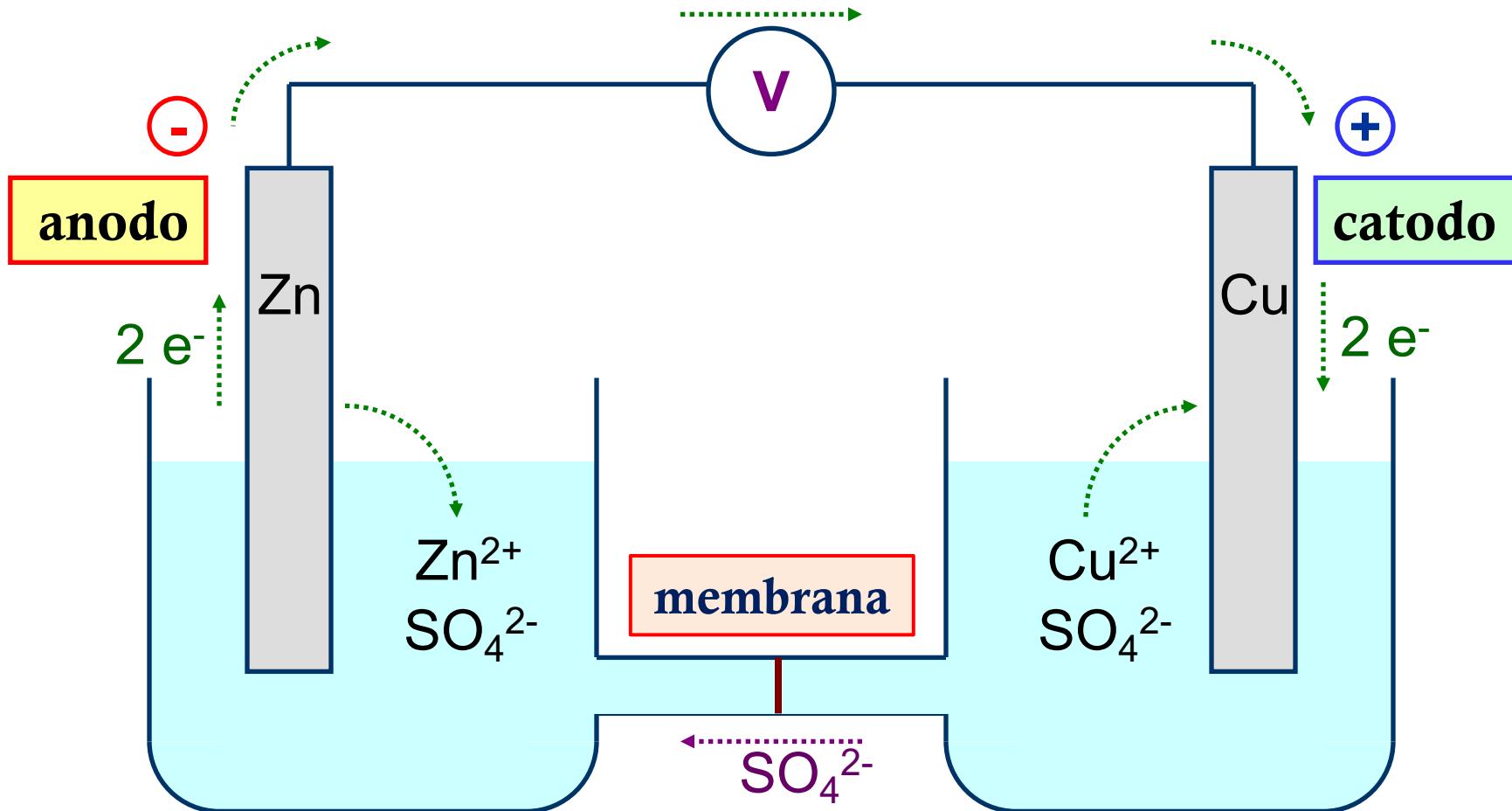
- si scrive **dall'anodo al catodo**, descrivendo la successione delle fasi che si incontrano inserendo le condizioni di **concentrazione e pressione**.
- una superficie di **interfase** viene schematizzata con “|”, una **membrana** o un setto con “||”

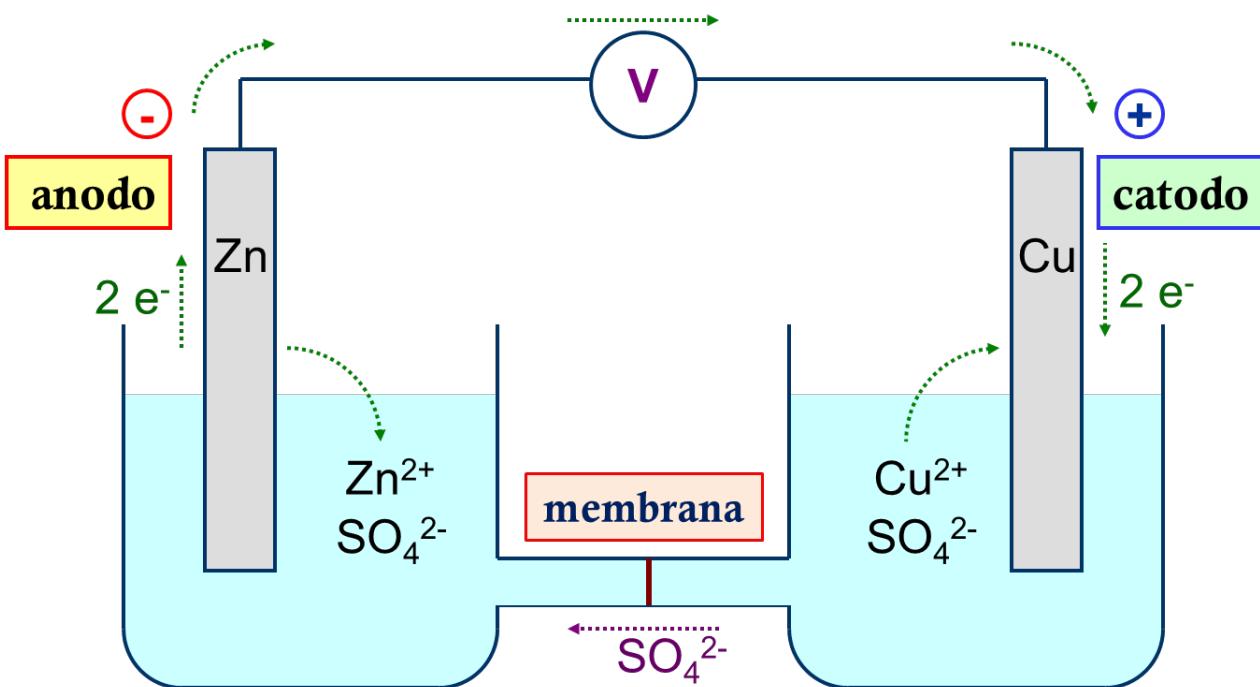
Nel caso della pila finora analizzata, se avessimo concentrazione = 0,1 M si scriverebbe:



✓ f.e.m. di cella

Se, al posto dell'amperometro, mettiamo un **voltmetro**, misuriamo una ddp. La ddp letta quando $i \rightarrow 0$ è detta **forza elettromotrice (f.e.m.)**





Il voltmetro legge la **ddp (f.e.m.) di cella**, tra catodo e anodo:

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$$

Il potenziale dipende anche dalle **concentrazioni** degli ioni nelle semicelle.

Il **potenziale (E)** è *collegato alla cattura dell'elettrone da parte della specie chimica in gioco*: è, dunque, un **potenziale di riduzione**.

Più E è alto, più facilmente la specie si ridurrà, quindi più la specie è ossidante.



Scala di E^o

Combinando insieme vari semi-elementi, ed andando a misurare la f.e.m. delle varie pile ottenute, si ottiene una *scala di potenziale elettrochimico*, cioè una scala di **potenziali standard di riduzione (E^o)**, se ottenuti in **condizioni standard (T = 25 °C, conc = 1M, p = 1 atm)**.

Esiste uno **zero convenzionale della scala**, assegnato alla coppia redox H⁺ / H₂, a cui corrisponde *l'elettrodo ad idrogeno*.

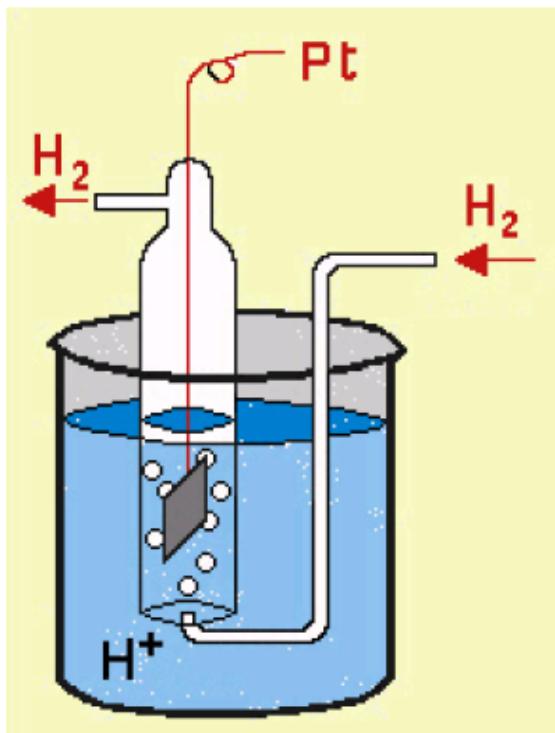
Semireazione di riduzione	E ^o (V)
F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 F ⁻ (aq)	+2.87
H ₂ O ₂ (aq) + 2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O(ℓ)	+1.77
PbO ₂ (s) + SO ₄ ²⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → PbSO ₄ (s) + 2 H ₂ O(ℓ)	+1.685
MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(ℓ)	+1.51
Au ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Au(s)	+1.50
Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	+1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14 H ⁺ (aq) + 6 e ⁻ → 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O(ℓ)	+1.33
O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O(ℓ)	+1.229
Br ₂ (ℓ) + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq)	+1.08
NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 3 e ⁻ → NO(g) + 2 H ₂ O(ℓ)	+0.96
OCl ⁻ (aq) + H ₂ O(ℓ) + 2 e ⁻ → Cl ⁻ (aq) + 2 OH ⁻ (aq)	+0.89
Hg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Hg(ℓ)	+0.855
Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	+0.799
Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → 2 Hg(ℓ)	+0.789
Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0.771
I ₂ (s) + 2 e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	+0.535
O ₂ (g) + 2 H ₂ O(ℓ) + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	+0.40
Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu(s)	+0.337
Sn ⁴⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn ²⁺ (aq)	+0.15
2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g)	0.00
Sn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn(s)	-0.14
Ni ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Ni(s)	-0.25
V ³⁺ (aq) + e ⁻ → V ²⁺ (aq)	-0.255
PbSO ₄ (s) + 2 e ⁻ → Pb(s) + SO ₄ ²⁻ (aq)	-0.356
Cd ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cd(s)	-0.40
Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe(s)	-0.44
Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn(s)	-0.763
2 H ₂ O(ℓ) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0.8277
Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al(s)	-1.66
Mg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Mg(s)	-2.37
Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s)	-2.714
K ⁺ (aq) + e ⁻ → K(s)	-2.925
Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3.045

* In volt (V) rispetto all'elettrodo ad idrogeno standard.



➤ Elettrodo ad idrogeno

L'elettrodo ad idrogeno è un tipico **elettrodo a gas**. Lo scambio di elettroni tra il gas e lo ione idronio avviene sulla superficie di un **elettrodo inerte** di platino.



La reazione che avviene è:

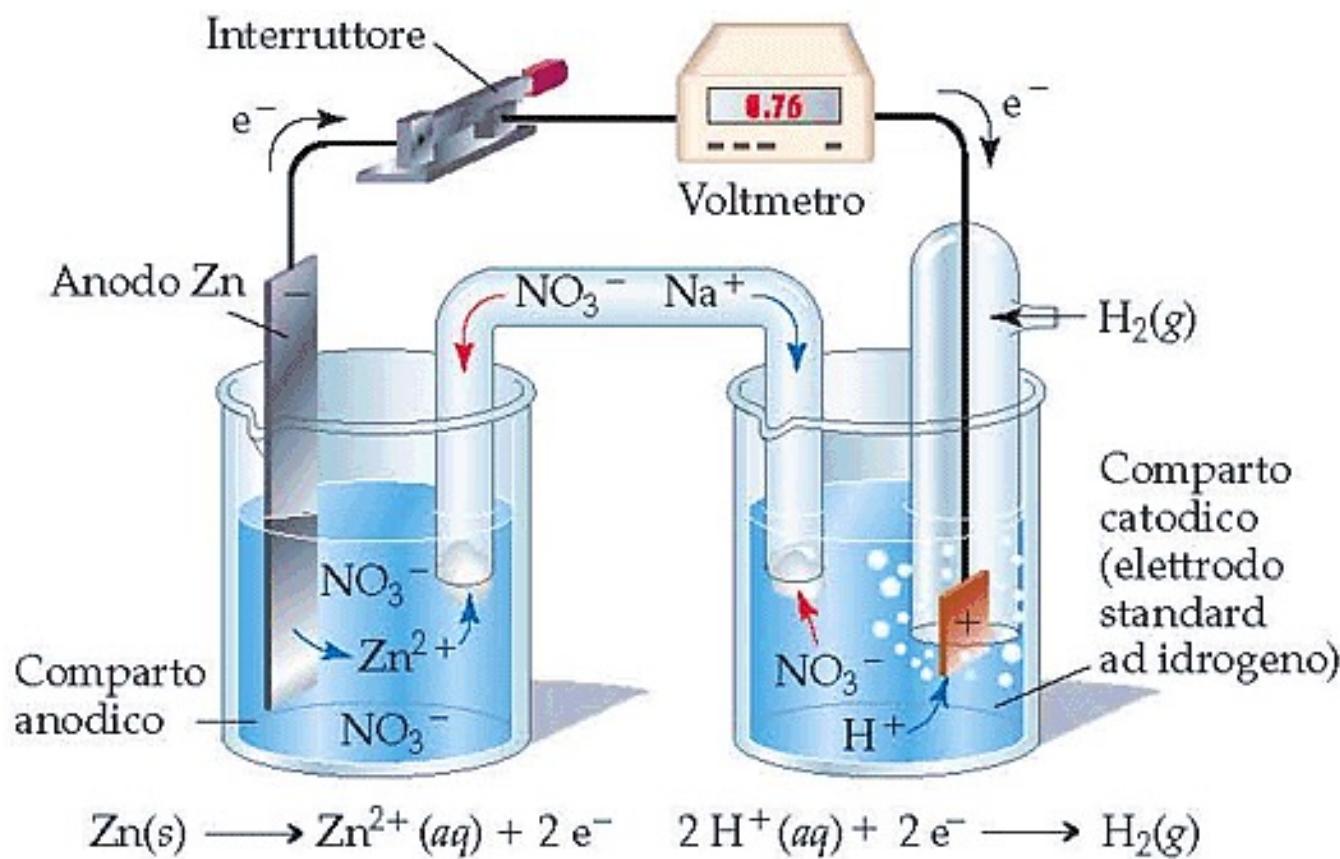


condizioni std: $p(H_2) = 1 \text{ atm}$
 $[H_3O^+] = 1 \text{ M}$

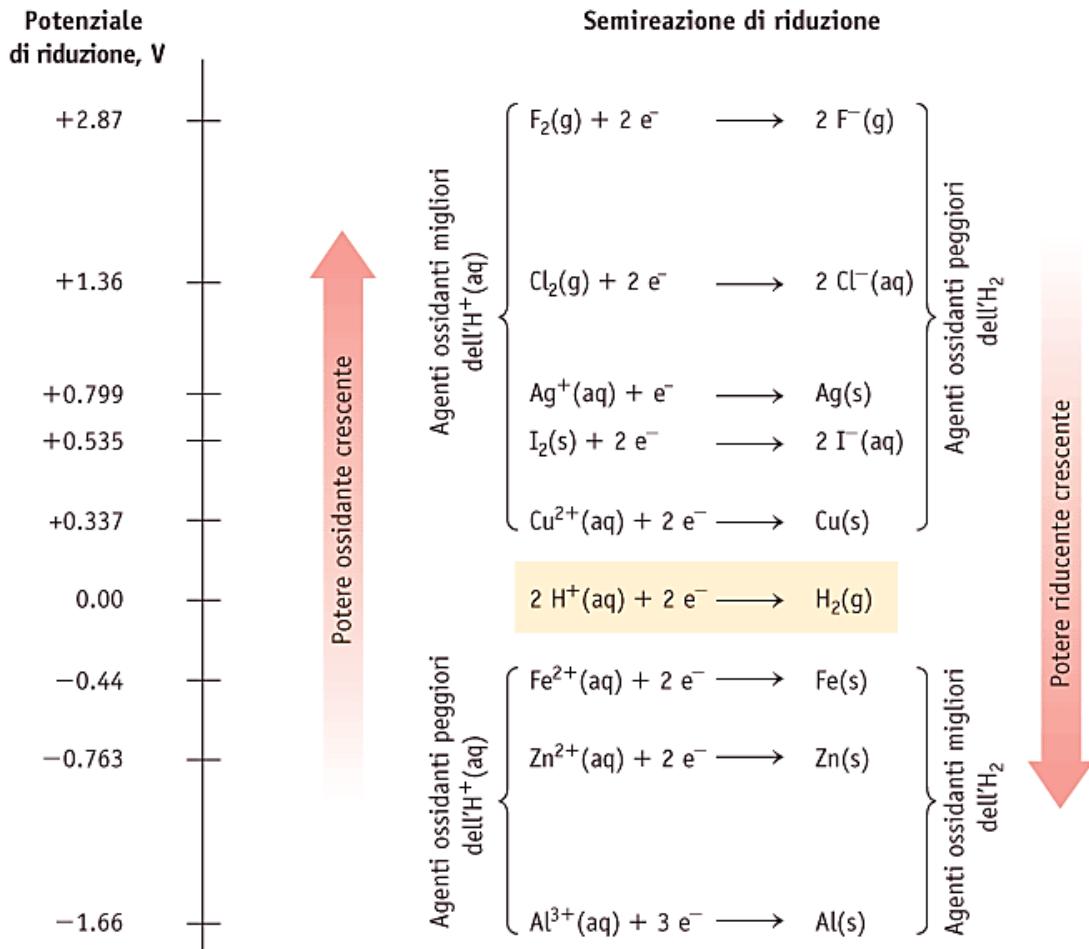
La catena galvanica relativa a questa semicella è:



➤ Cella galvanica con elettrodo std a idrogeno



✓ Come si legge la scala di E° ?



- Il potenziale di ogni semi-reazione è espresso come potenziale di riduzione (E°_{cat})
- La posizione relativa di una semi-reazione in questa scala di potenziali riflette il potere delle specie poste a sx di agire come agenti ossidanti → i migliori agenti ossidanti si trovano più in alto nella lista!

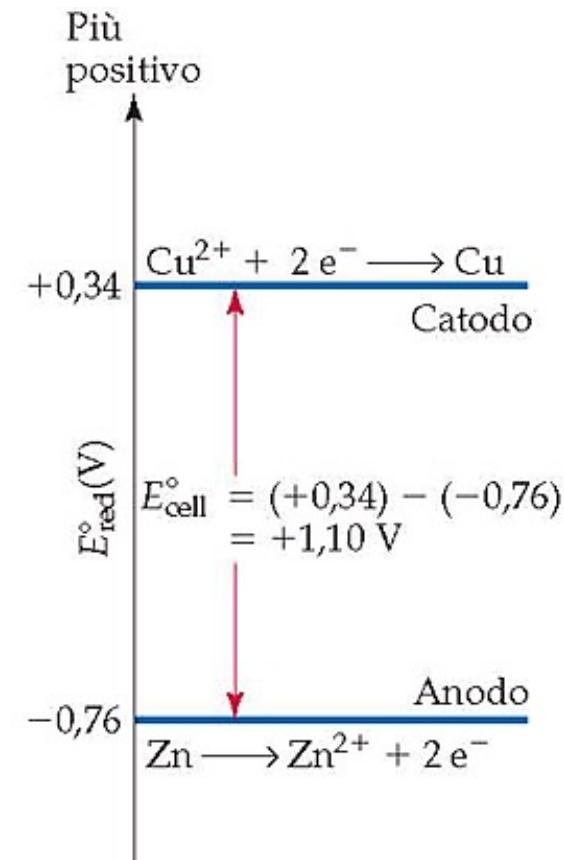


Semireazione di riduzione		E° (V)
$F_2(g) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 H_2O(\ell)$	+1.77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow PbSO_4(s) + 2 H_2O(\ell)$	+1.685
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(\ell)$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(\ell)$	+1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\rightarrow 2 H_2O(\ell)$	+1.229
$Br_2(\ell) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.08
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2 H_2O(\ell)$	+0.96
$OCl^-(aq) + H_2O(\ell) + 2 e^-$	$\rightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.89
$Hg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Hg(\ell)$	+0.855
$Ag^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	+0.799
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Hg(\ell)$	+0.789
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$I_2(s) + 2 e^-$	$\rightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$O_2(g) + 2 H_2O(\ell) + 4 e^-$	$\rightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	+0.337
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	-0.25
$V^{3+}(aq) + e^-$	$\rightarrow V^{2+}(aq)$	-0.255
$PbSO_4(s) + 2 e^-$	$\rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.356
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	-0.763
$2 H_2O(\ell) + 2 e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.8277
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	-2.714
$K^+(aq) + e^-$	$\rightarrow K(s)$	-2.925
$Li^+(aq) + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	-3.045

* In volt (V) rispetto all'elettrodo ad idrogeno standard.

• Esempio:

Il Cu è un migliore ossidante dello Zn, quindi nella coppia rame/zinco il rame si riduce (ossida lo zinco...) e lo zinco si ossida (riduce il rame...)



❖ Ossidanti e riducenti

Osservando la scala dei potenziali si può quindi stabilire un *ordine di forza* tra i riducenti e gli ossidanti:

Esempi:

Forza ossidante

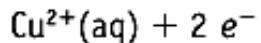
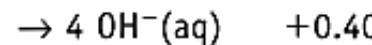
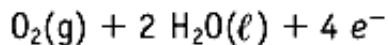
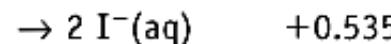


Forza riducente



❖ Calcolo del potenziale della cella

- Nelle tabelle sono riportati i potenziali di riduzione.
- La reazione è favorita tra una sostanza sulla parte sinistra e una che si trova *sotto* nella parte destra. Chi sta *sopra* ossida chi sta *sotto*.



- Il **potenziale della cella** (condizioni standard) si calcola come differenza tra il potenziale del catodo (riduzione) e quello dell'anodo (ossidazione)

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{(catodo)}} - E^\circ_{\text{(anodo)}}$$

E^o_(anodo) è il E^o_(cat) della reazione più in basso in tabella!



$$E^\circ_{\text{cella}} = 0.535 - 0.337 = 0.198$$



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{(\text{catodo})} - E^\circ_{(\text{anodo})}$$

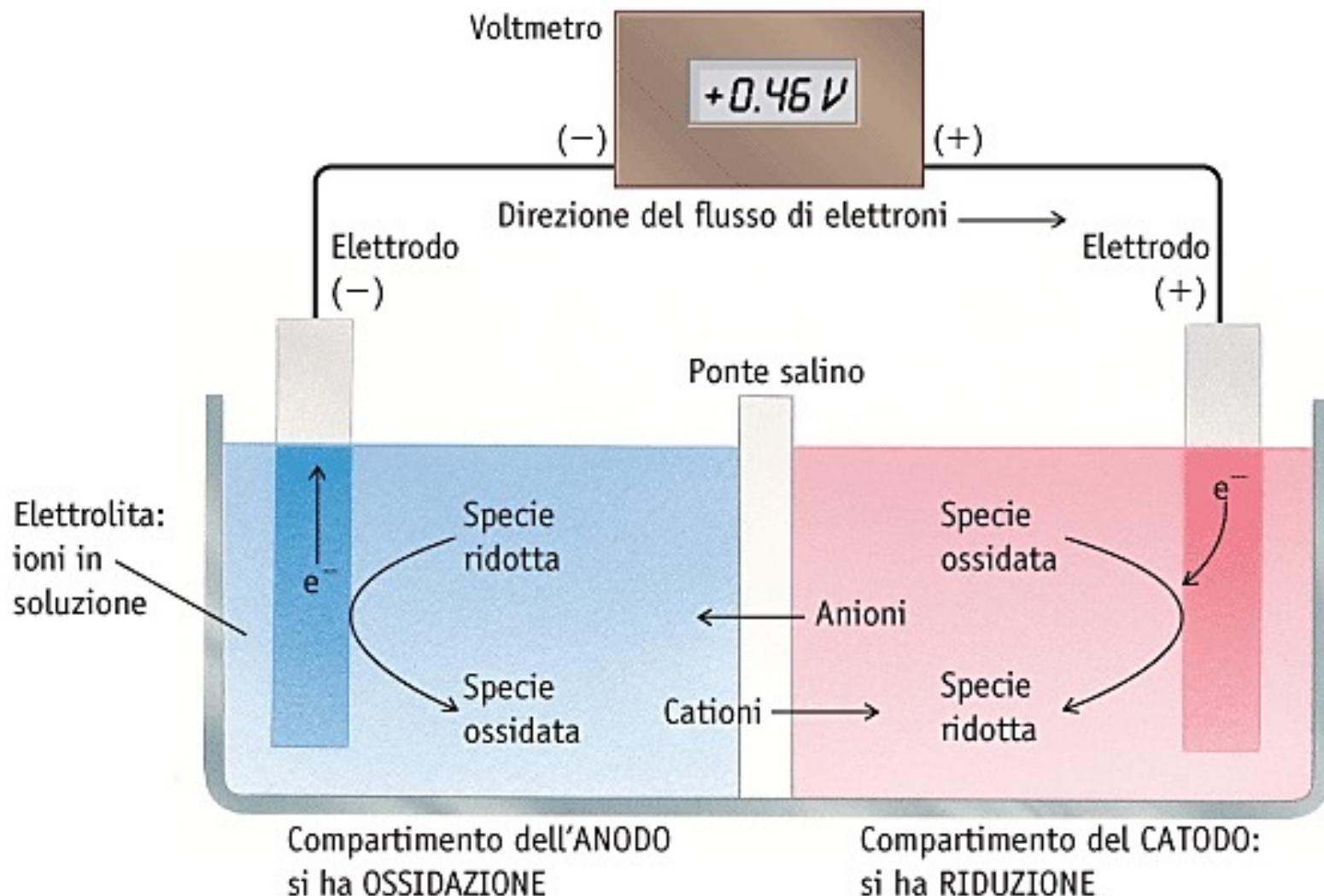
E°_{cella} è misurabile, $E^\circ_{(\text{catodo})}$ ed $E^\circ_{(\text{anodo})}$ non lo sono → in tabella sono stati calcolati rispetto all'elettrodo ad idrogeno (è una scala relativa)

- Esempio:

Calcolo di E°_{cella} noti i potenziali di elettrodo:



✓ Riassunto della pila



❖ Considerazioni quantitative: *l'equazione di Nernst*

$$\Delta G_m = -N_{Av}q_e \Delta E$$

con $\Delta G_m = \Delta G$ molare

La quantità $N_{Av}q_e$ è una costante, e prende il nome di **costante di Faraday (F)**: *corrisponde alla carica di 1 mol di elettroni*

$$1 F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G_m = -F \Delta E$$



$$\Delta G = -nF \Delta E$$

con n = numero di moli di e^- trasferiti

Da notare che: $\Delta G < 0 \leftrightarrow \Delta E > 0$



Essendo: $\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \\ \Delta G = -nF\Delta E \end{array} \right.$



$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$$

Dividendo tutto per $-nF$:

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

A 25°C, e convertendo in logaritmi decimali, si ha:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Equazione di Nernst




✓ *L'equazione di Nernst: applicazione*

L'equazione di Nernst permette di calcolare il potenziale di riduzione di una coppia redox in condizioni di concentrazione diverse da quelle standard.

Per una generica riduzione:



Si ha:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

Nel caso di una *pila*, con l'eq. di Nernst possiamo calcolare il potenziale a concentrazioni diverse da quella standard. Una volta scritta la reazione della cella:

NB: nell'equilibrio le sostanze solide (elettrodi) non si considerano....

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{prodotti}]^a}{[\text{reagenti}]^b}$$



✓ Esempio: calcolo ΔE di una pila generica

Vogliamo calcolare la f.e.m. di una pila formata da una barretta di Ag immersa in una soluzione di $AgNO_3$ 0,5 M collegata ad una barretta di Cu immersa in una soluzione di $Cu(NO_3)_2$ 0,1 M. Le due celle sono connesse da un ponte salino di KNO_3 1M.

Dalla tabella degli E° : Ag^+ è più ossidante di Cu^{2+} , quindi Ag^+ si riduce e Cu si ossida



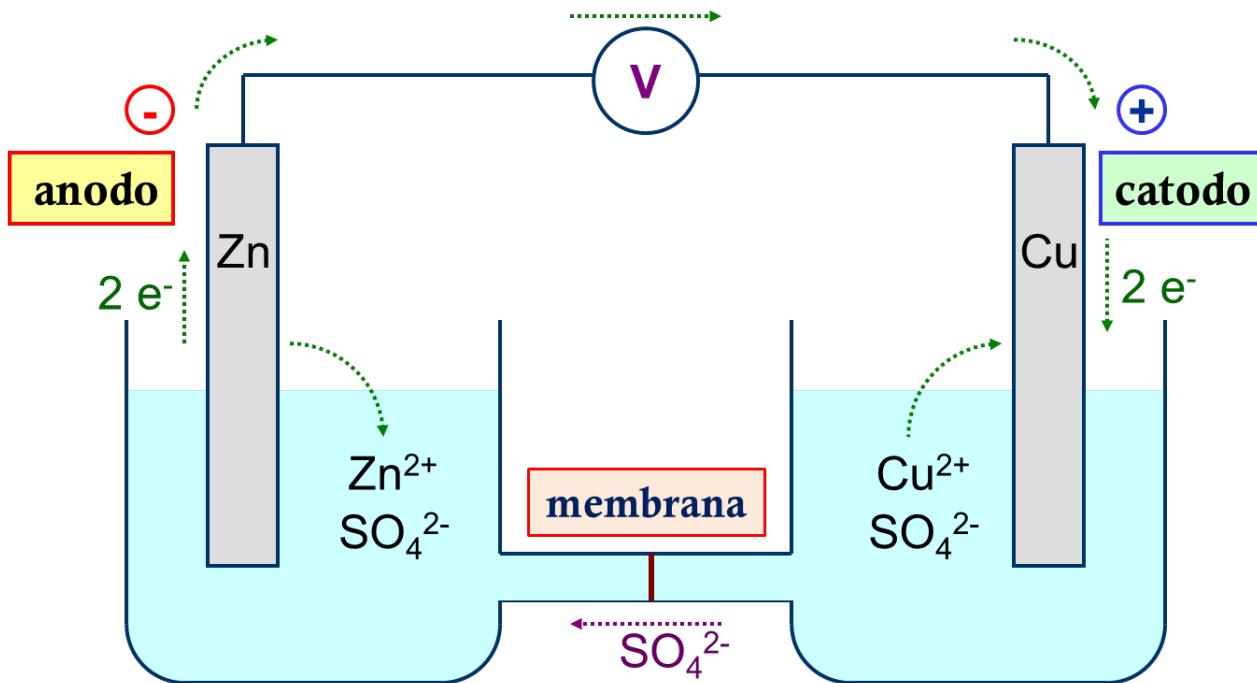
$$\Delta = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{prodotti}]^a}{[\text{reagenti}]^b}$$

$$\Delta E^\circ = 0,799 \text{ V} - 0,337 \text{ V} = 0,462 \text{ V} \quad \rightarrow \quad NB: \text{qui i coeff. steh. non contano!}$$

$$\Delta E = 0,462 - 0,059/2 \log (0,1 / (0,5)^2) = 0,462 - 0,059/2 * (-0,398) = 0,474 \text{ V}$$



✓ Esempio: la pila Daniell



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

$$\Delta E = 1,10 \text{ V} - 0,059/2 \log([Zn^{++}] / [Cu^{++}])$$

Man mano che la pila lavora, Q aumenta e ΔE diminuisce, quest'ultimo fino a raggiungere lo zero (batteria scarica). ΔE , quindi, cambia in continuazione!



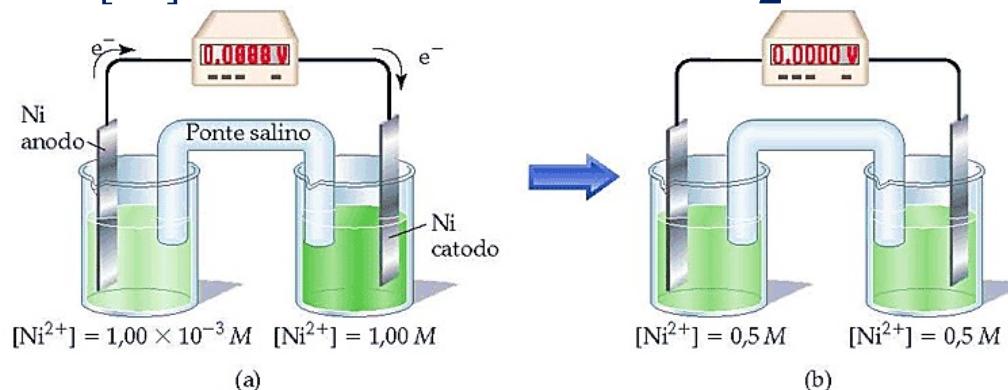
✓ Potenziale e concentrazione

E dipende dalla concentrazione → si può realizzare una pila con elettrodi dello stesso materiale, ma a diverse concentrazioni!

Consideriamo, per esempio: (-) Ni | Ni⁺⁺, 10⁻⁵ M || Ni⁺⁺, 1 M | Ni (+)
ΔE° sarà uguale a zero perché gli elettrodi sono gli stessi



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad \longrightarrow \quad \Delta E = 0 - \frac{0,059}{2} \log(105) = 0,148 \text{ V}$$



◀ Figura 20.16 Pila a concentrazione basata sulla reazione Ni²⁺-Ni. In (a) le concentrazioni di Ni²⁺(aq) nei due comparti sono diverse e la cella genera una corrente elettrica. La cella lavora finché la concentrazione di Ni²⁺(aq) nei due comparti diventa uguale, (b) a questo punto la cella ha raggiunto equilibrio ed è scarica.



❖ L'elettrolisi

- Le pile sfruttano un processo spontaneo di *reazioni di ossido-riduzione* per generare una corrente elettrica sfruttabile per compiere un lavoro ($\Delta G < 0 \leftrightarrow \Delta E > 0$) .
- L'**elettrolisi**, al contrario, è *l'utilizzo di una corrente elettrica per far avvenire un processo non spontaneo* → si “consuma” energia elettrica per effettuare un processo non spontaneo, per superare un potenziale.



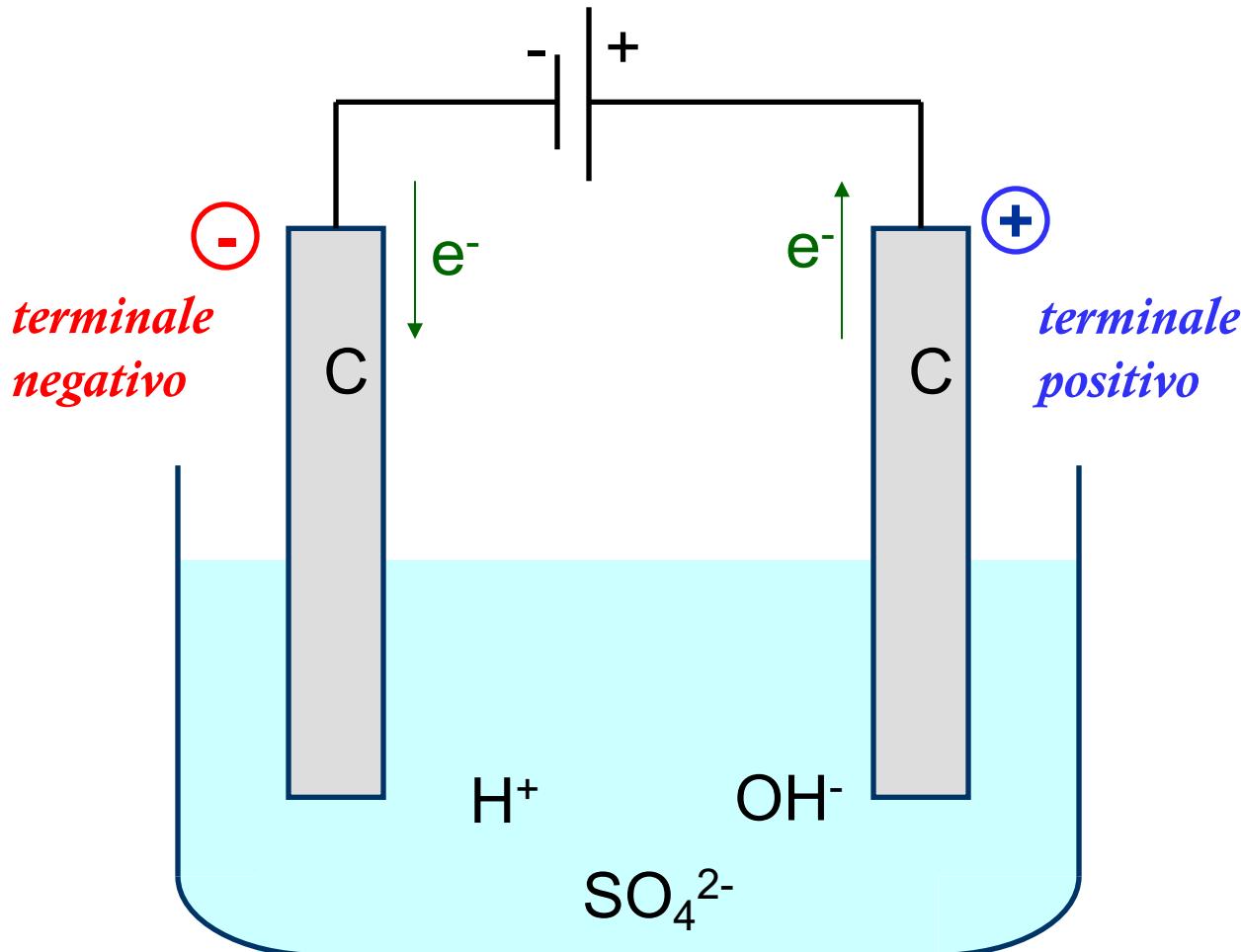
Perché un sistema possa effettuare l'elettrolisi, sono necessari:

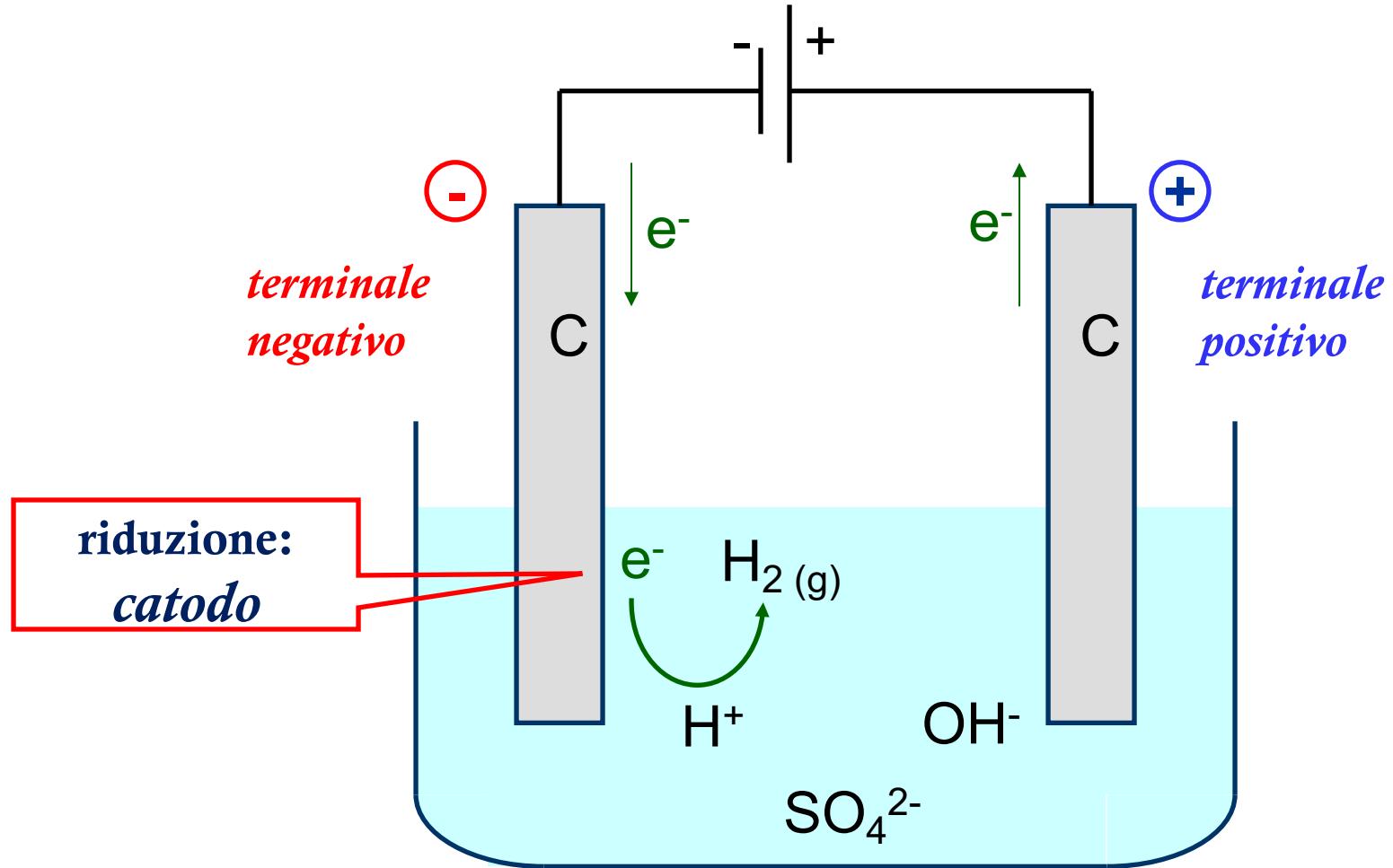
- ✓ **una sorgente di corrente (es. pila)**
- ✓ **una fase liquida contenente ioni mobili (elettrolita)**
- ✓ **due elettrodi di materiale conduttore immersi nella soluzione ed inerti rispetto alla reazione**

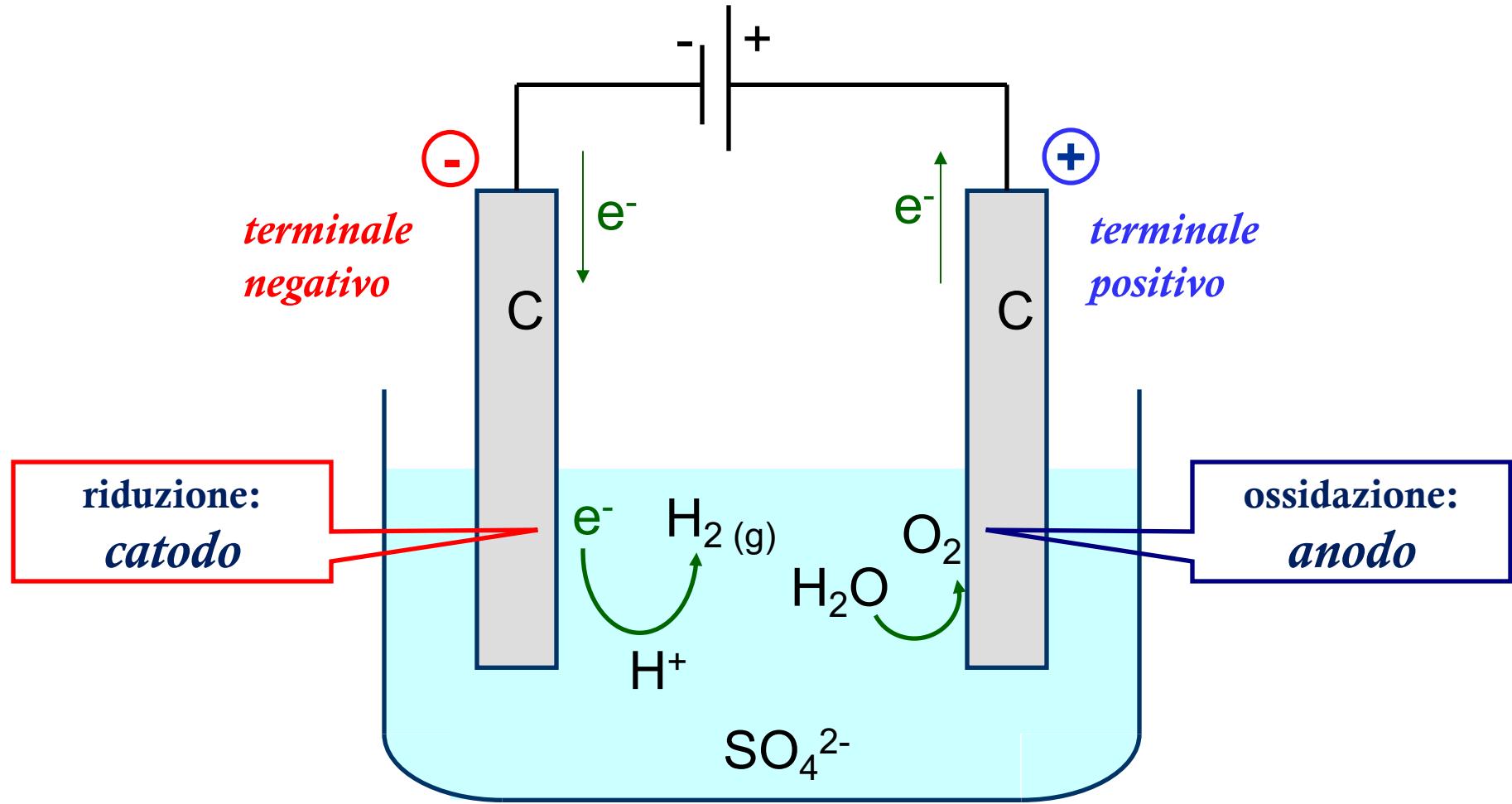


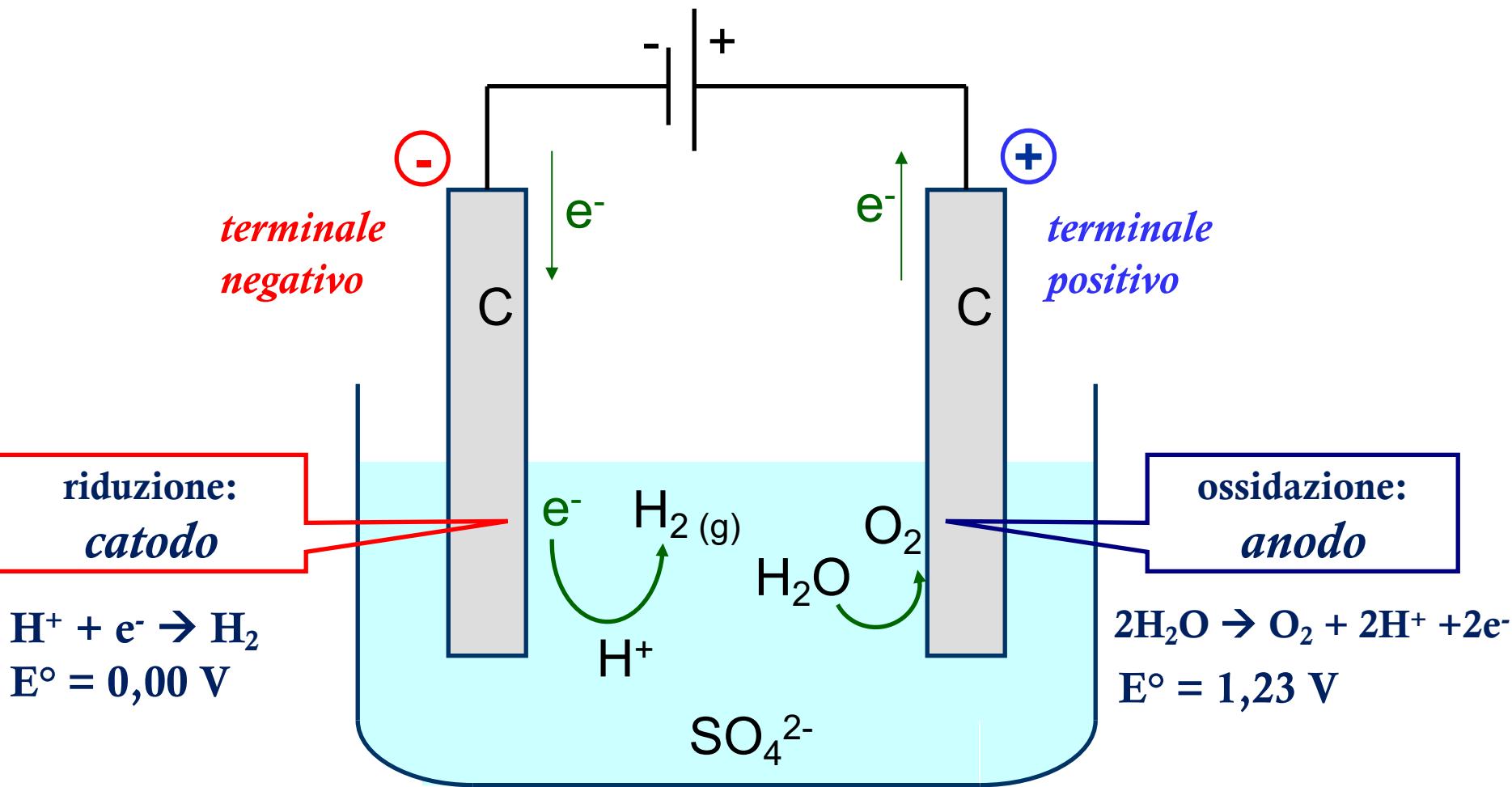
✓ Elettrolisi dell'acqua

Qui l'acqua è stata resa conduttrice dall'aggiunta di una piccola quantità di H_2SO_4 (*elettrolita*).





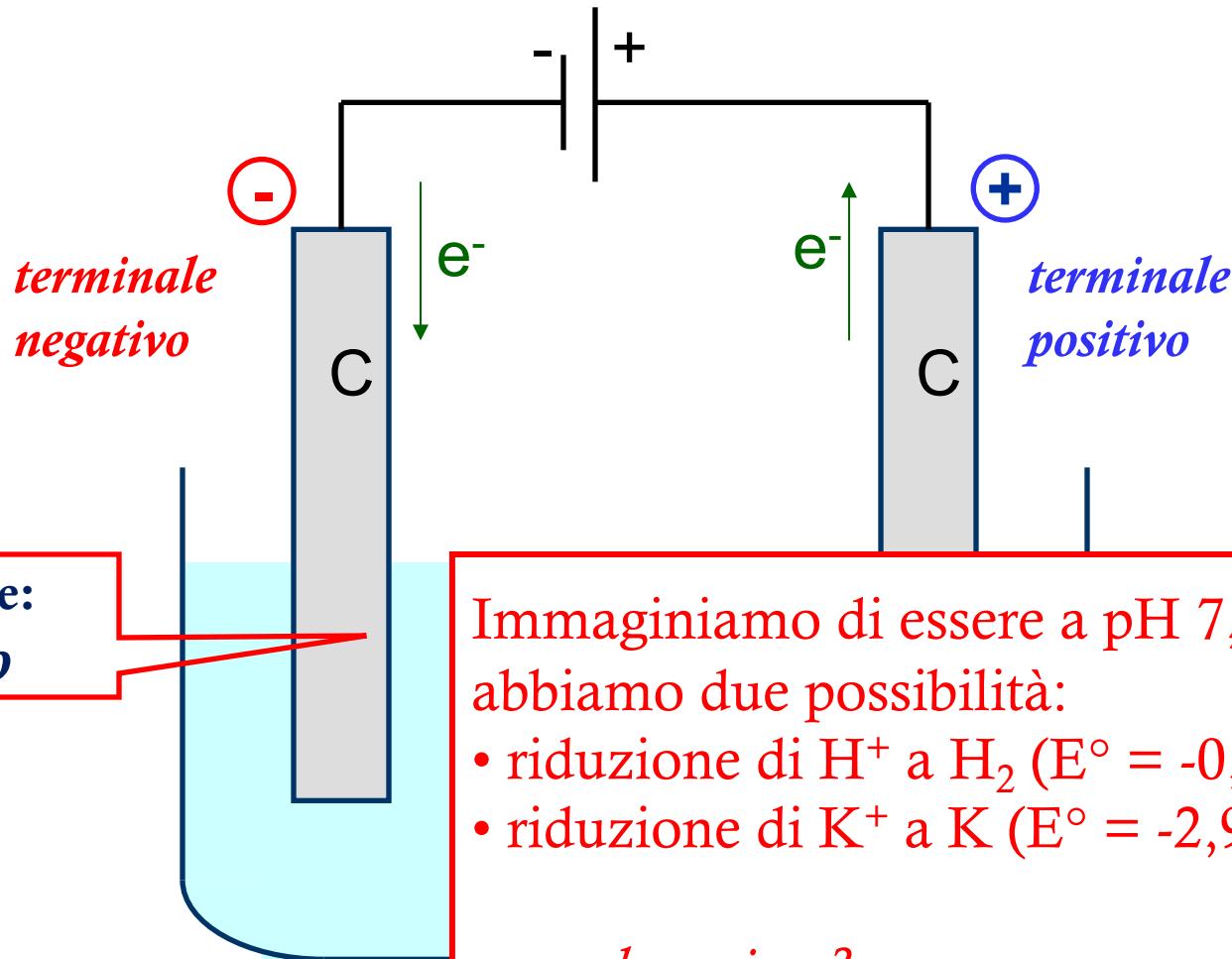


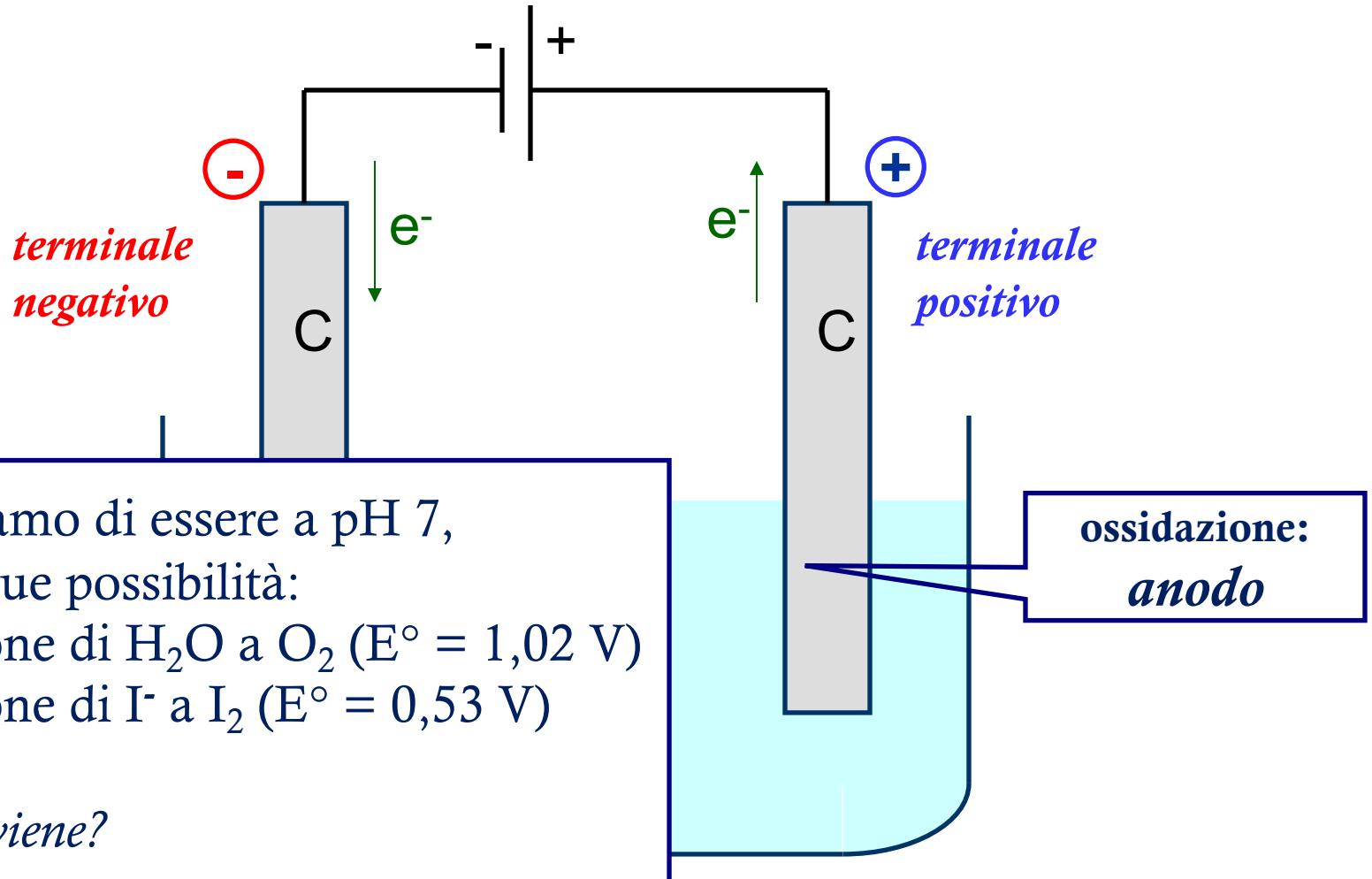


La ddp minima per fare avvenire l'elettrolisi è quindi $\Delta E^\circ = 1,23 \text{ V}$, che corrisponde alla f.e.m. della pila idrogeno/ossigeno.



✓ Esempio: elettrolisi di soluzione acquosa di KI

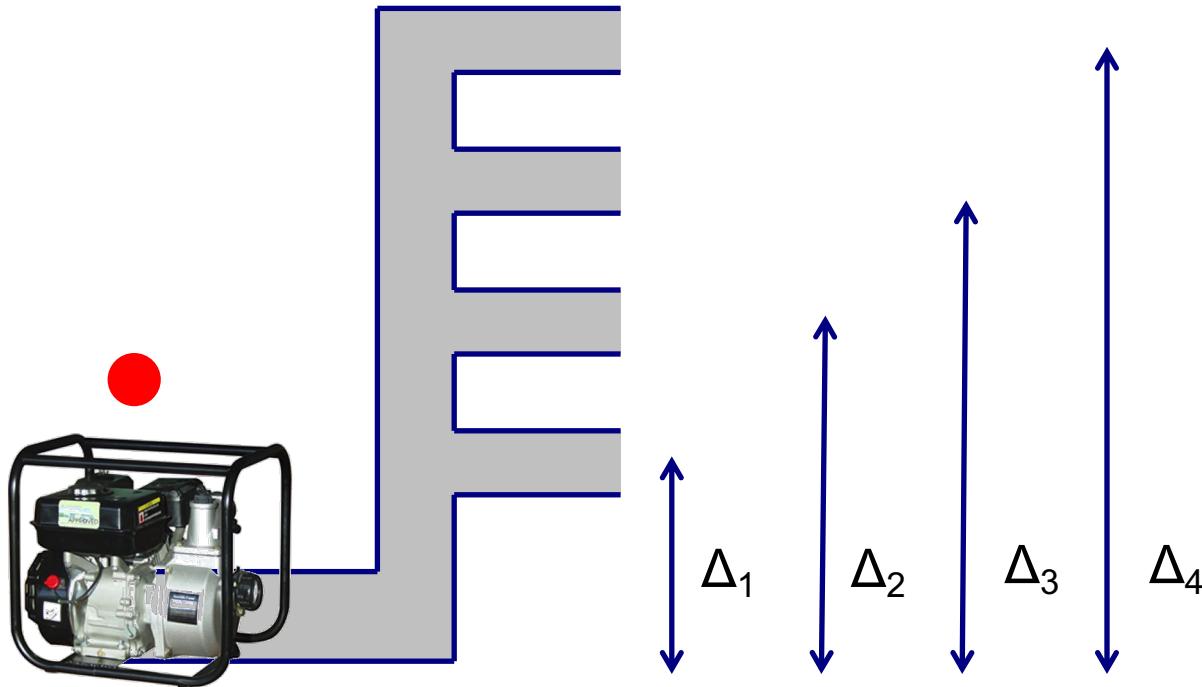




Quale reazione avviene rispettivamente al catodo e all'anodo?

Siamo in presenza di diversi potenziali, rappresentati dalle 4 combinazioni delle diverse coppie.

Utilizziamo un esempio idraulico: una pompa solleva dell'acqua fino ad una conduttura avente 4 scarichi ad altezze diverse.



Dove si scaricherà l'acqua della pompa?

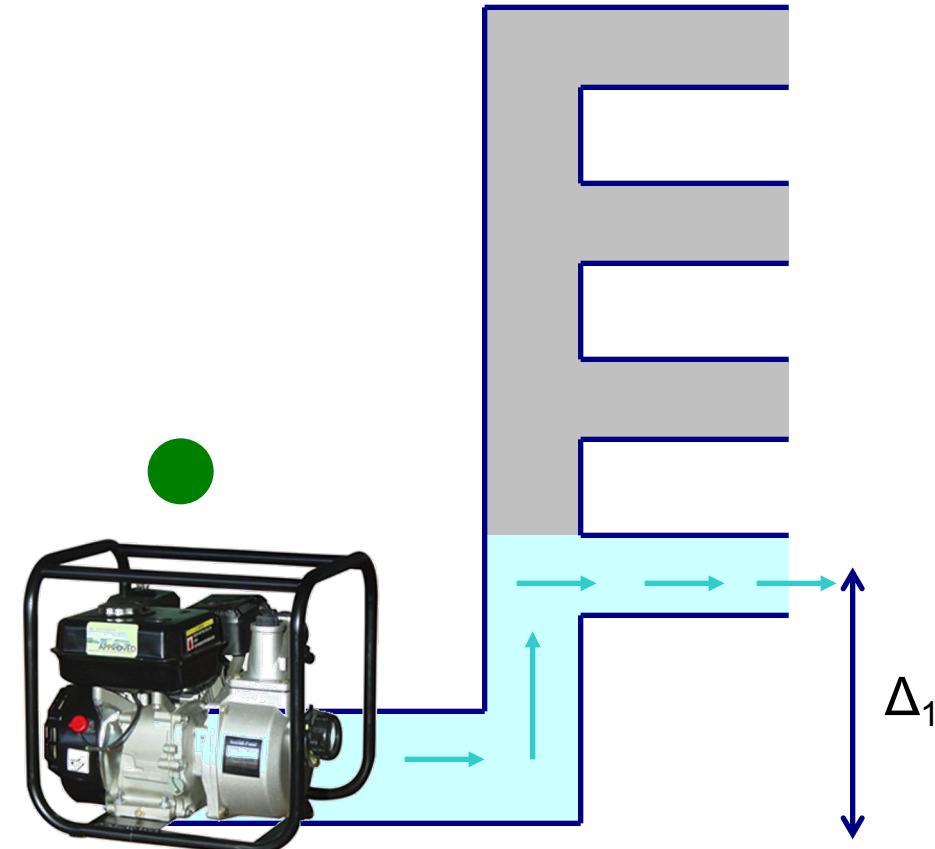


Intuitivamente, l'acqua si scarica dove c'è la ddp minore!

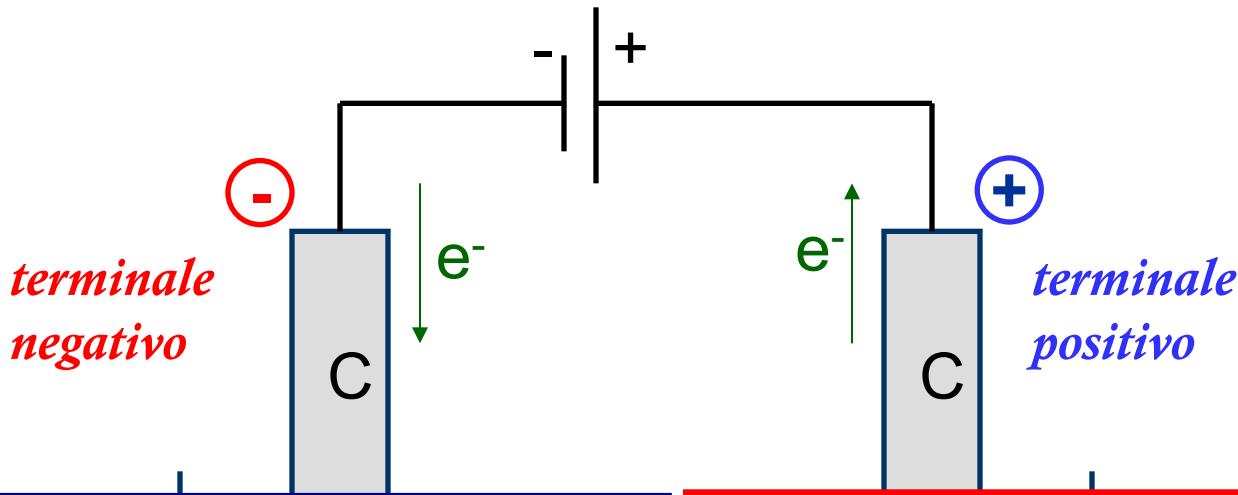
Nell'elettrolisi, in modo analogo, reagisce la coppia con ΔE° minore.

Quindi:

- al catodo, chi si riduce più facilmente (E° più alto)
- all'anodo, chi si ossida più facilmente (E° più basso)



Quindi, per una soluzione aq. di KI...



Immaginiamo di essere a pH 7, abbiamo due possibilità:

- ossidazione di H_2O a O_2 ($E^\circ = 1,02 \text{ V}$)
- ossidazione di I^- a I_2 ($E^\circ = 0,53 \text{ V}$)

...quale avviene?

ossidazione dello ioduro!

Immaginiamo di essere a pH 7, abbiamo due possibilità:

- riduzione di H^+ a H_2 ($E^\circ = -0,42 \text{ V}$)
- riduzione di K^+ a K ($E^\circ = -2,93 \text{ V}$)

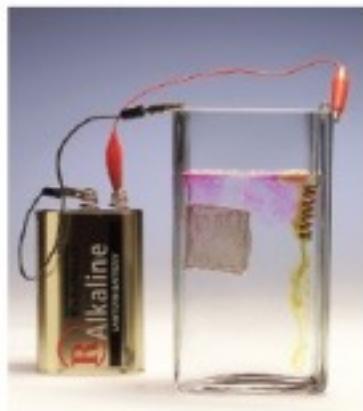
...quale avviene?

riduzione dell' H^+ ad idrogeno!

$$\Delta E^\circ = 0,53 - (-0,42) = 0,95 \text{ V}$$



Alla soluzione si aggiunge una goccia di fenolftaleina in modo da evidenziare la formazione di ioni OH^- (l'indicatore ha colore rosa in soluzione basica).



Una soluzione di NaI (aq) è sottoposta a elettrolisi, applicando un potenziale con una sorgente esterna di elettricità.

