

CAPITOLO 18 - REAZIONI REDOX ED ELETTROCHIMICA

L'**elettrochimica** è il ramo della chimica che studia l'interconversione tra energia elettrica ed energia chimica.

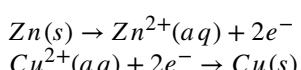
I **processi elettrochimici** sono reazioni di ossido-riduzione in cui l'energia rilasciata da una reazione spontanea è convertita in elettricità (pila, batteria, cella galvanica, cella fotovoltaica) oppure l'energia elettrica è utilizzata per indurre una reazione non spontanea (elettrolisi, cella elettrolitica, cella elettrochimica).

Le celle galvaniche

L'apparato sperimentale utilizzato per generare corrente elettrica mediante l'uso di una reazione spontanea è detto **pila** o **batteria** o **cella galvanica** o cella voltaica.

Il funzionamento di questa cella si basa sul principio per cui l'ossidazione di Zn e la riduzione di Cu possono avvenire simultaneamente in luoghi separati se il trasferimento degli elettroni tra i due ambienti avviene attraverso un filo esterno. Le barrette di zinco e rame prendono il nome di **elettrodi** e più precisamente l'anodo è l'elettrodo su cui avviene l'ossidazione mentre il catodo è l'elettrodo su cui avviene la riduzione.

Per la pila Daniell le **reazioni di semicella** ovvero le reazioni di ossidazione e di riduzione agli elettrodi sono:



Se queste due reazioni non fossero scritte separatamente gli ioni di rame reagirebbero direttamente con la barretta di zinco.

Per completare il circuito elettrico le soluzioni devono essere collegate da un mezzo conduttore attraverso il quale i cationi e gli anioni possano spostarsi dal compartimento di un elettrodo all'altro. Tale requisito è soddisfatto dal **ponte salino** che contiene una soluzione elettrolita inerte, come KCl o NH₄NO₃, i cui ioni non reagiscono con gli altri ioni in soluzione o con gli elettrodi.

Durante il corso della reazione redox complessiva gli elettroni fuoriescono dall'anodo e fluiscono attraverso il filo metallico verso il catodo, in soluzione i cationi si spostano verso il catodo mentre gli anioni si muovono verso l'anodo. Si osserva quindi un flusso di corrente elettrica dall'anodo al catodo.

La differenza di potenziale tra l'anodo e il catodo è chiamata **voltaggio di cella** o **forza elettromotrice**.

La notazione convenzionale per rappresentare la cella galvanica è il **diagramma di cella** $\text{Zn}(s)|\text{Zn}^{2+}(1M)||\text{Cu}^{2+}(1M)|\text{Cu}(s)$ in cui la linea singola rappresenta un confine di fase mentre la doppia linea rappresenta il ponte salino. A sinistra si trova l'anodo mentre le altre componenti compaiono nell'ordine in cui si incontrano procedendo verso il catodo.

Potenziali standard di riduzione

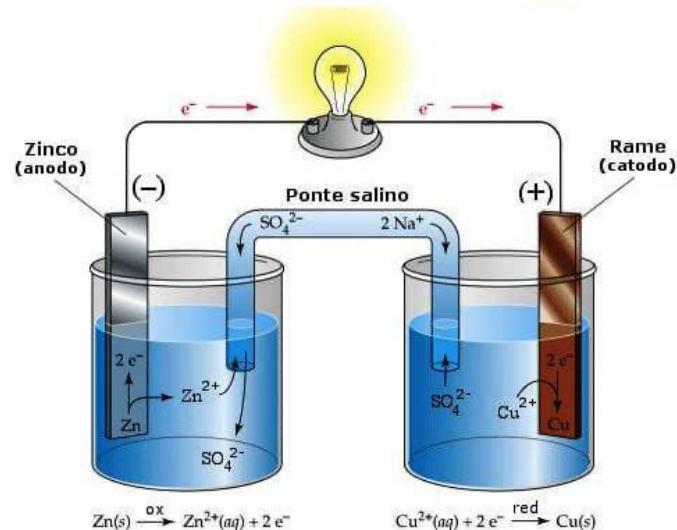
Il **potenziale standard di riduzione** (E°) è la differenza di potenziale associata ad una reazione di riduzione che avviene ad un elettrodo quando tutti i soluti hanno concentrazione 1 M e tutti i gas si trovano a 1 atm. Per convenzione la **fem standard** della cella E_{cell}° che si ottiene dal contributo del catodo e dell'anodo è data da

$$E_{cell}^\circ = E_{catodo}^\circ - E_{anodo}^\circ$$

dove sia E_{catodo}° che E_{anodo}° sono i potenziali standard di riduzione degli elettrodi.

Per quanto riguarda l'elettrodo di idrogeno, il suo potenziale di riduzione a condizioni standard ($2\text{H}^+(1M) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(1\text{ atm})$) viene fissato esattamente a zero e viene chiamato **elettrodo standard a idrogeno (SHE)**. Lo SHE può dunque essere utilizzato per misurare i potenziali degli altri elettrodi. Dopo aver determinato i potenziali standard di entrambi gli elettrodi è dunque possibile calcolare la fem della cella attraverso la formula scritta sopra.

Come per ΔG possiamo usare il segno di E° per prevedere la **spontaneità** di una reazione redox. Il valore **positivo** di E° favorirà la formazione di **prodotti** all'equilibrio (la



reazione sarà dante spontanea) mentre un suo valore **negativo** favorirà la formazione di **reagenti**. Bisogna tener conto di alcuni fattori:

1. E° si riferisce alla reazione così come è scritta
2. Più E° è positivo, maggiore è la tendenza della sostanza ad essere ridotta
3. Le reazioni di semicella sono reversibili
4. Il segno di E° cambia se si inverte la reazione
5. Variando i coefficienti stechiometrici di una reazione di semicella non si modifica il valore di E°

Il **potenziale elettronico standard** (E°) è dunque il potenziale associato ad una data semireazione quando tutti i componenti sono nel loro stato standard. Per convenzione tutti i potenziali elettronici standard si riferiscono alle **semireazioni scritte come riduzioni**: più positivo è il suo valore, più facilmente il reagente agirà come agente ossidante. Il potenziale standard di cella dipende dalla diversa capacità dei due elettrodi di reagire come agenti riducenti.

I potenziali di semicella non sono valori assoluti bensì sono relativi a quello di uno standard, in questo caso lo standard è dato dal calore del potenziale elettronico standard della semicella standard di idrogeno che è fissato a zero (elettrodo di platino su cui gorgoglia H₂ gassoso alla pressione di 1 atm immerso in una soluzione di acido forte).

La termodinamica nelle reazioni redox

Ogni reazione contiene un agente ossidante e un agente riducente: gli agenti ossidanti e riducenti più forti reagiscono spontaneamente per formare agenti riducenti e ossidanti più deboli.

Una reazione redox avverrà in modo spontaneo tra un agente ossidante e un agente riducente situato più in basso nella serie dei potenziali standard (E° meno positivo). L'agente ossidante sarà il reagente nella semireazione con E° più positivo.

ΔG^o	K	E_{cell}^o	Reazione in condizioni standard
negativo	> 1	positivo	Favorisce la formazione dei prodotti
0	1	0	Reagenti e prodotti sono ugualmente favoriti
positivo	< 1	negativo	Favorisce la formazione dei reagenti

Matematicamente tale relazione è $\Delta G^o = -RT \ln K = -nFE_{cella}^o$, dove F è la **costante di Faraday** definita come la carica totale di una mole di elettroni ($F = 9.647 \cdot 10^4 \text{ C/mol} \cdot \text{e}^-$) e n è il numero di moli di elettroni scambiati.

Effetto della concentrazione sulla fem della cella

Quando reagenti e prodotti non si trovano nei loro stati standard si utilizzano le seguenti relazioni:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q \quad \Delta G = -nFE \quad \Delta G^o = -nFE^o$$

dalle quali si ricava l'**equazione di Nernst**:

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

la quale permette di calcolare E in una reazione redox in funzione della concentrazione dei reagenti e dei prodotti. All'equilibrio non si ha trasferimento di elettroni per cui $E=0$ e $Q=K$ dove K è la costante di equilibrio.

Pile

Una pila o batteria è una cella galvanica che può essere utilizzata come sorgente di corrente elettrica diretta a differenza di potenziale costante. Esistono diverse tipologie di pile in commercio.

La **pila a secco**, ovvero una pila priva di componenti liquidi al suo interno è la **pila Leclanchè**. L'anodo della pila consiste in una latta o contenitore di zinco che è in contatto con diossido di manganese e un elettrolita. L'elettrolita è costituito da cloruro di ammonio e cloruro di zinco in acqua a cui è aggiunto dell'amido per addensare la soluzione ed ottenere una consistenza pastosa. Una barra di carbonio funge da catodo ed è immersa nell'elettrolita al centro della cella. La reazione complessiva

di cella è $Zn(s) + MnO_2(s) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + Mn(OH)_2(s)$ e produce una differenza di potenziale di circa 1.5 V.

La **pila a mercurio** è costruita in un contenitore cilindrico ed è costituita da una nodo di zinco (amalgamato con mercurio) a contatto con una soluzione fortemente alcalina contenente ossido di zinco e ossido di mercurio. La reazione complessiva è $Zn(Hg) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l)$. Poiché durante il funzionamento non c'è alcuna variazione nella composizione dell'elettrolita, la pila a mercurio fornisce una differenza di potenziale più costante (≈ 1.35 V) rispetto a quella di Leclanchè, possiede anche una capacità decisamente superiore e un tempo di vita più lungo.

L'**accumulatore al piombo** è costituito da sei identiche celle poste in serie. Ciascuna cella ha un anodo al piombo e un catodo costituito da diossido di piombo (PbO_2) impaccati su una piastra metallica. Sia il catodo sia l'anodo sono immersi in una soluzione acquosa di acido solforico che funge da elettrolita. La reazione di cella è $Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2(l)$. In condizioni operative standard ogni cella produce circa 2 V.

L'accumulatore al piombo è **ricaricabile** invertendo la normale reazione eletrochimica applicando un voltaggio esterno al catodo e all'anodo (elettrolisi).

La **batteria al litio** è costituita da un anodo costituito da un materiale conduttore carbonioso, solitamente la grafite, con piccole fessure nella sua struttura in grado di ospitare sia atomi Li che ioni Li^+ . Il catodo consiste in un ossido di metallo di transizione come CoO_2 il quale può inglobare ioni Li^+ . A causa dell'elevata reattività del metallo occorre utilizzare soluzioni elettrolitiche non acquose (sale discolto in solvente organico). Durante la scarica la reazione complessiva è: $Li(s) + CoO_2 \rightarrow LiCoO_2(s)$. Il vantaggio di questa batteria è che il litio ha il potenziale standard di riduzione più negativo e può essere **ricaricata** centinaia di volte senza che si deteriori, tuttavia presenta dei svantaggi come l'infiammabilità dei solventi organici.

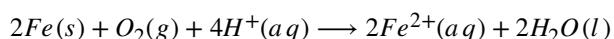
Le **celle a combustibile** sono celle galvaniche che richiedono un continuo apporto di reagenti per rimanere in funzione in quanto non conservano energia chimica. Viene chiamata anche **batteria a flusso** in quanto i reagenti (solitamente combustibile e ossigeno) entrano nella cella e i prodotti ne escono generando elettricità attraverso l'ossidazione controllata del combustibile.

Le reazioni che avvengono nelle celle a combustibile hanno velocità molto inferiori a quelle che avvengono nelle altre batterie e pertanto è necessario un **catalizzatore elettrodico (elettrocatalizzatori)** per diminuire l'energia di attivazione. Nella sua forma più semplice una cella a combustibile idrogeno-ossigeno è costituita da una soluzione elettrolitica, come ad esempio una soluzione di idrossido di potassio, e due elettrodi inertii. All'anodo avviene la reazione $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$ al catodo avviene la reazione $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ quindi la reazione complessiva può essere scritta come $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$.

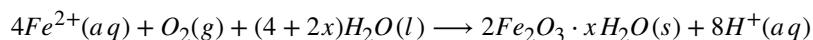
La corrosione

Corrosione è il termine solitamente associato al fenomeno del **deterioramento dei metalli** ad opera di un processo eletrochimico. È dunque il processo in cui i metalli vengono ossidati ai loro ossidi e sulfuri. Un esempio di corrosione è la formazione della ruggine dal ferro in quanto non è prodotta direttamente dalla reazione tra Fe e O_2 , ma deriva da un processo eletrochimico, richiede umidità, avviene più rapidamente ad un pH basso, in soluzioni ioniche e quando il ferro è a contatto con un metallo meno attivo.

Nella **corrosione del ferro** una porzione del metallo funge da anodo dove avviene l'ossidazione $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$. Gli elettroni ceduti dal ferro riducono l'ossigeno atmosferico ad acqua al catodo che è costituito da un'altra porzione di superficie del metallo e si ha la reazione $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$. La reazione redox complessiva è quindi:



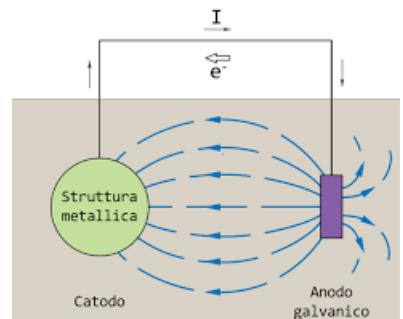
Questa reazione avviene in mezzo **acido**. Gli ioni Fe^{2+} sono ulteriormente ossidati dall'ossigeno e quindi la reazione diventa:



Questa **forma idrata dell'ossido di ferro** viene detta **ruggine**, la quantità di acqua associata all'ossido di ferro può variare quindi nella reazione può essere scritta sotto forma di incognita. Gli ioni idrogeno vengono consumati nel primo processo e l'abbassamento del pH aumenta la velocità della reazione complessiva. Gli ioni H^+

reagiscono dunque da **catalizzatore** e vengono riformati nella seconda parte del processo.

La tendenza del ferro ad ossidarsi è notevolmente ridotta quando lo si combina con altri metalli. Nella **galvanizzazione**, ad esempio, una tecnica di protezione del ferro mediante un rivestimento di zinco, lo zinco funziona da anodo e il ferro da catodo. Tale meccanismo sta alla base della **protezione catodica**, il processo in cui il metallo che deve essere protetto dalla corrosione funziona da catodo in ciò che risulta essere una grande cella galvanica.



Metalli attivi, quali il magnesio e l'alluminio, sono collegati a tubazioni sotterranee di ferro per prevenirne la corrosione mediante protezione catodica. Il metallo attivo è sacrificato al posto del ferro e viene per questo chiamato **anodo sacrificale**.

Elettrolisi

L'**elettrolisi** è il processo cui l'energia elettrica viene utilizzata per indurre una reazione non spontanea. Una **cella elettrolitica** è un sistema per far avvenire l'elettrolisi (usa energia elettrica da una sorgente esterna per far avvenire una reazione redox non spontanea). Come in una cella voltaica l'ossidazione avviene all'anodo e la riduzione avviene al catodo. Una sorgente esterna fornisce elettroni al catodo che è negativo e li rimuove dall'anodo positivo. Gli elettroni fluiscano dal catodo all'anodo.

L'elettrolisi è la **scissione di una sostanza per effetto dell'energia elettrica**. Durante l'elettrolisi di un sale fuso puro si ha la riduzione del catione e l'ossidazione dell'anione.

Durante l'elettrolisi di una miscela di sali fusi, invece, la specie che si ossida più facilmente (agente riducente più forte) reagisce all'anodo; analogamente la specie che si riduce più facilmente reagisce al catodo.

Nell'**elettrolisi dell'acqua** si utilizza una sorgente di energia esterna per decomporre l'acqua in **ossigeno ed idrogeno gassosi**. L'apparato per l'elettrolisi dell'acqua è formato da un paio di elettrodi non reattivi (platino) immersi in una soluzione 0.1 M di H_2SO_4 (il quale funziona unicamente da catalizzatore e non viene consumato nel corso della reazione).

La massa del prodotto formato per elettrolisi a un elettrodo è proporzionale sia alla quantità di elettricità trasferita all'elettrodo sia alla massa molare della sostanza in questione. La relazione che si ha tra la carica e la corrente è $1C = 1A \times 1s$. Per calcolare le quantità di sostanze prodotte nell'elettrolisi è necessario seguire il seguente schema.

