



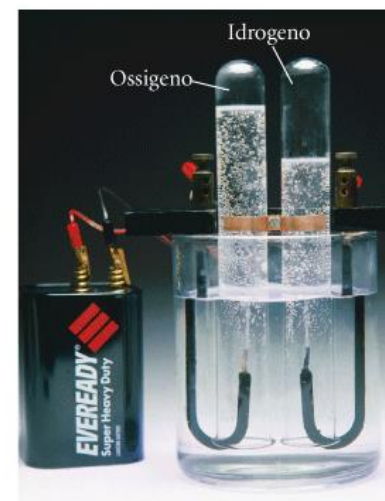
# Elettrochimica

L'elettrochimica studia l'interconversione tra energia elettrica ed energia chimica e si occupa in particolare delle reazioni che coinvolgono scambio di elettroni, cioè delle reazioni di ossidoriduzione.

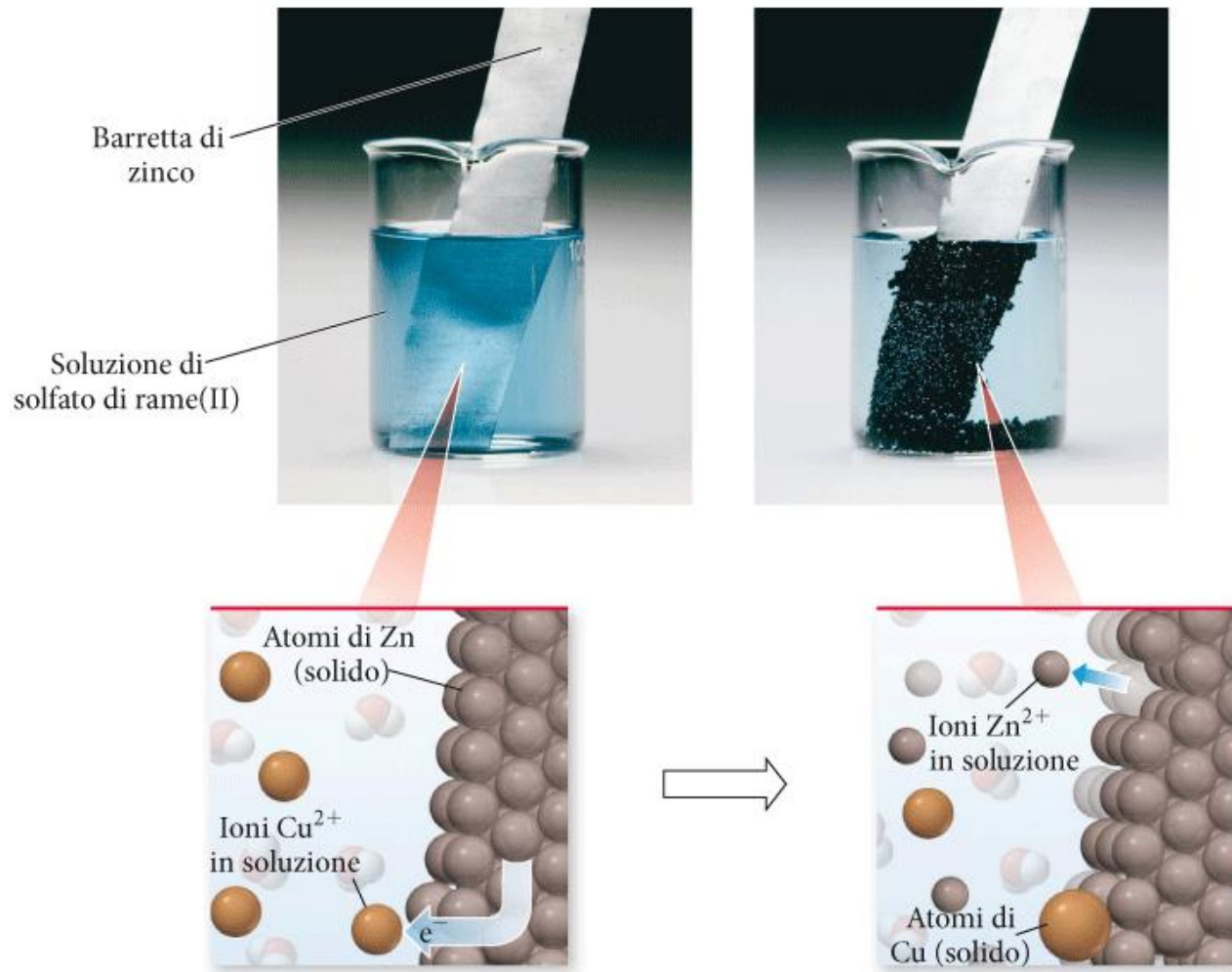
*L'energia rilasciata da un processo redox spontaneo può essere convertita in elettricità tramite un dispositivo detto **pila***



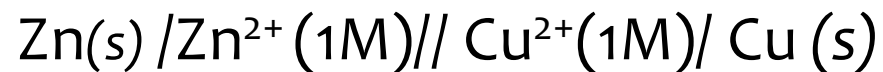
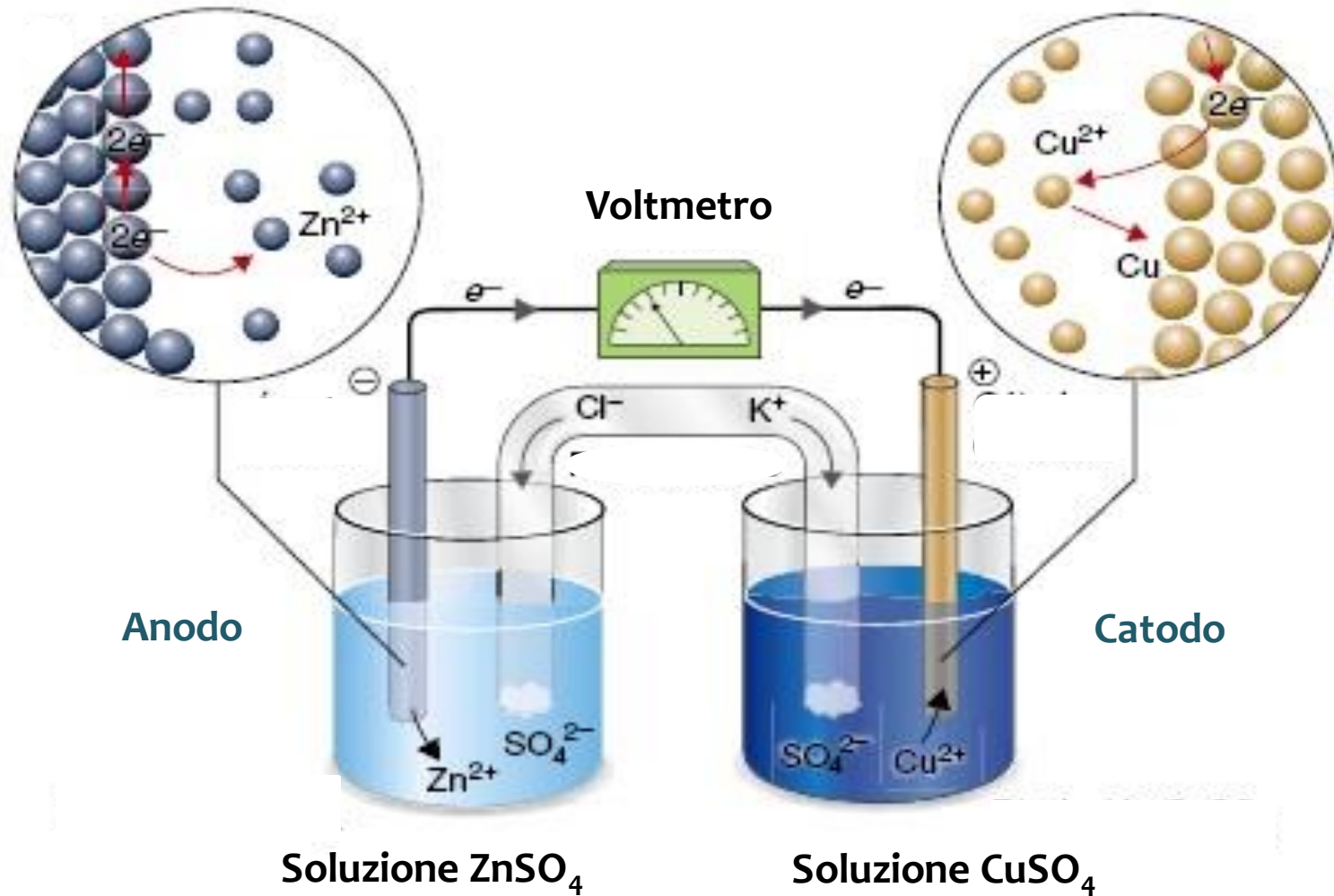
*L'energia elettrica può essere trasformata in energia chimica tramite un processo detto **elettrolisi***



# Celle Galvaniche



# Celle Galvaniche



# Forza elettromotrice

La corrente elettrica si misura in ampere (A). Un ampere è il flusso di un coulomb (misura della quantità di carica) al secondo:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

Dato che la carica di un  $e^-$  è pari a  $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , 1 A corrisponde al flusso di  $6,242 \cdot 10^{18}$  elettroni al secondo.

Il passaggio di corrente avviene a causa di una differenza tra i potenziali assunti dai singoli elettrodi rispetto alle soluzioni nelle quali sono immersi. La differenza di potenziale è la misura della differenza di energia potenziale per unità di carica e si misura in volt (V)

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$$

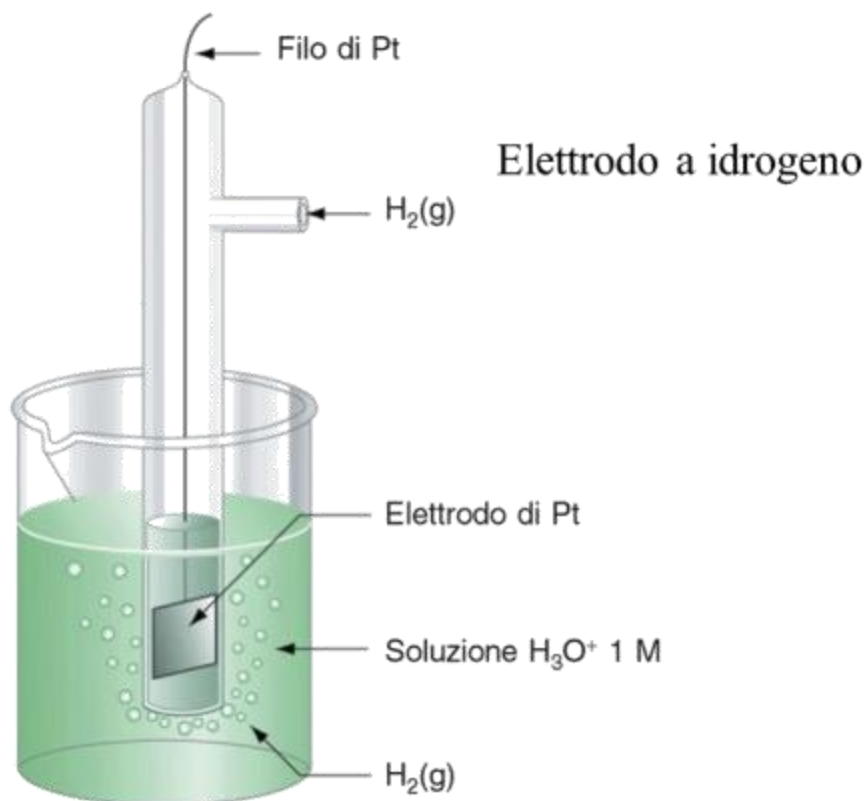
Se i due elettrodi di una pila vengono collegati ai morsetti di un voltmetro è quindi possibile misurarne la ddp che si può considerare come la manifestazione della diversa tendenza dei due metalli a passare in soluzione. A causa dell'elevatissima resistenza interna del voltmetro, durante la misurazione si ha praticamente passaggio di corrente nullo, per cui la ddp che si misura è la massima possibile fra i due elettrodi.

La massima differenza di potenziale misurabile in una pila è detta **forza elettromotrice (fem)** ed è un valore, sempre positivo:

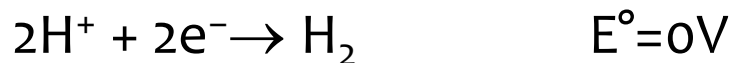
$$\text{fem} = E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

# Potenziali standard di riduzione

Non si può misurare il potenziale di un singolo elettrodo a meno di non assegnare arbitrariamente a zero il valore di un particolare elettrodo rispetto al quale misurare tutti gli altri.



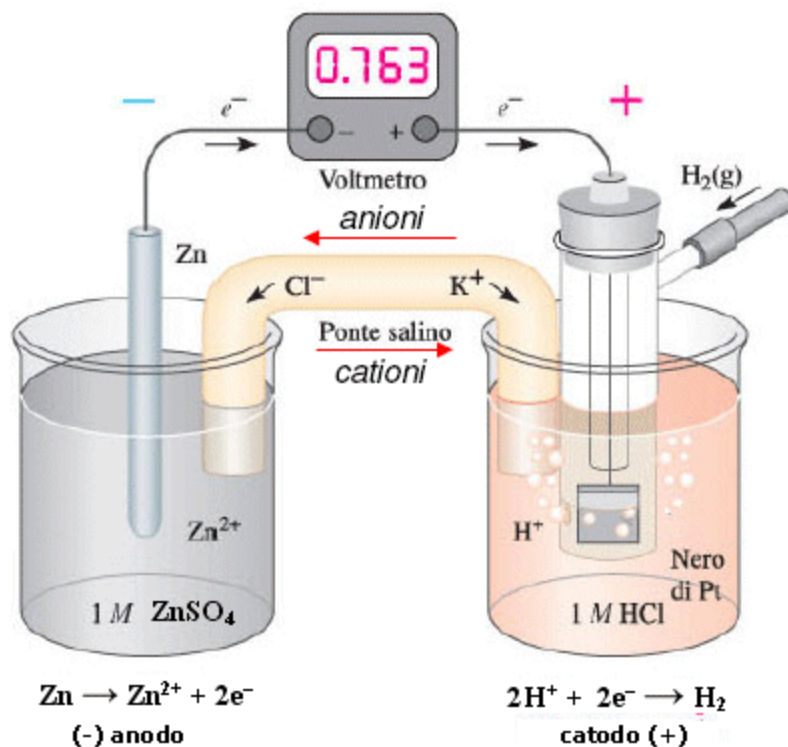
**In condizioni standard**  
(  $P_{H_2}=1\text{atm}$  e  $[HCl]=1M$  )



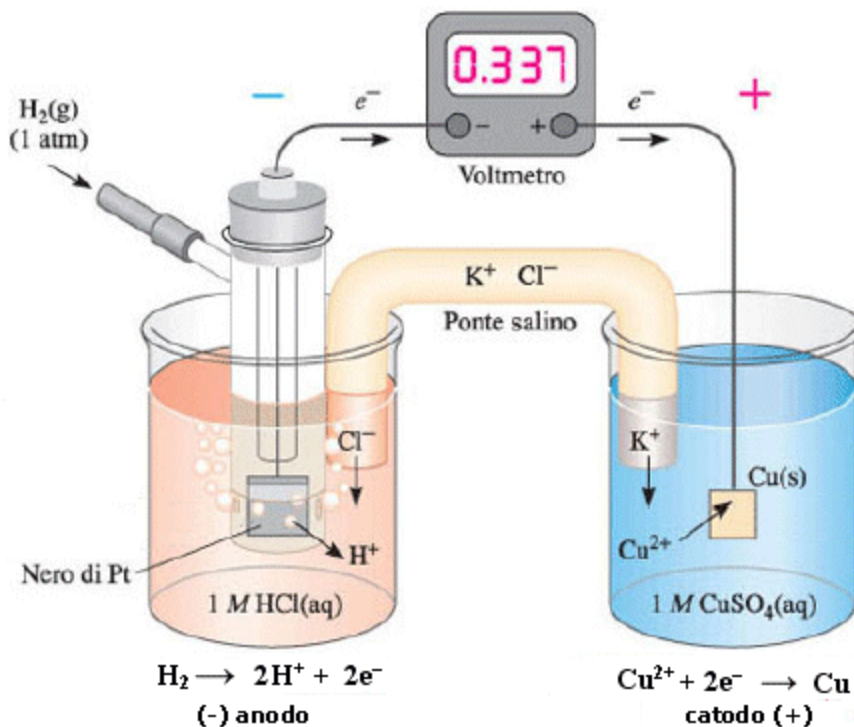
$E^\circ =$  *potenziale standard di riduzione*



# Potenziali standard di riduzione



$$E^\circ = 0 - 0.763 = -0.763 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0.337 - 0 = 0.337 \text{ V}$$

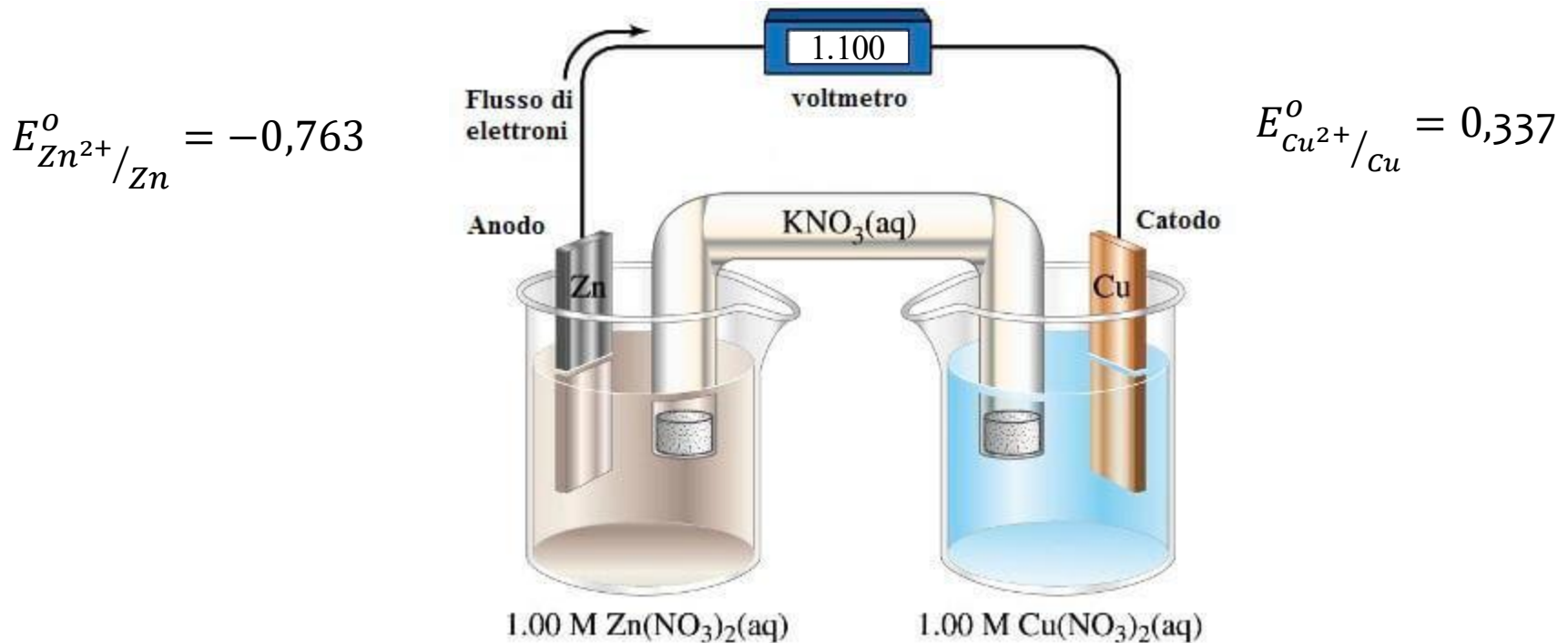
# Potenziali standard di riduzione

REAZIONI DI ELETTRODO	$E^\circ$ (V vs. SHE)*	REAZIONI DI ELETTRODO	$E^\circ$ (V vs. SHE)*
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,03	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07	$2D^+ + 2e^- \rightleftharpoons D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,1263
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,1364
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	-0,15
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0,20
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3583	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23	$Mn^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,342
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7996	$V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$	-0,876
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0,7961	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,770	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1,10
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1,18
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,21
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,534	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1,53
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,522	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,158	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,86
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,05



# f.e.m. di una cella

Lavorando **in condizioni standard**, cioè a 25 °C con conc. di tutte le specie in soluzione pari a 1M e pressione parziale di tutte le specie gassose pari a 1 atm, noti i potenziali standard delle coppie di una pila è possibile determinare la f.e.m. della stessa

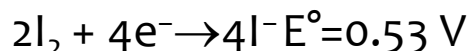
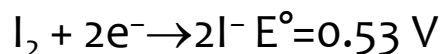


$$E^o = E^+ - E^- = 0,337 + 0,763 = 1,1$$

# Potenziali standard di riduzione

Per utilizzare correttamente la tabella dei potenziali bisogna ricordare che:

- ✓ I valori di  $E^\circ$  si riferiscono alle reazioni nel verso in cui sono scritte (da sinistra a destra)
- ✓ Invertendo la reazione cambia il segno di  $E^\circ$
- ✓ Più  $E^\circ$  è positivo, maggiore è la tendenza della sostanza a ridursi quindi  $F_2$  è il più forte agente ossidante ( $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$   $E^\circ = 2.87$  V) mentre  $Li^+$  ( $Li^+ + e^- \rightarrow Li$ ) è l'agente ossidante più debole (ed è quindi l'agente riducente più forte)
- ✓ Le reazioni di semicella sono reversibili: in base alle condizioni qualsiasi elettrodo può comportarsi sia da anodo che da catodo
- ✓ Variando i coefficienti stechiometrici di una reazione di semicella il valore di  $E^\circ$  non cambia



# Termodinamica delle reazioni redox

In una cella galvanica l'energia chimica viene convertita in energia elettrica per produrre lavoro elettrico.

$$W_{\text{ele}} = -Q \cdot \Delta V$$

*Il lavoro è compiuto dalla cella sull'ambiente*

$Q = \text{carica totale} = n^\circ e^- \cdot \text{carica di un } e^-$

$\Delta V = \text{ddp}$

$$1F = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{e^-}{\text{mol } e^-} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \frac{C}{e^-} = 9.647 \cdot 10^4 \frac{C}{\text{mol } e^-} \text{ Costante di Faraday}$$



$$Q = nF$$

$$W_{\text{max}} = -nFE_{\text{cella}}$$

*La fem è la massima ddp fra gli elettrodi*

$$\Delta G = W_{\text{max}}$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cella}}$$

# Termodinamica delle reazioni redox

Per le reazioni in cui reagenti e prodotti sono nello stato standard:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cella}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

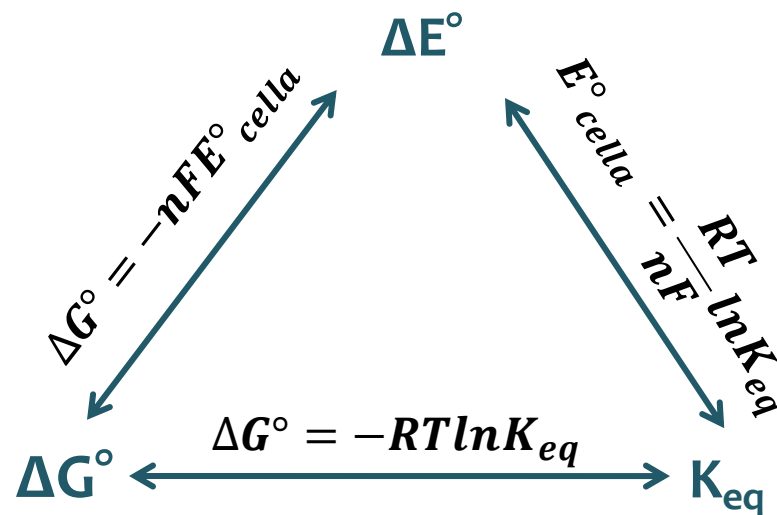
$$-nFE^\circ_{cella} = -RT \ln K_{eq}$$

$$E^\circ_{cella} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$$E^\circ_{cella} = \frac{0.0257}{n} \ln K_{eq}$$

$$E^\circ_{cella} = \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$

# Spontaneità di una redox

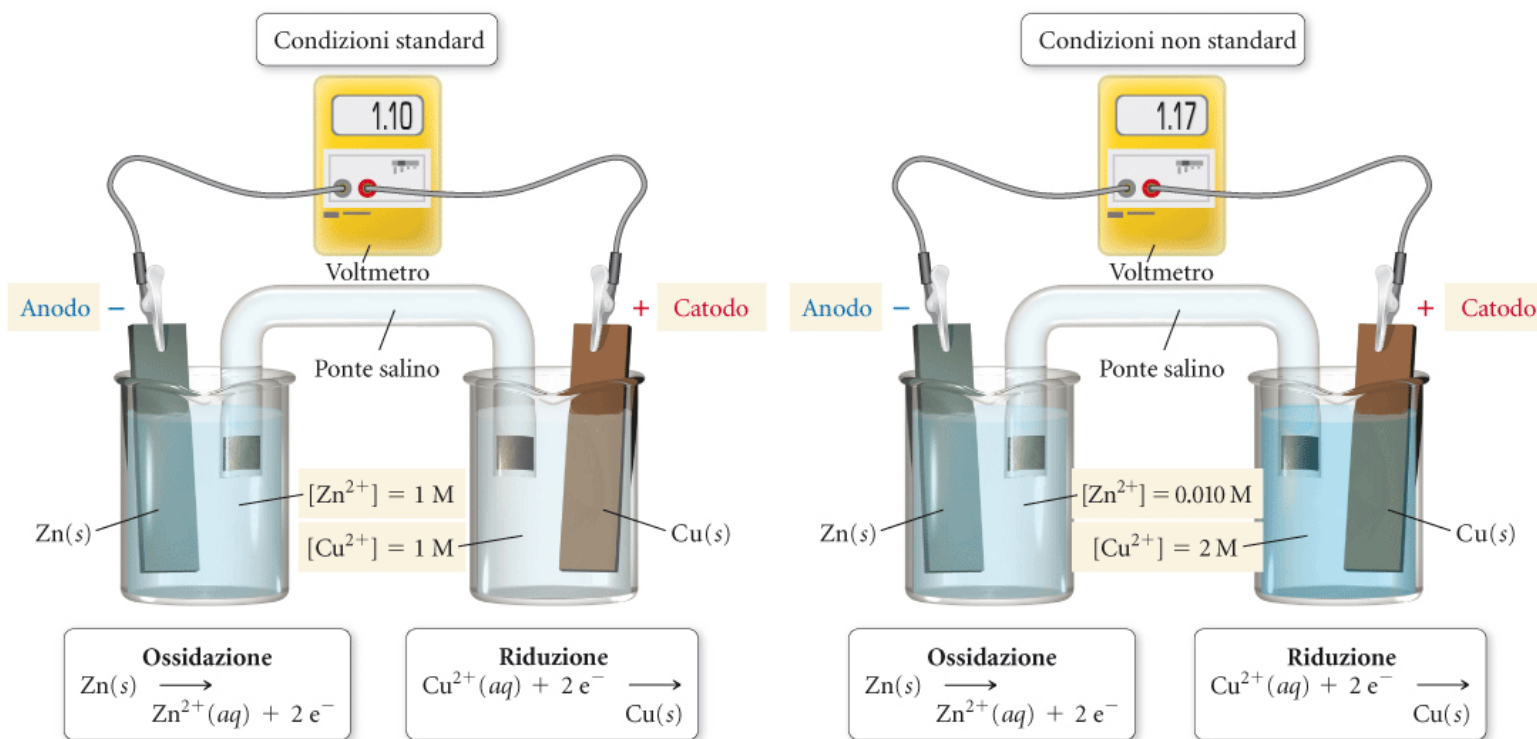


$\Delta G^\circ$	$K_{eq}$	$\Delta E^\circ$	Reazione in condizioni standard
<0	>1	>0	Favorita la formazione dei prodotti
0	=1	0	Reagenti e prodotti ugualmente favoriti
>0	<1	<0	Favorita la formazione dei reagenti



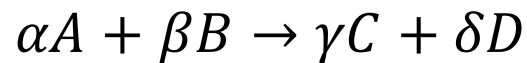
# Effetto della concentrazione sulla fem

Quando le concentrazioni delle specie redox in una pila non sono tutte unitarie, non si è in condizioni di equilibrio e non è possibile determinare la f.e.m. della pila basandosi soltanto sui valori tabellati dei potenziali standard.



# Effetto della concentrazione sulla fem

Per calcolare la f.e.m. quando pressioni e concentrazioni non sono unitarie bisogna ricorrere all'equazione di Nernst:



$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reazione}} + RT \ln Q$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reazione}} + RT \ln \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

Dato che  $\Delta G = -nFE$  e  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}} \quad \text{Eq. Nernst}$$

# Effetto della concentrazione sulla fem

Per il singolo elettrodo, considerando la reazione scritta nella forma  $a Ox + ne^- \rightleftharpoons b Red$  si può scrivere

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

È conveniente calcolare separatamente il potenziale di ciascun elettrodo e poi ricavare la f.e.m. come ultimo passaggio.

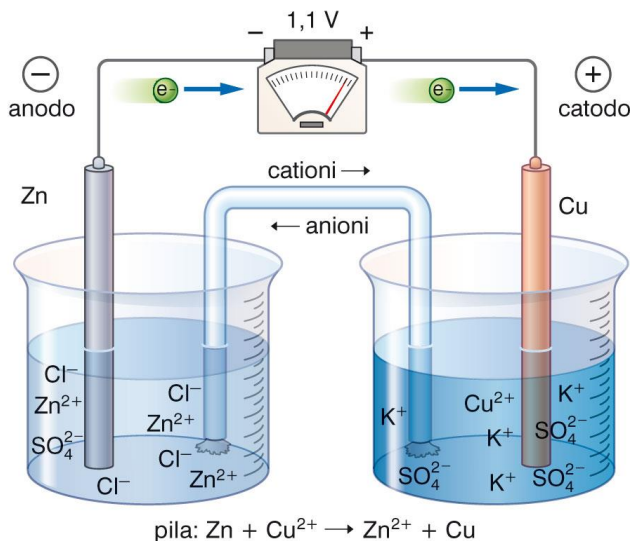


# Elettrolisi

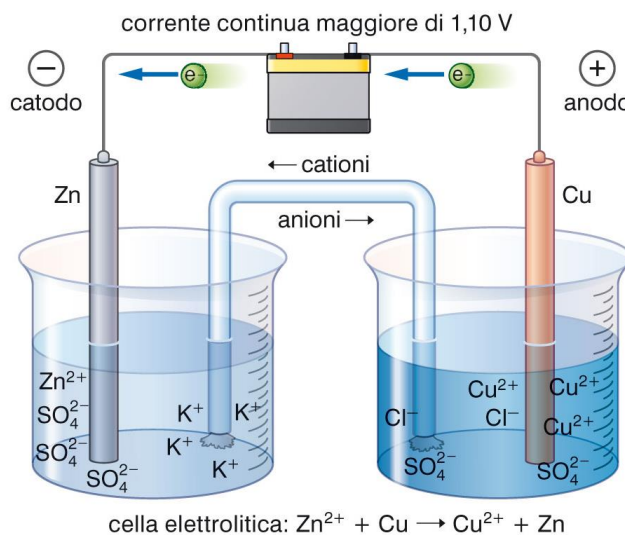
Al contrario delle reazioni redox spontanee che permettono la conversione di energia chimica in energia elettrica, l'**elettrolisi** è un processo in cui *l'energia elettrica viene utilizzata per indurre una reazione non spontanea*.

Se si oppone a una pila Daniell un generatore di corrente continua, si forza in senso opposto la reazione redox della pila. In questo modo, la riduzione continua ad avvenire al catodo e l'ossidazione all'anodo, ma i segni degli elettrodi sono invertiti rispetto alla pila, perché si inverte la reazione redox.

## Cella galvanica



## Cella elettrolitica

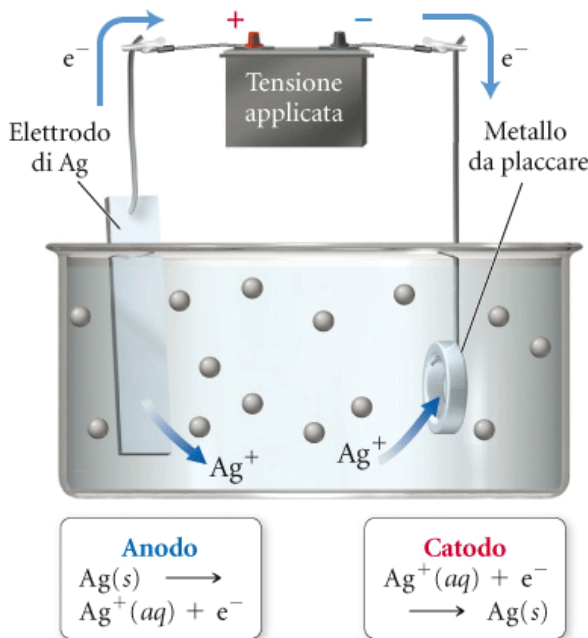




# Elettrolisi

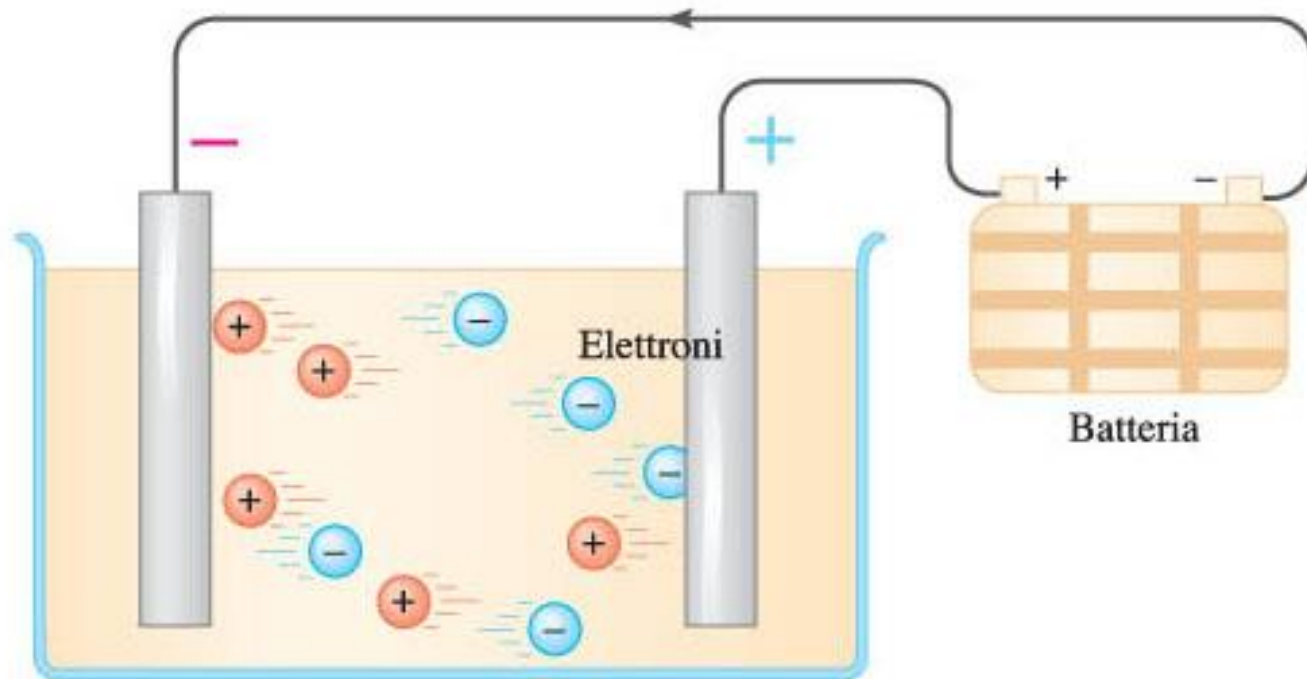
I processi elettrolitici hanno numerose applicazioni. Per esempio la maggior parte dei metalli si trova nella crosta terrestre allo stato di ossido e per ottenere il metallo puro è necessario ridurlo attraverso un processo non spontaneo.

L'elettrolisi è anche utilizzata per placcare metalli con altri metalli più preziosi e/o resistenti



*Un elettrodo di argento è posto in una soluzione di ioni argento. Il passaggio di una corrente elettrica provoca l'ossidazione dell'argento all'anodo che rigenera gli argento nella soluzione) e la riduzione degli ioni argento al catodo (che ricoprono il metallo meno prezioso con uno strato di Ag)*

# Elettrolisi



Il movimento di ioni attraverso una soluzione costituisce una corrente elettrica. All'applicazione della corrente esterna gli ioni positivi migrano verso l'elettrodo negativo, mentre gli ioni negativi verso quello positivo.

# Elettrolisi

L'elettrolisi e i processi che avvengono in una cella galvanica sono guidate dagli stessi principi.

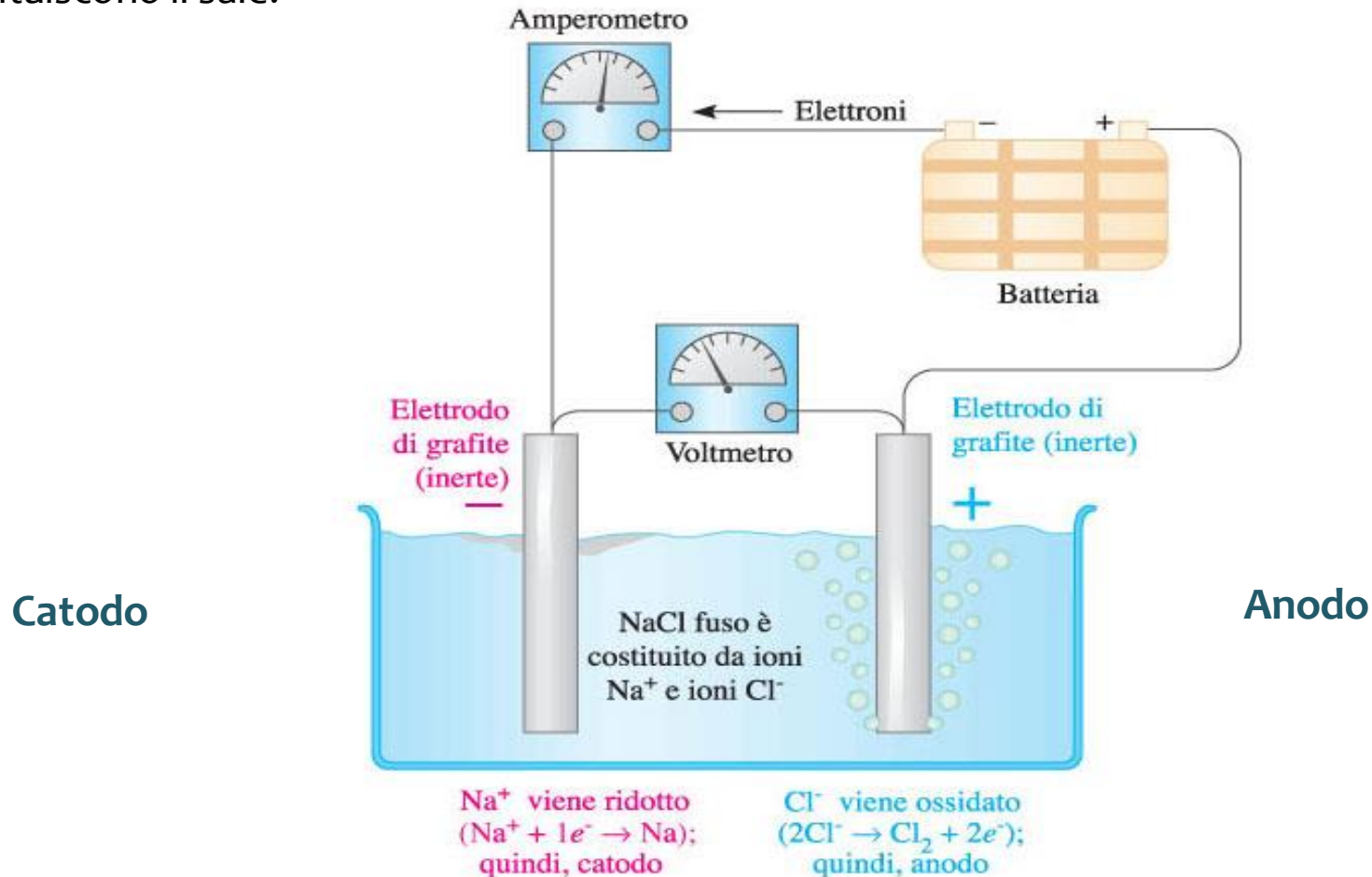
Una cella elettrolitica è in generale più semplice di una galvanica perché non è necessario far avvenire separatamente le due semireazioni. La polarità della cella è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica.

- Al **catodo** di una cella elettrolitica si **riduce** la specie che possiede il valore di potenziale  $E^\circ$  più grande.
- All'**anodo** di una cella elettrolitica si **ossida** la specie che possiede il valore di potenziale  $E^\circ$  più piccolo.

Prevedere i prodotti di una reazione di elettrolisi può essere più o meno complesso.

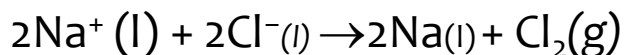
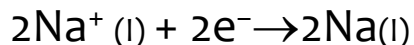
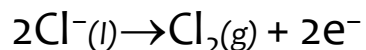
# Elettrolisi di sali fusi

Le uniche semireazioni possibili sono solo quelle che coinvolgono i due ioni che costituiscono il sale.

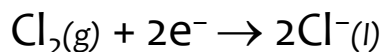


# Elettrolisi di sali fusi

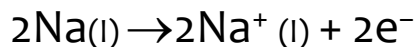
La reazione globale che avviene alla cella è:



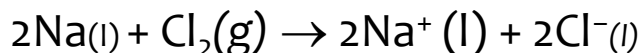
ed ha direzione opposta rispetto a quella che avverrebbe spontaneamente. Perché l'elettrolisi possa avere luogo, **la ddp della batteria deve essere superiore (e opposta) alla fem della cella galvanica corrispondente alla reazione spontanea, cioè**



$$E^{\circ}=1.36\text{V}$$



$$E^{\circ}=2.71\text{V}$$



$$E^{\circ}=4.07\text{V}$$

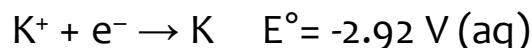


# Miscele di cationi e anioni

Se un sale fuso contiene più di un catione o di un anione sono possibili diverse reazioni ai due elettrodi, ma si osserverà una sola reazione per ciascuno.

Per prevedere quale dei possibili cationi si ridurrà al catodo è necessario si può fare riferimento ai valori dei potenziali standard di ossido-riduzione. Anche se i valori ricavati per le soluzioni acquose non possono essere applicati per i Sali fusi, l'ordine relativo dei potenziali riflette la facilità con cui i cationi metallici vanno incontro a riduzione.

Consideriamo ad esempio un fuso contenente NaCl e KCl.



Deduciamo che  $\text{Na}^+$  si riduce più facilmente di  $\text{K}^+$  quindi partendo da una miscela di sali otterrò prima Na al catodo.

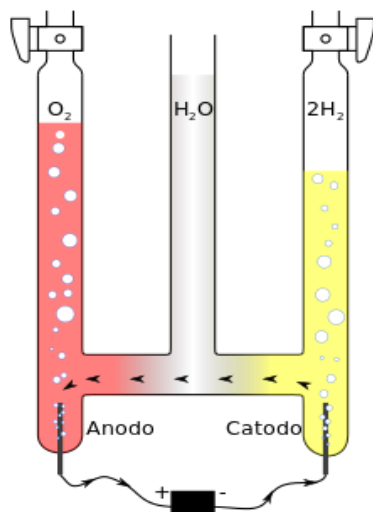
La stessa cosa accade per una miscela di anioni. Consideriamo ad esempio una miscela di NaCl e NaBr:



Il bromo si ossida con più facilità (avendo un potenziale di riduzione minore), quindi partendo dalla miscela otterrò l'ossidazione degli ioni bromuro all'anodo

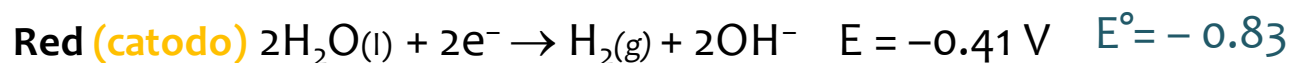
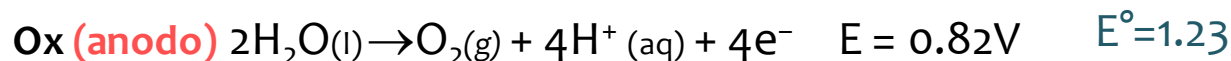
# Elettrolisi dell'acqua

Nel caso di elettrolisi in soluzioni acquose la situazione è complicata dal fatto che bisogna considerare anche le possibili reazioni che coinvolgono, ad entrambi gli elettrodi, l'acqua.



L'elettrolisi non avviene in sola acqua perché la conc. degli ioni circolanti è troppo bassa e quindi non viene prodotta una quantità significativa di corrente. Il processo avviene invece molto velocemente in presenza di un elettrolita come  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

L'acqua può sia ossidarsi che ridursi:

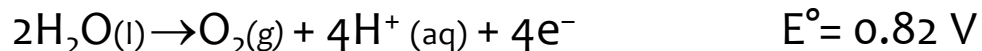


In acqua pura, a temperatura ambiente, le concentrazioni degli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  non sono standard! I potenziali degli elettrodi vanno calcolati considerando  $[\text{H}^+]$  e  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$

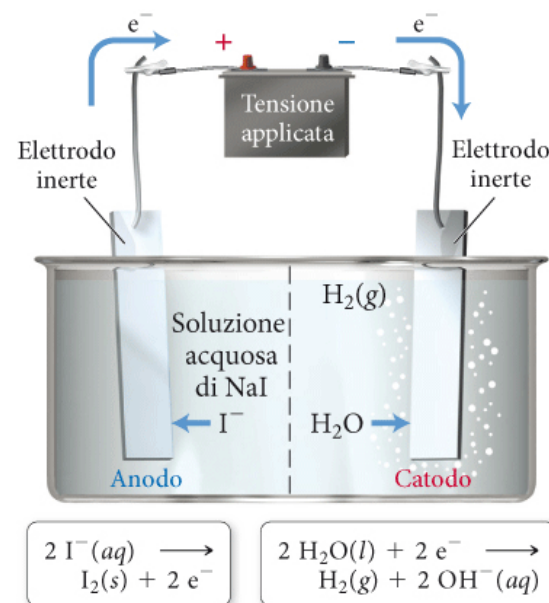
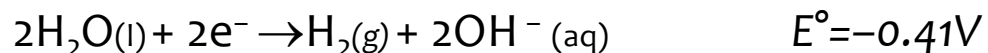
# Elettrolisi in soluzione acquosa

Per l'elettrolisi di un sale fuso come NaI è facile prevedere che si avrà ossidazione dello ione  $I^-$  all'anodo e riduzione dello ione  $Na^+$  al catodo. In soluzione acquosa invece dovremo considerare tutti i possibili processi:

Possibili reazioni all'**anodo**:



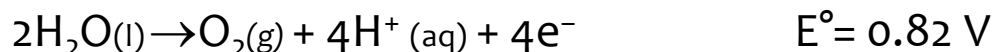
Possibili reazioni al **catodo**:



# Elettrolisi in soluzione acquosa

Consideriamo ora l'elettrolisi di NaCl in soluzione:

Possibili reazioni all'**anodo**:



Possibili reazioni al **catodo**:

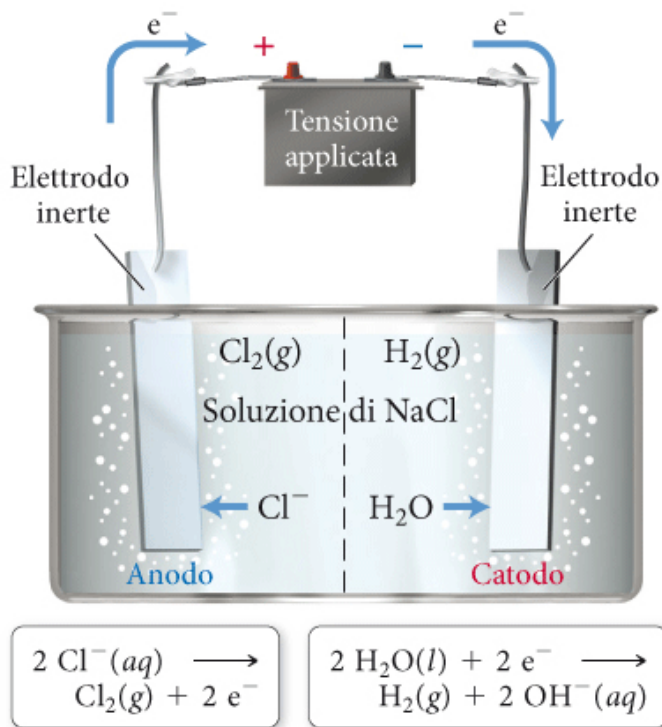


*Il risultato sembra essere l'elettrolisi dell'acqua...*

# Elettrolisi in soluzione acquosa

Costruiamo la cella per l'elettrolisi di NaCl in soluzione acquosa.

Ci aspettiamo di avere sviluppo di idrogeno al catodo e sviluppo di ossigeno all'anodo dove invece “scopriamo” che viene prodotto cloro!!!



Anche se il potenziale elettrodoico previsto per l'ossidazione dell'acqua è di 0.82 V è di fatto necessario applicare una tensione più alta (per fattori cinetici) di circa 1.4 V. L'esistenza di questa **sovratensione** fa sì che lo ione  $\text{Cl}^-$  si ossidi più facilmente nelle condizioni di reazione per cui si osserva lo sviluppo di  $\text{Cl}_2$  all'anodo.



# Aspetti quantitativi dell'elettrolisi

Il rapporto tra la quantità di corrente  $Q$  che passa in una cella elettrolitica e la massa  $m$  di sostanza che si forma agli elettrodi può essere determinate tramite le **leggi di Faraday**

## Prima legge di Faraday

La massa di sostanza che si libera a un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che giunge all'elettrodo.

La quantità di carica elettrica si determina misurando l'intensità di corrente che fluisce e la durata del flusso.

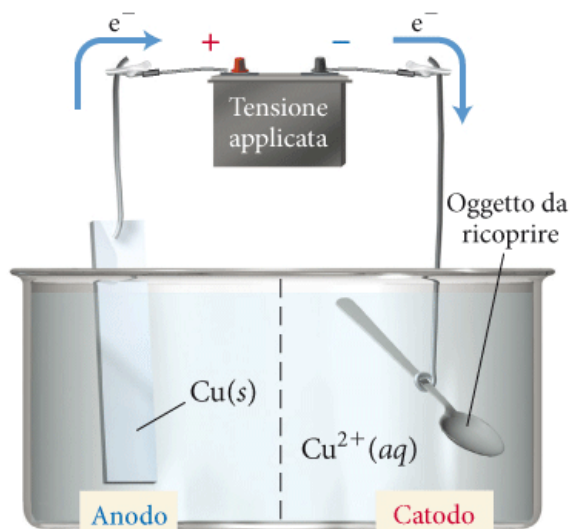
$$1 \text{ coulomb} = 1 \text{ ampere} \cdot \text{secondo}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

Nota la quantità di carica possiamo calcolare il numero di moli di elettroni che l'hanno prodotta attraverso una semplice proporzione, dato che 1 mole di elettroni produce una carica pari a 96485 C.

In pratica gli elettroni vengono considerati (e in effetti si comportano) come veri e propri reagenti: per determinare la quantità di prodotti agli elettrodi si considera la stechiometria della semireazione che li produce

# Stechiometria dell'elettrolisi



Consideriamo la deposizione di rame su un cucchiaino.  
La reazione al catodo è



Questo significa che per ogni 2 moli di elettroni che passano attraverso la cella verrà depositata 1 mole di rame.

Immaginiamo di far passare nella cella una corrente di 6.3 A per 20 minuti e di voler conoscere la massa di rame depositata corrispondentemente.

Calcolo la quantità totale di carica che ha attraversato la cella, ricordando che  $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$

$$C = A \cdot s = 6,3 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot (20 \text{ min} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}) = 7560 \text{ C}$$

Ricavo le moli di  $\text{e}^{-}$

$$n_{\text{e}^{-}} = \frac{7560}{96485} = 0,08 \text{ mol}$$

Quindi le moli di rame sono 0,16 e la massa depositata è pari a  $0,16 \cdot 63,5 = 10,5 \text{ g}$