

Corso di CHIMICA

Materiali (elettrodi, elettroliti polimerici) per produzione e immagazzinamento di energia (e.g., accumulatori al litio e al sodio, fotovoltaico DSSC...) @POLITO

Vuoi saperne di più?

Contattami →

<http://www.polito.it/elettrochimica>



Lezione 19

Elettrochimica



info: claudio.gerbaldi@polito.it



Sommario della lezione

Questa lezione tratterà di **come si possa trarre energia elettrica da reazioni chimiche** e, viceversa, di **come alcune reazioni chimiche possano essere spinte ad avvenire dalla corrente elettrica**.

La discussione si basa sul concetto di spontaneità delle reazioni. Impiegando reazioni spontanee, energia chimica può essere trasformata in energia elettrica nelle **celle elettrochimiche** o **pile**. Reazioni non spontanee possono essere forzate ad avvenire trasformando energia elettrica in energia chimica mediante l'**elettrolisi**.

Vengono quindi definiti i **potenziali normali di riduzione** e discusso il loro significato di misura della **capacità ossidante** o **riducente** di una specie chimica.

- 1. Processi spontanei: pile (celle) voltaiche per produrre energia elettrica.**
- 2. Forza elettromotrice e lavoro**
- 3. Tipi di elettrodi (elettrodo a H_2) e potenziali standard di riduzione**
- 4. Relazione tra fem e K: equazione di Nernst**
- 5. Processi non spontanei: elettrolisi**
- 6. Aspetti quantitativi dell'elettrolisi: le Leggi di Faraday**





Cos'è l'elettrochimica

ELETTROCHIMICA è lo studio delle reazioni chimiche che producono effetti elettrici e dei fenomeni chimici che sono causati dall'azione di forze elettromotrici.

Tratta quindi le **reazioni chimiche prodotte dal passaggio di elettricità** in determinati sistemi chimici e la **produzione e l'immagazzinamento di elettricità per mezzo di reazioni e sistemi** (pile, accumulatori).

L'elettrochimica costituisce una parte essenziale di un corso di chimica generale, perché è uno dei punti di contatto più importanti tra la chimica e la vita quotidiana. Ogni volta che mettiamo in moto l'auto, accendiamo PC e tablet, usiamo lo smartphone, etc., stiamo sfruttando reazioni elettrochimiche. La società moderna dipende quasi in tutto dalle batterie. Ma l'elettrochimica è importante anche in altri casi meno evidenti e ovvii (vedasi la corrosione del ferro, la preparazione per via elettrochimica di importanti materiali industriali come alluminio, cloro e soda caustica, i pH-metri, l'analisi di tracce di inquinanti nell'acqua, etc.).



Introduzione: le figure chiave



Luigi Galvani
(1737 – 1798)

Lo scopritore dell'elettricità biologica
«De viribus electricitatis in motu musculari commentarius»



Alessandro Volta
(1745– 1827)

Inventore del primo generatore di energia elettrica mai realizzato, la *pila*, nonché per la scoperta del *metano*



Walther H. Nernst
(1864 – 1941)

Scopritore dell'equazione di Nernst che permette di calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.



Caratteristiche delle reazioni elettrochimiche

Le semireazioni avvengono in zone fisicamente distinte.

Lo scambio di carica avviene per mezzo di un passaggio di elettroni attraverso un conduttore di I specie.

Il circuito è chiuso da un conduttore di II specie (l'elettrolita) che permette lo spostamento delle specie reagenti (cariche) alle zone di reazione.

I conduttori di prima specie (o «conduttori di prima classe» o «conduttori elettronici») sono quei conduttori elettrici che seguono la seconda legge di Volta: il **passaggio di corrente elettrica è dovuto al libero muoversi degli elettroni** (e delle lacune elettroniche). Appartengono a tale classe i *metalli* e i *semiconduttori*.

Si differenziano quindi dai conduttori di seconda specie (detti anche «conduttori di seconda classe» o «conduttori ionici»), nei quali invece il **trasporto di carica è deputato al moto degli ioni**.





Conduttori di prima e seconda classe

I **METALLI** sono detti **conduttori di I classe/specie**: se sottoposti ad una differenza di potenziale, in essi avviene il **passaggio di elettroni**, che **trasportano cariche, ma non materia**.

Le **SOLUZIONI DI ELETTROLITI** trasportano corrente, con **trasferimento anche di materia, mediante il movimento degli ioni**. Gli elettroliti sono detti **conduttori di II classe/specie**.

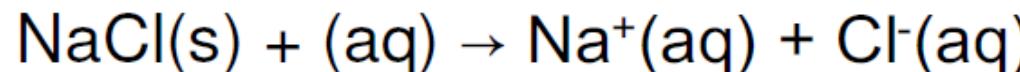
A questa seconda classe appartengono acidi, basi, sali (che possono ionizzarsi/dissociarsi in soluzione acquosa) ma anche i sali fusi, i liquidi ionici e alcuni liquidi puri.

- l'acido solforico puro e l'ammoniaca liquida presentano il fenomeno dell'autoprotolisi (autoionizzazione), come l'acqua e, di conseguenza, generano ioni
 - autoionizzazione dell'acqua: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$



Cos'è un elettrolita

- Si definiscono **elettroliti** tutte le sostanze che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle mono o pluriatomiche cariche elettricamente

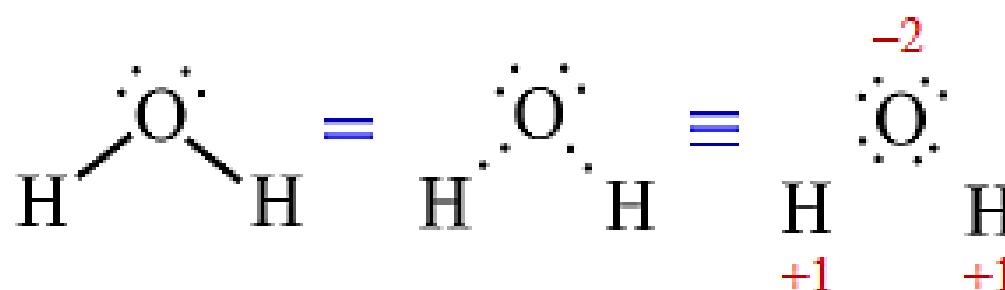


- Distinguiamo **cationi** con carica positiva (Na^+ , CrO_4^{2-}), e **anioni** con carica negativa (Cl^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
- Gli **elettroliti forti** in soluzione acquosa sono dissociati completamente, o quasi, in ioni
 - Sono elettroliti forti sali e idrossidi alcalini e alcalino-terrosi (ionici anche nello stato solido), acidi forti, ecc.
- Gli **elettroliti deboli** invece sono poco dissociati
 - per esempio molti acidi organici come l'acido acetico

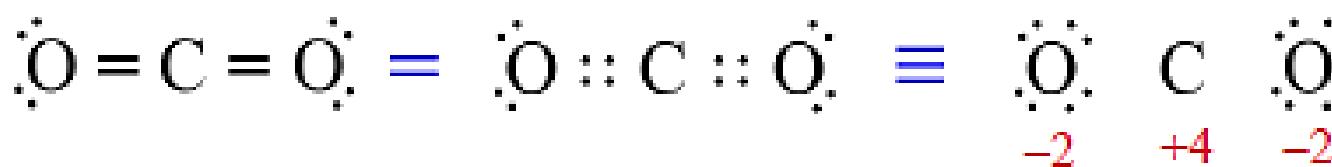


Alcuni richiami: il numero di ossidazione

Il numero di ossidazione è la carica che assumerebbe un elemento in un composto, se si attribuissero gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo. La carica che l'elemento "assume", si determina dal confronto con la configurazione elettronica esterna dell'elemento, nel suo stato fondamentale.



| | | | | | |
|-----------------|-------------------|---|-------------------|----------|-------------------|
| | $\ddot{\text{O}}$ | = | $\ddot{\text{O}}$ | \equiv | $\ddot{\text{O}}$ |
| Formal Charge | 0 | | 0 | | 0 |
| Oxidation State | 2- | | 4+ | | 2- |



Il numero di ossidazione non è una carica reale, bensì **fittizia**, attribuita formalmente a ciascun elemento in un composto.

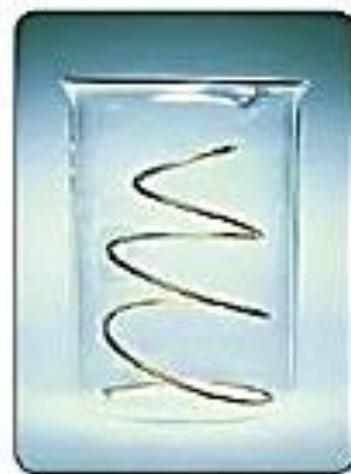


Alcuni richiami: le reazioni di ossidoriduzione (REDOX)

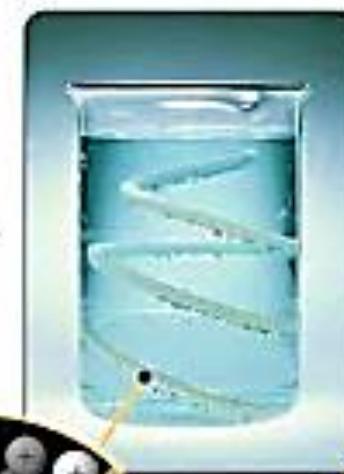
Un pezzo di rame pulito è messo in una soluzione di nitrato d'argento, AgNO_3 .

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+} .

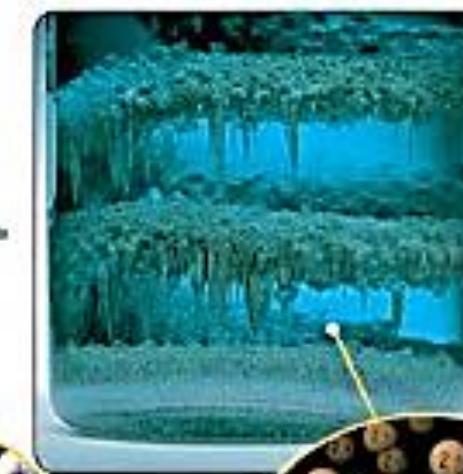
Il colore blu della soluzione è dovuto alla presenza di ioni di rame(II).



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

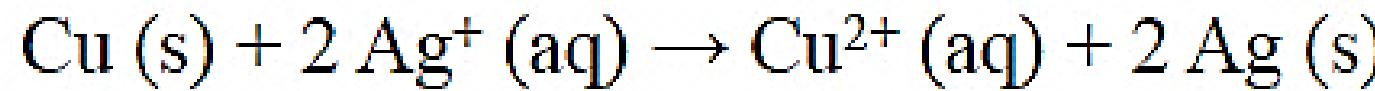
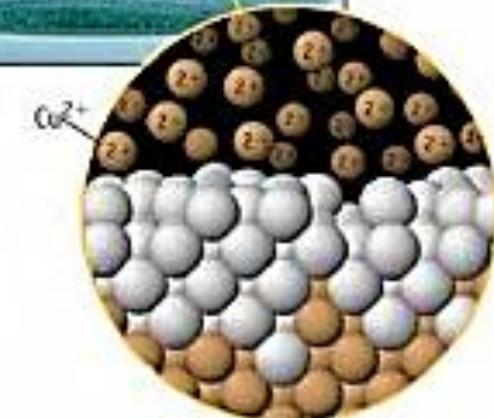
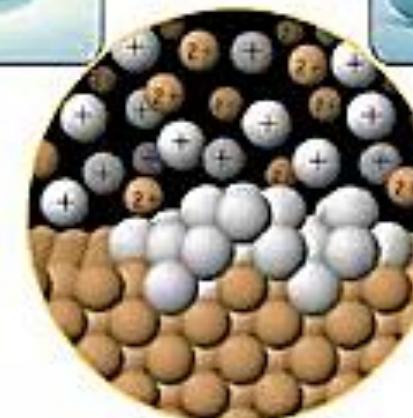
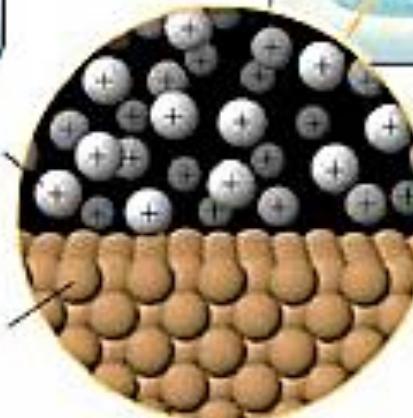


Dopo
alcuni giorni



Ioni argento in soluzione

Superficie del filo di rame

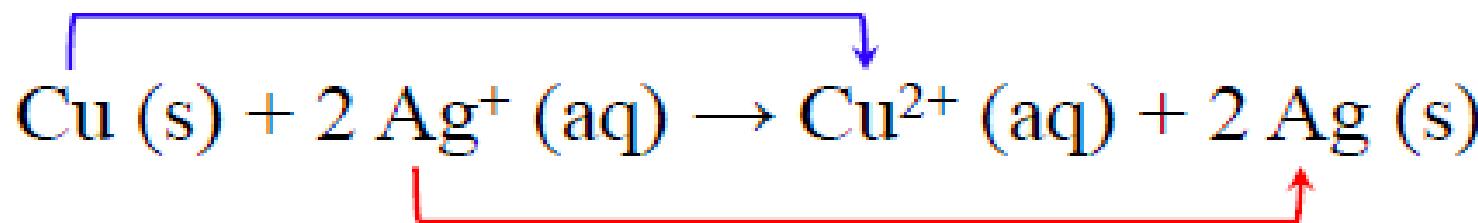


Alcuni richiami: le reazioni di ossidoriduzione (REDOX)

In una reazione di ossidoriduzione si ha trasferimento di elettroni tra un agente riducente ed un agente ossidante. Le caratteristiche essenziali di tutte le reazioni di ossidoriduzione sono le seguenti:

- un reagente si ossida e l'altro si riduce
- le due reazioni di ossidazione e riduzione devono bilanciarsi
- l'agente ossidante (la specie chimica che causa l'ossidazione) si riduce
- l'agente riducente (la specie chimica che causa la riduzione) si ossida
- per determinare se una sostanza si ossida o si riduce si usano i numeri di ossidazione: un elemento si ossida se il suo numero di ossidazione aumenta, e si riduce se il suo numero di ossidazione diminuisce

Cu si ossida, il suo numero di ossidazione aumenta. Cu è l'agente riducente

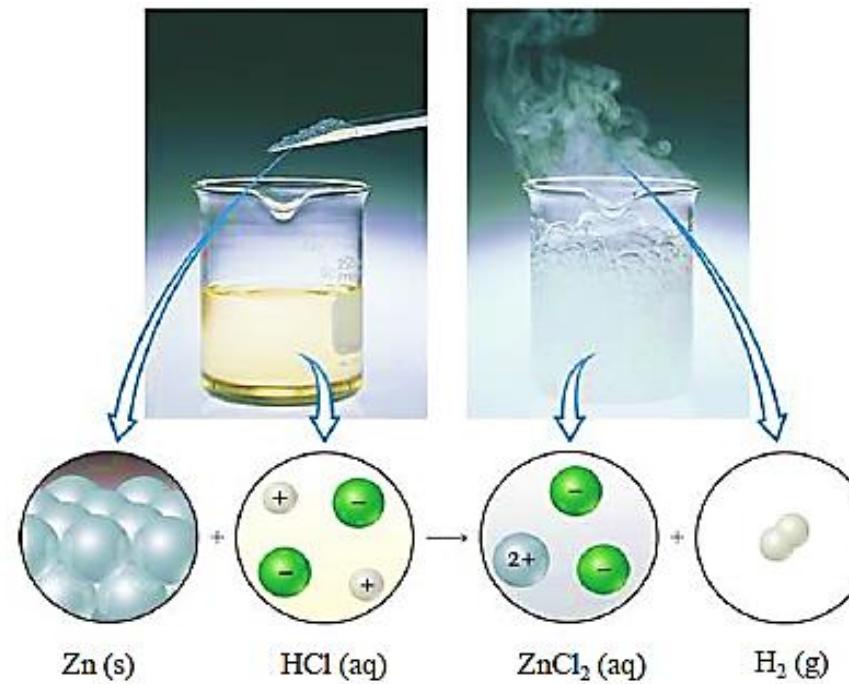


Ag⁺ si riduce, il suo numero di ossidazione diminuisce. Ag⁺ è l'agente ossidante



Alcuni richiami: le reazioni di ossidoriduzione (REDOX)

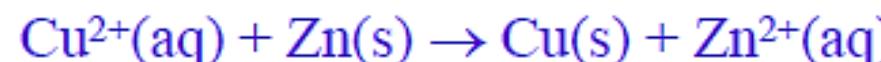
Nelle reazioni di ossidoriduzione, gli elettroni sono trasferiti da una specie all'altra.



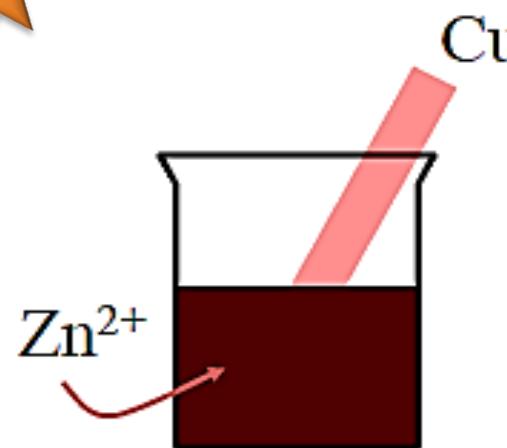
Le **REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE** costituiscono molto spesso un **ESEMPIO DI REAZIONI SPONTANEE E COMPLETE**. Esse avvengono facilmente quando i reagenti siano messi in contatto diretto. La loro spontaneità implica che i **prodotti abbiano energia inferiore ai reagenti e che da esse si liberi energia** (e.g., i reagenti si trovano in cima alla collina ed il percorso verso i prodotti è tutto in discesa).

Le celle voltaiche

Consideriamo le due reazioni di ossidoriduzione:



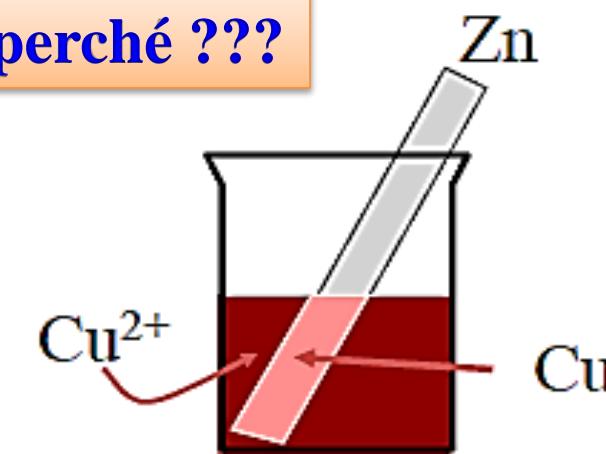
solamente la seconda avviene spontaneamente



potere riducente
di Cu^{2+}/Cu

potere ossidante
di Cu^{2+}/Cu

perché ???



<

potere riducente
di Zn^{2+}/Zn

>

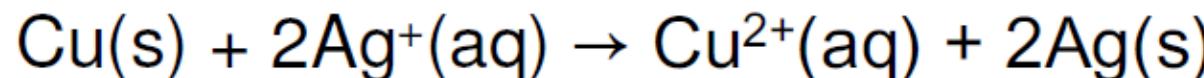
potere ossidante
di Zn^{2+}/Zn



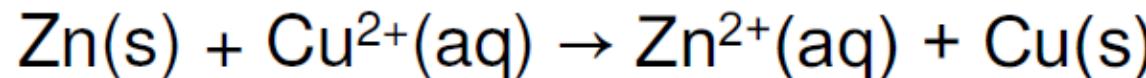
Elettrochimica: il problema fondamentale

Il problema fondamentale dell'elettrochimica può essere sintetizzato in questi termini:

Data la reazione



oppure la reazione



Si tratta di **reazioni spontanee**: è possibile ‘organizzare’ il flusso degli elettroni che partecipano alle reazioni in modo da ottenere energia o lavoro?





Le celle voltaiche

Una pila è un dispositivo in grado di trasformare l'energia chimica in energia elettrica

Possiamo quindi immaginare un **dispositivo che sfrutti reazioni di ossidoriduzione spontanee** per avere passaggio di elettroni (quindi corrente elettrica) e, dunque, produzione di energia elettrica. Tali dispositivi sono noti come **celle voltaiche o celle galvaniche o pile**.

Tutte le celle galvaniche sono costruite in modo che gli elettroni dell'agente riduttore siano trasferiti attraverso un circuito elettrico esterno all'agente ossidante.

Nella cella voltaica l'**energia chimica è trasformata in energia elettrica**. Nel processo opposto, noto come **elettrolisi**, si usa invece energia elettrica per spingere una reazione chimica in una direzione non spontanea.

Se si utilizza un generatore di corrente per fornire corrente continua al sistema, è possibile fare avvenire delle reazioni opposte alla spontaneità. Questo dispositivo si chiama **cella elettrolitica**.

Una reazione di ossidoriduzione può essere condotta con le due semireazioni separate fisicamente e connesse solo da un conduttore elettrico che permette il trasferimento degli elettroni liberati nella semireazione di ossidazione a quella di riduzione.



Le celle voltaiche

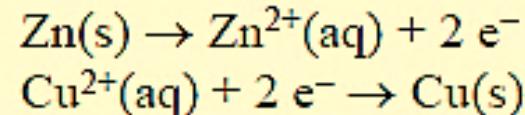
Come si costruisce una pila?



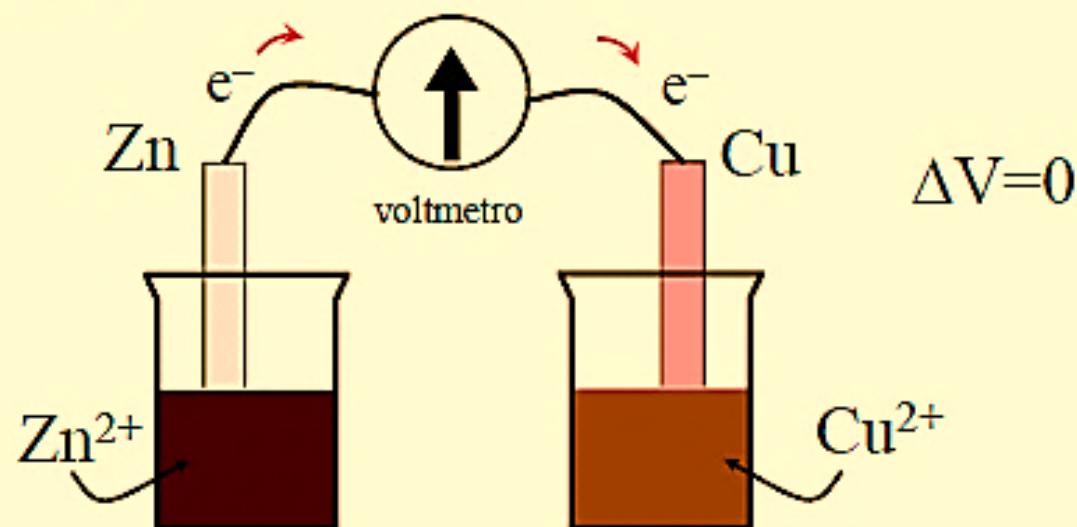
Consideriamo ad esempio la reazione spontanea che abbiamo visto prima:

le cui due semireazioni sono: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

ossidazione
riduzione



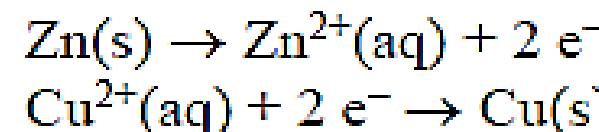
Gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dalla Zinco al rame



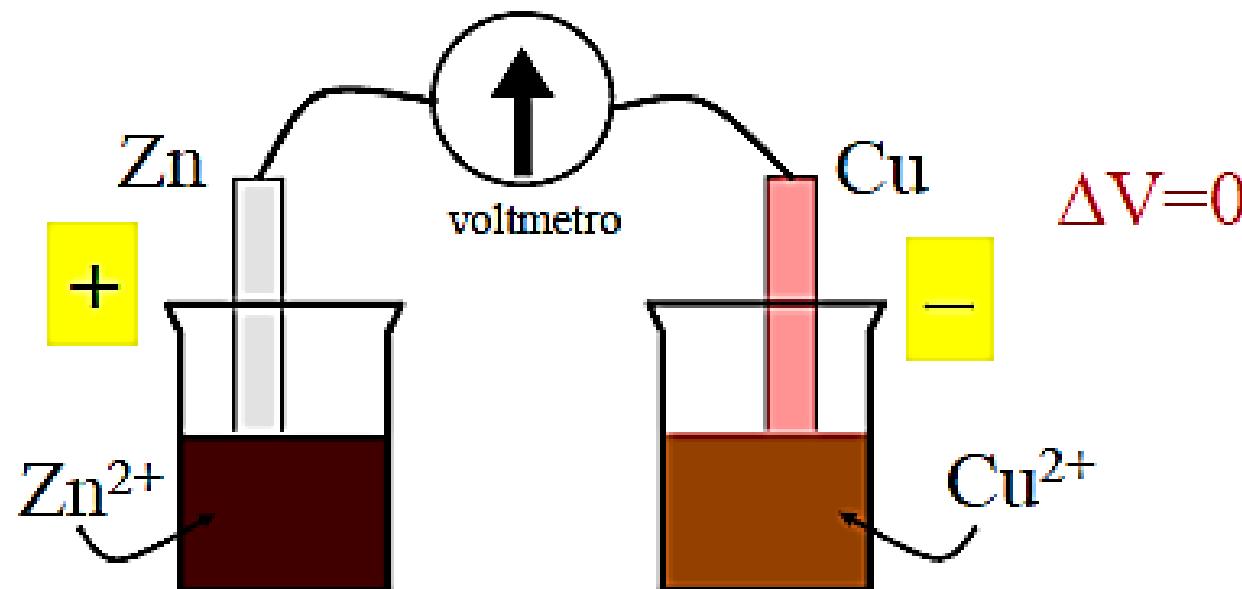
Le celle voltagiche



ossidazione
riduzione



Poiché si ha passaggio di elettroni da sinistra a destra se la neutralità delle soluzioni non viene ristabilita si crea a sinistra un accumulo di carica + e a destra di carica - che si oppone ad un ulteriore passaggio di corrente



Le celle voltaiche



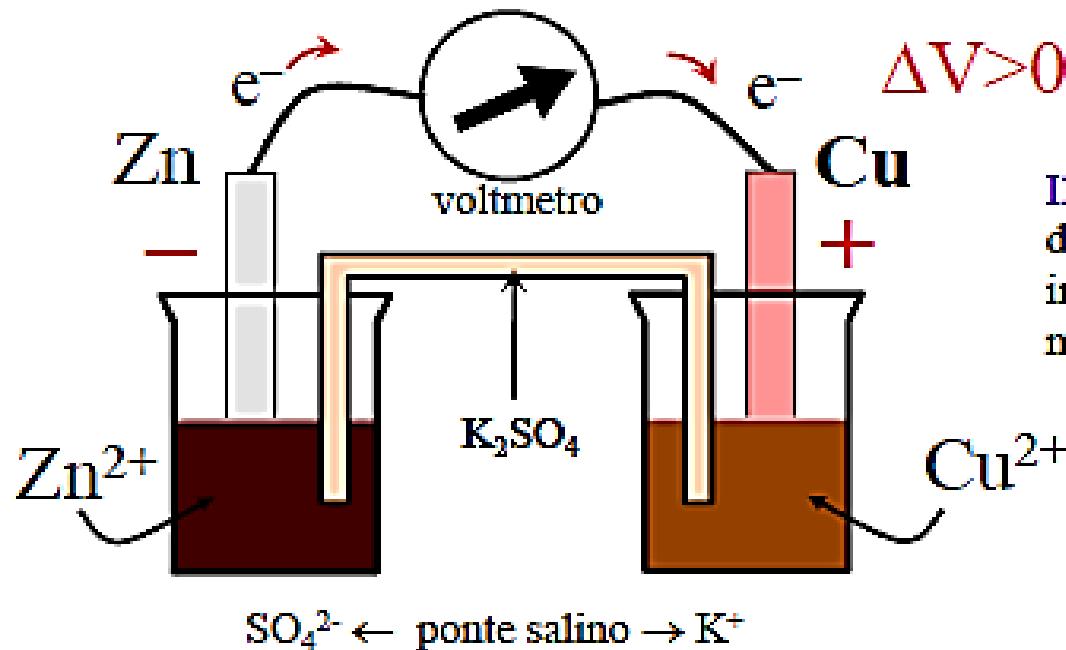
ossidazione



riduzione



Il ponte salino è necessario perché via via che la reazione procede si producono ioni positivi Zn^{2+} nella cella di sinistra e si consumano ioni positivi Cu^{2+} nella cella di destra: se gli ioni negativi (SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni (e vv per il K^+).



Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.

Le celle voltaiche

Una cella voltagica consiste di due semicelle in cui avvengono le due semireazioni separate: (1) barra di Zn in una soluzione di Zn^{2+} ; (2) barra di Cu in una soluzione di Cu^{2+} .

Affinché avvenga la reazione di ossidoriduzione le due semicelle devono presentare due collegamenti:

- collegamento elettrico necessario per il flusso di elettroni
- collegamento ionico realizzato tramite il ponte salino

Il ponte salino è necessario perché via via che la reazione procede si producono ioni positivi Zn^{2+} nella cella di sinistra e si consumano ioni positivi Cu^{2+} nella cella di destra: se gli ioni negativi (SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni.

Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.

Una **semicella** è in genere costituita da un elemento metallico detto elettrodo che stabilisce il collegamento elettrico fra la semireazione ionica e il conduttore metallico.



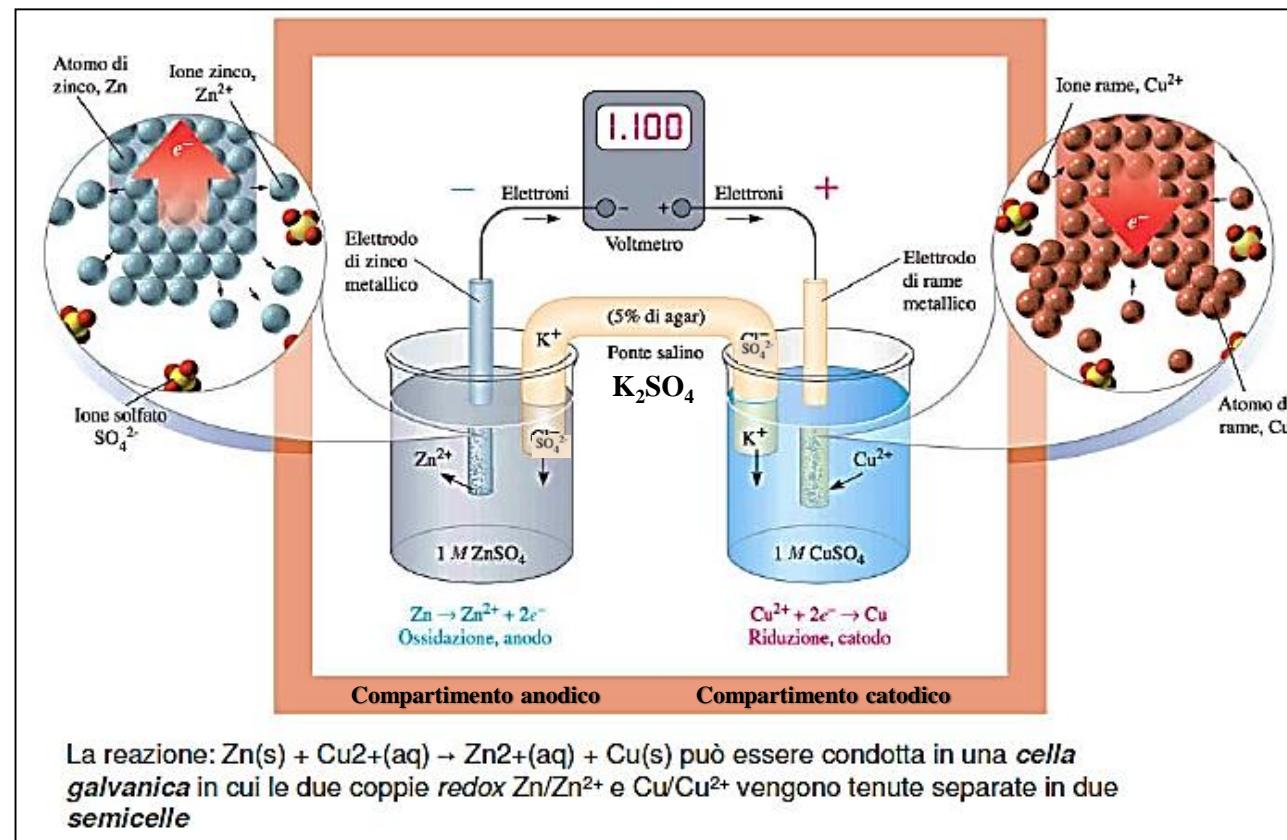


Galvanic Cell.swf.mp4

Le celle voltaiche

La produzione di elettricità da una reazione chimica fu realizzata per primo dal fisico italiano **A. Volta** verso la fine del 1700 che sfruttò la reazione che si ha quando si immerge una sbarretta di zinco in una soluzione di solfato di rame...

PILA DANIELL pila Zn/Cu



John F. Daniell
(1790-1845)

...nella pratica questo si realizza costruendo una cella elettrochimica come quella mostrata in figura: la **pila Daniell**, ideata dal chimico inglese John F. Daniell.



Le celle voltagiche

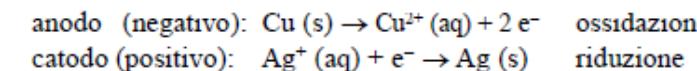
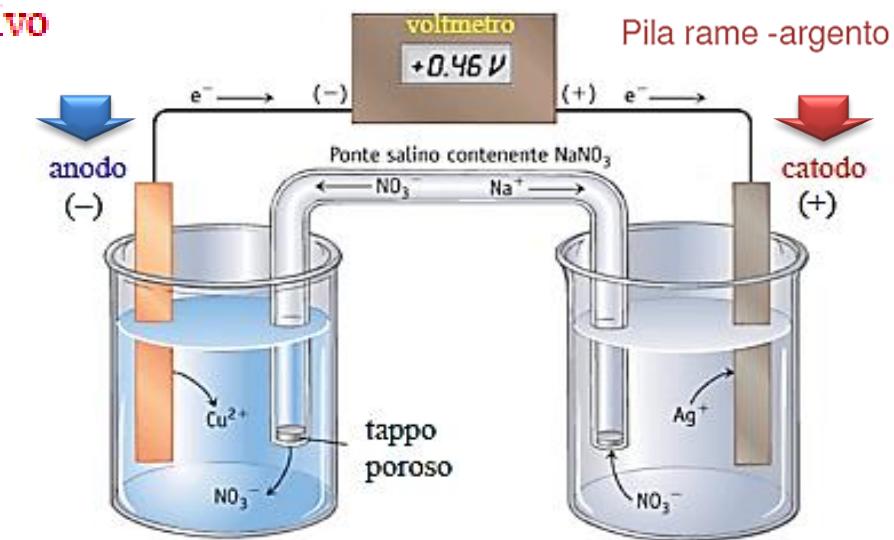
Si definisce **anodo** l'elettrodo al quale ha luogo l'**ossidazione** e **catodo** l'elettrodo al quale si ha la **riduzione**. In una cella gli elettroni fluiscano dall'anodo al catodo per cui l'anodo ha segno negativo e il catodo ha segno positivo

Si noti come la **somma delle due semireazioni rappresenta la reazione netta di ossidoriduzione** che avviene nella **cella voltaica** e viene detta **reazione della cella**.

Entrambe le semicelle precedenti sono costituite da un elettrodo metallico immerso in una soluzione di un suo ione.

In sintesi, il meccanismo di funzionamento di una pila si può schematizzare nel modo seguente:

nella soluzione ionica la corrente è trasportata dagli ioni che migrano verso gli elettrodi, mentre nel conduttore metallico le corrente è trasportata dagli elettroni; la reazione fornisce all'esterno energia elettrica, che può essere impiegata per compiere lavoro.



Il rame agisce da riduttore nei confronti dello ione Ag^+
 Nella cella Daniell era lo zinco che agiva da riduttore nei confronti di Cu^{2+}

In una cella galvanica il comportamento da anodo o da catodo di un particolare elettrodo dipende da qual è l'altro elettrodo della cella



Celle voltaiche con elettrodi inerti

A volte, per poter condurre una qualsiasi reazione REDOX in una cella voltaica è necessario far uso di altri tipi di elettrodi.

Nei casi in cui i reagenti e i prodotti non possono essere usati come elettrodi (i non metalli in genere non conducono la corrente elettrica) si utilizzano elettrodi inerti. ↗ oppure soluzioni elettrolitiche corrosive

Questi elettrodi sono costituiti da materiali che conducono la corrente elettrica, ma che non sono né ossidati né ridotti nella cella elettrochimica.

- elettrodo di grafite
- elettrodo di Pt
- elettrodo ad idrogeno

Elettrodo inerte è basato su una barra di metallo inerte (in genere platino, Pt) immerso in una soluzione contenente due ioni legati dalla semireazione:



Notazione per le celle voltaiche

Una cella voltaica è usualmente **schematizzata** tramite una notazione convenzionale in cui le specie implicate nella reazione di cella, più eventuali elettrodi inerti, sono scritte in un certo ordine e separate da **linee verticali**. Ad esempio la pila di Daniel:



è schematizzata come:



In questa notazione l'**anodo** è scritto a sinistra ed il **catodo** a destra con le specie scritte nelle stesse ordine in cui compaiono nelle rispettive semireazioni.

Le due semicelle sono separate da due barrette verticali che indicano il ponte salino.





Notazione per le celle voltaiche

Nel caso di **elettrodi a gas**, il gas è separato dallo ione in soluzione da una barretta verticale (separazione di fase gas liquido).

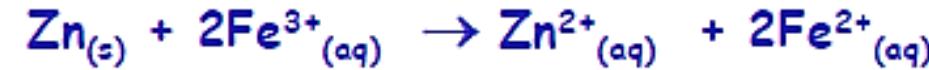
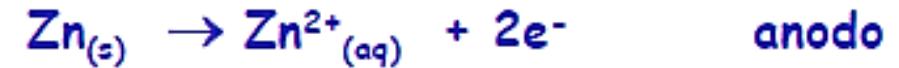
Nel caso di **elettrodi inerti** i due ioni in soluzione sono separati da una virgola.

Tale notazione permette di scrivere immediatamente la reazione complessiva della cella voltaica.

A esempio nella seguente cella:



si ha la reazione seguente:

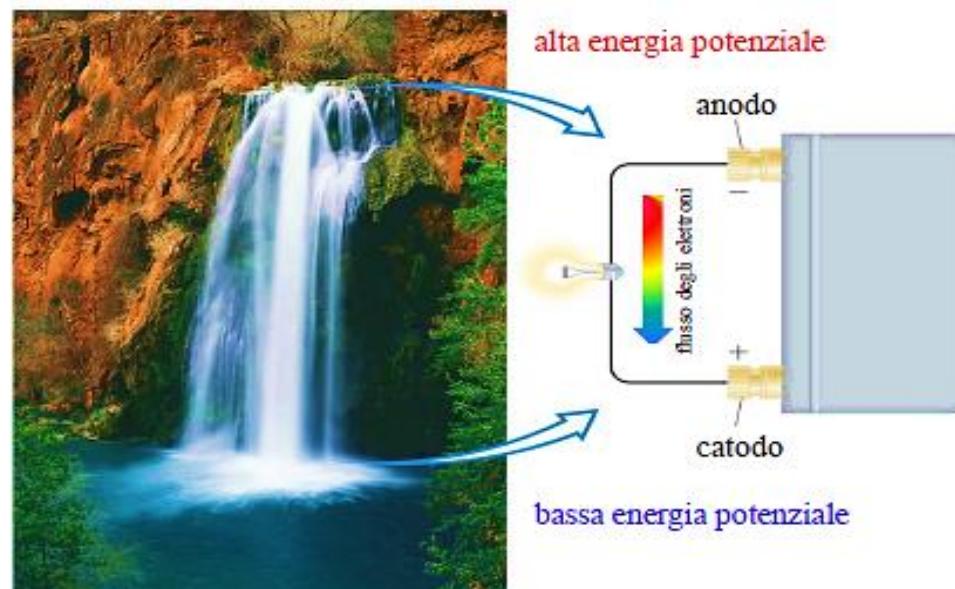


Il potenziale della cella elettrochimica

La differenza di energia tra reagenti e prodotti, in una reazione di ossidoriduzione, è la forza motrice che fa fluire gli elettroni da un elettrodo all'altro. Essa può essere paragonata alla differenza di *energia potenziale dell'acqua* di una cascata dal momento in cui si trova in cima alla montagna a quando raggiunge la valle.

Nel caso della pila, la differenza di potenziale si origina dalla cella medesima, a causa della spontaneità della reazione e può essere vista come la forza con cui la corrente elettrica è spinta attraverso il circuito.

La **differenza di potenziale agli elettrodi si misura in volt (V)**; e.g., la pila Daniell, con soluzioni di conc. 1 M, fornisce 1.10 V a 25 °C. Questa quantità è detta **potenziale della cella elettrochimica**.



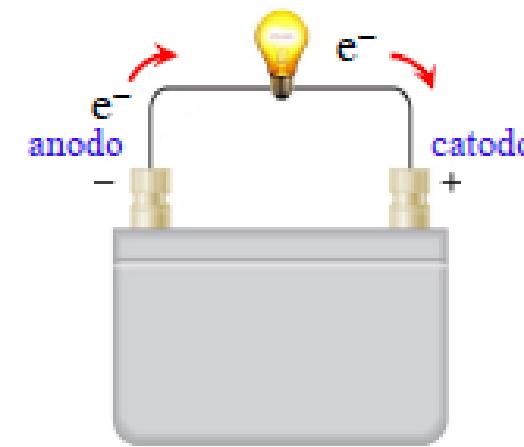
Nella cella voltaica si converte la variazione di energia libera in energia cinetica degli elettroni.

L'energia elettrica è proporzionale alla differenza di potenziale tra i due elettrodi (**forza elettromotrice**).

$\Delta E > 0$ per un processo spontaneo

La forza elettromotrice (fem)

Gli **elettroni** generati all'**anodo** di una cella elettrochimica si muovono attraverso il circuito esterno verso il **catodo**, e la forza necessaria a muoverli deriva dalla **differenza di energia potenziale** fra i due elettrodi.



Questa differenza di energia potenziale è detta **forza elettromotrice (fem)**, che letteralmente significa **“forza che causa il movimento degli elettroni”**.

- La **fem** si misura in **volt** (V)
- 1 **volt** è la differenza di potenziale necessaria ad impartire 1 **joule** di energia ad una carica elettrica di 1 **coulomb** ($1 \text{ V} = 1 \text{ J} \cdot 1 \text{ C}$)
- 1 **coulomb** è la quantità di carica che passa in un punto di un circuito elettrico quando fluisce una corrente elettrica di 1 **ampere** per 1 **secondo** ($1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$)

Durante il normale funzionamento di una cella voltagica la differenza di potenziale misurata fra i due elettrodi (ad es. con un voltmetro) è sempre un po' minore del voltaggio massimo ideale a causa del lavoro speso per trasportare la corrente attraverso la cella stessa.



La forza elettromotrice (fem)

Tale grandezza è importante perché può essere messa direttamente in correlazione con il lavoro massimo (W_{\max}) che la cella può fornire.

Ricordiamo che il lavoro necessario a spostare una carica elettrica Q attraverso un conduttore ai cui capi vi sia una differenza di potenziale ΔV è data da

$$w_{el} = Q \cdot \Delta V$$

qui $V \neq$ volume !!!

V = potenziale, voltaggio !!!

Inoltre poiché l'intensità di corrente elettrica che passa nel conduttore è definita come la carica per unità di tempo

$$i = Q / t$$

$$Q = i \cdot t$$

si può anche scrivere

$$w_{el} = i \cdot t \cdot \Delta V$$

Q (carica) = coulomb C

i (intensità di corrente) = Ampère A

ΔV (diff. Di potenziale) = volt V

t (tempo) = secondi s

Nel sistema internazionale le unità sono



La forza elettromotrice (fem)

E in termini di tali unità si ha:

$$Q(C) = i(A) \cdot t(s) \quad \text{Coulomb} = \text{Ampère} \cdot \text{secondi}$$

$$W_{el}(J) = \Delta V(V) \cdot Q(C) \quad \text{Joule} = \text{Coulomb} \cdot \text{volt}$$

Da un punto di vista termodinamico, il lavoro elettrico compiuto dalla cella sull'ambiente esterno è

$$W_{el} = - Q \cdot \Delta V$$

il segno meno essendo necessario per tener conto che nel suo funzionamento da pila la cella perde energia.

La costante di Faraday F è la quantità di carica portata da una mole di elettroni ed è uguale a

$$F = N_a \times e = 6,02 \times 10^{23} \cdot 1,60 \times 10^{-19} C = 96500 C$$

Il lavoro massimo che una cella può fornire per moli di reagenti è

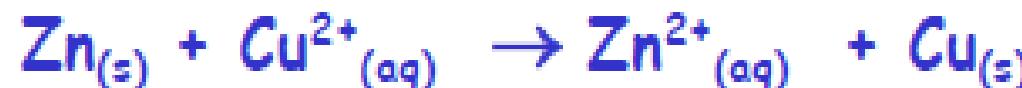
$$\rightarrow W_{max} = -nFE_{cella} \leftarrow$$

E_{cella} = fem della cella; n = numero totale di elettroni trasferiti nella reazione bilanciata.



La forza elettromotrice (fem): esempio

Ad esempio per la pila basata sulla reazione



in condizioni tali in cui la fem è di 1,10V dalla reazione di una mole di $\text{Zn}_{(s)}$ e di ioni $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ si può ottenere

$$W_{\max} = -nFE_{\text{cella}} = -2 \times 96500 \text{ C} \times 1,10 \text{ V} = -2,12 \times 10^5 \text{ J}$$

La fem di una cella rappresenta una misura quantitativa della tendenza dei reagenti a formare i prodotti cioè della reazione ad avvenire (**RELAZIONE CON ΔG ? SI!**).

In altre parole la fem rappresenta la forza motrice della reazione chimica che avviene nella cella.



Potenziali elettrochimici standard

Immaginiamo di voler studiare in laboratorio i voltaggi di varie celle avendo 2 obiettivi:

- 1) comprendere i fattori che influenzano il valore del potenziale
- 2) essere in grado di prevedere il potenziale di una cella voltaica

Il **potenziale standard** di un elettrodo E° è il potenziale di quell'elettrodo nelle condizioni standard (1 M per i soluti 1 atm per i gas). In genere è misurato a 25°C.

Il voltaggio di una cella dipende da una serie di fattori:

- la **semicella usata** (cioè, la reazione che avviene in ogni semicella e la reazione complessiva della cella)
- le **concentrazioni** dei reagenti e prodotti in soluzione
- la **pressione**, nel caso di reagenti/prodotti in fase gassosa
- la **temperatura**

Dunque, la **fem di una cella voltaica è caratteristica di ogni cella**, ne consegue che per poter confrontare le fem di diverse celle in maniera univoca e costruire delle **tabelle di dati elettrochimici**, è necessario riferirsi a delle **condizioni standard**:

- reagenti e prodotti sono nei loro stati standard: 298 K
- i soluti in soluzioni sono presenti alla concentrazione di 1M o 1 bar

Un potenziale misurato in condizioni standard è detto **potenziale standard ΔE°_{cell}**

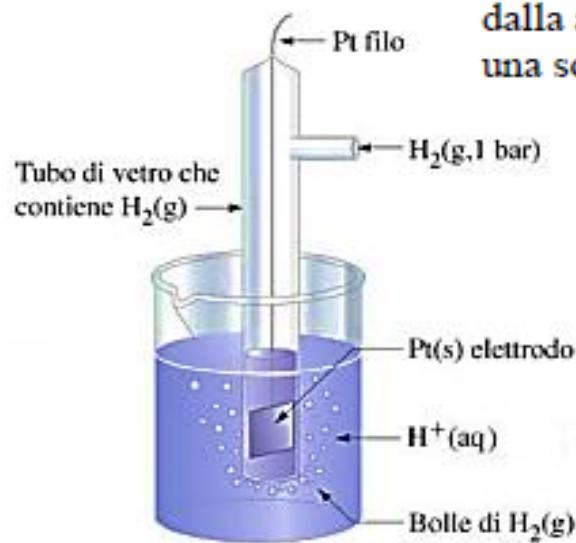


Elettrodo standard a idrogeno

ELETTOODO STANDARD A IDROGENO E° = 0.0 V

Poiché è impossibile misurare il potenziale di un singolo elettrodo ma solo la differenza di potenziale fra due elettrodi, è possibile attribuire dei valori assoluti ai potenziali di elettrodo solo assegnando il valore zero ad un elettrodo di riferimento e misurando la differenza di potenziale che si crea fra questo elettrodo e tutti gli altri elettrodi che si vogliono caratterizzare: **elettrodo di riferimento** per assegnare il voltaggio alle celle.

In questa semicella l' $\text{H}_2(\text{g})$ è fatto gorgogliare su di un **elettrodo di platino (Pt)**. Il contatto tra il gas e l'elettrodo è ottimizzato dalla ampia superficie è di quest'ultimo. L'elettrodo è immerso in una soluzione acquosa contenente $1 \text{ M H}^+(\text{aq})$.



La reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo, e gli elettroni coinvolti nella reazione raggiungono o lasciano l'ambiente di reazione attraverso l'elettrodo di Pt

La reazione chimica che avviene reversibilmente è:



Il valore del potenziale di riduzione di un elettrodo è definito in una scala il cui valore **zero** è convenzionalmente assegnato al potenziale di riduzione di un elettrodo di riferimento.

Per convenzione internazionale **all'elettrodo standard ad idrogeno** viene arbitrariamente assegnato un potenziale esatto di **zero** volt a qualsiasi temperatura

E' formato da una lamina di platino spugnoso immersa in una soluzione di ioni idrogeno ad attività unitaria e lambita da idrogeno gassoso, fatto gorgogliare nella soluzione alla pressione di 1 atm

Potenziali di riduzione standard

Poiché la fem della cella $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ riflette la differenza di potenziale fra le due semicelle:

$$\Delta E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

L' E°_{catodo} e E°_{anodo} sono potenziali di riduzione standard per le reazioni di semicella che avvengono, rispettivamente, al catodo e all'anodo.

- conoscendo i valori di E°_{catodo} e E°_{anodo} è possibile calcolare il potenziale standard $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ di una cella voltaica
- quando il valore di $\Delta E^\circ_{\text{cell}}$ è positivo la reazione è spontanea nella direzione scritta

Il **potenziale standard di cella** è la differenza tra il potenziale standard di semicella del catodo e il potenziale standard di semicella dell'anodo.



Tabelle dei potenziali di riduzione standard (a 25 °C)

Potenziali di riduzione standard in soluzione acquosa a 25 °C

| Semireazione di riduzione | E° (V) |
|---|---------------|
| $F_2(g) + 2 e^- \rightarrow F^-(aq)$ | 2.87 |
| $O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$ | 2.07 |
| $H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$ | 1.77 |
| $Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$ | 1.36 |
| $O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ | 1.23 |
| $Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$ | 1.07 |
| $NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O$ | 0.96 |
| $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$ | 0.8 |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ | 0.77 |
| $O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$ | 0.68 |
| $I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$ | 0.53 |
| $Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$ | 0.34 |
| $Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$ | 0.13 |
| $2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$ | 0 |
| $Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$ | -0.13 |
| $Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$ | -0.25 |
| $Co^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Co(s)$ | -0.28 |
| $Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$ | -0.4 |
| $Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$ | -0.44 |
| $Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$ | -0.76 |
| $Mn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mn(s)$ | -1.18 |
| $Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$ | -1.66 |
| $Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$ | -2.37 |
| $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ | -2.71 |
| $Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ca(s)$ | -2.87 |
| $Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$ | -3.05 |

potere ossidante crescente

Come leggere la tavola dei potenziali standard di riduzione:

| | |
|---|---|
| Agenti riducenti: cedono elettroni  | Agenti ossidanti: acquistano elettroni  |
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$ | -3.04 V |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$ | -2.92 V |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$ | -2.90 V |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$ | -2.87 V |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ | -2.71 V |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$ | -2.36 V |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$ | -1.66 V |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ | -0.76 V |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ | -0.41 V |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$ | -0.14 V |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$ | -0.13 V |
| $Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ | -0.02 V |
| $H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2H_2(g)$ | 0.00 V |
| $SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons SO_2(g) + 2H_2O$ | 0.21 V |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | 0.34 V |
| $1/2I_2(s) + e^- \rightleftharpoons I^-(aq)$ | 0.54 V |
| $1/2I_2(aq) + e^- \rightleftharpoons I^-(aq)$ | 0.62 V |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0.77 V |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ | 0.80 V |
| $1/2O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ | 1.23 V |
| $1/2Cl_2(g) + e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)$ | 1.36 V |
| $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1.51 V |
| $1/2 F_2(g) + e^- \rightleftharpoons F^-(aq)$ | 2.87 V |

Sempre più riducibili

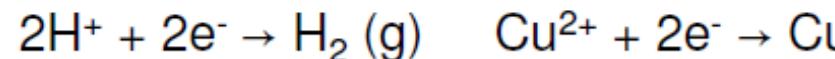
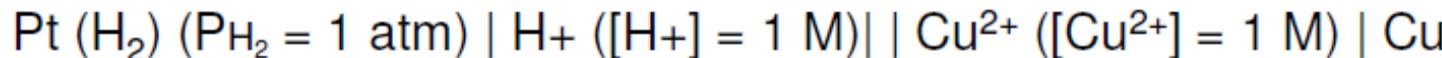
Sempre più ossidabili

- Maggiore (più positivo) è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ridursi: maggiore sarà quindi la sua forza ossidante.

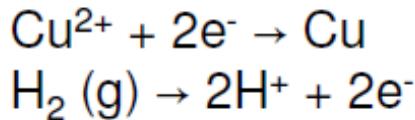
- Minore è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ossidarsi nella corrispondente specie ossidata: maggiore sarà quindi la sua forza riducente ($E_{oss}^0 = -E_{rid}^0$).

Misura di un potenziale standard: cella Cu – H₂ std

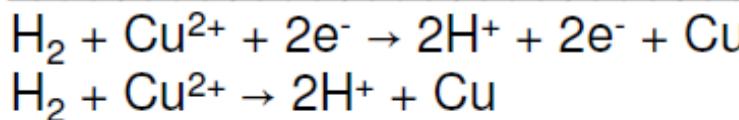
La pila può essere rappresentata schematicamente:



Il rame ha rispetto all'idrogeno maggiore tendenza a ridursi, quindi Cu dà reazione di riduzione e si comporta da catodo; il platino funge da anodo e l'idrogeno si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta.

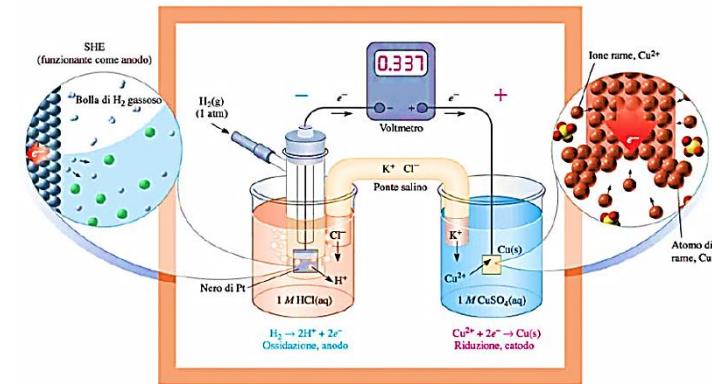


riduzione (catodo)
ossidazione (anodo)



La forza elettromotrice è data da: $E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$

La f.e.m corrisponde al potenziale standard di riduzione per la coppia Cu²⁺/Cu, ottenuto appunto collegando la semicella di rame ad una semicella standard a idrogeno.



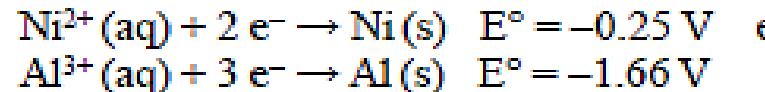
Calcolo fem: esempio

Una cella voltaica è così costituita:
semicella a: Al (s) | Al³⁺ (aq) conc. 1M
semicella b: Ni (s) | Ni²⁺ (aq) conc. 1M

Inoltre, scrivere la notazione di cella,
la reazione complessiva di cella e
calcolare il lavoro sviluppato.

Calcolare il potenziale della cella.

Per prima cosa occorre determinare quale sostanza venga ossidata (Al o Ni). Dalla tabella dei potenziali di riduzione standard in soluzione acquosa a 25 °C risulta che:



L'Al metallico è un riducente più forte del Ni (e quindi Ni²⁺ è un ossidante migliore dell'Al³⁺). Quindi:



In condizioni standard la fem della cella voltaica è:

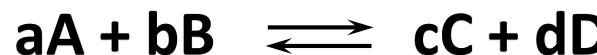
$$\Delta E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = (-0.25) + (1.66) = 1.41 \text{ V}$$
$$\text{-0.25 - (-1.66)} = 1.41 \text{ V}$$





Equazione di Nernst

Quando le celle elettrochimiche non contengono specie in condizioni standard (1 M, 25 °C) la relazione quantitativa tra le concentrazioni e le pressioni parziali delle specie interessate è nota come equazione di Nernst.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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

- Anche p. parziali.
- Per le specie pure vale 1

$$R = 8.31 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$1 F = 96500 \text{ C}$$

n = num. e⁻ trasferiti

$$(8.31 \times 298 \times 2.303)/96500 = 0.0592$$

fattore di conversione ln → log

Considerando le singole semireazioni:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ridotta}]}{[\text{specie ossidata}]}$$

o

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$



Equazione di Nernst: esempio

Esempio 1: se costruiamo un elettrodo di Cu in equilibrio con gli ioni rameici alla concentrazione $[Cu^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, e sapendo che $E^\circ = 0.34 \text{ V}$ a 25°C



specie ossidata

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

Il potenziale elettrodico (rispetto all'elettrodo ad idrogeno)

$$\begin{aligned} E_{Cu/Cu^{2+}} &= E_{Cu/Cu^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}] \\ &= 0.34 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln(0.1) = 0.31 \text{ V} \end{aligned}$$



Equazione di Nernst: esempio

Ora costruiamo un elettrodo di Zn in equilibrio con gli ioni zinco alla concentrazione $[Zn^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, e sapendo che $E^\circ = -0.76 \text{ V}$ a 25°C



Il potenziale elettrodico (rispetto all'elettrodo ad idrogeno)

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} &= E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \\ &= -0.76 + \frac{8.314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln(0.1) = -0.79 \text{ V} \end{aligned}$$

Nella pila: $\text{Zn (s)} | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu (s)}$ la fem vale:

$$\Delta E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0.31 - (-0.79) = 1.1 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$



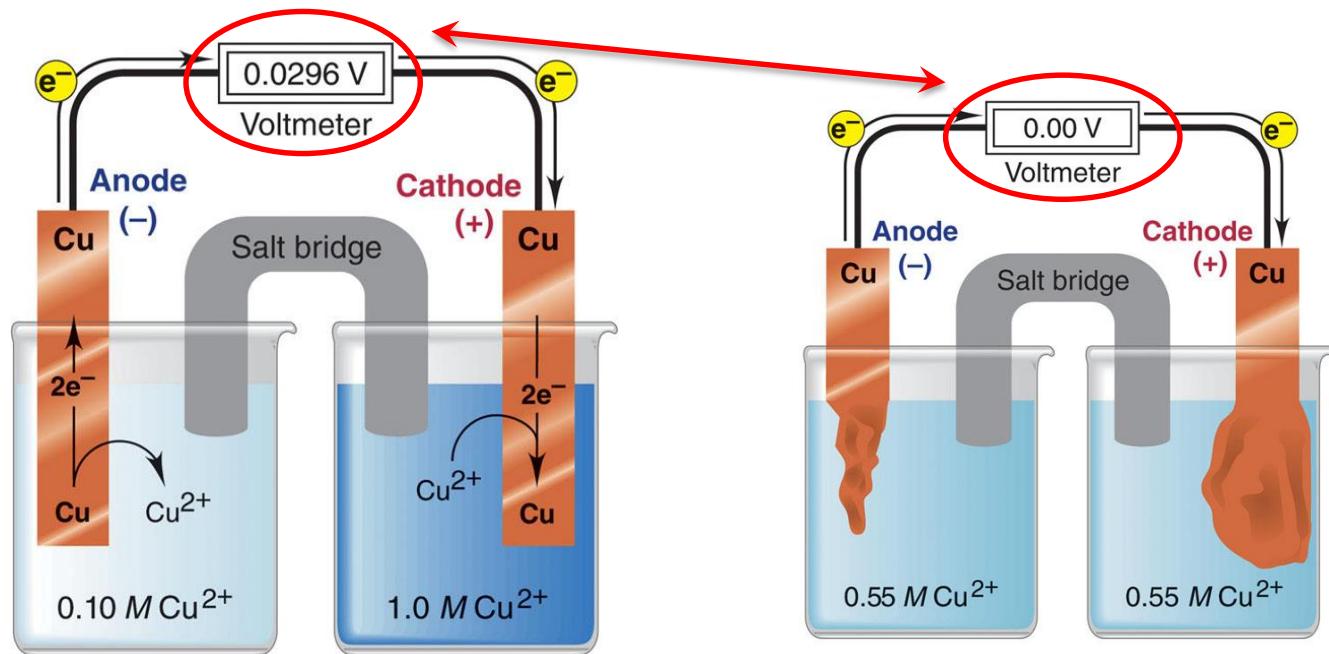


Le pile a concentrazione

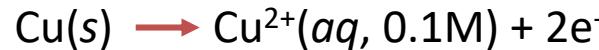
In questa cella voltaica, che è costituita da **2 elettrodi identici**, la f.e.m. scaturisce da una **differenza di concentrazione** dello stesso ione dissolto nelle semicelle.

Esempio: una cella a concentrazione basata sulla semireazione Cu/Cu^{2+}

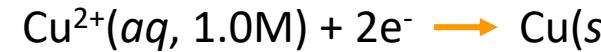
La corrente fluisce attraverso il circuito esterno dalla semicella a conc. più bassa verso quella più alta.



Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{conc}}}$$



Riepilogando...

Se un sistema è in grado di generare corrente, cioè un flusso di elettroni, allora esiste una differenza di potenziale elettrico ΔE tra i due punti del circuito.
 ΔE si misura in Volt [V].

In una cella galvanica il potenziale elettrico del catodo (+) è maggiore di quello dell'anodo (-).

Gli elettroni sono **ceduti** dalla reazione di ossidazione ed **accettati** dalla reazione di riduzione.

Questo genera corrente elettrica e si ha un **potenziale di cella (forza elettromotrice)** misurato in volt V

Esso è positivo (per convenzione) e misurabile sperimentalmente come **la differenza di potenziale tra gli elettrodi** di una cella elettrochimica

Se misurato in condizione standard (concentrazione, pressione, temperatura) si ottiene la **E°** , il potenziale standard della cella.

Se $2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow 2\text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ è spontanea, la d.d.p. (differenza di potenziale) diminuisce man mano che la pila funziona, fino a valere zero.

Se d.d.p. = 0 il sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ha raggiunto l'equilibrio e la pila è scarica.



L'elettrochimica in pratica

Le pile commerciali

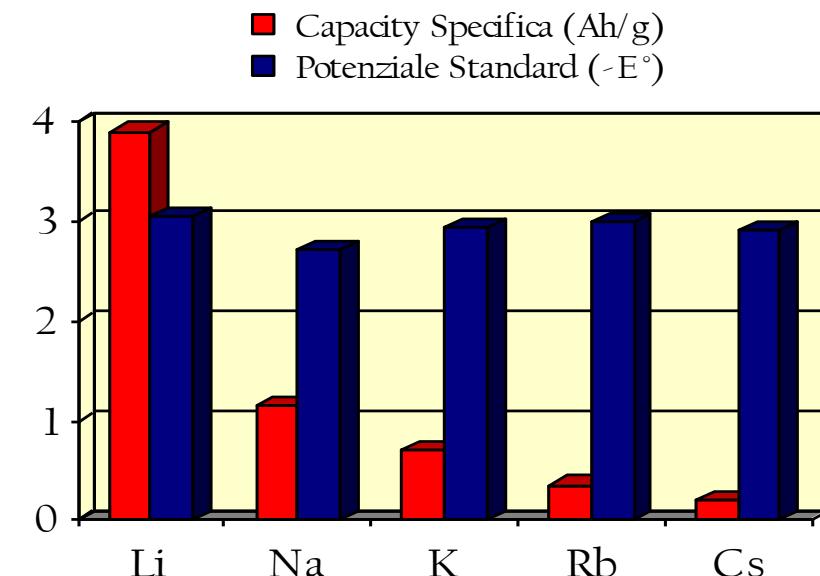


- Le pile galvaniche sono ‘serbatoi’ di energia chimica, disponibile ad essere trasformata in energia elettrica
- Lo sviluppo continuo di nuovi dispositivi elettronici ha reso universale e quotidiano l’uso di pile
- Distinguiamo due tipi di pile
 - pile o batterie **primarie**: le reazioni elettrochimiche sono irreversibili e non è possibile il processo di ricarica
 - pile o batterie **secondarie**: le reazioni elettrochimiche sono reversibili ed è possibile il processo di ricarica

L'elettrochimica in pratica: accumulatori al litio

I metalli alcalini hanno capacità specifiche elevate e, in pratica, un impatto ambientale pari a zero.

Il **LITIO** ha interessanti caratteristiche:
possibilità di utilizzo a T ambiente, minor peso (**PA = 6.94 g/mol**) = maggiore capacità specifica (**3.86 Ah/g**), ha il potenziale standard più negativo (**-3.04 V vs. NHE**) →
(batterie da 4.0 V vs. 1.5 V) e minor pericolosità, rispetto agli altri (ex. Na, K), a parità di temperatura.



Per quel che riguarda gli altri metalli alcalini, poiché la loro capacità specifica diminuisce drasticamente all'aumentare del peso atomico, non sono stati presi in considerazione ad eccezione del sodio (Na) che è oggetto di studio per accumulatori di grandi dimensioni.

...l'obiettivo della ricerca tecnologica è stato, dunque, creare un accumulatore in grado di sfruttare le potenzialità energetiche del litio.



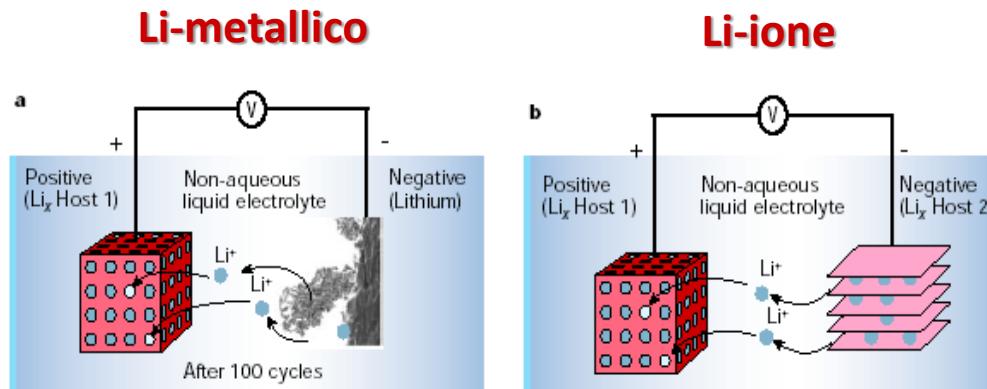
Breve Storia delle Batterie al Litio

- 1970. Sviluppo e messa a punto della prima cella al litio primaria a MnO_2 (Ikeda, Tamura). Rapido sviluppo e diffusione (orologi, calcolatori, dispositivi medici)
- 1972. Prima cella secondaria a litio metallico: elettrodi ad inserzione come catodi ($TiS_2/$ liq/Li met - Exxon). Problemi di ciclabilità e sicurezza dovuti all'anodo di Litio
- 1979. Proposta di utilizzare gli elettrodi ad inserzione (ex. $LiWO_4$) come anodo. Risolti i problemi di ciclabilità sostituendo l'anodo di Litio metallico
- 1980. Introduzione e dimostrazione dell'applicabilità del termine "rocking-chair battery" (M. Armand, B. Scrosati)
- 1980-84. Primi brevetti relativi alle batterie secondarie a ioni litio (D.W. Murphy, B. Scrosati)
- 1983. Primo brevetto sull'uso della grafite come anodo (S. Basu)
- 1983-87. Intensi studi, per lo più accademici sui materiali ad inserzione di ioni litio per anodi e catodi e sui differenti tipi di celle secondarie
- 1990. Primo annuncio di sviluppo industriale di un accumulatore a ioni litio. Sony → Batteria da 3.6 V (3x Ni-Cd e Ni-MH) e 150 Wh/Kg (2-3x Ni-Cd) (K. Ozawa)
- 1991. → Costante aumento della produzione di batterie Li-ione, soprattutto in Giappone. Intensi studi industriali ed accademici nel settore
- 1999. Prima batteria polimerica a ioni litio (Plastic Li-ion, Bellcore)



L'elettrochimica in pratica: accumulatori a ioni litio

Sistemi di accumulo di energia privi di litio metallico nei quali sia l'elettrodo positivo che quello negativo sono caratterizzati da materiali ad intercalazione che durante la scarica scambiano ioni Li^+ dall'elettrodo negativo a quello positivo attraverso l'elettrolita ed e^- attraverso il circuito esterno. Questo meccanismo procede in senso inverso passando dalla scarica alla carica = “rocking chair batteries” o “swing cells”.



Composizione accumulatore Li-ione:

ANODO: composto ad intercalazione

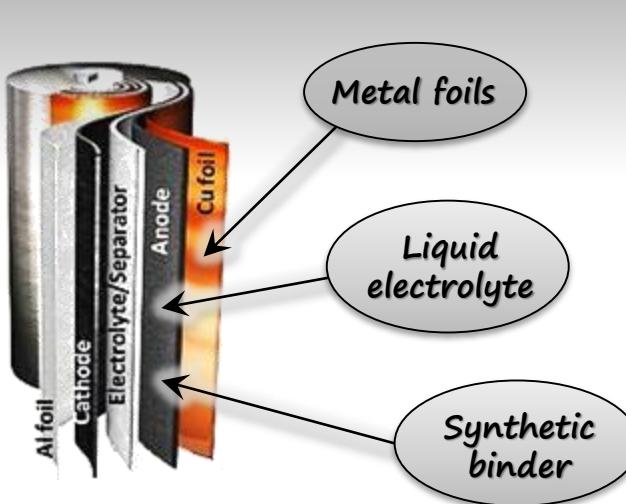
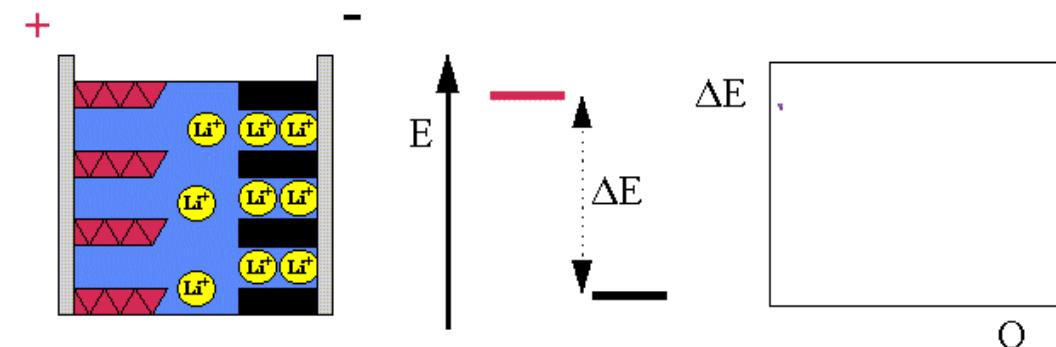
ELETROLITA: uno o più solventi organici in cui è sciolto un sale di litio

CATODO: composto ad intercalazione

Commerciale: GRAFITE/ LiPF_6 -
EC:DEC/ LiCoO_2

Vantaggi: sicurezza; ricarica veloce (infatti, avendo eliminato il problema di formazioni dendritiche dovute al litio metallico è possibile aumentare molto la corrente in fase di carica); non si danneggiano se scaricate a bassi voltaggi; no effetto memoria.

Celle Li-ione: principi operativi e caratteristiche



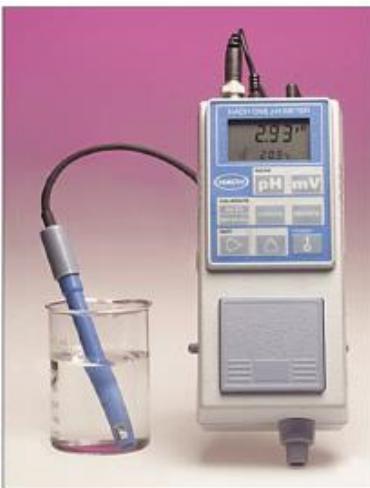
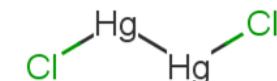
SVANTAGGI:

- ➔ Not fully mature: expensive and toxic materials (active materials, solvents, binders)
- ➔ Safety issues (liquid electrolyte)
- ➔ Design adaptability (metal foils)
- ➔ Expensive to manufacture
- ➔ End-of-life treatment

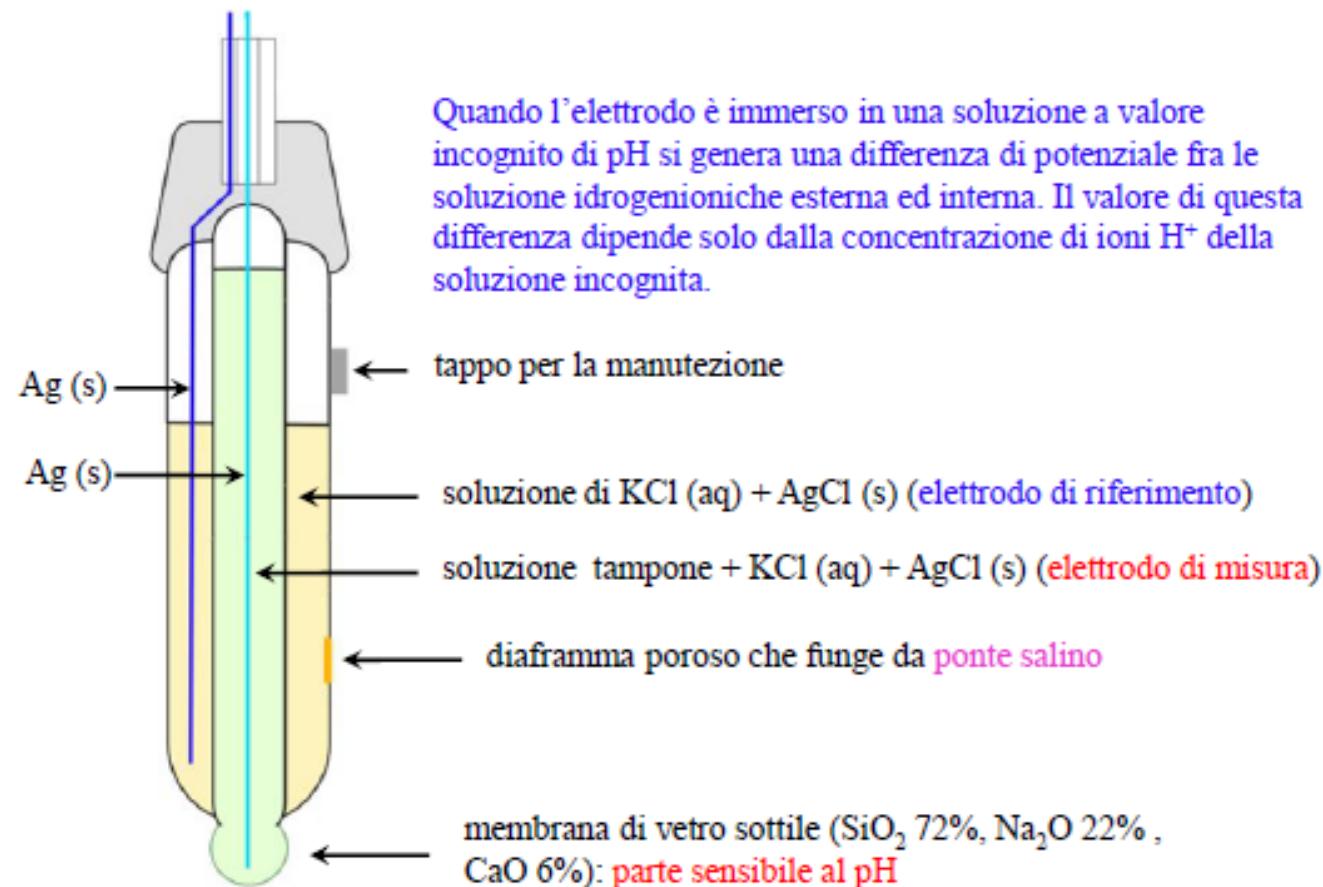
Applicazione importante: pHmetro

Tipico elettrodo di riferimento: calomelano
(cloruro mercuroso, Hg_2Cl_2 , dimero)

Una applicazione importante delle pile a concentrazione: il piaccametro



L'elettrodo a vetro è costituito da un tubo di vetro incamiciato da un tubo esterno in cui sono contenuti un filo d'argento.



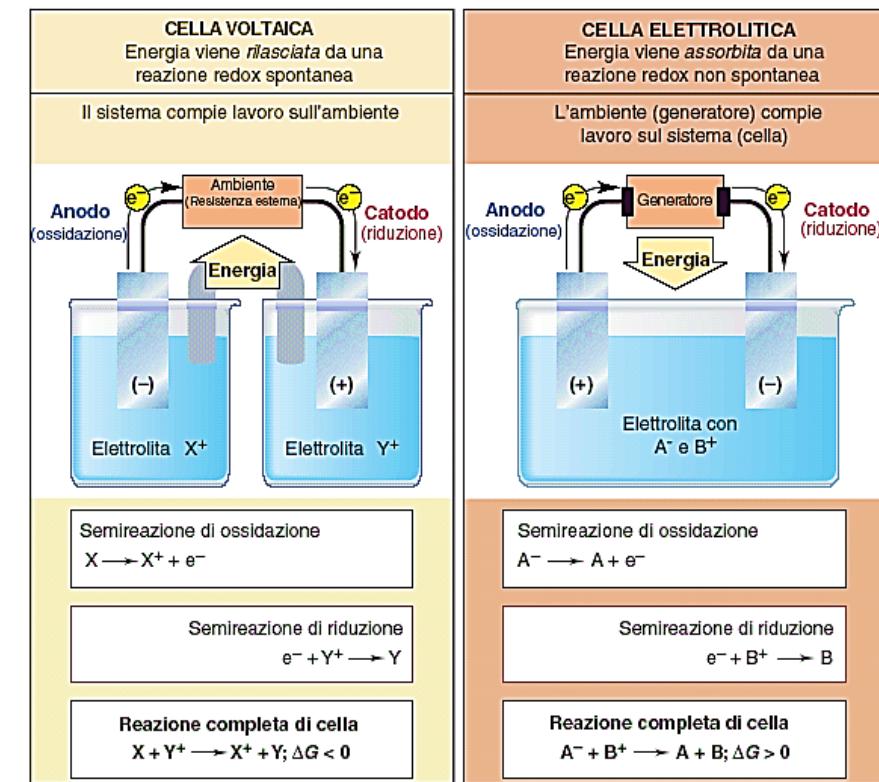
Elettrolisi

Finora abbiamo visto come le reazioni redox spontanee possano essere usate per trasformare energia chimica in energia elettrica.

Ora spiegheremo **come si può far avvenire una reazione redox non spontanea, trasformando energia elettrica in energia chimica**: il processo di **ELETROLISI**, realizzato nelle cosiddette **celle elettrolitiche**.

Una **cella elettrolitica** è costituita da un **recipiente contenente una soluzione di elettrolita nella quale sono immersi due elettrodi metallici**. Se si collegano i due elettrodi ad un generatore di corrente continua (**alimentatore**), applicando un'opportuna **d.d.p.** si ha passaggio di corrente attraverso la soluzione. **La corrente è dovuta ad un flusso di elettroni nel circuito esterno e di ioni positivi e negativi all'interno delle soluzioni elettrolitiche**.

L'elettrodo collegato con il polo positivo del generatore è chiamato **anodo** (**verso cui migrano gli ioni -**), mentre quello connesso col polo negativo è chiamato **catodo** (**verso cui migrano gli ioni +**). Come conseguenza del passaggio di corrente, ai due elettrodi avvengono **processi redox** (**riduzione al catodo, ossidazione all'anodo**).





Elettrolisi

L'elettrolisi è un processo molto utile per la preparazione di alcuni elementi fortemente riducenti e, di conseguenza, difficilmente ottenibili per via chimica:



Una cella eletROLITICA è generalmente più semplice di una cella voltaica, in quanto:

- Non è necessario far avvenire separatamente le due semireazioni;
- La polarità degli elettrodi è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica.

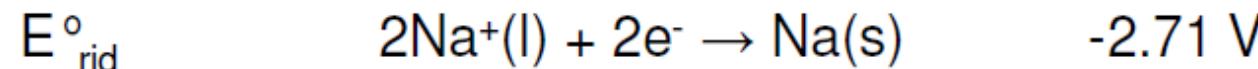
Si possono distinguere **2 casi di elettrolisi**:

- **elettrolisi di sali fusi**
- **elettrolisi di soluzioni acquose di sali**

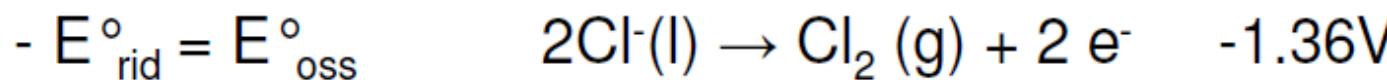


Elettrolisi dell'NaCl: premessa

- Consideriamo la seguente reazione riferita a NaCl fuso
- $2\text{NaCl(l)} \rightarrow 2\text{Na(l)} + \text{Cl}_2(\text{g})$
- Il sodio è ridotto:



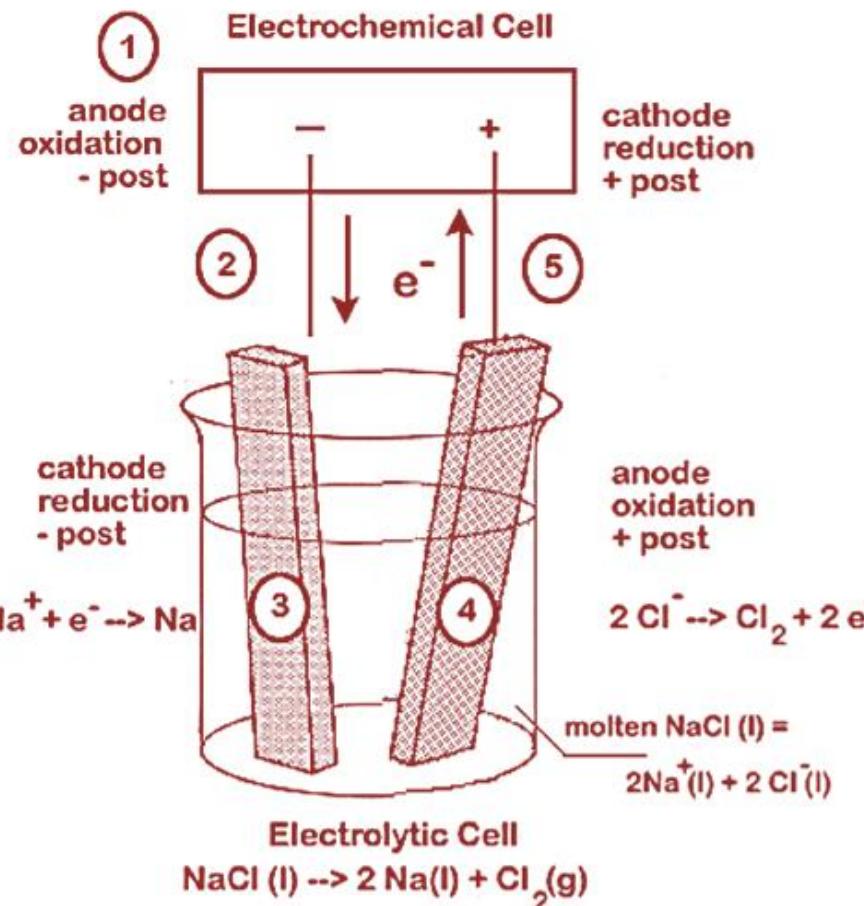
- Il cloro è ossidato



- **$E^\circ_{\text{rid}} + E^\circ_{\text{oss}} = -4.07 \text{ V}$**
- **La reazione non è spontanea, ma se introduciamo sufficiente energia, in una cella opportuna, realizziamo il fenomeno dell'elettrolisi**



Elettrolisi: schema e applicazione all'NaCl



- **1** Un flusso di elettroni è prodotto in una cella galvanica
- **2** Gli elettroni lasciano la cella attraverso il circuito esterno
- **3** Gli elettroni creano un elettrodo negativo nella cella elettrolitica: gli ioni Na^+ sono attratti e ridotti
- **4 e 5** Il circuito si chiude con la cessione di elettroni da parte degli ioni cloro attratti al polo positivo e il ritorno degli elettroni nella cella galvanica

Attenzione!

Celle galvaniche
Celle elettrolitiche

| | |
|-----------------------|----------------------|
| anodo ossidazione (-) | catodo riduzione (+) |
| anodo ossidazione (+) | catodo riduzione (-) |

Elettrolisi

Le definizioni di **ANODO** (elettrodo al quale avviene l'ossidazione) e **CATODO** (elettrodo al quale avviene la riduzione) rimangono le stesse, ma **in una cella elettrolitica le polarità sono invertite rispetto ad una cella voltaica.**

La reazione globale che avviene nella cella elettrolitica è:



$$E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36\text{V}$$



$$E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = 2.71\text{V}$$



In realtà i valori numerici suddetti si riferiscono a condizioni standard con $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ in soluzione acquosa e non a Na^+ e Cl^- liquidi, per cui essi sono solo una grossolana approssimazione.

Essi sarebbero i valori esatti in soluzione acquosa 1M di NaCl , ma in questo caso la reazione catodica è diversa come vedremo ora.

Numerosi metalli (Mg , Al , ...) i cui cationi sono difficili da ridurre chimicamente (E^0 grande e negativa) sono preparati per via elettrolitica dai loro sali fusi.

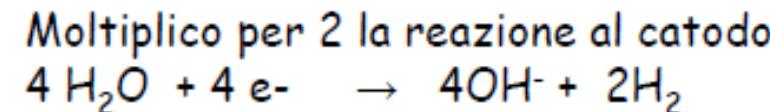
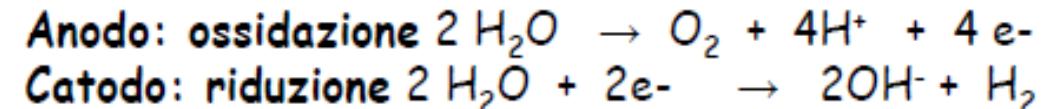
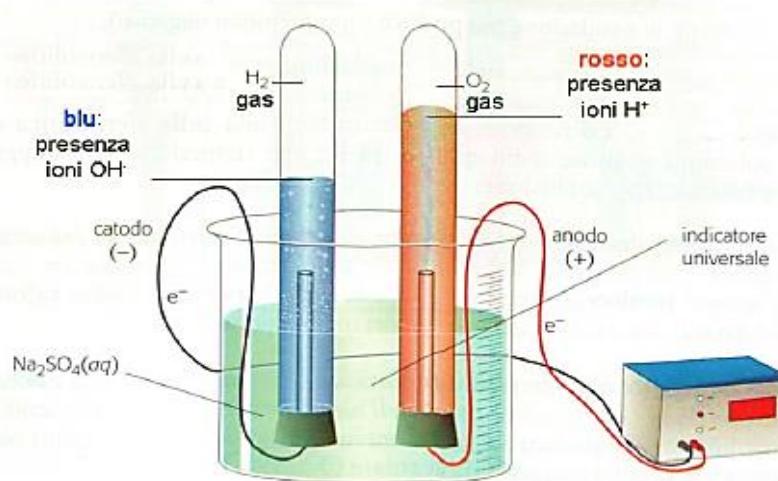


Elettrolisi dell'acqua

L'acqua viene decomposta nei suoi elementi costituenti, H_2 e O_2 gassosi (la presenza di un **elettrolita disciolto**, ex. Na_2SO_4 , serve ad aumentare la conducibilità, poiché nell'acqua pura la concentrazione di ioni è molto bassa ($K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$)).

Al **polo negativo (CATODO)** si avrà la **riduzione dell'acqua** con formazione dell' H_2 gassoso, mentre al **polo positivo (ANODO)** l'**ossidazione** con formazione dell' O_2 gassoso.

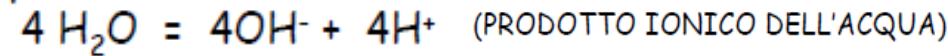
Il volume dell'idrogeno sviluppato risulta il doppio di quello dell'ossigeno.



Reazione totale del processo:



poiché



Elettrolisi: regole pratiche

La **riduzione** o l'**ossidazione** delle sostanze sottoposte a elettrolisi avverrà in accordo con le seguenti **regole**:

- Gli **ioni H^+ , sotto forma di idronio (H_3O^+)**, sia provenienti dalla dissociazione dell'acqua che da quella di un acido, si riducono più facilmente degli ioni dei metalli che precedono l'idrogeno nella scala dei potenziali di riduzione; raggiungendo il catodo captano elettroni (riduzione), passano allo stato atomico e quindi a idrogeno molecolare.
- Gli **ioni dei metalli che seguono l'idrogeno** nella scala dei potenziali di riduzione si riducono più facilmente di esso, raggiungendo il catodo captano elettroni (riduzione), diventano atomi neutri e si depositano sul catodo in forma di metallo.
- Gli **ioni cloruro, Cl^-** , se la soluzione è concentrata, si ossidano più facilmente degli ioni ossidrilici, raggiungono l'anodo, cedono elettroni (ossidazione) e si ha quindi sviluppo di cloro gassoso.
- Gli **anioni degli ossiacidi** e gli **ioni fluoruro** si ossidano meno facilmente degli ioni ossidrilici che, reagendo a due a due, danno acqua e sviluppano ossigeno gassoso.

Bisogna tener conto del fatto che **il potenziale di riduzione varia in funzione della concentrazione** delle specie interessate, quindi **nel caso più generale è necessario fare ricorso all'equazione di Nernst per valutare quale specie effettivamente si ossidi e quale si riduca, piuttosto che fare affidamento solamente ai potenziali redox tabulati** (i quali sono riferiti ad una conc. 1M). Inoltre, non si deve trascurare l'eventuale sovratensione, ovvero il surplus di potenziale (dovuto a cause dissipative) da applicare agli elettrodi rispetto al semplice potenziale di riduzione delle specie che partecipano all'elettrolisi. In particolare, a causa dell'elevata polarizzazione, risulta considerevole la sovratensione dovuta allo sviluppo di molecole gassose sulla superficie di un elettrodo (quali ad esempio idrogeno o ossigeno).





Elettrolisi: precedenza di scarica

Supponiamo di dover fare l'**elettrolisi** di una **soluzione in cui più specie chimiche competono per lo stesso elettrodo nella reazione di ossidazione o di riduzione**. Il problema è: **quale specie chimica presente in soluzione ha la precedenza di scarica?**

Ad esempio: se facciamo l'elettrolisi di una soluzione acquosa di NaCl, competeranno per la reazione di ossidazione all'anodo sia gli ioni OH⁻ provenienti dall'acqua sia gli ioni Cl⁻ provenienti dal cloruro di sodio; al catodo competeranno per la reazione di riduzione gli ioni H⁺ provenienti dall'acqua e gli ioni Na⁺ provenienti dal sale.

Il problema è capire quali ioni, che competono per lo stesso elettrodo, hanno la precedenza di scarica.

Sperimentalmente è possibile dimostrare che, **a parità di concentrazione**, al **catodo si riducono le specie che hanno un maggior potenziale di riduzione standard**, mentre all'**anodo si ossidano quelle specie chimiche che hanno un minor potenziale di riduzione standard**.

La precedenza di scarica, come era logico aspettarsi, dipende dalla maggiore o dalla minore tendenza ad acquistare o perdere elettroni che viene misurata dal valore del potenziale standard di riduzione.

Riassumendo:

- **al catodo si riduce prima la specie che presenta il potenziale standard di riduzione più elevato;**
- **all'anodo si ossida prima la specie chimica che presenta il potenziale standard di riduzione più basso;**
- **nel caso di concentrazioni diverse da 1M occorre usare l'equazione di Nernst per calcolare il potenziale.**





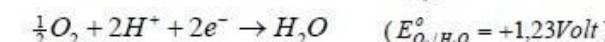
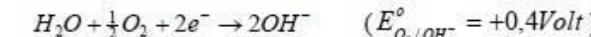
Elettrolisi: precedenza di scarica, esercizio

Prevedere quale specie si ossida e quale si riduce in una soluzione acquosa 1.0 M di KI.

Precedenza di scarica all'anodo

All'anodo sono tre le specie (OH^- , I^- , H_2O) che competono nella **reazione di ossidazione**.

Le reazioni di riduzione comprensive dei relativi potenziali standard sono i seguenti:



Se tutte e tre le specie avessero concentrazione 1M, in base a quanto detto in precedenza, la specie che si ossiderebbe sarebbe quella con potenziale di riduzione più basso e quindi lo ione OH^- .

In realtà, in una soluzione neutra e quindi a $\text{pH} = 7$, la concentrazione degli ioni OH^- e degli ioni H^+ non è 1M ma bensì 10^{-7}M (la pressione parziale di O_2 è invece 0,2 atm). Per determinare quale specie ha la precedenza di scarica bisogna determinare quindi il potenziale di riduzione tramite l'[equazione di Nernst](#).

Si ha:

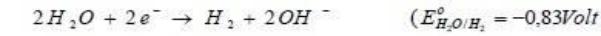
$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}} = 0,4 - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{(10^{-7})^2}{1 \cdot (0,2)^{\frac{1}{2}}} = +0,81\text{ Volt}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}} = 1,23 - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{1}{(10^{-7})^2 \cdot (0,2)^{\frac{1}{2}}} = +0,81\text{ Volt}$$

Come è possibile notare il potenziale di riduzione più basso è proprio quello dello ione ioduro (0,54 V) che si scarica all'anodo liberando I_2 .

Precedenza di scarica al catodo

Anche al catodo sono tre le specie (H^+ , K^+ , H_2O) che competono nella **reazione di riduzione**:



Se tutte e tre le specie avessero concentrazione 1M, in base a quanto detto in precedenza, la specie che si ridurrebbe sarebbe quella con potenziale di riduzione più alto e quindi lo ione H^+ .

In realtà, in una soluzione neutra e quindi a $\text{pH} = 7$, la concentrazione degli ioni OH^- e degli ioni H^+ non è 1M ma bensì 10^{-7}M (la pressione parziale di O_2 è invece 0,2 atm). Per determinare quale specie ha la precedenza di scarica bisogna quindi calcolare il potenziale di riduzione tramite l'[equazione di Nernst](#). Si ha:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} = 0 - 0,41 = -0,41\text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\ominus - \frac{0,059}{2} \cdot \log_{10} \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = -0,83 + 0,41 = -0,42\text{ Volt}$$

Come è possibile notare il potenziale di riduzione più alto rimane quello dello ione H^+ (0 V) che si scarica al catodo liberando H_2 .





Leggi di Faraday: aspetti quantitativi dell'elettrolisi

Durante il processo di **elettrolisi** si utilizza **energia elettrica per fare avvenire una reazione chimica non spontanea in quelle condizioni** (spontanea nel verso opposto).

Il **rendimento dell'elettrolisi è sempre < 1**, a causa di processi parassiti di scarica all'elettrodo di altri ioni.

Le **LEGGI DI FARADAY** tengono conto degli aspetti quantitativi dei processi di elettrolisi:

- I. La **massa di un elemento depositato agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione;**
- II. Le **masse di elementi diversi depositate dalla stessa quantità di elettricità dipendono dal numero di elettroni scambiati** (ad es., 1 mole di Al^{3+} ha bisogno di 3 moli di elettroni per ridursi, mentre 1 mole di Na^+ ha bisogno di 1 mole di elettroni).



Leggi di Faraday: aspetti quantitativi dell'elettrolisi

$$\text{Massa(g)} = \text{carica(C)} \times (\text{MM/n} \times F)$$
$$= i \times t \times (\text{MM/n} \times 96500\text{C})$$

Dove:

n = numero di elettroni scambiati

i = intensità di corrente (A)

t = tempo in secondi

F = Faraday, è la carica elettrica trasportata da 1 mole di elettroni = 96500 C

MM/n = Peso Equivalente = Massa Molecolare/numero di elettroni scambiati

