

Elettrochimica

Riguarda le reazioni con trasferimento di elettroni (ossido-riduzioni).

Le celle elettrochimiche si dividono in:

- Celle voltaiche (galvaniche) e
- Celle elettrolitiche

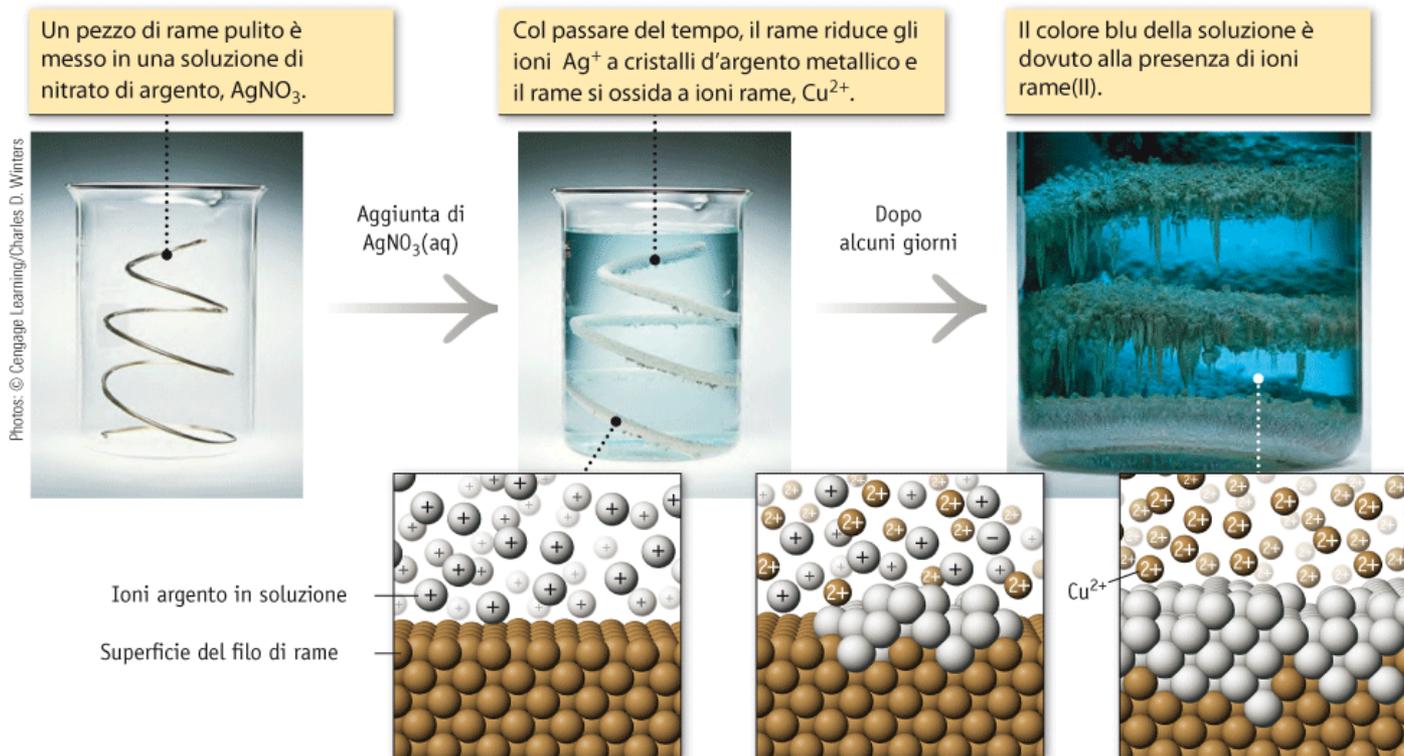


FIGURA 19.1 Ossidazione del rame da parte degli ioni argento. Si noti che le molecole di acqua non sono mostrate per semplificare il disegno.

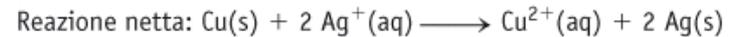
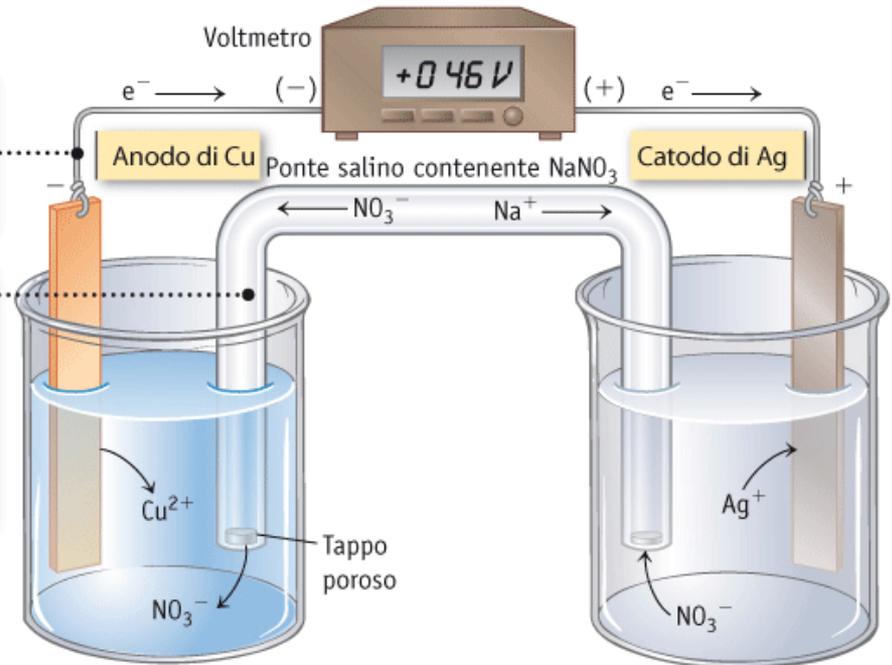


Celle voltaiche

Esempio
 $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ e
 $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^{+}(\text{aq})$

Gli elettroni passano attraverso il circuito esterno dall'anodo (l'elettrodo di rame) al catodo (l'elettrodo di argento).

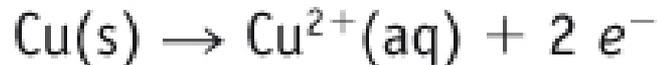
Dal ponte salino, che contiene NaNO_3 , ioni negativi NO_3^- (aq) migrano verso la semicella del rame e ioni positivi Na^+ (aq) migrano verso la semicella dell'argento.



Riduzione, catodo:

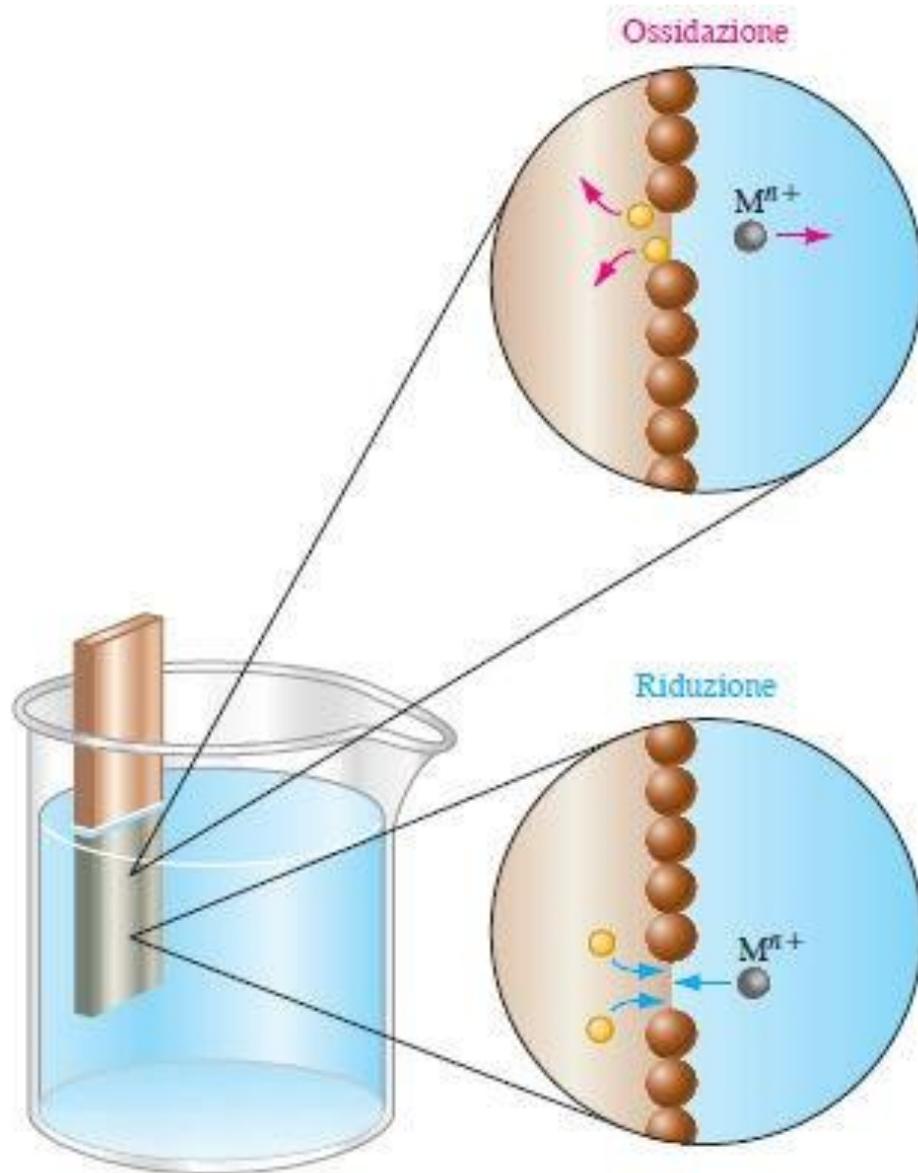


Ossidazione, anodo:



Equazione ionica netta:





◀ FIGURA 20-2

Una semipila elettrochimica

La semipila consiste di un elettrodo metallico, M , parzialmente immerso in una soluzione dei suoi ioni, M^{n+} . (Gli anioni richiesti per mantenere l'elettroneutralità della soluzione non sono mostrati). La situazione qui rappresentata è limitata ai metalli che non reagiscono con l'acqua.

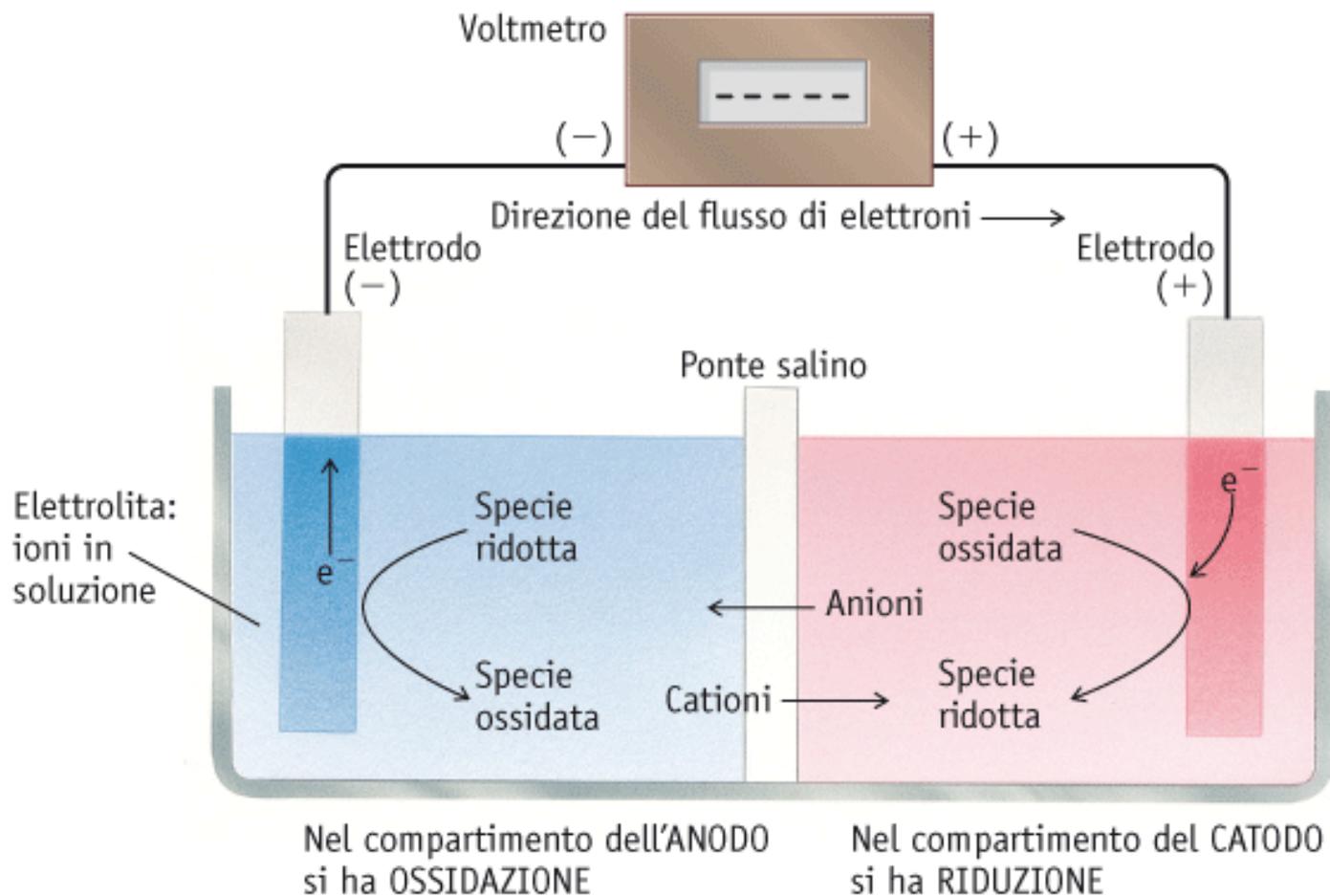


FIGURA 19.6 Un riepilogo dei termini usati nelle celle voltaiche. Gli elettroni si muovono attraverso il circuito esterno dall'anodo, il sito di ossidazione, al catodo, il sito di riduzione. Il bilanciamento della carica in ogni semicella avviene attraverso la migrazione di ioni attraverso il ponte salino. Gli ioni negativi si muovono dalla semicella dove avviene la riduzione a quella di ossidazione e gli ioni positivi si muovono in direzione opposta.



Forza elettromotrice di una cella (differenza di potenziale, voltaggio, tensione)

In una cella galvanica, la forza che spinge gli elettroni dall'anodo al catodo è la risultante della tendenza a ossidarsi di una specie all'anodo e della tendenza a ridursi di un'altra specie al catodo.

La forza elettromotrice (E) di una cella può essere espressa come:

$$E_{cella} = E_{anodo} + E_{catodo}$$

$$E_{anodo} = \text{potenziale di ossidazione}$$

→ tendenza di una specie a ossidarsi

$$E_{catodo} = \text{potenziale di riduzione}$$

→ tendenza di una specie a ridursi

Unità di misura del potenziale: V (volt) = w/q

w = lavoro elettrico (Joule, J)

q = unità di carica elettrica (Coulomb, C; $1 C = 1 A \times 1 s$)

Carica di un elettrone: $1.6022 \times 10^{-19} C$

Voltaggio = lavoro compiuto dalla cella per ogni coulomb che passa nel circuito

Non è possibile misurare singoli potenziali di ossidazione o di riduzione, in quanto non avviene un fenomeno in assenza dell'altro. Pertanto, è stata scelta una coppia redox a cui è stato assegnato arbitrariamente un valore di potenziale di riferimento: l'**elettrodo standard a idrogeno (SHE)**.

Elettrodo standard a idrogeno: $\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) \leftrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}, 1.0 \text{ M}) + 2\text{e}^-$

$$E^\circ = 0.000 \text{ V}$$

Condizioni standard

$T=25^\circ\text{C}$, concentrazioni o P unitarie, elementi nella loro forma più stabile (es. grafite per il carbonio).



© Cengage Learning/Charles D. Winters

FIGURA 19.7 L'elettrodo a idrogeno. Idrogeno gassoso è fatto gorgogliare su un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente ioni H^+ . Spesso, si usa una rete costituita da fili di platino o la superficie del metallo viene resa ruvida per abrasione o per trattamento chimico in modo da aumentare l'area superficiale.

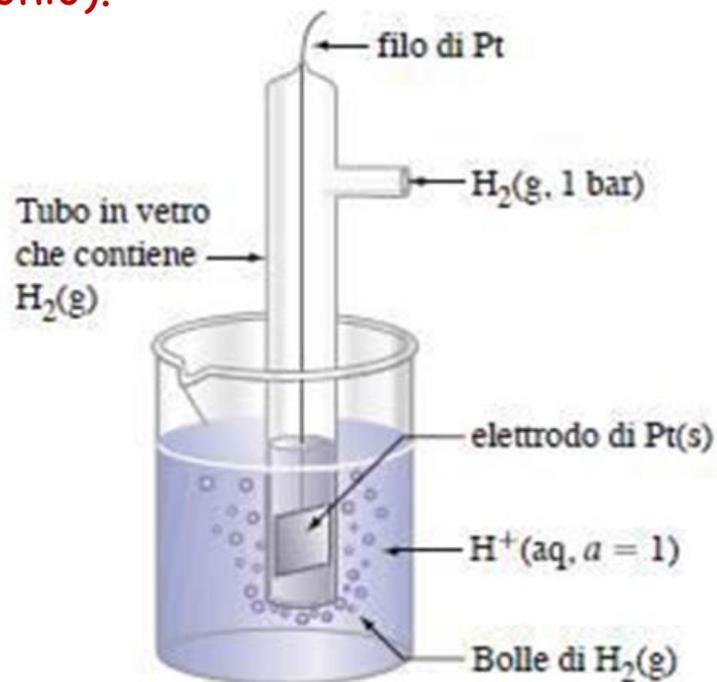
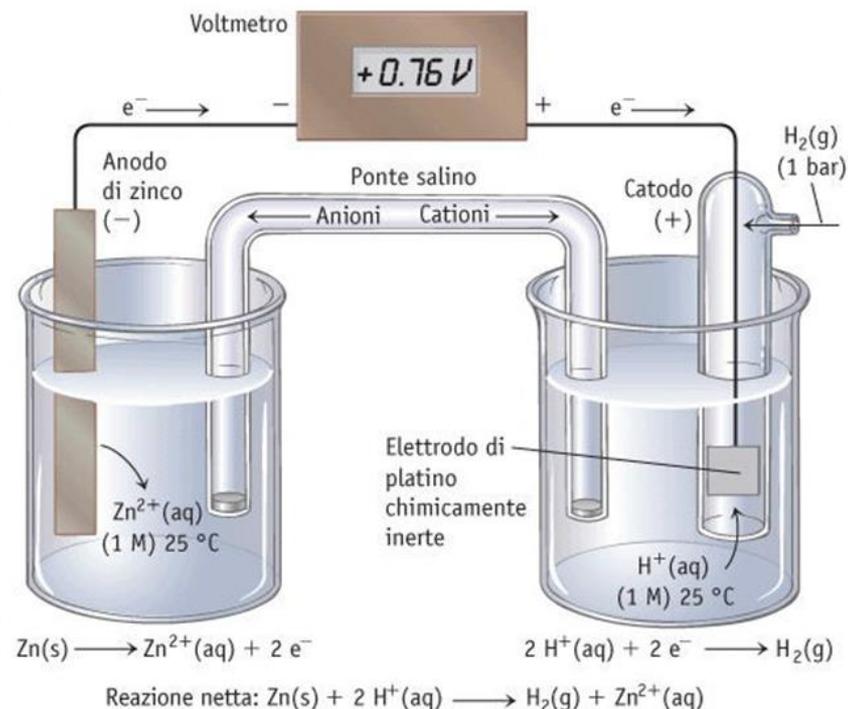


FIGURA 19.13 Una cella voltaica che utilizza le semicelle $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1.0 \text{ M})$ e $\text{H}_2 | \text{H}^+(\text{aq}, 1.0 \text{ M})$.

- Quando zinco e acido sono combinati in una cella elettrochimica, la cella genera un potenziale di 0.76 V in condizioni standard.
- L'elettrodo nella semicella $\text{H}_2 | \text{H}^+(\text{aq}, 1.0 \text{ M})$ è il catodo e l'elettrodo di Zn è l'anodo.
- Gli elettroni si muovono attraverso il circuito esterno dalla semicella dello zinco a quella dell'idrogeno.
- Il segno positivo del voltaggio misurato indica che l'elettrodo a idrogeno è il catodo o elettrodo positivo.



(a)



(b)

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ è l'agente ossidante e H_2 è l'agente riducente.
 L'elettrodo a idrogeno sarà l'anodo o polo negativo.

$\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 Zn è l'agente riducente, e $\text{H}^+(\text{aq})$ l'agente ossidante.
 L'elettrodo a idrogeno sarà il catodo o polo positivo.



$$+0.76 \text{ V} = E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{anodo(ox)}} + E^\circ_{\text{catodo(rid)}} = E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + 0.000$$



$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{rid, catodo}} - E^\circ_{\text{rid, anodo}}$$

$$E^\circ_{\text{cella}} = 0.000 - (-0.76) = +0.76 \text{ V}$$



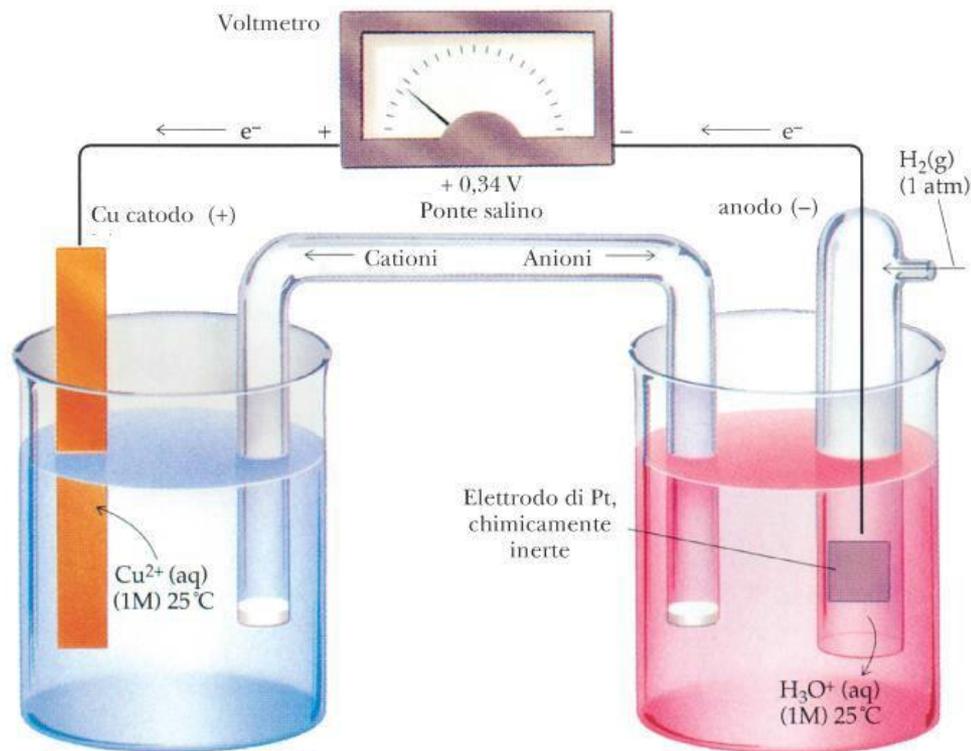
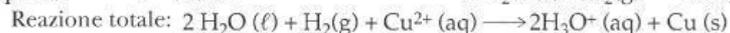
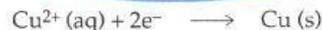


Figura 21.8 Una cella elettrochimica con semicelle $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ e $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$. Nella cella riprodotta in figura, a 25°C si genera un voltaggio di $+0,34\text{ V}$. Gli elettroni vanno dall'elettrodo $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ (l'anodo) all'elettrodo di rame (catodo) per produrre rame e ioni idrogeno. Perciò $\text{H}_2(\text{g})$ è l'agente riducente e $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ è l'agente ossidante.



$$+0.34\text{ V} = E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{anodo(ox)}} + E^\circ_{\text{catodo(rid)}} = 0.000 + E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

Potenziale riduzione Cu^{2+}/Cu : $+0.34\text{ V}$

Potenziale ossidazione Cu/Cu^{2+} : -0.34 V

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{rid, catodo}} - E^\circ_{\text{rid, anodo}}$$

$$E^\circ_{\text{cella}} = 0.34 - 0.000 = +0.34\text{ V}$$



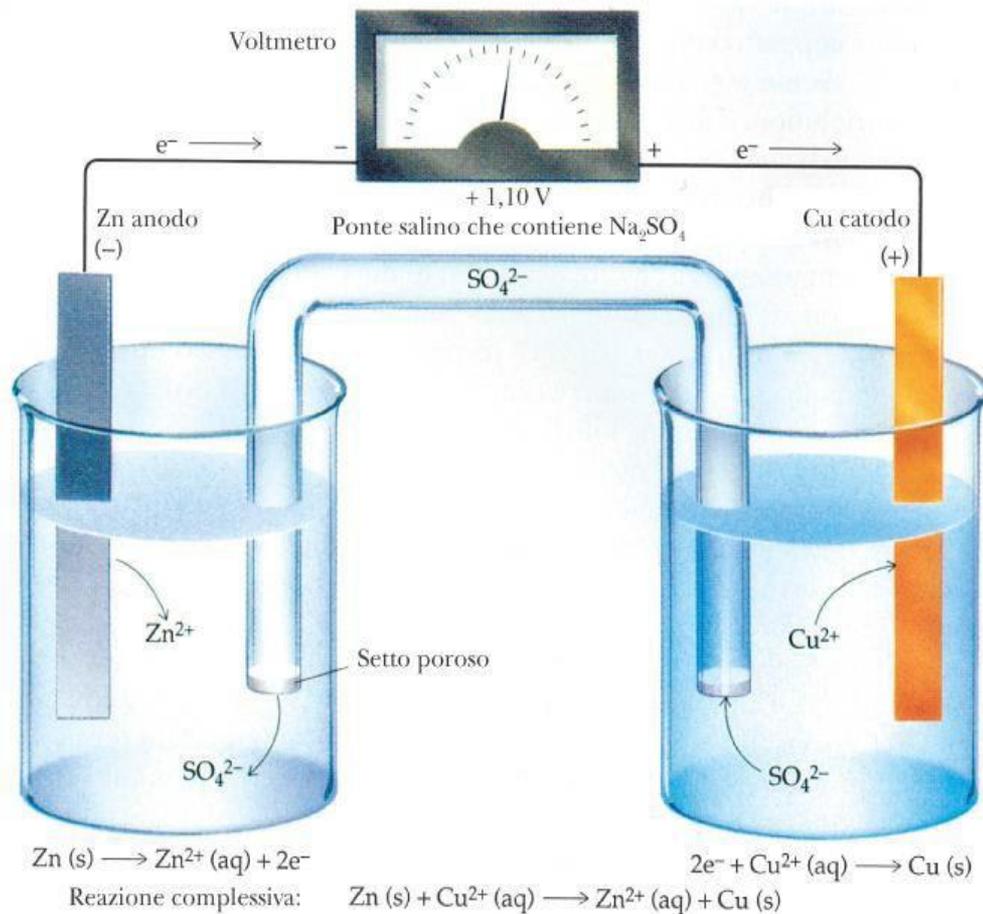


Figura 21.3 Una cella voltaica che usa semicelle di $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ e $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$. Nelle condizioni mostrate, la cella genera un voltaggio di 1,10 V. Il flusso di elettroni attraverso il filo metallico esterno va dall'elettrodo di Zn (anodo) all'elettrodo di Cu (catodo). Un ponte salino provvede alla connessione tra le semicelle tramite un flusso di ioni, dando modo agli ioni SO_4^{2-} di fluire dal compartimento del rame a quello dello zinco.

$$+1.10 \text{ V} = E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{rid,catodo}} - E^{\circ}_{\text{rid,anodo}} = 0.34 - (-0.76)$$



Tabella 19.1 Potenziali di riduzione standard in soluzione acquosa a 25 °C*

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

Capacità ossidante crescente ↑

↓ Capacità riducente crescente

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

Celle voltaiche in condizioni non standard: l'equazione di Nernst

$$w = qE = nFE \quad w = -\Delta G \quad \Delta G = -nFE$$

n = numero di moli di elettroni scambiati

F = Faraday = carica elettrica di una mole di elettroni = 96500 C

E = potenziale della cella

$E > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ *reazione diretta spontanea*

$E < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ *reazione inversa spontanea*

$E = 0 \rightarrow \Delta G = 0$ *reazione all'equilibrio* $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$-nFE^\circ = -RT \ln K \quad E^\circ = \frac{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96500 \cdot n} \ln K = \frac{0,0257}{n} \ln K$$

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

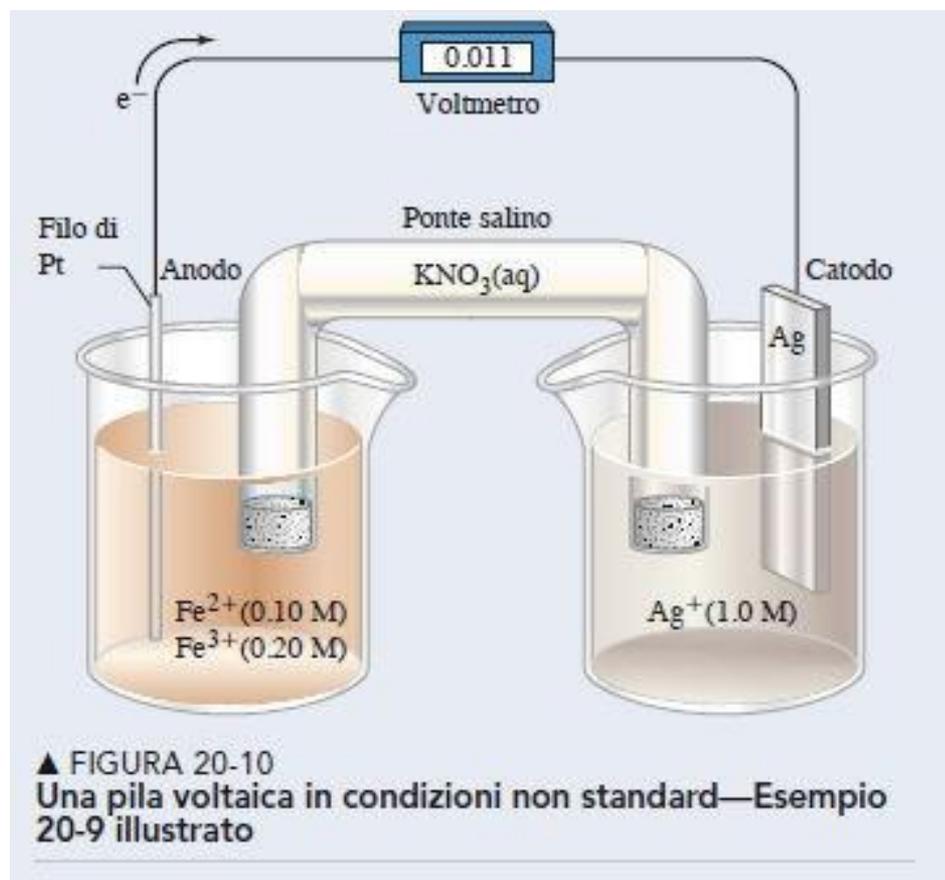
$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

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

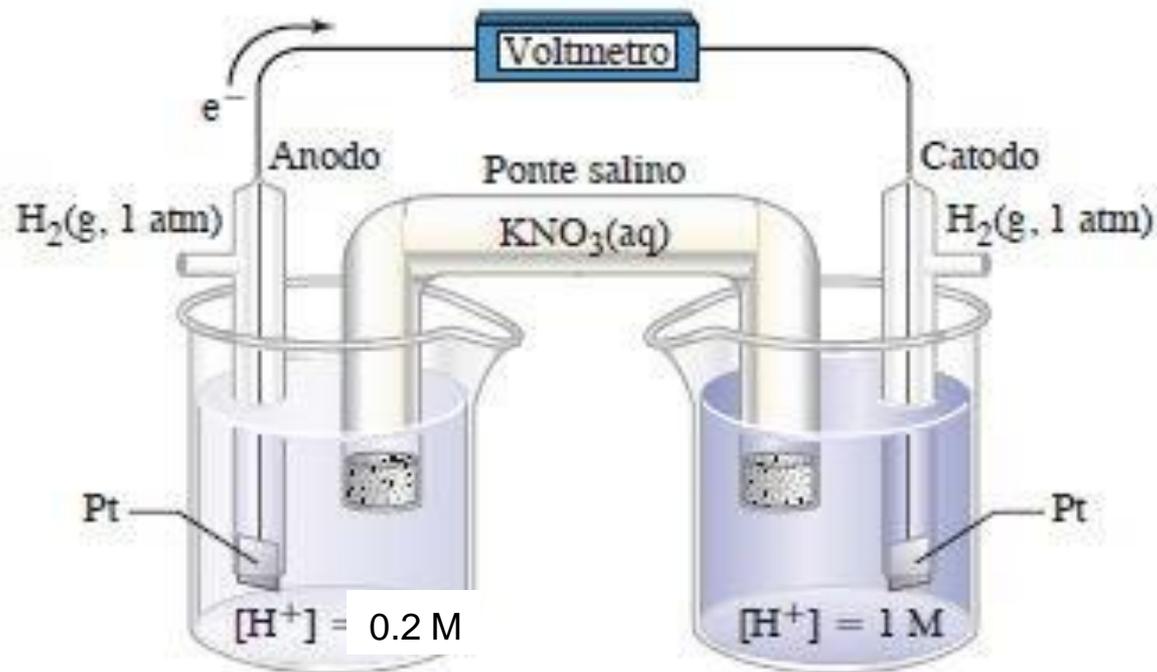
$$R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$T = 298K \quad \ln Q = 2,303 \log Q$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log Q$$



Celle a concentrazione

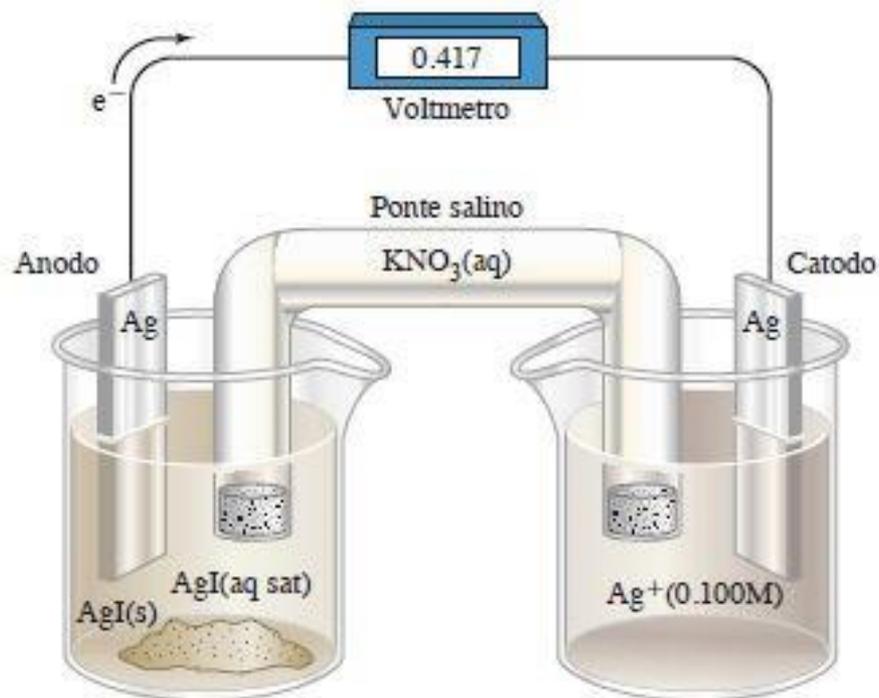


$$E_{sx} = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.2} = -0.0206$$

$$E_{dx} = E^0 = 0.000$$

$$E_{cell} = E_{catodo} - E_{anodo} = 0.000 - (-0.0206) = +0.0206$$

Misure di K_{ps}



▲ FIGURA 20-12

Una cella a concentrazione per la determinazione di K_{ps} di AgI

L'elettrodo di argento nel compartimento anodico è in contatto con una soluzione satura di AgI. Nel compartimento catodico $[\text{Ag}^+] = 0.100 \text{ M}$.

$$E_{pila} = E_{pila}^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{AgI sat}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{Sol } 0.100\text{M}}} = -0.0591 \log \frac{x}{0.100}$$

$$0.417 = -0.0591(\log x - \log 0.100) \quad x = 9.1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = (9.1 \times 10^{-9})^2 = 8.3 \times 10^{-17}$$

Celle voltaiche in commercio

Pila LeClanché (a secco)

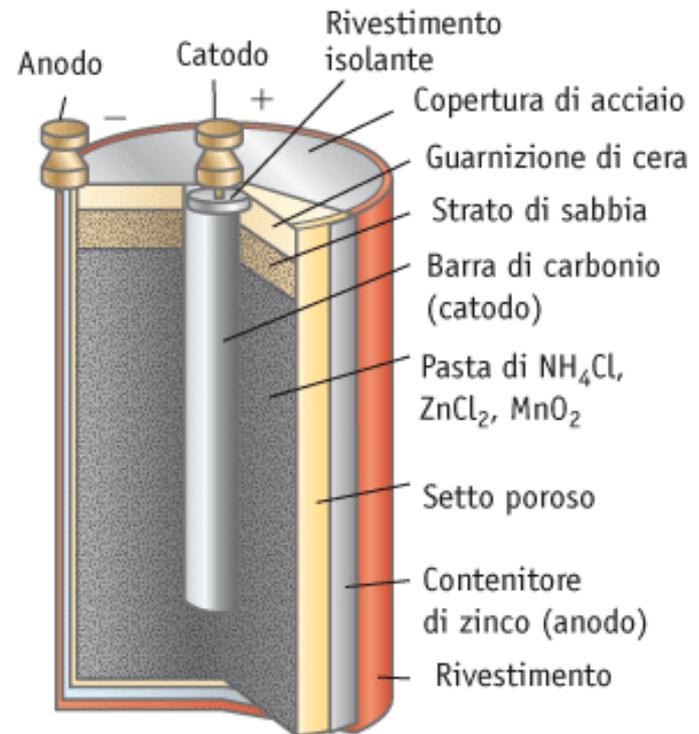


FIGURA 19.10 La comune pila a secco. Talvolta chiamata *pila zinco-carbonio*.



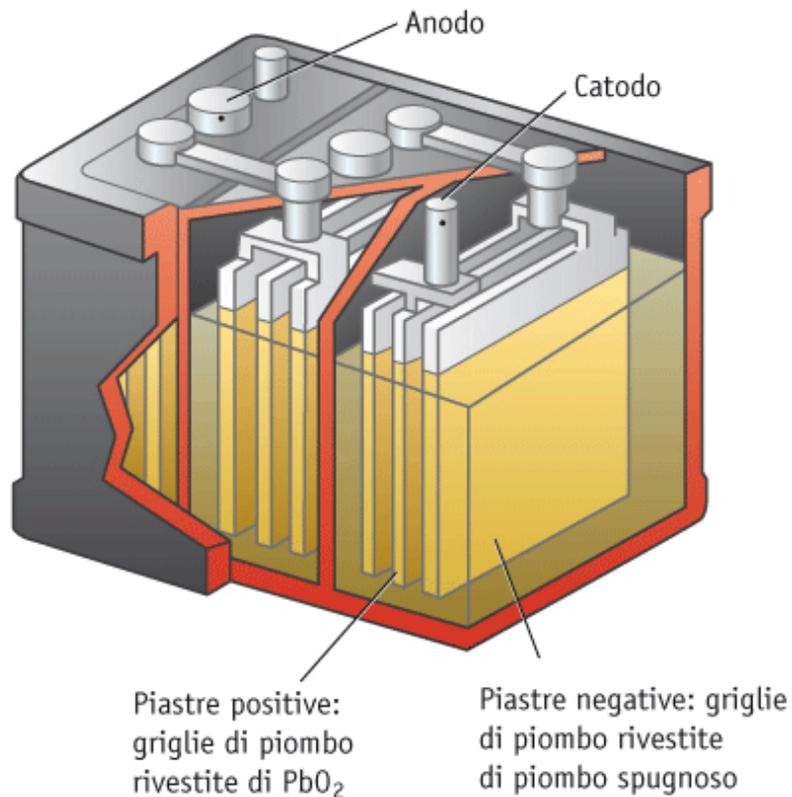


FIGURA 19.11 Batteria al piombo, una batteria secondaria ricaricabile. Ogni cella della batteria genera 2 V.



$E^\circ_{\text{rid}} = +1,685 \text{ V}$

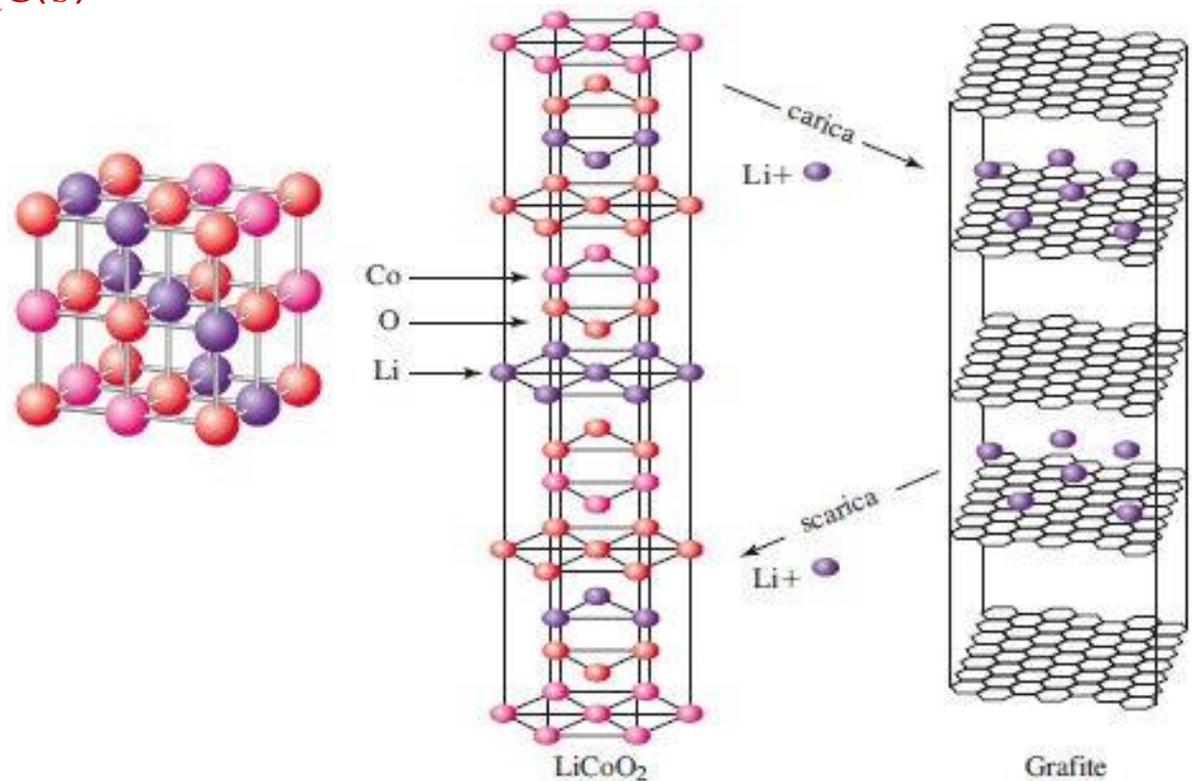
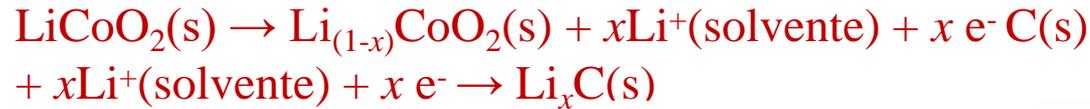


$E^\circ_{\text{ox}} = +0.356 \text{ V}$



$E^\circ_{\text{cell}} = +2.04 \text{ V}$

Batteria a ioni litio



▲ FIGURA 20-17

Gli elettrodi di una batteria a ioni di litio

L'elettrodo di grafite è mostrato con degli ioni di litio (in viola) intercalati. LiCoO_2 è mostrato come reticolo cubico a facce centrate, con gli atomi di ossigeno (in rosso) che occupano i vertici e le facce, con gli atomi di cobalto (in rosa) che occupano metà degli spigoli e gli atomi di litio che occupano metà degli spigoli e la cavità ottaedrica centrale. Questa disposizione porta a piani di atomi di ossigeno, cobalto, ossigeno, litio, ossigeno, cobalto ed ossigeno, come indicato in figura.

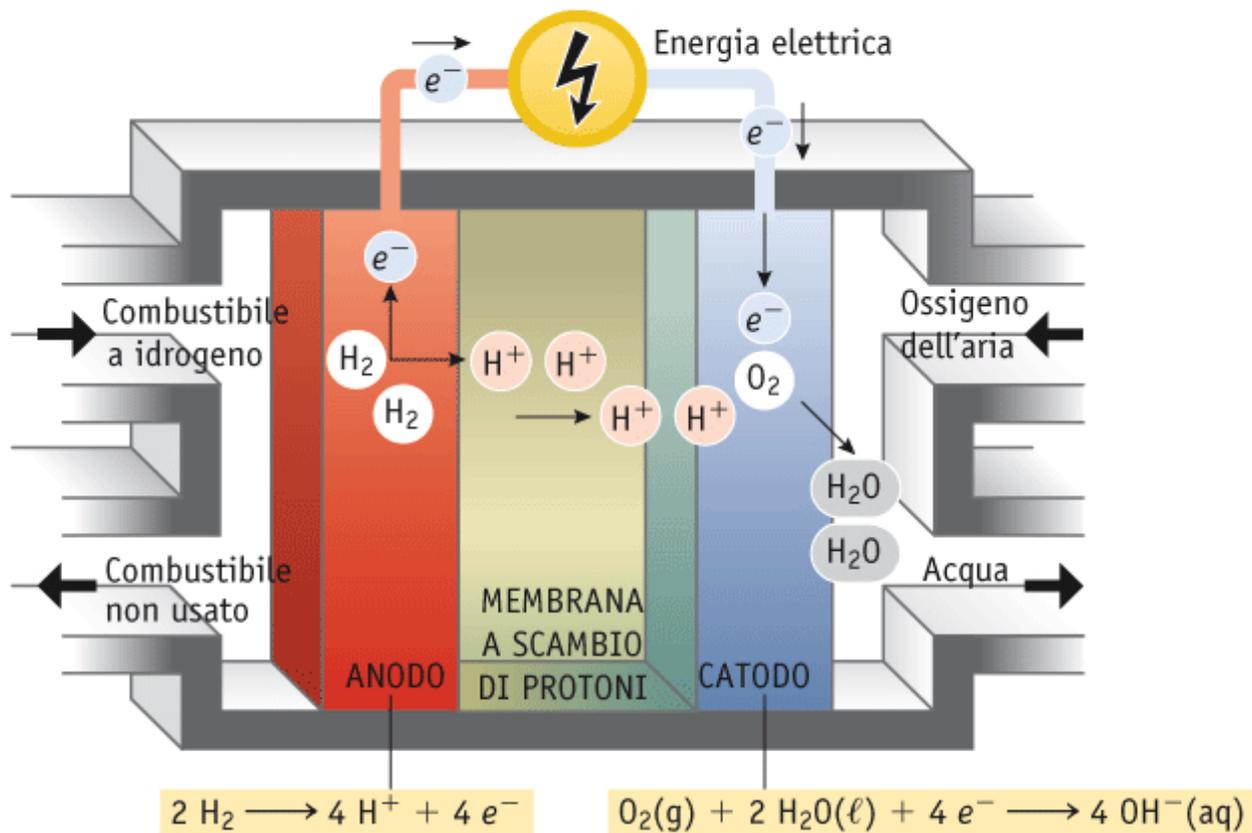


FIGURA 19.12 Cella a combustibile. All'anodo l'idrogeno gassoso viene ossidato ad $H^+(aq)$. Dall'altro lato della membrana a scambio di protoni (PEM), l'ossigeno è ridotto a $OH^-(aq)$. Gli ioni $H^+(aq)$ passano attraverso la membrana PEM e si combinano con gli ioni OH^- per formare H_2O .



riduzione



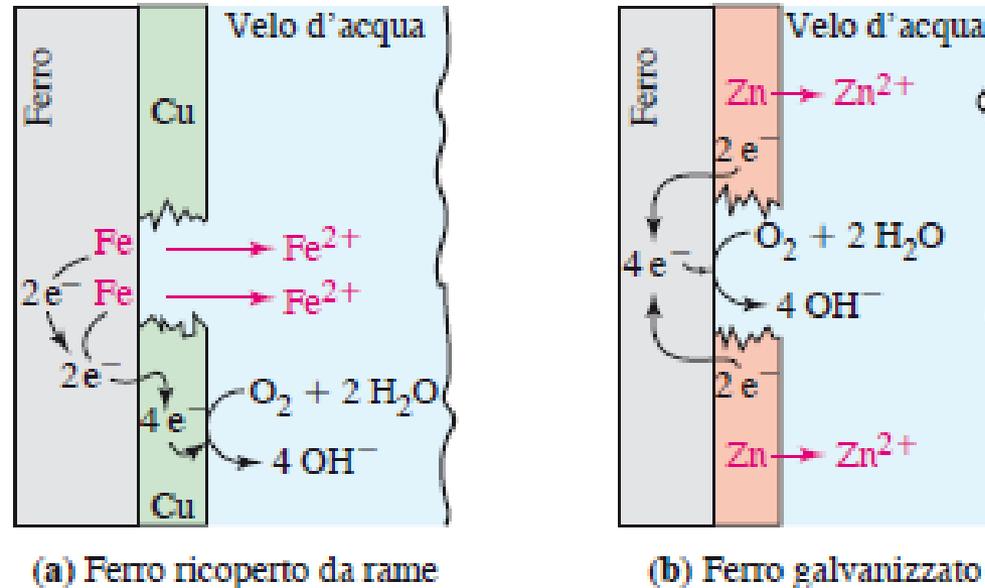
ossidazione



totale

$$\Delta H^\circ = -890 \text{ kJ}; \quad \Delta G^\circ = -818 \text{ kJ}; \quad \varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = 0.92$$

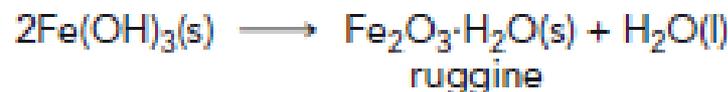
Corrosione



▲ FIGURA 20-21

Protezione del ferro contro la corrosione elettrolitica

Nella reazione anodica, il metallo che viene ossidato più facilmente perde elettroni e produce ioni metallici. In (a) si tratta del ferro; in (b) dello zinco. Nella reazione catodica il gas ossigeno, che è sciolto in un sottile strato di acqua aderente al metallo, si riduce ad OH⁻. Il ferro arrugginisce in (a) ma non in (b). Quando il ferro si corrode, gli ioni Fe²⁺ ed OH⁻ formati iniziano queste reazioni ulteriori:



Elettrolisi

Si sfrutta la corrente elettrica per far avvenire reazioni chimiche

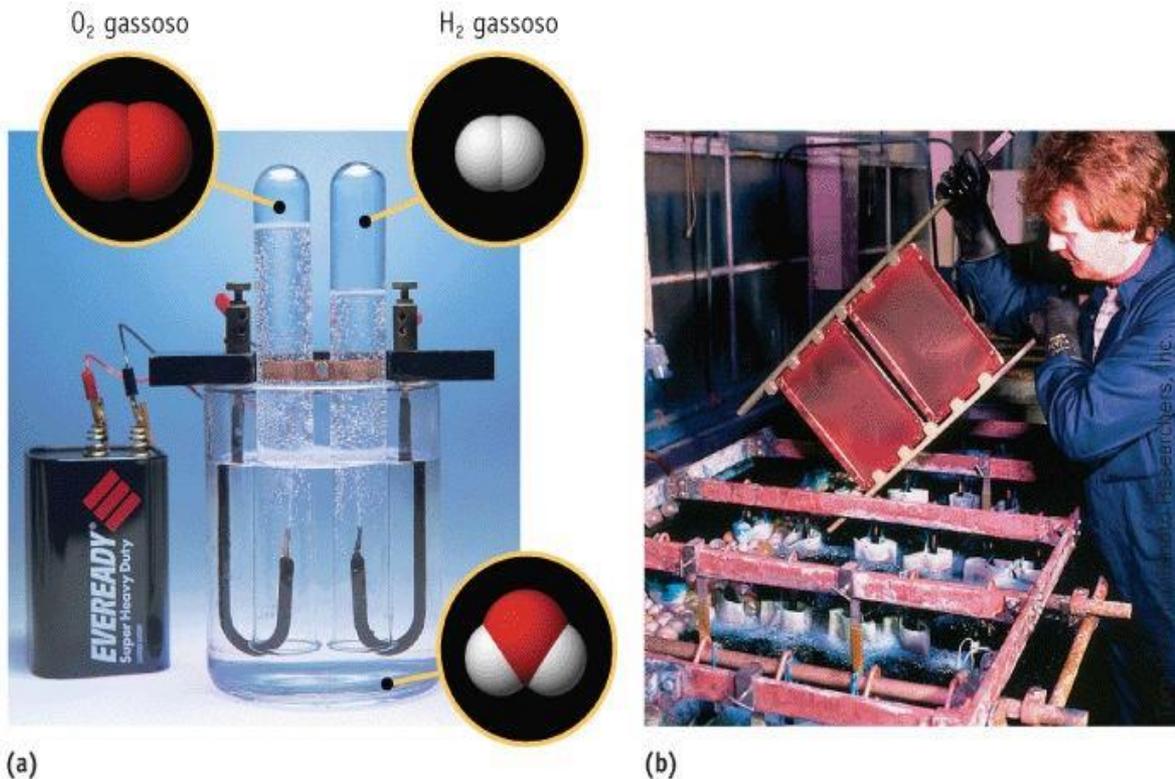


FIGURA 20.17 Elettrolisi.

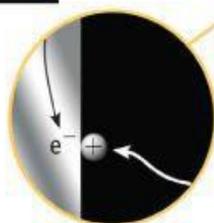
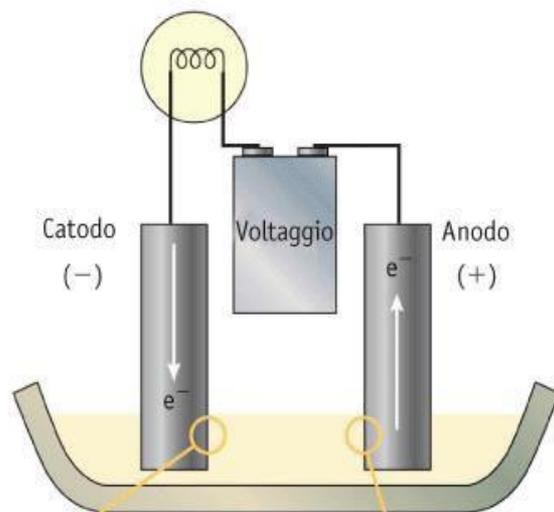
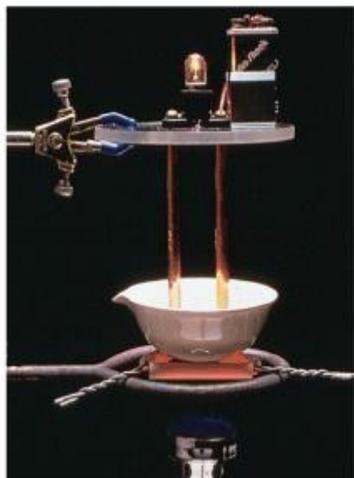
(a) L'elettrolisi dell'acqua produce idrogeno ed ossigeno allo stato gassoso. (b) Il processo di placcatura elettrolitica deposita uno strato di metallo sulla superficie di un oggetto; questo processo è usato sia per proteggere l'oggetto dalla corrosione che per migliorarne l'aspetto. Il processo utilizza una cella elettrolitica, in cui l'oggetto che deve essere placcato funge da catodo ed è immerso in una soluzione contenente il sale del metallo che deve essere placcato.



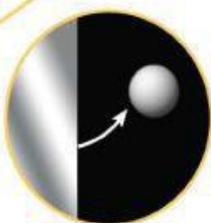
$$E_{\text{rid}}^\circ = -0.83 \text{ V}$$

$$E_{\text{ox}}^\circ = -1.23 \text{ V}$$

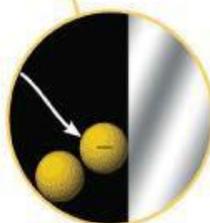
$$E_{\text{cell}}^\circ = -2 \text{ V}$$



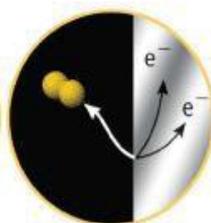
Lo ione sodio migra verso il catodo



Ridotto a sodio metallico



Il cloruro migra verso l'anodo



Ossidato a cloro

FIGURA 20.18 Preparazione di sodio e cloro per elettrolisi di NaCl fuso. Nello stato fuso, gli ioni sodio migrano dal catodo negativo, dove sono ridotti a sodio metallico. Gli ioni cloruro migrano all'anodo positivo, dove sono ossidati a cloro elementare.



Kotz, Treichel, Townsend
Chimica
EdiSES



$$E_{\text{rid}}^\circ = -2.714 \text{ V}$$

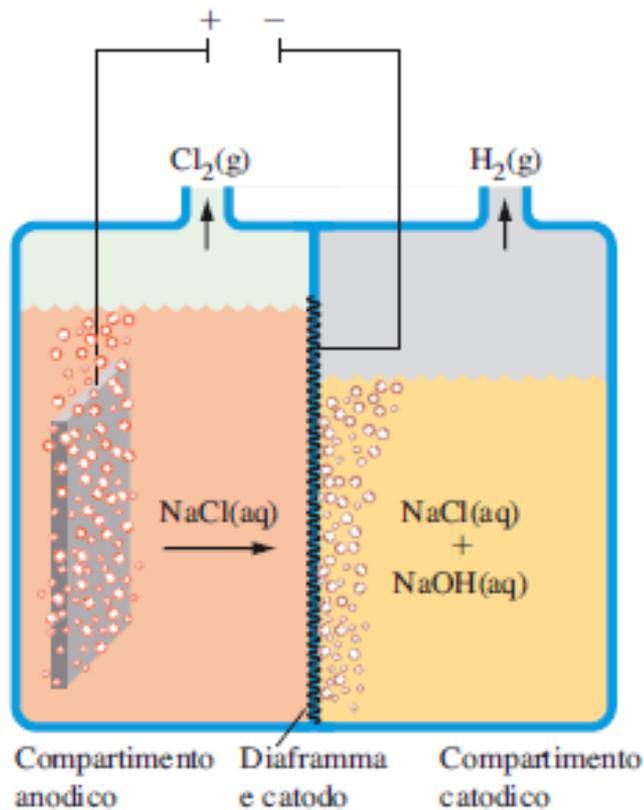


$$E_{\text{ox}}^\circ = -1.36 \text{ V}$$



$$E_{\text{cell}}^\circ = -4 \text{ V}$$

Elettrolisi in soluzione acquosa



◀ FIGURA 20-24

Una cella a diaframma cloro-soda

L'anodo può essere di grafite o, negli impianti più moderni, di titanio trattato in modo particolare. Diaframma e catodo sono in genere fabbricati come un'unità composta di asbesto o di un polimero a base di asbesto depositato su una rete di acciaio. Per evitare di usare asbesto, una recente miglioria consiste nell'utilizzare in sostituzione una rete a base di polimeri fluorurati.

Elettrolisi: conteggio degli elettroni

geq di un ossidante (sostanza che si riduce): quantità in grammi della sostanza che acquista una mole di elettroni in un processo redox;



La deposizione di una mole di Na (~ 23 g) necessita di una mole di $\text{e}^- \Rightarrow 1 \text{ mole} = 1 \text{ geq(ossidante)}$



La deposizione di una mole di Al (~ 27 g) necessita di 3 moli di $\text{e}^- \Rightarrow 1 \text{ mole di } \text{e}^- \text{ è acquistata da un terzo di } 27 \text{ g, ovvero da un terzo di mole di Al} \Rightarrow 1 \text{ mole} =$

$$3 \text{ geq(ossidante)} \quad \frac{g}{PE}$$

in generale: $\text{geq} =$

$$PE = \text{peso equivalente} = \frac{MM}{n} \quad n = \text{numero di elettroni scambiati}$$

Di conseguenza: $\text{geq} = n \times \text{moli}$

LEGGE DI FARADAY

La massa di un elemento depositato agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso l'elettrolita fuso o in soluzione.

Carica dell'elettrone: 1.6022×10^{-19} Coulomb (C)

Quantità di elettricità trasportata da una mole di elettroni:

$$1.6022 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23} = 96500 \text{ C} = 1 \text{ F}$$

Quindi, dalla definizione di *geq*, 96500 C (1 F) è la quantità di elettricità necessaria per la deposizione di 1 *geq* di un ossidante.

L'intensità di corrente si misura in Ampere (A),
ed è data dal rapporto = C/s