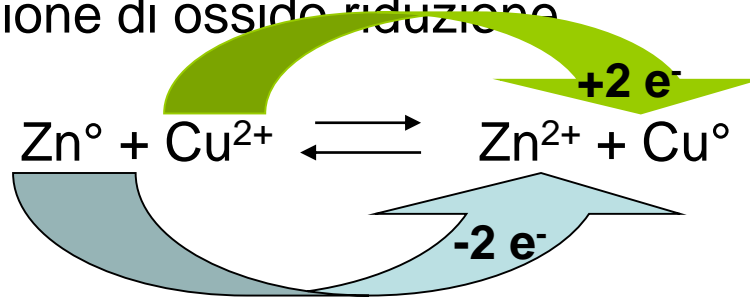


Elettrochimica

Studia la trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica e viceversa.

Ricordiamo che la corrente elettrica si origina grazie al movimento di cariche, elettroni, in un materiale conduttore quando esso è sottoposto ad una differenza di potenziale.

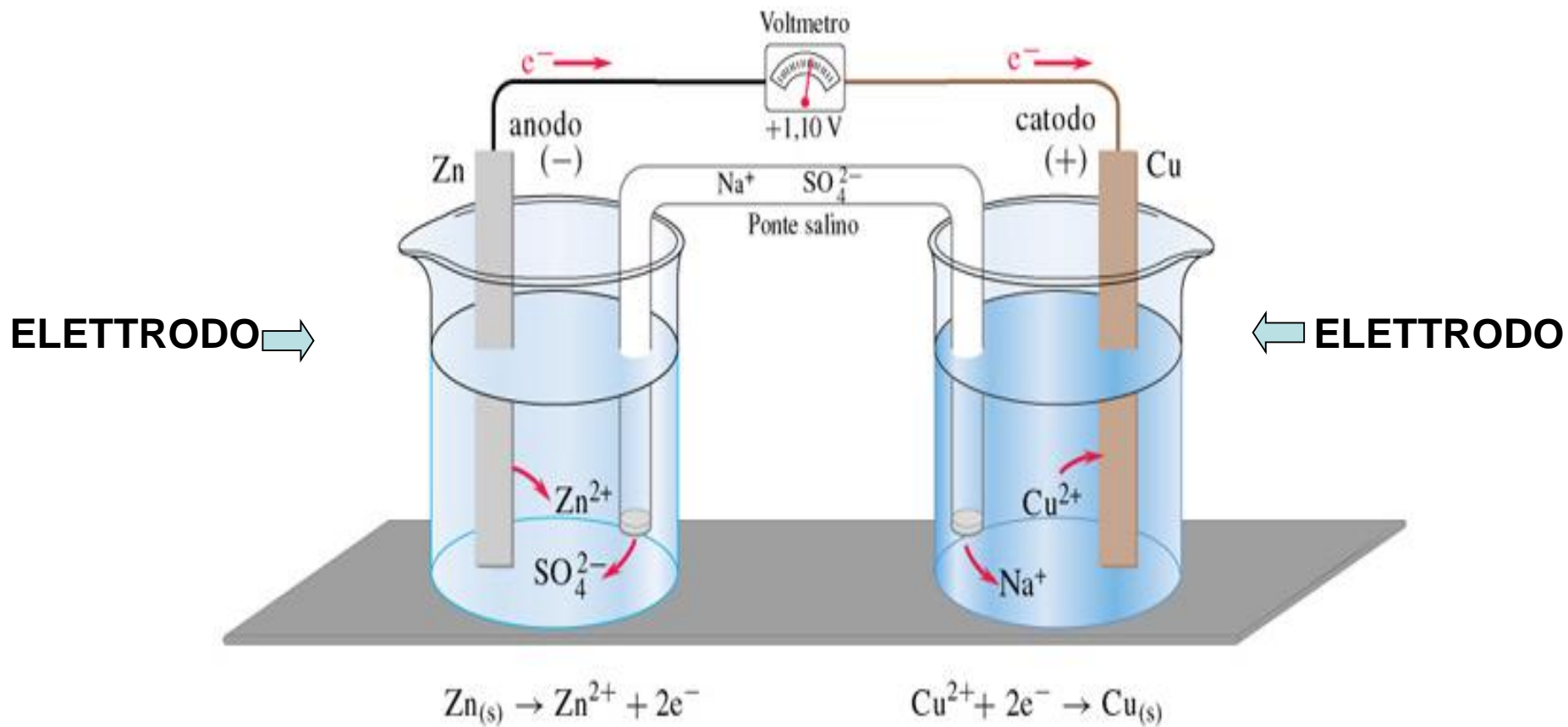
Una reazione chimica in cui si manifesta un movimento di cariche elettriche è una reazione di ossido riduzione.



Facendo avvenire la reazione in opportuni sistemi che consentono il trasferimento di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce attraverso un circuito esterno è possibile trasformare l'energia chimica in energia elettrica.

Tali sistemi prendono il nome di celle galvaniche o pile

Cella galvanica o pila

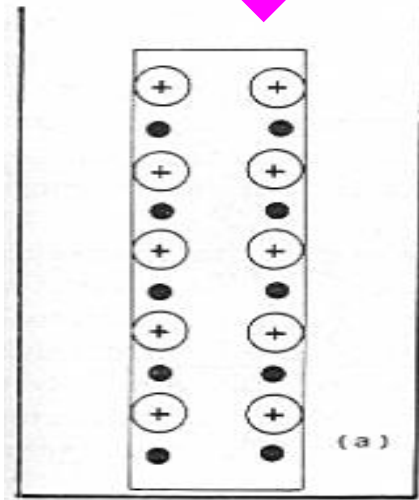


L'elettrodo in cui avviene la **reazione di ossidazione** rappresenta il **polo negativo** della pila (**ANODO**)

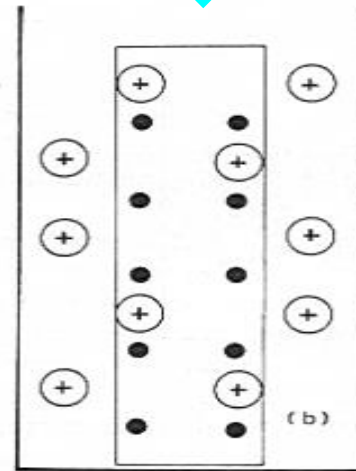
L'elettrodo in cui avviene la **reazione di riduzione** rappresenta il **polo positivo** della pila (**CATODO**)

Potenziale dell'elettrodo

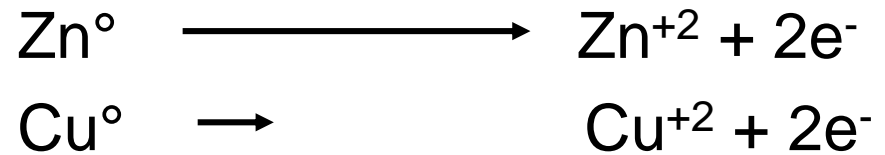
Sbarretta metallica al momento dell'immersione in H₂O



Sbarretta metallica dopo permanenza in H₂O

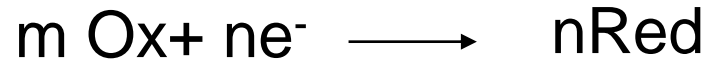


Per l'elettrodo di Zn:
Per l'elettrodo di Cu:



Calcolo del potenziale di un elettrodo

La convenzione europea stabilisce di considerare la semireazione nel senso della riduzione, al contrario invece è la convenzione americana



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^m}{[\text{Red}]^n} \quad \text{Volt}$$

Equazione di Nernst

$E^{\circ}_{\text{Ox//Red}}$ potenziale standard, rappresenta il potenziale di un semielemento in cui tutte le concentrazioni sono unitarie

R costante universale dei gas (8,31 J/mol K)

T temperatura (K)

n numero di elettroni scambiati

F faraday, quantità di carica trasportata da una mole di elettroni **$F = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ Coulomb}$**

[Ox] concentrazione (M) della specie ossidata elevata al coeff. stechiometrico

[Red] concentrazione (M) della specie ridotta elevata al coeff. stechiometrico

T = 298 K

F = 96.500 Coulomb

$\ln(a) = 2,303 \log(a)$

l'equazione di Nernst diventa:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^m}{[\text{Red}]^n} \quad \text{Volt}$$

Tipi di elettrodi e relativi potenziali

Elettrodi a gas

Elettrodi di I specie

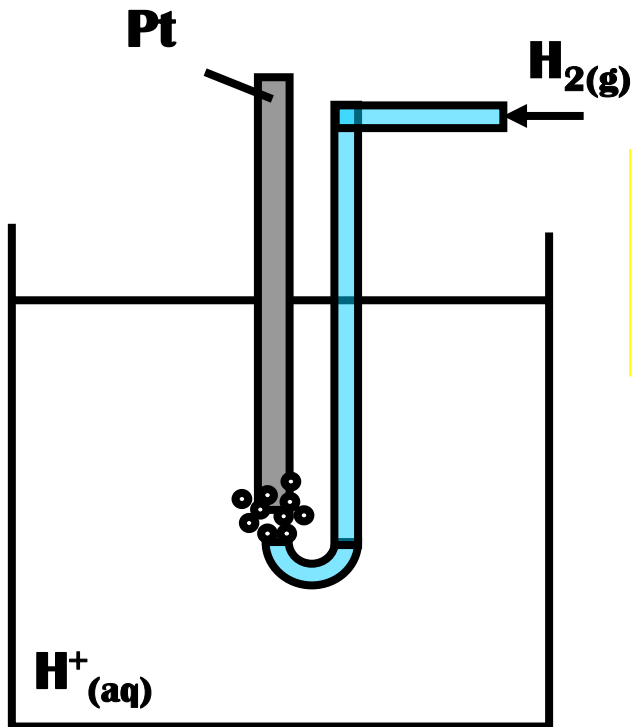
Elettrodi di II specie

Elettrodi di III specie

Elettrodi a gas

Sono costituiti da una corrente gassosa che gorgoglia in una soluzione dei suoi ioni, il contatto elettrico è garantito da un metallo inerte

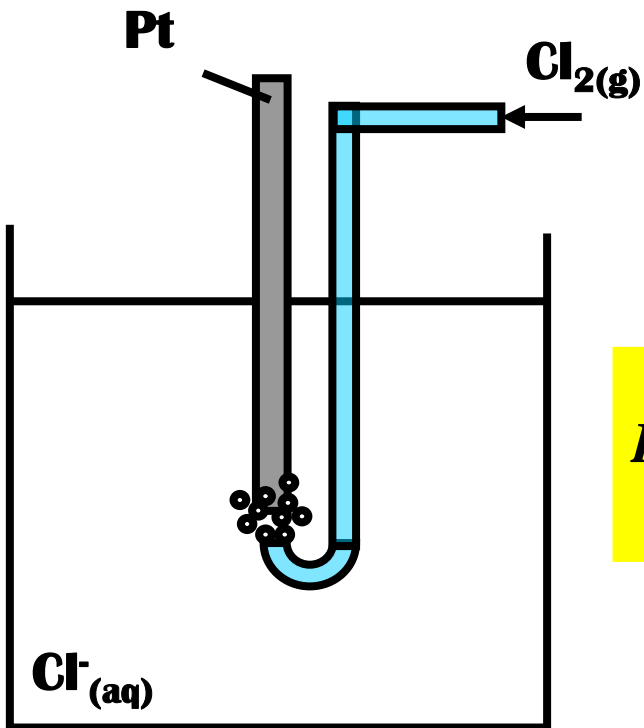
Elettrodo a idrogeno



$$E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = E^\circ_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2}$$

Elettrodi a gas

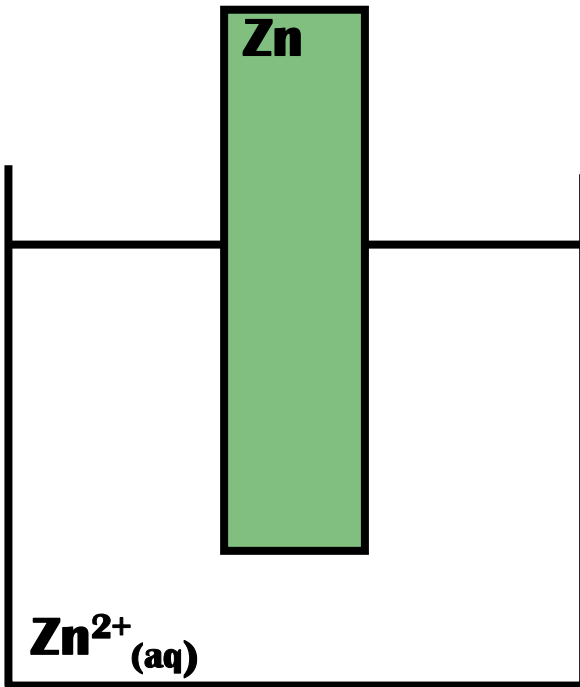
Elettrodo a cloro



$$E_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{p\text{Cl}_2}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Elettrodi di I specie

Sono costituiti da una lamina metallica immersa in una soluzione dei suoi ioni

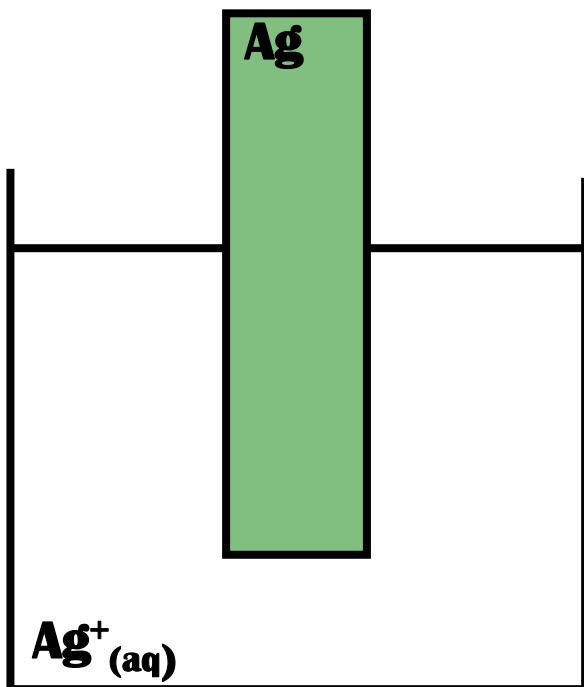


Elettrodo di Zinco



$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^{\circ}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

Elettrodi di I specie



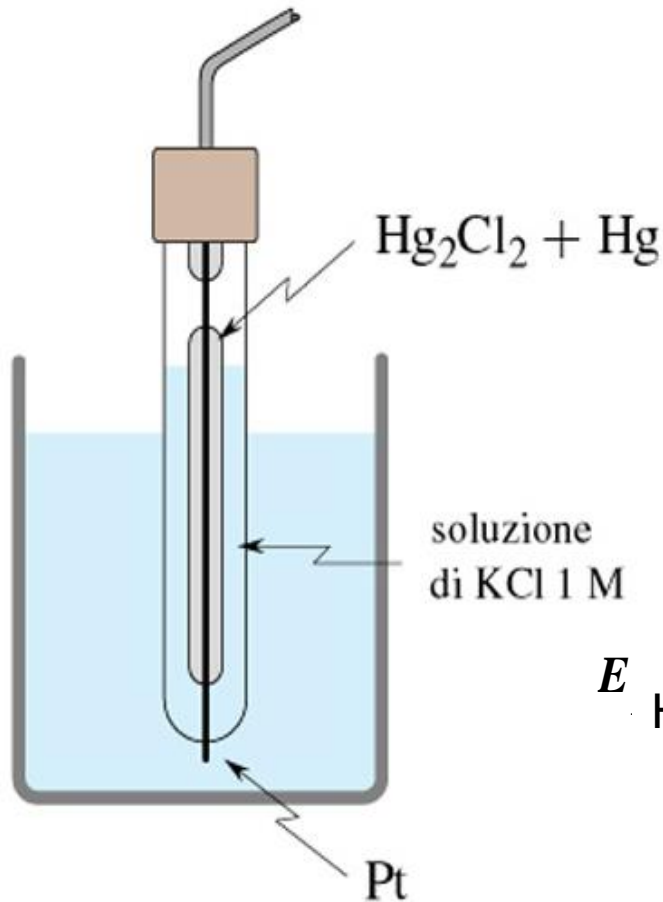
Elettrodo di Argento



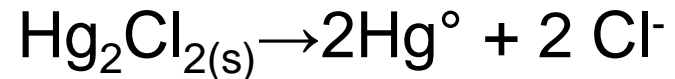
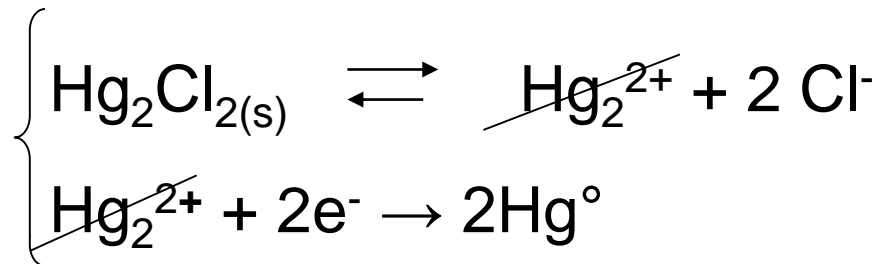
$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^\circ} = E^\circ_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^\circ} + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

Elettrodi di II specie

Sono costituiti da un metallo immerso in una soluzione satura di un suo sale che contiene gli anioni del sale



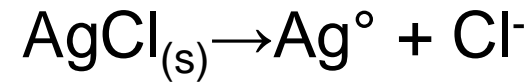
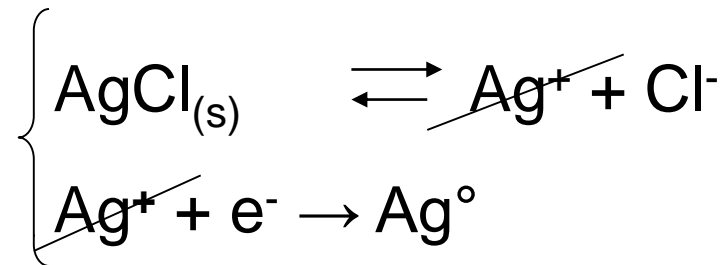
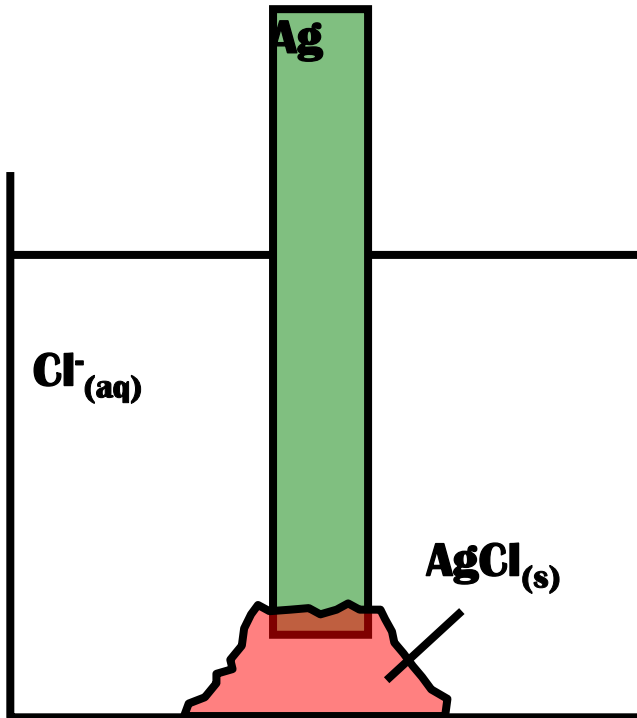
Elettrodo a calomelano (Hg_2Cl_2)



$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Elettrodi di II specie

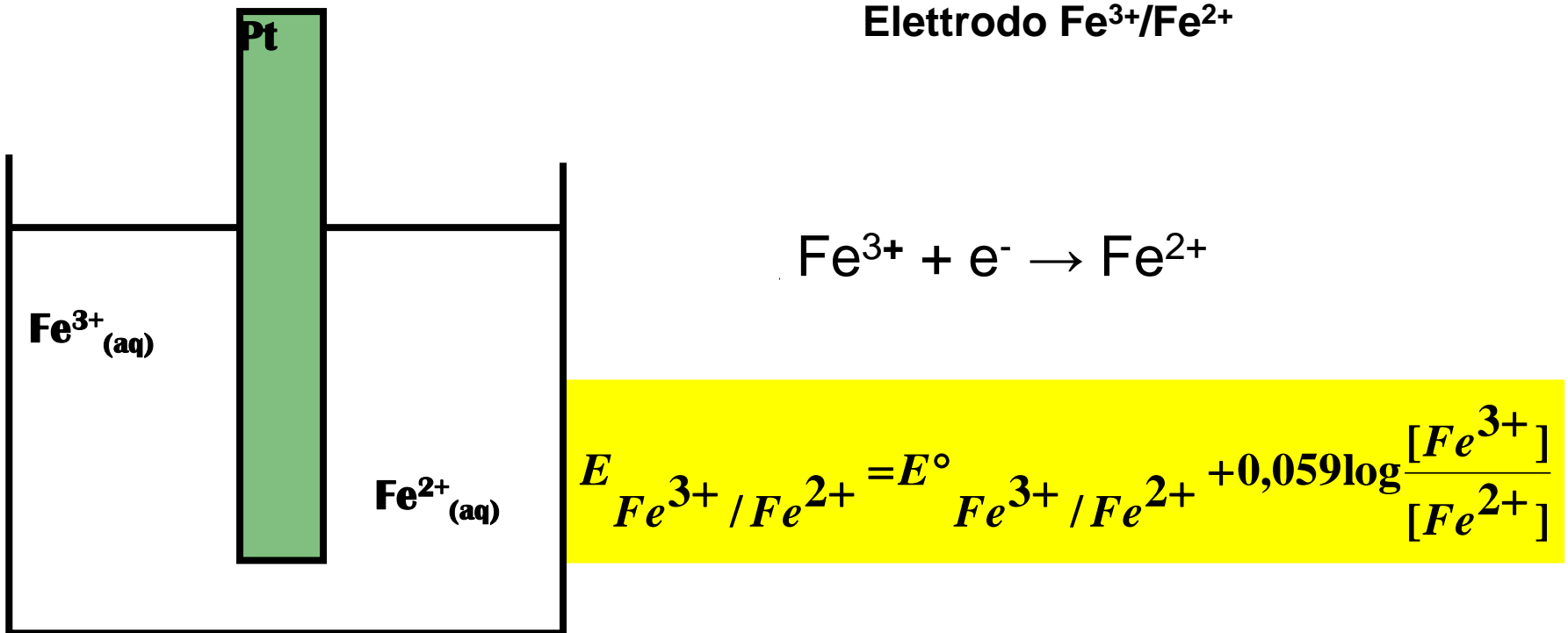
Elettrodo ad Ag-AgCl



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

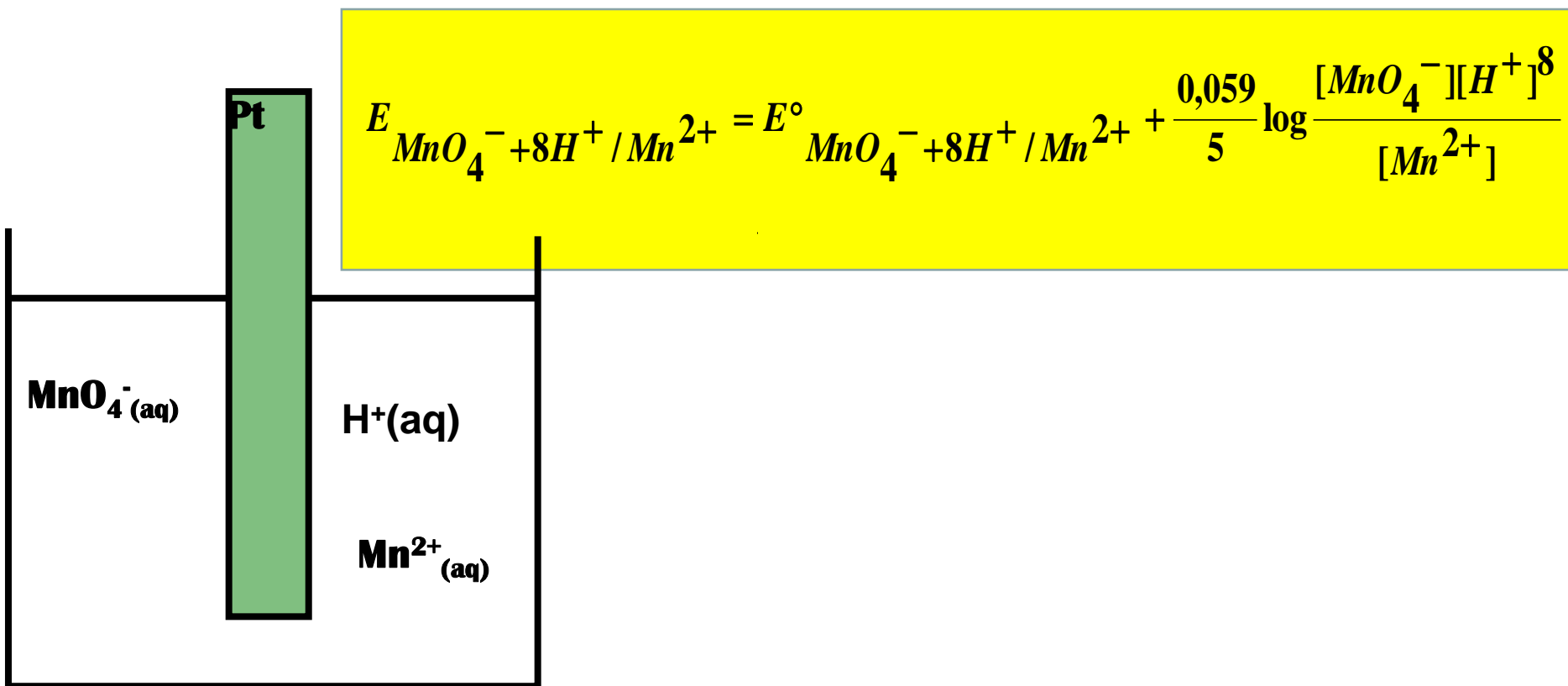
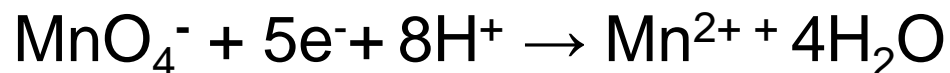
Elettrodi di III specie

Sono costituiti da un metallo inerte immerso in una soluzione contenente la specie ossidata e ridotta di uno stesso



Elettrodi di III specie

Elettrodo permanganato/manganese



Rappresentazione schematica di un semielemento

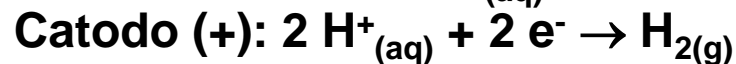
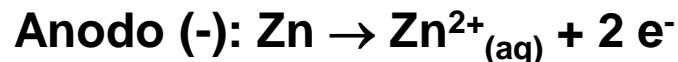
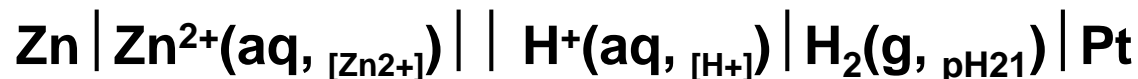
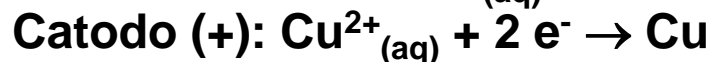
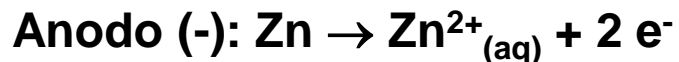
Pt | H₂(g, p_{H₂) | H⁺(aq, [H⁺]) Elettrodo a gas}

Zn | Zn²⁺(aq, [Zn²⁺]) Elettrodo I specie

Ag | AgCl(s)(aq, [Cl⁻]) Elettrodo II specie

Pt | Fe²⁺-Fe³⁺ (aq, [Fe²⁺], [Fe³⁺]) Elettrodo III specie

Rappresentazione schematica di una pila



Misura della f.e.m di una pila

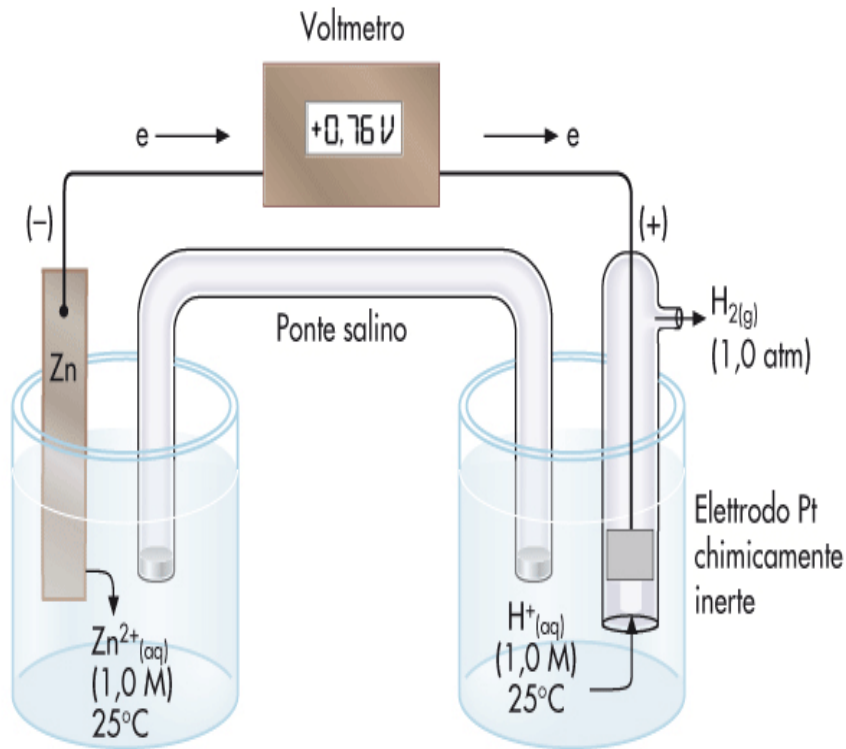
La *forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila* è la differenza di potenziale fra gli elettrodi, misurata senza passaggio di corrente

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad \text{Volt}$$

Se gli elettrodi sono in condizioni standard avremo la *forza elettromotrice standard (f.e.m. standard)*:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} \quad \text{Volt}$$

Misura del potenziale standard di un elettrodo



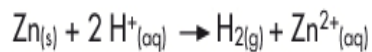
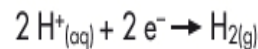
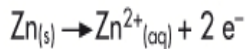
All'elettrodo ad H_2 in cui $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $[H^+] = 1 \text{ M}$ alla T di 25°C si attribuisce **per convenzione**

$$E^\circ = 0,00 \text{ Volt}$$

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = 0,76 \text{ Volt}$$

Poiché E°_{catodo} è $0,00 \text{ Volt}$ per convenzione

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = - E^\circ_{\text{anodo}} = 0,76 \text{ Volt}$$



Pertanto E°_{anodo} ovvero

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76 \text{ Volt}$$

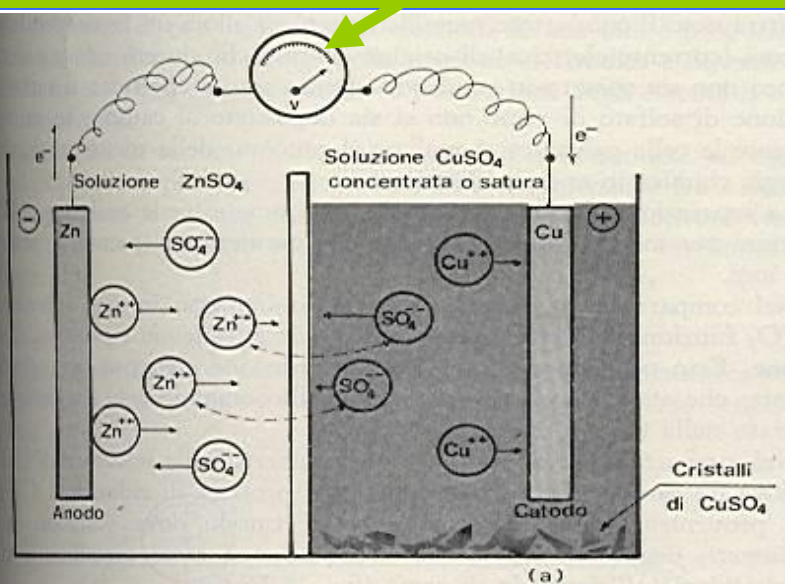
La serie elettrochimica dei potenziali standard (25°C)

Semireazione	E° (V)	Semireazione	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87	$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0.00
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H_2O$	+1.69	$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0.14
$2HOCl_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2H_2O$	+1.63	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0.25
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	+1.51	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0.28
$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$	+1.46	$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	-0.36
$BrO_3^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons Br^-_{(aq)} + 3H_2O$	+1.44	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0.40
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1.42	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.44
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)}$	+1.36	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0.74
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0.83
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+1.07	$2H_2O_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-1.66
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O$	+0.96	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2.37
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0.80	$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2.71
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+0.77	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2.76
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+0.54	$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2.92
$NiO_{2(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	+0.49	$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3.05
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0.34		
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)} + H_2O$	+0.17		

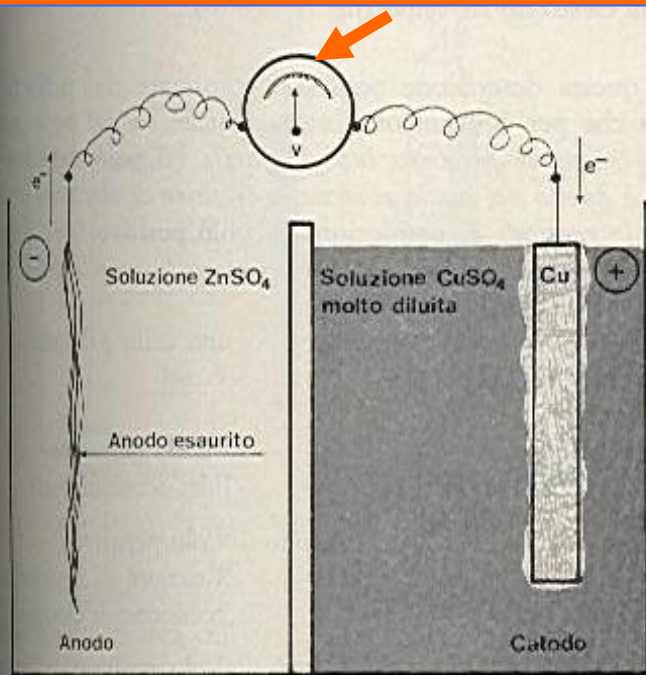
Maggiore capacità a ridursi rispetto all'H₂

Minore capacità a ridursi rispetto all'H₂

Inizio funzionamento di una pila



Fine funzionamento di una pila



QUANDO SI SCARICA UNA PILA????

$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

$$E_{\text{catodo}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\text{anodo}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

Durante il funzionamento si ha che Zn° si ossida a Zn^{2+} e Cu^{2+} si riduce a Cu° pertanto aumenta la $[\text{Zn}^{2+}]$ e diminuisce la $[\text{Cu}^{2+}]$ ovvero:

E catodo diminuisce ed Eanodo aumenta

Quando $E_{\text{catodo}} = E_{\text{anodo}}$ la pila non eroga più corrente

Esercitazione sul calcolo del potenziale di un elettrodo

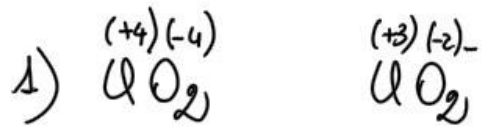
Calcolare il potenziale dell'elettrodo a gas $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ sapendo che :

ClO_2 gorgoglia alla pressione di 1 atm;

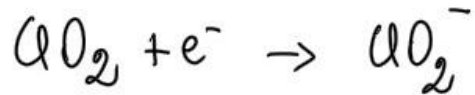
$$[\text{ClO}_2^-] = 1,2 \text{ M}$$

$$E^\circ_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-} = 1,15 \text{ V}$$

Schematizzare l'elettrodo



LA SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE È :



2) Potenziale del semielemento (Equ. di Nernst)

$$E_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-} = E^\circ_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-} + \frac{0,059}{n} \log \frac{P_{\text{ClO}_2}}{[\text{ClO}_2^-]}$$

$$E_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-} = 1,15 + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{1,2} = 1,14 \text{ V}$$

$$E_{\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-} = 1,14 \text{ V}$$

Pt | ClO_2 (p 1 atm) | ClO_2^- (1,2 M)

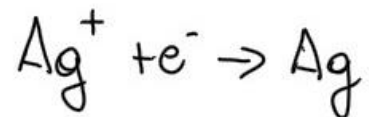
Esercitazione sul calcolo del potenziale di un elettrodo

Calcolare il potenziale di un elettrodo di prima specie costituito da un filo di Ag immerso in una soluzione di AgNO_3 di concentrazione $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ sapendo che

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

Schematizzare l'elettrodo

1) SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE



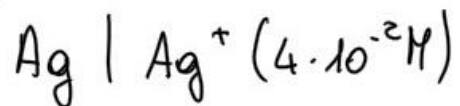
2) Potenziale del semielemento (Equ. di Nernst)

$$\bar{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \log [\text{Ag}^+]$$

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

$$\bar{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,059 \log 4 \cdot 10^{-2} = 0,72 \text{ V}$$

3) SCHEMA ELETTRODO



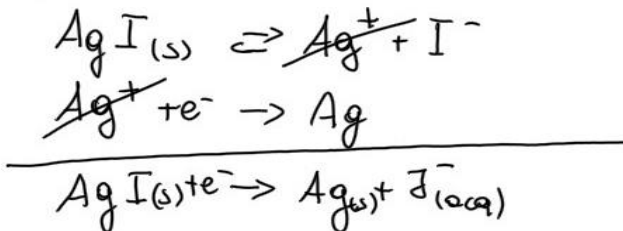
Esercitazione sul calcolo del potenziale di un elettrodo

Calcolare il potenziale di un elettrodo di seconda specie costituito da una lamina di Ag immersa in una soluzione satura di AgI ($K_{ps} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$) sapendo che

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

Schematizzare l'elettrodo

1) SEMIREAZIONE di RIDUZIONE



2) Potenziale del semielemento (Equ. di Nernst)

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[\text{I}^-]}$$

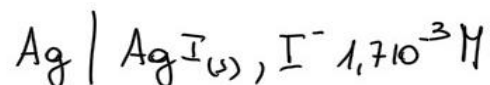
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-6}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$x = [\text{I}^-] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 + 0,059 \log \frac{1}{1,7 \cdot 10^{-3}} = 0,96 \text{ V}$$

3) SCHEMA DELL'ELETTRODO



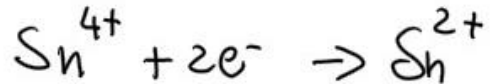
Esercitazione sul calcolo del potenziale di un elettrodo

Calcolare il potenziale di un elettrodo di terza specie costituito da una lamina di Pt immersa in una soluzione contenente Sn^{4+} in concentrazione pari $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ e Sn^{2+} in concentrazione pari a $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ sapendo che:

$$E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}$$

Schematizzare l'elettrodo

1) SEMIREAZIONE DI RIDUZIONE

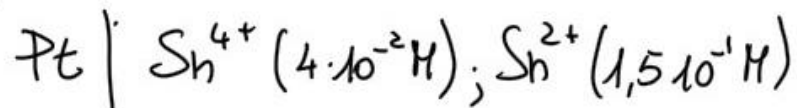


2) Potenziale del semielemento (Equ. di Nernst)

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{4 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} = 0,13 \text{ V}$$

3) SCHEMA ELETTRODO



Esercitazione sulle pile

Si hanno due soluzioni: la prima di CuSO_4 0,7 M e la seconda contenente FeSO_4 1,2 M ed $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,8 M. Indicare cosa occorre aggiungere alle due soluzioni per realizzare una pila e riportarne lo schema. Riportare inoltre le reazioni elettrodiche e la reazione redox globale che avviene nella pila e calcolare la sua f.e.m

$$(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}; E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V})$$

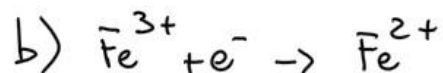
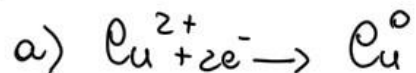
1) COSA OCCORRE AGGIUNGERE PER REALIZZARE UNA PILA

OCCORRE AGGIUNGERE I COLLEGAMENTI METALLICI FRA LE 2 SOLUZIONI

a) SOLUZIONE DI CuSO_4 OVVERO DI Cu^{2+} OCCORRE AGGIUNGERE UNA LAMINA DI RAME PER COSTITUIRE UN ELETTRODO DI I SPECIE

b) SOLUZIONE $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ OCCORRE AGGIUNGERE UNA LAMINA DI FE PER COSTITUIRE UN ELETTRODO DI III SPECIE

2) REAZIONI ELETTRODICHE



Esercitazione sulle pile

3) Potenziali dei semielementi (Equ. di Nernst)

ELETTRODO DI I SPECIE Cu^{2+}/Cu

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log 0,7 =$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log 0,7 = 0,33 \text{ V}$$

ELETTRODO DI III SPECIE $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \log \frac{1,6}{1,2} = 0,78 \text{ V}$$

4) CALCOLO DELLA FORZA ELETTROMOTRICE

$$f.e.m. = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}}$$

IL CATODO E' IL SEMIELEMENTO CON POTENZIALE PIU' POSITIVO

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,33 \text{ V}$$

ANODO

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ V}$$

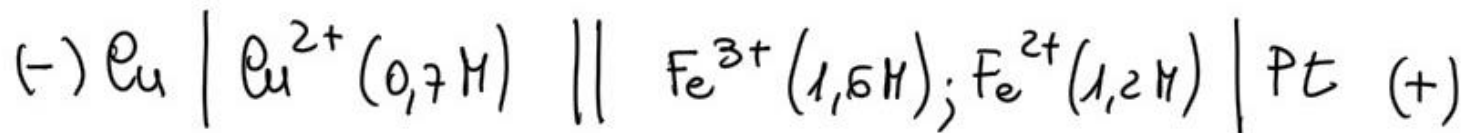
CATODO

$$f.e.m. = 0,78 - 0,33 = 0,45 \text{ V}$$

Esercitazione sulle pile

5) SCHEMA DELLA PILA

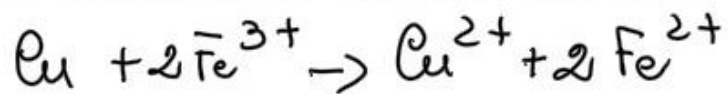
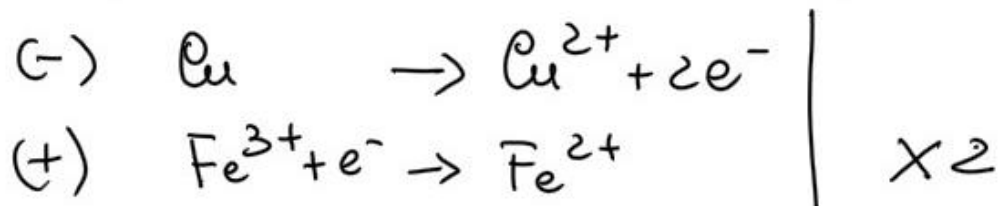
ANODO || CATODO



6) REAZIONE TOTALE

ALL'ANODO AVVIENE L'OSSIDAZIONE

AL CATODO AVVIENE LA RIDUZIONE



Esercitazione sulle pile

Date le seguenti coppie redox

$$(E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -2,77 \text{ V}; E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -2,50 \text{ V})$$

Calcolare la f.e.m della pila costituita da questi due semielementi e riportare la reazione globale che avviene nelle due seguenti condizioni :

a) Condizioni standard;

b) $[\text{Co}^{2+}] = 0,15$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-2}$

Tipi di pile

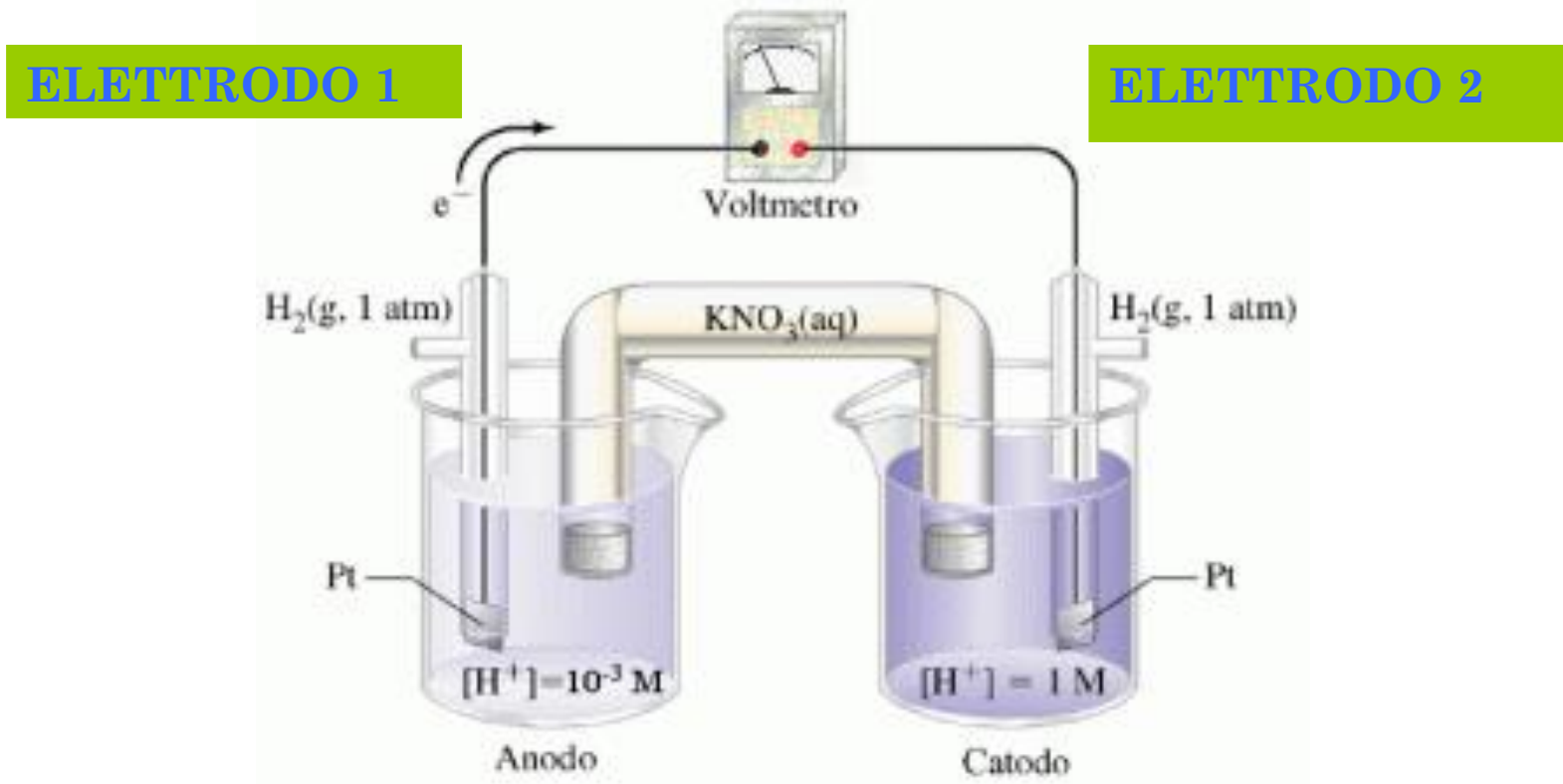
PILE CHIMICHE

sfruttano gli elettroni scambiati in un processo redox spontaneo

PILE A CONCENTRAZIONE

sfruttano la differenza di potenziale fra due elettrodi uguali in cui varia la concentrazione delle specie in soluzione

Pila a concentrazione



Elettrodo 1:

$$E_{1_{2H^+/H_2}} = E^\circ_{2H^+/H_2} + 0,059/2 \log [10^{-3}]^2/p_{H_2} = E^\circ_{2H^+/H_2} = -0,177 \text{ Volt (ANODO)}$$

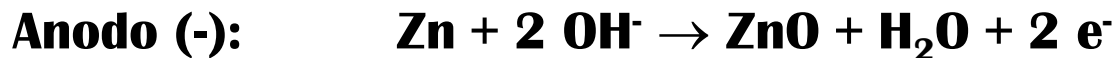
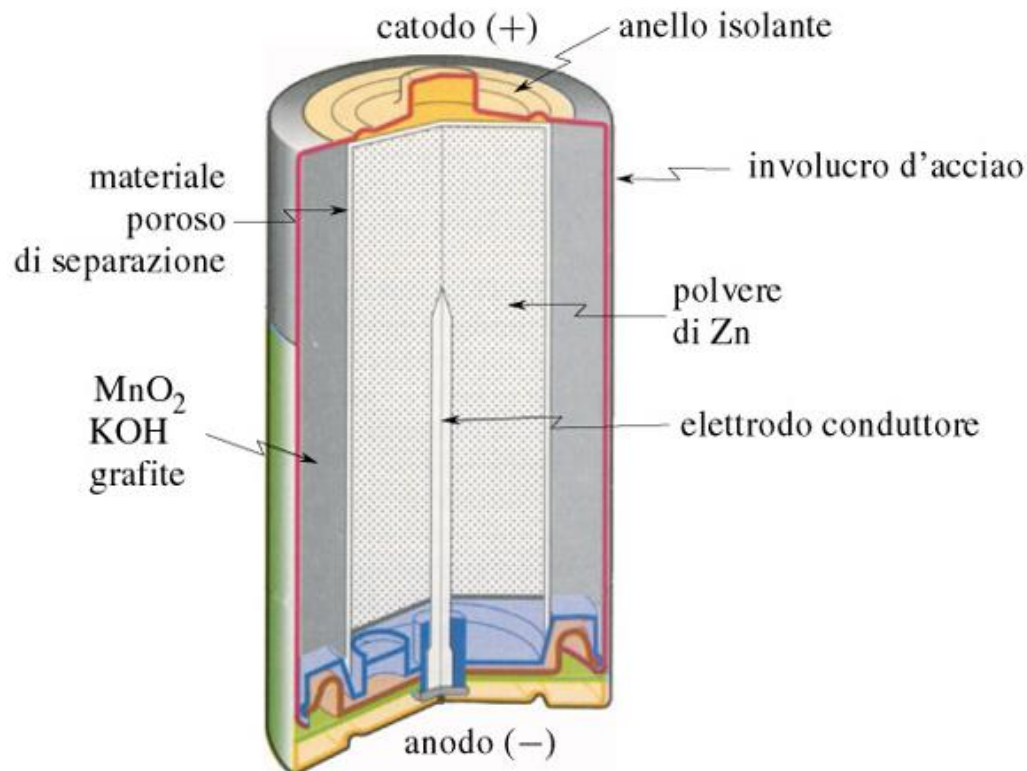
Elettrodo 2:

$$E_{2_{2H^+/H_2}} = E^\circ_{2H^+/H_2} + 0,059/2 \log [1]^2/p_{H_2} = 0,00 \text{ Volt (CATODO)}$$

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,00 - (-0,177) = 0,177 \text{ Volt}$$

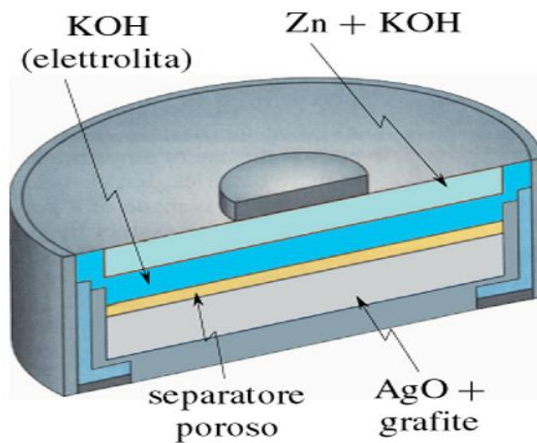
Pile commerciali

Pila Leclanché alcalina



Pile commerciali

Batterie zinco-ossido di argento
utilizzate per: satelliti,
orologi, apparecchi acustici



SR1120



SR1130



SR43



SR44



4SR44



anode $-E^\circ = 1.25 \text{ V}$



cathode $E^\circ = 0.61 \text{ V}$



$\Delta E^\circ = 1.86 \text{ V}$

Pile commerciali

Pile a elettrolita solido (litio-iodio)

Impieghi: pacemakers, orologi, smoke detectors, microfoni senza fili, calcolatrici.

Primi modelli: Ag/I₂, $\Delta E \approx 0.6$ V, ma più soggette alla rottura dell'elettrolita solido



Anodo (-): $2 \text{ Li} \rightarrow 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$

Catodo (+): $\text{I}_2 + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ I}^-$

Reazione totale: $2 \text{ Li} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{ LiI}$

$\Delta E \approx 2.8$ V

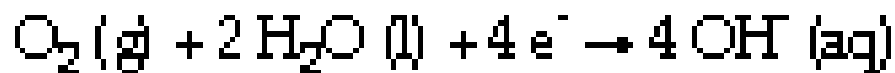
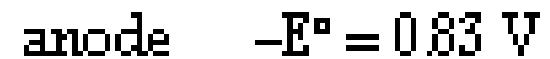
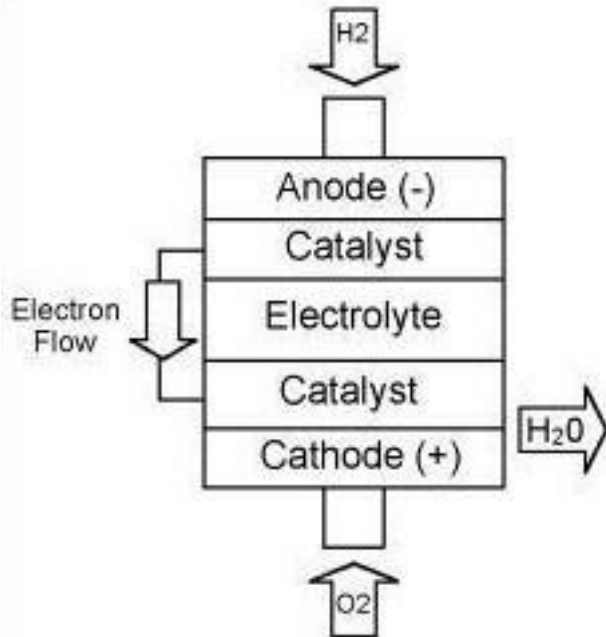
Pile a combustibile (Fuel cells)

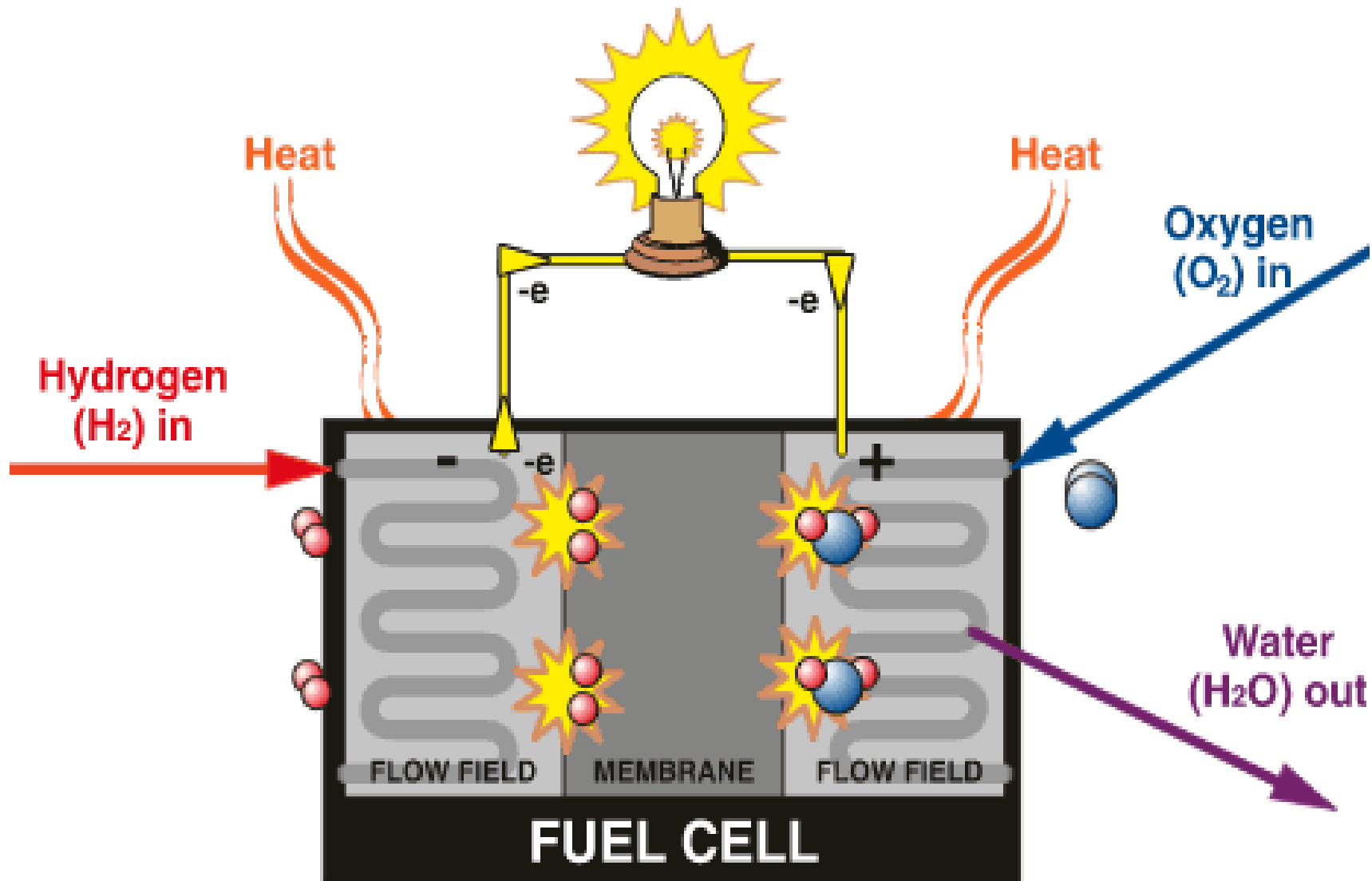
Trasformano direttamente l'energia chimica in energia elettrica

Fuel cell a idrogeno

Operano a pressione e temperatura abbastanza elevate (20-40 atm, 200 °C) con una alimentazione continua dei reagenti

Sviluppate per le missioni spaziali (Apollo), oggi impiegate per produrre energia a impatto zero (ZEV)





Elettrolisi

Abbiamo esaminato come una reazione redox spontanea possa avvenire in due compartimenti separati con trasferimento di elettroni in un conduttore esterno.

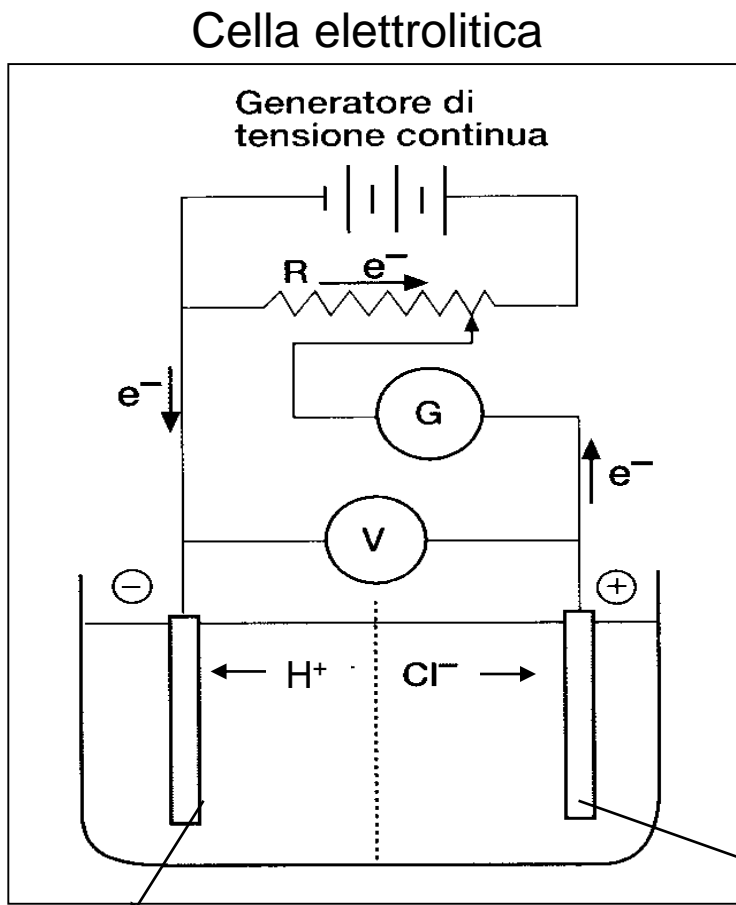
L'elettrolisi è invece quel processo con il quale una reazione redox, non spontanea, viene fatta avvenire applicando una differenza di potenziale esterna a due elettrodi inerti (esempio Pt) immersi nella soluzione contenente le specie chimiche coinvolte nella reazione.

Il processo avviene in un dispositivo chiamato **cella elettrolitica**

Consideriamo la seguente reazione redox NON SPONTANEA

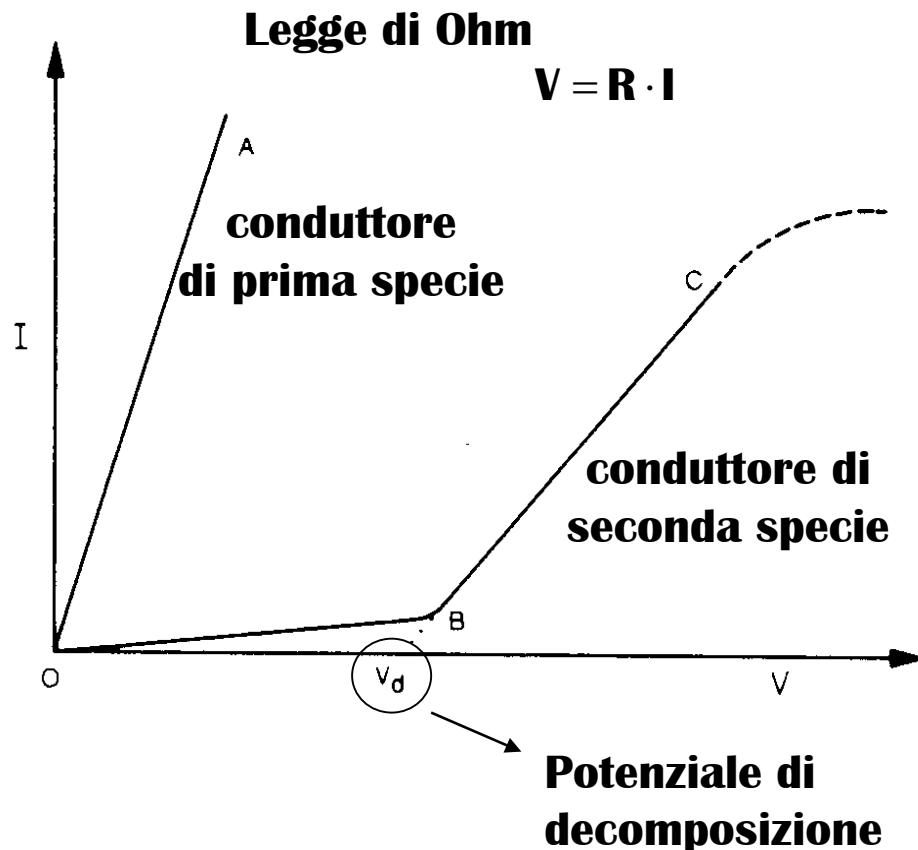


Elettrolisi

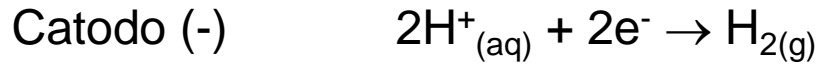


Catodo: elettrodo negativo
(reazione di riduzione)
 $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

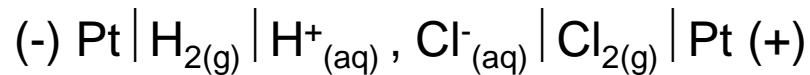
Anodo: elettrodo positivo
(reazione di ossidazione)
 $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$



d.d.p. $< V_d$ si verifica:



$\text{H}_{2(\text{g})}$ e $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ rimangono adsorbiti sulla superficie degli elettrodi che si trasformano in un *elettrodo a idrogeno* e in un *elettrodo a cloro*, rispettivamente, formando la seguente pila:



$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1.358\text{V}$$

$$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00\text{V}$$

la cui f.e.m. si oppone alla d.d.p. applicata dall'esterno (forza contro elettromotrice, f.c.e.m.).

Il fenomeno da cui si origina la f.c.e.m. prende il nome di **POLARIZZAZIONE CHIMICA**.

Quando d.d.p. > f.c.e.m. si neutralizza il fenomeno della polarizzazione chimica e inizia il processo di elettrolisi con sviluppo di Cl₂ e H₂ gassosi.

$$f.c.e.m. = E^{\circ} Cl_2 / Cl^- - E^{\circ} 2H^+ / H_2 = +1,358V$$

La f.c.e.m è anche chiamata Potenziale termodinamico di decomposizione (E_d)
In assenza di altri fenomeni la tensione da applicare affinché avvenga il processo elettrolitico la tensione da applicare è $V_d = E_d$

Nella realtà occorre applicare una tensione superiore

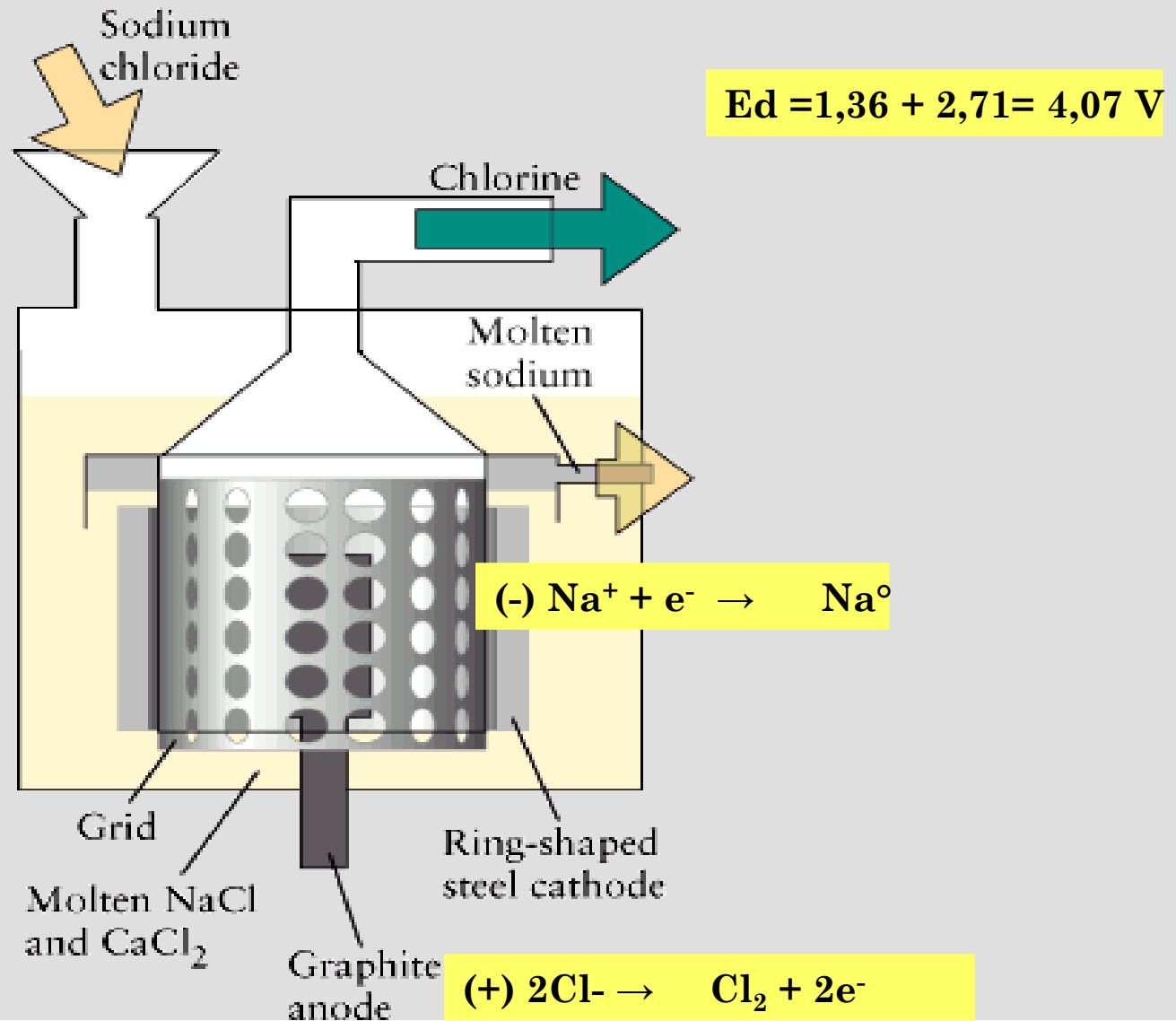
$$V_d = E_d + \eta + R I$$

η : sovratensione agli elettrodi, sovratensione di concentrazione,.....

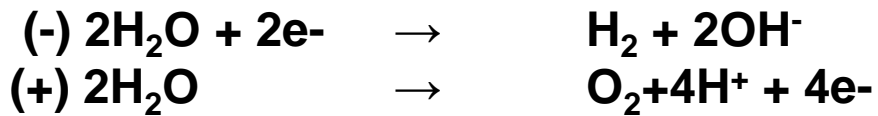
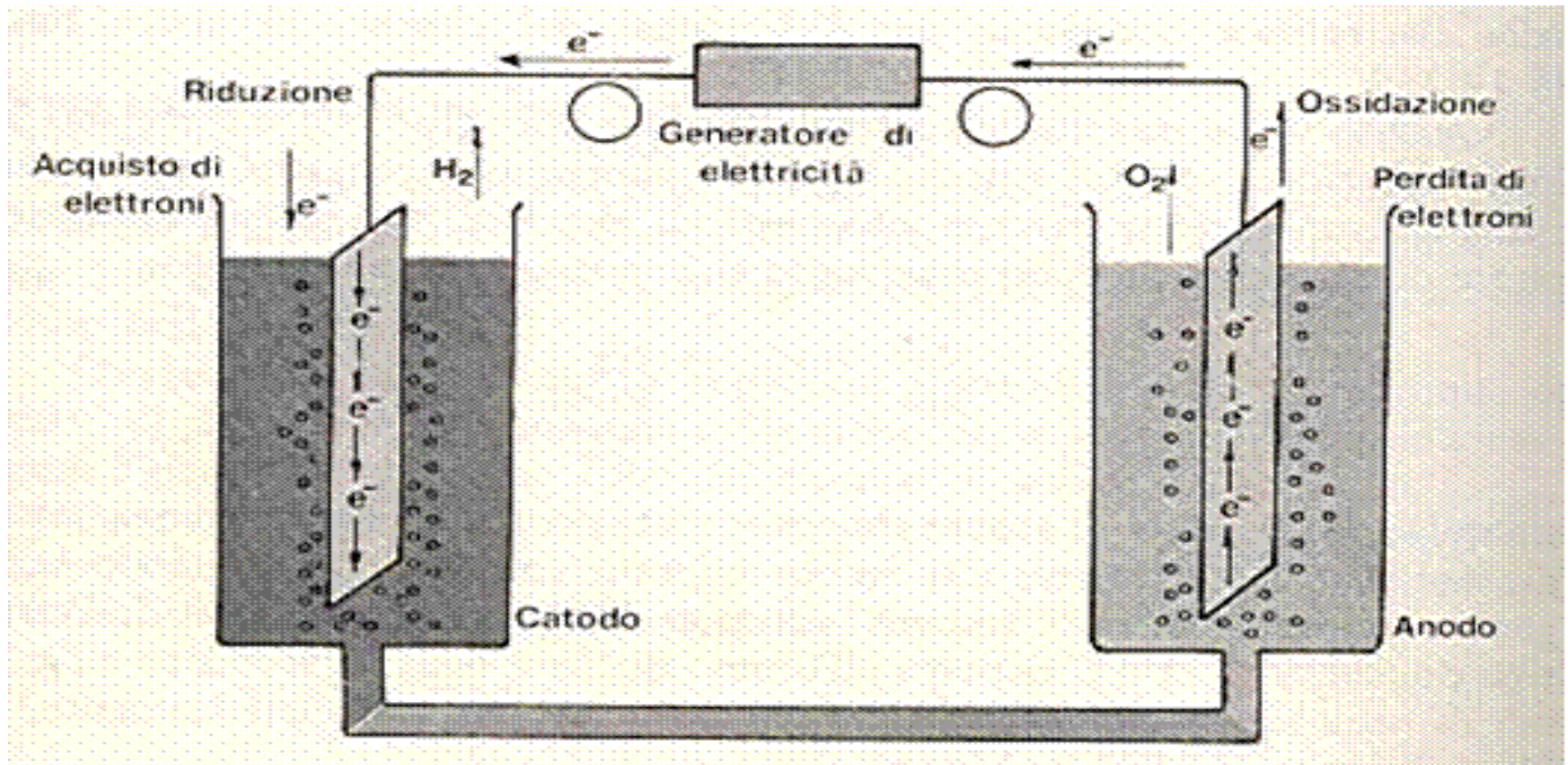
R: resistenza interna della cella (dipende dalla resistività ρ dell'elettrolita e dalla distanza fra gli elettrodi)

Applicazioni industriali dell'elettrolisi

Elettrolisi di NaCl fuso

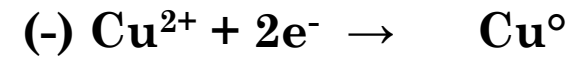
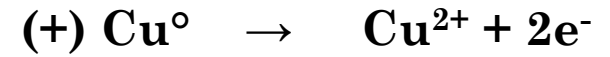
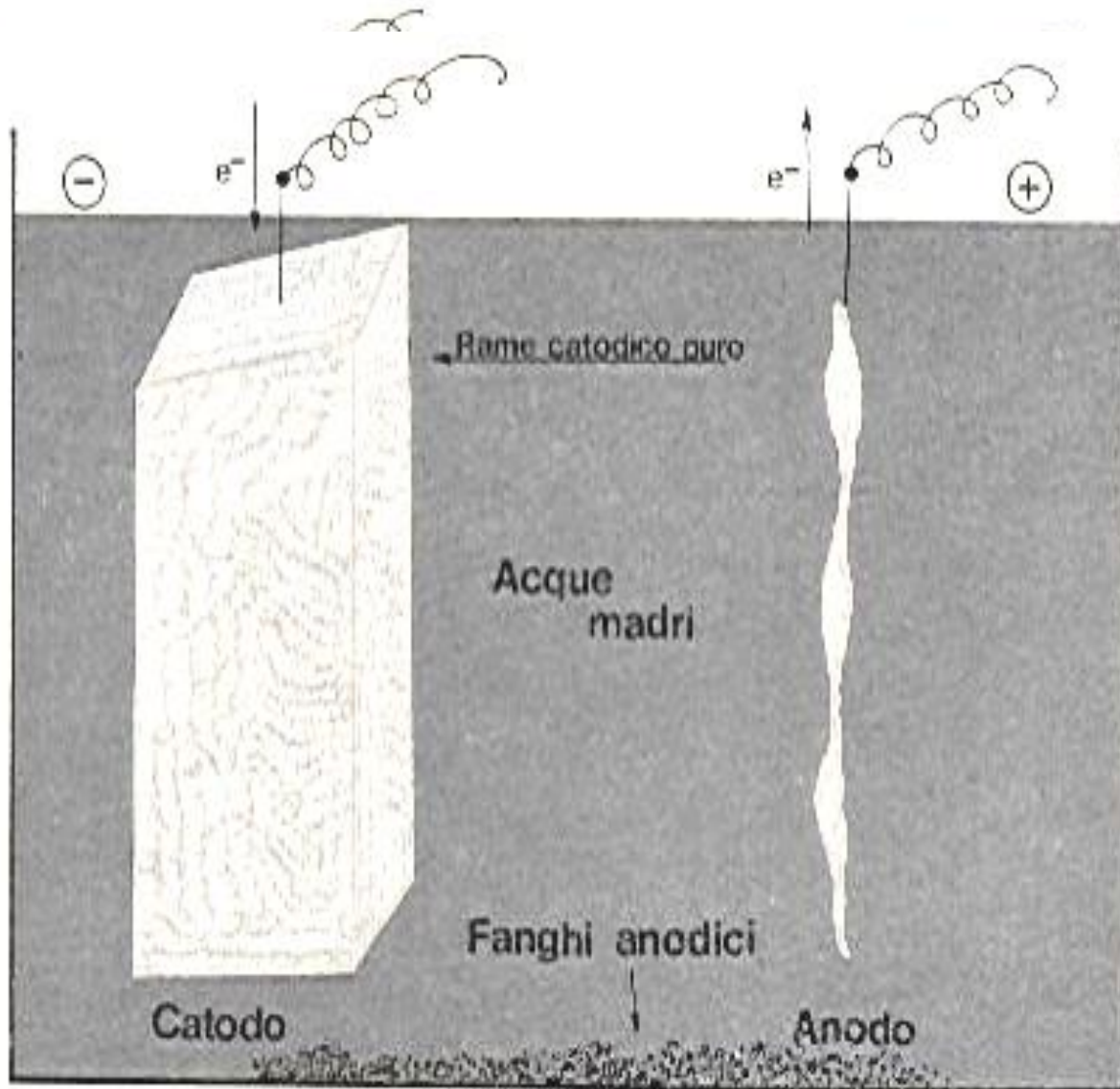


Elettrolisi dell' H₂O



$E_d = 1,23 \text{ Volt}$

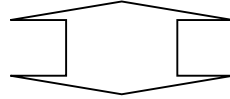
RAFFINAZIONE ELETTROLITICA DEL Cu



**Metalli con potenziale di riduzione maggiore del Cu
Es: (Au, Ag)**

Leggi di Faraday

Quantità di elettrolita formato o decomposto agli elettrodi



Quantità di carica elettrica transitata attraverso la cella elettrolitica

Prima Legge di Faraday

La quantità di una sostanza (in grammi) formata o decomposta ad un elettrodo è proporzionale alla quantità di carica elettrica che ha attraversato la cella durante l'elettrolisi.

$$m = \frac{PE}{F} \cdot q = \frac{PE}{F} \cdot I \cdot t$$

PE	peso equivalente
F	Faraday 96.500 Coulomb
I	intensità di corrente -Ampere
t	tempo in secondi

Seconda Legge di Faraday

Per due celle elettrolitiche attraversate dalla stessa quantità di carica elettrica le quantità delle specie chimiche formate o decomposte agli elettrodi sono proporzionali ai loro pesi equivalenti.

$$m_1 = \frac{PE_1}{F} \cdot q$$

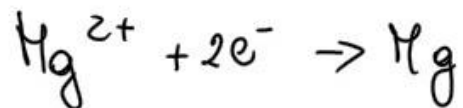
$$m_2 = \frac{PE_2}{F} \cdot q$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{PE_1}{PE_2}$$

Esercitazione elettrolisi

Quanti grammi di Magnesio si depositano al catodo per via elettrolitica, se nella cella contenente MgCl_2 fuso passano 4 A per 30 minuti?

1) AL CATODO AVVIENE IL PROCESSO DI RIDUZIONE



2) DALLA PRIMA LEGGE DI FARADAY

$$m = \frac{PE}{F} \cdot I \cdot t$$

PE = Pequivalente del Mg

$$PE = \frac{PM}{z} = \frac{24,30}{2} = 12,15$$

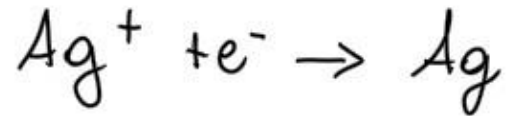
$$t = 30' \rightarrow 30' \times 60 = 1800''$$

$$m = \frac{12,15}{96.500} \cdot 4 \cdot 1800 = 0,90 \text{ g}$$

Esercitazione elettrolisi

Calcolare la carica elettrica necessaria affinché al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di AgCl si scarichino 2 equivalenti di argento.

PROCESSO CATORDICO



DALLA PRIMA LEGGE DI PARADAY

$$m = \frac{PE}{F} \cdot Q$$

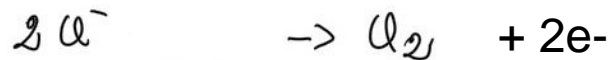
$$Q = \frac{m}{PE} \cdot F = neq \cdot F$$

$$Q = 2 \cdot 96500 = 193.000 \text{ Coulomb}$$

Esercitazione elettrolisi

Calcolare il volume occupato a 20 °C e a pressione atmosferica dal cloro liberato all'anodo di una cella elettrolitica contenente LiCl fuso, attraverso il quale viene fatta passare per 4 ore 15 minuti una corrente di 25 A.

PROCESSO ANODICO DI OSSIDAZIONE



DALLA PRIMA LEGGE DI FARADAY

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{P E_{\text{Cl}_2}}{F} \cdot I \cdot t$$

$$P E_{\text{Cl}_2} = \frac{P M_{\text{Cl}_2}}{z} = \frac{70,90}{2} = 35,45$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{35,45}{96500} \cdot 25 \left[(4 \times 3600) + (15 \times 60) \right]$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 139,72 \text{ g}$$

VOLUME DI CLORO GASSOSO

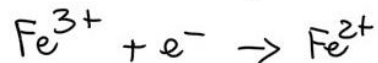
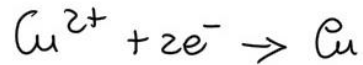
$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{139,72}{70,90} \cdot \frac{0,0821 \cdot 293,15}{1} = 47,43 \text{ L}$$

Esercitazione elettrolisi

In due celle elettrolitiche separate, contenenti rispettivamente $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e FeCl_3 fusi, passa una corrente di 1 A. Calcolare quanto Cu e quanto Fe si sono depositati ai rispettivi elettrodi dopo un'ora e quaranta minuti.

PROCESSI DI RIDUZIONE CATORICI



DALLA PRIMA LEGGE DI FARADAY

$$m_{\text{Cu}} = \frac{PE_{\text{Cu}}}{F} \cdot I \cdot t$$

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{PE_{\text{Cu}}} = n_{\text{eq}_{\text{Cu}}} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{1 \cdot [(1 \times 3600) + (40 \times 60)]}{96.500}$$

$$n_{\text{eq}_{\text{Cu}}} = 0,062$$

DALLA SECONDA LEGGE DI FARADAY

$$n_{\text{eq}_{\text{Cu}}} = n_{\text{eq}_{\text{Fe}}} = 0,062$$

$$m_{\text{Cu}} = 0,062 \cdot PE_{\text{Cu}} = 0,062 \cdot \frac{63,55}{2} = 1,979$$

$$m_{\text{Fe}} = 0,062 \cdot PE_{\text{Fe}} = 0,062 \cdot 55,85 = 3,469$$

Pile

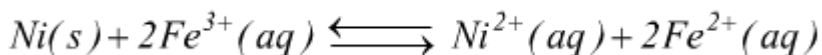
NB. Per i potenziali standard riferirsi alle tabelle

- 1) Calcola il potenziale dell'elettrodo Zn/Zn^{2+} a $25^{\circ}C$ in cui la concentrazione degli ioni $[Zn^{2+}]$ è $0,025M$.
- 2) Una cella galvanica consiste in un elettrodo di Mg immerso in una soluzione $1M$ di $Mg(NO_3)_2$ ed un elettrodo di Cd in una soluzione $1M$ di $Cd(NO_3)_2$. Determina la reazione complessiva e calcola il potenziale standard della cella.
- 3) Calcolare la f.e.m. in condizioni standard di una pila formata dalle coppie Sn/Sn^{2+} e Br^-/Br_2 .
- 4) Data la pila formata dall'associazione delle coppie Cd^{2+}/Cd e Cu^{2+}/Cu determina la reazione redox che viene realizzata e la f.e.m. standard delle pile.
- 5) Trovare la f.e.m. a $25^{\circ}C$ della pila formata dalle coppie Zn^{2+}/Zn e Cu^{2+}/Cu se la concentrazione di Zn^{2+} è $0,1M$ e quella di Cu^{2+} $10^{-9}M$.
- 6) Utilizzando i potenziali standard, valuta se la seguente reazione a $25^{\circ}C$ può avvenire spontaneamente così come è scritta.



Esercizio 9

- 7) Data la reazione che avviene nella pila a $25^{\circ}C$



Calcola la f.e.m. della pila in condizioni standard e poi calcola la f.e.m. della pila quando $[Fe^{3+}] = 0,05M$ $[Fe^{2+}] = 0,03M$; $[Ni^{2+}] = 0,01M$

- 8) Quale concentrazione di Sn^{2+} è necessaria per rendere spontanea la reazione a $25^{\circ}C$ se $[Pb^{2+}] = 1M$?

Risposte

- 1) $-0,8 V$
- 2) $1,97 V$
- 3) $1,21 V$
- 4) $0,74 V$

5) 0,86 V

6) No

7) 1,02 V; 1,09 V

8) 2,18M

ELETTROLISI

1. Calcolare quanti grammi di cadmio si depositano al catodo per via elettrolitica, se nella cella contenente CdCl_2 fuso passano 6 A per 15 minuti.
2. Calcolare la carica elettrica necessaria affinché al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di CuCl_2 si scarichino 5 equivalenti di rame.
3. In due celle elettrolitiche separate, contenenti rispettivamente nitrato di argento e cloruro di alluminio fusi, passa una corrente di 0,5 A. Calcolare quanto argento e quanto alluminio si sono depositati ai rispettivi elettrodi dopo un'ora e venti minuti.
4. Calcolare quanti grammi di zinco si depositano al catodo di una cella elettrolitica contenente ZnCl_2 fuso, se vi passa per 30 minuti una corrente di 5 ampere.
5. Calcolare quanto tempo è necessario per separare elettroliticamente il rame contenuto in 500 ml di una soluzione 0,1 M di CuCl_2 , con una corrente di 2 A.
6. Calcolare l'intensità di corrente necessaria per ottenere al catodo 2,5 g di oro all'ora da una soluzione di AuCl_3 .
7. Calcolare il tempo necessario per purificare 2,272 kg di argento puro all'85% , usato come anodo in una soluzione elettrolitica di nitrato di argento in cui viene fatta passare una corrente di 120 A
8. Calcolare il volume occupato a 20 °C e a pressione atmosferica dal cloro liberato all'anodo di una cella elettrolitica contenente NaCl fuso, attraverso il quale viene fatta passare per 3 ore 45 minuti una corrente di 20 A.

RISOLUZIONI

1. 3,144 g
2. 482.500 C
3. 2,68 g
4. 3,049 g
5. 1^h 20^{min} 25^{sec}
6. 1,02 A
7. 4^h
8. 33,6 l