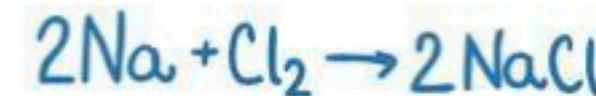
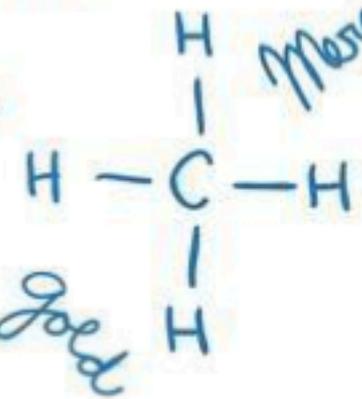
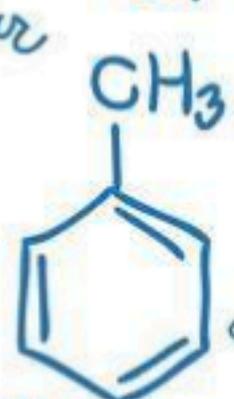
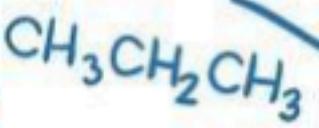
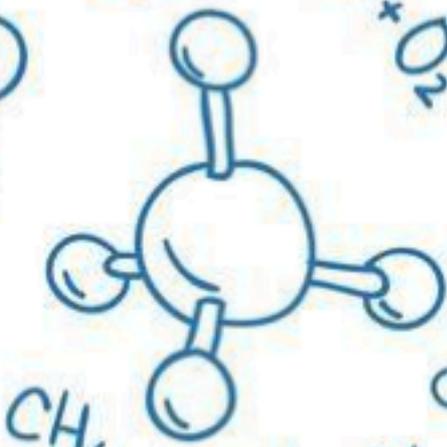
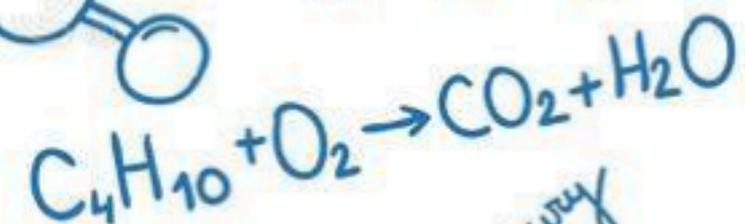
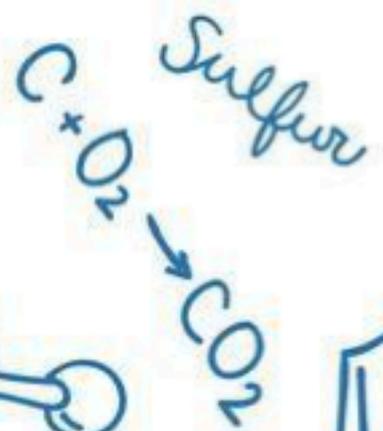
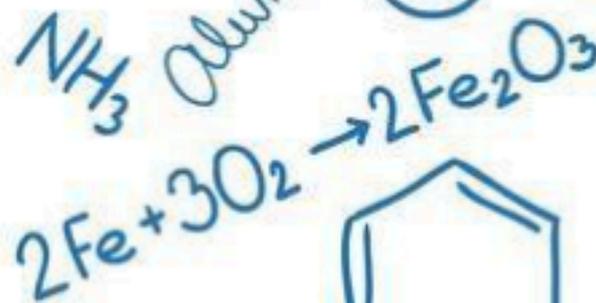
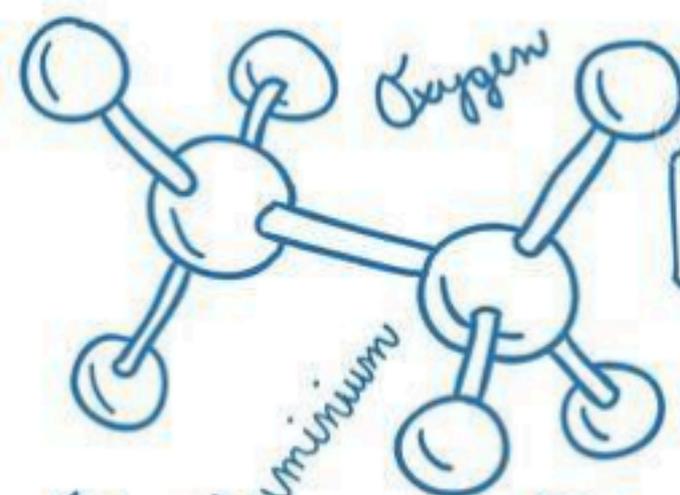
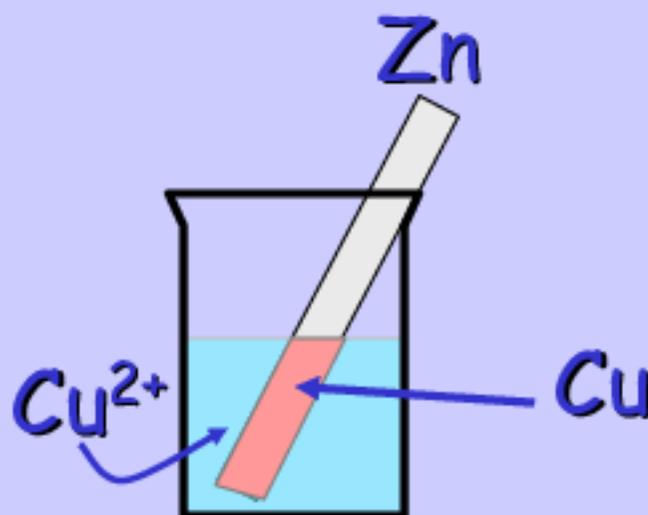
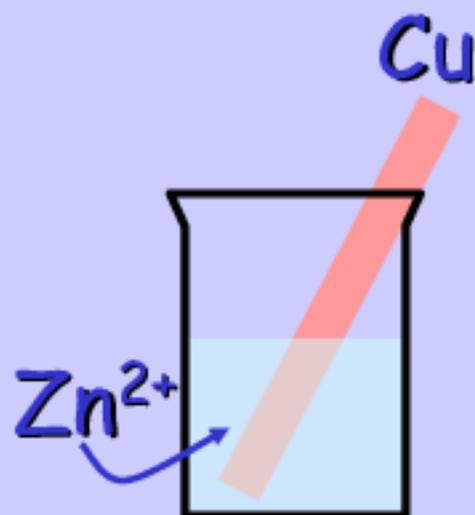
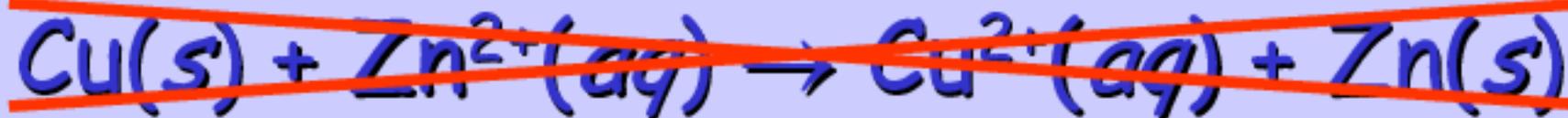


ELTTOCHIMICA



Elettrochimica

Consideriamo le due reazioni di ossido-riduzione:



*potere ossidante
di Cu^{2+}/Cu*

>

*potere ossidante
di Zn^{2+}/Zn*

Solo la seconda avviene spontaneamente

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**.

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.

Consideriamo ad esempio la reazione spontanea che abbiamo visto prima:



le cui due semireazioni sono:

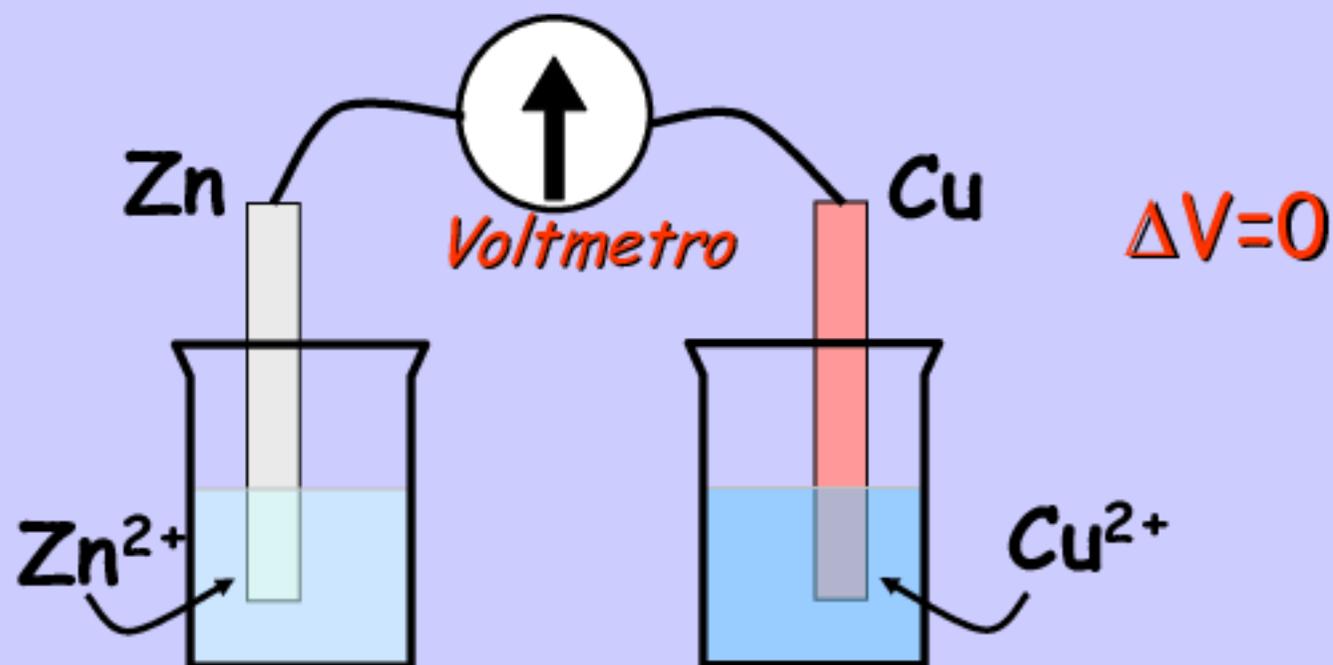


ossidazione

riduzione

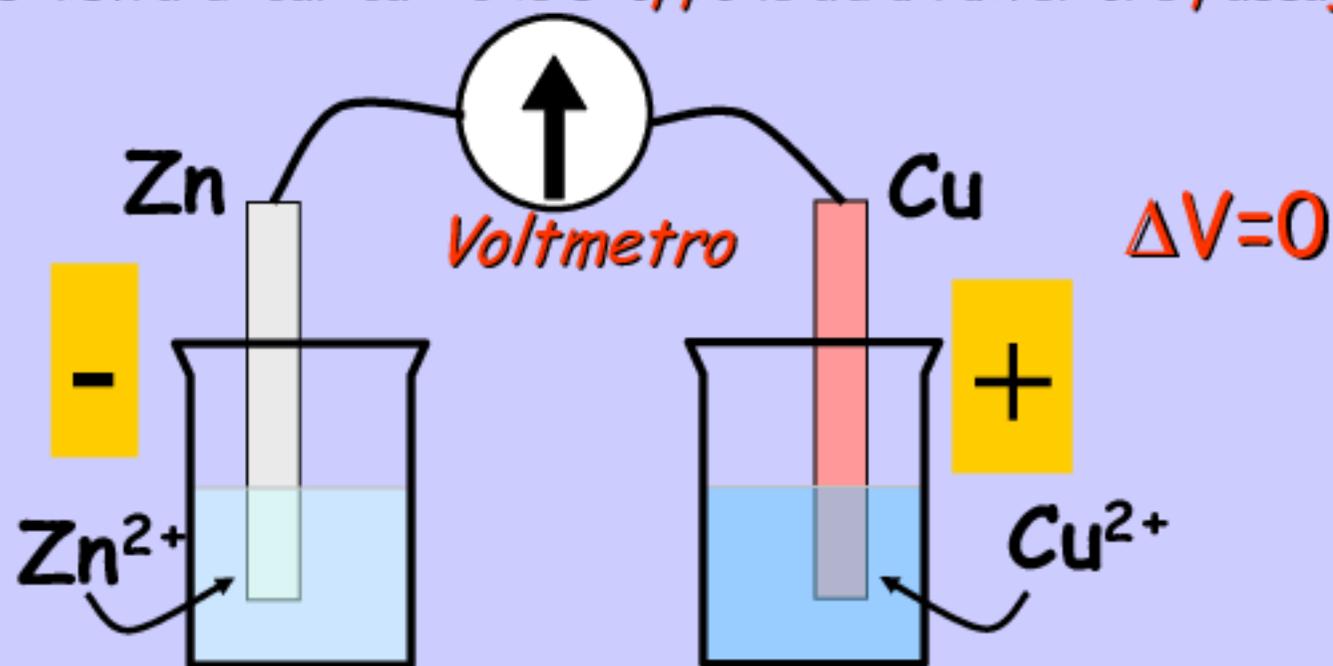


Se la reazione è spontanea, gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.

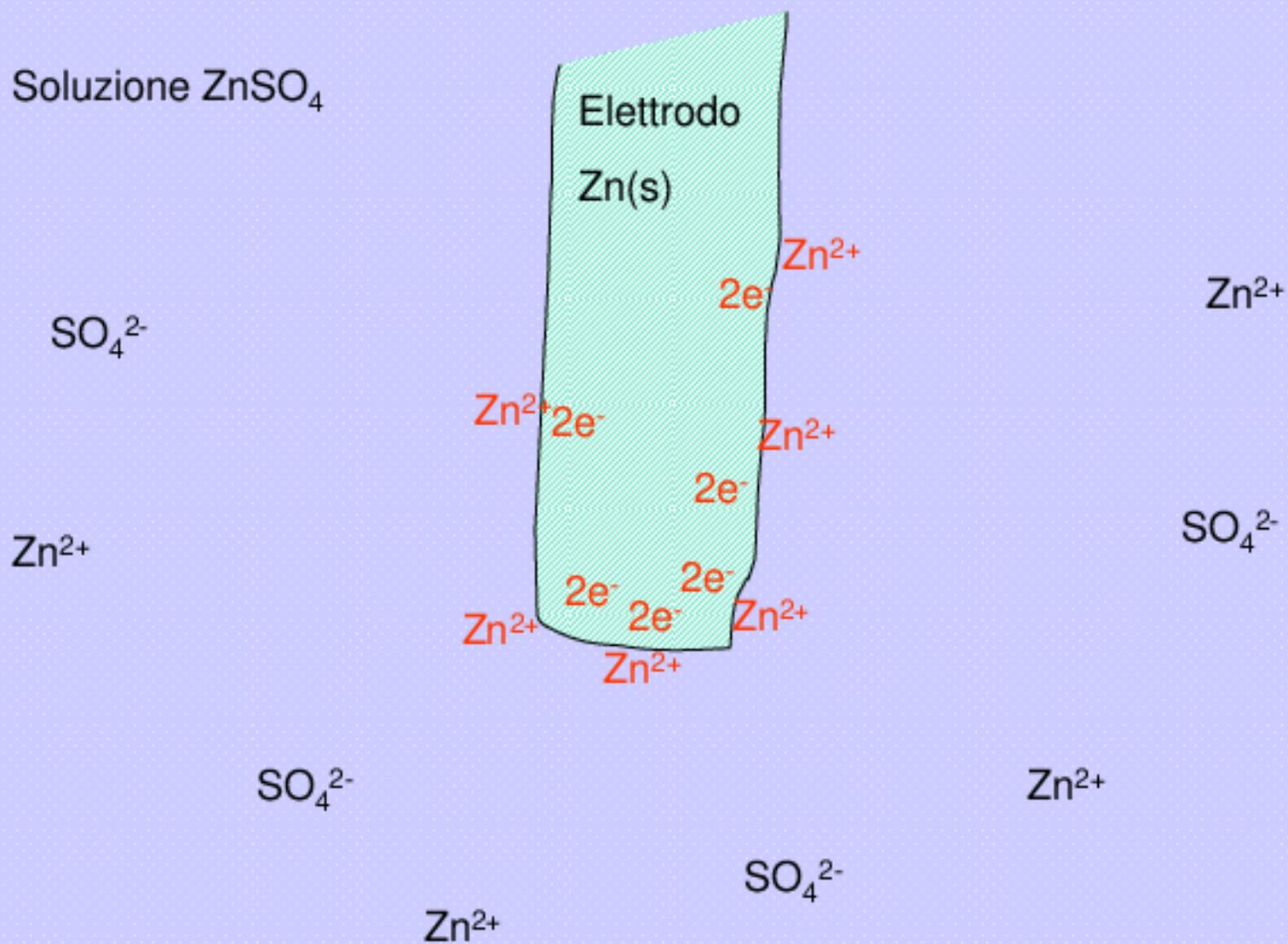




Poiché si ha passaggio di elettroni da sinistra a destra se la neutralità delle soluzioni non viene ristabilita si crea a destra un accumulo di carica + e a sinistra di carica - che si oppone ad un ulteriore passaggio di corrente

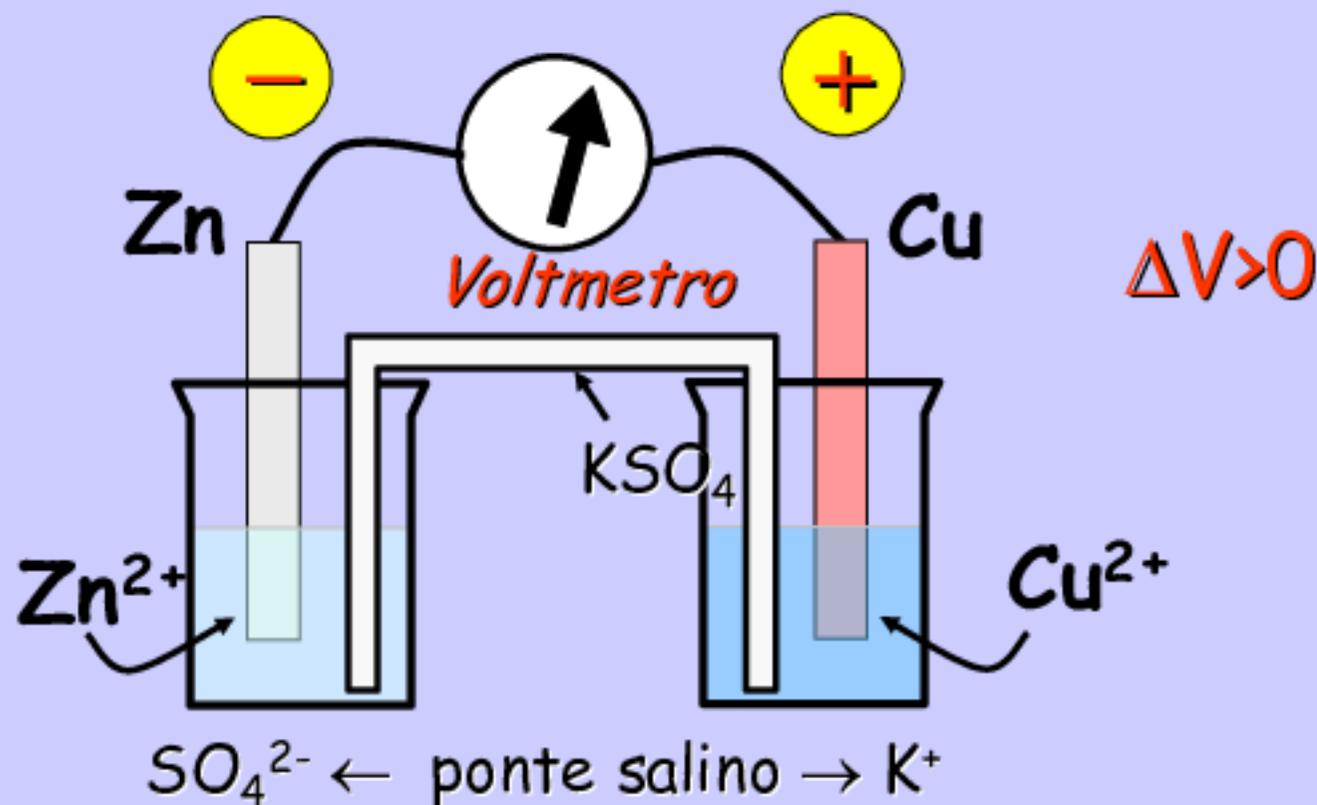


Quando le due soluzioni non sono collegate

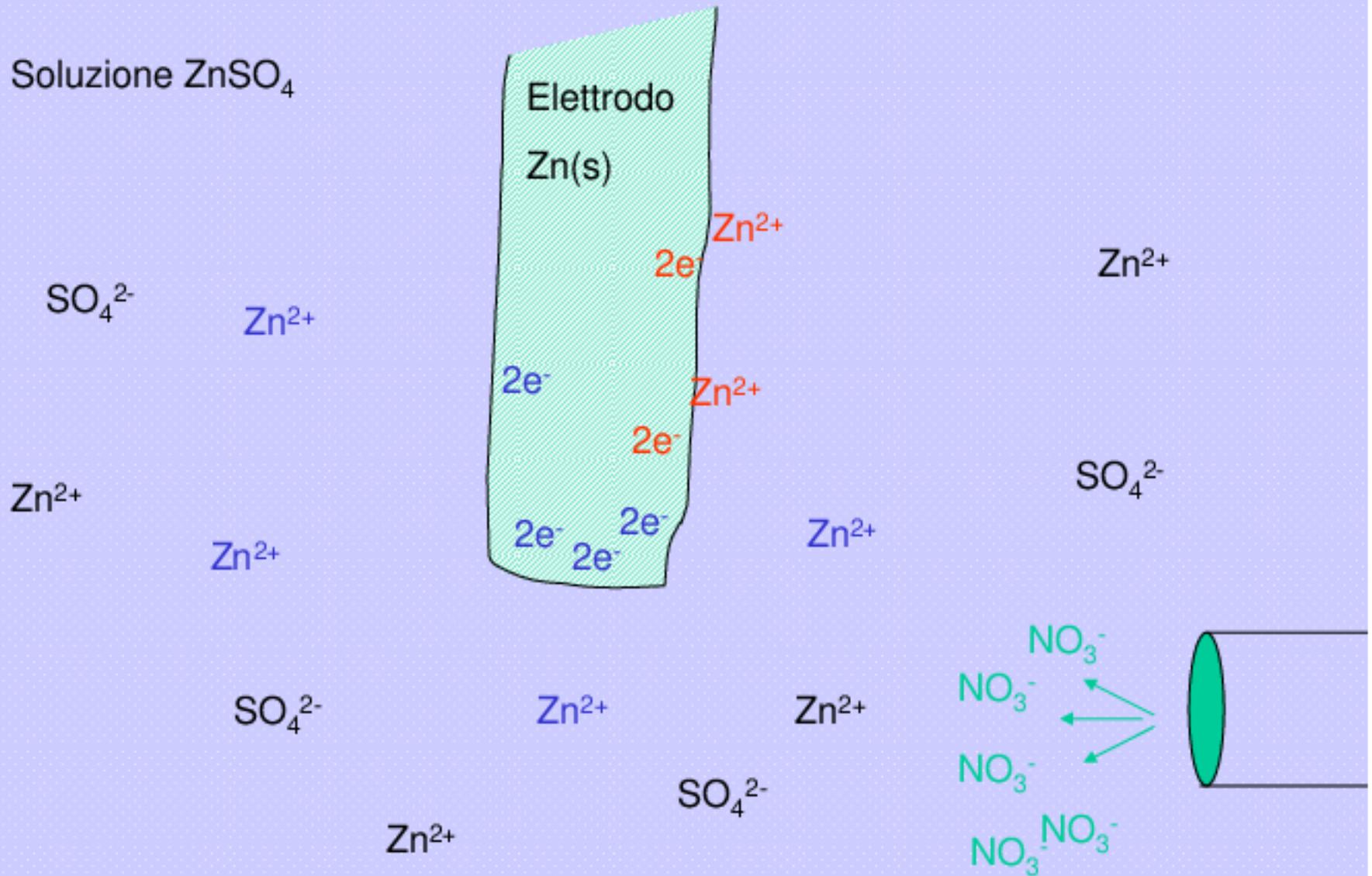


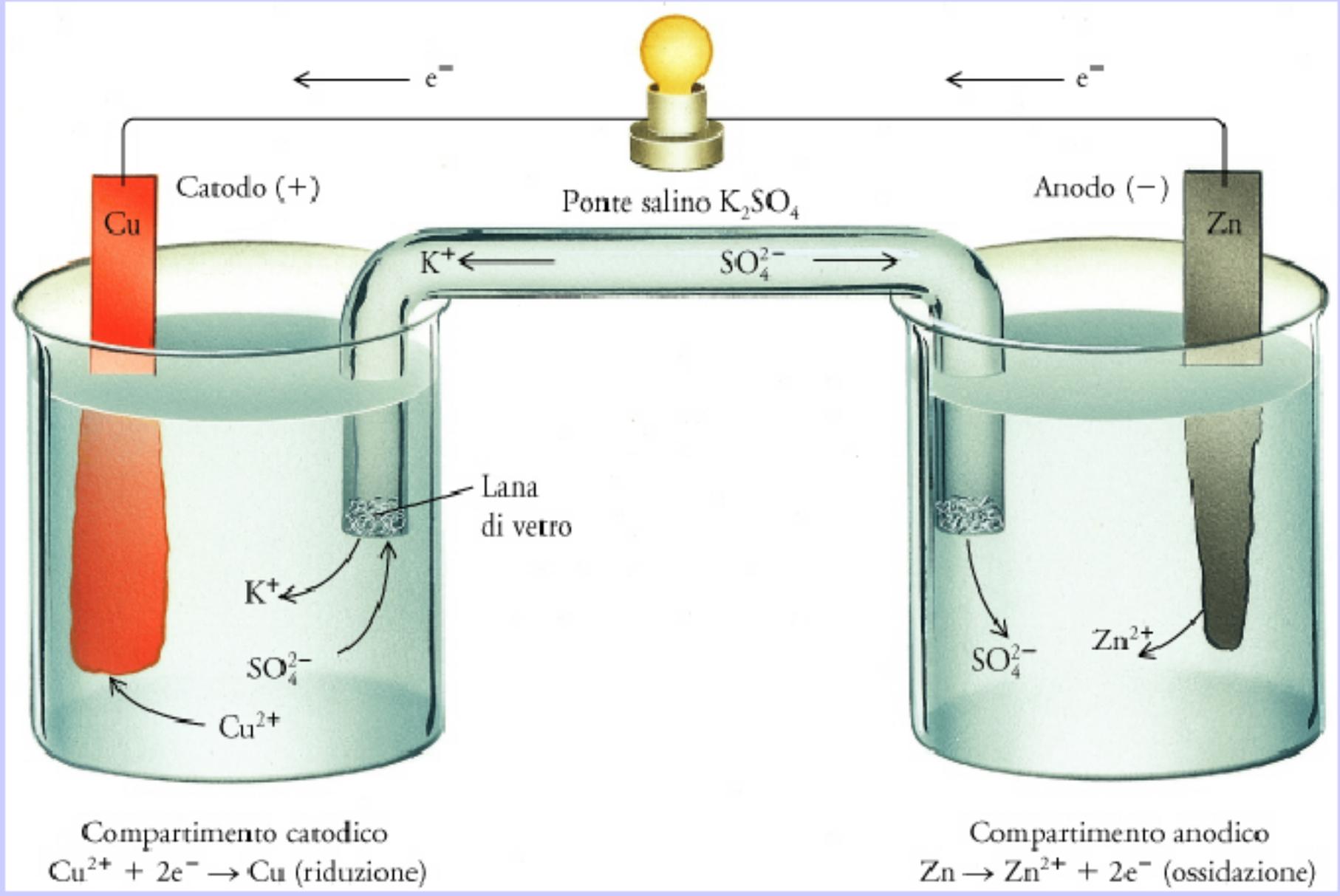


Se la reazione è spontanea, gli elettroni hanno la tendenza ad andare spontaneamente dallo zinco al rame.



Quando le due soluzioni sono collegate con ponte salino





Una cella voltaica 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**

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 (nel caso in figura 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.

Si definisce:

anodo l'elettrodo al quale si ha l'ossidazione

catodo l'elettrodo al quale si ha la riduzione

In una cella gli elettroni fluiscono 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.

Per poter condurre una qualsiasi reazione di ossidoriduzione in una cella voltaica è necessario far uso di altri tipi di elettrodi.

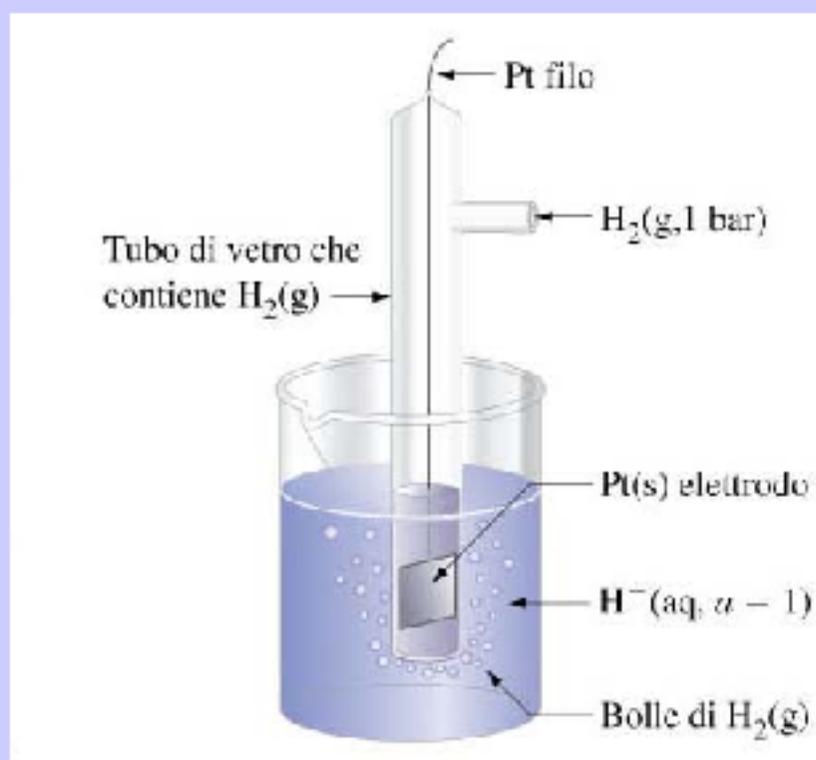
Elettrodo inerte è basato su una barra di metallo inerte (in genere platino, Pt) immerso in una soluzione contenente due ioni legati dalla semireazione:



Elettrodo a gas è basato su una barra di metallo inerte (Pt) immersa in una soluzione contenente uno ione e sulla cui superficie gorgoglia un gas legato allo ione dalla semireazione. Il più comune elettrodo a gas è l'elettrodo ad idrogeno:

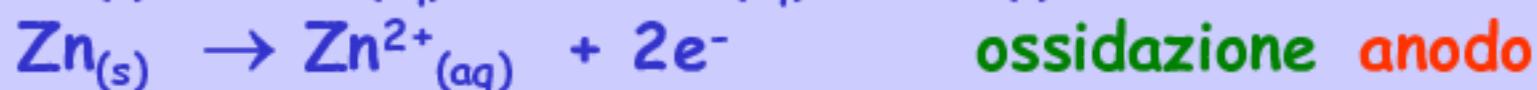


In entrambi i casi il platino non prende parte alla reazione di cella ma serve solo da trasferire gli elettroni dalla semicella al circuito.



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 è per la precedente cella voltaica basata sulla reazione



è schematizzata come:



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

In generale, la notazione sottointende che le parti sono collegate come segue:



La notazione più completa specifica anche la composizione (concentrazioni, pressioni parziali) di una semicella:



Le parti metalliche degli elettrodi sono sempre scritte alle estremità e sono separate dalle specie in soluzione da una barretta verticale che indica una separazione di fase: quella di sinistra è il polo negativo e viceversa. Le due semicelle sono separate da due barrette verticali che indicano il ponte salino.

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



Forza elettromotrice

Durante il normale funzionamento di una cella voltaica la differenza di potenziale misurata fra i due elettrodi (ad esempio 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 massima differenza di potenziale fra i due elettrodi di una cella voltaica, misurata idealmente a corrente quasi nulla, è detta **forza elettromotrice (fem)** o anche **potenziale** della cella ed è indicata con E_{cella} . Tale grandezza è importante perché può essere messa direttamente in correlazione con il lavoro massimo 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

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

Inoltre poiché la 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

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

Nel sistema internazionale le unità sono

Q	coulomb	C
ΔV	volt	V

i	Ampère	A
t	secondi	s

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

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

in cui E_{cella} è la fem della cella e n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione totale bilanciata. 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

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

La fem di una cella rappresenta una misura quantitativa della tendenza dei reagenti a formare i prodotti cioè della reazione ad avvenire.

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

fem standard di cella e potenziali standard di elettrodo

La fem di una cella voltaica è caratteristica per ogni data cella cioè per ogni data reazione di ossidoriduzione. Per ogni data cella voltaica la fem dipende anche dalle concentrazioni delle specie implicate e dalla temperatura. 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. Definiamo **fem standard**, E°_{cella} , di una cella voltaica la fem della cella che opera in condizioni standard, cioè concentrazione dei soluti pari a 1 M, pressione parziale dei gas pari a 1 atm e 25°C. Ad esempio la cella zinco-rame (nota anche come pila Daniell) ha una $E^{\circ}_{\text{cella}} = 1,10\text{V}$ cioè se fatta operare con $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$ genera una differenza di potenziale massimo di 1.10V.

Relazione fra fem e costante di equilibrio

Dalla termodinamica è possibile dimostrare che la variazione di energia libera di una reazione è uguale al lavoro utile massimo che quella reazione può produrre a T e P costanti:

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

In una cella voltaica il lavoro è quello elettrico, $-nFE_{\text{cella}}$ e riferendosi a reagenti e prodotti in condizioni standard

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{cella}}$$

Data la fem standard di una cella è possibile calcolare la costante di equilibrio della reazione di cella.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Si ottiene:

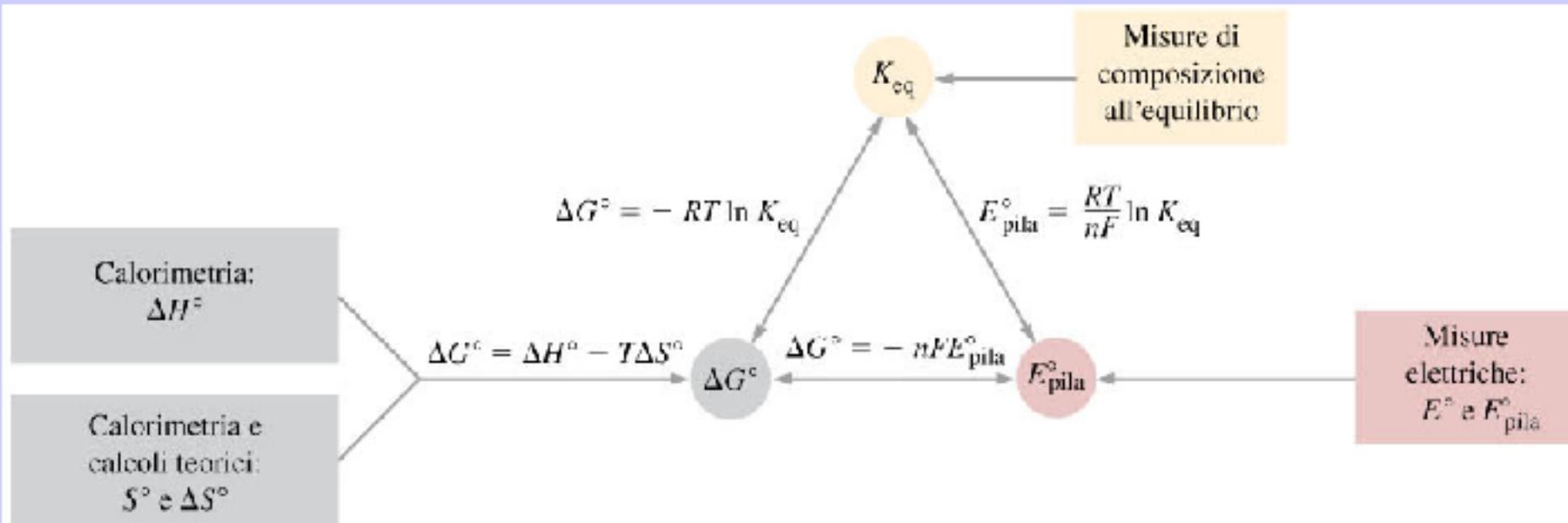
$$-nFE^0_{\text{cella}} = -RT\ln K$$

$$E^0_{\text{cella}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2.303RT}{nF} \log K$$

Sostituendo i valori delle costanti R ed F a 25°C si ha:

$$E^0_{\text{cella}} = \frac{0,0592}{n} \log K$$

$$K = 10^{\frac{nE^0_{\text{cella}}}{0,0592}}$$



Riassunto delle correlazioni tra termodinamica, equilibri ed elettrochimica

Problema - Calcolare il ΔG^0 e K per la reazione :



Sapendo che E^0_{cella} della pila ad essa accoppiata è 1,1 V.

La reazione si scompone in due semireazioni



Nella reazione sono trasferiti due elettroni quindi $n=2$. Il ΔG^0 è dato da:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{cella}} = -2 \times 96500 \text{ C} \times 1,10 \text{ V} = -212300 \text{ J} = -2,12 \times 10^2 \text{ kJ}$$

La costante di equilibrio è

$$K = 10^{\frac{nE^0_{\text{cella}}}{0.0592}} = 10^{\frac{2 \times 1.10}{0.0592}} = 10^{37.2} = 1.6 \times 10^{37}$$

Si noti che K ha un valore enorme per cui la reazione anche se formalmente di equilibrio è in pratica completamente spostata a destra come esplicitamente indicato dalla singola freccia.

Si osservi che E^0_{cella} è proporzionale e di segno opposto a ΔG^0 e quindi E^0_{cella} grande e positivo indica ΔG^0 grande e negativo e quindi che la reazione è molto spostata verso i prodotti.

La fem totale della cella può essere considerata come la somma di due contributi: uno dovuto alla semireazione di riduzione (catodo) ed uno alla ossidazione (anodo):

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{riduz.}} + E_{\text{ossid.}}$$

noti come potenziale di riduzione e ossidazione.

Per il potenziale di ossidazione e quello di riduzione della stessa coppia redox vale la relazione:

$$E_{\text{ossid.}} (\text{semireazione}) = -E_{\text{riduz.}} (\text{semireazione opposta})$$
$$E_{\text{ossid.}} (2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2) = -E_{\text{riduz.}} (\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e})$$

Quindi per costruire una scala del potere ossidante o riducente basta tabulare uno dei due potenziali: quello di ossidazione o quello di riduzione.

Per convenzione ci si riferisce solo ai potenziali di riduzione che vengono chiamati potenziali di elettrodo e indicati con E.

Ad esempio per la cella rame-zinco:



$$E_{\text{cella}} = E_{\text{riduz.}} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + E_{\text{ossid.}} (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

Poiché però

$$E_{\text{ossid.}} (\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = - E_{\text{riduz.}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

si può scrivere

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{riduz}} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_{\text{riduz}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

in cui i potenziali di riduzione si riferiscono alle due semireazioni scritte entrambe come riduzioni



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

Il **potenziale standard di riduzione di un elettrodo, E^0** , è il potenziale di quell'elettrodo nelle condizioni standard (1M per i soluti 1 atm per i gas e 25°C).

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 un valore convenzionale 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.

L'elettrodo di riferimento è l'elettrodo standard di idrogeno ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$) cui è assegnato il valore convenzionale di **0,0 V**.

In pratica per ottenere il valore di E^0 per un dato elettrodo si costruisce una pila accoppiando tale elettrodo in condizioni standard all'elettrodo standard ad idrogeno e si misura il valore di E^0_{cella} . Se in tale pila l'elettrodo da caratterizzare ha luogo una ossidazione (si comporta da anodo) si ha:

$$E^0_{\text{cella}} = E^0_{(\text{H})} - E^0 = 0.0 - E^0 \rightarrow E^0 = -E^0_{\text{cella}}$$

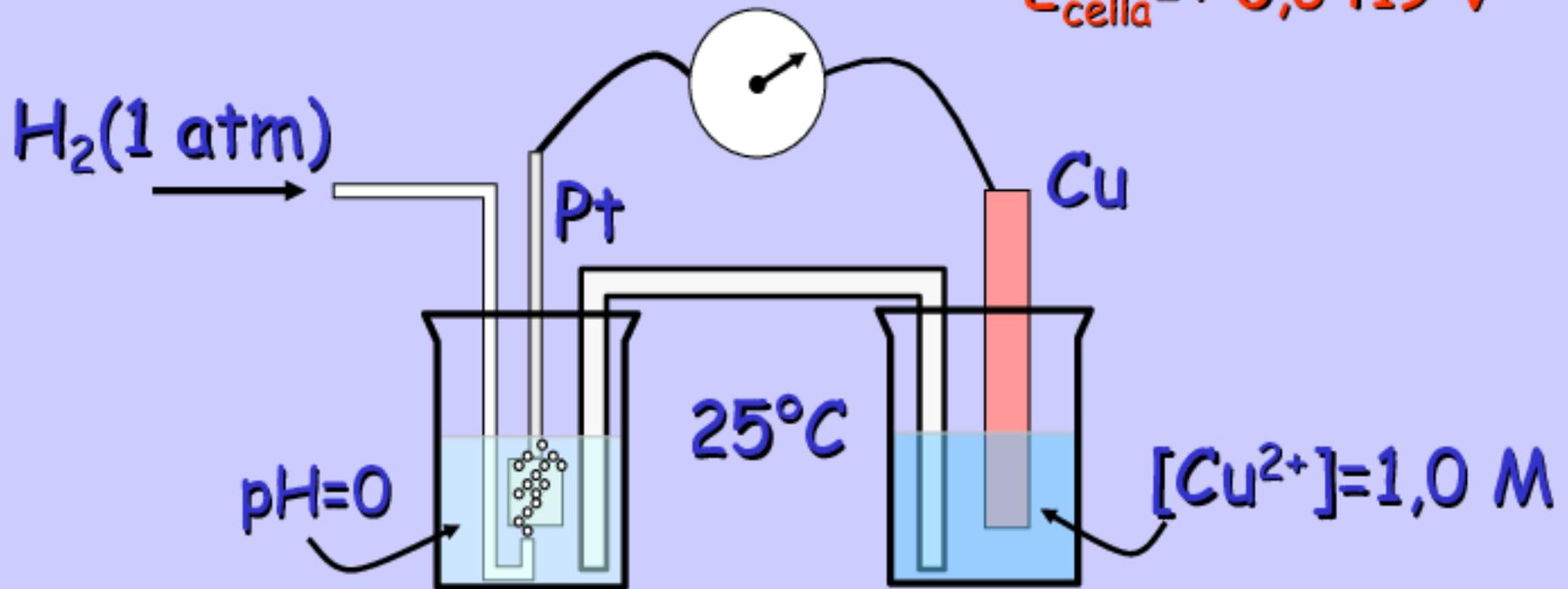
Se invece subisce una riduzione (si comporta da catodo) si ha:

$$E^0_{\text{cella}} = E^0 - E^0_{(\text{H})} = E^0 - 0.0 \rightarrow E^0 = E^0_{\text{cella}}$$

Potenziale standard di riduzione:



$$E_{\text{cella}} = + 0,3419 \text{ V}$$



Consideriamo i due elettrodi di rame e zinco. Per quello di rame si osserva sperimentalmente:



$$E^{\circ}_{\text{cella}} = 0.34\text{V}$$



da cui

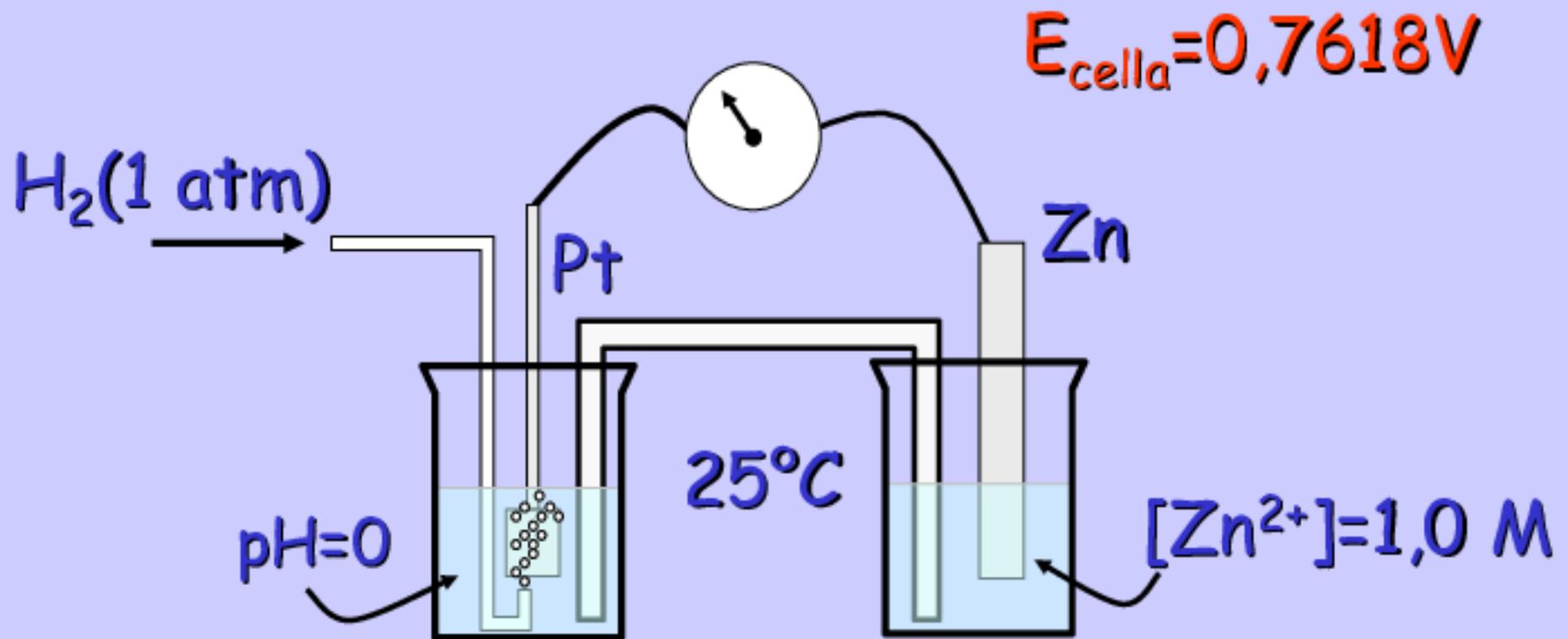
$$E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{H}_2}$$

$$0.34 = E^{\circ}_{\text{Cu}} - 0$$

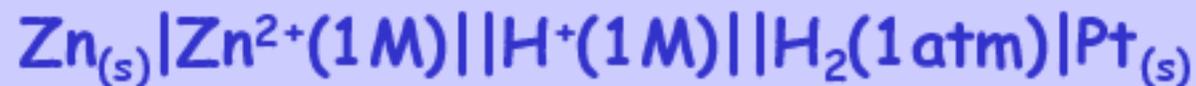
$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = +0.34$$

elettrodo Cu catodo

Potenziale standard di riduzione:



Per quello a zinco



$$E^{\circ}_{\text{cella}} = 0.76\text{V}$$



da cui

$$E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{Zn}}$$

$$0.76 = 0 - E^{\circ}_{\text{Zn}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}} = -0.76$$

elettrodo Zn anodo

I segni attribuiti possono essere giustificati intuitivamente considerando che **la semireazione di riduzione è tanto più favorita quanto maggiore (più positivo) è il potenziale standard di elettrodo**: il rame si riduce più facilmente di H^+ ed ha un potenziale positivo (>0.00), lo zinco più difficilmente ed ha un potenziale negativo (<0.00).

In questo modo sono stati misurati e tabulati i potenziali standard di riduzione per le principali semireazioni elettrodiche.

- **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 ($E^0_{\text{oss}} = -E^0_{\text{rid}}$).**

I **migliori ossidanti** sono quindi quelli con elevati valori positivi di E^0 mentre i migliori riducenti sono quelli con elevati valori negativi di E^0 . I migliori ossidanti sono quindi specie come F_2 , $S_2O_8^{2-}$



I **migliori riducenti** sono i metalli alcalini Li , Na , ...



Tabelle di potenziali standard di elettrodo sono molto utili perché permettono di ricavare le fem standard di tutte le celle costituite dalle possibili combinazioni di elettrodi elencati: ad esempio da **35** valori di potenziali di elettrodo si possono ottenere le fem di **595** celle.

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	E°, V
Acidic solution	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.866
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.075
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.763
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.455
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
Basic solution	
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828

fem di cella dai potenziali di elettrodo

La fem di una cella voltaica costituita da due elettrodi standard può essere immediatamente calcolata noti i valori dei due potenziali standard di elettrodo. Consideriamo ad esempio una cella costituita da un elettrodo standard di cadmio ed uno di argento i cui potenziali standard di riduzione sono:



$$E^{\circ}_{\text{Cd}} = -0.40$$



$$E^{\circ}_{\text{Ag}} = +0.80$$

Dal confronto fra i due valori si vede che il potenziale di riduzione maggiore è quello dell' Ag^{+} : sarà quindi l' Ag^{+} a ridursi mentre l'altra semireazione si inverte e procede come ossidazione.

Le due semireazioni osservate saranno quindi:



Per ottenere la reazione globale di cella dobbiamo moltiplicare la seconda reazione per 2 e sommare:



Si noti che anche se la seconda semireazione è stata moltiplicata per due il corrispondente potenziale di elettrodo E°_{Ag} non va moltiplicato e rimane inalterato.

E° è una grandezza intensiva.

Esempio: la cella precedente invertita



Per questa ipotetica cella la reazione sarebbe



Il valore negativo di E^0_{cella} sta però a indicare che la cella funziona spontaneamente nel verso opposto e che la reazione di cella è spontanea nel verso opposto.

Dipendenza della fem dalla concentrazione

La fem di una cella dipende dalla concentrazione degli ioni e dalla pressione di eventuali gas implicati nella reazione di cella tramite una relazione nota come equazione di Nernst.

Tale equazione può essere ricavata a partire dalla relazione termodinamica

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

in cui Q è il quoziente termodinamico della reazione.
Ricordando le relazioni

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

$$\Delta G^0 = -nFE_{cella}^0$$

si ricava

$$-nFE_{cella} = -nFE_{cella}^0 + RT \ln Q$$

Dividendo per $-nF$ entrambi i membri otteniamo

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

equazione di Nernst

Se in una reazione spontanea partiamo dai soli reagenti, al progredire della reazione aumentano Q e $\log Q$ e quindi diminuisce E_{cella} fino a che non si raggiunge l'equilibrio in corrispondenza del quale $E_{\text{cella}} = 0$ e quindi

$$0 = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log K$$

$$E_{\text{cella}}^0 = \frac{0.0592}{n} \log K$$

già ricavata in precedenza.

Problema - Calcolare la fem a 25°C della seguente cella



Sapendo che la sua fem standard è 1,10V.

La reazione della cella è



L'equazione di Nernst può essere scritta

$$\begin{aligned} E_{\text{cella}} &= E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \\ &= 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.10 - 0.0296 \cdot (-4) = \\ &= 1.10 + 0.12 = 1.22 \text{V} \end{aligned}$$

Si noti che rispetto alle condizioni standard $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$ la fem è aumentata perché abbiamo diminuito maggiormente la concentrazione del prodotto, Zn^{2+} , cosicché la reazione è più spostata verso destra.

L'equazione di Nernst può essere applicata anche per calcolare il potenziale in condizioni diverse da quelle standard di un singolo elettrodo. In pratica l'equazione è applicata nella stessa maniera alla semireazione di riduzione trascurando gli elettroni nella definizione di Q.

Ad esempio per la semicella



si ha

$$E_{\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

La fem di una cella in condizioni non standard può quindi essere alternativamente ottenuta calcolando separatamente i due potenziali in condizioni non standard e applicando poi la relazione

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

Ad esempio per la cella zinco-rame si avrebbe, per l'elettrodo a zinco la relazione vista sopra, per quello di rame



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

e quindi

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} =$$

$$= E_{\text{Cu}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} =$$

$$= (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} =$$

$$= E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Equaz. di Nernst complessiva

Pila a concentrazione

La forma dell'equazione di Nernst suggerisce che si potrebbe generare una differenza di potenziale anche per una cella con $E^0_{\text{cella}}=0$, sfruttando semplicemente differenze di concentrazione in una cella costituita da due stessi elettrodi, nota come **pila di concentrazione**.

Consideriamo ad esempio la seguente cella in cui le due semicelle sono entrambe costituite da una barra di Ag immersa in una soluzione di Ag^+



anodo(-)

catodo(+)

Sperimentalmente si osserva una differenza di potenziale con la semicella a concentrazione inferiore che funziona da anodo (polo negativo). Le due semireazioni e la reazione di cella sono quindi:

Le due semireazioni e la reazione di cella sono quindi:



La reazione di cella corrisponde alla tendenza spontanea delle due soluzioni a mescolarsi: la fem diventa uguale a zero quando le due soluzioni raggiungono la stessa concentrazione.

Per questo tipo di celle il potenziale standard di cella, E^0_{cella} , è zero, infatti $E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0$.

L'equazione di Nernst diventa quindi

$$E_{\text{cella}} = E^0_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{1} \log Q = 0.00 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.01}{1.0} = 0.12 \text{ V}$$

Un metodo alternativo per risolvere il calcolo della fem in pile di concentrazione consiste nell'applicare l'equazione di Nernst alle singole semireazioni entrambe scritte come riduzione:



Quindi:

$$E_{(1)} = E_{(1)}^0 - \frac{0.0592}{1} \log Q_{(1)} = 0.80 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{0.01} = 0.68 \text{ V}$$

$$E_{(2)} = E_{(2)}^0 - \frac{0.0592}{1} \log Q_{(2)} = 0.80 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{1} = 0.80 \text{ V}$$

Essendo $E_{(2)} > E_{(1)}$, concludiamo che la semicella (2) è il catodo mentre (1) è l'anodo. Quindi:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E_{(2)} - E_{(1)} = 0.80 - 0.682 = 0.12 \text{ V}$$

Applicazioni dell'equazione di Nernst

Usando l'equazione di Nernst è possibile da misure di fem di cella risalire alle concentrazioni di specie in soluzione. Questo approccio è particolarmente utile quando si tratta di determinare concentrazioni particolarmente basse come nel caso della misura del pH o della solubilità di sali poco solubili.

Misure di pH

Supponiamo di avere una soluzione acquosa di cui si voglia misurare il pH: a tale scopo si costruisce una cella voltaica costituita da un elettrodo ad idrogeno in cui una barra di platino è immersa nella soluzione di cui si vuole misurare il pH e in cui gorgoglia H_2 gassoso ad 1 atmosfera ed un altro elettrodo il cui potenziale di semicella sia noto, ad esempio l'elettrodo standard di zinco.



La fem di questa cella dipende dalle concentrazioni degli ioni H^{+} tramite l'equazione di Nernst

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log Q$$

in cui

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,00 - (-0,76) = 0,76$$

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^{+}]^2} = \frac{1}{[\text{H}^{+}]^2}$$

Si ha quindi

$$E_{\text{cella}} = 0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$
$$= 0,76 + \frac{0,0592}{2} 2 \log[\text{H}^+] = 0,76 - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

Da cui si ricava

$$\text{pH} = \frac{0,76 - E_{\text{cella}}}{0,0592}$$



Elettrodo a vetro e pHmetro

Il potenziale dell'elettrodo a vetro dipende dalla concentrazione di ioni idrogeno nella soluzione che si esamina. La differenza di potenziale tra elettrodo a vetro ed elettrodo di riferimento è convertita in pH sul display.

Lo stesso principio può essere utilizzato per determinare la concentrazione incognita di qualsiasi specie costruendo una cella volatica in cui la specie in questione partecipa alla semireazione di un elettrodo mentre l'altro elettrodo è un elettrodo standard noto.

Esempio: Misurare la concentrazione di Ni^{2+} nella seguente cella se la sua fem a 25°C è $0,34\text{ V}$ sapendo che $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$ e $E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{V}$



Scriviamo le due semireazioni:



L'equazione di Nernst è

$$E_{\text{cella}} = (E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$0,34 = (-0,23 + 0,76) - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$0,34 = 0,53 + \frac{0,0592}{2} \log[\text{Ni}^{2+}]$$

$$0,0296 \log[\text{Ni}^{2+}] = 0,34 - 0,53 = -0,19$$

$$\log[\text{Ni}^{2+}] = -\frac{0,19}{0,0296} = -6,42$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6,42} = 3,80 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Determinazione del K_{ps}

Lo stesso principio permette di determinare la concentrazione di uno ione implicato in un equilibrio di solubilità in una opportuna soluzione satura del sale poco solubile (in genere in acqua pura o in una soluzione a concentrazione nota dell'altro ione) e da questa risalire poi al K_{ps} . Spesso si fa uso di pile di concentrazione che semplificano l'equazione di Nernst.

Esempio - Determinare il K_{ps} di AgCl sapendo che la fem della seguente pila



è di 0,58V a 25°C.

La reazione di cella è



in cui $\text{Ag}^{+}(\text{incogn.})$ è la concentrazione di ioni Ag^{+} nella soluzione satura di AgCl(s) contenente $\text{Cl}^{-} 1\text{M}$.

$$E_{\text{cella}} = 0,00 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{1}$$

$$0,58 = -0,0592 \log[\text{Ag}^+] \quad \log[\text{Ag}^+] = -9,80$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-9,80} = 1,58 \times 10^{-10}$$

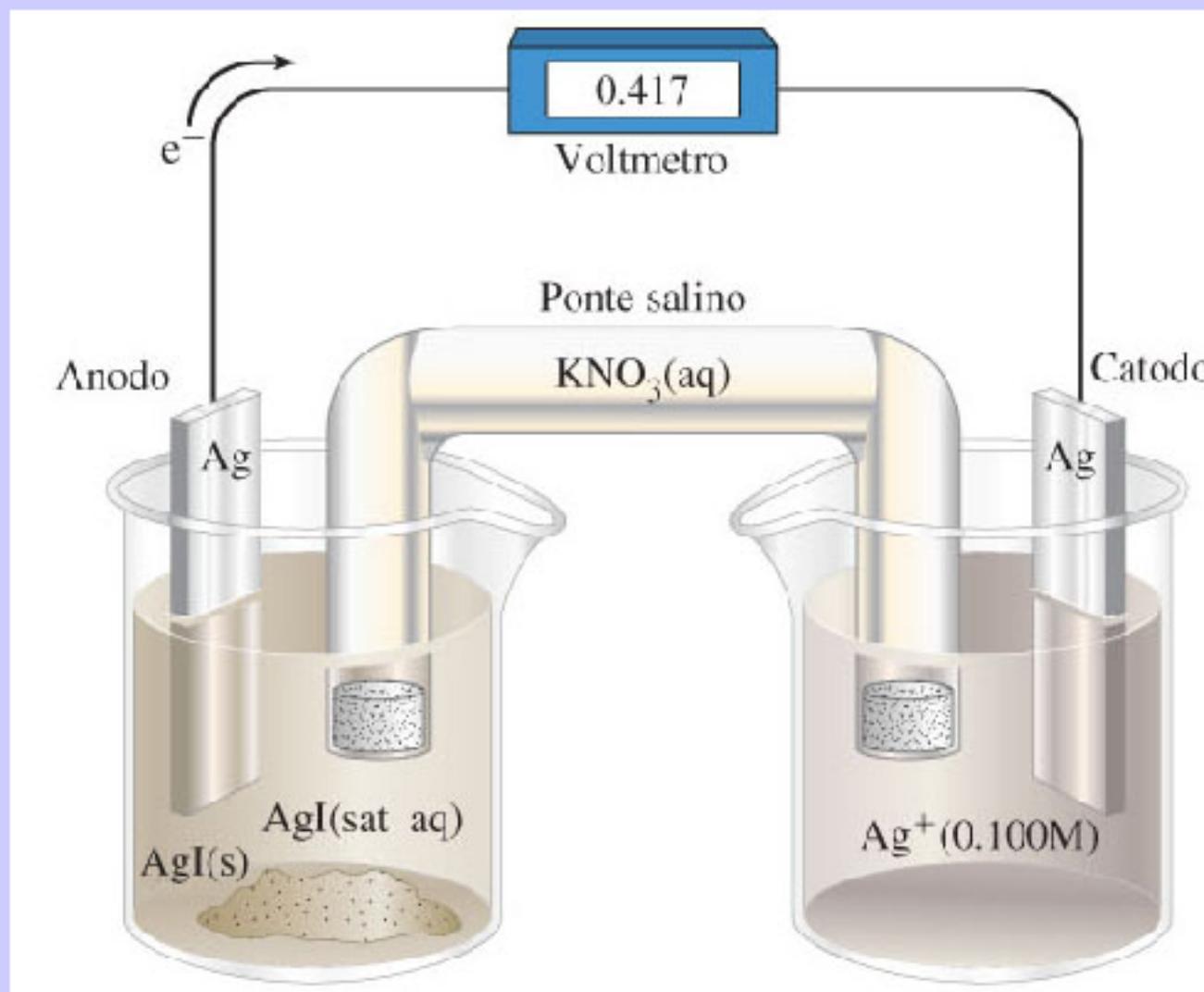
Dall'espressione per K_{ps}



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{\text{ps}} = (1,58 \times 10^{-10})(1) = 1,58 \times 10^{-10}$$

Pila a concentrazione per la misura del K_{ps} di AgI



ELETTROLISI

Una **cella elettrolitica** è una cella nella quale una corrente fa avvenire una reazione chimica che altrimenti non avverrebbe in quanto non spontanea. Il processo che avviene in una cella elettrolitica è detto **elettrolisi**.

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



$$E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71\text{V}$$



$$E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,36\text{V}$$



$$E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,68\text{V}$$

Una cella elettrolitica è generalmente più semplice di un cella voltaica, in quanto:

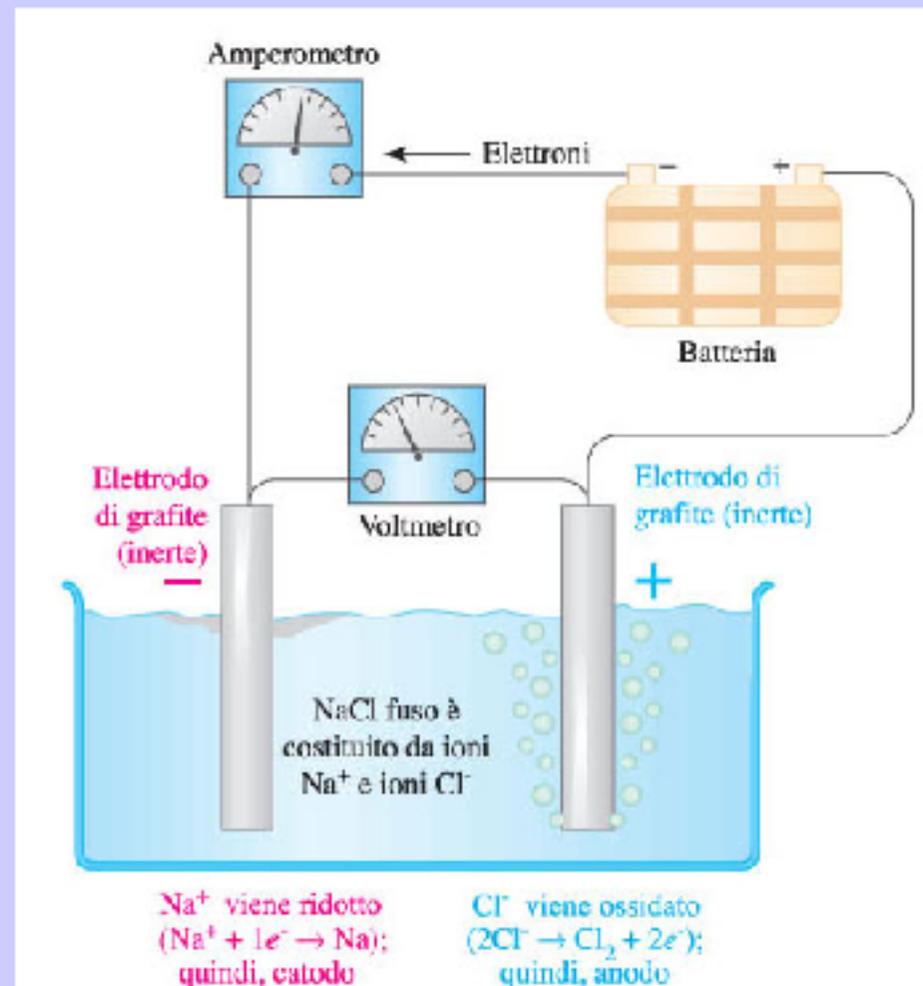
- non è necessario far avvenire separatamente le due semireazioni
- La polarità degli elettrodi è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica

Possiamo distinguere due tipi di elettrolisi:

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

Elettrolisi di sali fusi

L'elettrolisi di sali fusi è semplice da trattare perché le possibili semireazioni sono solo quelle che coinvolgono i due ioni che sostituiscono il sale. Consideriamo ad esempio una cella elettrolitica per l'elettrolisi di NaCl fuso



Due elettrodi inerti, platino o grafite, sono immersi in una soluzione di NaCl fuso (costituito da ioni Na^+ e Cl^- liberi di muoversi) e connessi ad un generatore di corrente elettrica (batteria).

All'elettrodo connesso al polo positivo della batteria si ha la semireazione di ossidazione del Cl^-



mentre all'elettrodo negativo si ha la riduzione dell' Na^+



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:



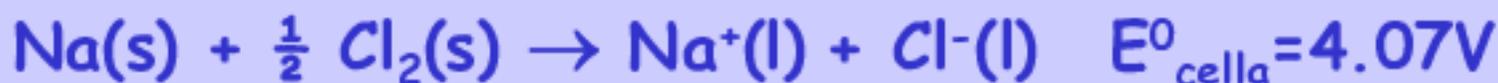
ed ha direzione opposta rispetto alla reazione spontanea. Affinchè tale elettrolisi possa avvenire, la differenza di potenziale della batteria deve essere superiore (ed opposta) alla fem della cella voltaica corrispondente alla reazione spontanea, cioè:



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



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



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.

Elettrolisi di soluzioni acquose

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

L'acqua può dare sia una semireazione di **riduzione**



che una di **ossidazione**



Ricordiamo che in tabella è riportato solo la corrispondente semireazione di riduzione



Per valutare cosa succede agli elettrodi dobbiamo considerare tutte le possibili semireazioni di riduzione al catodo e tutte le possibili semireazioni di ossidazione all'anodo.

Ricordando che anche per una semireazione vale:

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

- Al catodo si osserva solo **la riduzione delle specie col potenziale di riduzione maggiore**
- all'anodo si osserva solo **l'ossidazione della specie col potenziale di riduzione minore** (o equivalentemente col potenziale di ossidazione maggiore).

Tale considerazione può essere applicata al caso di soluzioni acquose di due o più sali.

Consideriamo ad esempio l'elettrolisi di una **soluzione acquosa di NaCl** in cui le possibili specie coinvolte sono Na^+ , Cl^- e H_2O .

Sia al catodo che all'anodo si possono avere due semireazioni di riduzione o ossidazione

Le possibili semireazioni di riduzione al **catodo** sono:



L' H_2O ha potenziale di riduzione maggiore e sarà quindi l'idrogeno dell'acqua ad essere ridotto ad H_2 e non l' Na^+ a Na .

Le possibili semireazioni all'**anodo** sono:



In condizioni standard ci si aspetterebbe l'ossidazione dell'ossigeno dell'acqua, ma la piccola differenza di potenziale può essere annullata da differenze di concentrazione (si applica l'equazione di Nernst ai due elettrodi e si confrontano $-E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ e $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$).

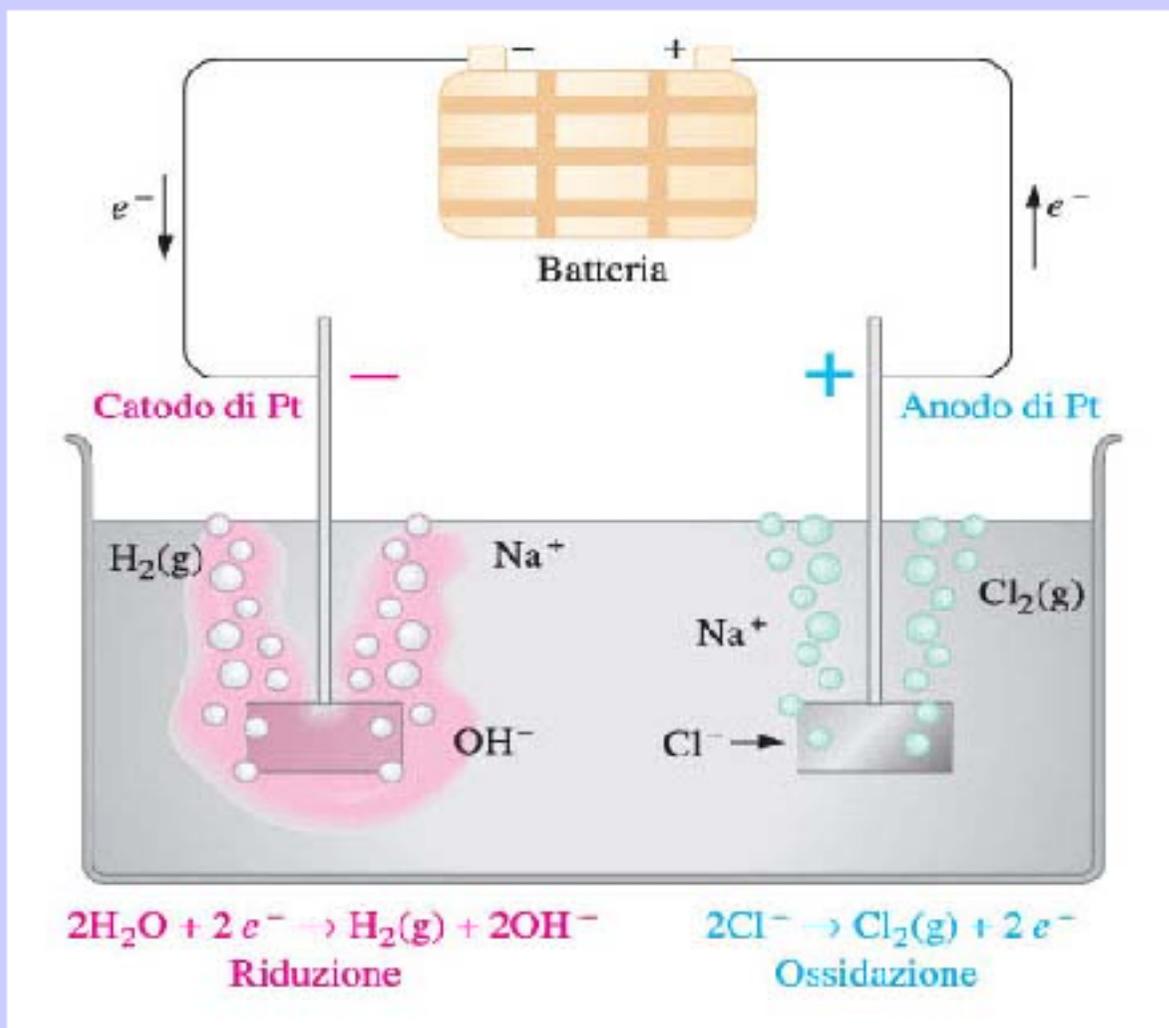
In particolare è possibile dimostrare che per concentrazioni elevate di Cl^- avviene l'ossidazione del Cl^- mentre per concentrazioni diluite si ossida l' H_2O come previsto sulla base del confronto dei potenziali standard di riduzione.

Questo viene sfruttato industrialmente nel processo industriale per la produzione di cloro e soda, infatti in tal caso si ha:



Poiché il catione presente è Na^+ , dall'evaporazione della soluzione catodica si ottiene idrossido di sodio NaOH .

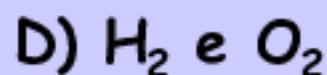
Cella elettrolitica per NaCl in soluzione acquosa



Problema - Dati i seguenti potenziali di elettrodo

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{V} ; E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83\text{V} ; E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2,01\text{V} ;$$

$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V}$, determinare quali sono i prodotti dell'elettrolisi di una soluzione acquosa di solfato di rame CuSO_4 1M:



Le possibili reazioni al **catodo** sono



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34\text{V}$$

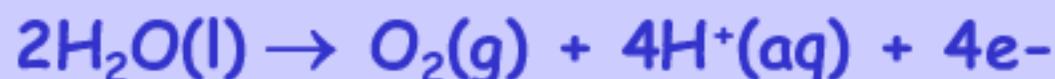


e quindi poiché il potenziale di riduzione del rame è maggiore si avrà la riduzione del Cu^{2+} a $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

Le possibili reazioni all'**anodo** sono:



$$-E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = -2.01$$



$$-E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = -1.23$$

E quindi sarà l' H_2O (col potenziale di ossidazione maggiore) ad essere ossidata ad O_2 .

I prodotti dell'elettrolisi sono quindi Cu e O_2 per cui la risposta giusta è la (B).

Stechiometria dell'elettrolisi

I calcoli stechiometrici dell'elettrolisi sono basati sul fatto che per produrre ad un elettrodo un numero di moli di una sostanza pari al coefficiente stechiometrico nella semireazione corrispondente, in cui sono in gioco n elettroni, sono necessari n moli di elettroni e quindi una carica di nF coulomb dove F è il numero di Faraday (96500 C)

Ad esempio, nel caso dell'NaCl fuso in cui le semireazioni sono



catodo



anodo

Il passaggio di una mole di elettroni cioè di 1 Faraday di carica, produce una mole di sodio al catodo e mezza mole di Cl_2 all'anodo.

La carica totale che passa nella cella può essere calcolata conoscendo la corrente i che è passata per un certo tempo t dalla relazione:

$$Q = i \cdot t$$

Nel SI se i è espresso in ampère (A) e t in secondi (s) si ottiene direttamente la carica in coulomb (C).

Le moli di elettroni corrispondenti alla carica Q sono date da:

$$n_{\text{el}} = \frac{Q}{F}$$

Problema - Nell'elettrolisi di una soluzione acquosa di KI la semireazione anodica è



Quanti grammi di I_2 sono prodotti quando una corrente di $8.52 \times 10^{-3} \text{A}$ fluisce nella soluzione per 10.0 minuti?

La carica totale che passa nella soluzione è

$$Q = i \cdot t = 8.52 \times 10^{-3} \text{A} \times 600 \text{s} = 5.11 \text{C}$$

Le moli di elettroni sono

$$n_{\text{el}} = \frac{5.11 \text{C}}{96500 \text{C/mol}} = 5.30 \times 10^{-5} \text{mol}$$

Le moli di I_2 prodotte sono

$$\text{moli I}_2 = 5.30 \times 10^{-5} \text{mol}_{\text{el}} \times \frac{1 \text{mol}_{\text{I}_2}}{2 \text{mol}_{\text{el}}} = 2.65 \times 10^{-5} \text{mol}_{\text{I}_2}$$

La massa di I_2 è

$$\text{massa I}_2 = \text{moli I}_2 \times \text{PM}_{\text{I}_2} = 2.65 \times 10^{-5} \text{mol} \times 254 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.73 \times 10^{-3} \text{g}$$

Elettrodeposizione di metalli

È possibile rivestire un metallo con un sottile strato di un altro metallo in una cella elettrolitica. Ad esempio, un oggetto di ferro può essere immerso in una soluzione contenente un sale di zinco e fatto funzionare da catodo di una cella elettrolitica.

La reazione catodica è



e si ha quindi deposizione di zinco sulla superficie dell'oggetto di ferro (zincatura).

Si può usare anche Cu o Cr:

