

ZANICHELLI

Valitutti, Falasca, Tifi, Gentile

Chimica

concetti e modelli.blu

ZANICHELLI

Capitolo 24

L'elettrochimica

ZANICHELLI

Sommario

1. La chimica dell'elettricità
2. Reazioni redox spontanee e non spontanee
3. Le pile
4. La scala dei potenziali standard di riduzione
5. Spontaneità delle reazioni redox
6. L'equazione di Nernst
7. La corrosione
8. L'elettrolisi e la cella elettrolitica
9. Le leggi di Faraday

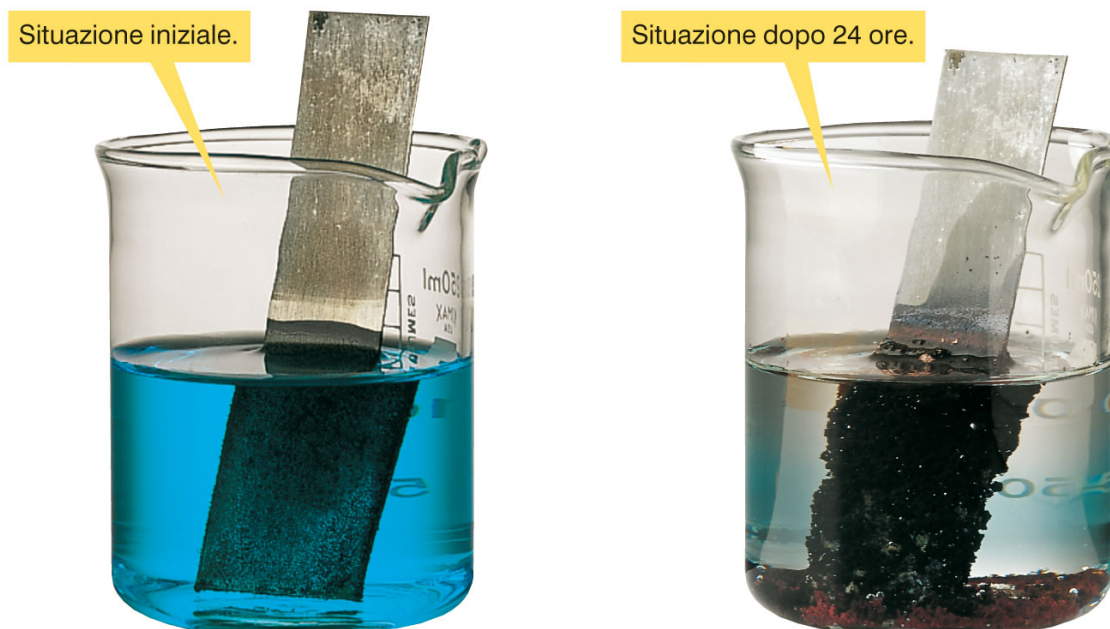
La chimica dell'elettricità

L'**elettrochimica** studia sia i fenomeni che avvengono in un sistema chimico al passaggio di corrente elettrica (**celle elettrolitiche**), sia quelli che consentono a un sistema chimico di produrre energia elettrica (**pile**).



Reazioni redox spontanee e non spontanee (I)

Una **pila** è un'apparecchiatura che trasforma l'energia chimica di una reazione redox spontanea in energia elettrica.



Reazioni redox spontanee e non spontanee (II)

Una **cella elettrolitica** è un dispositivo che consuma energia elettrica affinché avvenga una reazione redox non spontanea.



Le pile (I)

In una redox spontanea gli elettroni si spostano rapidamente fra i reagenti e si libera energia sotto forma di calore.

L'energia sviluppata si può trasformare in energia elettrica se, separando l'ossidante dal riducente, gli elettroni sono costretti a muoversi attraverso un filo metallico esterno che collega i due siti di reazione (**semicelle**).

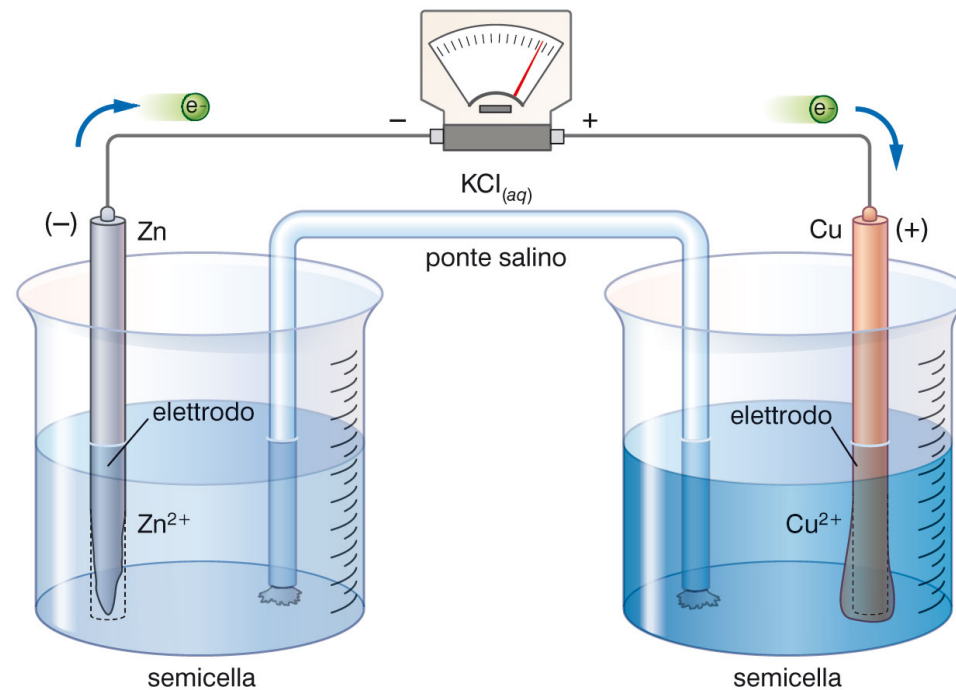
Le pile (II)

La **pila Daniell** è costituita da:

- una semicella in cui una lamina di Zn (elettrodo) è immersa in una soluzione di ZnSO_4 1 M;
- una semicella in cui una lamina di Cu (elettrodo) è immersa in una soluzione di CuSO_4 1 M;
- un filo metallico che collega i due elettrodi.
- un misuratore di corrente inserito nel filo;

Le pile (III)

- un ponte salino che chiude il circuito mettendo in contatto tra loro le due soluzioni senza che si mescolino.



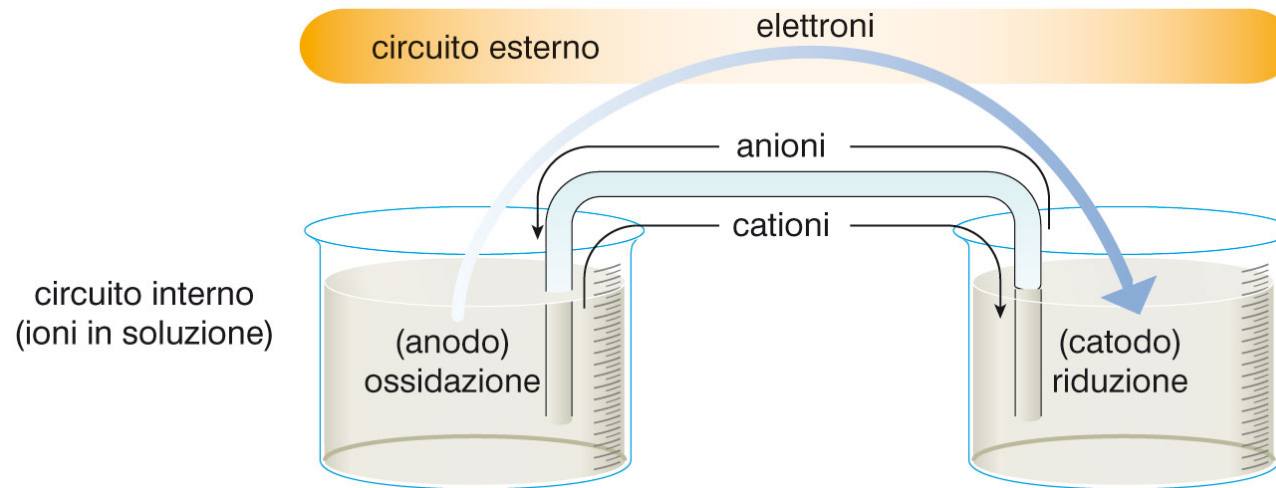
Le pile (IV)

Una volta collegate le parti della pila, gli elettroni incominciano a passare attraverso il filo trasferendosi dall'elettrodo sede dell'ossidazione, all'elettrodo sede della riduzione.

Contemporaneamente, gli ioni trasportano la carica attraverso la soluzione elettrolitica:

- i cationi migrano verso la semicella della riduzione;
- gli anioni migrano verso la semicella dell'ossidazione.

Le pile (V)



L'elettrodo a cui avviene l'**ossidazione** prende il nome di **anodo** (polo negativo).

L'elettrodo a cui avviene la **riduzione** prende il nome di **catodo** (polo positivo).

Le pile (VI)

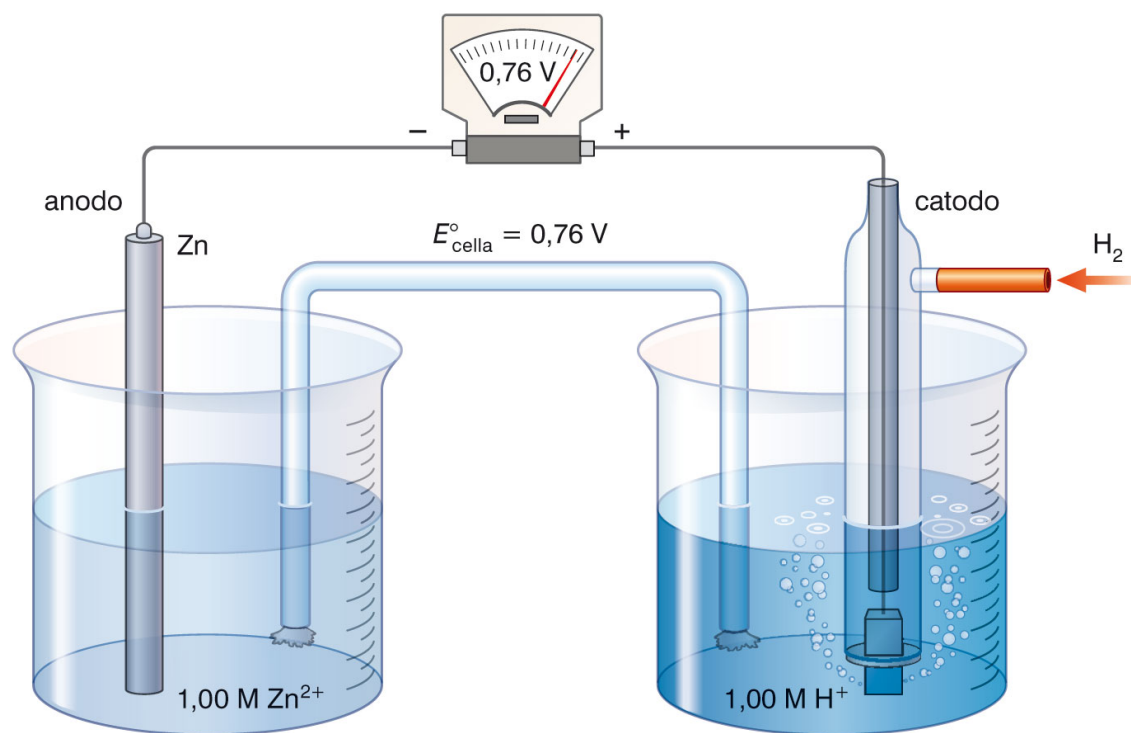
Il voltaggio di una pila o di una batteria è la **differenza di potenziale (d.d.p.)**, misurata in volt (V), fra i due elettrodi.

La differenza di potenziale o **forza elettromotrice (fem)** di una pila è il valore, sempre positivo, della differenza di potenziale del catodo e il potenziale dell'anodo

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

La scala dei potenziali standard di riduzione (I)

Utilizzando come riferimento l'elettrodo a idrogeno, si ricava la **scala dei potenziali standard di riduzione (E°)**.



ZANICHELLI

La scala dei potenziali standard di riduzione (II)

Il **potenziale standard di riduzione** di una coppia redox è il potenziale che la corrispondente semicella, in condizioni standard, assume quando è abbinata a un elettrodo standard di idrogeno.

La scala dei potenziali standard di riduzione (III)

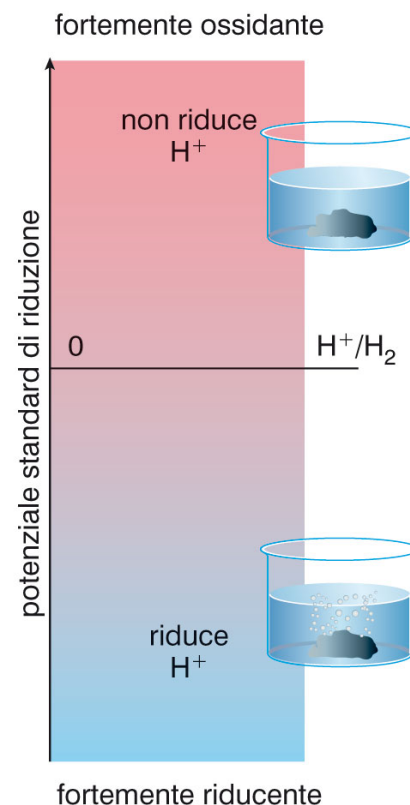
Le condizioni standard nelle misure elettrochimiche sono:

- tutte le soluzioni sono 1 M;
- tutti i gas hanno la pressione parziale di 1 bar;
- la temperatura a cui si effettuano le misurazioni è 25 °C.

La scala dei potenziali standard di riduzione (IV)

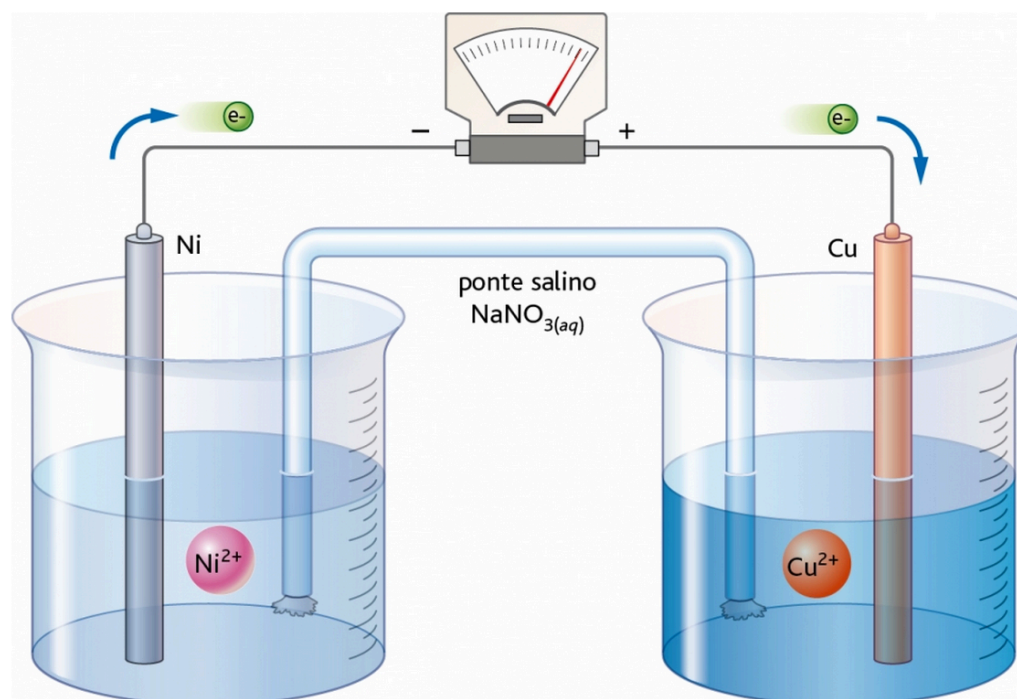
Il potere riducente di una coppia redox è tanto più grande quanto più è negativo il suo E° di riduzione.

In condizioni standard gli H^+ ossidano tutte le specie con $E^\circ < 0$, mentre tutte le specie con $E^\circ > 0$ ossidano H_2 .



La scala dei potenziali standard di riduzione (V)

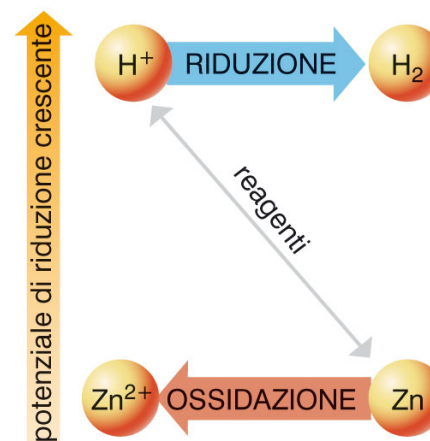
Il **catodo** è la semicella che contiene la coppia redox con E° maggiore.



Spontaneità delle reazioni redox (I)

Per le redox più semplici si deduce quale sia la reazione spontanea basandosi sulla elettronegatività degli elementi:

- il meno elettronegativo è il donatore di elettroni (catodo);
- il più elettronegativo è l'accettore di elettroni (anodo).



Spontaneità delle reazioni redox (II)



Spontaneità delle reazioni redox (II)

Le reazioni sono **spontanee** quando la **variazione di energia libera ΔG** è negativa.

La diminuzione di energia libera standard ΔG° di una redox spontanea corrisponde al massimo lavoro elettrico prodotto dalla pila in cui avviene la reazione considerata.

Spontaneità delle reazioni redox (III)

Quando la reazione redox di una pila ha raggiunto l'equilibrio:

$$\Delta G^\circ = 0 \qquad \Delta E^\circ = 0$$

La **costante di Faraday** e il **numero di elettroni scambiati** permettono di mettere in relazione tra loro ΔE° e ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$$

ΔG°	ΔE°	A condizioni standard la reazione è...
< 0	> 0	spontanea verso destra
0	0	all'equilibrio
> 0	< 0	spontanea verso sinistra

L'equazione di Nernst

L'**equazione di Nernst** è la relazione che permette di calcolare il potenziale di una semicella che non si trova in condizioni standard.

$$E = E^\circ - 2,3 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[red]^a}{[ox]^b}$$

E° = potenziale standard

R = costante universale dei gas

n = elettroni scambiati

F = costante di Faraday

$[red]$ = concentrazione molare della forma ridotta

$[ox]$ = concentrazione molare della specie ossidata

La corrosione

La **protezione catodica** è uno dei mezzi per combattere la corrosione del ferro.

La **corrosione del ferro** può essere schematizzato come la formazione di una cella elettrochimica tra il ferro e l'ossigeno dell'aria umida.



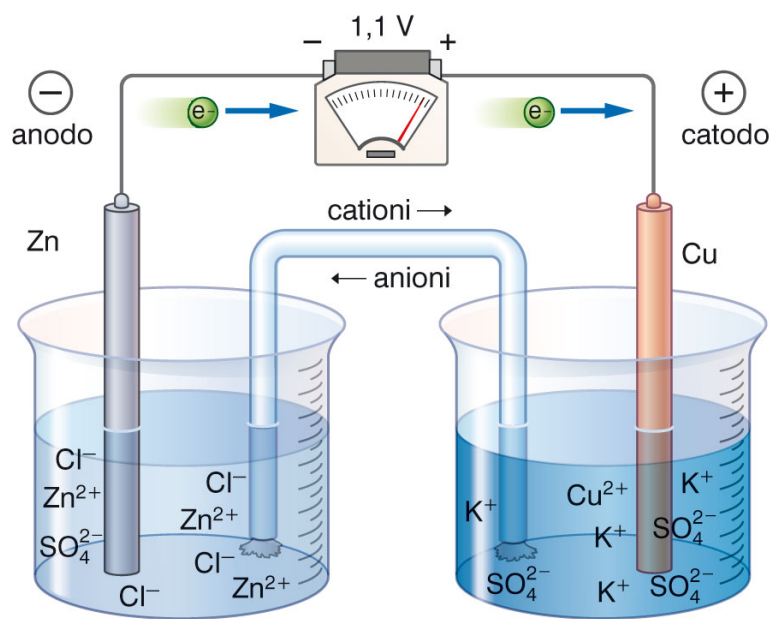
L'elettrolisi e la cella elettrolitica (I)

Nelle **celle elettrolitiche**, in cui avviene una redox non spontanea, si ha la trasformazione di energia elettrica in energia chimica (**elettrolisi**).

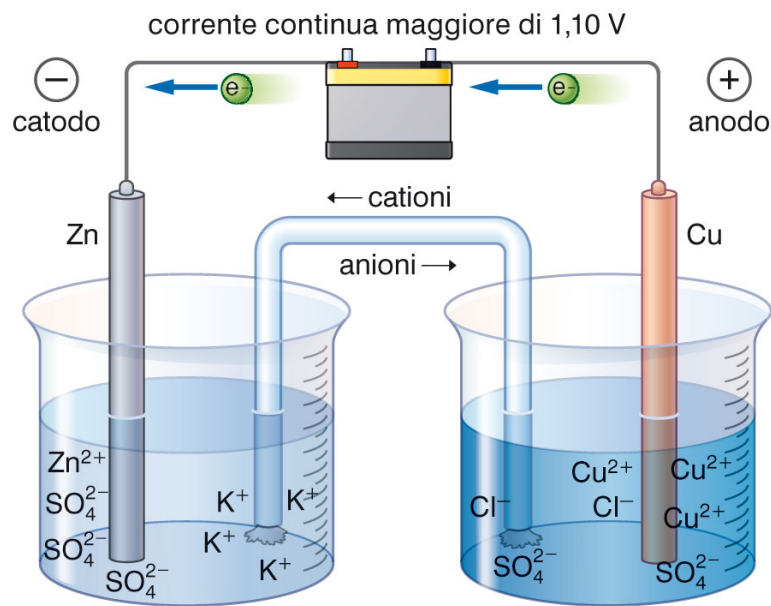
Se si oppone a una pila Daniell un **generatore** di corrente continua, si forza in senso opposto la reazione redox della pila.

In questo modo, la riduzione continua ad avvenire al catodo e l'ossidazione all'anodo, ma i **segni degli elettrodi sono invertiti** rispetto alla pila, perché si inverte la reazione redox.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica (II)



pila: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$



cella elettrolitica: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$

L'elettrolisi e la cella elettrolitica (III)

Pila (cella galvanica)	Cella elettrolitica
Le somiglianze	
Il catodo è sede della riduzione.	
L'anodo è sede dell'ossidazione.	
I cationi migrano verso il catodo e gli anioni verso l'anodo.	
Le differenze	
Ospita una redox spontanea.	Ospita una redox non spontanea.
Converte energia chimica in energia elettrica.	Converte energia elettrica in energia chimica.
È un generatore di corrente continua.	Necessita di un generatore di corrente continua.
Il catodo è il polo positivo.	Il catodo è il polo negativo.
L'anodo è il polo negativo.	L'anodo è il polo positivo.
Una reazione chimica spontanea viene sfruttata per produrre energia elettrica.	Una reazione chimica non spontanea viene resa possibile grazie a energia elettrica.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica (IV)

L'**elettrolisi** è l'insieme dei fenomeni che hanno luogo nella cella per effetto del passaggio della corrente continua da una sorgente esterna.

L'elettrolisi si può applicare ai sali e agli ossidi allo stato fuso e alle soluzioni acquose di alcuni sali.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica (V)

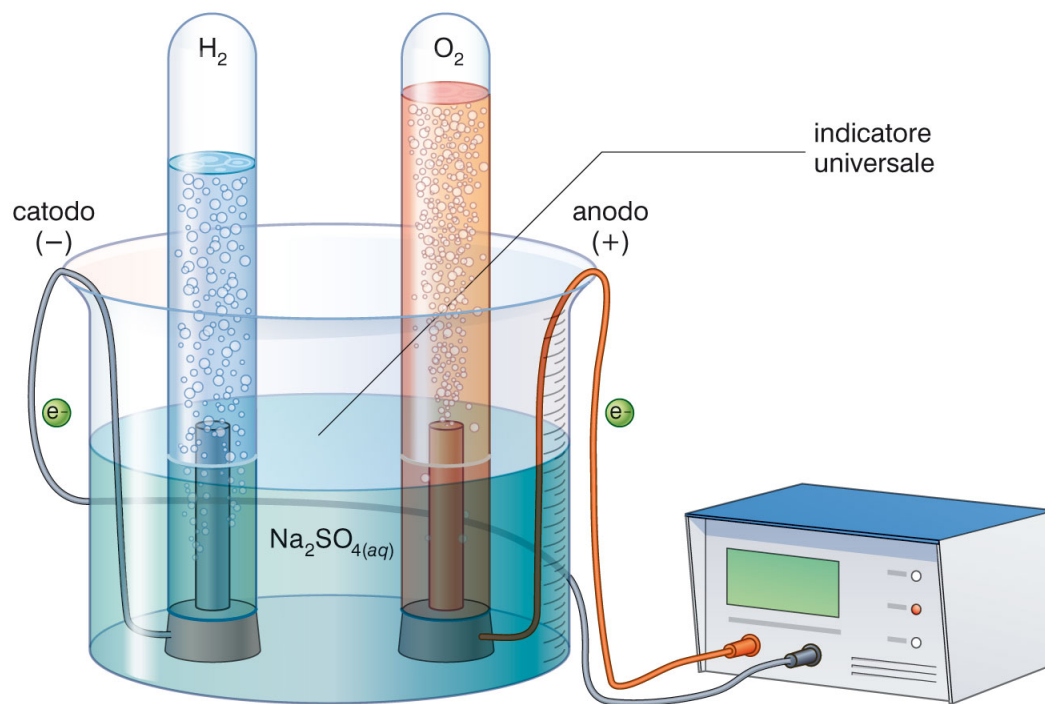
La **decomposizione elettrolitica dell'acqua** nei suoi componenti è caratteristica della maggior parte delle soluzioni diluite di acidi, basi e sali.

Al catodo di una cella elettrolitica si riduce la specie che possiede il valore di potenziale E° più grande.

All'anodo di una cella elettrolitica si ossida la specie che possiede il valore di potenziale E° più piccolo.

L'elettrolisi e la cella elettrolitica (VI)

L'elettrolisi dell'acqua porta alla formazione di idrogeno gassoso al catodo (-) e di ossigeno gassoso all'anodo (+).



Le leggi di Faraday (I)

Le **leggi di Faraday** permettono di capire il rapporto tra la quantità di corrente Q che passa in una cella elettrolitica e la massa m di sostanza che si forma agli elettrodi.

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

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

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

Le leggi di Faraday (II)

Secondo la **prima legge di Faraday**, la massa di sostanza che si libera a un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che giunge all'elettrodo.

Le leggi di Faraday (III)

La quantità di carica di **1 faraday** (1 F) fa depositare sull'elettrodo un equivalente di sostanza.

Semireazione	N ° elettroni acquistati o ceduti	Relazione equivalente-mole	M (g/mol)	Massa equivalente (g/eq)	Massa liberata al passaggio di 1 F (g)
$\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	1	1 eq \leftrightarrow 1 mol	23,0	23,0	23,0
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	1	1 eq \leftrightarrow 1 mol	107,9	107,9	107,9
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	2	1 eq \leftrightarrow 1/2 mol	24,3	12,2	12,2
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	3	1 eq \leftrightarrow 1/3 mol	27,0	9,0	9,0
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	2	1eq \leftrightarrow 1/2 mol	70,9	35,5	35,5

Le leggi di Faraday (IV)

Per la **seconda legge di Faraday**, se una stessa quantità di corrente attraversa celle elettrolitiche contenenti soluzioni diverse, le masse delle sostanze depositate agli elettrodi sono direttamente proporzionali ai rispettivi equivalenti elettrochimici.