

# Sintesi - Capitolo 8

## Conversione dell'energia chimica in energia elettrica

### Elettrochimica

L'elettrochimica studia la trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica durante le reazioni di **ossidoriduzioni**.

Le grandezze elettriche in uso vengono elencate nella seguente tabella:

**Tabella 8.1** Unità elettriche.

Grandezza elettrica	Simbolo	Unità di misura	Simbolo unità di misura	Relazione con le altre grandezze
Carica elettrica	$q$	coulomb	C	$q = I \times t^*$
Intensità di corrente elettrica	$I$	ampere	A	$I = \frac{q}{t}$
Resistenza elettrica	$R$	ohm	$\Omega$	$R = \frac{V}{I}$
Tensione elettrica; differenza di potenziale elettrico; forza elettromotrice	$V$	volt	V	$V = I \times R$
Potenza	$P$	watt	W	$P = V \times I$
Energia	$E$	joule	J	$E = V \times q$

\* Il tempo  $t$  va espresso in secondi.

Nel 1799, Alessandro Volta realizzò, per primo, una pila elettrochimica costituita da dischetti alternati di rame e di zinco, fra i quali erano posti dischetti di un panno imbevuto di una soluzione acida per acido solforico, posti su un supporto circolare. Collegando il primo e l'ultimo dischetto della colonna con due fili di rame, si veniva a creare una **differenza di potenziale** (*d.d.p.*) capace di produrre corrente.

### Pila Daniell

Nel 1836 seguì John Frederic Daniell con la sua nota pila, costituita da un elettrodo (lamina) di zinco immerso in una soluzione del suo sale solubile  $ZnSO_4$  (dove avvengono reazioni di **ossidazione**, quindi in soluzione si ha un eccesso di cariche positive,  $Zn^{2+}$ ), e da un elettrodo (lamina) di rame immerso in una soluzione dal suo sale solubile  $CuSO_4$  (dove avvengono reazioni di **riduzione**, in questo caso si ha invece un eccesso di cariche negative in soluzione,  $SO_4^{2-}$ ). Le due **semicelle**, collegate esternamente con un conduttore metallico, sono separate da un **setto poroso**, che ha la funzione di garantire l'**elettroneutralità** fra le due soluzioni, cosa che però non succede, in quanto la mobilità degli ioni  $SO_4^{2-}$  risulta maggiore rispetto alla mobilità degli ioni  $Zn^{2+}$ , al punto da creare un doppio strato elettrico fra le pareti delle due semicelle, la cui *d.d.p.* viene detta **potenziale di diffusione** o **di contatto**. Per ovviare a questo inconveniente è stato sostituito il setto poroso con il **ponte salino**.

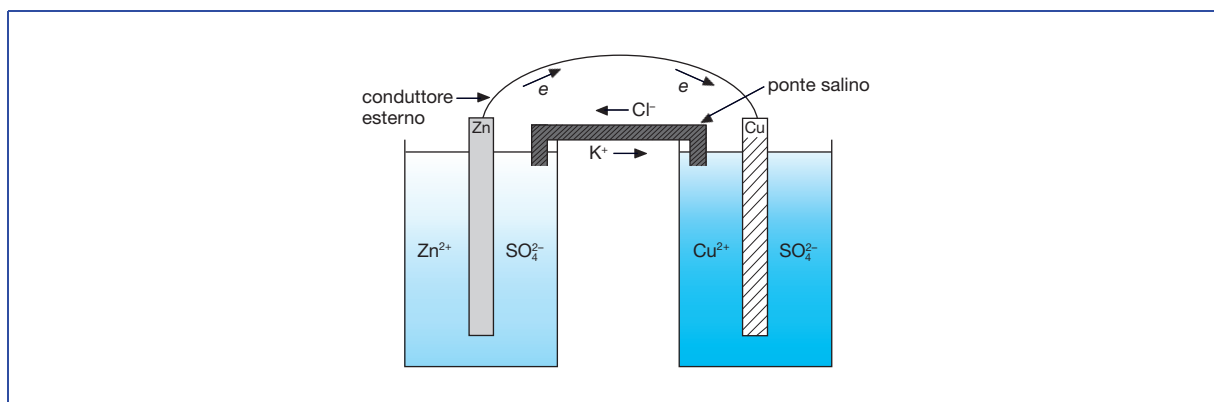


Figura 8.7 Collegamento di due semielementi galvanici mediante il ponte salino.

All'interno della prima semicella si viene a creare una *d.d.p.* fra lamina di metallo e soluzione, poiché alcuni atomi metallici passano in soluzione sotto forma di cationi lasciando le cariche negative (gli elettroni) sulla lamina stessa che costituisce il polo negativo della pila, ossia l'**anodo**.

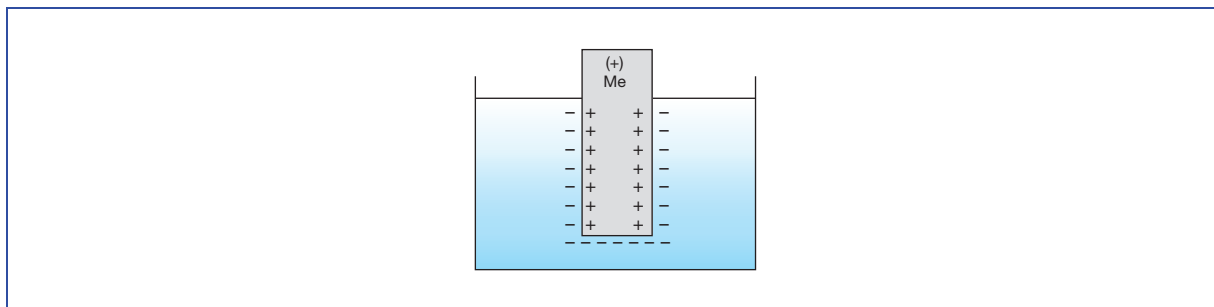


Figura 8.2 Semicella galvanica.

Al contrario, l'elettrodo di rame costituisce il polo positivo di questa pila, e viene chiamato **catodo**.

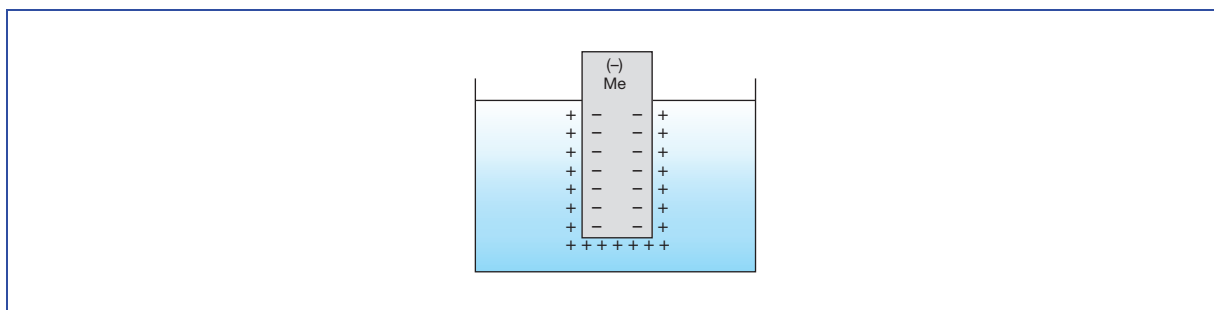
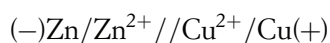


Figura 8.3 Semicella galvanica.

La pila Daniell viene simboleggiata dalla seguente reazione:



## Equazione di Nernst

L'equazione di Nernst assume la forma generale:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Rid}]^b} \quad (8.13)$$

e mette in relazione la differenza ( $E$ ) fra il potenziale assunto dalla lamina (elettrodo) e quello della soluzione degli ioni del metallo in cui essa è immersa.

Il potenziale  $E$  dipende dalla temperatura e dalla concentrazione della specie in esame.

Nell'equazione di Nernst appare anche il simbolo  $E^\circ$ , che indica il **potenziale standard di riduzione** (o **di ossidazione**), il cui valore esatto non è noto ma viene misurato considerando la *d.d.p.* che si viene a creare ai poli di una pila, se in un polo esiste un elettrodo di riferimento o standard al quale, per convenzione, è stato attribuito un potenziale zero a tutte le temperature. Si tratta dell'**elettrodo standard normale di idrogeno** (S.H.E.).

Secondo la convenzione europea, se l'elettrodo in esame ha minor tendenza a ridursi rispetto all'elettrodo standard di idrogeno, il suo potenziale standard ( $E^\circ$ ) acquista un segno negativo; se invece l'elettrodo in esame presenta una maggiore tendenza a ridursi rispetto all'elettrodo standard, il suo potenziale  $E^\circ$  viene preceduto da un segno positivo.

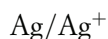
Per calcolare teoricamente la **forza elettromotrice della pila** (*f.e.m.*), dal potenziale dell'elettrodo con  $E^\circ$  più positivo si deve sottrarre il potenziale dell'elettrodo con  $E^\circ$  più negativo (o meno positivo):

$$E_{\text{cella}} = E^+ - E^-$$

## Tipi di elettrodi

Gli elettrodi si classificano in:

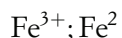
- **Elettrodi di prima specie**, formati dalla lamina di un metallo immersa in una soluzione di un suo sale solubile. Per esempio:



- **Elettrodi di seconda specie**, formati da una lamina di un metallo ricoperta di uno strato del suo sale poco solubile, immersa in una soluzione dello stesso sale. Per esempio:



- **Elettrodi di terza specie**, formati, di solito, da una lamina di platino immersa in una soluzione di una coppia **redox**. Per esempio:



## Elettrodi di riferimento ed elettrodi di misura

Gli elettrodi possono essere classificati anche in:

- *Elettrodi di riferimento*, come l'elettrodo standard di idrogeno, quello a cloruro di argento e altri
- *Elettrodi di misura*, come l'elettrodo a vetro e quello a cloruro di argento.

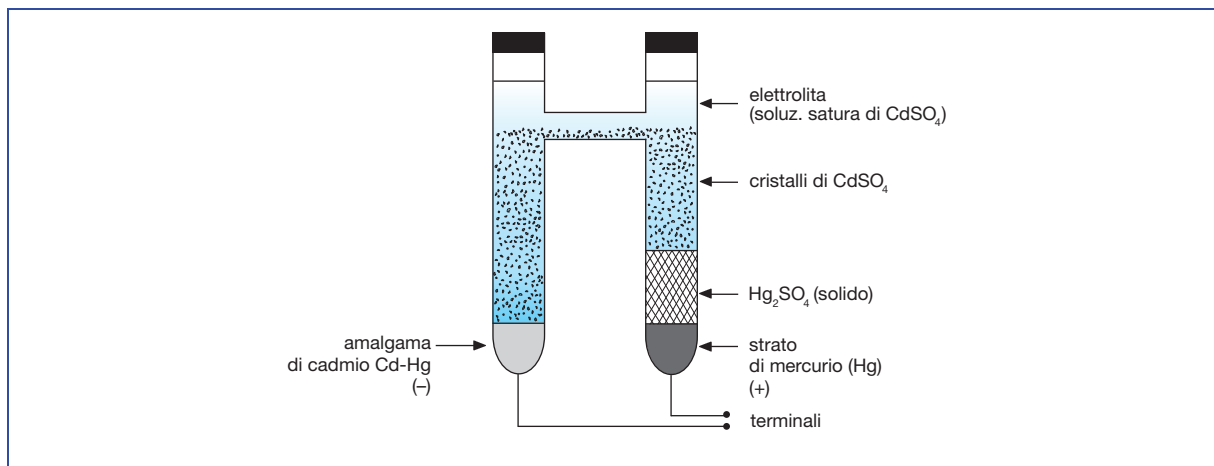
In commercio si trovano **combinati**, vale a dire l'elettrodo di misura e quello di riferimento sono costruiti in un unico assemblaggio.

## Pile elettrochimiche

Le *pile elettrochimiche*, nelle quali l'energia chimica si trasforma in energia elettrica, vengono classificate in:

- **Pile chimiche**, nelle quali l'energia è prodotta dalle reazioni redox spontanee che avvengono spontaneamente
- **Pile a concentrazione**, che producono un'energia elettrica derivante dalla diluizione di una soluzione concentrata che interagisce con una soluzione diluita dello stesso elettrolita.

La più nota pila chimica è la **pila Weston**:



**Figura 8.19** Pila Weston «satura».



Quando essa eroga corrente, si verificano ai due elettrodi le seguenti reazioni:

- **Reazione all'anodo**
- **Reazione al catodo**
- **Reazione globale.**