CAPITOLO 21 L'elettrochimica

In base alla natura della reazione redox, le celle elettrochimiche si dividono in **celle galvaniche** o **pile** e **celle elettrolitiche**.

Nelle **celle elettrolitiche** avviene una **redox non spontanea** grazie a un generatore di corrente continua esterno, il quale fornisce quell'energia elettrica che, trasformata in energia potenziale chimica si accumula nei prodotti di reazione.
In una cella elettrolitica il polo positivo a cui si ha l'ossidazione è l'anodo, il polo negativo a cui si ha la riduzione è il catodo.

Si chiama **elettrolisi** l'insieme dei fenomeni che avvengono nella cella per effetto del passaggio di corrente.

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

Il fisico Michael Faraday dimostrò che la massa che si libera a un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che vi giunge (**I legge di Faraday**) e che 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 (**II legge di Faraday**).

Nelle **pile** avviene una **redox spontanea** che trasforma l'energia potenziale chimica in energia elettrica. Sono quindi utilizzate come generatori di corrente elettrica.

Nel suo modello più semplice, una pila è costituita da due **semicelle**: una contiene una lamina del metallo A immersa nella soluzione di un suo sale e l'altra una lamina del metallo B immersa a sua volta nella soluzione di un suo sale. Le lamine, chiamate **elettrodi**, sono collegate da un filo conduttore che permette il passaggio degli elettroni dall'elettrodo sede della ossidazione a quello su cui avviene la riduzione, mentre le due soluzioni sono collegate dal **ponte salino**: tubo di vetro a U contenente una soluzione salina molto concentrata, dove i cationi migrano verso la semicella sede della riduzione e gli anioni verso la semicella sede dell'ossidazione.

In una pila al polo negativo (**anodo**) avviene l'ossidazione e al polo positivo (**catodo**) avviene la riduzione.
La pila può essere rappresentata schematicamente da un **diagramma di cella**, che riporta le formule delle varie specie in gioco separate dai simboli: / per indicare la giunzione metallo-soluzione e // per indicare il ponte salino.
Si definiscono **voltaggio** di una pila la differenza di potenziale tra i due elettrodi e ***fem*** la differenza di potenziale tra catodo e anodo.

Si definisce **potenziale standard di riduzione $E°$** di una coppia redox il potenziale che la corrispondente semicella assume in condizioni standard ([1M], 25 °C) quando è abbinata all'elettrodo standard a idrogeno. Permette di valutare la tendenza a ridursi di una specie chimica rispetto a un'altra: quanto più è grande $E°$, tanto più facilmente la forma ossidata della coppia redox si riduce; per questo motivo il catodo è la semicella che contiene la coppia redox con $E°$ maggiore.

Nel caso in cui non si sia in condizioni standard, il potenziale si calcola tramite l'**equazione di Nernst** che, a 25 °C, assume la seguente forma.

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

Tra le pile (o batterie) commerciali più diffuse ci sono:
- le **pile a secco** o **alcaline**;
- l'**accumulatore al piombo** (la batteria delle automobili);
- le **pile a secco ricaricabili** (sono di questo tipo le batterie al litio utilizzate in telefonini e computer portatili).

Una reazione è spontanea se $\Delta G°$ è negativo. Si ha:
$\Delta G° = n \cdot F \cdot E°_{cella}$, con F (costante di Faraday) = 96500 C.

$\Delta G°$	$\Delta E°$	A condizioni standard la reazione è…
< 0	> 0	spontanea verso destra
0	0	all'equilibrio
> 0	< 0	spontanea verso sinistra

Queste conclusioni possono essere esportate anche nello studio di una qualunque redox, per stabilire se è spontanea o no. Basta tener presente che $E_{cella} = E_{reazione}$ e che $\Delta G < 0$, $E_{reazione} > 0$, $K > 1$ sono modi equivalenti per dire che la reazione è spontanea.