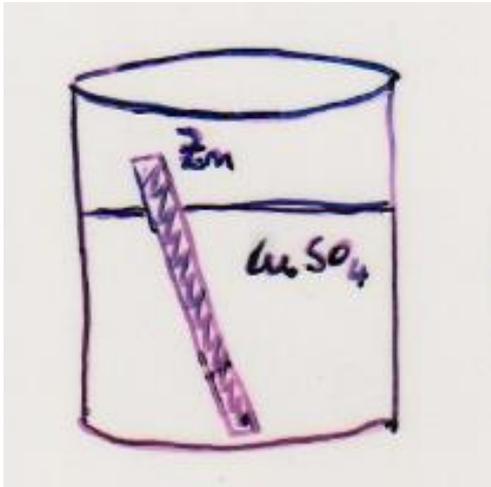


ELETTROCHIMICA

Reazioni chimiche per produrre elettricità

Elettricità per fare avvenire reazioni chimiche (processi elettrolitici)

Esperimento:

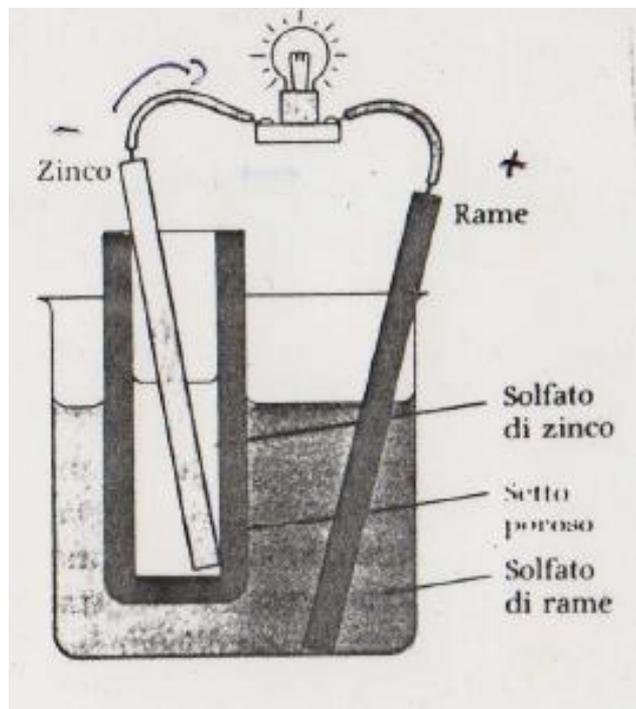


Nel tempo la sbarretta di Zn si consuma e si deposita Cu metallico. Avviene la seguente reazione (redox), spontaneamente:



Come avviene il trasferimento di elettroni all'interno del recipiente di reazione? Chi è l'ossidante e chi il riducente?

...Altra maniera di fare avvenire la stessa reazione: La **PILA DANIELL**



Si separano le due semireazioni (una di riduzione ed una di ossidazione) in due scomparti separati. Anche se la reazione è la stessa!!!

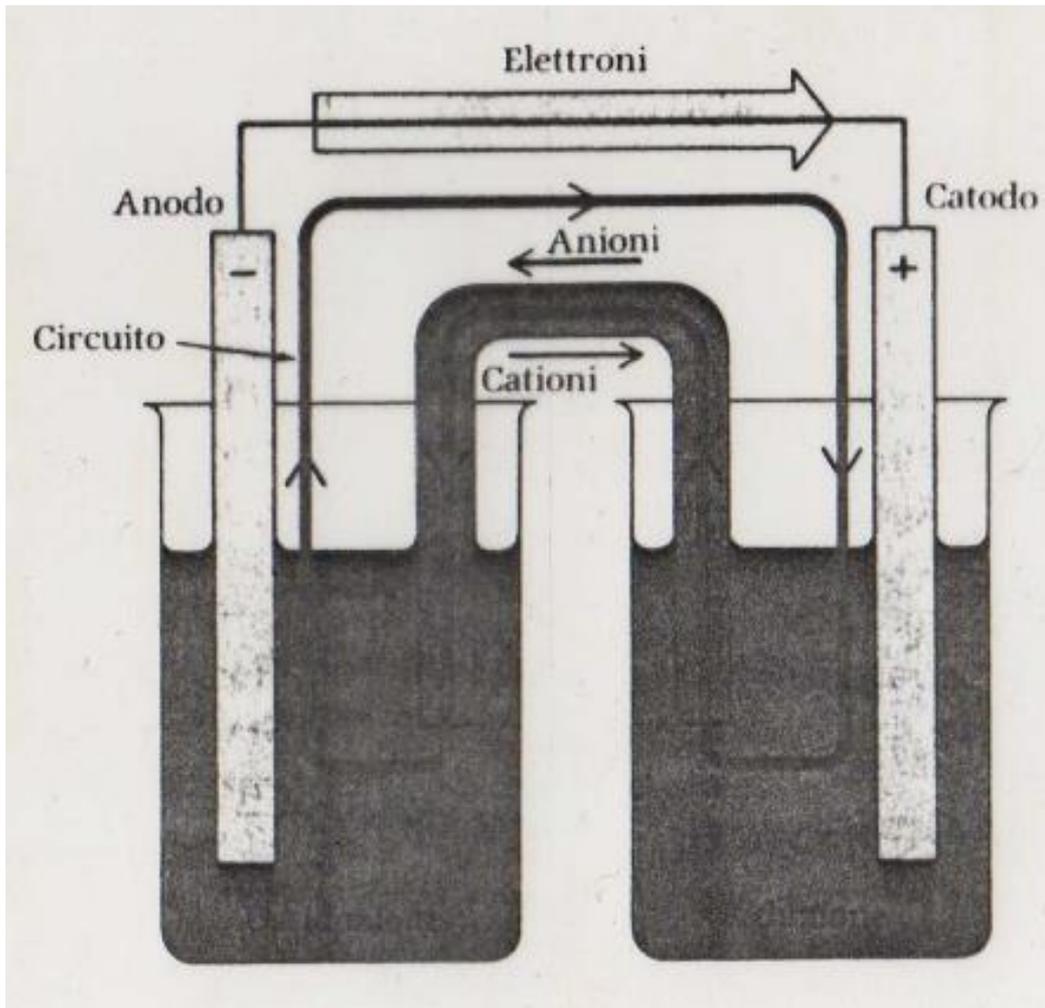
Gli elettroni viaggiano dallo Zn(s) verso il Cu(s) attraverso il filo metallico.

Contemporaneamente Zn^{2+} dalla barretta di Zn metallico viene liberato in soluzione mentre ioni Cu^{2+} dalla soluzione di CuSO_4 si trasformano in Cu metallico depositandosi sulla barretta di rame. Per mantenere l'elettroneutralità del sistema gli ioni SO_4^{2-} in

eccesso nella soluzione di CuSO_4 attraversano il setto poroso e vanno ad “accogliere” gli ioni Zn^{2+} appena formati (si chiude anche il circuito elettrico).

In questo modo è possibile ottenere corrente elettrica da una reazione chimica.

L'alternativa al setto poroso è il ponte salino, cioè un tubo riempito di una soluzione piuttosto concentrata di un sale che ha il compito di mantenere l'elettroneutralità del sistema.



CATODO = elettrodo dove avviene la semireazione di riduzione.

ANODO = elettrodo dove avviene la semireazione di ossidazione.

Il catodo è anche il polo positivo (+), l'anodo il polo negativo (-).

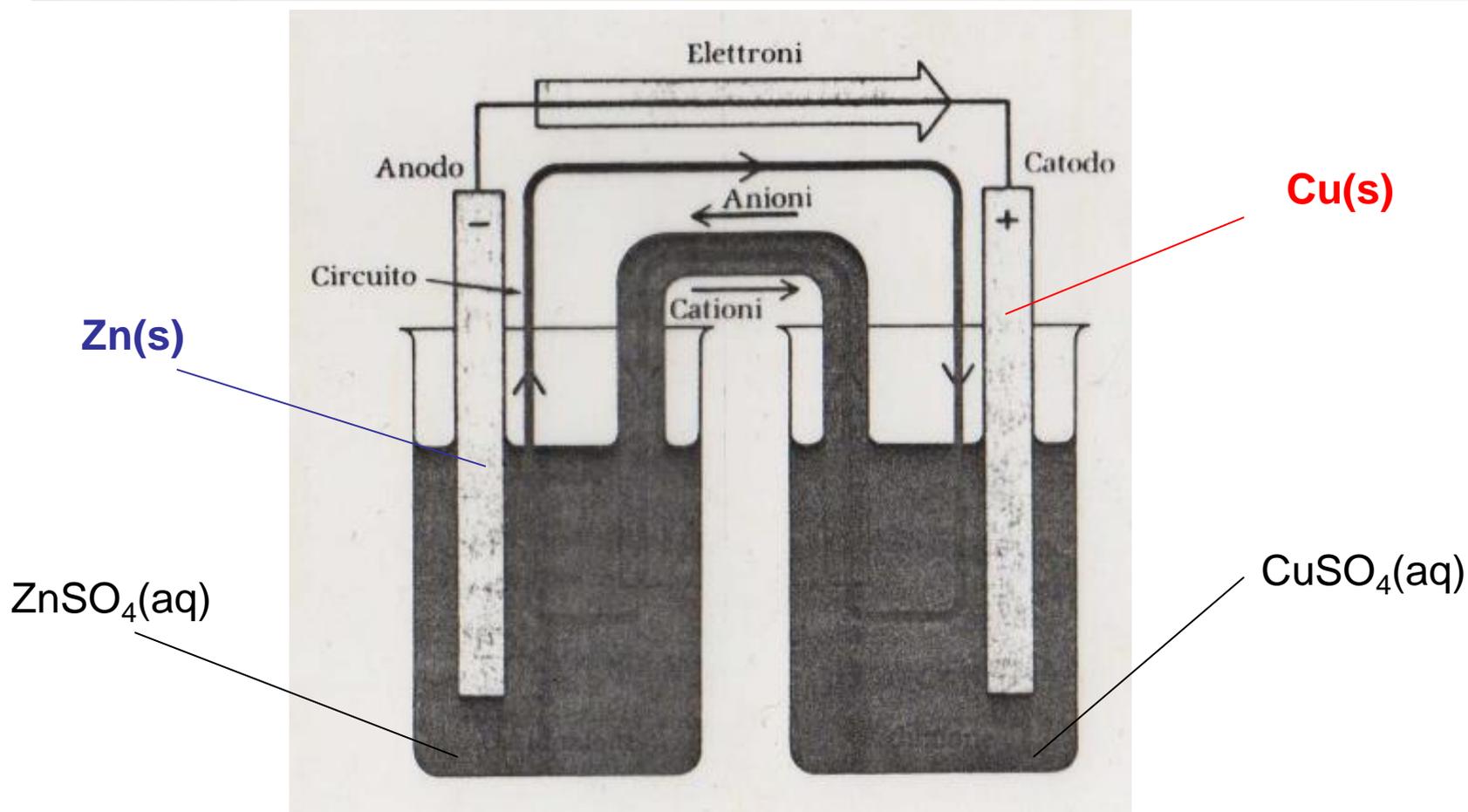
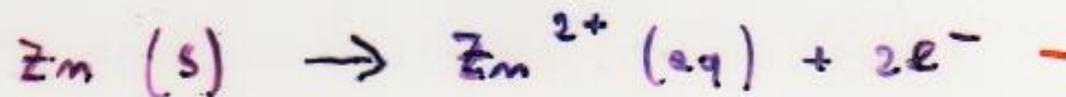
Gli anioni nel ponte salino hanno lo stesso verso di percorrenza degli elettroni (per assicurare la chiusura del circuito).

PILA DANIELL

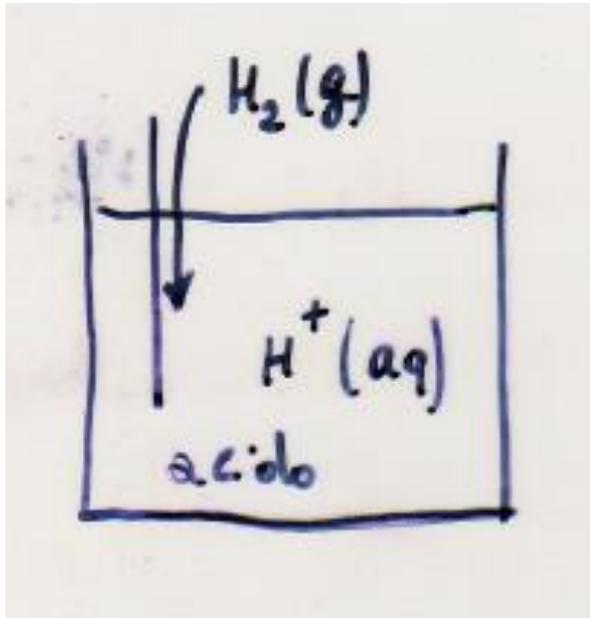
CATODO



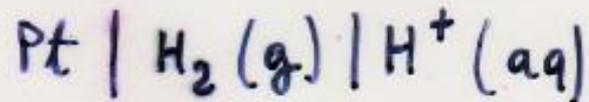
ANODO



ELETTRODO ad IDROGENO

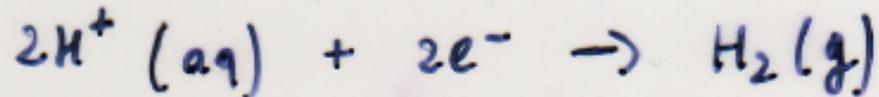


Simbolicamente:

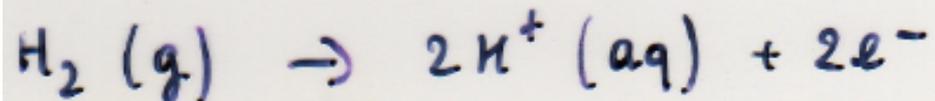


Ricorda... H^+ in realtà è H_3O^+

Nel caso funzioni da catodo la semireazione sarebbe:



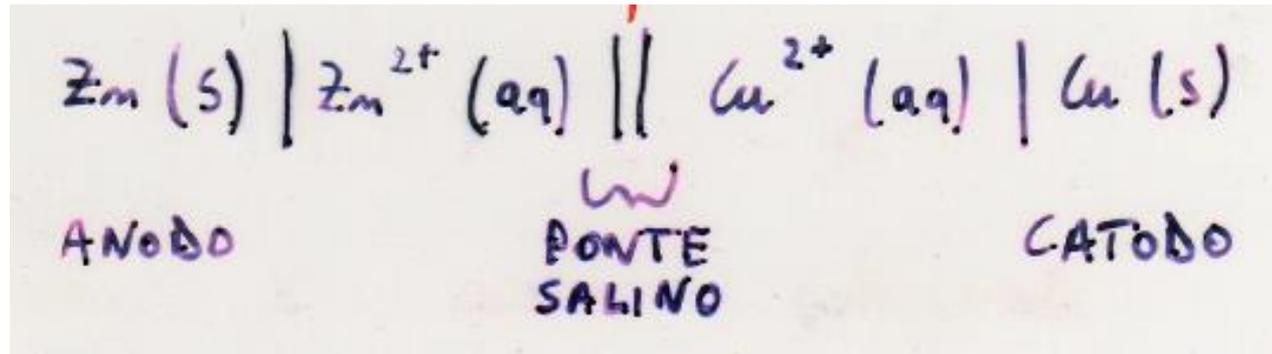
Nel caso funzioni da anodo la semireazione sarebbe:



Il comportamento dipende dalla natura dell'altro elettrodo!!!

L'unione di due elettrodi costituisce una **CELLA** o **PILA**.

Per la pila Daniell si può scrivere:



Per una qualsiasi cella il catodo è sempre scritto a destra ed il verso di scorrimento degli elettroni è dall'anodo verso il catodo.

Ad ogni pila è associata una forza elettromotrice o d.d.p. che è una sorta di forza che consente agli elettroni del circuito di muoversi.

Il movimento degli elettroni può essere sfruttato per compiere lavoro o per generare calore.

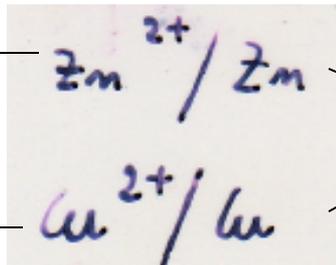
POTENZIALE di CELLA

Si misura in Volt. 1 Volt è la differenza di potenziale per cui si libera 1J di energia quando si trasporta un coulomb di carica elettrica.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot 1 \text{ V}$$

COPIE REDOX

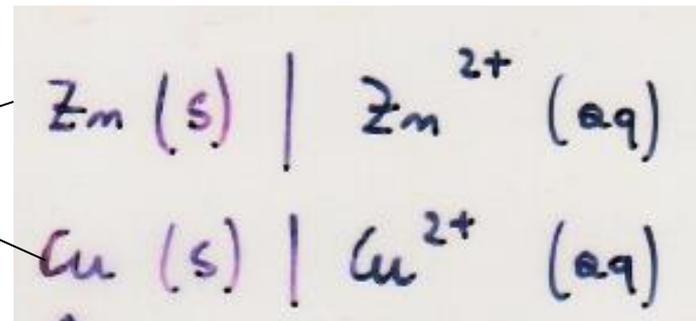
Per convenzione si scrivono:



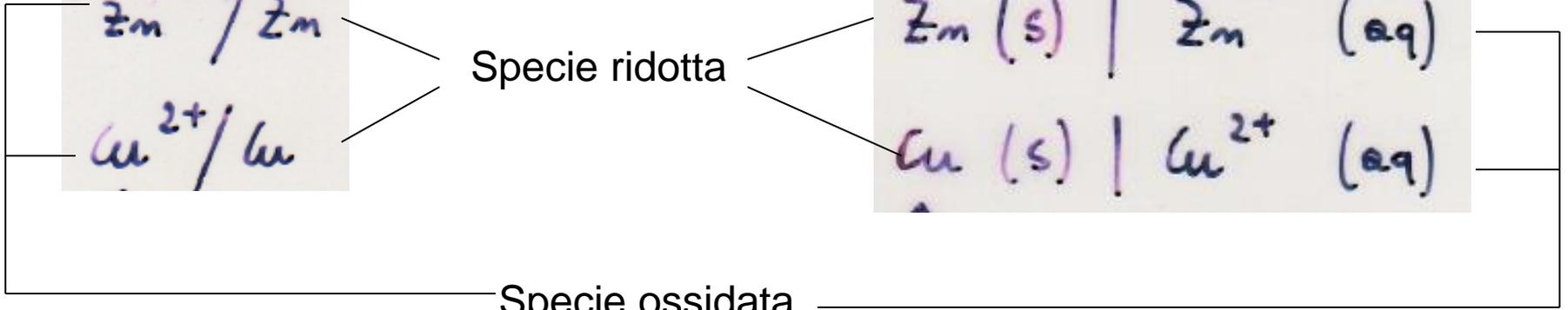
Specie ridotta

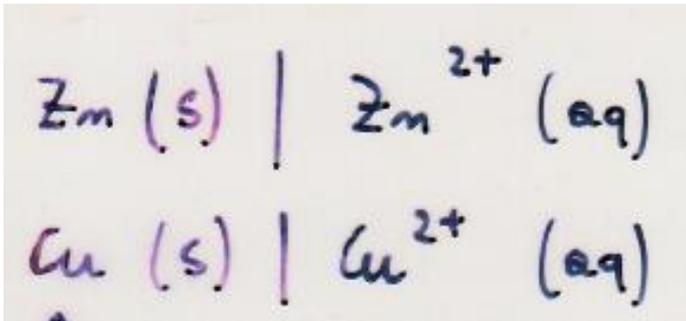
ELETTRODI

Per convenzione si scrivono:

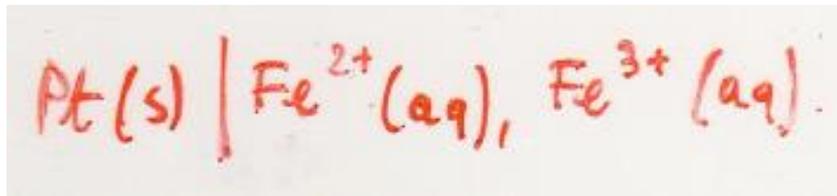


Specie ossidata





Indica il cambiamento di fase solido/liquido per esempio..

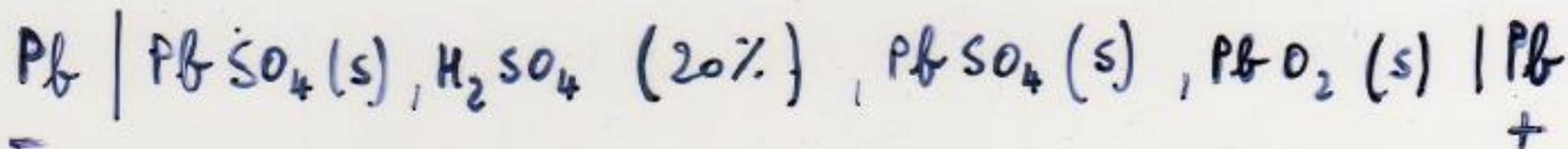


Anche questo è un elettrodo dove Pt (s) è il supporto per gli elettroni (elettrodo inerte) mentre $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ è la specie ridotta e $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ quella ossidata.

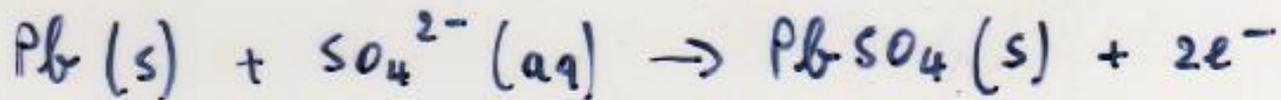
Ogni pila è costituita da due elettrodi. Se la pila fosse ricaricabile parleremo di **PILA REVERSIBILE**. Un esempio per tutti:

Accumulatore al Piombo (batteria delle automobili).

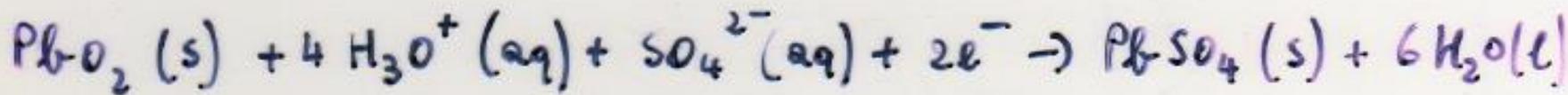
Si schematizza:



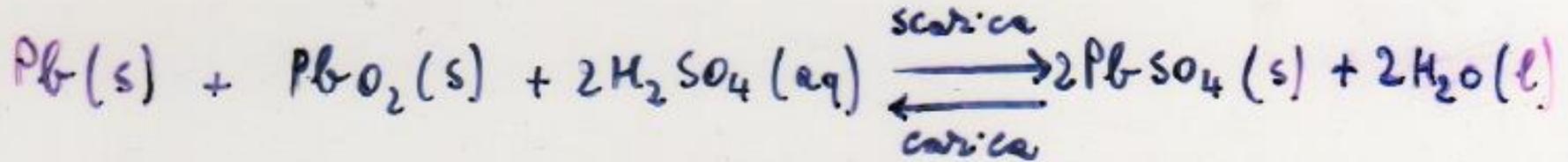
All'anodo:



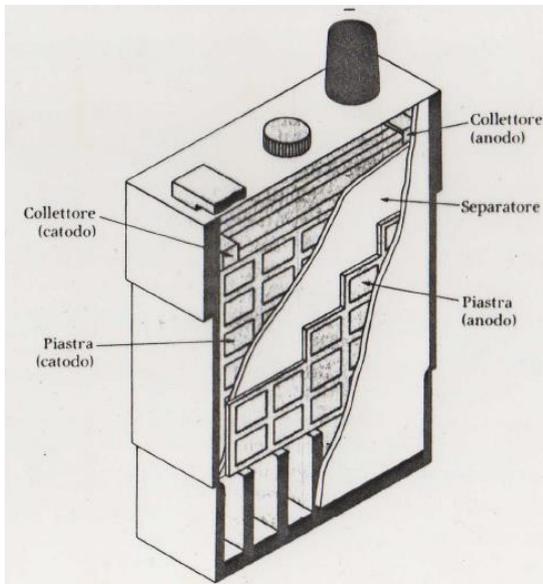
Al catodo:



Complessivamente:



Ogni elemento della batteria ha una f.e.m. di 2V circa. Mentre il processo di scarica consuma acido solforico, il processo di carica lo produce. Il livello di H_2SO_4 da una indicazione sullo stato di carica della batteria.



Singolo elemento presente nelle batterie delle automobili.

In ogni pila avviene una conversione dell'energia chimica di una reazione redox **SPONTANEA** in energia elettrica. Al concetto di spontaneità è legata una variazione di energia libera (completare).

A tale ΔG è legato un valore di differenza di potenziale >0 . Vale la relazione:

$$\Delta G = - n F E$$

n = numero di moli di elettroni che fluiscono.

F = costante di Faraday (carica di una mole di elettroni) 96500 C/mole

$$1.602 \times 10^{-19} \text{ C/elettrone} \times N_A \text{ (elettroni/mole)} = 96500 \text{ C/mole}$$

$$E = E \text{ (catodo)} + E \text{ (anodo)}$$

Per la pila Daniell il valore che si legge sul Voltmetro è 1.1 V, allora:

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 1.1 = -210 \text{ kJ}$$

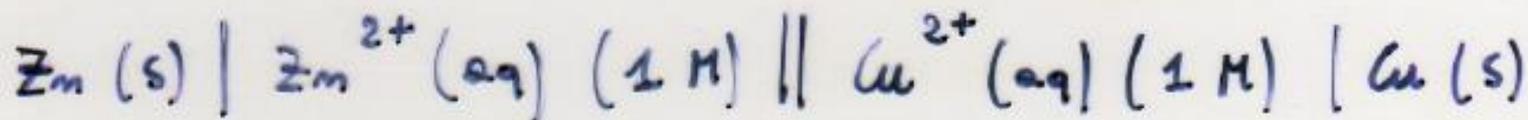
Perché $n=2$??

POTENZIALE STANDARD di CELLA

Se la pila viene fatta funzionare in condizioni standard, tutte le specie che prendono parte alla reazione hanno una concentrazione 1M (o ad una pressione di 1 atm se gassose) e la $T = 278 \text{ K}$. In tali condizioni si parla di potenziale standard della cella (simboleggiato con E°). Vale allora:

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

Per la pila Daniell, lo schema della pila è:



$$E = E^\circ = 1.1 \text{ V}$$

Anche in questo caso la d.d.p. può essere espressa come somma di due contributi:

$$E^\circ = E^\circ (\text{catodo}) + E^\circ (\text{anodo})$$

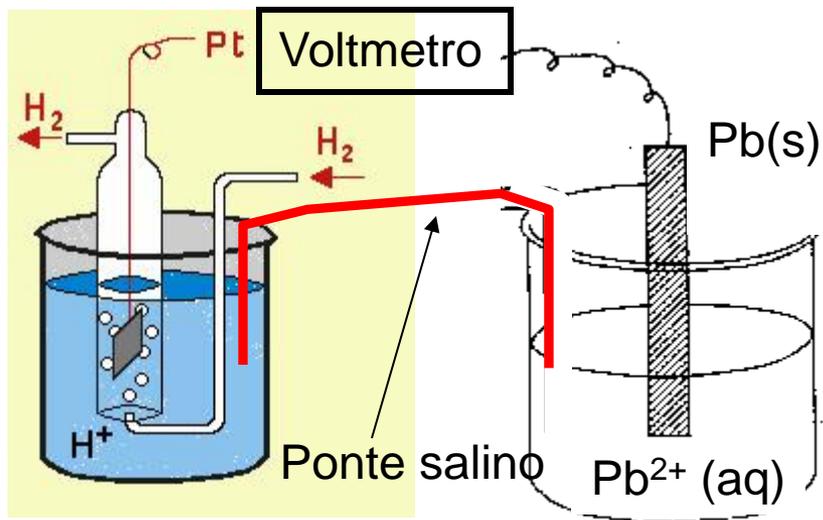
Concentriamoci su:

$$E^\circ = E^\circ (\text{catodo}) + E^\circ (\text{anodo})$$

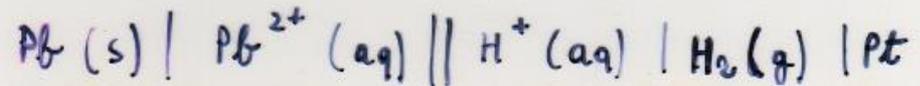
Se E° è misurabile, sorge il problema della determinazione dei singoli E° di catodo e anodo definiti **POTENZIALI STANDARD di ELETTRODO**.

Il problema si risolve agevolmente assegnando un valore arbitrario ad uno dei due potenziali di elettrodo.

Supponiamo, per esempio di costruire:



Leggendo il voltmetro ci rendiamo subito conto del verso di percorrenza degli elettroni nel circuito (chi è il catodo e chi l'anodo)

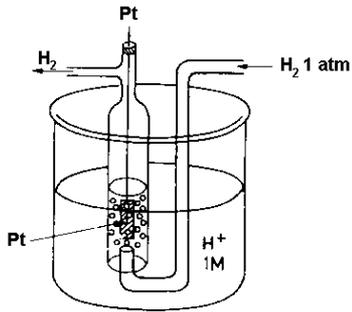
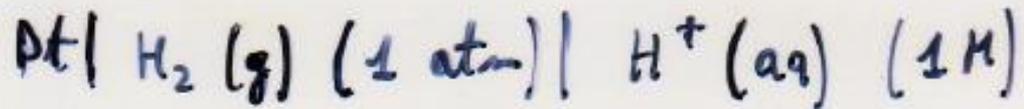


-

+

$$E^\circ = 0.13 \text{ V}$$

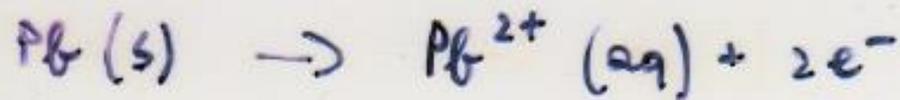
ELETTRODO STANDARD ad IDROGENO (ESI o SHE)



Gli viene assegnato un $E^\circ = 0$ e preso come elettrodo di riferimento.



Allora, nel lucido precedente, diventa possibile definire il potenziale dell'elettrodo al piombo:

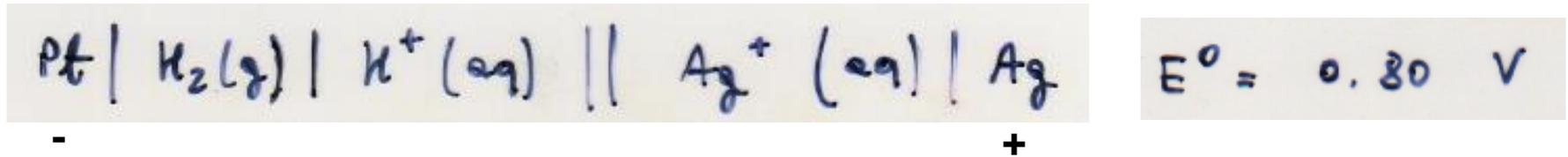


$$E^\circ = 0.13 \text{ V}$$

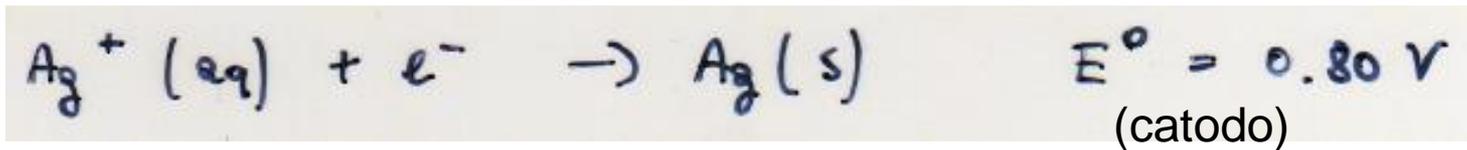
(anodo)

Mantenendo fisso lo SHE è possibile costruire la scala dei potenziali di ogni elettrodo!!

Con un altro elettrodo:



Da cui si può scrivere:



N.B. La differenza tra l'elettrodo al piombo e quello all'argento. Uno funziona da anodo (il primo) l'altro da catodo (il secondo) quando abbinati all'elettrodo SHE.

Ciò significa anche che **l'argento si riduce mentre $\text{H}_2(\text{g})$ si ossida ($\text{H}_2(\text{g})$ è più riducente di Ag metallico o Ag^+ è più ossidante di H^+).**

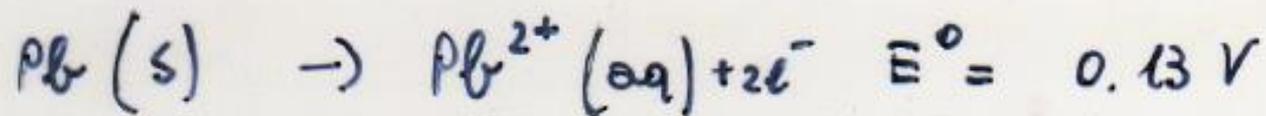
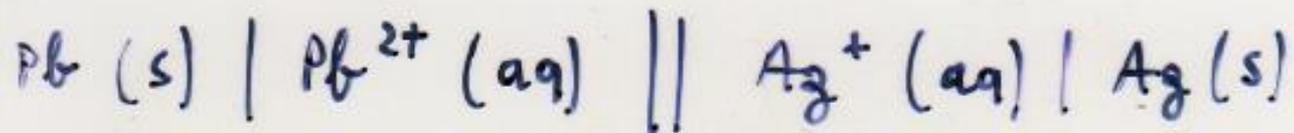
Il piombo metallico invece è un riducente più forte dell' $\text{H}_2(\text{g})$.

Se ora creassi la pila Ag con Pb, chi farebbe da catodo e chi da anodo? Quale sarebbe la d.d.p. letta sul voltmetro in condizioni standard??

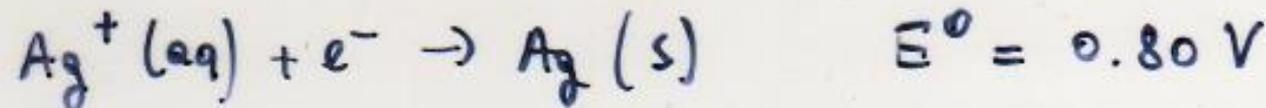
Pb(s) più riducente di H₂(g), H₂(g) più riducente di Ag(s).

Pb(s) è più riducente di Ag(s):

Elettrodo ad argento è il catodo, elettrodo al piombo è l'anodo.



anodo



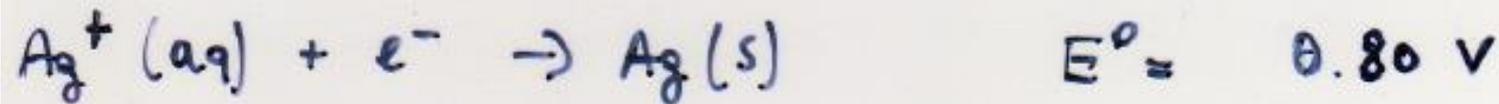
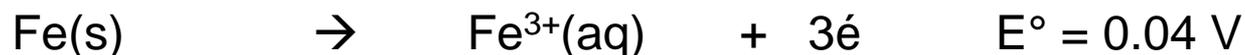
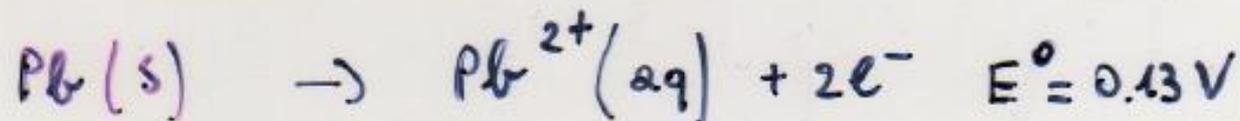
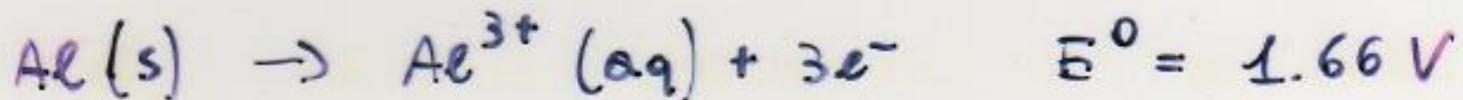
catodo

$$E^\circ = 0.13 + 0.80 = 0.93 \text{ V.}$$

cella

SERIE dei POTENZIALI STANDARD di RIDUZIONE

Supponiamo di catalogare un gran numero di potenziali standard di elettrodo semplicemente misurando la d.d.p. tra SHE e l'elettrodo di interesse in condizioni standard. Si avrebbe una serie del tipo:



Ci sarebbero reazioni scritte nel verso dell'ossidazione (Al, Pb e Fe) e reazioni scritte nel verso della riduzione a seconda della tendenza maggiore o minore del metallo a ossidarsi rispetto ad $\text{H}_2(\text{g})$. In caso questa tendenza fosse maggiore quale sarebbe il verso in cui scrivere la reazione (verso della riduzione o dell'ossidazione?)

Per costruire la serie dei potenziali standard di riduzione si scrivono tutte le semireazioni nel verso della riduzione, così da ottenere:

Tabella 17.3 Potenziali standard di elettrodo a 25°C*

Semireazione di riduzione

Agente ossidante	Agente riducente	E°, V
<i>Fortemente ossidante</i>		
F ₂	+ 2e ⁻ → 2F ⁻	+2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	+ 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	+2,05
Au ⁺	+ e ⁻ → Au	+1,69
Pb ⁴⁺	+ 2e ⁻ → Pb ²⁺	+1,67
Ce ⁴⁺	+ e ⁻ → Ce ³⁺	+1,61
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+ 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Cl ₂	+ 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+ 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
O ₂ + 4H ⁺	+ 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1,23
		-0,81 a pH=7
Br ₂	+ 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,09
Ag ⁺	+ e ⁻ → Ag	+0,80
Hg ₂ ²⁺	+ 2e ⁻ → 2Hg	+0,79
Fe ³⁺	+ e ⁻ → Fe ²⁺	+0,77
I ₂	+ 2e ⁻ → 2I ⁻	+0,54
O ₂ + 2H ₂ O	+ 4e ⁻ → 4OH ⁻	+0,40
		+0,81 a pH=7
Cu ²⁺	+ 2e ⁻ → Cu	+0,34
AgCl	+ e ⁻ → Ag + Cl ⁻	+0,22
2H ⁺	+ 2e ⁻ → H ₂	0 (per definizione)
Fe ³⁺	+ 3e ⁻ → Fe	-0,04
O ₂ + H ₂ O	+ 2e ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	-0,08
Pb ²⁺	+ 2e ⁻ → Pb	-0,13
Sn ²⁺	+ 2e ⁻ → Sn	-0,14
Fe ²⁺	+ 2e ⁻ → Fe	-0,44
Zn ²⁺	+ 2e ⁻ → Zn	-0,76
2H ₂ O	+ 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	-0,83
		-0,42 a pH=7
Al ³⁺	+ 3e ⁻ → Al	-1,66
Mg ²⁺	+ 2e ⁻ → Mg	-2,36
Na ⁺	+ e ⁻ → Na	-2,71
Ca ²⁺	+ 2e ⁻ → Ca	-2,87
K ⁺	+ e ⁻ → K	-2,93
Li ⁺	+ e ⁻ → Li	-3,05
	<i>Fortemente riducente</i>	



$$E^\circ = 0,80 \text{ V}$$

Cosa cambia quando la reazione dal verso dell'ossidazione viene scritta nel verso della riduzione? Cambia il segno della d.d.p.

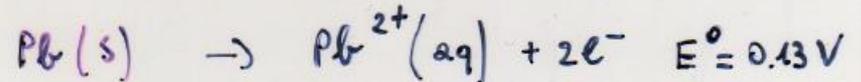


Tabella 3.3. Una parte della serie elettrochimica*

Agente $\xrightleftharpoons[\text{ossidato}]{\text{ridotto}}$ Agente
 ossidante $\xrightleftharpoons[\text{ossidato}]{\text{ridotto}}$ riducente

Fortemente
 ossidante

F ₂	F ⁻
MnO ₄ ⁻ (acido)	Mn ²⁺
Cl ₂	Cl ⁻
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (acido)	Cr ³⁺
NO ₃ ⁻ (acido)	NO
Ag ⁺	Ag
Fe ³⁺	Fe ²⁺
Cu ²⁺	Cu
SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₃
H ₃ O ⁺	H ₂
Fe ²⁺	Fe
Zn ²⁺	Zn
Mg ²⁺	Mg
Na ⁺	Na

Fortemente
 riducente

* Un elenco più completo, anche con dati quantitativi, è riportato nell'Appendice 2B.

- ✓ Ogni sostanza si presenta con una specie ossidata (a sx) ed una ridotta (a dx).
- ✓ Una reazione redox avviene sempre tra una specie ossidata ed una ridotta (due specie ossidate o due specie ridotta non danno reazione redox).
- ✓ il potere ossidante dell'agente ossidante cala scendendo lungo la serie.
- ✓ Il potere riducente dell'agente riducente aumenta scendendo lungo la serie.
- ✓ Un agente ossidante può ossidare esclusivamente un agente riducente che si trova al di sotto nella serie elettrochimica.
 (Cl₂ non può ossidare F⁻, perché??)

La **SERIE ELETTROCHIMICA** (già incontrata) corredata dei potenziali standard (di riduzione) rappresenta la **SERIE dei POTENZIALI STANDARD di RIDUZIONE**.

Tabella 17.3 Potenziali standard di elettrodo a 25°C*

Semireazione di riduzione

Agente ossidante	Agente riducente	E°, V
<i>Fortemente ossidante</i>		
F_2	$+ 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2,87
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2,05
Au^+	$+ e^- \rightarrow Au$	+ 1,69
Pb^{4+}	$+ 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+ 1,67
Ce^{4+}	$+ e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+ 1,61
$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
Cl_2	$+ 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$O_2 + 4H^+$	$+ 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,23
		- 0,81 a pH = 7
Br_2	$+ 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1,09
Ag^+	$+ e^- \rightarrow Ag$	+ 0,80
Hg_2^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow 2Hg$	+ 0,79
Fe^{3+}	$+ e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0,77
I_2	$+ 2e^- \rightarrow 2I^-$	+ 0,54
$O_2 + 2H_2O$	$+ 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+ 0,40
		+ 0,81 a pH = 7
Cu^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0,34
$AgCl$	$+ e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+ 0,22
$2H^+$	$+ 2e^- \rightarrow H_2$	0 (per definizione)
Fe^{3+}	$+ 3e^- \rightarrow Fe$	- 0,04
$O_2 + H_2O$	$+ 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	- 0,08
Pb^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,13
Sn^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Sn$	- 0,14
Fe^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Fe$	- 0,44
Zn^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Zn$	- 0,76
$2H_2O$	$+ 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	- 0,83
		- 0,42 a pH = 7
Al^{3+}	$+ 3e^- \rightarrow Al$	- 1,66
Mg^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Mg$	- 2,36
Na^+	$+ e^- \rightarrow Na$	- 2,71
Ca^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow Ca$	- 2,87
K^+	$+ e^- \rightarrow K$	- 2,93
Li^+	$+ e^- \rightarrow Li$	- 3,05
	<i>Fortemente riducente</i>	

✓ Un agente ossidante può ossidare esclusivamente un agente riducente che si trova al di sotto nella serie elettrochimica

✓ Cioè: un agente ossidante ossida un agente riducente se il potenziale di riduzione della semireazione corrispondente all'agente ossidante è maggiore rispetto al potenziale di riduzione corrispondente alla specie riducente.

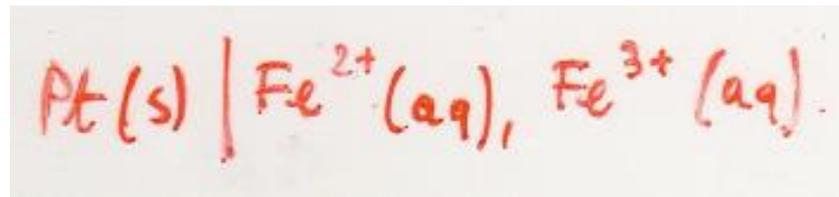
Es. F_2 ossida tutti gli agenti riducenti al di sotto della semireazione F_2/F^- . Cl_2 non può ossidare F^- a F_2 !!!

PREVISIONE del POTENZIALE di CELLA

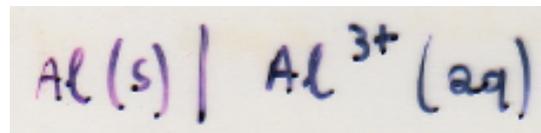
Dalla serie elettrochimica dei potenziali standard di riduzione data la composizione dei due elettrodi è possibile calcolare il potenziale della cella (pila).

Es.

Quale sarebbe il potenziale di una pila costituita dall'elettrodo:

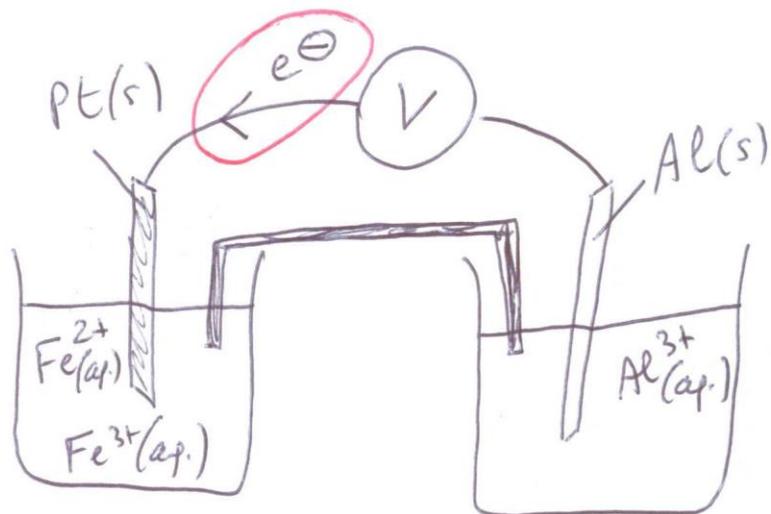


e dall'elettrodo:



Tutte le soluzioni degli ioni hanno una concentrazione 1M.

Lo ione Fe (III) è più ossidante dello ione Al(III). Quindi lo ione Ferro (III) si ridurrà a Fe(II) a spese dell'ossidazione di Al(s) ad Al (III). Gli elettroni vanno dalla barra di Al a quella di Pt.



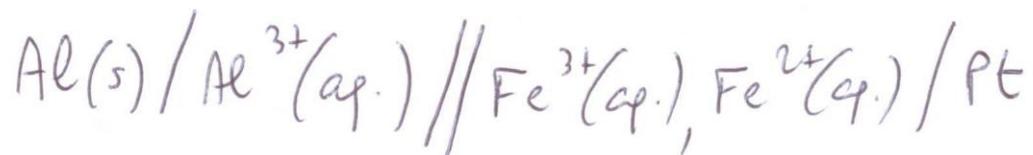
Il **catodo** è l'elettrodo $\text{Pt(s)}/\text{Fe}^{2+}(\text{aq}), \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

L'**anodo** è l'elettrodo $\text{Al(s)}/\text{Al}^{3+}(\text{aq})$

Il potenziale letto sarà:

$$E^\circ = E^\circ(\text{catodo}) + E^\circ(\text{anodo}) = + 0.77 - (-1.66) \text{ V} = 2.43 \text{ V}$$

Tale pila si scrive così:



EQUAZIONE di NERNST

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si può calcolare il potenziale in condizioni non standard, cioè ad una T diversa da 298 K, per concentrazioni delle specie diverse da 1M e per pressioni diverse da 1 atm.

La reazione:



A pH = 0

E vale invece -0.42 V a **pH=7** e -0.83 V a **pH =14**.

Lo ione idrogeno ha un potere ossidante che cala all'aumentare del pH!!!

Ricordate il concetto di metallo nobile e non-nobile???

Esercizio:

Durante il processo spontaneo di scarica della pila (es. pila Daniell) al catodo si riduce lo ione rame (II), mentre all'anodo si ossida lo Zn(s). Quando terminerà il processo di scarica?

R- Quando le concentrazioni delle specie soddisferanno la K_c . In queste condizioni ($Q=K_c$), $\Delta G = 0$ e quindi dalla relazione:

$$\Delta G = - n F E$$

$E = 0$. Quindi quando la reazione raggiunge l'equilibrio, il processo di scarica si interrompe perché la d.d.p. = 0 ed il sistema non produce più corrente elettrica!

Al quesito :” Quando terminerà il processo di scarica?” **NON** rispondere quando tutta la barretta di Zn(s) si è consumata o quando tutto lo ione rame (II) si è ridotto a Cu(s)!!!