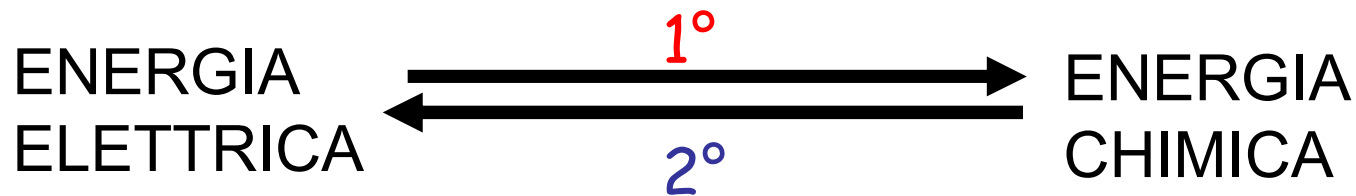


# **ELETTROCHIMICA**

# Studio delle trasformazioni dell'energia chimica e dell'energia elettrica

Conduttori elettrolitici: soluzioni di acidi, di basi e di sali, nonché sali fusi. Ioni che partecipano alle reazioni e agiscono da trasportatori di carica.



1°: CELLE ELETTROLITICHE

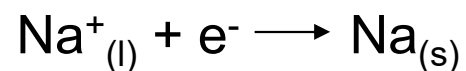
2°: CELLE GALVANICHE

# ELETTROLISI

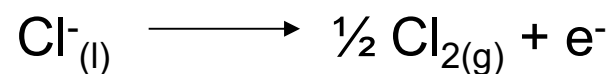
Trasformazione chimica non spontanea prodotta dalla corrente elettrica in una cella elettrolitica



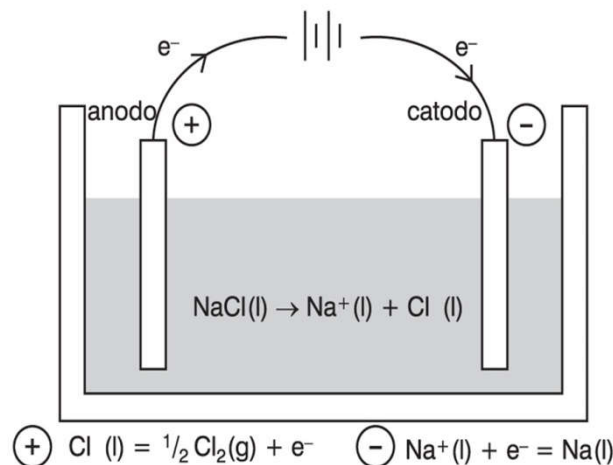
Dissociazione del sale fuso



Riduzione catodica



Ossidazione anodica



## LEGGI di FARADAY

Correlazione tra la quantità di sostanza che si produce agli elettrodi e la quantità totale di elettricità che passa nel circuito

### 1° legge di Faraday

La quantità di sostanza che viene ossidata o ridotta (quantità di sostanza che si scarica) a un elettrodo è proporzionale alla quantità di elettricità che passa nella cella

$$w = w_e Q = w_e I t$$

$w$  = quantità in grammi che si è scaricata

$Q$  = quantità di carica (C )

$t$  = tempo (s)

$I$  = intensità di corrente (A)

$w_e$  = equivalente elettrochimico (quantità di sostanza separata da  $1F = 96500 \text{ C}$ ) =  $M(\text{gmol}^{-1})/n$ . elettroni scambiati nel processo redox (Massa equivalente)

$Q_{\text{totale}}/1F(96500\text{C}) = n$ . equivalenti di sostanza separata

## 2° legge di Faraday

Una stessa quantità di carica (Faraday,  $1F = 96500C$ ) separa da elettroliti diversi quantità di sostanza corrispondenti alla loro massa equivalente

**massa equivalente:** massa molare/"z" (z: numero di elettroni che lo ione mette in gioco nel processo redox)

**Faraday:** quantità di elettricità trasportata da una mole di elettroni, o necessaria per scaricare una mole di elettroni

$$1F \cong 96500C$$

Es: Passaggio di 1F nelle tre soluzioni



Sostanza	Soluzione	Valenza (z)	M/z (g)
Argento	$Ag^+$	1	107,9
Rame	$Cu^{2+}$	2	31,8
Alluminio	$Al^{3+}$	3	8,99

**Tabella 13.1**

Quantità di sostanza che si separano da tre soluzioni diverse al passaggio della stessa quantità di elettricità (96500 C).

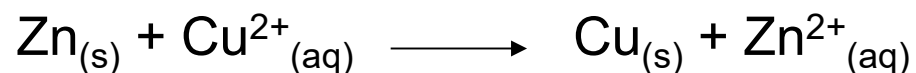
Utilizzo di reazioni chimiche spontanee per ottenere energia elettrica

## CELLE GALVANICHE

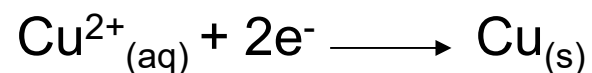
- Celle galvaniche primarie (non ricaricabili): **PILE**
- Celle galvaniche secondarie (ricaricabili): **BATTERIE**

## PILE

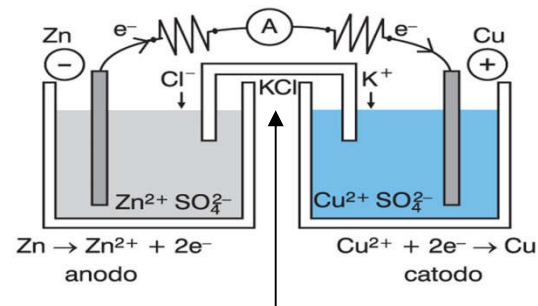
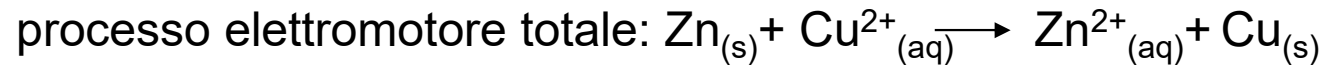
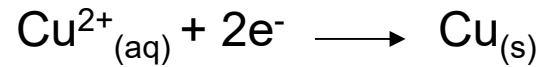
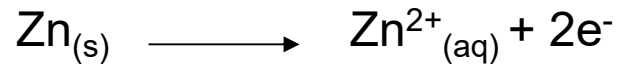
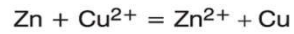
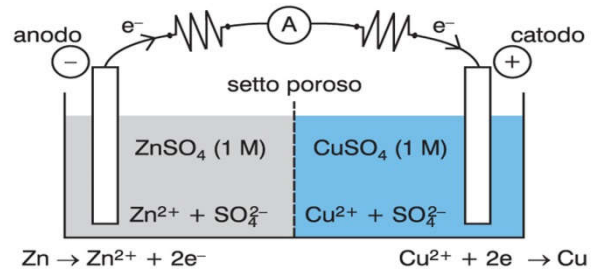
Lamina di zinco a contatto con una soluzione di  $\text{CuSO}_4$



Semireazioni:



# PILA DANIELL



ponte salino

# Equazione di Nernst

## Potenziale di elettrodo

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

R = costante dei gas perfetti ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T = temperatura (298 K)

F = faraday (96500 C)

$E^\circ$ : potenziale normale di riduzione (T = 25°C, P = 1 atm, [conc. soluz.] = 1.0 M)

## Pila Daniell

**Catodo:**  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$

**Anodo:**  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$



## Forza elettromotrice della pila

**f.e.m. (forza elettromotrice):** massima differenza di potenziale esistente tra due elettrodi quando non si ha erogazione di corrente:  $\Delta E$

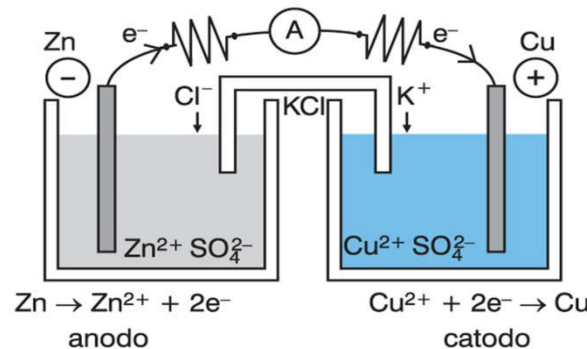
$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

### Pila Daniell

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$$

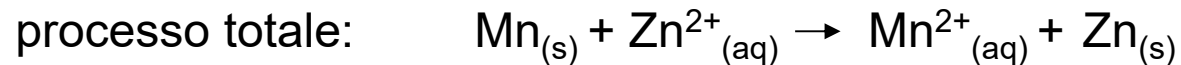
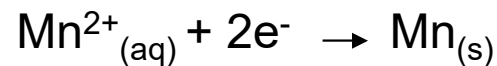
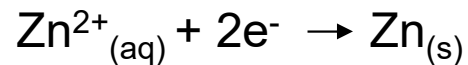
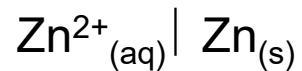
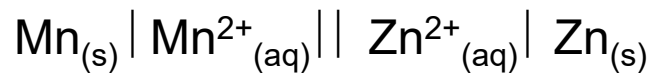
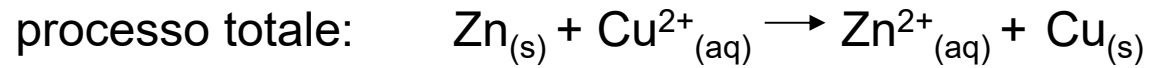
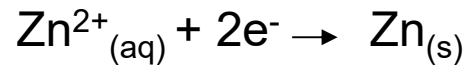
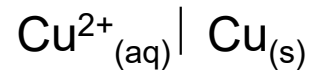
$$T = 25^\circ\text{C}$$



$$\text{f.e.m.}(\Delta E) = E_{\text{semicella Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{semicella Zn}^{2+}/\text{Zn}} =$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \Delta E^\circ = 0.34 - (-0.76) = 1.10\text{V}$$

## COPPIE REDOX



Semireazione di riduzione	Potenziale standard $E^\circ$ (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Li}(\text{s})$	-3,040
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{K}(\text{s})$	-2,931
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ba}(\text{s})$	-2,912
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ca}(\text{s})$	-2,868
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{s})$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Mg}(\text{s})$	-2,372
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Al}(\text{s})$	-1,662
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{s})$	-1,185
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,828
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$	-0,762
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{s})$	-0,744
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{s})$	-0,447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,359

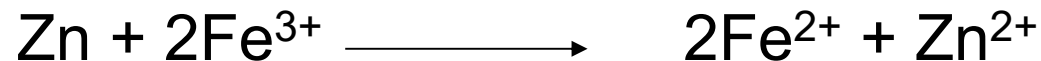
Semireazione di riduzione	Potenziale standard $E^\circ$ (V)
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$	-0,257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}(\text{s})$	-0,137
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,151
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0,268
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$	+0,342
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,535
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,771
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{s})$	+0,800
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,957
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,066
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- = 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 21\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,232
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,358
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{Au}(\text{s})$	+1,498
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,507
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,691
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1,776
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,866

**Tabella 13.2**

Potenziali normali di riduzione in soluzione acquosa a 25 °C di alcune coppie redox.

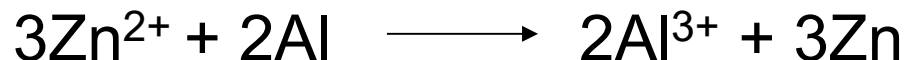
$$E^\circ \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})} = -0.762\text{V}$$

$$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.771\text{V}$$



$$E^\circ \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})} = -0.762\text{V}$$

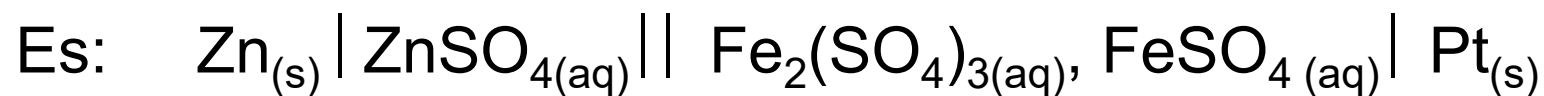
$$E^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1.662\text{V}$$



## Calcolo della f.e.m. di una cella in condizioni standard

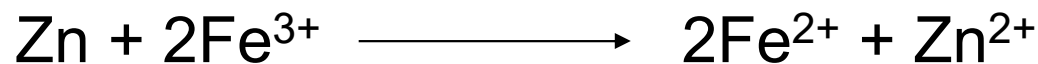
Sottrarre il potenziale di riduzione normale dell'anodo (reazione di ossidazione) dal potenziale di riduzione normale del catodo (reazione di riduzione)

$$\Delta E^{\circ}_{\text{TOT}} = E^{\circ}_{\text{(catodo)}} - E^{\circ}_{\text{(anodo)}}$$



$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}} = -0.762\text{V}$$

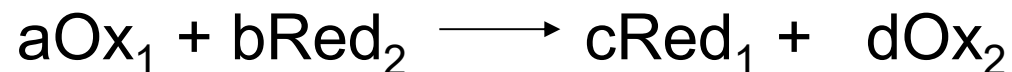
$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771\text{V}$$



$$\text{f.e.m.} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}} = 0.771\text{V} - (-0.762\text{V}) = 1.533\text{V}$$

# Equazione di Nernst

Calcolo della f.e.m. in condizioni non standard:



$$Q = \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

$$\Delta E_{\text{cella}} = \Delta E^{\circ}_{\text{cella}} - (RT/nF) \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q = \Delta E^{\circ} - (RT/nF) \ln \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

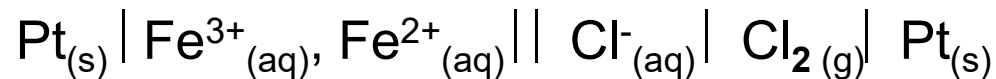
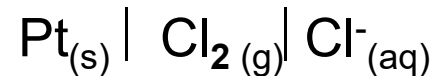
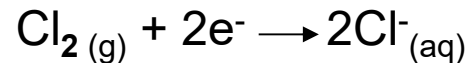
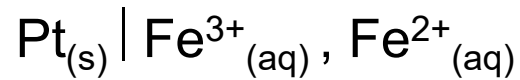
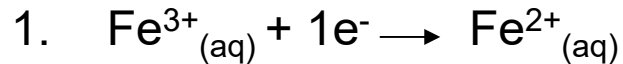
In condizioni non standard la f.e.m. è data dalla differenza  $E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$  ognuno dei quali è calcolato applicando l'equazione di Nernst

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$$

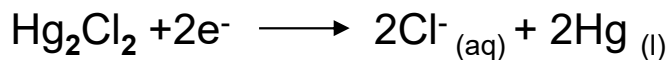
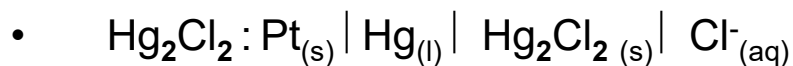
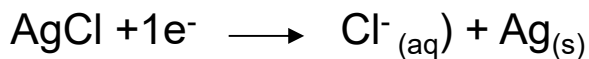
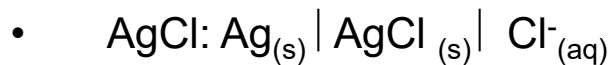
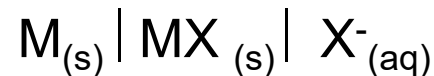
# ELETTRODI INERTI

## Elettrodi di Pt o di grafite

Esempi:

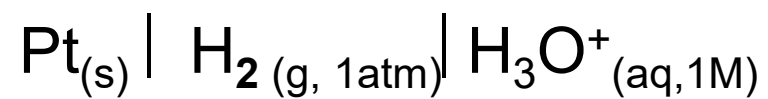
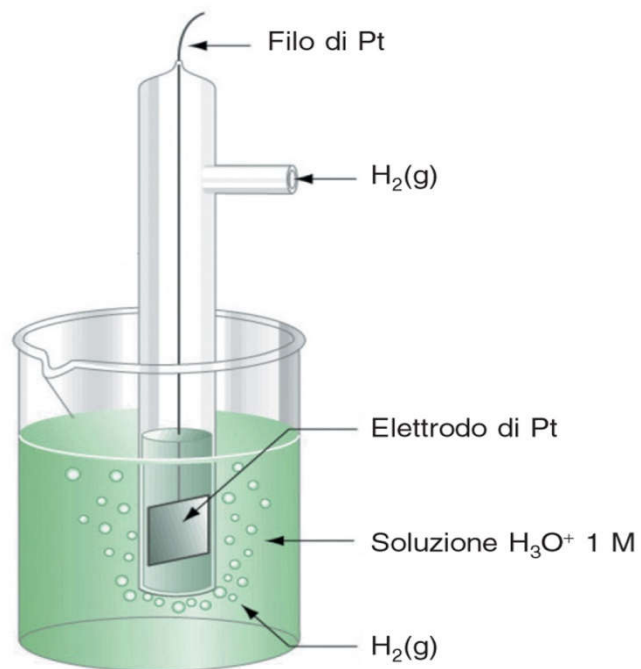


2. Metallo M rivestito di uno strato poroso di un suo sale poco solubile MX ed immerso in una soluzione di ioni X<sup>-</sup>



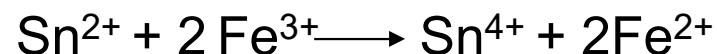
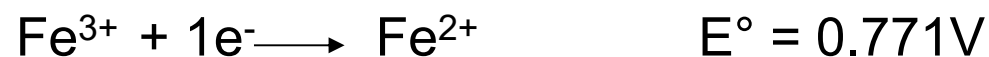
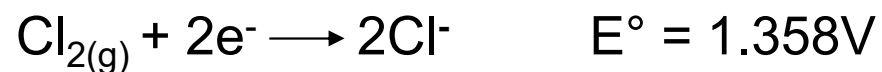
# ELETTRODO AD IDROGENO IN CONDIZIONI STANDARD

## ELETTRODO NORMALE AD IDROGENO



$$E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+ \mid \text{H}_2} = 0.00 \text{ V}$$

## 1. Previsione dell'andamento delle reazioni redox:

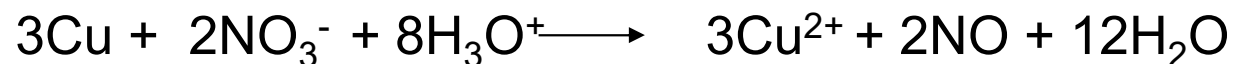


## 2. Attacco dei metalli:

Metalli con  $E^\circ < 0$  : si sciolgono in acidi non ossidanti (es. HCl)



Metalli con  $E^\circ > 0$  : si sciolgono in acidi ossidanti (es.  $\text{HNO}_3$ )





# BATTERIE: ricaricabili

Celle nichel-cadmio: NICAD

**ANODO:** CADMIO

**CATODO:** Ni(OH)<sub>3</sub> depositato su Ni

Elettrolita: KOH



**f.e.m. = 1.4 V**

## Esercizi

1. Calcolare il potenziale di un semielemento costituito da una lamina di Fe immersa in una soluzione  $5.0 \times 10^{-2}$  M di  $\text{FeSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .  $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.447$  V.
2. Calcolare il potenziale di un elettrodo di Ag immerso in una soluzione satura di  $\text{Ag}_2\text{S}$ .  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80$  V,  $K_{\text{ps Ag}_2\text{S}} = 6.69 \times 10^{-50}$ .
3. Calcolare la f.e.m. di una cella costituita da un elettrodo di Cu immerso in una soluzione di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.1 M e un elettrodo di Ag immerso in una soluzione  $\text{AgNO}_3$  0.5 M.  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34$  V,  $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80$  V.
4. KI fuso è elettrolizzato fra elettrodi inerti con una corrente di 5.50 A. Calcolare la massa delle sostanze che si sono formate agli elettrodi dopo che la corrente è passata per 1.0 ore.
5. Facendo l'elettrolisi di un sale fuso di formula generica  $\text{MF}_2$  con una corrente di 5.50 A per la durata di 15 minuti si riducono al catodo 2.88 g del metallo. Si calcoli il peso atomico del metallo.
6. La stessa quantità di elettricità viene fatta passare attraverso due celle elettrolitiche separate, una contenente una soluzione di  $\text{AgNO}_3$  e l'altra una soluzione di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Calcolare quanti g di Cu si sono ridotti al catodo della seconda cella, quando nella prima si sono ridotti 1.00 g di Ag.