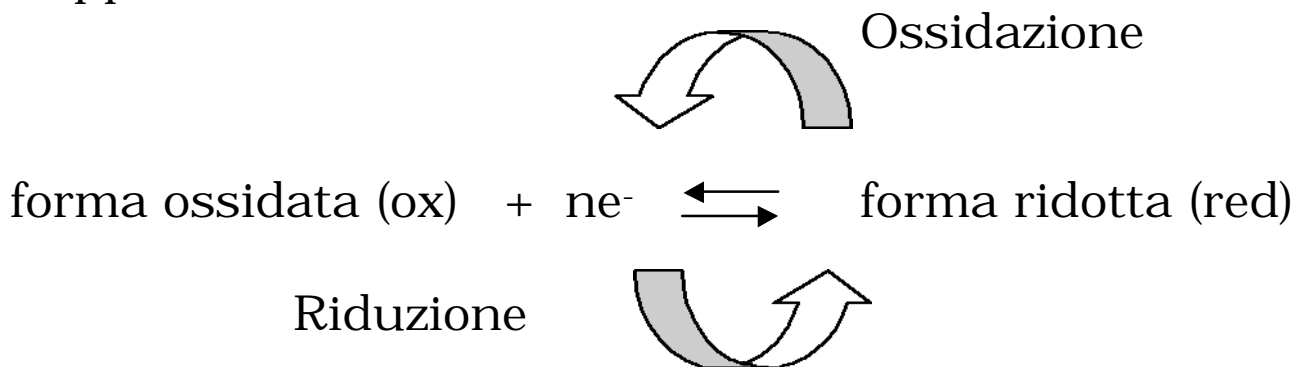


ELETTROCHIMICA

- Uso di reazioni chimiche per produrre corrente elettrica (Pile)
- Uso di forza elettromotrice (fem) esterna per forzare reazioni chimiche non spontanee (Elettrolisi)

Coppia redox:



Reazione spontanea:



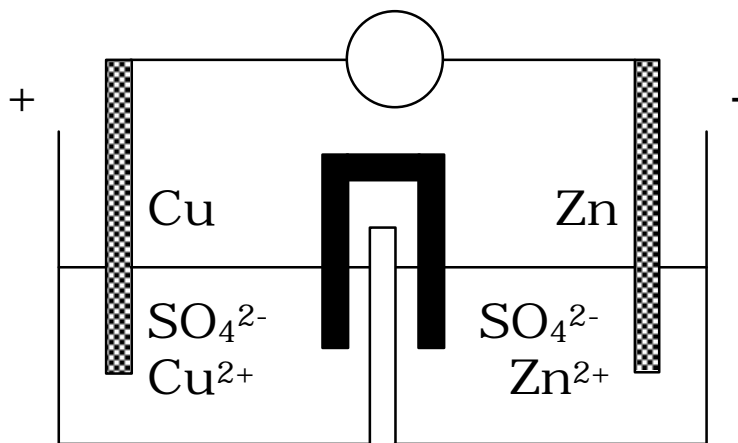
con sviluppo di calore !

Possiamo usare la spontaneità (misurata dal ΔG) in modo da avere lavoro elettrico?

Sì, nella Pila Daniell (1836)

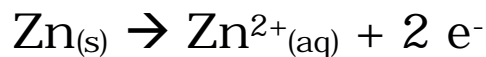
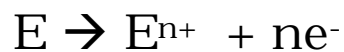
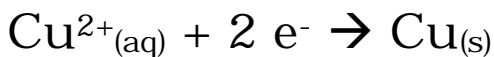
Pila Daniell

- cella elettrochimica, ovvero un contenitore solido, riempito di un elettrolita (conduttore ionico), un setto poroso o ponte salino, e contenente due elettrodi (conduttori metallici) che pescano in due soluzioni non a contatto.



Catodo
Riduzione
Positivo

Anodo
Ossidazione
Negativo



Coppia redox Cu^{2+}/Cu

Coppia redox Zn/Zn^{2+}

DIAGRAMMA DI CELLA

Anodo **$Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} || Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$** **Catodo**

POTENZIALI DI CELLA ED ENERGIA LIBERA

- $\Delta G \ll 0$ reazione spontanea $E \gg 0$
- ΔG circa 0 reazione quasi di equilibrio E ca. 0

$$\Delta G \propto -E \qquad \Delta G = -nFE$$

F = carica di una mole di elettroni =
 = carica di un elettrone x numero di Avogadro
 = $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6.023 \cdot 10^{23} = 96485 \text{ C/mole}$
 n = numero di elettroni scambiati per mole di reagente



Se $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$, $fem = 1.1 \text{ V}$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96485)(1.1) = -210 \text{ kJ}$$

N.B. G è estensivo, E intensivo!

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF \text{ (per reagenti e prodotti in stati standard)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \Delta G^\circ_{f(\text{Zn}^{2+})} + \Delta G^\circ_{f(\text{Cu})} - \Delta G^\circ_{f(\text{Zn})} - \Delta G^\circ_{f(\text{Cu}^{2+})}$$

Se pensiamo alle due semireazioni indipendenti:



Partizioniamo in: E°_{catodo} ed E°_{anodo}

La reazione globale è somma della reazione al catodo + la reazione all'anodo:

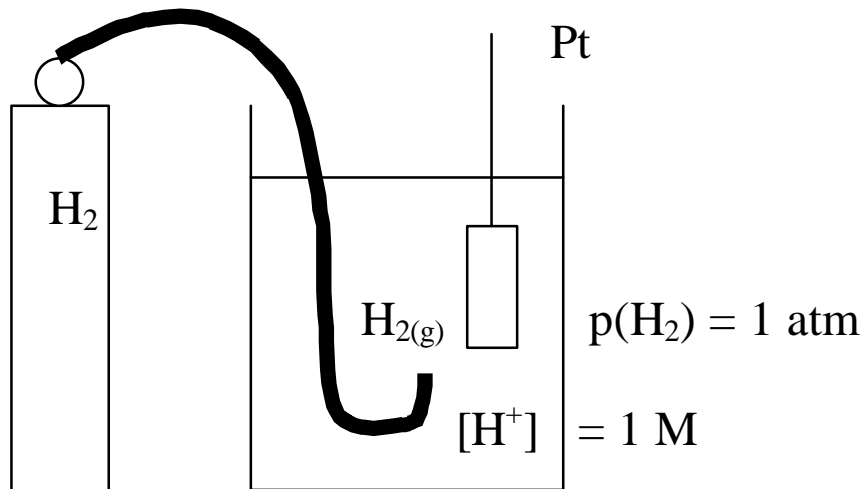
$$E^\circ = fem = E^\circ_{\text{anodo}} + E^\circ_{\text{catodo}}$$

Potenziale di Ossidazione

Potenziale di Riduzione



I Potenziali di semicella vengono misurati accoppiando la cella di interesse all'elettrodo normale ad idrogeno:



Accoppiando diverse semicelle:



$$F_{em} = 0.76 \text{ V} \quad E^\circ = E^\circ_A + E^\circ_C = E^\circ_A + 0.0 = 0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0.76 \text{ V}$$



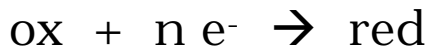
$$F_{em} = 0.34 \text{ V} \quad E^\circ = E^\circ_A + E^\circ_C = 0.0 + E^\circ_A = 0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$



$$E^\circ = E^\circ_A + E^\circ_C = 0.76 + 0.34 = 1.10 \text{ V}$$

POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE



Usando i potenziali di **riduzione**:

$$E^\circ = \text{fem} = E^\circ = E^\circ_{\text{C}} + E^\circ_{\text{A}} = E^\circ_{\text{DESTRA}} - E^\circ_{\text{SINISTRA}}$$

Dato che $\Delta G_{\text{reazione}} = - \Delta G_{\text{reazione inversa}}$

$$E_{\text{reazione}} = - E_{\text{reazione inversa}} \quad !$$

Potenziali di riduzione e proprietà periodiche:

H

0.0

Li	Be	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	O	F
-3.05	-1.35				+1.23	+2.87
Na	Mg	Al	<i>Si</i>	<i>P</i>	S	Cl
-2.71	-2.36	-1.66			+0.14	+1.36
K	Ca	Ga	<i>Ge</i>	<i>As</i>	Se	Br
-2.93	-2.87	-0.49				+1.09
Rb	Sr	In	Sn	<i>Sb</i>	Te	I
-2.93	-2.89	-0.34	-0.14		+0.63	+0.54
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	<i>Po</i>	<i>At</i>
-2.92	-2.91	-0.37	-0.13	+0.20		

POTENZIALE IN CONDIZIONI NON STANDARD

$$\triangleright \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

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

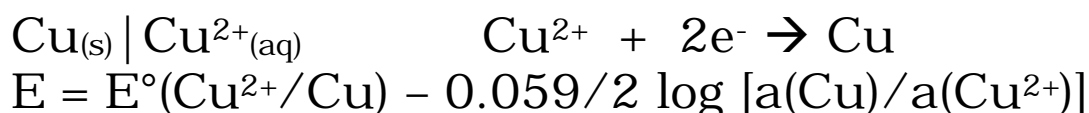
$$\triangleright \Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

$$- n F E = - n F E^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - RT/nF \ln Q = E^\circ - 0.059/n \log Q$$

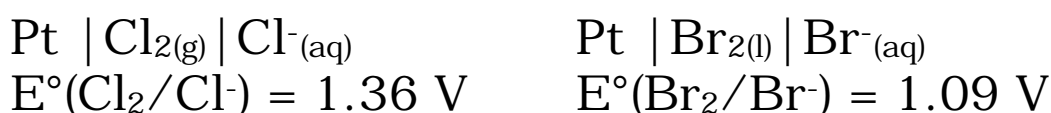
Equazione di Nernst

contiene R, F, T e
passaggio $\ln \rightarrow \log$



$$E = E^\circ(\text{ox/red}) + 0.059/n \log [a(\text{ox})/a(\text{red})]$$

Nella pila in cui sono accoppiati i seguenti elettrodi, che reazione avviene? E che fem ha?

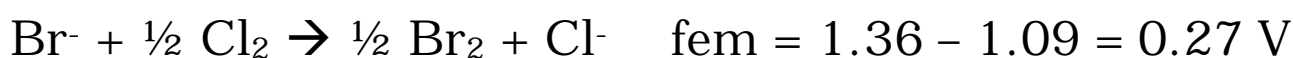


$$\text{Fem} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} > 0$$

E° alto: ossidante, e si riduce $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ catodo

E° basso: riducente, e si ossida $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$ anodo

Anodo **Pt** | **Br⁻_(aq)** | **Br_{2(l)}** || **Cl_{2(g)}** | **Cl⁻_(aq)** | **Pt** **Catodo**



Accoppiare: Pt | Fe³⁺_(aq), Fe²⁺_(aq) | con Pt | I_{2(s)} | I⁻_(aq)

Accoppiare: Pt | Cu²⁺_(aq), Cu⁺_(aq) | con Pt | Ag²⁺_(aq), Ag⁺_(aq) |

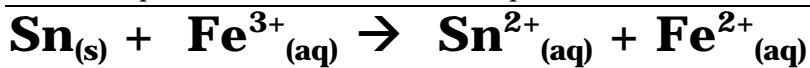
PREVISIONI REDOX IN SOLUZIONE (NON IN PILE!)

Coppia più in basso: *compartimento anodico* (si ossida)

Coppia più in alto: *compartimento catodico* (si riduce)

E in soluzioni a contatto?

Es. **Sn** + **Fe³⁺** → **Sn²⁺** + **Fe²⁺** è spontanea?



$$E_{\text{em}} = E^\circ_{(\text{rid,catodo})} - E^\circ_{(\text{rid,anodo})} = 0.77 - (-0.14) = 0.91 \text{ V}$$

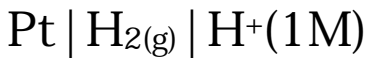
Es. **Cu** + **Co³⁺** → **Cu²⁺** + **Co²⁺** è spontanea?

O: il disproporzionamento **Co²⁺** → **Co** + **Co³⁺** è spontaneo?

$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0.34 \text{ V}; \quad E^\circ_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})} = 1.81 \text{ V}; \quad E^\circ_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} = -0.28 \text{ V}$$

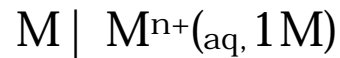
REAZIONI DI ACIDI CON METALLI

Elettrodo 1



$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0 \text{ V}$$

Elettrodo 2



$$E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) = E^\circ_{\text{M,R}} \text{ V}$$

I Caso: Se $E^\circ_{\text{M,R}} < 0.0$,

Elettrodo 1: riduzione, catodo

Elettrodo 2: ossidazione, anodo



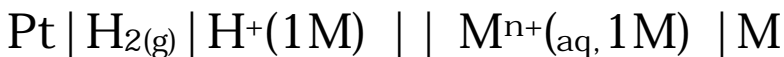
il metallo
si scioglie



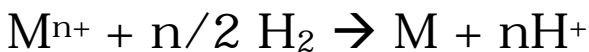
II Caso: Se $E^\circ_{\text{M,R}} > 0.0$,

Elettrodo 1: ossidazione, anodo

Elettrodo 2: riduzione, catodo



il metallo
non si scioglie



METALLO NOBILE

[Cu, Hg, Au, Ag, Pt, Rh, Pd, etc.]

Quindi il rame non dovrebbe sciogliersi in acidi forti.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V};$$

Infatti: $\text{Cu} + \text{HCl}$ non reagisce per niente

Però: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ velocemente

E: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ velocemente a caldo Come mai?

$$E^\circ(\text{HNO}_3/\text{NO}) = 0.96 \text{ V a pH} = 1$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2) = 0.20 \text{ V a pH} = 1$$

spontanea a T alta

Questi acidi forti contengono **anioni ossidanti!**

$E^\circ_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})} = -1.66 \text{ V}$; ci si aspetta che Al in acidi si scioglia molto bene. Invece Al non reagisce con H^+ !

Come mai? Essendo un metallo per niente nobile, dovrebbe sciogliersi velocemente in acidi!

All'aria, Al è **passivato** da un sottile strato di Al_2O_3 , altamente insolubile. $\text{Al} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

Analogamente, lo zinco scioglie bene se fresco/macinato e si scioglie lentamente, o per niente, se vecchio ($\rightarrow \text{ZnO}$!)

Corrosione: reazione dei metalli con O_2 atmosferico
 $\text{M} + n/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_n$ o: $\text{M} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2$

A $\text{pH} = 7$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 0.83 \text{ V}$ ovvero:

quasi tutti i metalli si ossidano all'aria (tranne Au, Ag, Pt)

La corrosione è catalizzata dalla presenza di acqua e sali;
Si può prevenire per Galvanizzazione (zincatura, stagnatura)
Si può prevenire per Protezione catodica: Anodo Sacrificale
(Mg,Zn)

ELETTROLISI:

*Procedimento elettrochimico che permette di far avvenire reazioni redox non spontanee. Si effettua in un bagno elettrolitico, ove sono presenti una soluzione unica e due elettrodi (non c'è ponte salino!), e viene imposta dall'esterno una differenza di potenziale (corrente continua) **DE** almeno superiore alla fem dell'eventuale pila.*