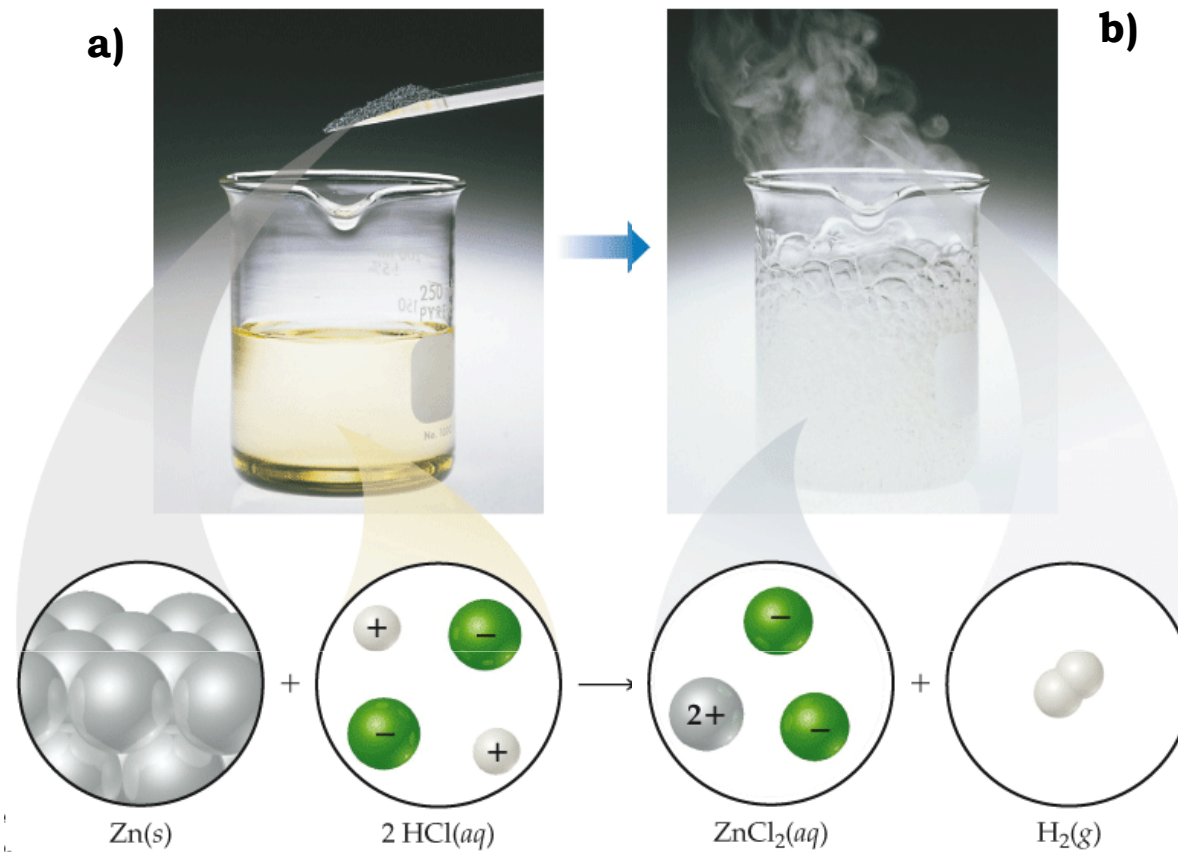


Elettrochimica

In generale, l'elettrochimica focalizza l'attenzione su

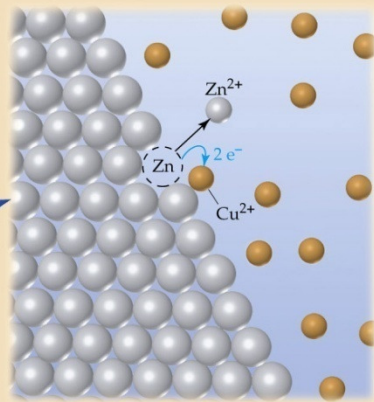
- ♣ Uso di reazioni chimiche di ossidoriduzione spontanee per produrre corrente elettrica. Si parla di PROCESSO ELETTROCHIMICO, e il sistema in cui avviene è definito CELLA ELETTROCHIMICA (o, con espressione comune, pila).

- ♣ Uso di forza elettromotrice (fem) esterna affinché avvengano reazioni chimiche di ossidoriduzione non spontanee. Si parla di PROCESSO ELETTROLITICO e il sistema in cui avviene è definito CELLA ELETTROLITICA.

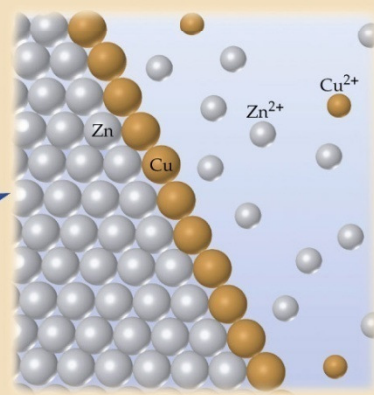


a) Dello zinco metallico viene introdotto in una soluzione acquosa di HCl

b) In soluzione ha luogo, **spontaneamente**, un reazione di ossidoriduzione: Zn si ossida a Zn(II) e resta in soluzione, in quanto $ZnCl_2$ è un elettrolita forte. H^+ si riduce a H_2 , che evolve dalla soluzione come gas.



(a)



(b)

Una lastra di zinco metallico viene immersa in una soluzione di solfato di rame:

(a) All'interfaccia metallo-soluzione ha luogo una reazione redox **spontanea** che comporta il trasferimento di $2e^-$ dagli atomi di Zn agli ioni Cu^{2+} .

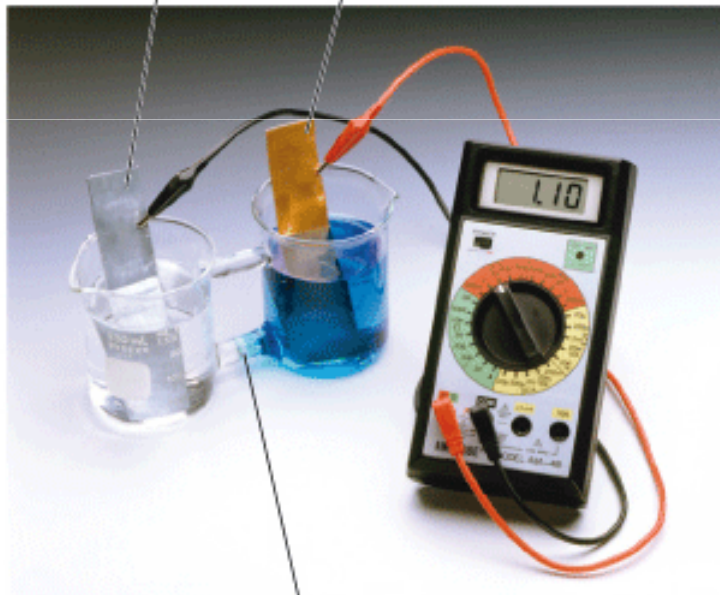
(b) Con il trascorrere del tempo, sulla lastra di zinco si forma un deposito scuro di rame e il colore della soluzione, dovuto alla presenza degli ioni Cu^{2+} , risulta meno intenso.

La reazione $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$ è spontanea, con sviluppo di calore.

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

Elettrodo di Zn in soluzione
1 M di ZnSO_4

Elettrodo di Cu in
soluzione 1 M di CuSO_4

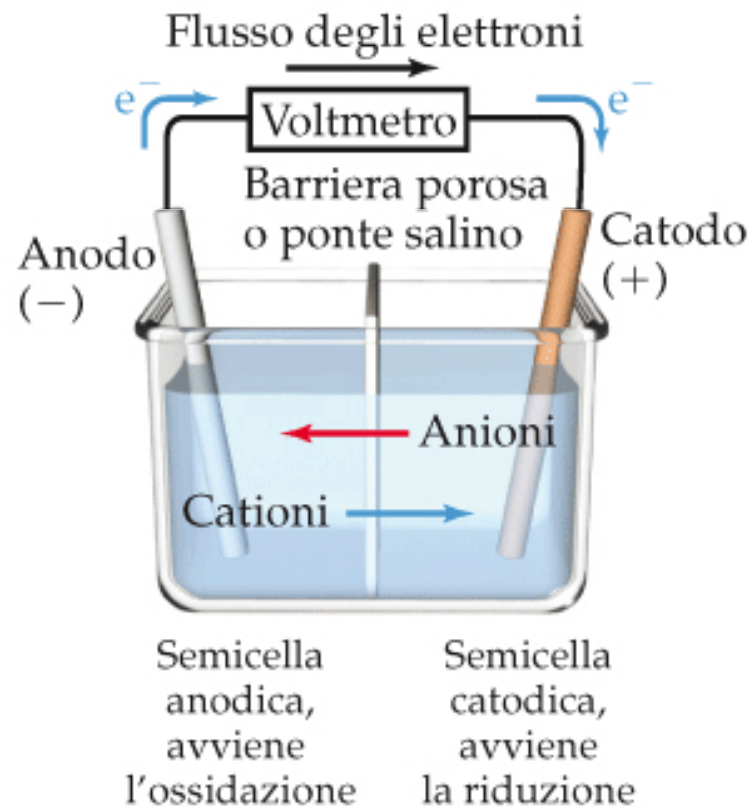


Soluzioni in contatto fra loro
attraverso il disco di vetro poroso

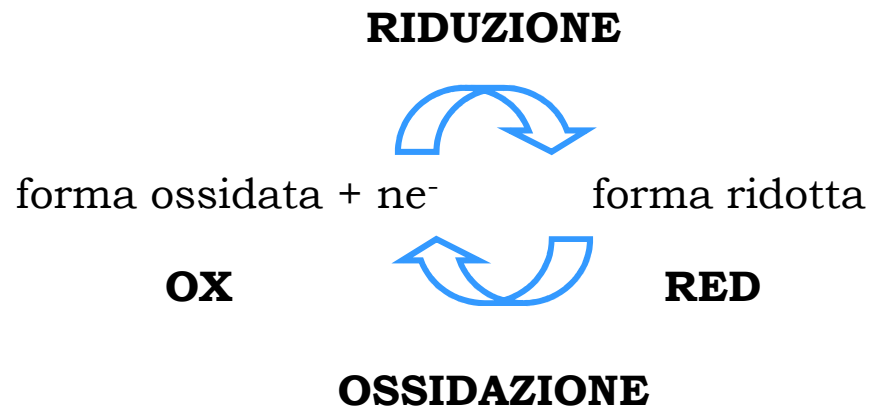
Questo processo è sfruttato in una cella elettrochimica detta **Pila Daniell**.

Cella Electrochimica: Nomenclatura

CELLA ELETTOCHIMICA (o batteria, o pila): consta di due “ambienti” separati (definiti SEMICELLE), in ciascuno dei quali un elettrodo (un conduttore metallico) è immerso in una soluzione di un elettrolita forte (conduttore ionico), e collegati tra loro da un setto poroso (come in figura) o da un ponte salino.



In ogni semicella ho una COPPIA REDOX



La Pila Daniell (1836)

La pila Daniell è la cella elettrochimica basata sulla reazione di ossidoriduzione

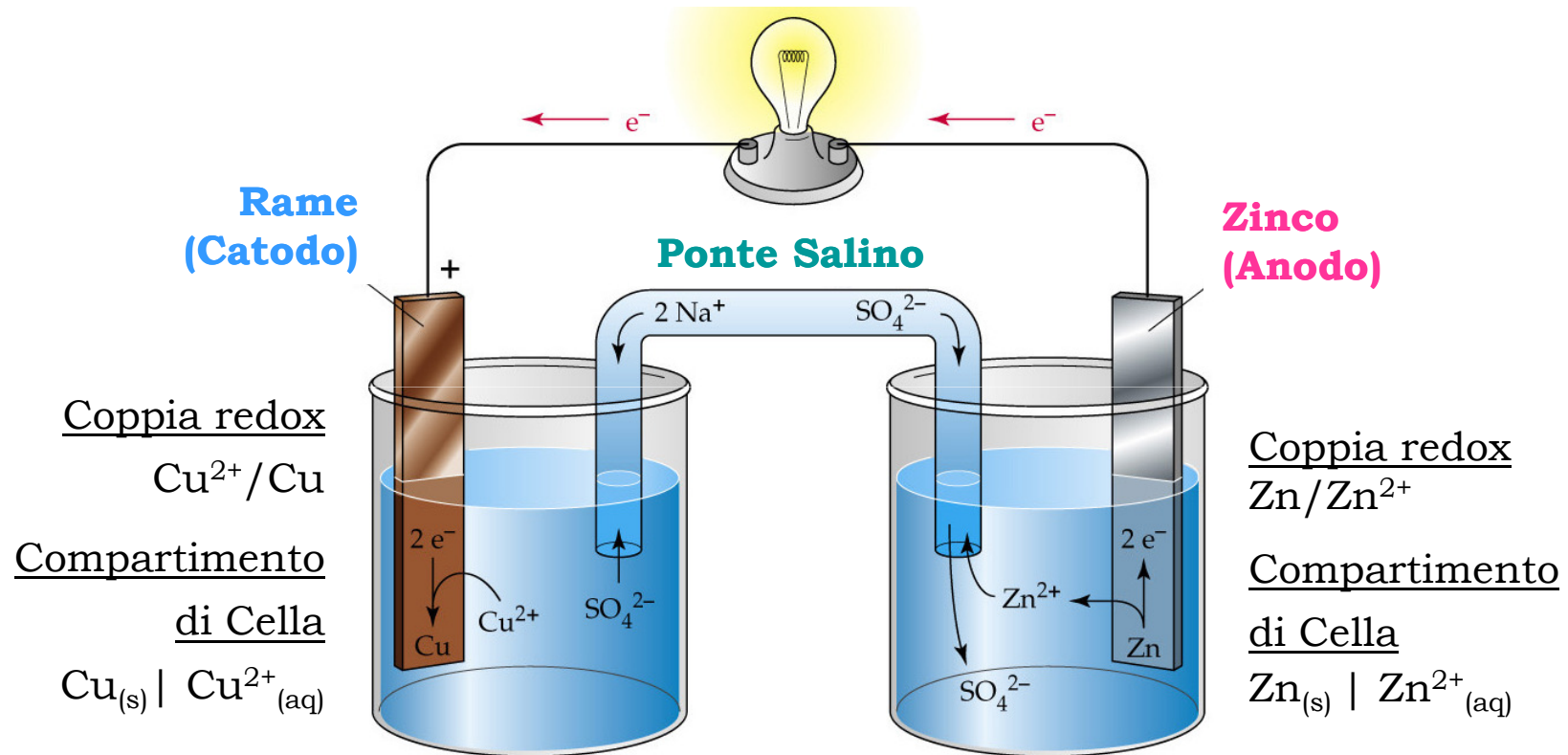
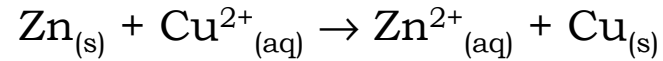


Diagramma di Cella:

Anodo



Catodo

Potenziali di Cella ed Energia Libera

Si osserva che

quando $\Delta G \ll 0$ ovvero per una reazione spontanea $E \gg 0$

quando $\Delta G \text{ ca. } 0$ ovvero per una reazione quasi all'equilibrio $E \text{ ca. } 0$

Se ne deduce intuitivamente una relazione di proporzionalità del tipo $\Delta G \propto -E$

In effetti

$$\Delta G = - nFE$$

$$\Delta G^0 = - nFE^0$$

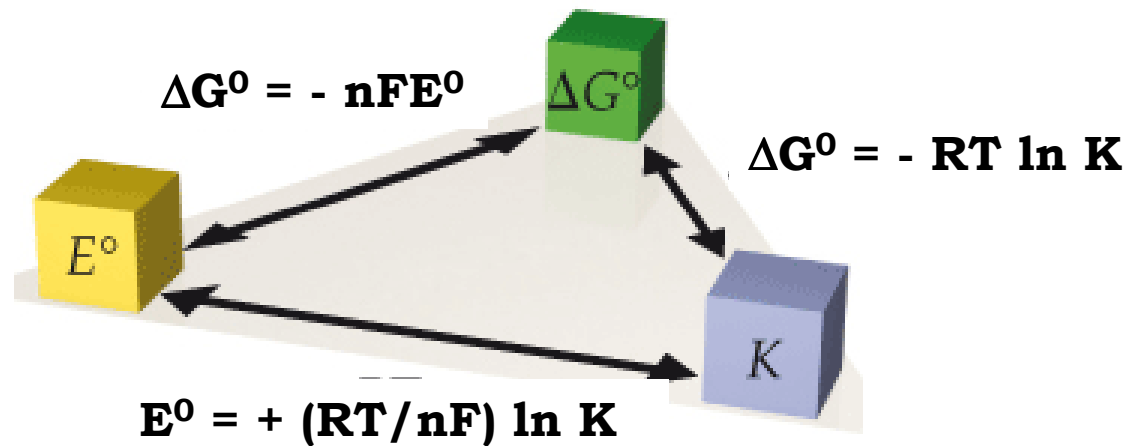
In condizioni standard*

F = carica mol elettroni = carica elettrone \times numero di Avogadro =

$$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$$

n = numero di elettroni scambiati per mole di reagente

*Soluzione 1 M della coppia redox



Variazione di energia libera, variazione di potenziale e costante termodinamica di equilibrio sono tra loro in relazione.

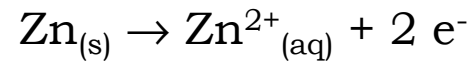
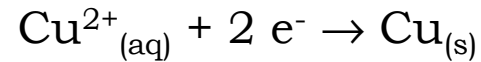
I segni di ΔG° ed E° sono indicativi del verso in cui, in condizioni standard, una reazione di ossidoriduzione è spontanea.

Il valore di K determina le quantità relative di reagenti e prodotti all'equilibrio.

Si ricordi che, per reagenti e prodotti nei loro stati standard, vale:

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \Sigma G^\circ(\text{Prodotti}) - \Sigma G^\circ(\text{Reagenti}) \quad (1)$$

Per analogia con la (1), si attribuiscono alle due semireazioni:



I relativi POTENZIALI DI SEMICELLA:

E°_{catodo} POTENZIALE DI RIDUZIONE

E°_{anodo} POTENZIALE DI OSSIDAZIONE

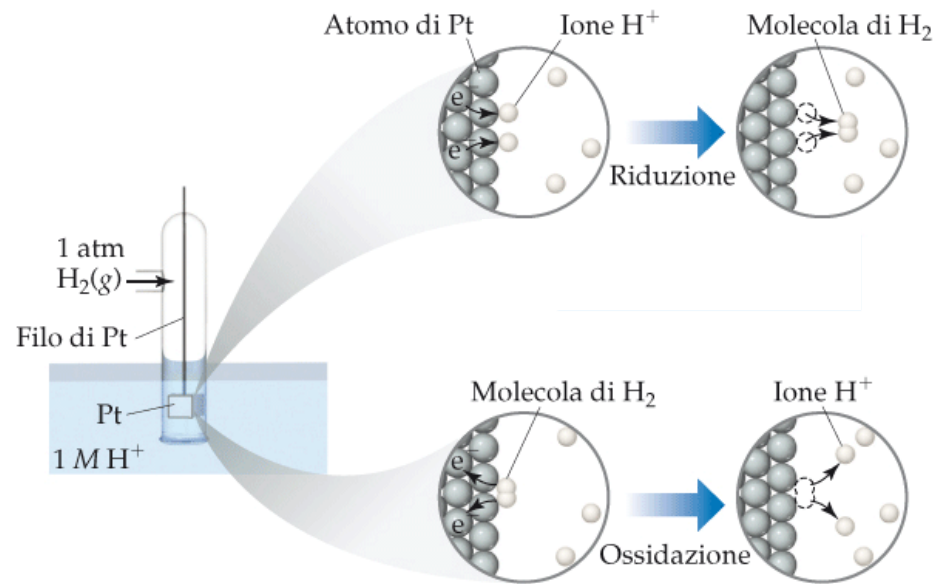
La reazione globale è quindi somma delle semireazioni al catodo e all'anodo, quindi il potenziale della reazione è somma dei contributi di potenziale al catodo e all'anodo:

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

Misura dei Potenziali di Semicella: SHE, I

I potenziali di semicella vengono misurati accoppiando la semicella di interesse all'ELETTRODO STANDARD A IDROGENO (SHE). Si tratta di un elettrodo di platino immerso in una soluzione acquosa di acido forte, in cui viene fatto gorgogliare H_2 gassoso.

In funzione della cella a cui viene accoppiato, SHE può agire da:



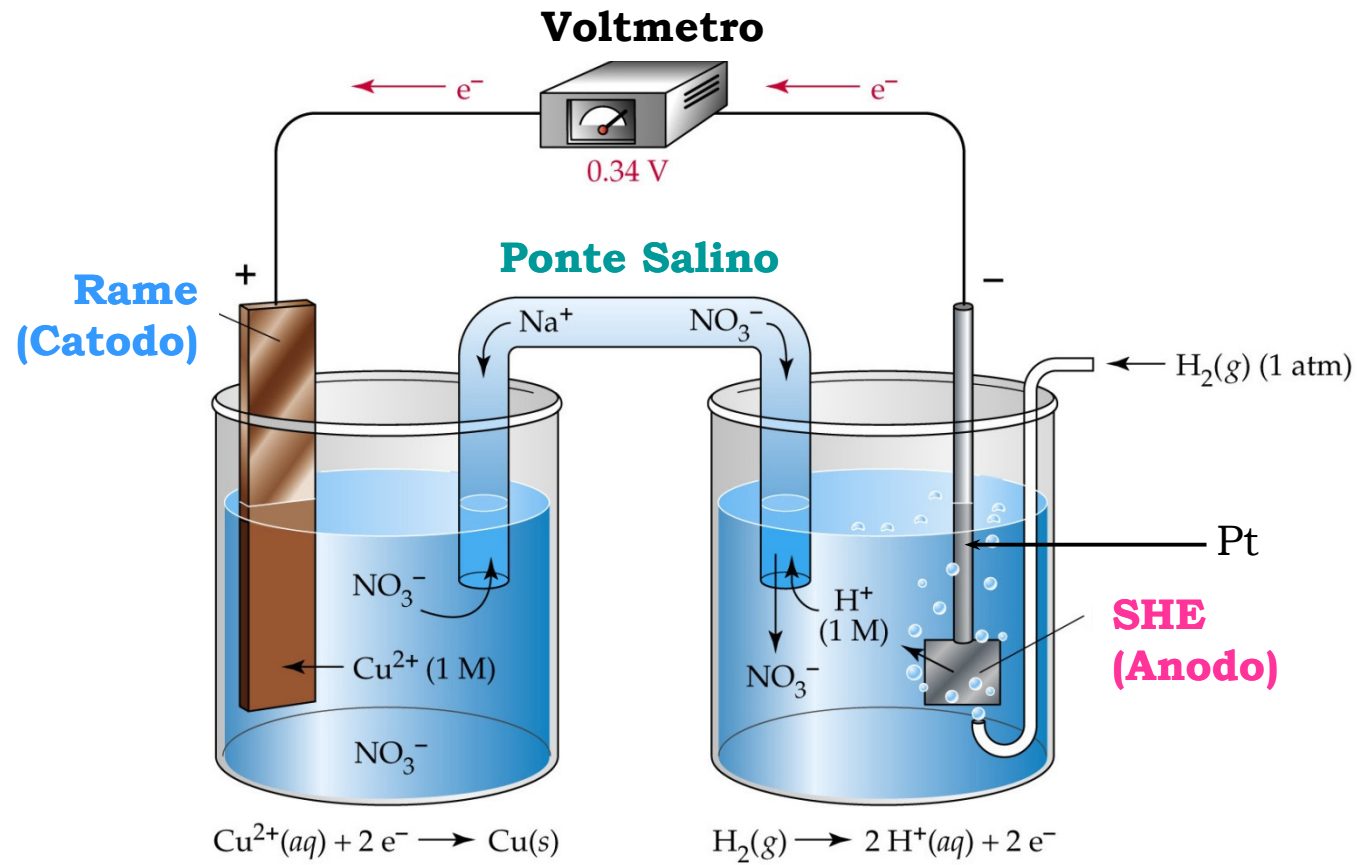
1. Catodo, con riduzione di H^+ a H_2

2. Anodo, con ossidazione di H_2 a H^+

In entrambi i casi, si impone

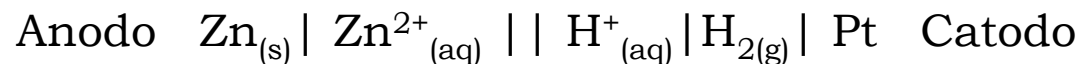
$$E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$$

Misura dei Potenziali di Semicella: SHE, II



si impone $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

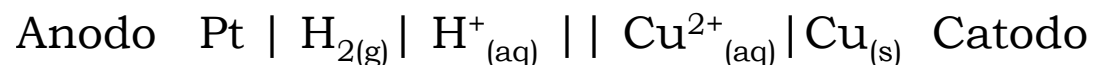
1. SHE come CATODO



$$E_{\text{em}} = 0,76 \text{ V} = E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Anodo}} + E^{\circ}_{\text{Catodo}} = E^{\circ}_{\text{Anodo}} + 0,0 = 0,76 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,76 \text{ V}$$

2. SHE come ANODO



$$E_{\text{em}} = 0,34 \text{ V} = E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Anodo}} + E^{\circ}_{\text{Catodo}} = 0,0 + E^{\circ}_{\text{Catodo}} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

3. DA CUI



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Anodo}} + E^{\circ}_{\text{Catodo}} = 0,76 + 0,34 = 1,10 \text{ V}$$

Potenziali Standard di Riduzione

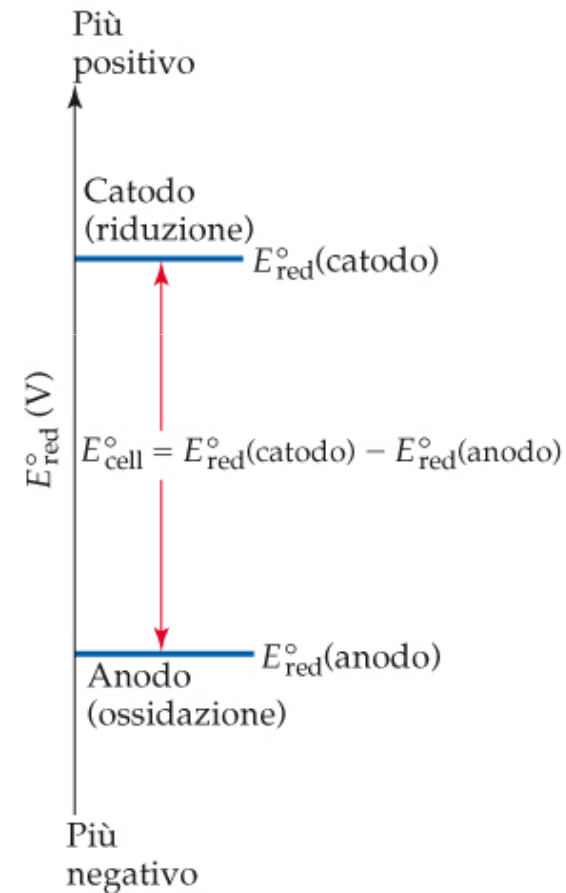
Normalmente sono tabulati i POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE, $E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$, relativi alla semireazione $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$

Poiché $\Delta G_{\text{reazione}} = - \Delta G_{\text{reazione inversa}}$

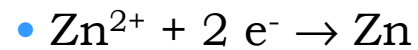
vale $E_{\text{reazione}} = - E_{\text{reazione inversa}}$

Pertanto, usando i potenziali di riduzione:

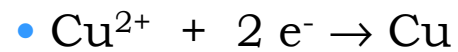
$$E^\circ = F_{em} = E^\circ_{\text{Catodo}} - E^\circ_{\text{Anodo}}$$



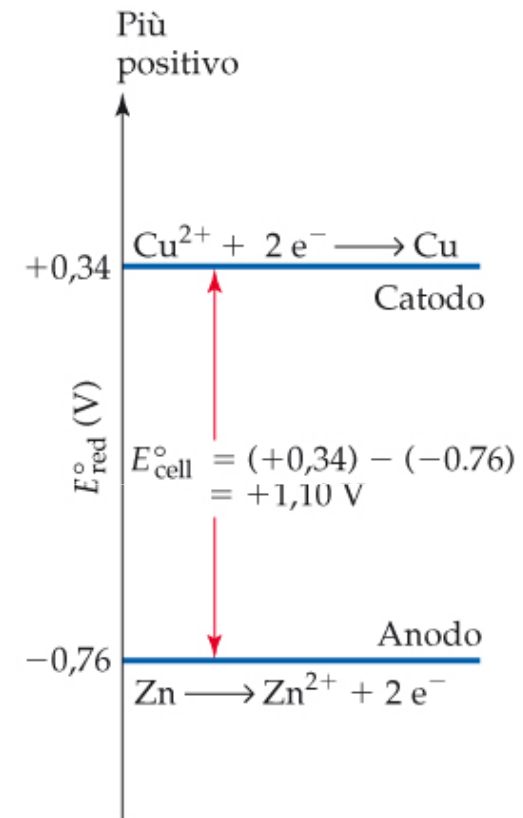
E.g.:





$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$$



$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

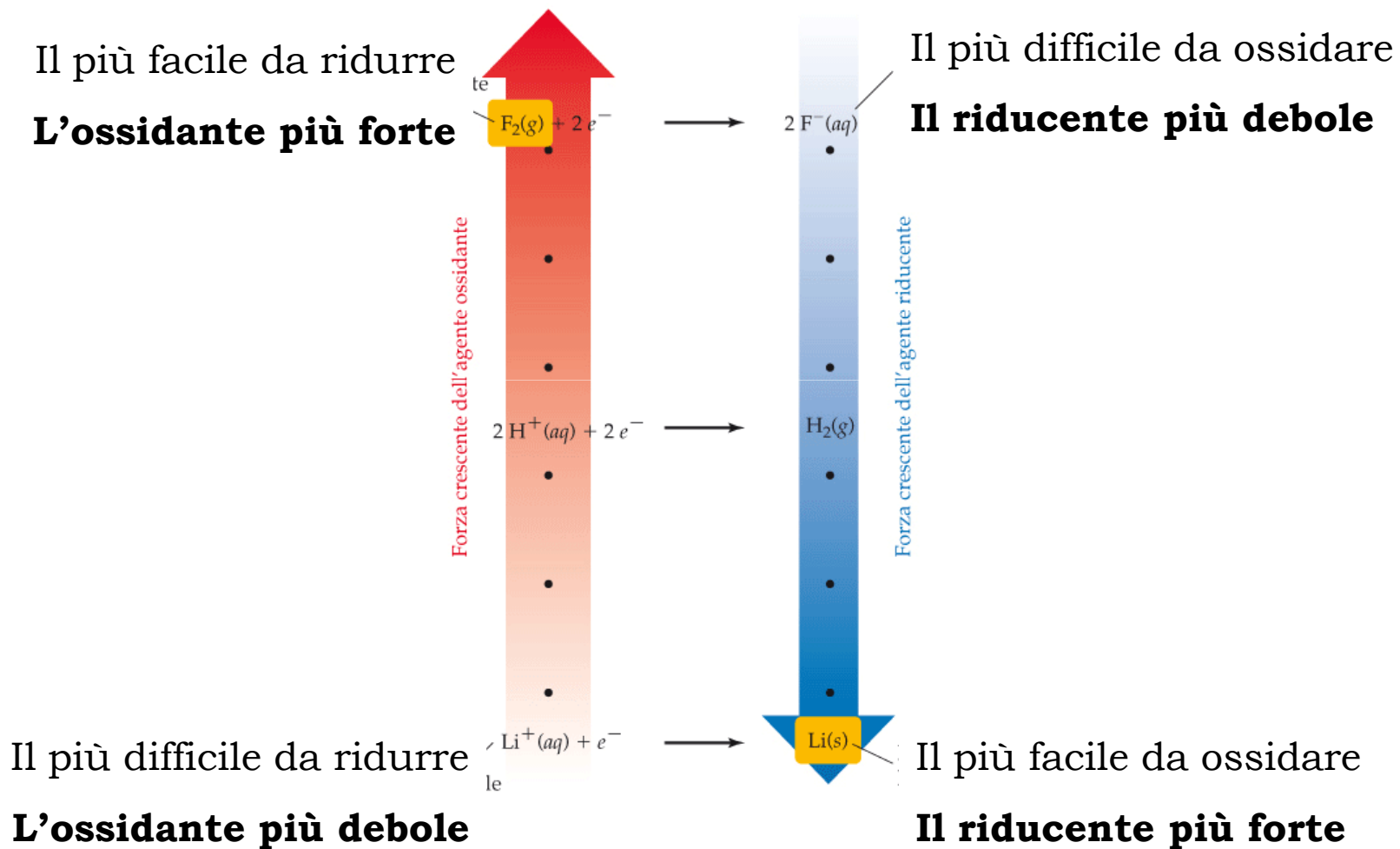


Potenziali Standard di Riduzione a 25 °C: Serie Spettrochimica, I

	Semireazione di riduzione	E° (V)	
Agenti Ossidanti Forti 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Agenti Riducenti Deboli 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	2 H⁺(aq) + 2 e⁻ → H₂(g)	0	
Agenti Ossidanti Deboli			Agenti Riducenti Forti
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

Serie Spettrochimica, II

Valori più positivi di $E^0_{(red)}$



Valori più negativi di $E^0_{(red)}$

Potenziali di Riduzione e Proprietà Periodiche

H 0,0						
Li -3,05	Be -1,35	B	C	N	O +1,23	F +2,87
Na -2,71	Mg -2,36	Al -1,66	Si	P	S +0,14	Cl +1,36
K -2,93	Ca -2,87	Ga -0,49	Ge	As	Se	Br +1,09
Rb -2,93	Sr -2,89	In -0,34	Sn -0,14	Sb	Te +0,63	I +0,54
Cs -2,92	Ba -2,91	Tl -0,37	Pb -0,13	Bi +0,20	Po	At

Potenziali in Condizioni non Standard

Ricordando che: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ $\Delta G = -nFE$ $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

Si ha: $-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$

Da cui si ricava l'EQUAZIONE DI NERST:

$$\mathbf{E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - 0,059/n \log Q}$$

0,059 contiene R,F,T e passaggio $\ln \rightarrow \log$

In generale, poiché sono tabulati i potenziali di riduzione ($\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$)

$$\mathbf{E = E^\circ(\text{ox/red}) + 0,059/n \log [a(\text{ox})/a(\text{red})]}$$

E.g.:



$$\begin{aligned} E &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,059/2 \log [a(\text{Cu})/a(\text{Cu}^{2+})] = \\ &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,059/2 \log [a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Cu})] \end{aligned}$$

In un pila sono accoppiati gli elettrodi $\text{Pt} \mid \text{Cl}_{2(\text{g})} \mid \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e $\text{Pt} \mid \text{Br}_{2(\text{l})} \mid \text{Br}^-_{(\text{aq})}$.

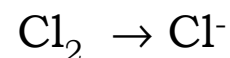
a) Individuare che reazione avviene e b) calcolare che Fem ha la pila.

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

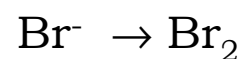
$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$$

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

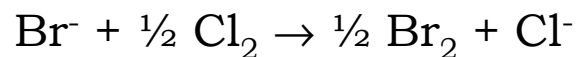
E° alto: ossidante, si riduce, catodo



E° basso: riducente, si ossida, anodo



Anodo $\text{Pt} \mid \text{Br}^-_{(\text{aq})} \mid \text{Br}_{2(\text{l})} \parallel \text{Cl}_{2(\text{g})} \mid \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \mid \text{Pt}$ Catodo



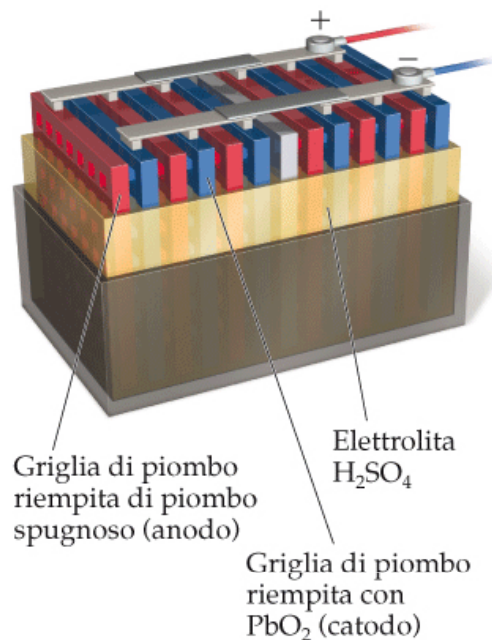
$$Fem = 1,36 - 1,09 = 0,27 \text{ V}$$

Provate voi...

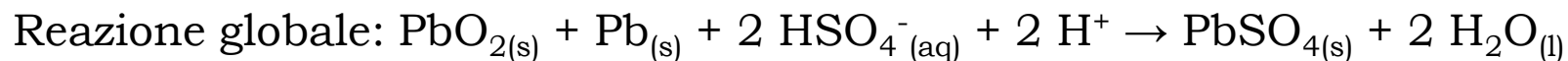
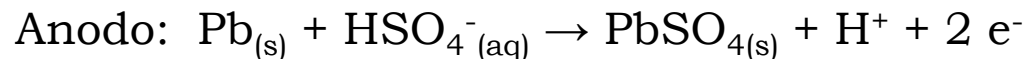
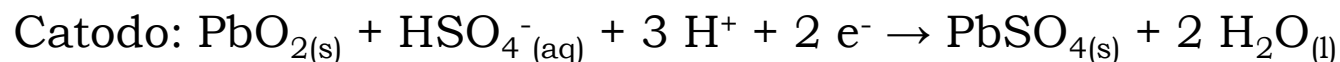
Accoppiare: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} \mid \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \mid$ con $\text{Pt} \mid \text{I}_{2(\text{s})} \mid \text{I}^-_{(\text{aq})} \mid$

Accoppiare: $\text{Pt} \mid \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} \mid \text{Cu}^+_{(\text{aq})} \mid$ con $\text{Pt} \mid \text{Ag}^{2+}_{(\text{aq})} \mid \text{Ag}^+_{(\text{aq})} \mid$

Celle Elettrochimiche: Batterie al Piombo



Una batteria al piombo da 12 V si compone di 6 celle elettrolitiche di *ca.* 2 V l'una poste in serie^a. Il catodo è PbO_{2(s)} pressato su di una griglia metallica, mentre l'anodo è Pb_(s), e l'elettrolita acido solforico. Le semireazioni sono schematizzabili come nel seguito:

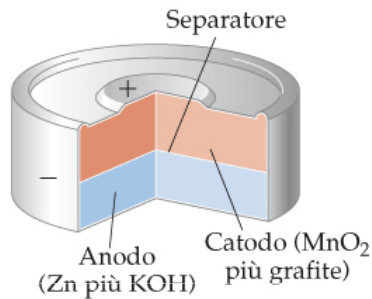


$$E_{\text{em}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} = 1,685 - (-0,356) \text{ V} = 2,041 \text{ V}$$

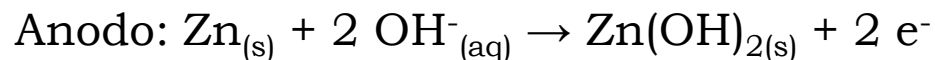
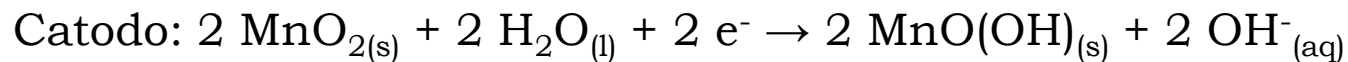
^a Quando le batterie sono poste in serie, la f.e.m totale è somma delle f.e.m.

- ❑ Poiché i reagenti sono solidi, non è necessario separare ogni cella in semicelle: tra le griglie metalliche vi sono dei separatori in fibra di vetro.
- ❑ Il fatto che Pb, PbO₂ e PbSO₄ siano solidi implica che la variazione della loro concentrazione non influenzi il quoziente di reazione, ovvero la f.e.m., che si mantiene costante (in realtà si ha una perdita minima con l'utilizzo dovuta alla variazione della concentrazione di H₂SO₄).
- ❑ La batteria al piombo può essere ricaricata utilizzando una sorgente esterna di energia (nel caso di un veicolo l'alternatore del motore) che inverta la reazione di cella, producendo PbO₂ e Pb a partire da PbSO₄.

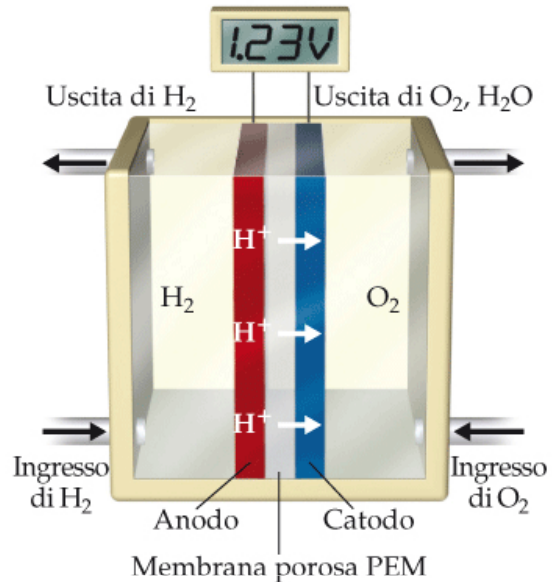
Celle Elettrochimiche: Pile Alcaline



Sono le più comuni pile primarie (*i.e.* non ricaricabili). L'anodo si compone di polvere di $\text{Zn}_{(s)}$ immobilizzata in un gel a contatto con una soluzione concentrata di KOH (da cui l'aggettivo alcalina). Il catodo, separato dall'anodo da una membrana porosa, è costituito da un miscela di $\text{MnO}_{2(s)}$ e grafite. La pila è sigillata in un contenitore di acciaio per evitare versamento di KOH. Le semireazioni sono complesse, ma in prima approssimazione schematizzabili come segue:



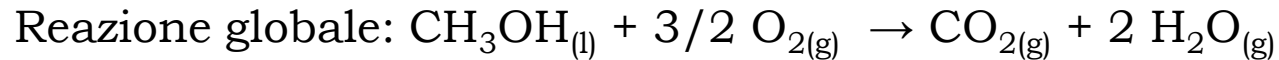
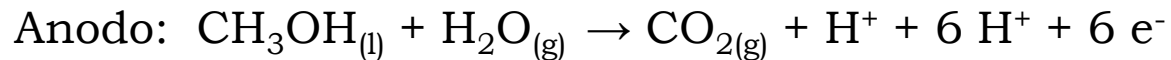
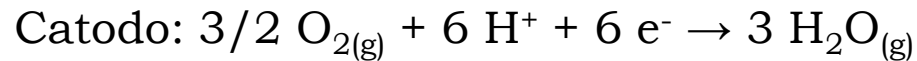
Celle Elettrochimiche: Celle a Combustione (o Fuel Cells)



L'energia derivante dalla combustione di un composto (*i.e.* dalla sua reazione con ossigeno) può essere trasformata in energia elettrica. Le celle elettrochimiche che sfruttano questo concetto usando come combustibile H_2 o CH_4 sono dette celle a combustibile.

Non sono sistemi autoconsistenti, in quanto per funzionare necessitano un continuo approvvigionamento di combustibile. Le prime a trovare diffusione sono state le *fuel cells* a idrogeno: ove H_2 è il combustibile, O_2 atmosferico è l'ossidante. Anodo e catodo sono separati da una membrana polimerica sottile permeabile ai protoni ma non agli elettroni (PEM, proton exchange membrane) e funziona da ponte salino. Gli elettrodi sono tipicamente in grafite. La cella a idrogeno lavora a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e ha una f.e.m. di *ca.* 1 V.

L'idrogeno (un gas) è difficile da immagazzinare e trasportare a pressioni e temperature sicure. Il metanolo (un liquido) consentirebbe di superare questi ostacoli.



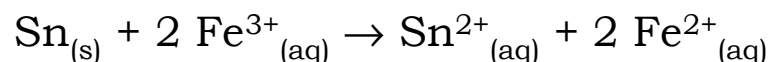
Il metanolo si può produrre per reazione da CO₂ e H₂. Dopo l'avvio del processo utilizzando CO₂ esterna al sistema (*e.g.* dall'atmosfera), la produzione di etanolo potrebbe proseguire sfruttando la CO₂ che viene prodotta all'anodo. Purtroppo il processo di sintesi del metanolo è molto costoso, in quanto richiede un catalizzatore al platino, e queste celle non hanno ancora trovato diffusione.

Previsioni su Reazioni Redox in Soluzione

- ♣ La coppia più in basso nella serie spettrochimica è il *compartimento anodico* si ossida secondo la reazione $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$
- ♣ La coppia più in alto nella serie spettrochimica è il *compartimento catodico* si riduce secondo la reazione $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$

E in soluzioni a contatto?

E.g. 1: La reazione $\text{Sn} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow$ è spontanea?



$$E_{\text{em}} = E^\circ_{(\text{rid}, \text{catodo})} - E^\circ_{(\text{rid}, \text{anodo})} = 0,77 - (-0,14) = 0,91 \text{ V}$$

E.g. 2: La reazione $\text{Cu} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ è spontanea?

Il disproportionamento $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co} + \text{Co}^{3+}$ è spontaneo?

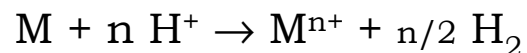
$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}; \quad E^\circ_{(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})} = 1,81 \text{ V}; \quad E^\circ_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co})} = -0,28 \text{ V}$$

Reazioni in Soluzione tra Acidi e Metalli

I CASO: $E^\circ_{\text{Riduzione Metallo}} < 0,0$

Elettrodo M/Mⁿ⁺: M si ossida

Elettrodo H₂/H⁺: H⁺ si riduce



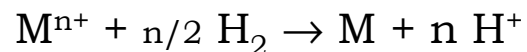
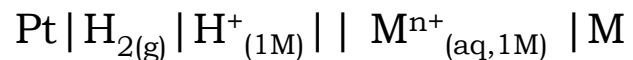
il metallo si scioglie

METALLO NON NOBILE

II CASO: $E^\circ_{\text{Riduzione metallo}} > 0,0$

Elettrodo M/Mⁿ⁺: Mⁿ⁺ si riduce

Elettrodo H⁺/H₂: H₂ si ossida



il metallo non si scioglie

METALLO NOBILE

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

Il rame non dovrebbe sciogliersi in acidi forti, poiché $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$. Infatti, $\text{Cu} + \text{HCl}$ non dà reazione.

Tuttavia:

- a)** $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ è rapida
- b)** $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ è rapida a caldo
- c)** $\text{Cu} + \text{aria} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ lentamente

Perché?

- a)** $E^\circ(\text{HNO}_3/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ a $\text{pH} = 1$
 $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- b)** $E^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,20 \text{ V}$ a $\text{pH} = 1$ spontanea a T alta
 $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 HNO_3 e H_2SO_4 contengono anioni ossidanti
- c)** $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ in ambiente acido
 $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Ci si aspetta che Al in acidi si sciogla molto bene, in quanto $E^\circ_{(Al^{3+}/Al)} = -1,66 \text{ V}$. Invece non reagisce con H^+ .

Perché?

All'aria, è PASSIVATO da un sottile strato di Al_2O_3 , altamente insolubile, che si forma secondo la reazione $Al + 3/2 O_2 \rightarrow Al_2O_3$

Analogamente, lo zinco si scioglie bene se prodotto da poco o se appena macinato e si scioglie lentamente, o affatto, se “vecchio” (in quanto ricoperto da una patina di ZnO).

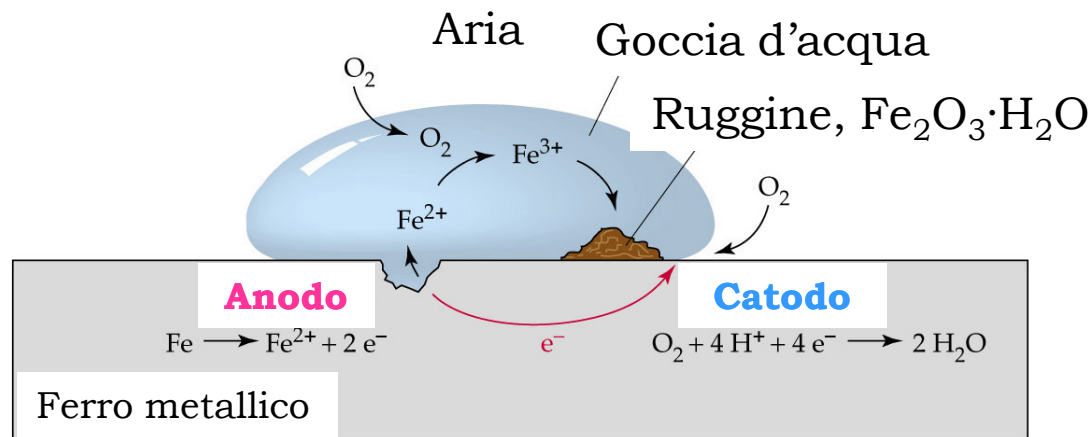
Corrosione

CORROSIONE: reazione dei metalli con O_2



A $pH = 7$, $E^\circ(O_2/H_2O) = +0,83 \text{ V}$, ovvero quasi tutti i metalli si ossidano all'aria (tranne Au, Ag, Pt).

La corrosione è catalizzata dalla presenza di acqua e sali.



$Fe_{(s)}$ e una goccia d'acqua in superficie formano una cella galvanica. In una zona della superficie lontana da O_2 atmosferico (anodo), $Fe_{(s)}$ è ossidato a Fe^{2+} , mentre in un'altra zona (catodo), O_2 viene ridotto.

Gli e^- procedono dall'anodo verso il catodo, mentre gli ioni attraverso la goccia d'acqua. L' O_2 disciolto ossida ulteriormente Fe^{2+} a Fe^{3+} , che si deposita come ruggine.

È possibile prevenire la corrosione mediante

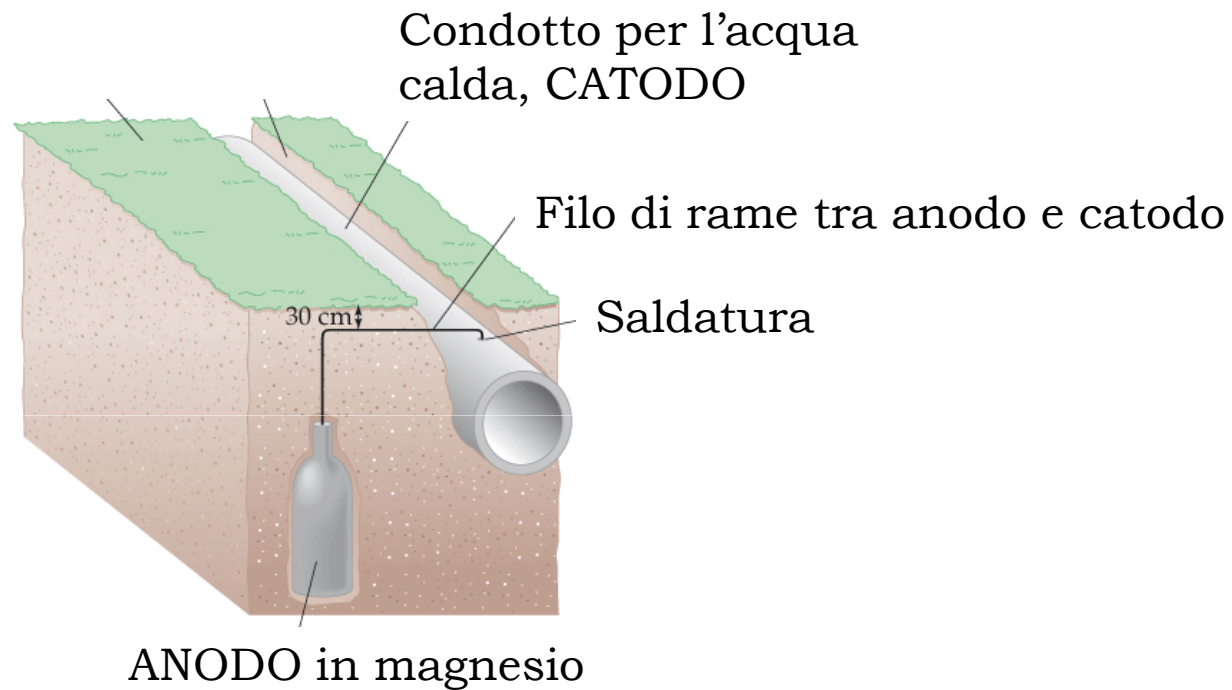
- PROTEZIONE CATODICA: anodo sacrificale (Mg, Zn)
- GALVANIZZAZIONE (zincatura, stagnatura)

E.g. 1a: PROTEZIONE CATODICA



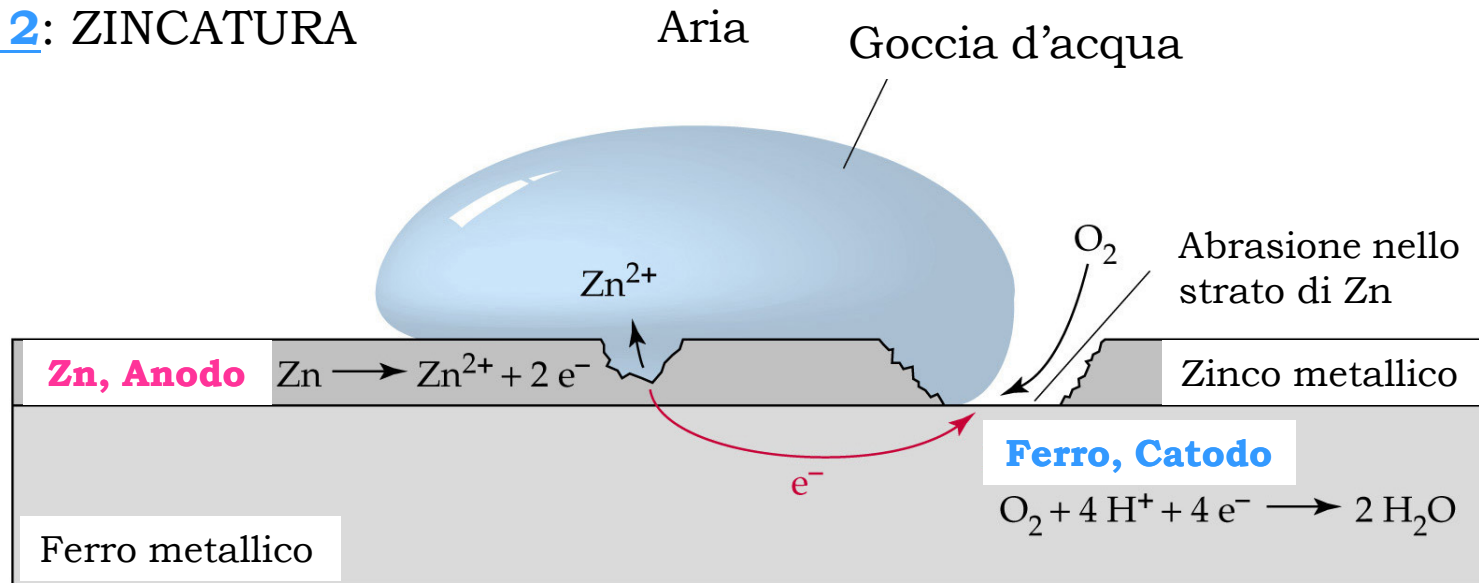
Differenza tra due barre di ferro lasciate in acqua salata per un anno. La prima è parzialmente coperta, al centro, da uno strato di zinco che riveste il ruolo di anodo sacrificale. Sebbene ne copra solo un'area, l'anodo sacrificale è in grado di proteggere interamente la barra dalla corrosione.

E.g. 1b: PROTEZIONE CATODICA



Le condutture sotterranee sono spesso protette dalla corrosione accoppiandole a un metallo che le trasforma in catodo, e che faccia da anodo sacrificale.

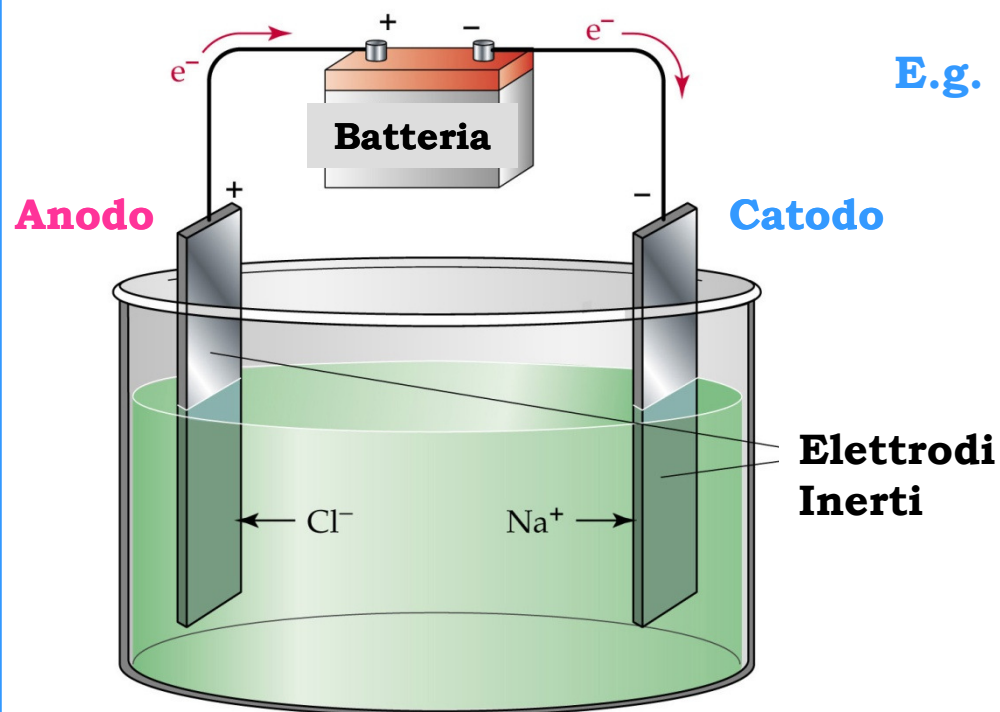
E.g. 2: ZINCATURA



Uno strato di zinco protegge il ferro dall'ossidazione, anche quando il primo è abraso. Zinco (anodo), ferro (catodo) e goccia d'acqua (elettrolita) costituiscono una piccola cella galvanica. L'ossigeno viene ridotto al catodo, lo zinco viene ossidato all'anodo, proteggendo in tal modo il ferro dall'ossidazione.

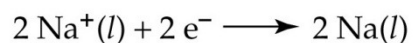
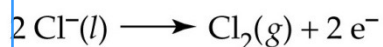
Elettrolisi

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 (senza setto o ponte salino), e viene imposta dall'esterno una differenza di potenziale (corrente continua) ΔE almeno superiore alla F_{em} dell'eventuale pila.

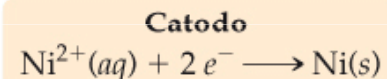
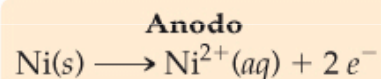
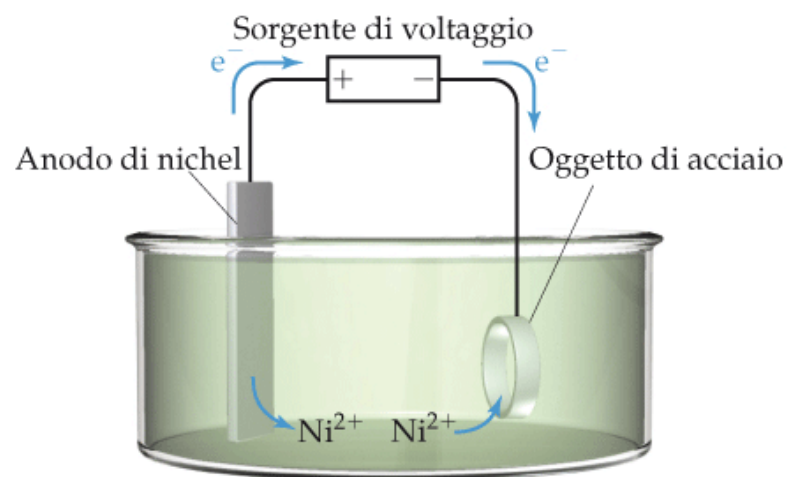


E.g. 1: Elettrolisi di NaCl fuso

Gli ioni Cl^- vengono ossidati a $Cl_{2(g)}$ presso l'anodo, mentre gli ioni Na^+ vengono ridotti a $Na_{(s)}$ presso il catodo.



E.g. 2: ELETTRODEPOSIZIONE DEL NICHEL



Un elettrodo di nichel e l'oggetto metallico da ricoprire con un film di nichel sono immersi in una soluzione acquosa di acido solforico concentrato.

L'anodo è l'elettrodo di nichel, ove ha luogo l'ossidazione $\text{Ni}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, (favorita, in termini di potenziali, rispetto a $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+$). Gli ioni $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ raggiungono il catodo, ove sono ridotti a $\text{Ni}_{(\text{s})}$, che si depone sull'oggetto da ricoprire. L'ossidazione è la reazione inversa alla riduzione e la f.e.m. dell'intero processo è pari a 0. Si richiede pertanto l'applicazione di una differenza di potenziale affinché l'elettrodeposizione abbia luogo.