



L' elettrochimica



©Ken Karp/McGraw-Hill Education

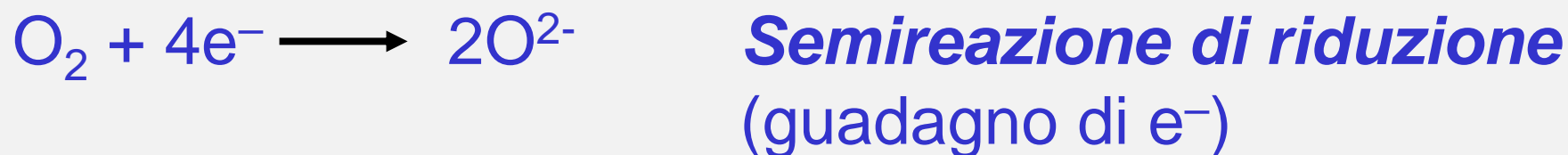
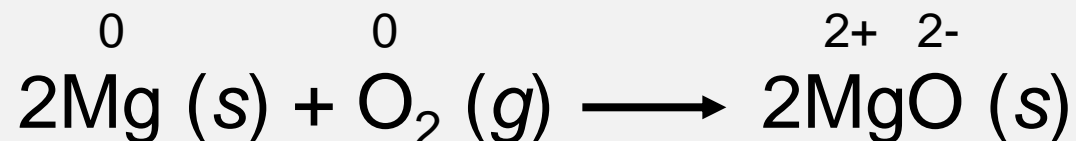
©Ingram Publishing

L'elettrochimica

Studia le relazioni che esistono tra **Elettricità** e **Materia**.

È possibile:

1. utilizzare le reazioni chimiche per produrre elettricità
2. utilizzare la corrente elettrica per far avvenire reazioni chimiche non spontanee.



Le celle galvaniche

Gli elettroni si muovono per effetto di una differenza di potenziale elettrico tra l'anodo e il catodo, ed è chiamata: ***o forza elettromotrice (fem).***

Quindi gli elettroni si muoveranno da un potenziale minore ad uno maggiore (***potenziale di cella o voltaggio di cella***).

Le celle galvaniche

Diagramma di cella



anodo

catodo

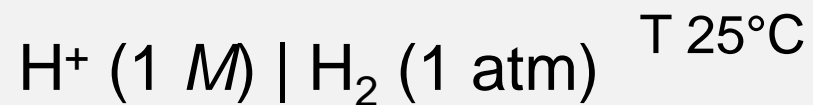
$$E_{\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+}} < E_{\text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \mid \text{Cu (s)}}$$

$$\Delta V = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Potenziali standard di riduzione

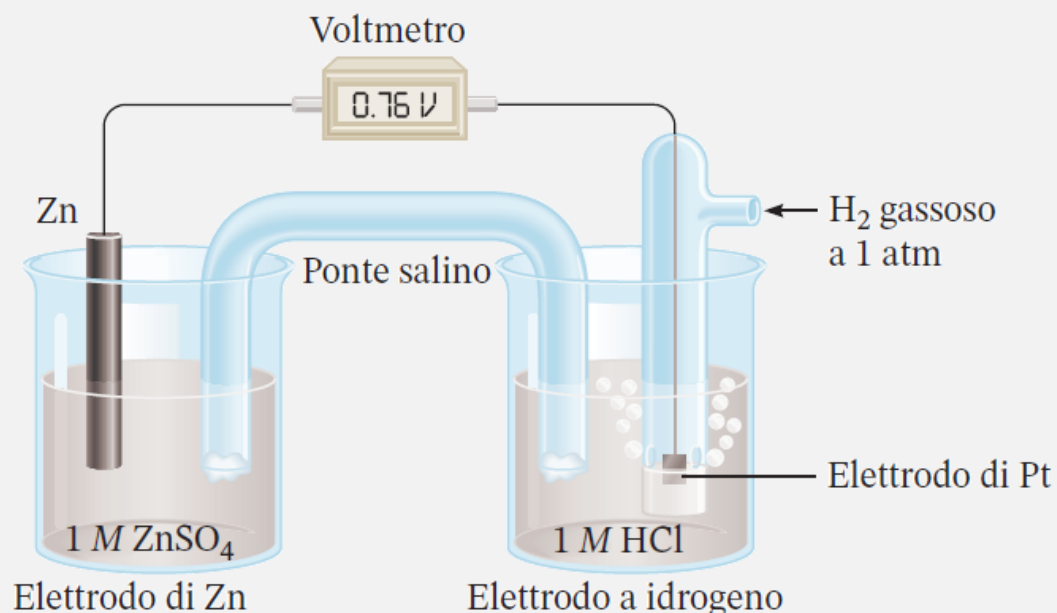
Non è possibile conoscere il valore assoluto del potenziale di un elettrodo ma possiamo conoscere solo la differenza di potenziale.

Per poter assegnare i potenziali è stata scelta una coppia di riferimento.



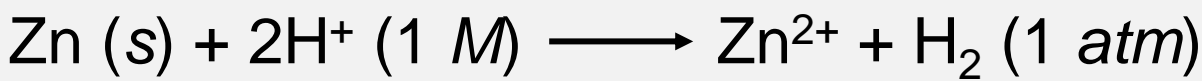
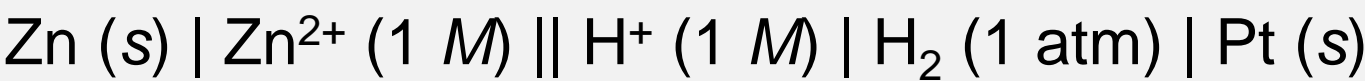
$$E_{\text{H}^+ \mid \text{H}_2} = 0 \quad \Delta V = E_{\text{incog.}}$$

Potenziali standard di riduzione

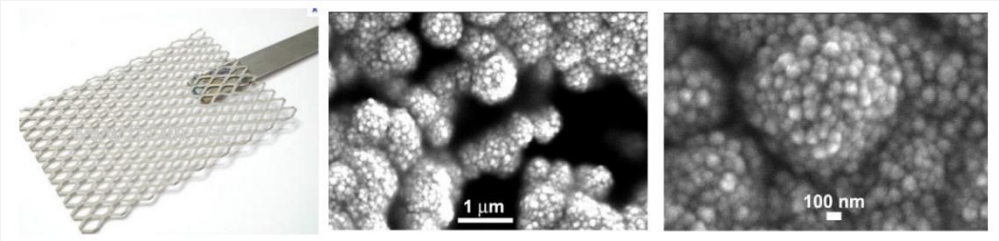
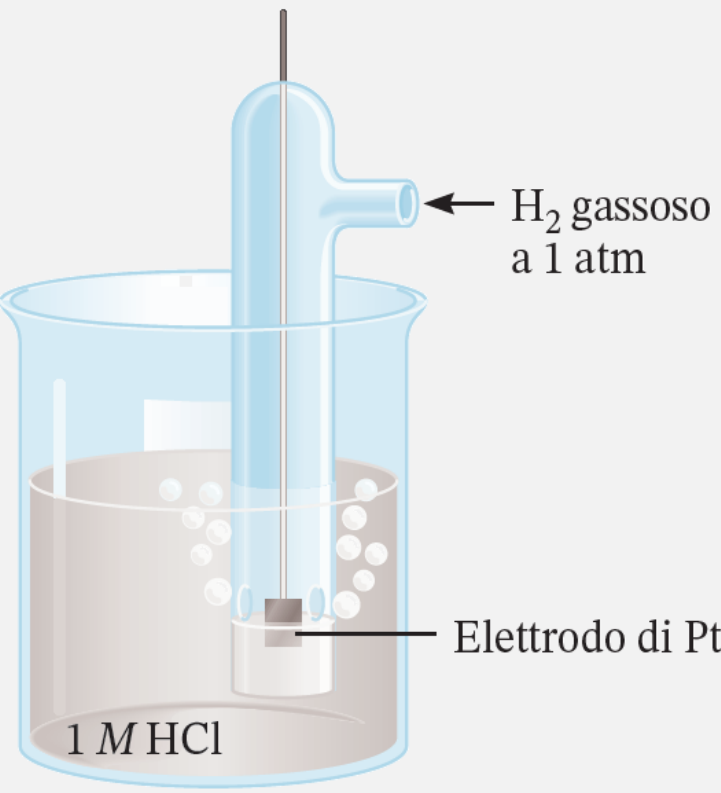


dalla riduzione della
barretta di Zn deduciamo
che si ossida

ELETTRODO DI RIFERIMENTO



Potenziali standard di riduzione



Reazione di riduzione



$$E^\circ = 0\ V$$

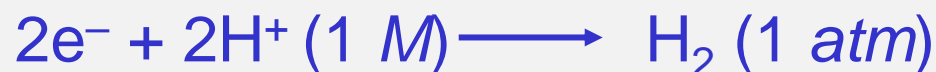
Elettrodo standard a idrogeno (SHE)

Coppia gas/ione: si fa gorgogliare la specie gassosa nella soluzione contenente lo ione; per facilitare il contatto tra il gas e gli ioni si usa un supporto solido inerte (Pt)

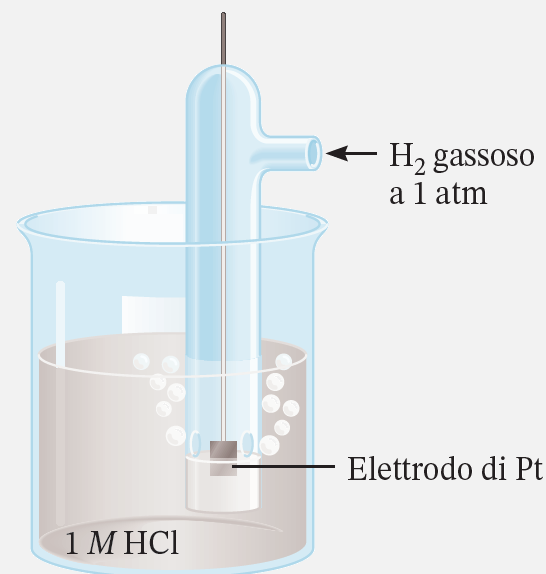
Potenziali standard di riduzione

Il **potenziale standard di riduzione** (E°) è la differenza di potenziale associata ad una **reazione di riduzione** che avviene ad un elettrodo quando tutti i soluti hanno concentrazione 1 M e tutti i gas si trovano ad 1 atm .

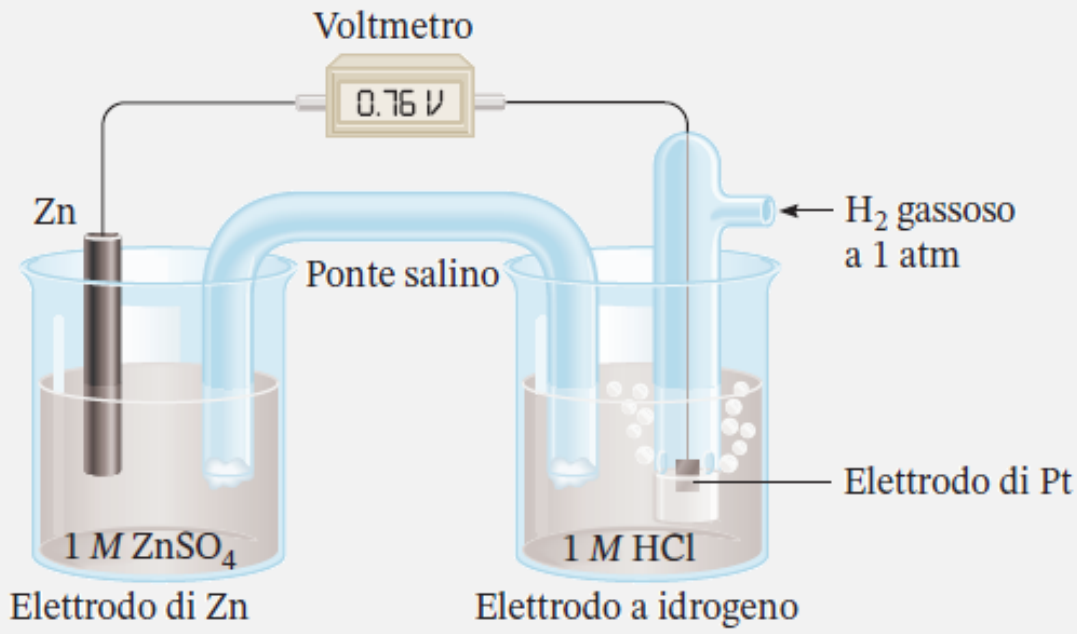
Reazione di riduzione



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

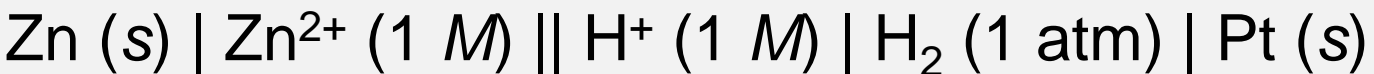


Potenziali standard di riduzione



Per convenzione:
fem standard (E°_{cella})

$$E^\circ_{cella} = E^\circ_{catodo} - E^\circ_{anodo}$$



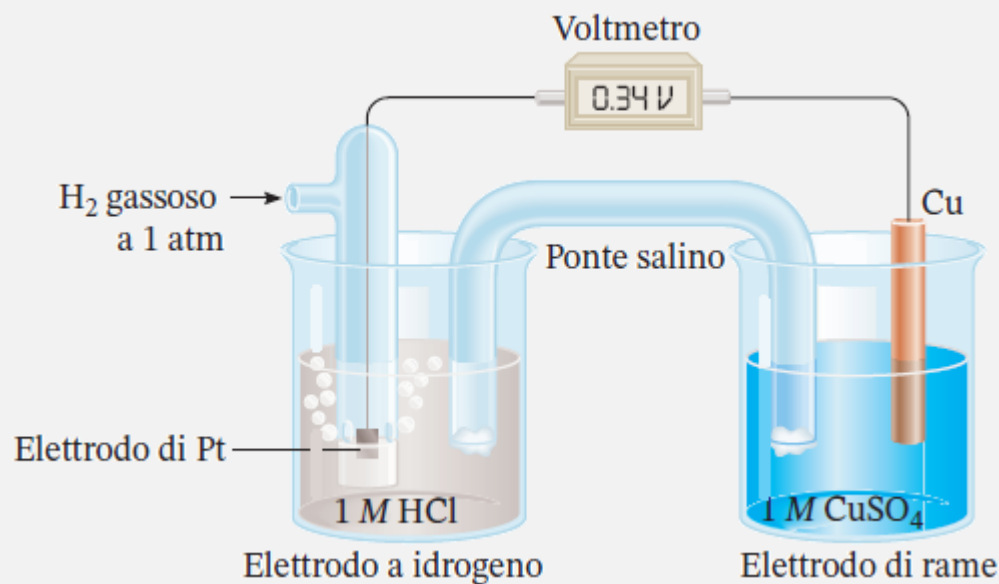
$E^\circ_{cella} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$ $0.76 V = 0 - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}$

$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 V$



Segno negativo vuol dire che il potenziale della coppia $H^+ | H_2$ è maggiore dell'altro e quindi l'elettrodo a idrogeno sarà il catodo.

Potenziali standard di riduzione



$$E_{cella}^{\circ} = E_{catodo}^{\circ} - E_{anodo}^{\circ}$$

$$E_{cella}^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{H^{+}/H_2}^{\circ}$$

$$0.34 = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - 0$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$

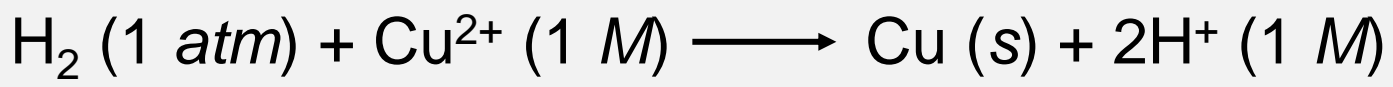
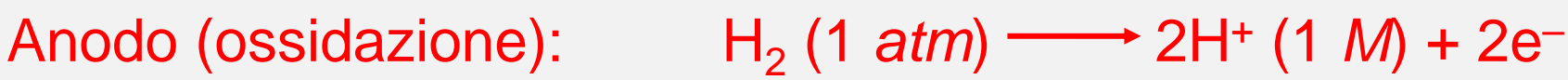
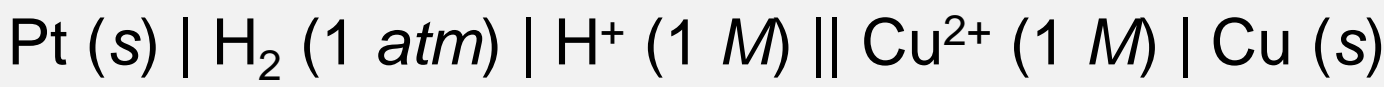


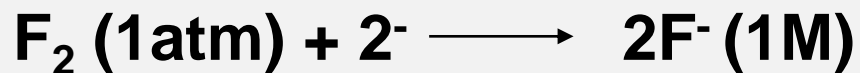
Tabella 18.1 Potenziali standard di riduzione a 25 °C*

Semireazione	$E^0(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.59
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

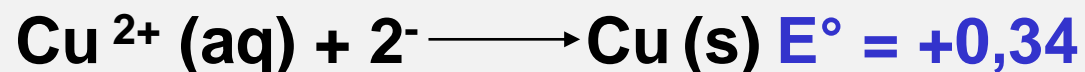
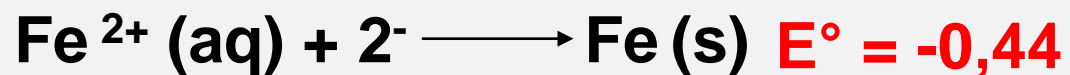
Scala dei potenziali

- E^0 si riferisce alla reazione così come scritta
- Più E^0 è positivo, maggiore è la tendenza della sostanza ad essere ridotta, quindi aumenta la forza come agente ossidante.
- Le reazioni di semicella sono reversibili
- Il segno di E^0 cambia quando è invertita la reazione
- Variando i coefficienti stechiometrici di una reazione di semicella **non si modifica** il valore di E^0

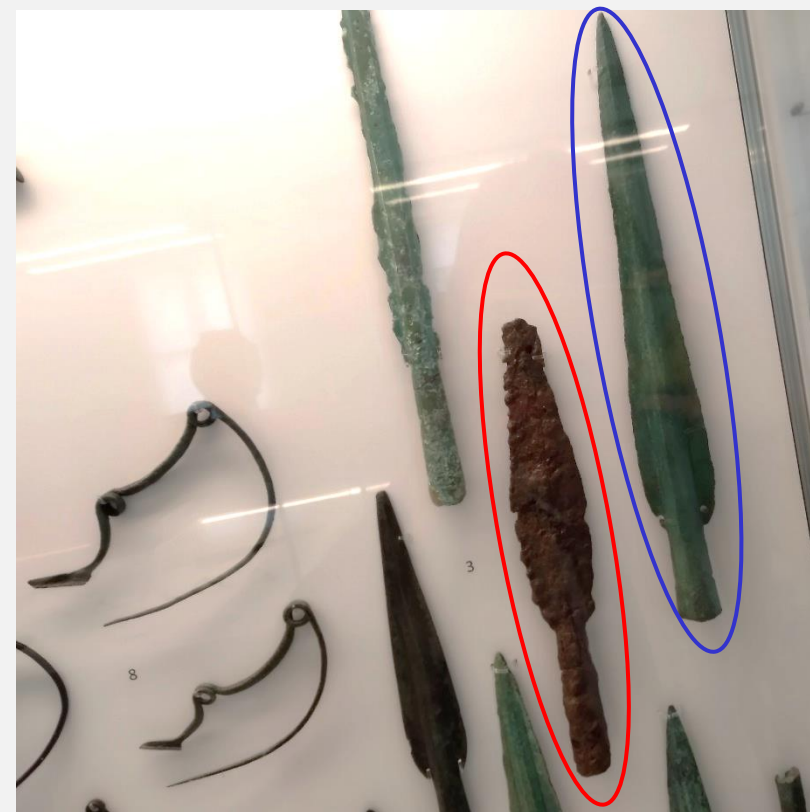
Scala dei potenziali



È l'agente ossidante più forte



Il ferro è più suscettibile
all'ossidazione



Scala dei potenziali standard

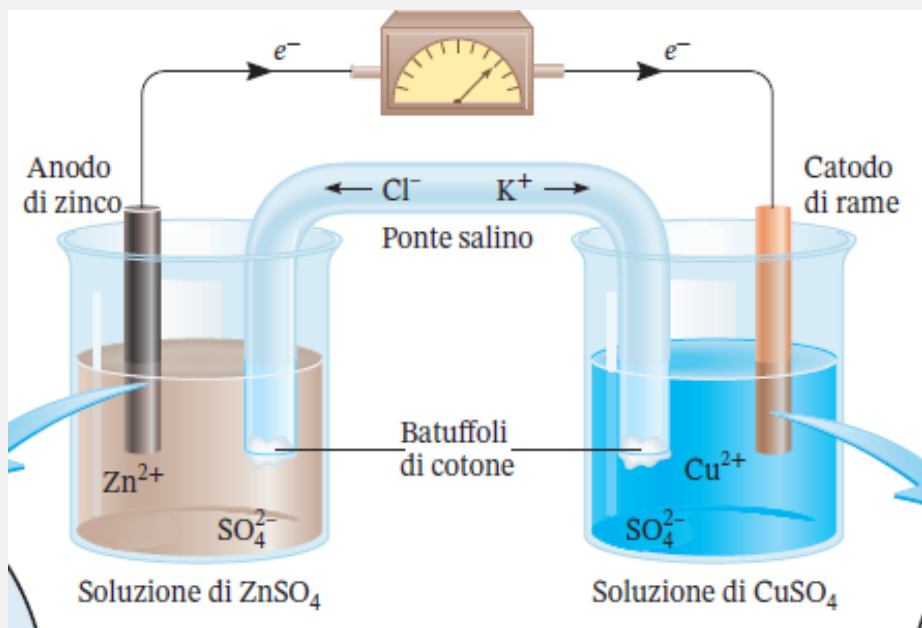
- Il **potenziale standard** di un generico elettrodo (E° Ox/Red) risulta numericamente uguale alla **f.e.m. della pila ottenuta per accoppiamento con l'elettrodo ad idrogeno**. Il valore viene preso con il segno negativo se l'elettrodo a idrogeno si comporta da catodo, col segno positivo se si comporta da anodo.
- Un valore positivo di potenziale standard indica la capacità della coppia a ridursi e quindi a comportarsi da ossidante rispetto alla coppia H^+/H_2 .
- Viceversa un valore negativo indica una scarsa capacità a ridursi e quindi la coppia si comporta da riducente rispetto alla coppia H^+/H_2 .

Scala dei potenziali standard

- I valori di potenziale standard consentono non solo di ricavare il comportamento della **coppia redox** rispetto alla coppia di riferimento ma anche il loro reciproco comportamento e il corretto assemblaggio degli elettrodi.

Scala dei potenziali standard

- Accoppiando due elettrodi si avrà sempre che l'elettrodo costituito dalla coppia a potenziale maggiore si comporterà da polo positivo (catodo) e quindi sarà in grado di ossidare l'altra coppia.



$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34 \text{ V} \quad \text{catodo}$$

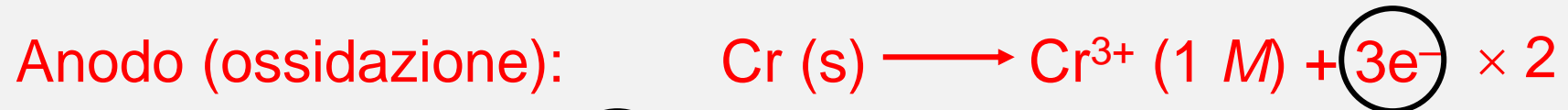
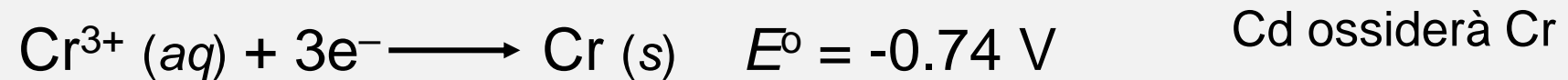
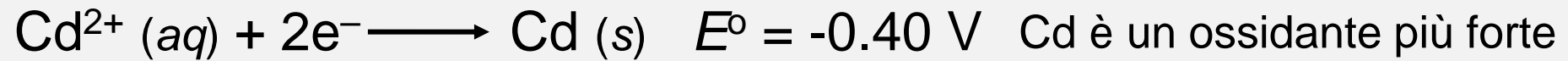
$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 \text{ V} \quad \text{anodo}$$

$$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0$$

$$E_{cella}^0 = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

Maggiore capacità ossidante della coppia Cu^{2+}/Cu , quindi avviene la riduzione e la coppia Cu^{2+}/Cu funge da catodo. La coppia Zn^{2+}/Zn funge da anodo.

Qual è la fem standard di una cella elettrochimica costituita da un elettrodo di Cd in una soluzione 1.0 M di $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e un elettrodo di Cr in una soluzione 1.0 M di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$?



$$E_{\text{cella}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ}$$

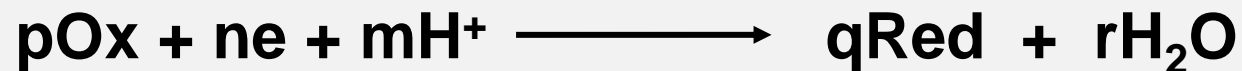
$$E_{\text{cella}}^{\circ} = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{\text{cella}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$$

Potenziali attuali

Il potenziale in una qualunque condizione diversa da quella standard, viene chiamato **potenziale attuale** e si ricava **dall'equazione di Nernst** che è stata ricavata per via termodinamica.

Riferendoci ad una generica coppia Ox/Red bilanciata in ambiente acido



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^p [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]^q}$$

R costante dei gas espressa come energia, 8,315 J/mol K

T temperatura in K

F costante di Faraday, 96.485 C/mol, è la quantità di carica elettrica di una mole di elettroni

Potenziali attuali

Equazione di Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^p [H^{+}]^m}{[Red]^q}$$

Sostituendo alle costanti i rispettivi valori alla temperatura di 25°C (T=298K) e tenendo conto del fattore di trasformazione dai ln ai log, il termine RT/nF diventa pari a 0,0592/n · log

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^p [H^{+}]^m}{[Red]^q} \quad \begin{array}{l} \text{reagenti} \\ \text{prodotti} \end{array}$$

L'espressione mostra che il valore di potenziale attuale può essere maggiore o minore del potenziale standard a seconda del valore della frazione nel log

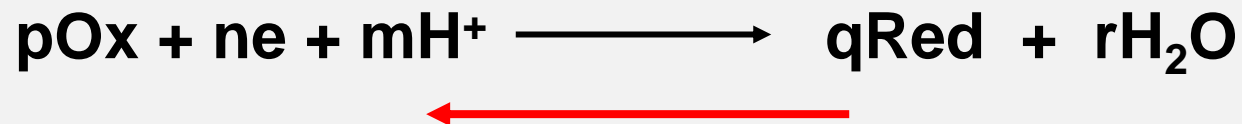
Potenziali attuali

Equazione di Nerst

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^p [H^{+}]^m}{[Red]^q}$$

Durante il funzionamento di una pila le concentrazioni delle specie variano per cui varia anche il potenziale dell'elettrodo.

Il potenziale aumenta quando aumenta il valore della frazione del log



L'ELETTRODO SI COMPORTA DA ANODO (ossidazione)

Potenziali attuali

Equazione di Nerst

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]^p [H^{+}]^m}{[Red]^q}$$

Il potenziale diminuisce quando diminuisce il valore della frazione del log



L'ELETTRODO SI COMPORTA DA CATODO (riuzione)

$E=E^{\circ}$ quando le concentrazioni diventano unitarie

Potenziali attuali

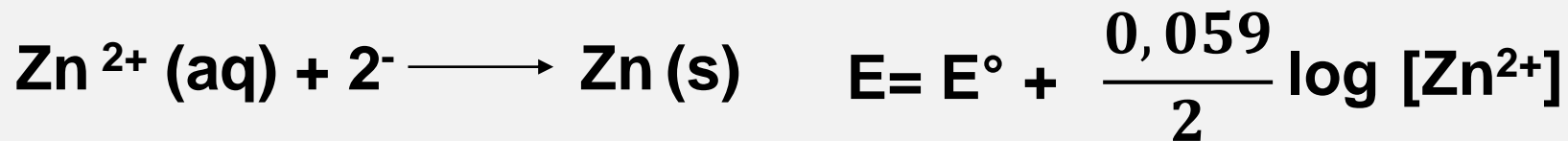
Equazione di Nerst

L'equazione di Nerst subisce delle semplificazioni, in quanto non si devono considerare le specie che non variano la loro concentrazione, ossia:

- le sostanze elementari allo stato solido o liquido
- le specie gassose a pressione atmosferica
- i composti puri poco solubili

Potenziali attuali

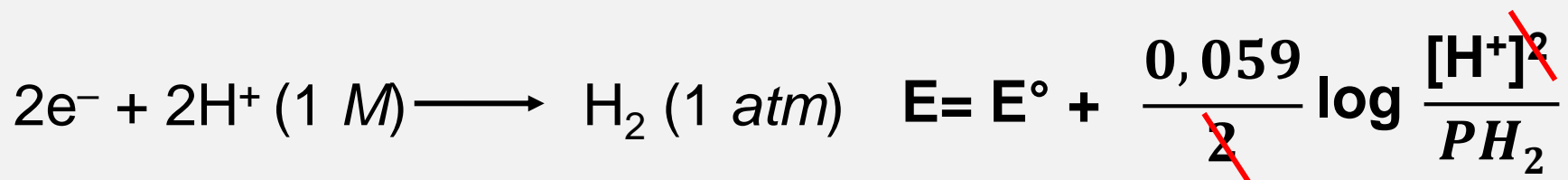
Elettrodo Me/ione



[Il potenziale dipende solo dalla concentrazione dello ione]

Potenziali attuali

Elettrodo gas/ione



PH_2 è costante a pressione atm

$$E^\circ = 0$$

$$E = 0,059 \log [H^+] \quad \longrightarrow \quad E = - 0,059 \text{ pH}$$

Il potenziale dell'elettrodo a idrogeno dipende solo dal pH della soluzione.

Per cui è possibile ricavare il pH da una misura di potenziale.

Potenziali attuali

Elettrodo di seconda specie contenenti Sali poco solubili

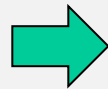
elettrodo a cloruro d'argento



$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}][\text{Cl}^-]}$$

Ag è solido

AgCl è sale poco solubile



le loro concentrazioni non variano

Potenziali attuali

Elettrodo di seconda specie contenenti Sali poco solubili

elettrodo a cloruro d'argento

$$E = E^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[Cl^-]}$$

Il potenziale dipende solo dalla concentrazione del cloruro in soluzione.

Se si usa una soluzione satura di KCl, anche la $[Cl^-]$ rimane costante e quindi in queste condizioni il potenziale dell'elettrodo non varia nel tempo.

Questo tipo di elettrodo può essere usato al posto di quello di idrogeno come elettrodo di riferimento.

Come quello al calomelano (con Hg_2Cl_2 e KCl)

Potenziali attuali e standard

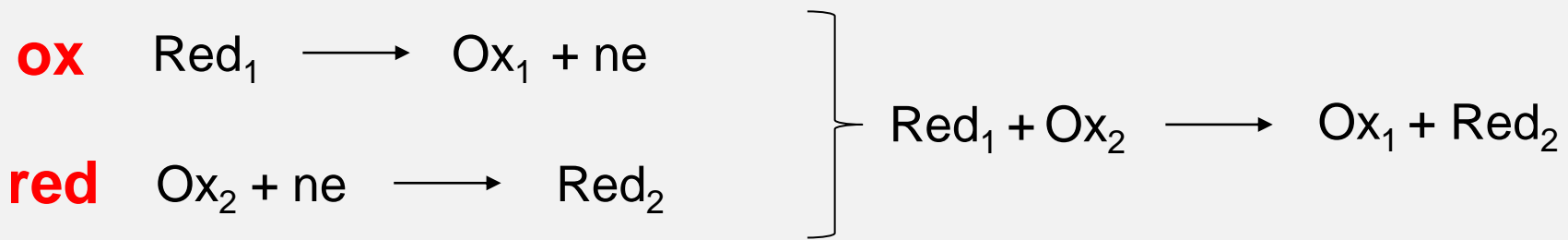
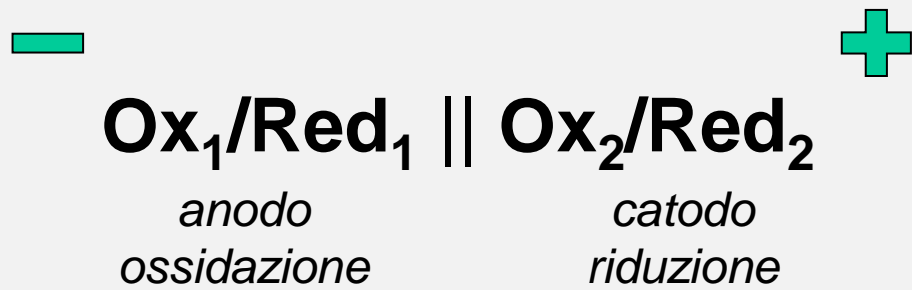
La conoscenza dei potenziali standard ed attuali, ci permette di:

1. individuare la polarità della pila e le reazioni che avvengono alle due semicelle
2. scrivere una qualsiasi reazione di ossidoriduzione nel suo verso spontaneo
3. Calcolare la costante di equilibrio

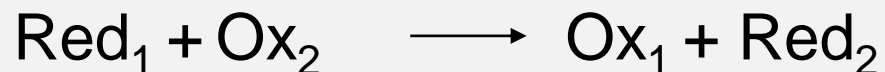
Potenziali attuali e standard

$$E_1 \quad \text{Ox}_1/\text{Red}_1 \quad E_2 \quad \text{Ox}_2/\text{Red}_2 \quad E_2 > E_1$$

Accoppiandole realizzo una pila in cui al catodo avremo la coppia con potenziale maggiore



Potenziali attuali e standard



Verso spontaneo:

la reazione evolve nel verso in cui la forma ossidata della coppia a potenziale maggiore agisce da ossidante, ossida la forma ridotta della coppia a potenziale minore.

$$E_2 > E_1$$

Allora Ox_2 funge da ossidante e ossida Red_1



Potenziali attuali e standard

La conoscenza dei potenziali standard ed attuali, ci permette anche di calcolare la costante di equilibrio.



spontanea

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

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n}{0,059} (E^\circ_1 - E^\circ_2)$$

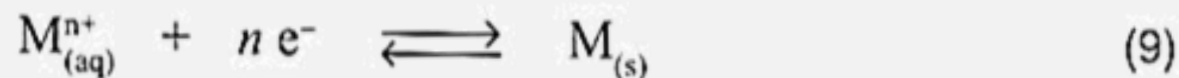
$(E^\circ_1 - E^\circ_2) = E^\circ \text{ cella}$
 n numero di elettroni

Tabella 18.2 Relazione tra ΔG° , K ed E°_{cell}

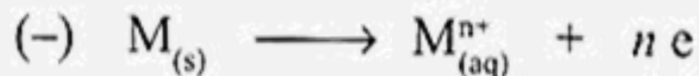
ΔG°	K	E°_{cell}	Reazione sotto condizioni di stato standard
Negativo	> 1	Positivo	Favorisce la formazione dei prodotti
0	$= 1$	0	Reagenti e prodotti sono ugualmente favoriti
Positivo	< 1	Negativo	Favorisce la formazione dei reagenti

Le pile a concentrazione

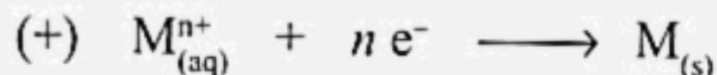
E' possibile realizzare una pila con elettrodi aventi la stessa coppia coniugata. In questi casi, i due elettrodi per poter presentare un diverso valore di potenziale (**fem≠0**), devono contenere le specie chimiche in concentrazione diversa.



e indicando con C_1 e C_2 ($C_1 > C_2$) le concentrazioni di M^{n+} ai due elettrodi, l'aumento di concentrazione dello ione metallico si realizza attraverso la semireazione di ossidazione che, pertanto, avrà luogo all'elettrodo con C_2 :



Viceversa, la diminuzione di concentrazione richiede la semireazione di riduzione, che, quindi, avverrà all'elettrodo con C_1 :

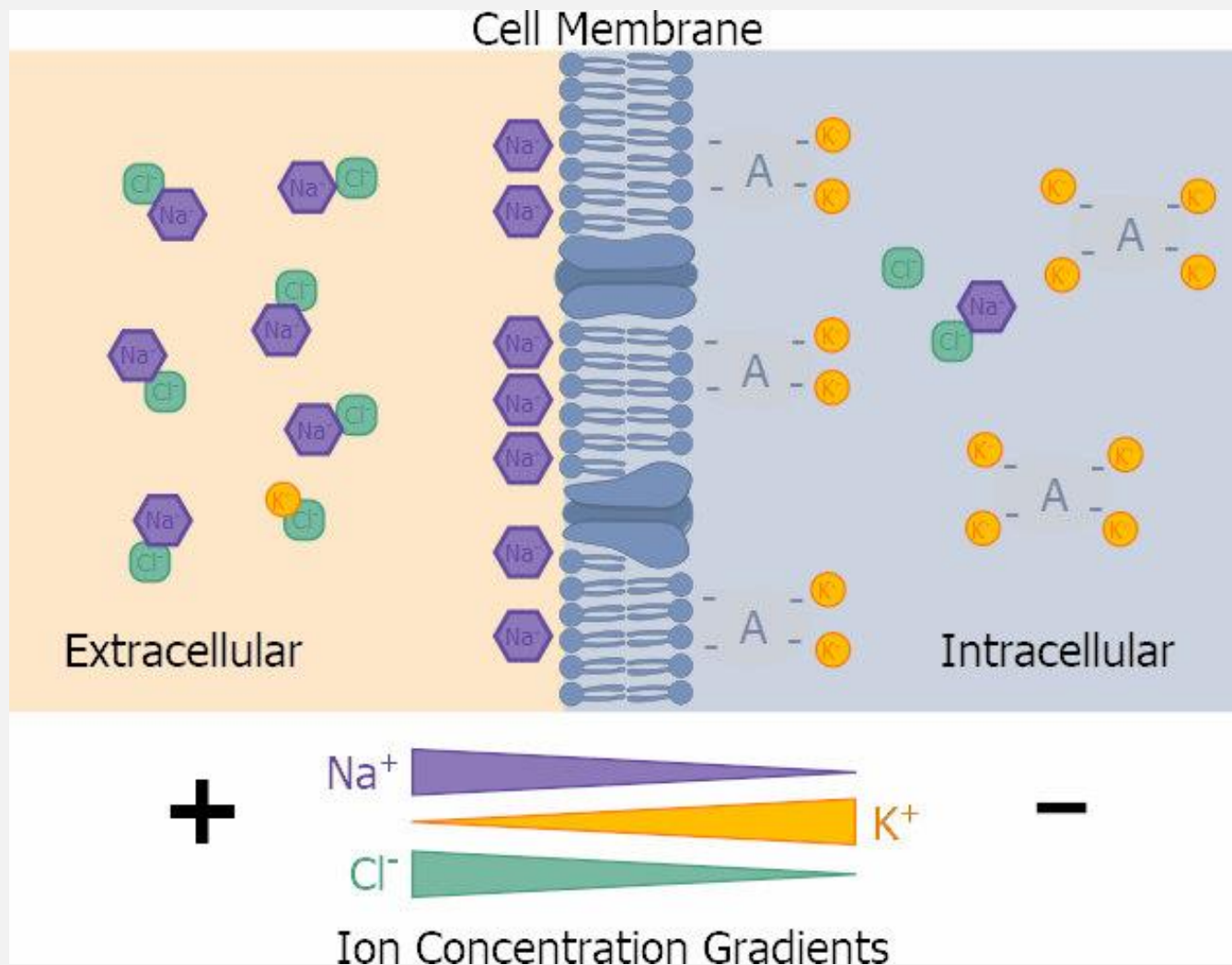


I potenziali agli elettrodi, la *fem* e lo schema della pila sono:

Potenziali	→	$E_A = E_{(-)} = E_{M/M^{n+}} + \frac{0,0591}{n} \log [M^{n+}] = E_{M/M^{n+}} + \frac{0,0591}{n} \log C_2$ $E_C = E_{(+)} = E_{M/M^{n+}} + \frac{0,0591}{n} \log [M^{n+}] = E_{M/M^{n+}} + \frac{0,0591}{n} \log C_1$
<i>fem</i>	→	$\Delta E = E_{(+)} - E_{(-)} = \frac{0,0591}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$
Schema Della pila	→	$\begin{array}{c} M (-) \qquad \qquad M (+) \\ M^{n+}(C_2) M^{n+}(C_1) \end{array}$

Per l'eq. di Nernst, il potenziale è direttamente proporzionale alla concentrazione dello ione, quindi dove la $[M^+]$ è maggiore, la semicella fungerà da catodo, l'altra da anodo, dove $[M^+]$ è minore.

Quando saranno uguali, $fem=0$, pila scarica.



Le pile di uso pratico

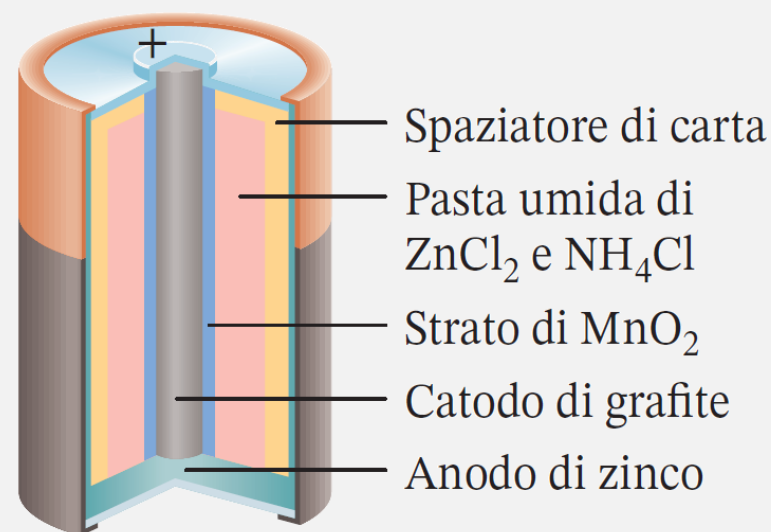
Pila o batteria: è una cella galvanica o una serie di celle.

Le pile commerciali hanno tutto al loro interno (e non richiedono componenti esterni come i ponti salini)

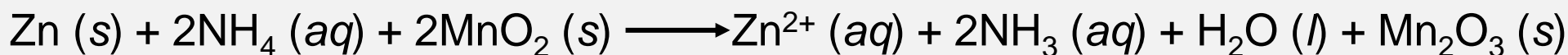
Pile a secco (1,5 V)

Pila Leclanché (1866) pila acida

Cilindro di Zn che funge da anodo, a contatto con una soluzione acida di NH_4Cl che funge da elettrolita. Una membrana porosa divide questo comparto dalla parte più interna costituita da MnO_2 , disperso anch'esso in soluzione acida, ed una bacchetta di grafite che funge da catodo. **Se abbiamo KOH al posto di NH_4Cl , la pila è alcalina.**



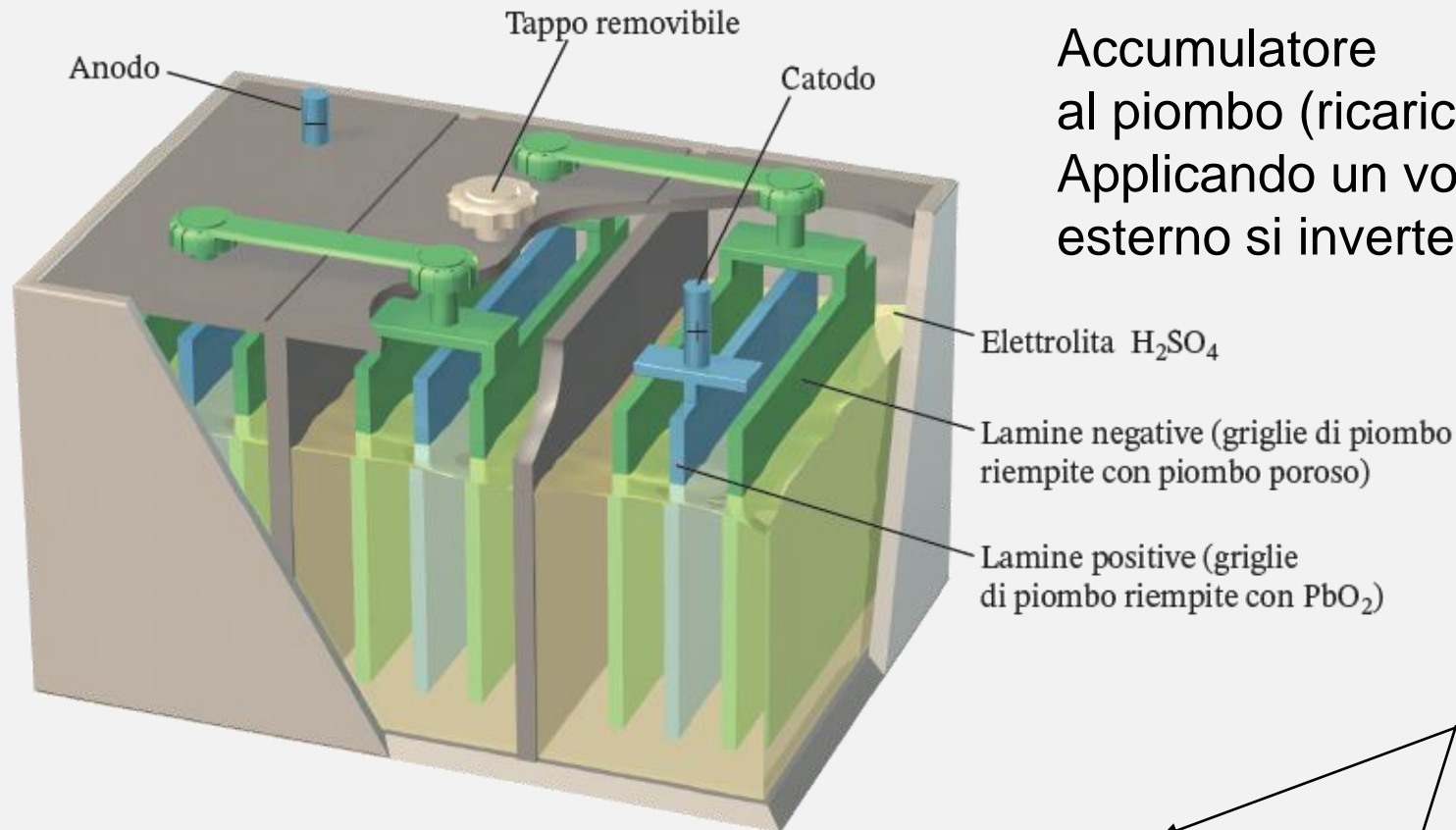
Anodo:



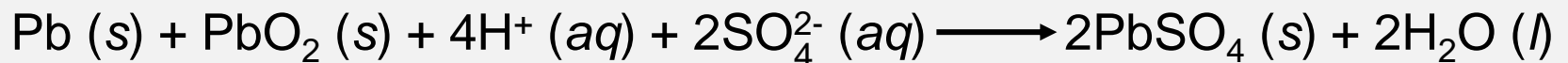
Le pile di uso pratico

Batteria al piombo

Accumulatore
al piombo (ricaricabile) (12 V)
Applicando un voltaggio
esterno si inverte la reazione

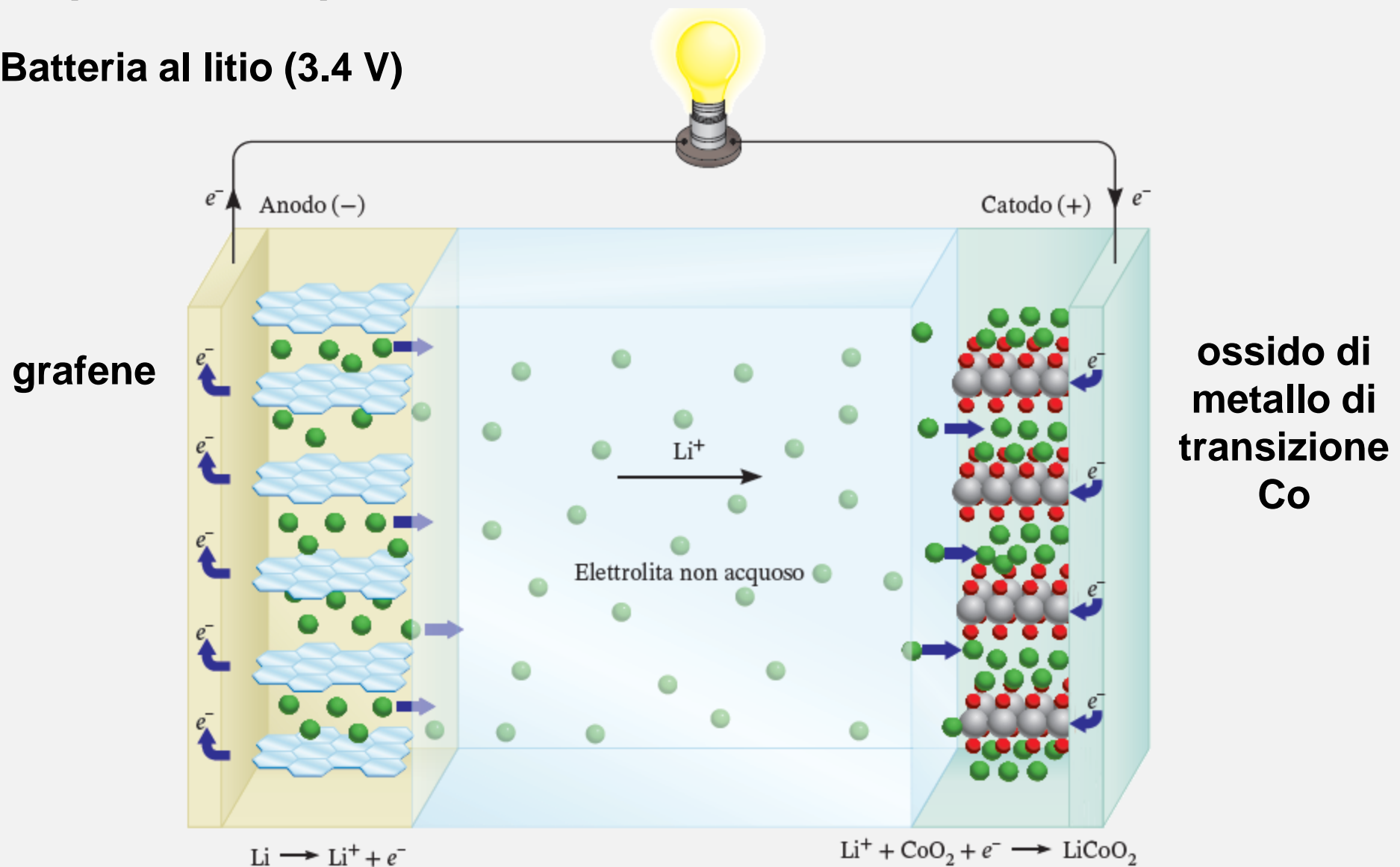


Si forma PbSO_4
sia all'anodo che
al catodo: no
ponte salino



Le pile di uso pratico

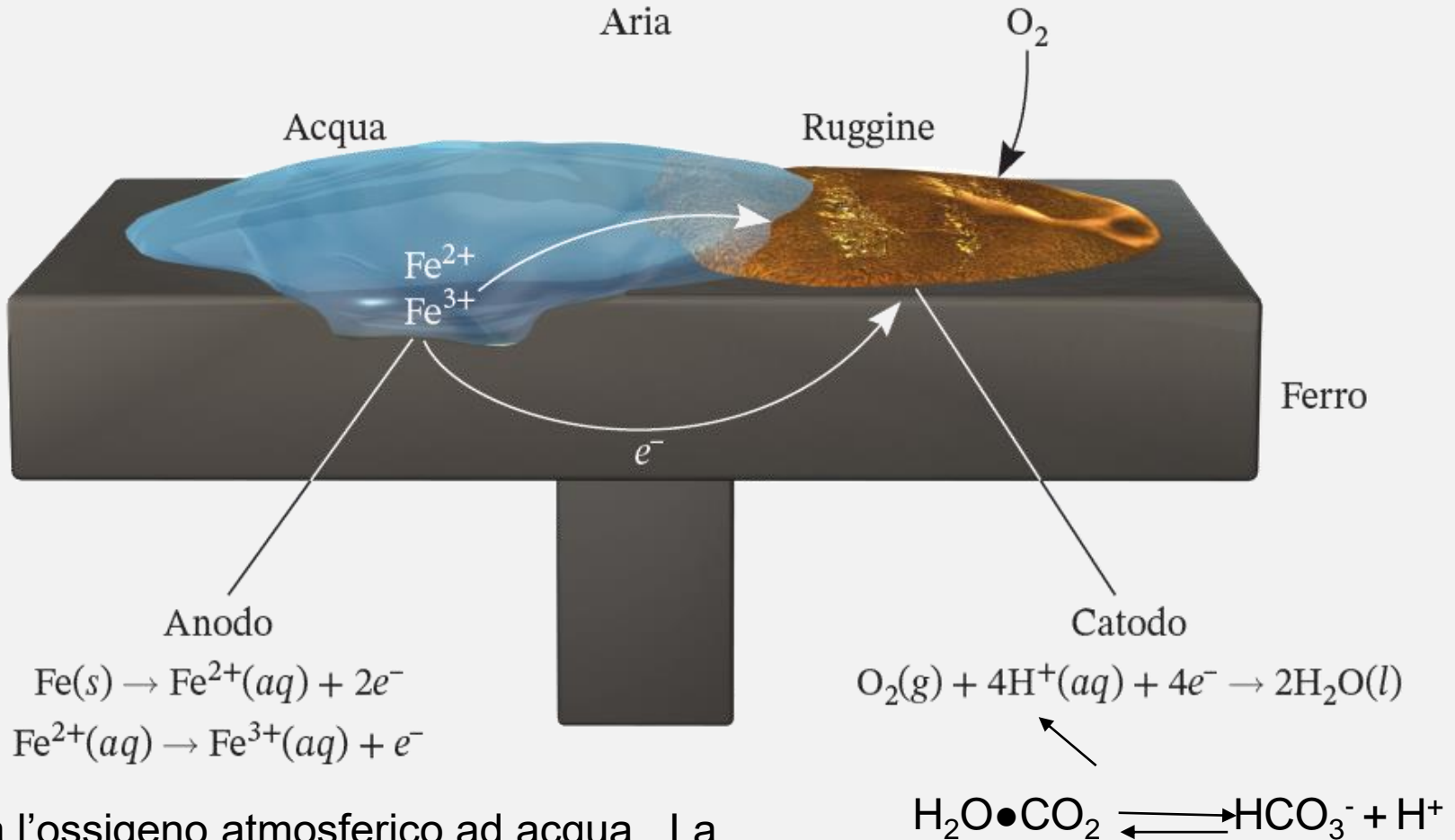
Batteria al litio (3.4 V)



Il Li ha il E° più basso quindi massima capacità riducente
Metallo più leggero

Corrosione

Deterioramento dei metalli a causa di un processo elettrochimico



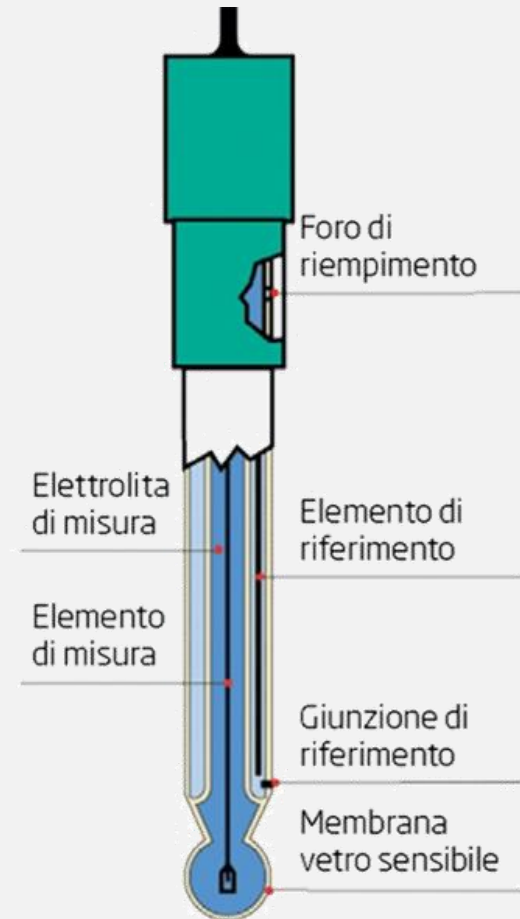
Il Fe ossida l'ossigeno atmosferico ad acqua . La reazione complessiva avviene in ambiente acido (H⁺). Gli H⁺ sono forniti dall'idrolisi dell'acido carbonico che si forma dalla CO₂ che reagisce con l'H₂O. Si forma una forma idrata dell'ossido di ferro, chiamata ruggine.

pH-metro

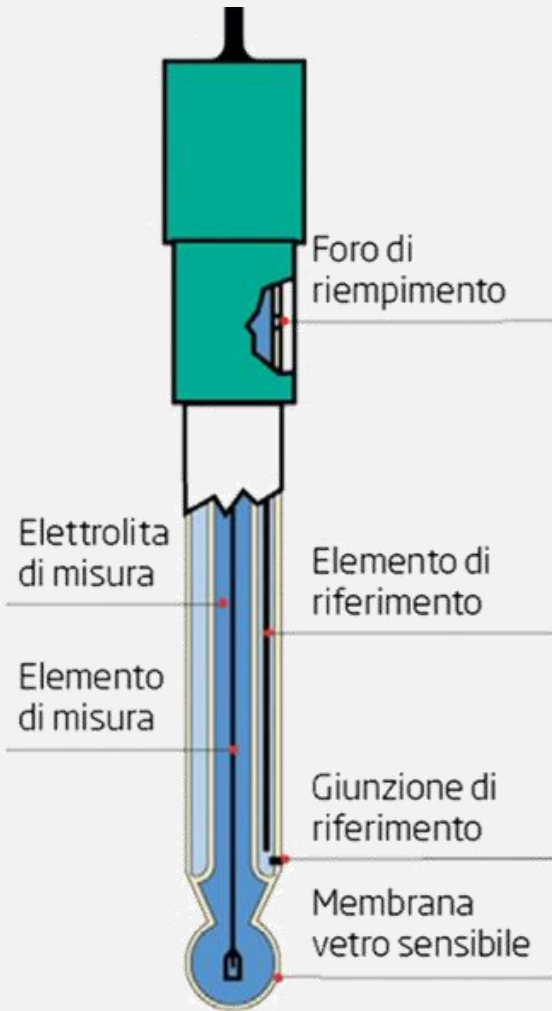
Il più semplice elettrodo indicatore di pH è quello a idrogeno ($E = - 0,059 \text{ pH}$), ma è soggetto ad invecchiamento, dovuto a deposito di ioni metallici sulla lamina di Pt e quindi perdita di efficienza.

$$E = - 0,059 \text{ pH}$$

L'elettrodo indicatore di pH più usato, è
l'elettrodo a vetro



pH-metro



Elettrodo a vetro

Esso è costituito da un tubo di vetro, con all'estremità una membrana molto sottile che permette il passaggio dei H^+ . All'interno c'è un filo di Ag su cui è depositato AgCl, immerso in una soluzione a concentrazione nota di H^+ .

Una volta immerso in una soluzione a pH incognito, assumerà un diverso valore di potenziale che dipenderà dalla concentrazione di H^+ , e quindi dal pH, della soluzione a cui è esposto.

$$E = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$$

pH-metro



© Ken Karp/McGraw-Hill Education

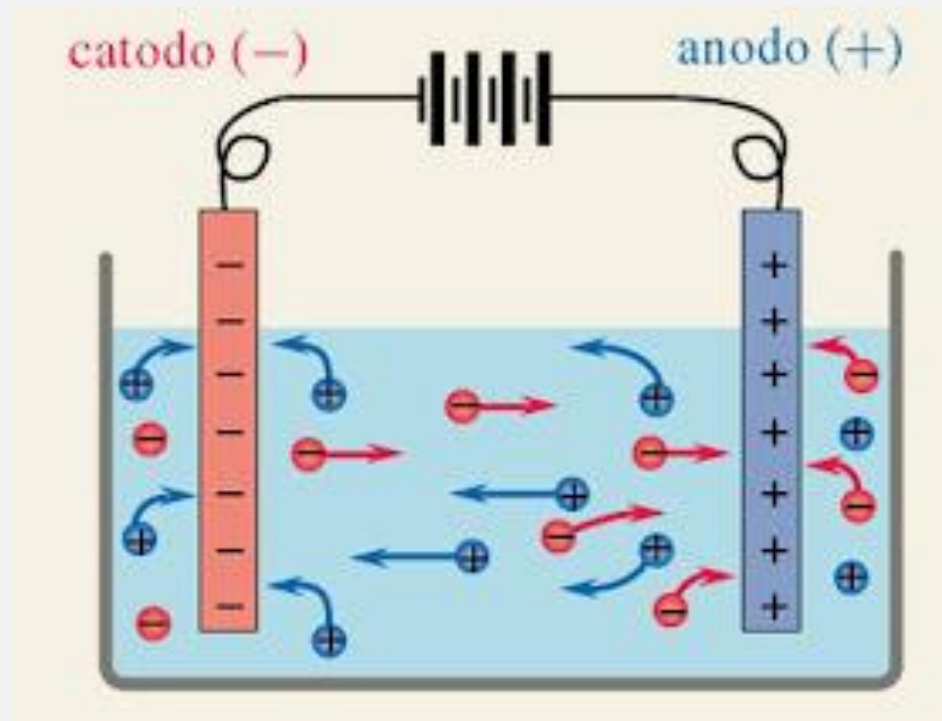
Elettrodo a vetro accoppiato ad un elettrodo a potenziale noto, di solito uno a calomelano saturo.

Praticamente si forma una pila la cui fem ci fornisce il pH

L'elettrolisi

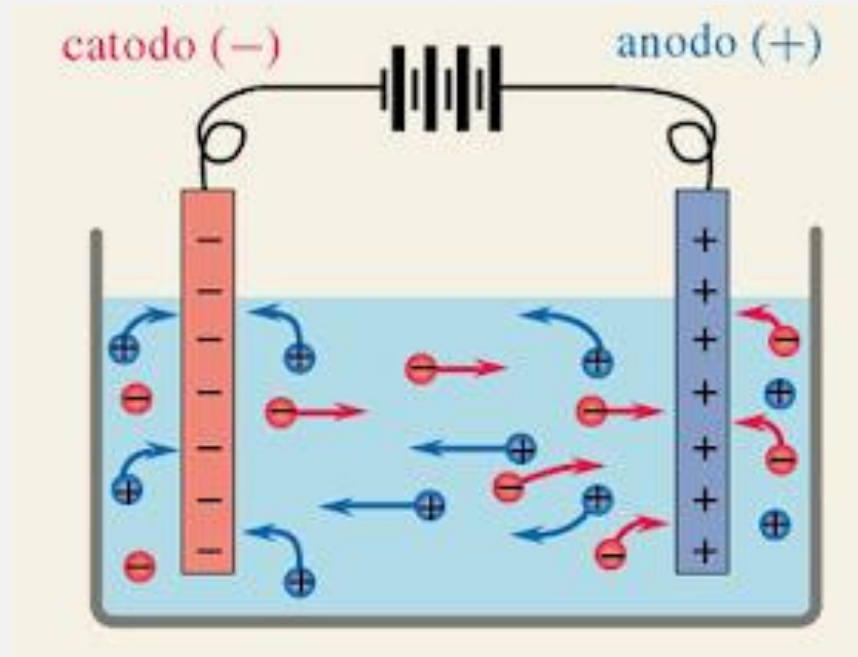
L'***elettrolisi*** è il processo in cui l'energia elettrica viene utilizzata per indurre una reazione **non spontanea**.

Cella elettrolitica



Una vasca contenente una soluzione elettrolitica, con immersi due conduttori di prima specie che fungono da elettrodi, ed un generatore di corrente continua, che permette di applicare agli elettrodi una differenza di potenziale.

L'elettrolisi



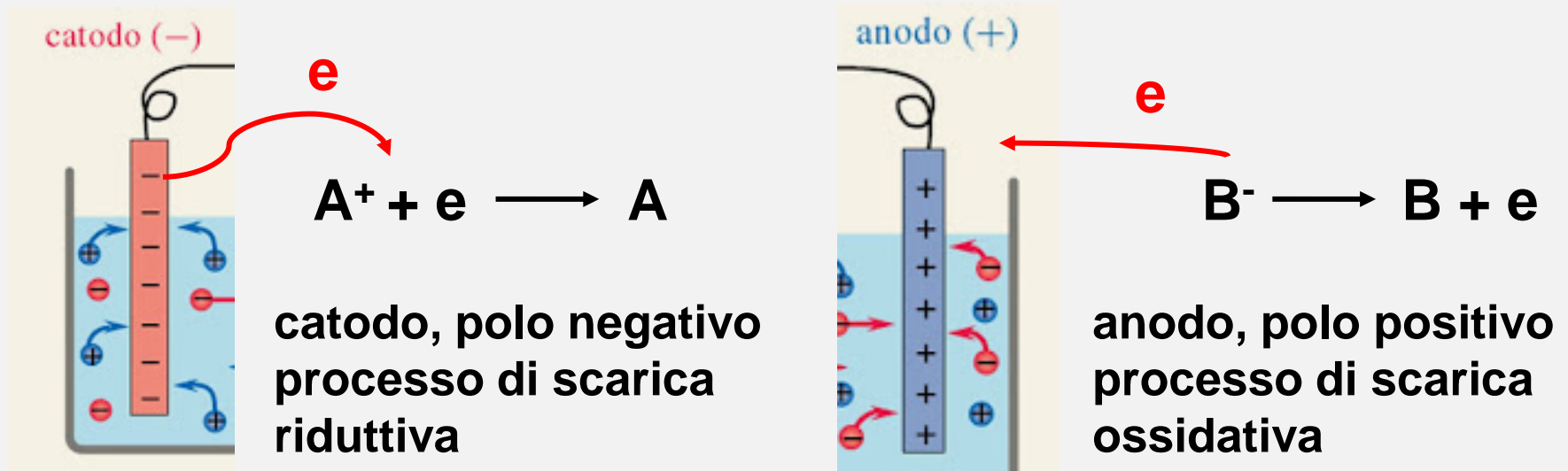
Cella elettrolitica

Applicando una opportuna ΔV , gli elettrodi assumeranno la polarità imposta dal generatore.

In particolare, gli **ioni positivi** saranno attratti dal **polo negativo** che funge da **catodo**, gli **ioni negativi** dal **polo positivo** che funge da **anodo**.

Quando gli ioni giungono a contatto con la superficie dell'elettrodo, se la ΔV è opportuna, subiscono un processo di **scarica**, mediante scambi elettronici.

L'elettrolisi



Nota bene:

A differenza di quanto accade in un pila in cui al polo negativo si ha l'ossidazione e a quello positivo la riduzione, nei processi elettrolitici avviene il contrario.

Per cui catodo e anodo non stanno ad individuare i segni degli elettrodi ma solo i processi che avvengono su di essi.

Al catodo avvengono le riduzioni, all'anodo le ossidazioni

L'elettrolisi

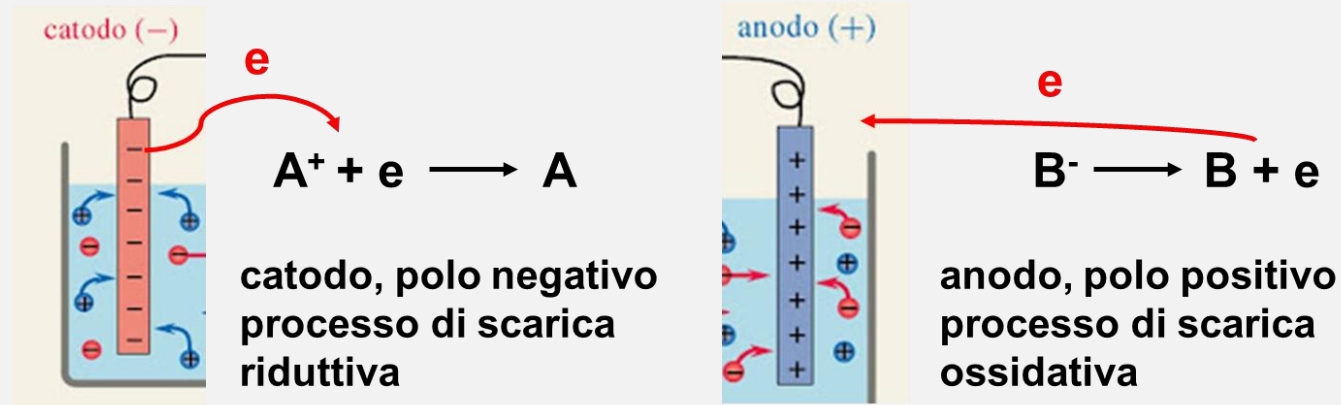
Il valore di ΔV° minimo da superare per far avvenire i processi di scarica è detto potenziale di decomposizione ed è funzione delle specie chimiche che si scaricano.

di decomposizione

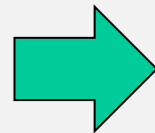
$$\Delta V^\circ = E^\circ_a - E^\circ_c$$

esterno

$$\Delta V = E_a - E_c$$



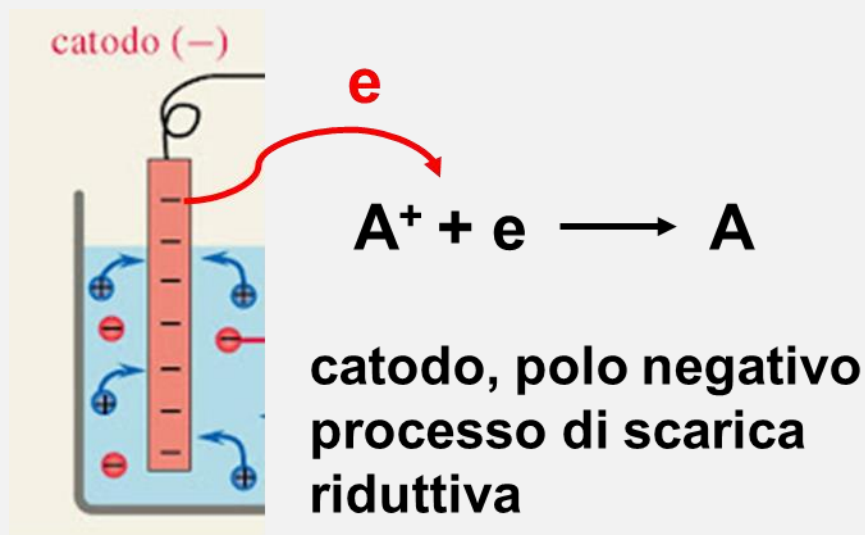
I processi di scarica agli elettrodi si verificheranno solo se



$$\Delta V_{\text{applicato}} \geq \Delta V^\circ_{\text{di scarica}}$$

Ma perché?

L'elettrolisi

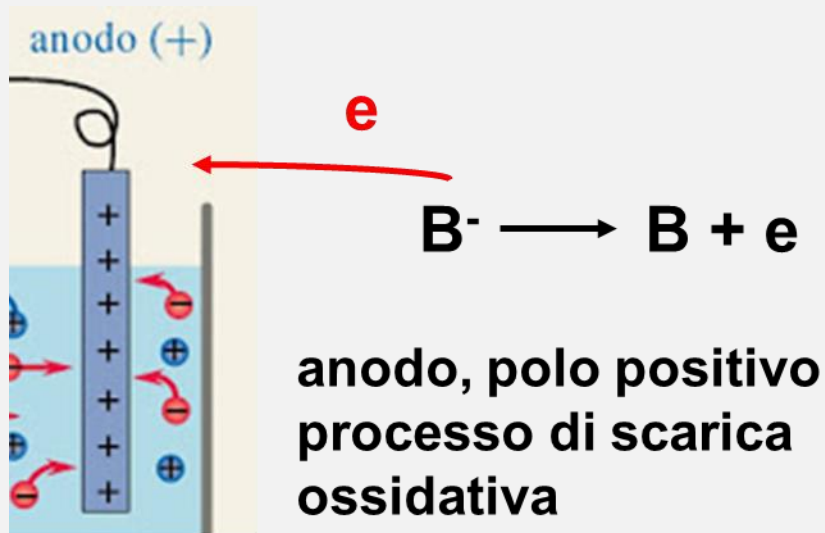


$$(E_c < E^\circ_c).$$

Al **catodo** devo applicare un E_c inferiore al potenziale di riduzione della coppia **A^+/A (E°_c)**, in modo da metterci nelle condizioni in cui la capacità dell'elettrodo di cedere e^- sia maggiore della capacità di A di trasferire e^- all'elettrodo.

Il potere riducente dell'elettrodo deve essere maggiore di quello della coppia A^+/A .

L'elettrolisi



$$E_a > E^\circ_a$$

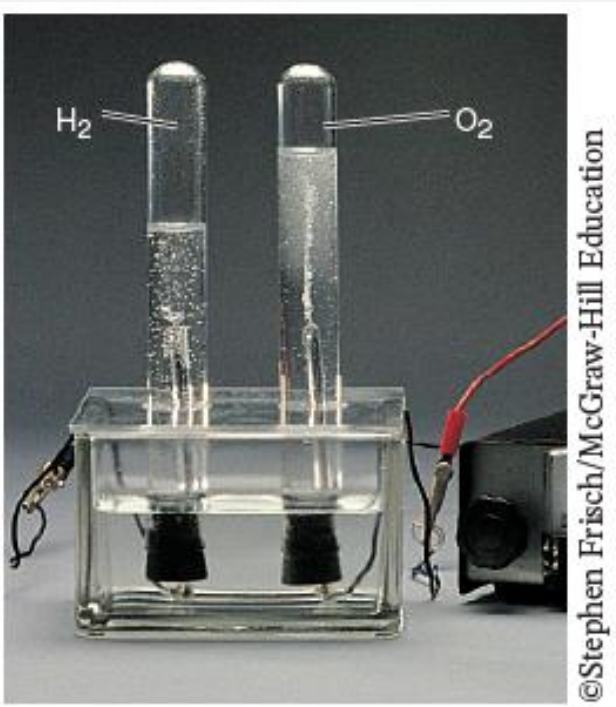
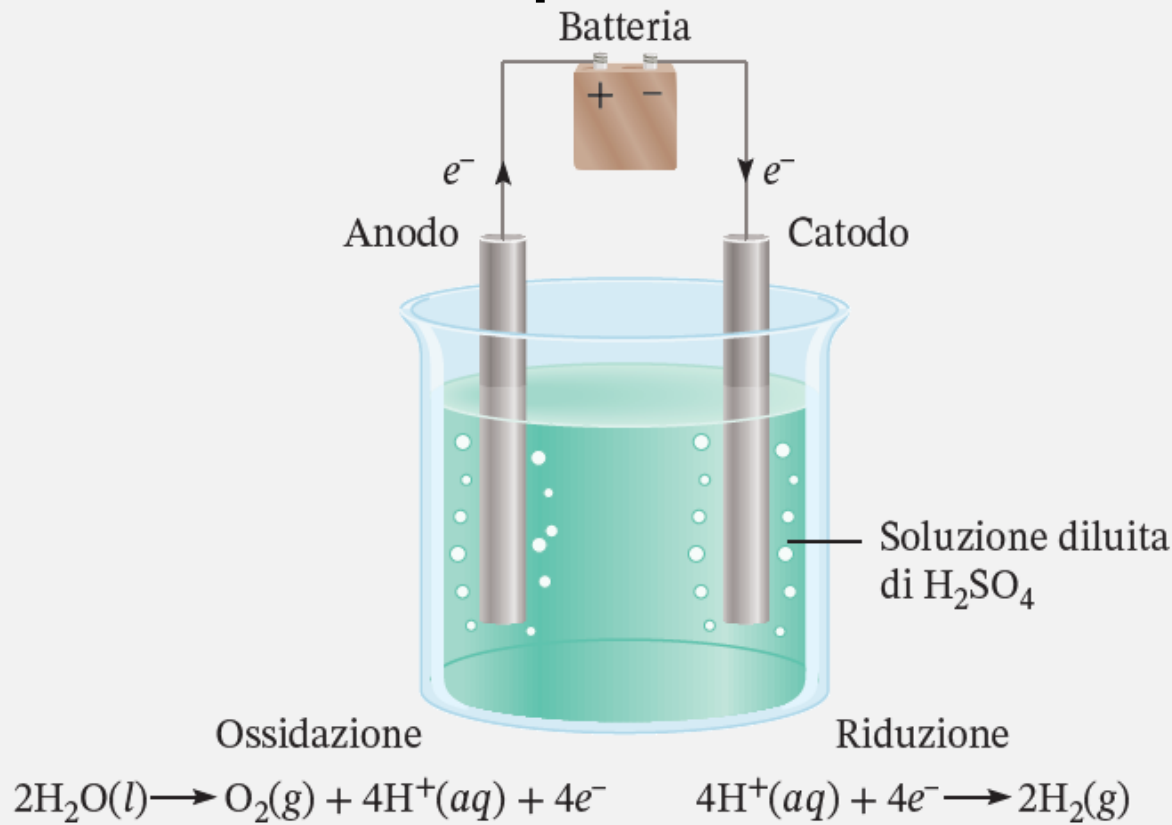
All'**anodo** devo applicare una E superiore al potenziale di riduzione della coppia **B/B⁻** (E°_a) per far avvenire l'ossidazione di B^- e quindi il trasferimento di elettroni all'anodo.

Elettrolisi dell'acqua



In condizioni standard (1 atm 25°C) l'acqua non si può decomporre per formare ossigeno ed idrogeno gassosi dato che per tale reazione la variazione di energia libera è positiva e molto alta.

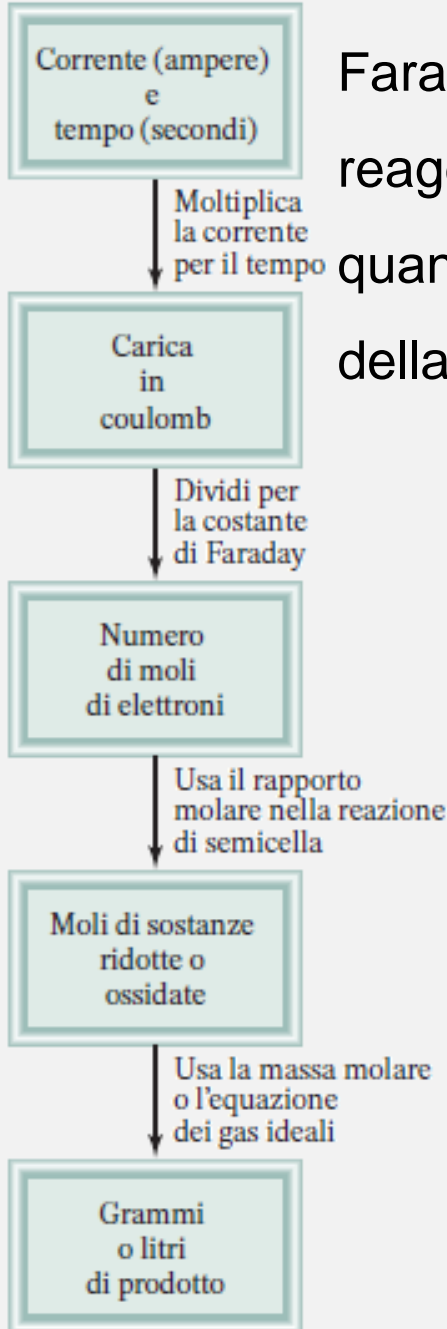
Elettrolisi dell'acqua



©Stephen Frisch/McGraw-Hill Education

Si può effettuare questo processo usando una cella elettrolitica in una soluzione 0,1M di H_2SO_4 ; questo perché nell'acqua pura vi è una concentrazione ionica troppo bassa per consentire il passaggio di elettricità. Dopo aver avviato il processo, si potrà osservare la formazione di bolle di gas su entrambi gli elettrodi sui quali avvengono i due processi .

Aspetti quantitativi dell'elettrolisi (leggi di Faraday)



Faraday osservò che la **massa** del prodotto formato (o del reagente consumato) a un elettrodo è proporzionale sia alla quantità di elettricità trasferita all'elettrodo che alla massa molare della sostanza in questione.

Elettrolisi e cambi di massa

$$\text{carica (C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)}$$

$$1 \text{ mole di } e^- = 96.500 \text{ C (costante di Faraday, F)}$$

$$m = \frac{A \cdot t \cdot M}{F \cdot z}$$

M è il peso molecolare
z è il numero di moli di elettroni necessari per ottenere o consumare tale quantità

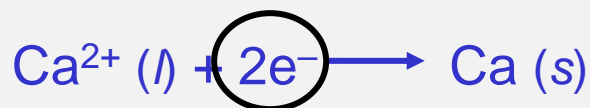


Quanto Ca sarà prodotto in una cella elettrolitica di CaCl_2 fuso se attraverso la cella passa una corrente di 0.452 A per 1.5 ore (5.400 sec)?

Anodo:

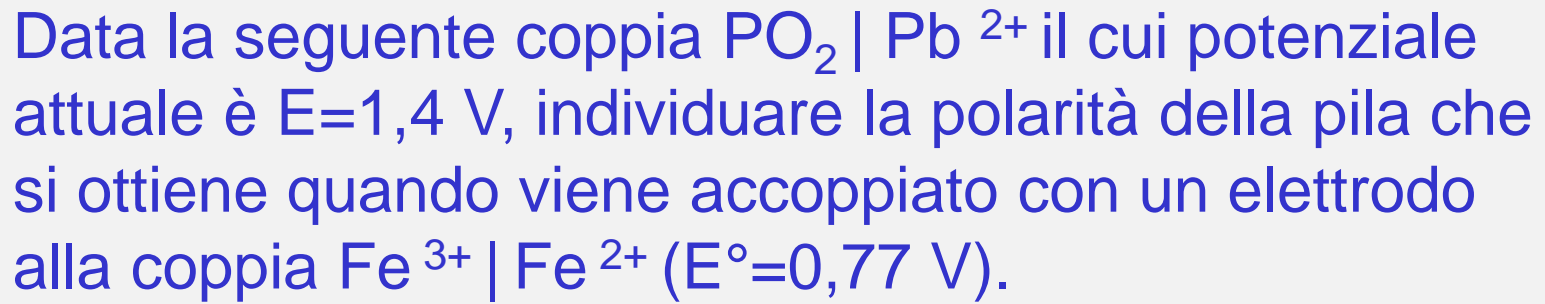



Catodo:



$$2 \text{ mole } e^- = 1 \text{ mole Ca} \quad \mathbf{z = 2}$$


$$\text{g Ca} = \frac{0.452 \times 5.400 \times 40}{96.500 \times 2} = 0.50 \text{ g Ca}$$



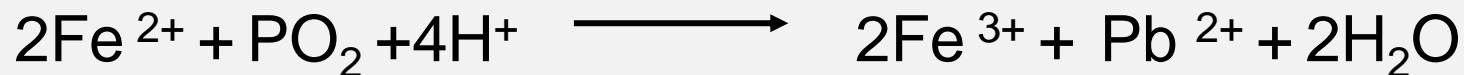


$$\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{PO}_2$$

anodo
ossidazione



catodo
riduzione



$$\text{FEM} = \Delta V = E^+ - E^- = 1,4 - 0,77 = 0,63 \text{ V}$$