

Lezione 20

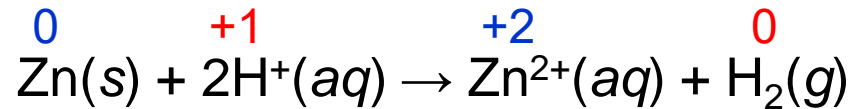
Elettrochimica

- Semireazioni e celle elettrochimiche
- Celle voltaiche
- Potenziale di cella
- Energia libera e lavoro elettrico
- Potenziale e concentrazione
- Celle elettrolitiche
- Processi elettrochimici nelle batterie

Reazioni redox

- L'*ossidazione* è la *perdita* di elettroni e la *riduzione* è l'*acquisto* di elettroni. I due processi avvengono *contemporaneamente*.
- L'ossidazione causa un *aumento* del numero di ossidazione; la riduzione causa una *diminuzione* del numero di ossidazione
- L'agente *ossidante acquista* elettroni dalla sostanza che si ossida e dunque si *riduce*.
- L'agente *riducente cede* elettroni alla specie che si riduce e dunque si *ossida*.

Reazioni redox



OSSIDAZIONE

- Un reagente perde elettroni.
- L'agente riducente si ossida.

- Il numero di ossidazione aumenta.

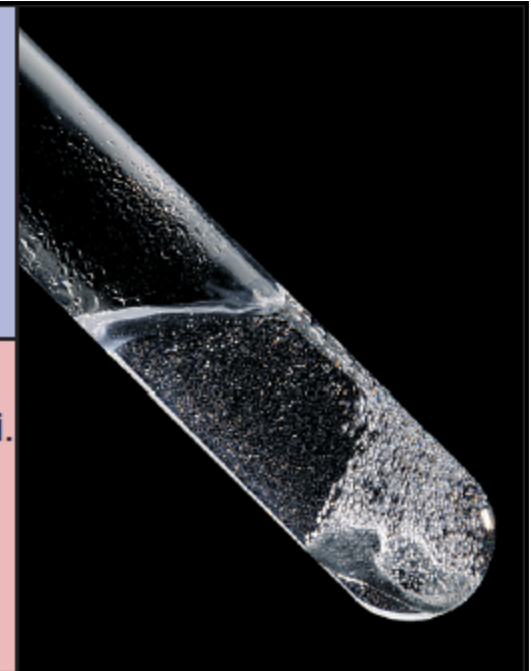
Lo zinco **perde** elettroni.
Lo zinco è l'agente riducente e viene **ossidato**.
Il numero di ossidazione di Zn **aumenta** da 0 a +2.

RIDUZIONE

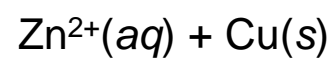
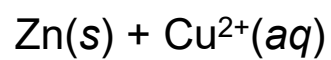
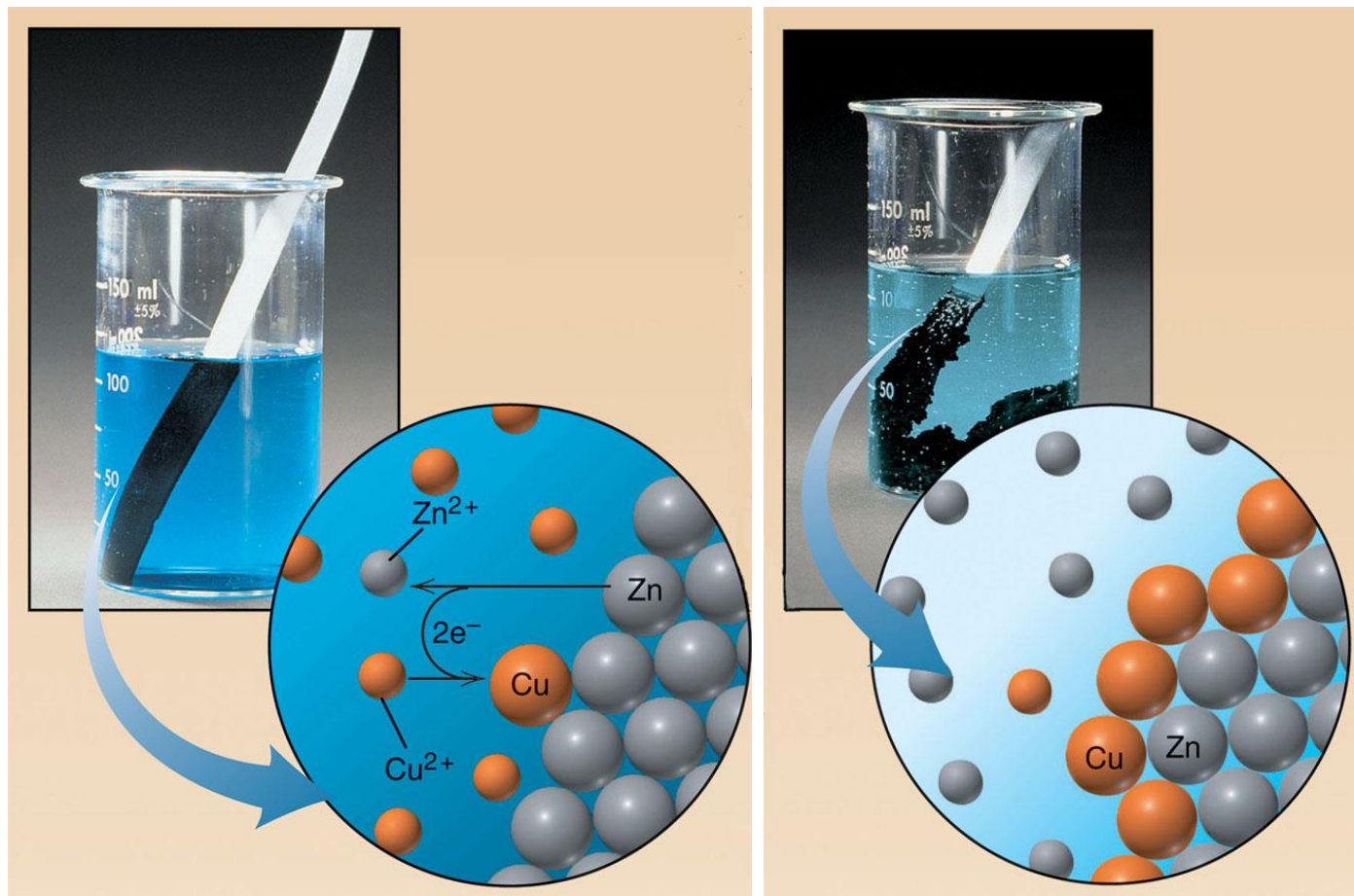
- Altri reagenti acquistano elettroni
- L'agente ossidante si ossida.

- Il numero di ossidazione diminuisce.

Lo ione idrogeno **acquista** elettroni.
Lo ione idrogeno è l'agente ossidante e viene **ridotto**.
Il numero di ossidazione di H **diminuisce** da +1 a 0.

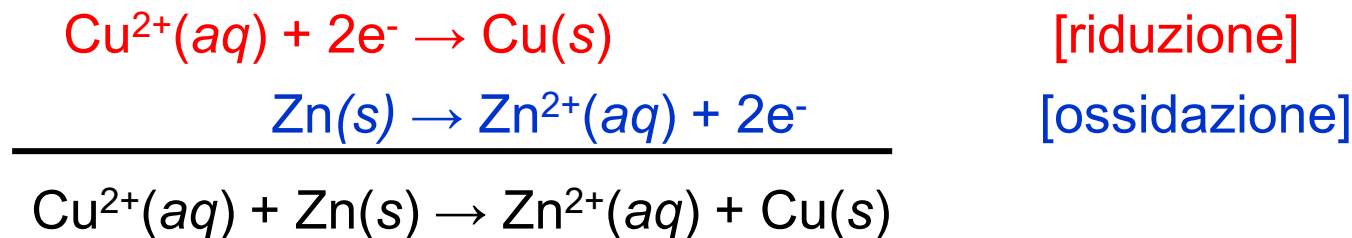


Reazioni redox spontanee
la reazione tra Zn e ioni Cu(II)



Reazioni redox spontanee

- Una barretta di zinco metallico in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} reagisce spontaneamente:



- Lo Zn si ossida e cede elettroni allo ione Cu^{2+} .
- Gli e^{-} vengono trasferiti ma non si ha generazione di energia elettrica perché i reagenti sono tutti nello stesso recipiente.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ reazione non spontanea

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ reazione spontanea

Celle voltaiche

utilizzare reazioni spontanee per produrre energia elettrica

Celle elettrochimiche

- Una *cella voltaica* usa una reazione redox *spontanea* ($\Delta G < 0$) per produrre energia elettrica → Il sistema compie lavoro sull'ambiente.
- Una *celle elettrolitica* usa energia elettrica per far avvenire una reazione *non spontanea* ($\Delta G > 0$) → L'ambiente compie lavoro sul sistema.
- Entrambi i tipi di celle sono costituiti da due *elettrodi* posti in una soluzione *elettrolitica*.
- L'*anodo* è l'elettrodo a cui avviene l'*ossidazione*.
- Il *catodo* è l'elettrodo a cui avviene la *riduzione*.

Celle voltaiche e celle elettrochimiche

CELLA VOLTAICA
Energia viene *rilasciata* da una reazione redox spontanea

Il sistema compie lavoro sull'ambiente

Anodo (ossidazione) e^- Ambiente (Resistenza esterna) e^- Catodo (riduzione)

Energia

(-) Elettrolita X^+ (+) Elettrolita Y^+

Semireazione di ossidazione
 $X \rightarrow X^+ + e^-$

Semireazione di riduzione
 $e^- + Y^+ \rightarrow Y$

Reazione completa di cella
 $X + Y^+ \rightarrow X^+ + Y; \Delta G < 0$

CELLA ELETTROLITICA
Energia viene *assorbita* da una reazione redox non spontanea

L'ambiente (generatore) compie lavoro sul sistema (cella)

Anodo (ossidazione) e^- Generatore e^- Catodo (riduzione)

Energia

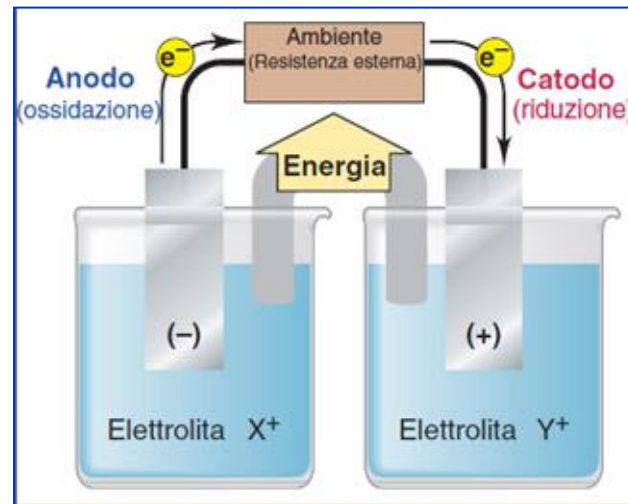
(+) Elettrolita con A^- e B^+ (-)

Semireazione di ossidazione
 $A^- \rightarrow A + e^-$

Semireazione di riduzione
 $e^- + B^+ \rightarrow B$

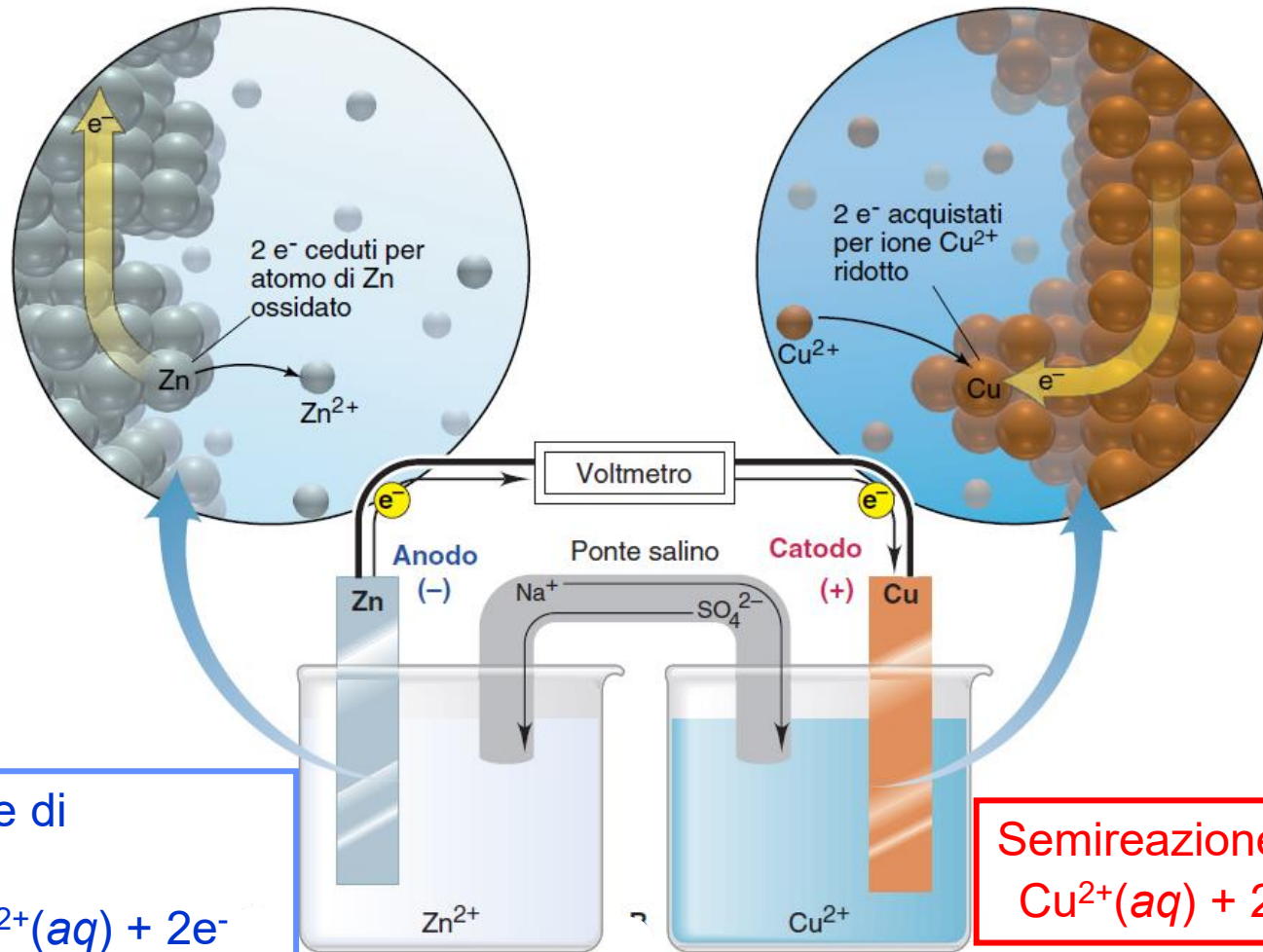
Reazione completa di cella
 $A^- + B^+ \rightarrow A + B; \Delta G > 0$

Cella voltaica



- Una *cella voltaica* usa una reazione redox *spontanea* ($\Delta G < 0$) per produrre energia elettrica → Il sistema compie lavoro sull'ambiente.
- Ogni semireazione ha luogo in una *semicella* (o *semielemento*) fisicamente separate
- Ogni semicella è costituita da un elettrodo immerso in una soluzione elettrolitica
- Le semicelle sono collegate da un circuito esterno.
- Un *ponte salino* completa il circuito elettrico.

Cella voltaica basata sulla reazione tra Zn e ioni Cu(II)

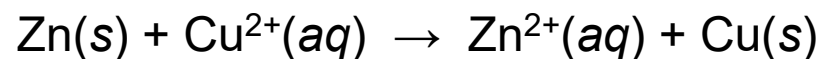


Semireazione di ossidazione

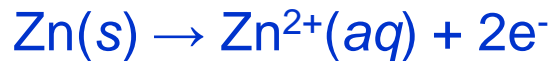


Semireazione di riduzione
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

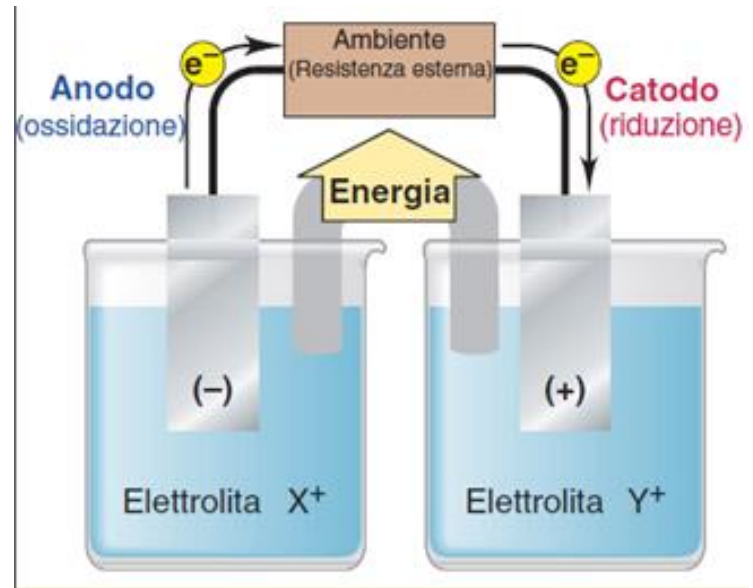
Reazione completa di cella



- L'ossidazione (perdita di e^-) avviene all'*anodo*, che è dunque la sorgente di e^- .



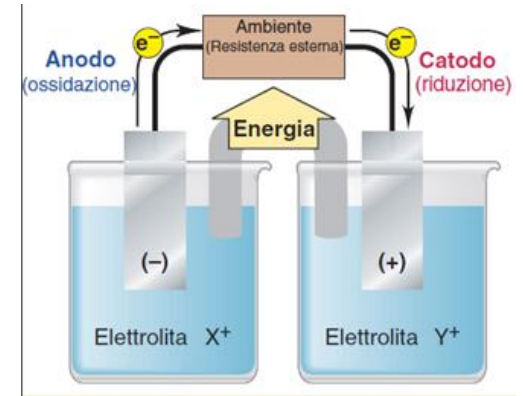
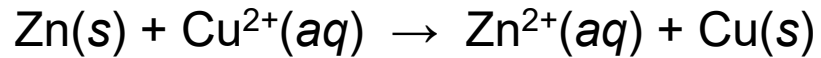
- La massa di $\text{Zn}(s)$ all'anodo diminuisce nel tempo, man mano che aumenta la $[\text{Zn}^{2+}]$ nella soluzione elettrolitica.



- La riduzione (acquisto di e^-) avviene al *catodo*, dove gli e^- vengono usati.



- La $[\text{Cu}^{2+}]$ in questa semicella diminuisce nel tempo e la massa del catodo di $\text{Cu}(s)$ aumenta.



Semireazione di
ossidazione



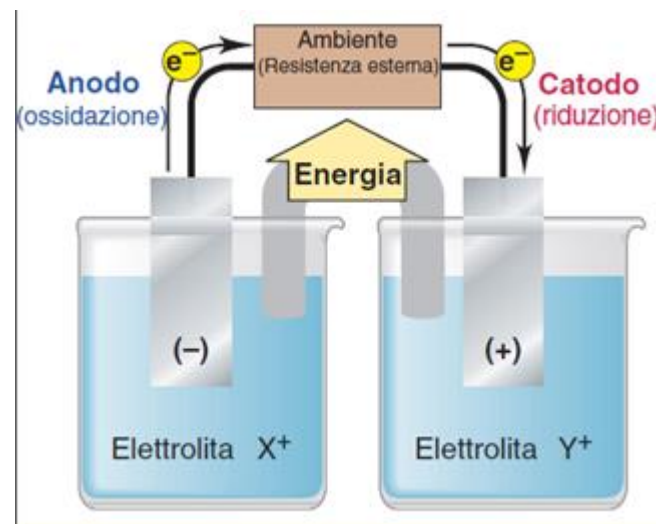
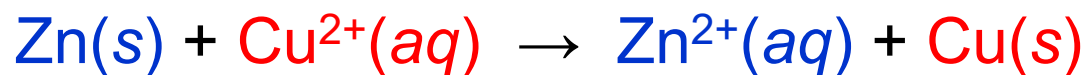
La massa dell'anodo di Zn
diminuisce man mano che lo
Zn si ossida a Zn^{2+} .



Semireazione di riduzione
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

La massa del catodo di Cu
aumenta man mano che
gli ioni Cu^{2+} si riducono a Cu.

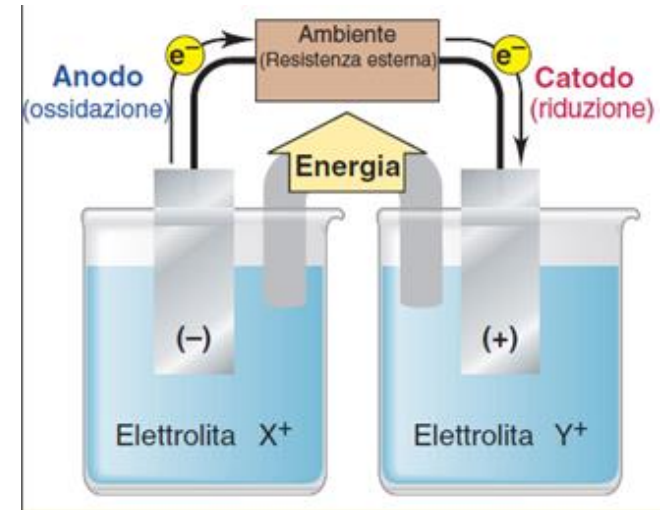
Carica degli elettrodi (polarità)



- All'*anodo* si producono e⁻ per ossidazione di Zn(s).
- In una cella voltaica, l'anodo è l'elettrodo *negativo*.
- Gli elettroni fluiscono attraverso il circuito esterno dall'*anodo* al *catodo*, dove vengono utilizzati per ridurre gli ioni Cu²⁺.
- In una cella voltaica, il *catodo* è l'elettrodo *positivo*

Il ponte salino

- Il *ponte salino* completa il circuito elettrico il flusso degli *ioni* tra i due semielementi
- Per ossidazione dello Zn all'anodo, si formano ioni Zn^{2+} che passano in soluzione
- Gli ioni Cu^{2+} abbandonano la soluzione per essere ridotti al catodo.
- Il ponte salino mantiene l'elettroneutralità delle soluzioni permettendo il passaggio di ioni negativi che bilanciano l'eccesso di ioni Zn^{2+} all'anodo e di ioni positivi che bilanciano il difetto di ioni Cu^{2+} al catodo
- Un ponte salino contiene cationi e anioni non reattivi, spesso K^+ e NO_3^- , disciolti in un gel



Elettrodi attivi ed inerti

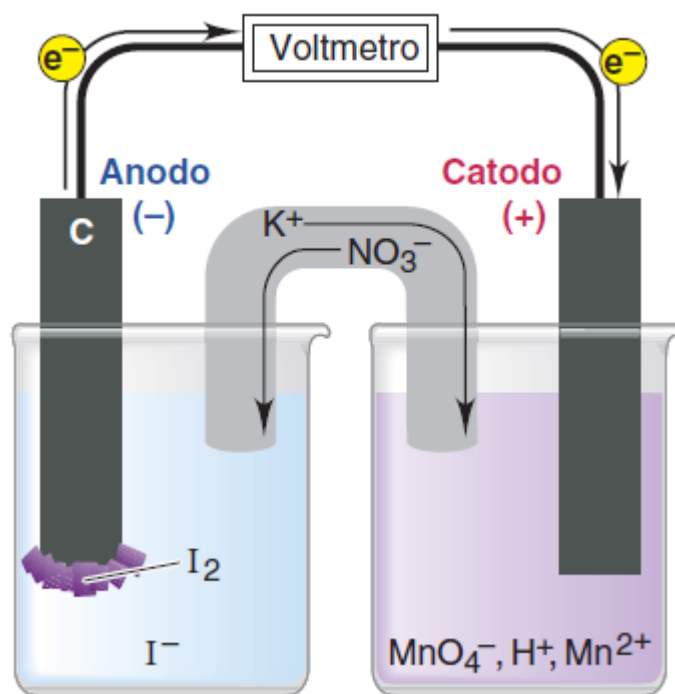
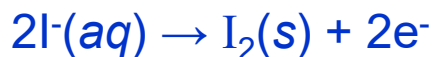
- Un elettrodo *attivo* è un componente del semielemento che partecipa alla reazione complessiva
- Un elettrodo *inerte* fornisce una superficie alla reazione e trasporta gli elettroni scambiati dentro o fuori la cella, ma non prende parte attiva alla reazione → per reazioni redox in cui non esistono reagenti o prodotti che possano funzionare da elettrodi, si utilizzano elettrodi inerti
- Gli elettrodi inerti più comuni sono barrette di *grafite* o *platino*: trasportano elettroni entro e fuori la cella ma non prendono parte alle semireazioni.

Cella voltaica con elettrodi inerti

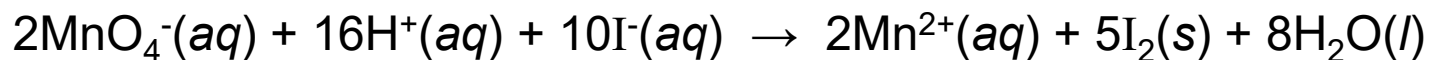
Semireazione di riduzione



Semireazione di
ossidazione

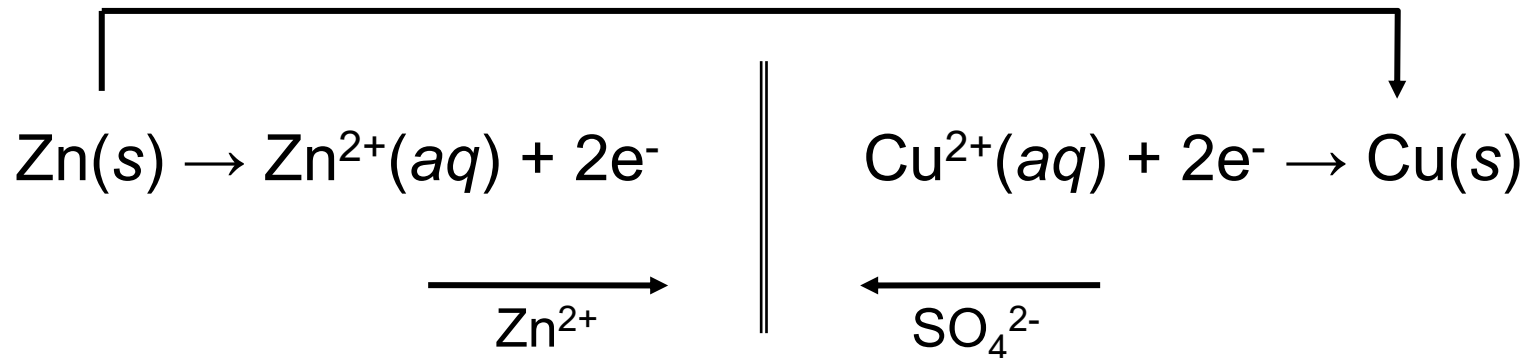


Reazione completa di cella



Flusso di carica in una cella voltaica

- Gli elettroni fluiscono attraverso il circuito esterno dall'anodo al catodo



I cationi si muovono attraverso il ponte salino dalla soluzione anodica a quella catodica.

Gli anioni si muovono attraverso il ponte salino dalla soluzione catodica a quella anodica.

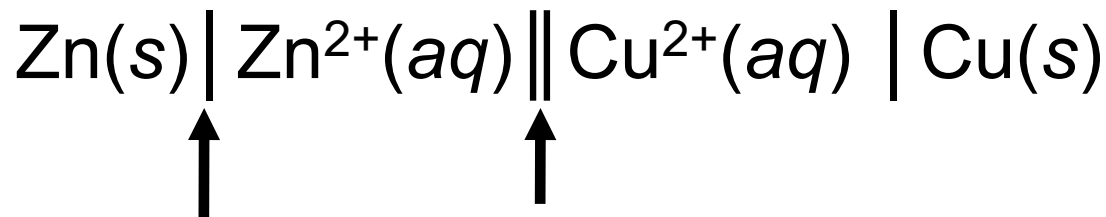
- Per convenzione, nella rappresentazione di una cella voltaica si scrive l'anodo a sinistra e il catodo a destra.

Rappresentazione di una cella voltaica

- I componenti di ogni semielemento vengono scritti nello stesso ordine con cui vengono scritti nelle semireazioni.

I componenti del compartimento anodico vengono scritti a *sinistra*.

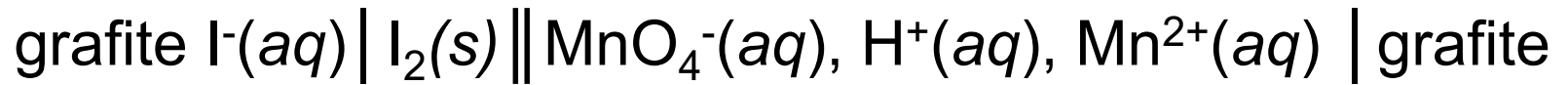
I componenti del compartimento catodico vengono scritti a *destra*.



Una linea verticale rappresenta una separazione di fase tra i componenti di un semielemento.

Una doppia linea verticale indica la separazione fisica tra i due semielementi.

- Le concentrazioni dei componenti in soluzione si scrivono tra parentesi (se le concentrazioni non sono indicate si assume che siano 1 M).



Si specifica l'elettrodo inerte.

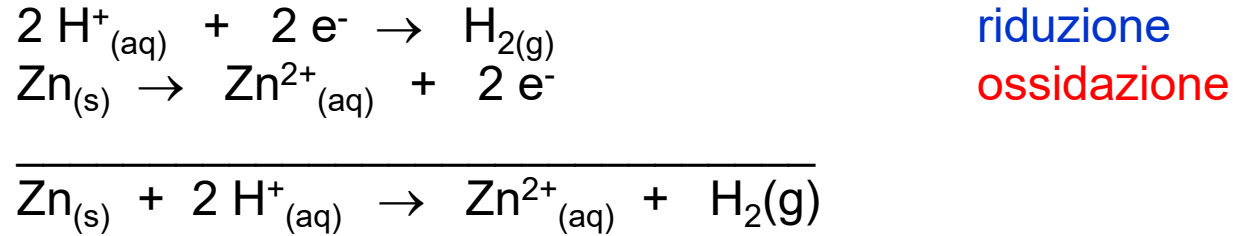


I componenti nella stessa fase sono separati da una virgola.

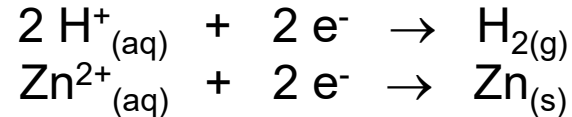
Potenziale redox

Semireazioni di ossidoriduzione

- Una reazione redox può essere vista come somma di due semireazioni:

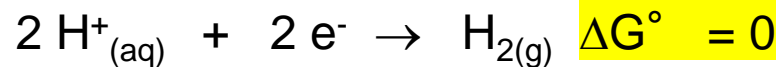


- Coppie redox: H^+/H_2 Zn^{2+}/Zn
- Per convenzione tutte le semireazioni sono scritte come riduzioni



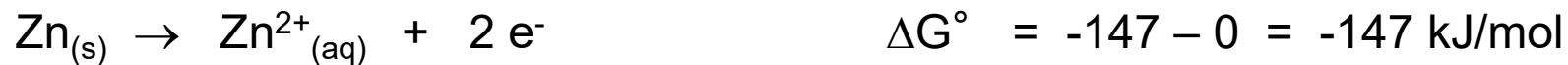
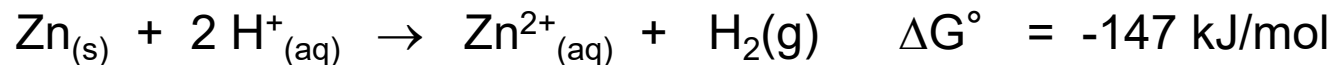
- La reazione complessiva è la differenza tra due semireazioni di riduzione scritte eguagliando il numero di elettroni scambiati

- In ogni reazione redox le due semireazioni di ossidazione e riduzione avvengono contemporaneamente
- La reazione redox complessiva avviene spontaneamente nel verso in cui $\Delta G^\circ < 0$
- Ad ogni semireazione si può attribuire un valore di energia libera standard \rightarrow Il ΔG° della reazione complessiva (che si può ricavare sperimentalmente) è la differenza dei valori di ΔG delle semireazioni
- Come riferimento, per convenzione, si considera la semireazione di riduzione



- I ΔG° delle semireazioni di tutte le coppie redox si calcolano dal ΔG° di reazioni redox complessive e dal ΔG° di riferimento

Calcolo del ΔG° di una semireazione

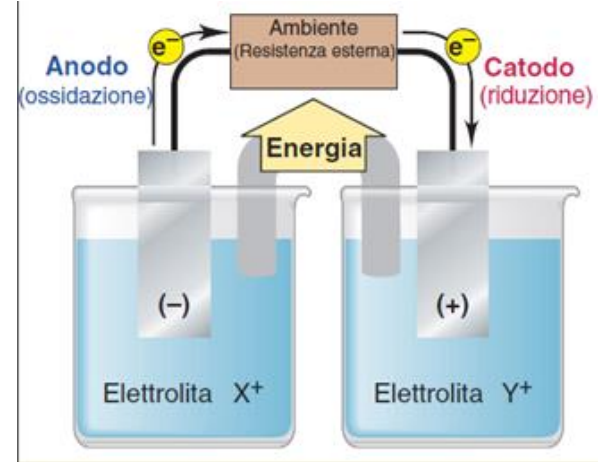


Semireazione scritta come riduzione:



Potenziale elettrico di semicella in una cella voltaica

- Quando il circuito è aperto non avviene reazione e ogni semireazione di semicella è in equilibrio:



- Si crea una separazione di carica elettrica fra metallo e soluzione, sul metallo si accumula un eccesso di carica (positiva o negativa), controbilanciato da una quantità di carica uguale ma di segno opposto nella soluzione; esiste una differenza di potenziale fra metallo e soluzione (potenziale elettrodico)
- Zn è un *agente riducente più forte* di Cu, perciò la posizione di equilibrio della semireazione dello Zn è più spostata a *destra*

Zn ha un *potenziale elettrico maggiore* di Cu

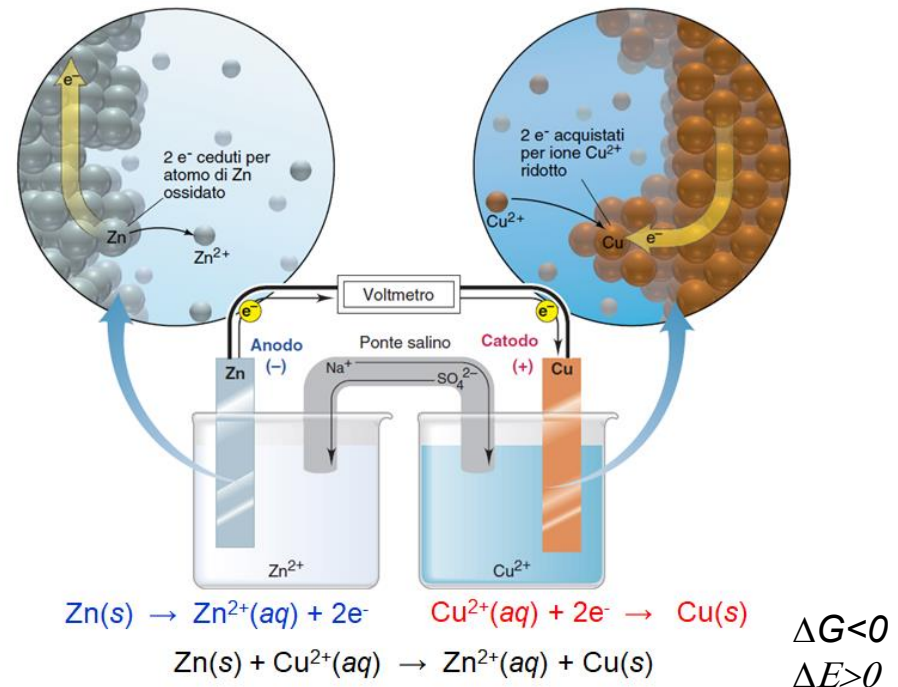
- A circuito chiuso, gli elettroni fluiscono dall'elettrodo di Zn a quello di Cu per rendere uguale la differenza di potenziale elettrica.

Potenziale di cella

- La reazione spontanea ($\Delta G < 0$) avviene perchè due materiali (ad esempio due metalli) hanno diversa capacità di cedere elettroni e per la capacità degli elettroni di fluire attraverso il circuito
 - Una cella voltaica converte il ΔG di una reazione redox spontanea in energia cinetica degli elettroni
 - Il *potenziale di cella* (ΔE) o *differenza di potenziale* o *forza elettromotrice (fem)* di una cella voltaica dipende dalla *differenza* del potenziale elettrodico tra i due elettrodi
 - $\Delta E > 0$ per un processo spontaneo
- 1 Volt (V) = 1 Joule (J)/ Coulomb (C)



La cella zinco-rame opera in condizioni standard a 298 K.

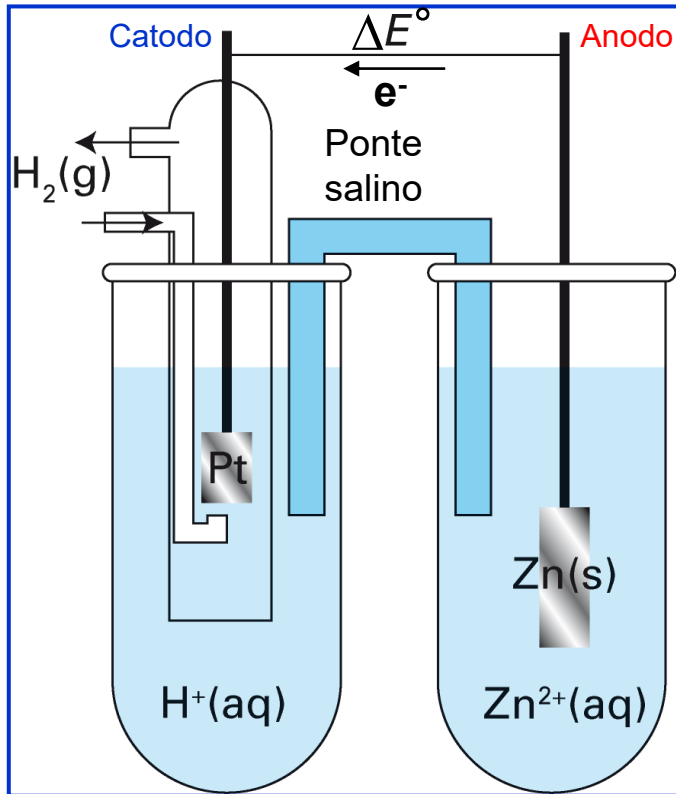


Potenziale elettrodico standard e Potenziale di cella standard

- Il *potenziale elettrodico standard* (E°) è il *potenziale associato* a una data semireazione (compartimento elettrodico) misurato a 298 K senza flusso di corrente in cui tutti i componenti sono nel loro stato standard (concentrazioni 1M; pressioni 1 atm)
- Per convenzione, tutti i potenziali elettrodici standard si riferiscono alle semireazioni scritte come *riduzioni*.
- Il potenziale standard di cella dipende dalla diversa capacità dei due elettrodi di agire come agenti *riducenti* in condizioni standard

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo (riduzione)}} - E^\circ_{\text{anodo (ossidazione)}}$$

Celle voltaiche – Potenziale normale



- Il ΔG° della reazione redox complessiva si può misurare per via elettrochimica utilizzando una cella voltaica
- Al **catodo** avviene la riduzione, all'**anodo** l'ossidazione
- La differenza di potenziale tra gli elettrodi è proporzionale alla variazione di energia libera:

$$\Delta G = -nF \Delta E$$

n = moli di elettroni trasferiti
 F = costante di Faraday (96490 C/mol)
- In condizioni standard, (298 K, P=1 bar; a=1)

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

ΔE° **potenziale standard o potenziale normale** (Volt)
- La reazione redox complessiva avviene spontaneamente nel verso in cui $\Delta G^\circ < 0$ e $\Delta E^\circ > 0$
- Come riferimento si considera il potenziale della semireazione di riduzione

$$2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} \quad \Delta G=0^\circ \quad E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0$$

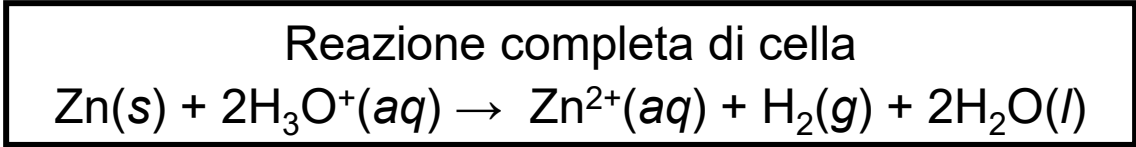
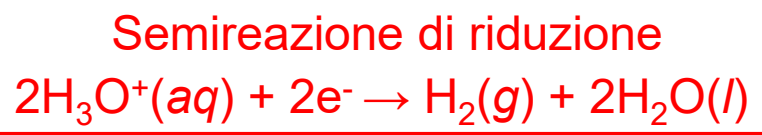
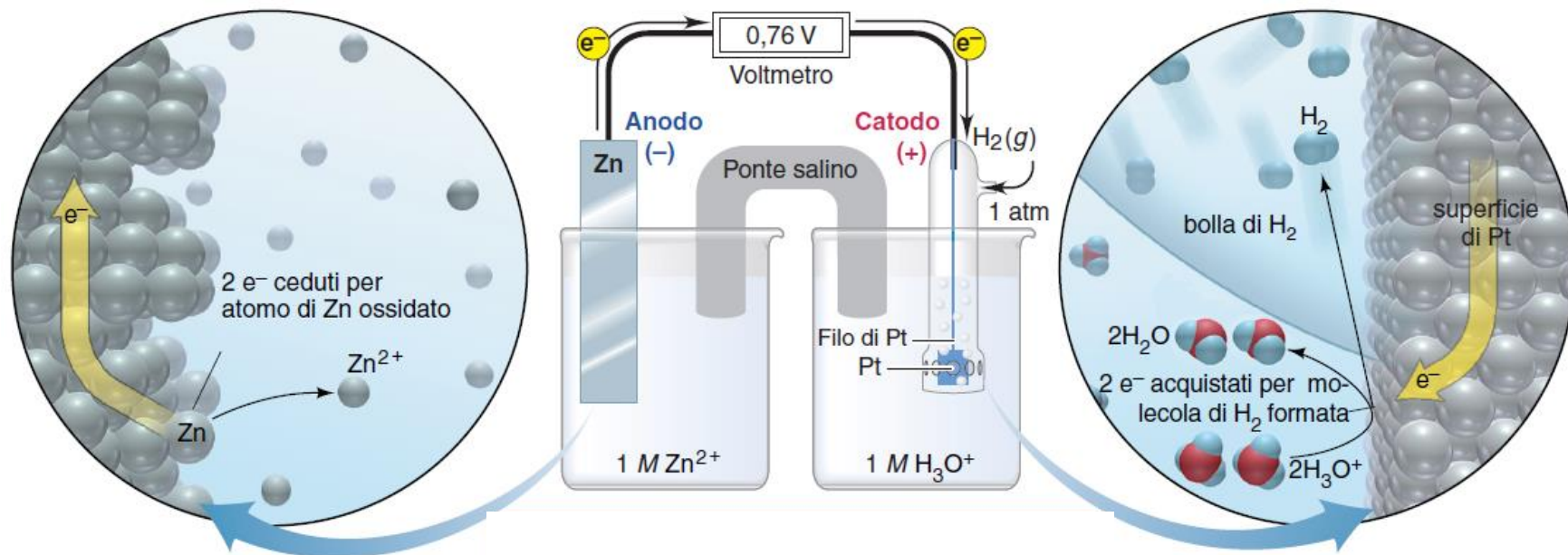
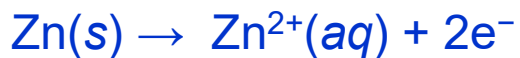
Elettrodo standard di idrogeno

- I potenziali di semicella *non sono* valori assoluti, ma valori *relativi a quelli di uno standard*.
- Il valore del potenziale elettrodo standard della semicella standard di idrogeno viene definito come zero
$$E^{\circ}_{\text{riferimento}} = 0,00 \text{ V}$$
- Elettrodo di Pt su cui gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di 1 atm immerso in una soluzione 1 M di un acido forte (es.:HCl).

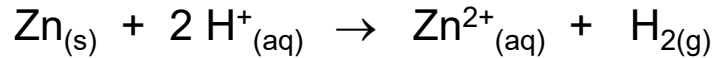


Determinare il potenziale normale di una semicella (coppia redox Zn/Zn²⁺) utilizzando l'elettrodo standard di idrogeno

Semireazione di ossidazione

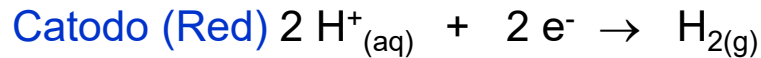


Calcolo del potenziale normale di una coppia redox



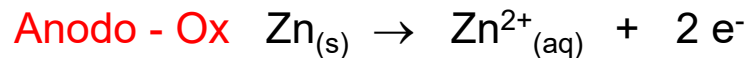
$$\Delta G^\circ = -147 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E^\circ = 76 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \text{ V}$$

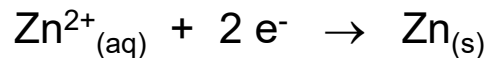


$$\Delta G^\circ = 147 - 0 = 147 \text{ kJ/mol}$$

$$E^\circ = 76 - 0 = 76 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = E^\circ_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 0 - (-76) = 76 \text{ V}$$

Semireazione scritta come riduzione



$$\Delta G^\circ = -147 \text{ kJ/mol}$$

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

Serie elettrochimica

- Potenziali normali di coppie redox ricavati con potenziale di riferimento $E^\circ_{(H^+/H_2)} = 0 \text{ V}$

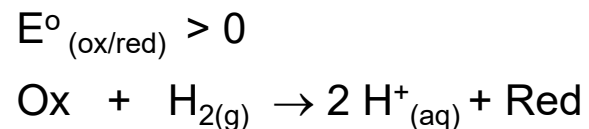
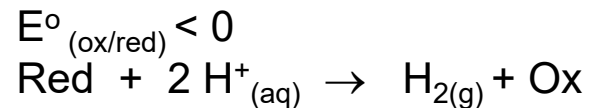
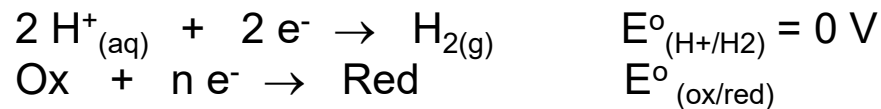
| Semireazione | $E^\circ \text{ (V)}$ |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$ | +2,87 |
| $Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$ | +1,36 |
| $MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$ | +1,23 |
| $NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$ | +0,96 |
| $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ | +0,80 |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ | +0,77 |
| $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$ | +0,40 |
| $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | +0,34 |
| $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ | 0,00 |
| $N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+(aq)$ | -0,23 |
| $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$ | -0,44 |
| $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ | -0,76 |
| $2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$ | -0,83 |
| $Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ | -2,71 |
| $Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$ | -3,05 |

- I potenziali standard si riferiscono alle semireazioni nel verso della riduzione. I valori di E° rappresentano la capacità di una specie di agire come *agente ossidante*.
- Più positivo** è il valore di E° , più facilmente il *reagente* agirà come *agente ossidante*.
- Più negativo** è il valore di E° , più facilmente il *prodotto* agirà come *agente riducente*.

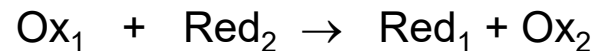
Serie elettrochimica

Potenziali normali di riduzione a 25° C

| | |
|--------------------------------------------------|----------|
| $F_2(g) + 2e^- = 2F^-$ | + 2,87 V |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ | + 1,77 V |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ | + 1,51 V |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$ | + 1,44 V |
| $Au^{3+} + 3e^- = Au(s)$ | + 1,50 V |
| $Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$ | + 1,36 V |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | + 1,33 V |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$ | + 1,23 V |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | + 1,23 V |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO(g) + 2H_2O$ | + 0,96 V |
| $2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_4(g) + 2H_2O$ | + 0,80 V |
| $Ag^+ + e^- = Ag(s)$ | + 0,80 V |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg(l)$ | + 0,79 V |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | + 0,77 V |
| $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ | + 0,68 V |
| $I_2 + 2e^- = 2I^-$ | + 0,54 V |
| $Cu^+ + e^- = Cu(s)$ | + 0,52 V |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$ | + 0,34 V |
| $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ | + 0,15 V |
| $NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$ | + 0,01 V |
| $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$ | 0,00 V |
| $Pb^{2+} + 2e^- = Pb(s)$ | - 0,13 V |
| $Sn^{2+} + 2e^- = Sn(s)$ | - 0,14 V |
| $Ni^{2+} + 2e^- = Ni(s)$ | - 0,25 V |
| $Co^{2+} + 2e^- = Co(s)$ | - 0,28 V |
| $Cd^{2+} + 2e^- = Cd(s)$ | - 0,40 V |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe(s)$ | - 0,44 V |
| $Cr^{3+} + 3e^- = Cr(s)$ | - 0,74 V |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn(s)$ | - 0,76 V |
| $2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2OH^-$ | - 0,83 V |
| $Mn^{2+} + 2e^- = Mn(s)$ | - 1,18 V |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg(s)$ | - 2,37 V |
| $Na^+ + e^- = Na(s)$ | - 2,71 V |
| $K^+ + e^- = K(s)$ | - 2,93 V |



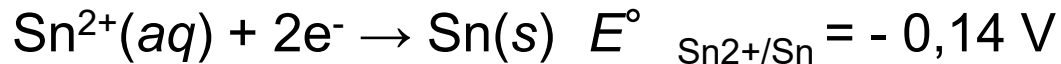
- La specie ridotta di una coppia redox con potenziale normale inferiore riduce la specie ossidata della coppia redox con potenziale normale più alto (la reazione è spontanea)



Scrittura di reazioni redox spontanee

- Gli agenti ossidanti e riducenti *più forti* reagiscono spontaneamente per formare agenti riducenti e ossidanti più deboli
- Una reazione redox avviene spontaneamente ($\Delta E^\circ > 0$) tra un agente ossidante e qualsiasi agente riducente situato *più in basso* nella serie dei potenziali standard (uno con valore di E° meno positivo)
- L'agente ossidante di una reazione redox è l'ossidante della coppia con E° più positivo.

Scrittura di una reazione redox spontanea



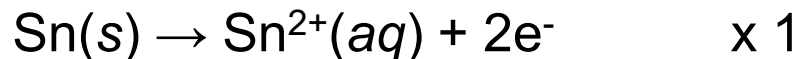
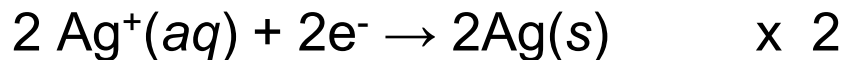
- *Invertire una delle semireazioni in un'ossidazione in modo che la differenza dei potenziali elettrodici (catodo meno anodo) dia un valore positivo di ΔE° .*

Il valore di $E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}$ è maggiore di $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$, è la semireazione di riduzione.



Si inverte la semireazione Sn^{2+}/Sn

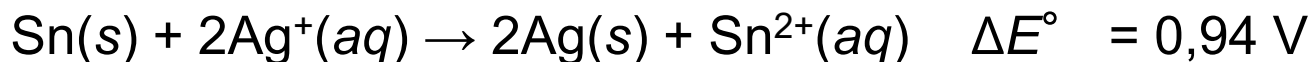
- *Moltiplicare le semireazioni per opportuni coefficienti in modo che il numero di e^{-} ceduti sia uguale al numero di e^{-} acquistati.*



Il valore di E° non si moltiplica

- *Sommare le semireazioni, semplificando le specie comuni.*

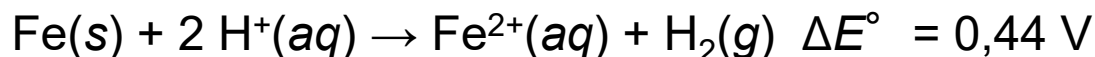
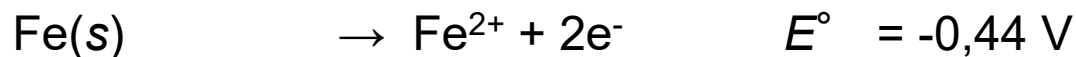
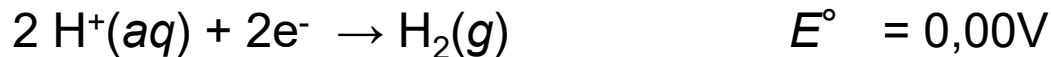
Calcolare $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$.



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{argento}} - E^\circ_{\text{stagno}} = 0,80 - (-0,14) = 0,94 \text{ V}$$

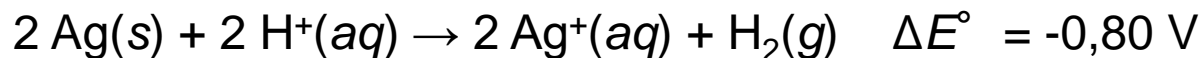
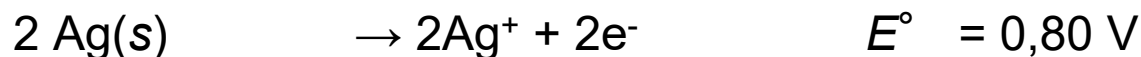
Attività dei metalli – Metalli e acidi

- I metalli che possono spostare H₂ dagli acidi (es.: HCl) sono *agenti riducenti più forti* di H₂.



- Un metallo è un agente riducente più forte di H₂ se il suo potenziale standard è negativo
- Minore il valore di E° di un metallo, più il metallo è attivo

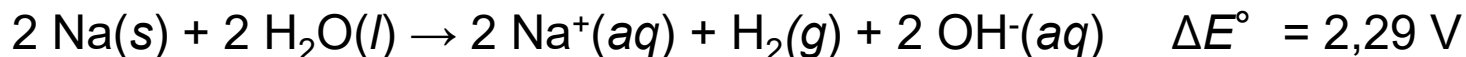
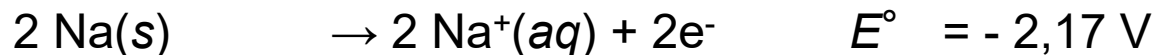
- I metalli che non possono spostare H₂ dagli acidi sono *agenti riducenti più deboli* di H₂.



- Un metallo è un agente riducente più debole di H₂ se il suo potenziale standard è positivo
- Maggiore il valore di E° di un metallo, meno il metallo è attivo

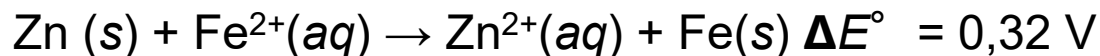
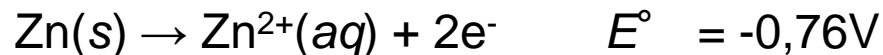
Attività dei metalli – Metalli e acqua

- I metalli che possono spostare H₂ dall'acqua sono quelli il cui potenziale è minore del potenziale di riduzione dell'acqua



Attività dei metalli – Metalli e ioni di altri metalli in soluzione

- Ogni metallo con un potenziale standard inferiore a quello di uno ione di un metallo con un potenziale superiore può spostarlo dalla soluzione.



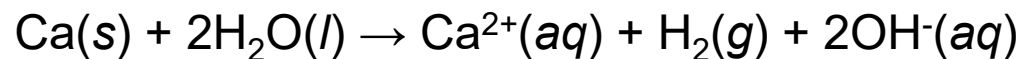
Semireazione di ossidazione

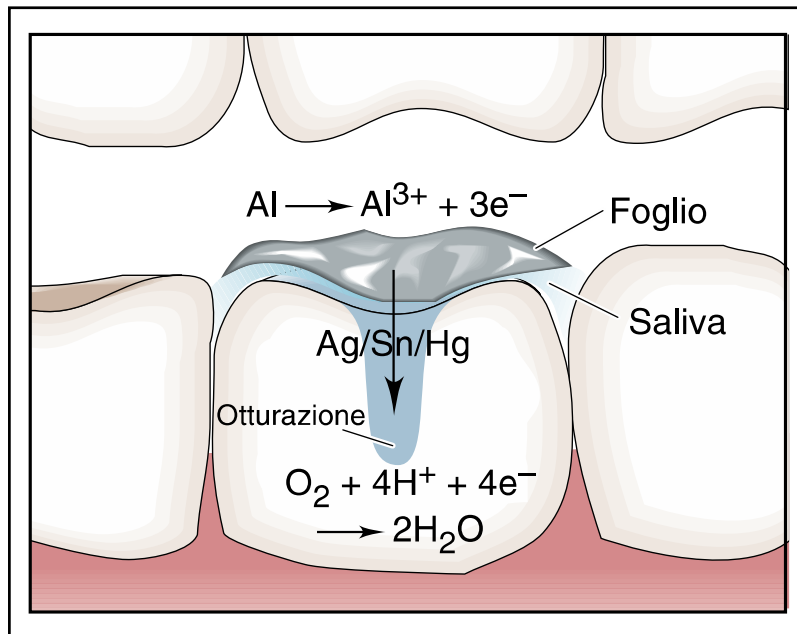


Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella





- L'alluminio agisce come elettrodo attivo ($E^{\circ}_{\text{alluminio}} = -1,66 \text{ V}$), la saliva come elettrolita e l'otturazione come catodo inerte.
- O_2 viene ridotto ad acqua e il foglio di alluminio in contatto con l'otturazione genera una corrente che viene avvertita dal nervo del dente.

Energia libera e lavoro elettrico

- Per una reazione redox spontanea, $\Delta G < 0$ e $\Delta E_{\text{cell}} > 0$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$$

n = mol di e⁻ trasferiti

F è la costante di Faraday = $9,65 \times 10^4$ J/V·mol e⁻

- In condizioni standard

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

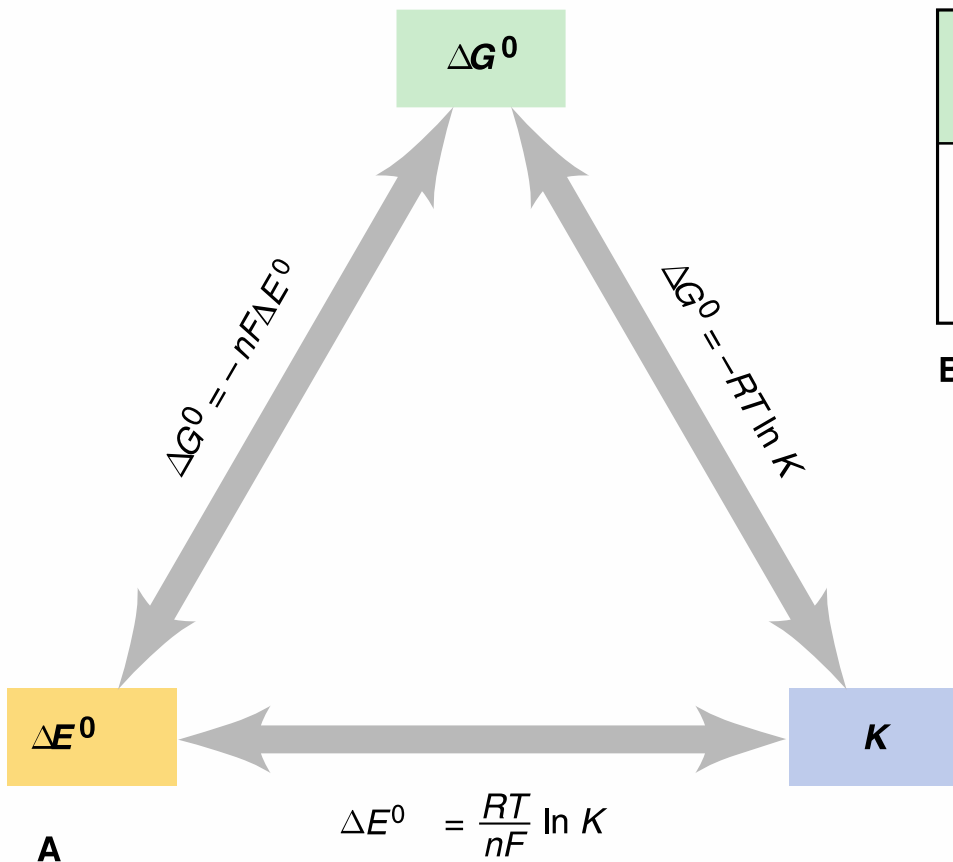
$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

o

$$\Delta E^\circ = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$

a $T = 298,15 \text{ K}$

Le correlazioni tra ΔG° , ΔE° e K



| ΔG° | K | ΔE° | Reazione in condizioni di stato standard |
|------------------|-----|------------------|------------------------------------------|
| <0 | >1 | >0 | Spontanea |
| 0 | 1 | 0 | All'equilibrio |
| >0 | <1 | <0 | Non spontanea |

B

Potenziale normale e concentrazione

Equazione di Nernst

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

Quando $Q < 1$, [reagenti] > [prodotti], $\ln Q < 0$, e $\Delta E > \Delta E^\circ$

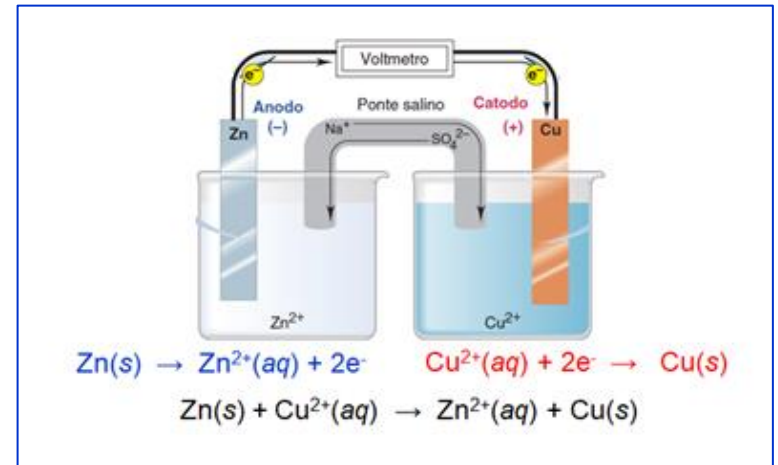
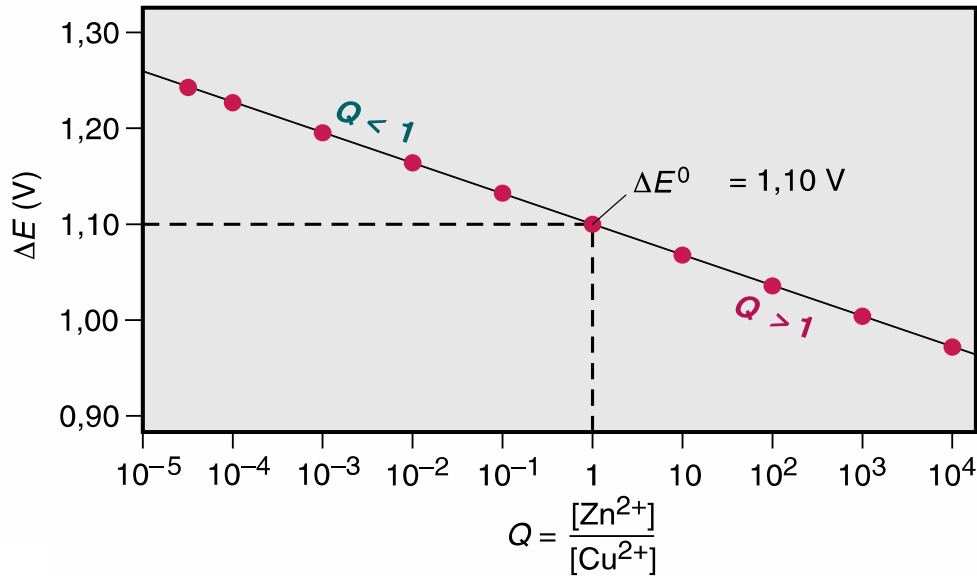
Quando $Q = 1$, [reagenti] = [prodotti], $\ln Q = 0$, e $\Delta E = \Delta E^\circ$

Quando $Q > 1$, [reagenti] < [prodotti], $\ln Q > 0$, e $\Delta E < \Delta E^\circ$

Semplificando l'equazione, a $T = 298,15$ K:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

Relazione tra ΔE e $\log Q$ per la cella zinco-rame

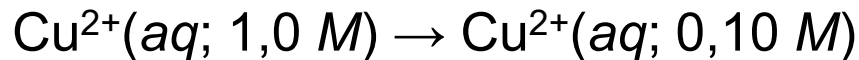
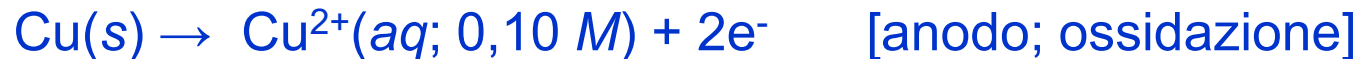


- La reazione inizia con $[Zn^{2+}] < [Cu^{2+}]$ ($Q < 1$) e ΔE è maggiore del potenziale standard di cella.
- Mentre la reazione procede, $[Zn^{2+}]$ diminuisce e $[Cu^{2+}]$ aumenta, perciò ΔE_{cell} diminuisce.
- Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la cella non può più compiere lavoro.

| Variazioni in ΔE e concentrazione | | | |
|-------------------------------------------|-------|------------------------------------------------|-----------------------------|
| Stato di funzionamento della cella | Q | Concentrazioni relative di reagenti e prodotti | $0,0592 \frac{V}{n} \log Q$ |
| 1. $\Delta E > \Delta E^\circ$ | < 1 | $[prodotti] < [reagenti]$ | < 0 |
| 2. $\Delta E = \Delta E^\circ$ | $= 1$ | $[prodotti] = [reagenti]$ | $= 0$ |
| 3. $\Delta E < \Delta E^\circ$ | > 1 | $[prodotti] > [reagenti]$ | > 0 |
| 4. $\Delta E = 0$ | $= K$ | $[prodotti] \gg [reagenti]$ | $= \Delta E^\circ$ |

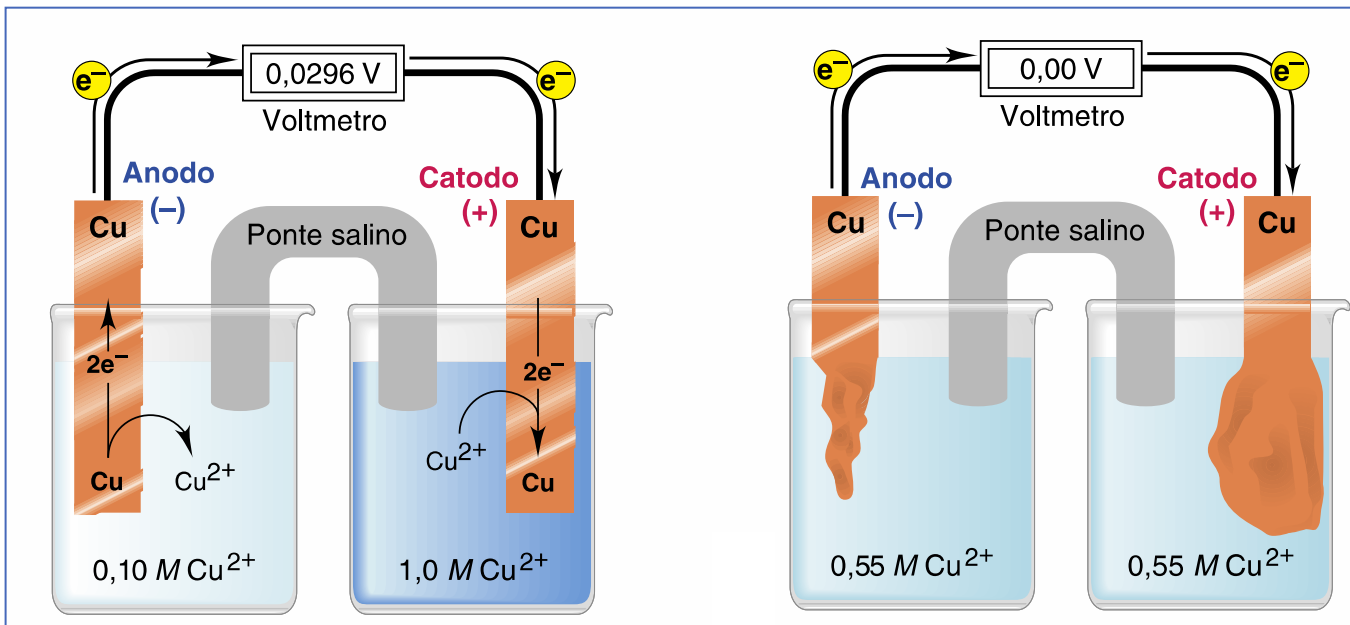
Celle a concentrazione

- Utilizza la tendenza spontanea al mescolamento di due soluzioni a concentrazione diversa per produrre energia elettrica
- Le semireazioni sono uguali nei due semielementi, ma la concentrazione dell'elettrolita è diversa



- Finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse, il potenziale di cella è > 0 e la cella può compiere lavoro.

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \ln 1/[\text{Cu}^{2+}]$$



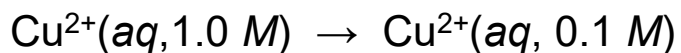
Semirazione di ossidazione



Semireazione di riduzione



Reazione completa di cella

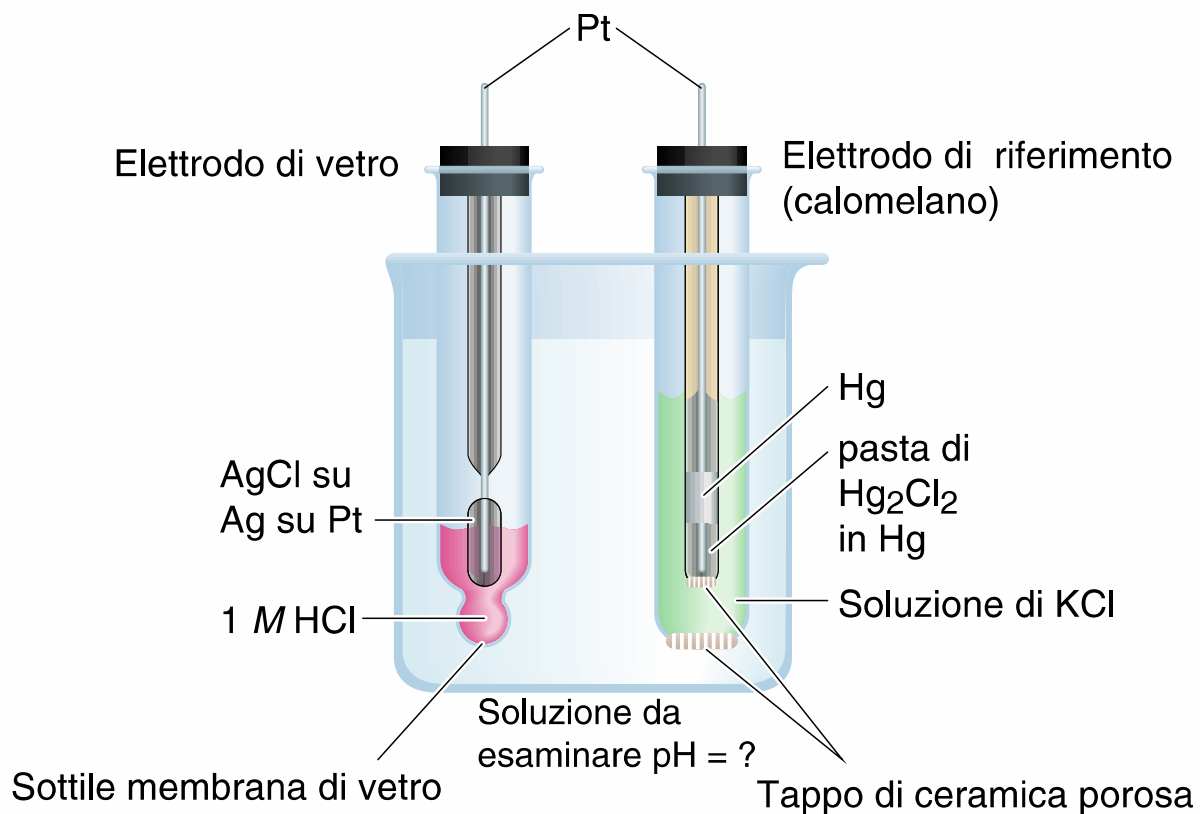


$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln 1/[\text{Cu}^{2+}]$$

- $\Delta E > 0$ finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse.
- Quando le due concentrazioni diventano uguali, la cella non può più compiere lavoro.

Misura del pH

- Il pH-metro è un esempio di applicazione delle celle a concentrazione.
- L'elettrodo di vetro misura la $[H^+]$ della soluzione relativamente al valore fisso e noto di $[H^+]$ al suo interno.

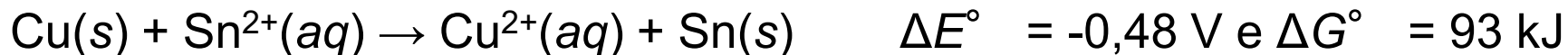


Celle elettrolitiche

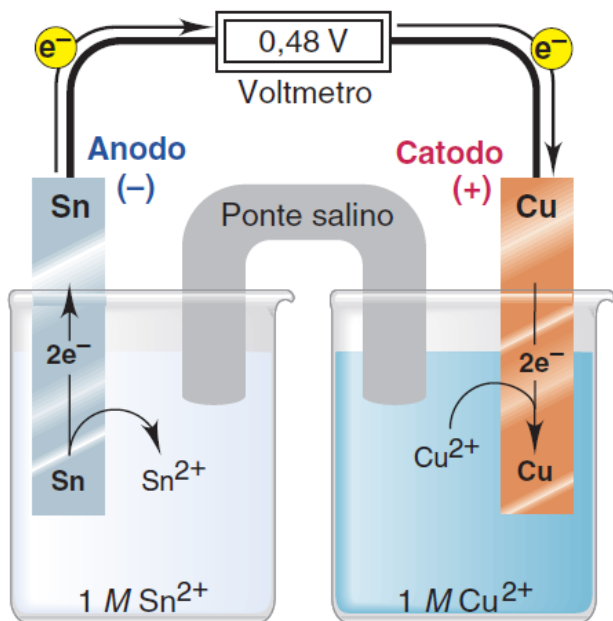
utilizzare energia elettrica per far avvenire una reazione non spontanea

Celle elettrolitiche

- Una cella elettrolitica usa *energia elettrica* da una sorgente esterna per far avvenire una reazione redox *non spontanea*.



- L'*ossidazione* avviene all'*anodo* e la *riduzione* avviene al *catodo*.
- Una sorgente esterna fornisce elettroni al catodo, *negativo*, e li rimuove dall'anodo, *positivo*.
- Gli elettroni fluiscono dal catodo all'anodo.

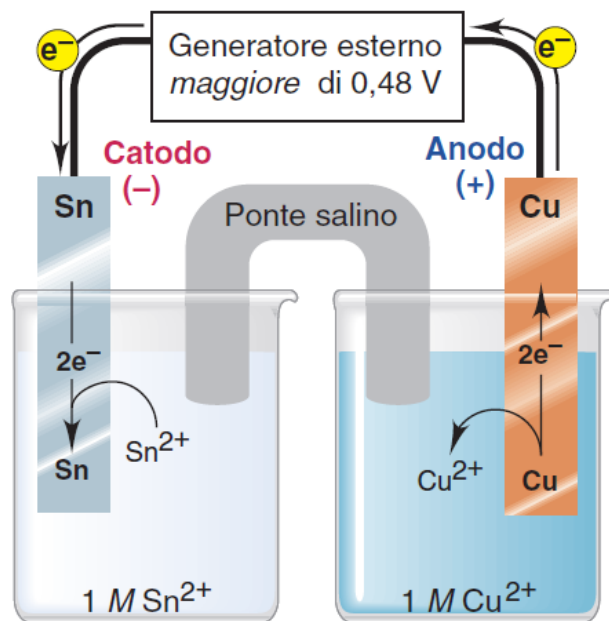


Semireazione di ossidazione
 $\text{Sn}(s) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione
 $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}(s)$

Reazione completa di cella
 $\text{Sn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

A Cella voltaica



Semireazione di ossidazione
 $\text{Cu}(s) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Semireazione di riduzione
 $\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}(s)$

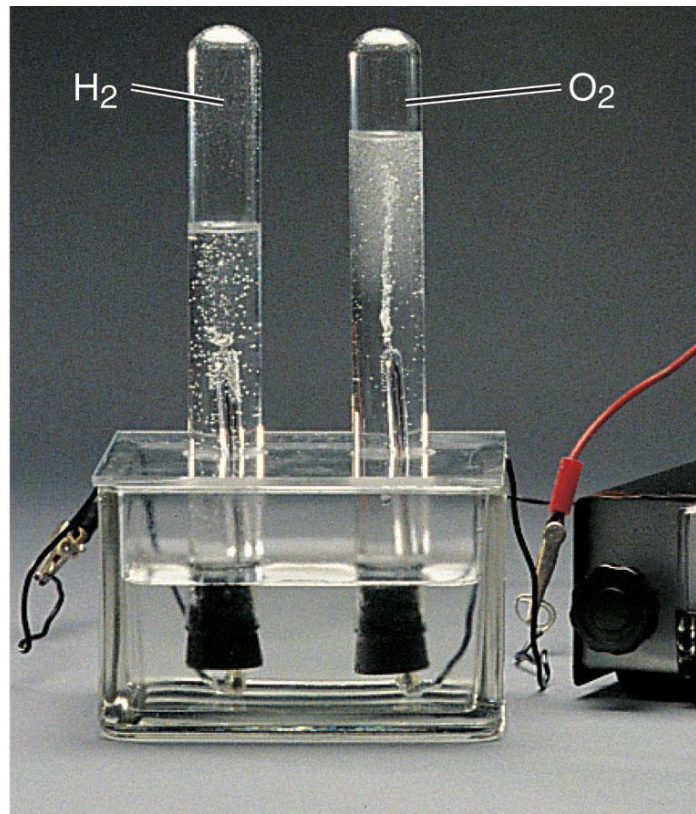
Reazione completa di cella
 $\text{Cu}(s) + \text{Sn}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{Sn}(s)$

B Cella elettrolitica

Confronto tra celle voltaiche ed elettrolitiche

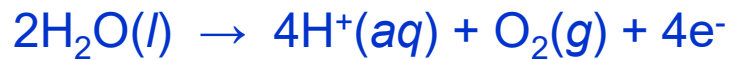
| Tipo di cella | ΔG | ΔE | Elettrodo | | |
|---------------|------------|------------|-----------|-------------|-------|
| | | | Nome | Processo | Segno |
| Voltaica | <0 | >0 | Anodo | Ossidazione | - |
| Voltaica | <0 | >0 | Catodo | Riduzione | + |
| Elettrolitica | >0 | <0 | Anodo | Ossidazione | + |
| Elettrolitica | >0 | <0 | Catodo | Riduzione | - |

Elettrolisi dell'acqua



Reazione completa di cella
 $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$

Semireazione di ossidazione



Semirazione di riduzione



Elettrolisi di sali fusi

- Durante l'elettrolisi di un sale fuso puro si ha la *riduzione del catione* e l'*ossidazione dell'anione*
- Esempio: elettrolisi di NaCl fuso

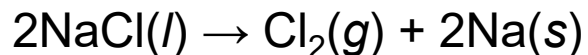
Semireazione di ossidazione



Semirazione di riduzione



Reazione completa di cella



- Durante l'elettrolisi di una miscela di sali fusi:
- la specie che si ossida più facilmente (agente riducente più forte) reagisce all'anodo.
- la specie che si riduce più facilmente (agente ossidante più forte) reagisce al catodo

Elettrolisi di soluzioni ioniche acquose

- Riduzione dell'agente ossidante più forte, con il potenziale elettrodico meno negativo (più positivo).
- Ossidazione dell'agente riducente più forte, con il potenziale elettrodico meno positivo (più negativo).

- La *sovratensione* è il potenziale aggiuntivo (rispetto al valore teorico di ΔE°) necessario affinché si producano specie gassose agli elettrodi metallici

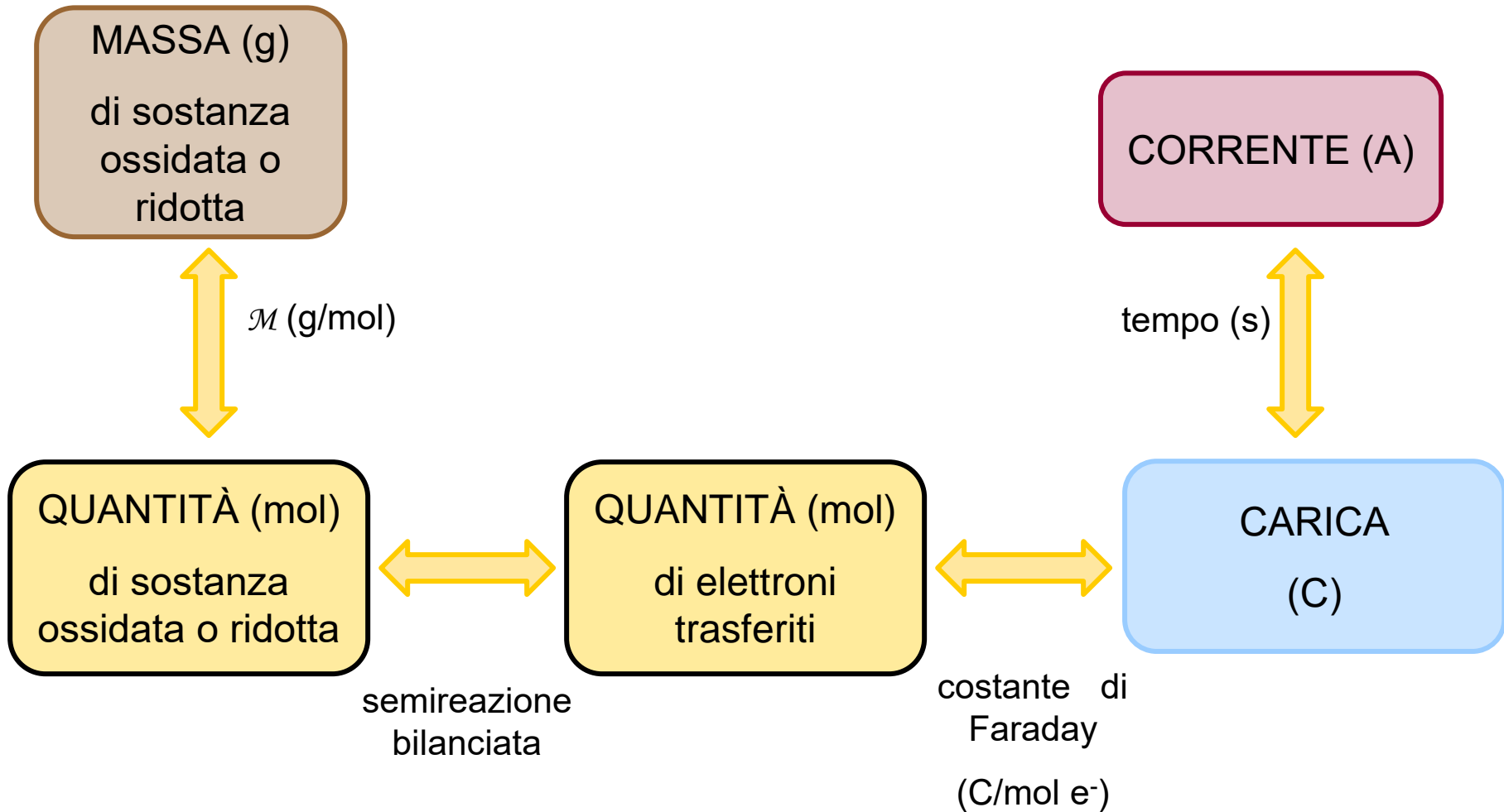
Esempio: la sovratensione per la formazione di $\text{H}_2(g)$ o di $\text{O}_2(g)$ è 0,4 – 0,6 V.

Legge di Faraday dell'elettrolisi

- *Legge di Faraday dell'elettrolisi*: la quantità di sostanza prodotta a ogni elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica passata attraverso la cella.
- La *corrente* che attraversa la cella è la quantità di carica per il tempo. Si misura in *ampere*.

$$\text{Corrente} \times \text{tempo} = \text{carica}$$

Stechiometria dell'elettrolisi



Processi elettrochimici nelle batterie

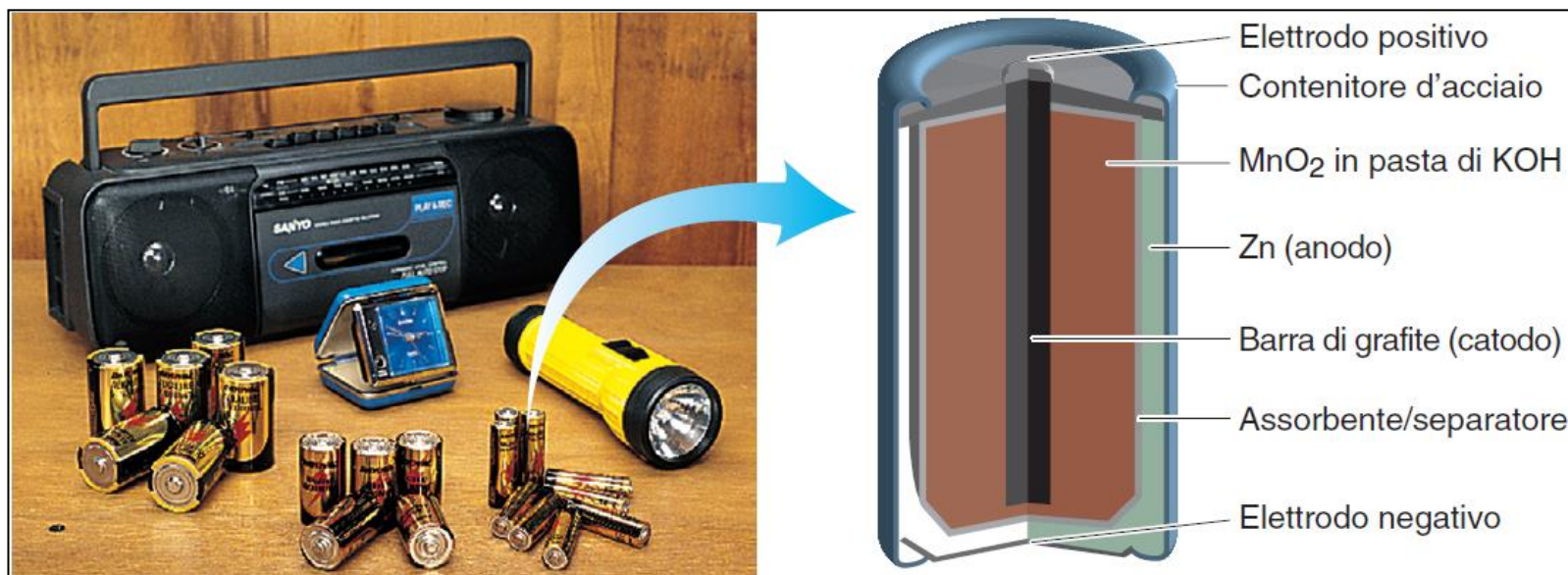
Le batterie

- Una **batteria** è un insieme di celle galvaniche in serie in modo che le loro differenze di potenziale si possano sommare.
- Una **batteria primaria** non può essere ricaricata ed è scarica quando i componenti hanno raggiunto le concentrazioni di equilibrio.
- Una **batteria secondaria** è ricaricabile. Può essere ricaricata *fornendo energia elettrica per invertire la reazione di cella* e riformare i reagenti.

Differenza di potenziale di alcune celle voltaiche

| Celle voltaiche | d.d.p. (V) |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|
| Comune batteria alcalina | 1,5 |
| Batteria piombo-acida dell'automobile (6 celle = 12 V) | 2,0 |
| Batteria di una calcolatrice (mercurio) | 1,3 |
| Batteria litio-ione di un computer portatile | 3,7 |
| Anguilla elettrica (~ 5000 celle in un'anguilla di 2 m = 750 V) | 0,15 |
| Nervo di un calamaro gigante (attraverso la membrana cellulare) | 0,070 |

Batteria alcalina

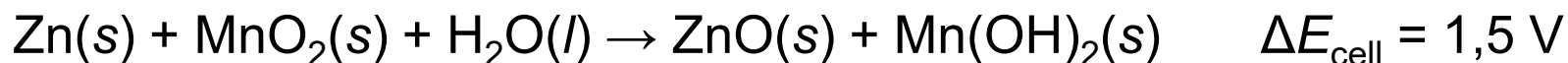


Anodo (ossidazione):

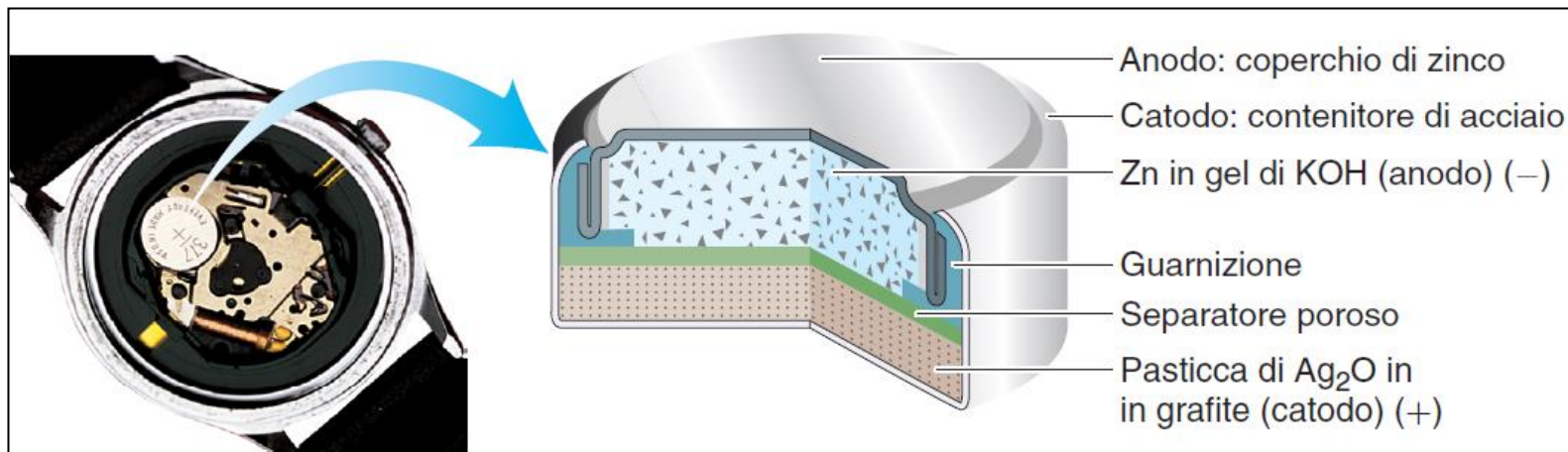


Catodo (riduzione): $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

Reazione di cella:



Batteria a bottone ad argento



Anodo (ossidazione): $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}}$

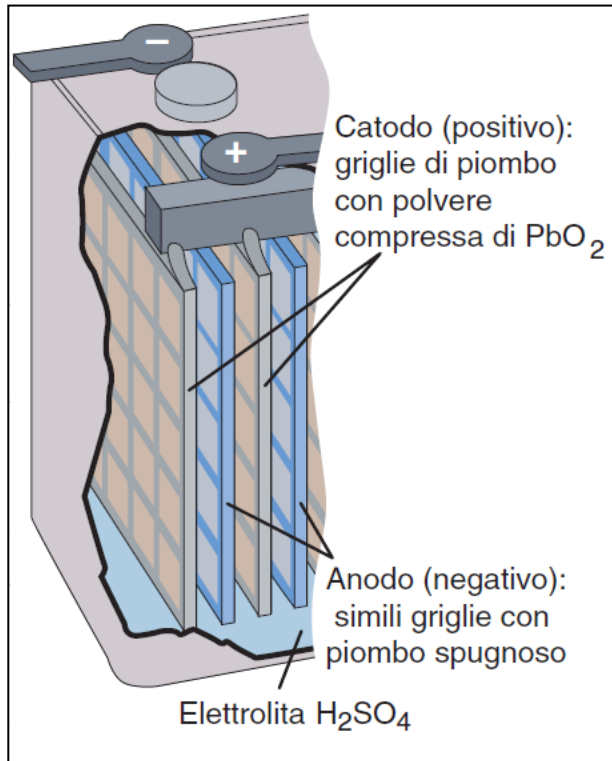
Catodo (riduzione): $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$

Reazione di cella: $\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{ZnO(s)} + 2\text{Ag(s)} \quad \Delta E = 1,6 \text{ V}$

- La batteria a mercurio usa HgO come agente ossidante invece di Ag₂O e ha un potenziale di cella di 1,3 V.

Batteria piombo-acida

- La batteria piombo-acida è una batteria secondaria ed è ricaricabile.
- Una batteria da automobile da 12 V ha sei celle collegate in serie, ognuna delle quali produce circa 2,1 V
- In scarica la cella produce energia elettrica e si comporta come una cella voltaica



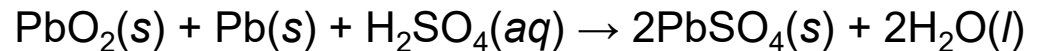
Anodo (ossidazione):



Catodo (riduzione):



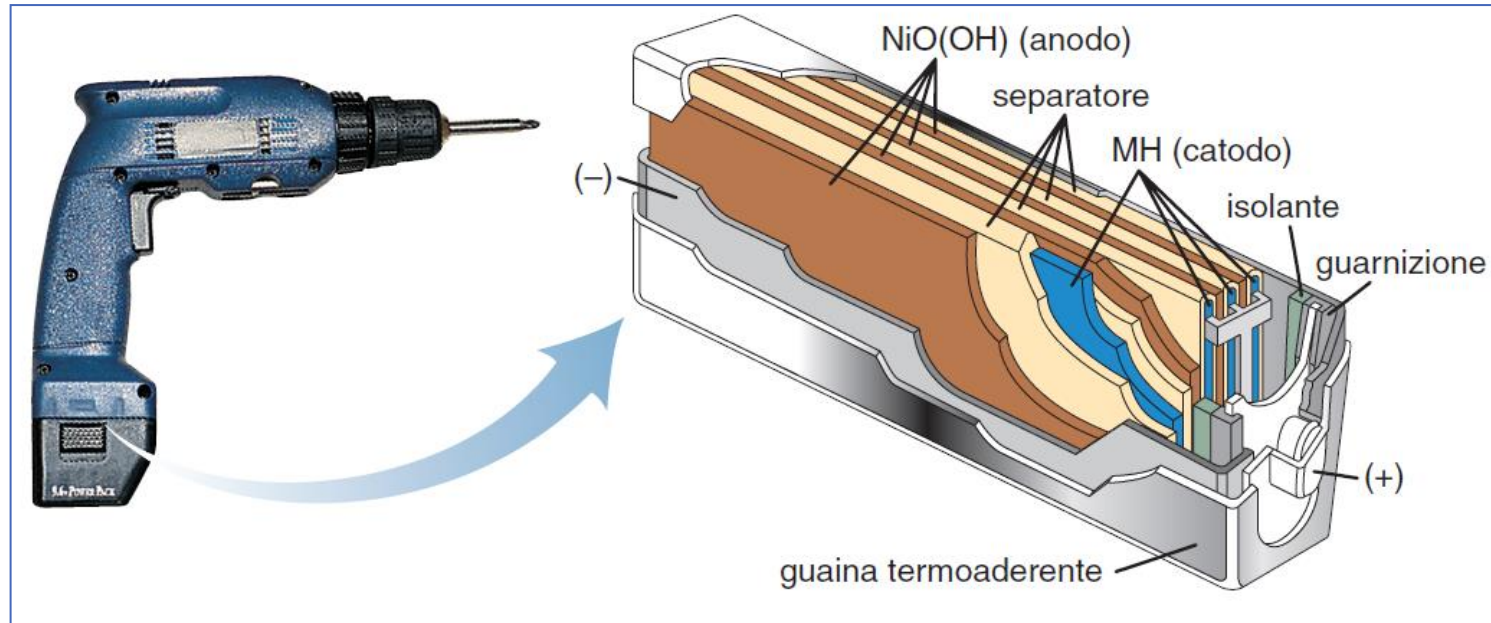
Reazione completa di cella (scarica) - $E_{\text{cell}} = 2,1 \text{ V}$



Reazione completa di cella (carica):



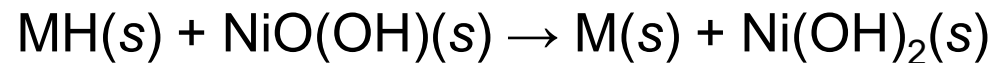
Batteria nickel-metallo idruro



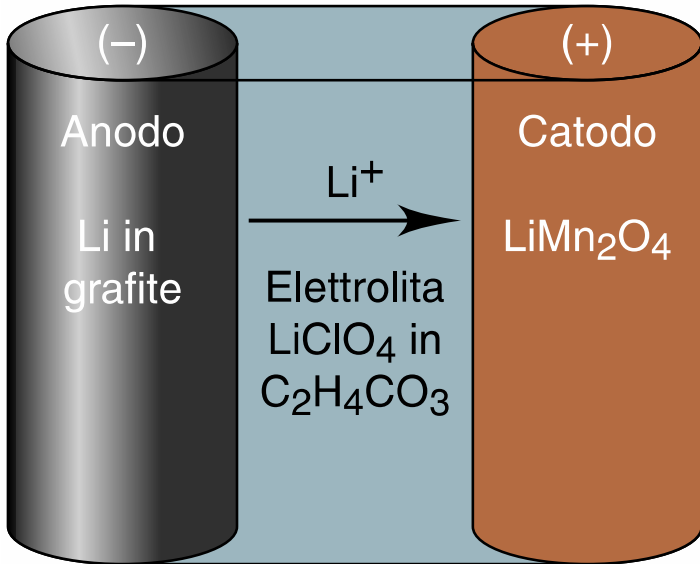
Anodo (ossidazione): $MH(s) + OH^-(aq) \rightarrow M(s) + H_2O(l) + e^-$

Catodo (riduzione): $NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$

Reazione completa di cella - $E_{cell} = 1,4 V$:



Batteria Litio-ione



- La batteria litio-ione viene utilizzata in computer portatili, telefoni cellulari, videocamere.

Andodo (ossidazione):



Catodo (riduzione):

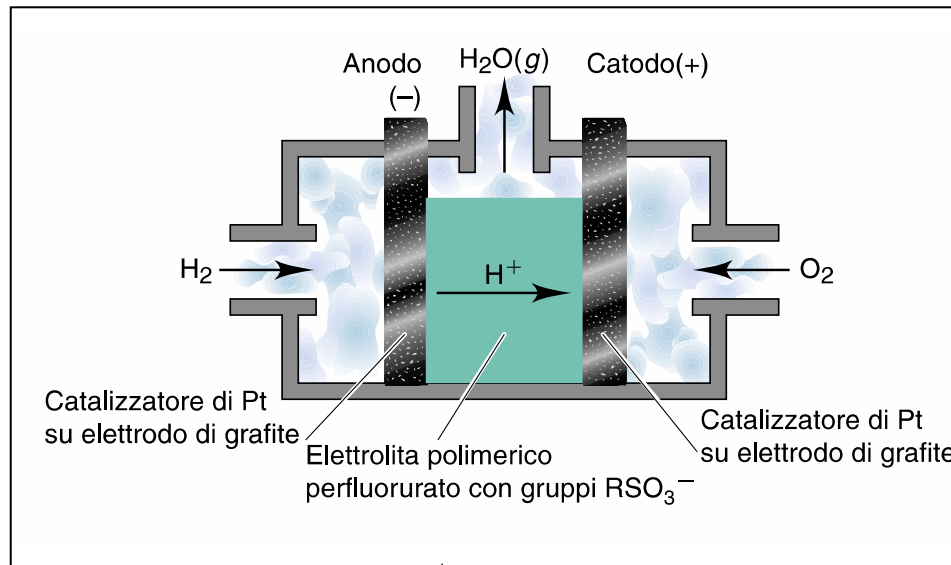


Reazione completa di cella:



Celle a combustibile

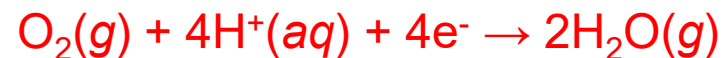
- In una **cella a combustibile**, o *batteria a flusso*, i reagenti (solitamente un combustibile e ossigeno) entrano nella cella e i prodotti ne escono, generando elettricità attraverso l'ossidazione controllata del combustibile.
- Le reazioni che avvengono nelle celle a combustibile hanno velocità molto inferiori a quelle che avvengono nelle altre batterie e pertanto è necessario un *catalizzatore elettrodico* per diminuire l'energia di attivazione



Anodo (ossidazione):



Catodo (riduzione):



Reazione completa di cella:

