

Elettrochimica

L'elettrochimica si occupa dei processi chimici che hanno a che fare con l'elettricità. Siccome i fenomeni elettrici sono dovuti alle cariche elettriche, l'oggetto principale dell'elettrochimica sono gli ioni, gli elettroni e le reazioni redox.

Se fra due punti esiste una **differenza di potenziale**, una carica positiva tenderà a muoversi dal punto a potenziale maggiore a quello a potenziale minore: essa viene infatti respinta maggiormente quando si trova nel punto a potenziale maggiore. Chiaramente, è vero il contrario per una carica negativa: essa verrà attratta maggiormente dal punto a potenziale maggiore.

Da quanto sopra segue che, in presenza di una differenza di potenziale, **le cariche positive si muovono nel verso in cui il potenziale diminuisce, mentre le cariche negative si muovono in direzione opposta.**

Elettrodi

Per i nostri scopi, possiamo definire **elettrodo** o **sistema elettrodico** o **semicella** un sistema costituito da **un metallo immerso in una soluzione**. Un filo di Ag immerso in una soluzione di AgNO_3 , una piastrina di Cu immersa in una soluzione di CuSO_4 , un filo di Zn immerso in una soluzione di ZnCl_2 , un filo di Pt immerso in una soluzione contenente FeCl_2 e FeCl_3 sono esempi di sistemi elettrodici.

Definiamo inoltre **interfaccia elettrodica** la **superficie di contatto fra metallo e soluzione nel sistema elettrodico**. In altre parole, l'interfaccia elettrodica è il confine che bisogna attraversare per passare dalla soluzione nel metallo e viceversa.

In un sistema elettrodico in condizioni di equilibrio esiste una differenza di potenziale fra il metallo e la soluzione. All'interno della fase metallica il potenziale elettrico è costante (si dice che la fase metallica è **equipotenziale**) e così pure nella fase liquida (la soluzione): tuttavia, in condizioni di equilibrio, **i due valori di potenziale sono in generale diversi.**

Elettrodi

La differenza di potenziale fra metallo e soluzione che si instaura in un sistema elettrodico all'equilibrio si chiama **potenziale elettrodico** e viene generalmente indicata con il simbolo E . Tale differenza di potenziale è definita come:

$$E = E_M - E_S$$

dove E_M è il potenziale elettrico della fase metallica ed E_S quello della soluzione.

NOTA: nonostante il suo nome e il suo simbolo, il potenziale elettrodico è una differenza fra due potenziali elettrici: quello (costante) della fase metallica **meno** quello (anch'esso costante) della fase liquida.

Elettrodi

Per comprendere come si originano i potenziali elettrodici, consideriamo un sistema elettrodico costituito da un filo di Ag immerso in una soluzione di AgNO_3 .

AgNO_3 è un elettrolita forte molto solubile, per cui la soluzione contiene quantità stechiometriche di ioni Ag^+ e ioni NO_3^- .

All'atto dell'immersione del filo metallico nella soluzione, iniziano ad avvenire due processi, uno l'inverso dell'altro:

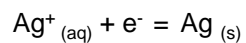
Ioni Ag^+ abbandonano il filo metallico e vanno in soluzione:



Per ogni ione argento che va in soluzione, un elettrone viene lasciato sul filo metallico: questo processo tende quindi ad accumulare carica negativa nel filo e carica positiva nella soluzione. Per quanto detto sul potenziale elettrico, dovrebbe essere chiaro che questo processo tende a creare un potenziale elettrodico ($E_M - E_S$) negativo.

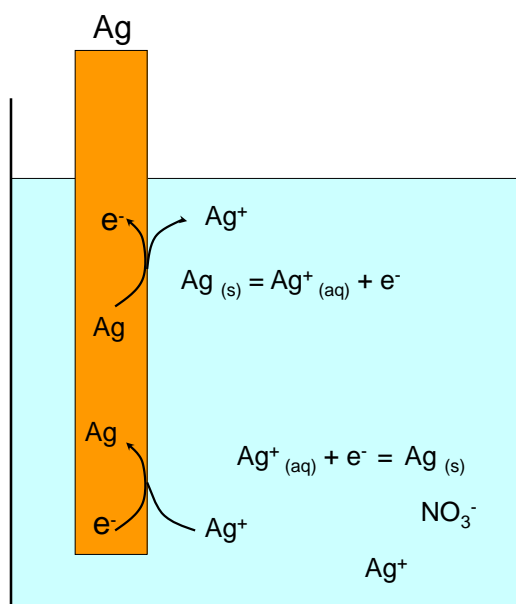
Elettrodi

Allo stesso tempo, gli ioni dalla soluzione avranno la tendenza a depositarsi sul filo metallico secondo:



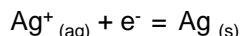
Il passaggio di ioni Ag^+ dalla soluzione nel filo provoca un caricamento positivo del filo e un caricamento negativo della soluzione (dove rimangono ioni NO_3^- in eccesso). Quindi, questo processo tende a creare un potenziale elettrodo ($E_M - E_S$) positivo.

Elettrodi



Elettrodi

Vale la pena di osservare a questo punto che i due processi che stiamo considerando sono uno l'inverso dell'altro e rappresentano quella che è stata definita in precedenza una **semireazione**. Nel caso specifico, la semireazione riguarda la coppia redox Ag^+ / Ag :



Ag^+ è la forma ossidata e Ag è la forma ridotta della coppia redox.

In un sistema elettrodico, dunque, si può individuare una coppia redox che reagisce secondo la pertinente semireazione. Questa avviene sia nel verso della riduzione che in quello dell'ossidazione.

Più sopra si è visto che la semireazione di **riduzione** tende a caricare **positivamente** il metallo rispetto alla soluzione mentre la semireazione di **ossidazione** tende a caricare **negativamente** il metallo rispetto alla soluzione.

Elettrodi

Come in qualsiasi altro tipo di reazione chimica, anche in questo caso il sistema raggiunge uno stato di equilibrio dinamico, determinato dall'uguaglianza della velocità del processo di riduzione e di quello inverso di ossidazione.

La differenza di potenziale fra metallo e soluzione (cioè il potenziale elettrodico) che si ottiene all'equilibrio dipende da quanto l'equilibrio è spostato a destra o a sinistra.

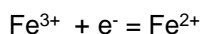
Se la riduzione ha maggior tendenza ad avvenire dell'ossidazione, il potenziale elettrodico all'equilibrio sarà positivo e il suo valore sarà tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza ad avvenire della riduzione rispetto all'ossidazione.

Viceversa, se la reazione di ossidazione avviene di preferenza rispetto a quella di riduzione, si avrà un potenziale elettrodico di equilibrio negativo; tanto più negativo quanto più l'ossidazione è favorita rispetto alla riduzione.

Elettrodi

Nell'esempio che abbiamo considerato il metallo partecipa attivamente al processo redox. Tuttavia, in altri sistemi elettrodici, la funzione del metallo è solo quella di acquistare/cedere elettroni dalle/alle specie in soluzione. Un esempio di questo tipo è un filo di Pt immerso in una soluzione contenente ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Come nel caso precedente, anche in questo caso le due forme della coppia redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ si interconvertono con la semireazione:

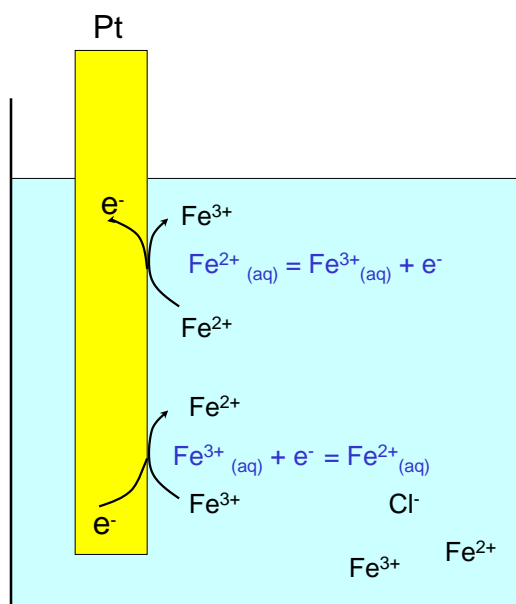


Gli elettroni coinvolti vengono dal filo di Pt mentre entrambe le forme della coppia redox si trovano in soluzione.

In modo identico a quanto visto nell'esempio del filo di argento, la riduzione del Fe^{3+} sottrae elettroni dal metallo e tende a creare un potenziale elettrodico positivo, mentre l'ossidazione del Fe^{2+} accumula elettroni sul metallo e tende a creare un potenziale elettrodico negativo.

Il potenziale elettrodico di equilibrio sarà determinato da quanto la semireazione è spostata a favore della forma ridotta (Fe^{2+}) o ossidata (Fe^{3+}).

Elettrodi



Elettrodi

Da quanto detto risulta che **il valore algebrico del potenziale elettrodoico è una misura della tendenza di una semireazione a procedere nel verso della riduzione.**

Se una coppia redox determina un potenziale elettrodoico molto grande (positivo), significa che la forma ossidata della coppia redox ha grande tendenza a ridursi e trasformarsi nella forma ridotta.

Viceversa, se una coppia redox ha un potenziale elettrodoico algebricamente molto piccolo (cioè grande in valore assoluto, ma con segno negativo), significa che la forma ossidata ha scarsissima tendenza a ridursi, ovvero che la forma ridotta ha grandissima tendenza ad ossidarsi.

La tendenza della coppia a ridursi o ad ossidarsi è data dal **POTENZIALE STANDARD di RIDUZIONE E_0** . Le coppie redox sono ordinate nella SERIE ELETTROCHIMICA, che le riporta in ordine di potenziale standard (crescente o decrescente).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

Elettrodi

Table 10.6 Varieties of electrode

Electrode type	Designation	Redox couple	Half-reaction
Metal/metal-ion	$M(s) M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Gas electrode	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$	X^+/X_2	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2(g)$
	$Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
Metal/insoluble-salt	$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redox	$Pt(s) M^+(aq), M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

Equazione di Nernst

Come abbiamo detto, il potenziale elettrodico è il risultato dell'equilibrio della semireazione che caratterizza il sistema elettrodico. Esso deve essere quindi legato in qualche modo alle concentrazioni di equilibrio delle specie che prendono parte alla semireazione elettrodica.

L'equazione di Nernst esprime la relazione che lega il potenziale elettrodico alle concentrazioni delle specie che partecipano alla semireazione elettrodica in condizioni di equilibrio. La sua forma generale è la seguente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod[\text{Ox}]^x}{\prod[\text{Red}]^y}$$

R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, n è il numero di elettroni scambiati nella semireazione elettrodica ed F è una costante detta costante di Faraday. F è la carica in Coulomb posseduta da una mole di elettroni. Il suo valore è 96486.7 C/mol.

Equazione di Nernst

$\prod[\text{Ox}]^x$ sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ossidata**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico; analogamente, $\prod[\text{Red}]^y$ sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ridotta**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Come già visto nel caso delle costanti di equilibrio, per le specie in fase gassosa si usa la pressione parziale; inoltre, la concentrazione dei solidi e del solvente non compare nell'espressione.

Il termine E^0 che compare nell'equazione di Nernst si chiama **potenziale standard** ed è una caratteristica della coppia redox. Dall'equazione di Nernst si deduce che $E = E^0$ quando tutte le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione sono unitarie (in tal caso, infatti, il termine logaritmico è nullo). Quindi si può dire che è il potenziale di un sistema elettrodico in cui le concentrazioni di tutte le specie coinvolte nella semireazione elettrodica sono unitarie.

Equazione di Nernst

Per quanto detto in generale in precedenza, **il potenziale standard esprime numericamente la tendenza di una certa semireazione a procedere nel verso della riduzione quando le concentrazioni di tutti i partecipanti sono unitarie**. Per questo motivo, il potenziale standard viene spesso detto **potenziale standard di riduzione**. L'aggettivo "standard" significa che le concentrazioni di tutte le specie partecipanti alla semireazione sono unitarie.

Equazione di Nernst: esempi

$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+} \quad E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) \quad E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2}}$$



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

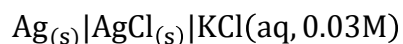
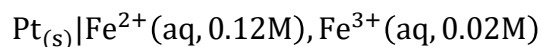
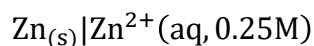
Equazione di Nernst: esempi

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod[\text{Ox}]^x}{\prod[\text{Red}]^y}$$

A 25°C:

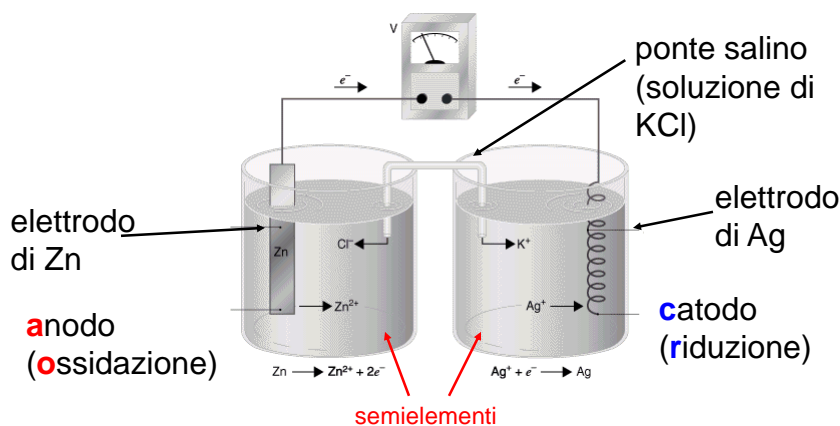
$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \ln \frac{\prod[\text{Ox}]^x}{\prod[\text{Red}]^y}$$

- Calcolare il potenziale dei seguenti elettrodi:

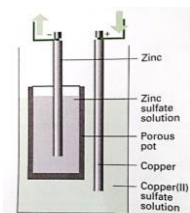


Celle elettrochimiche o pile

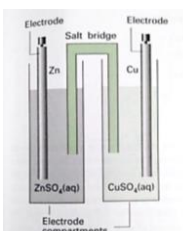
Una cella elettrochimica è formata dall'accoppiamento di due elettrodi. LA differenza in E tra i due elettrodi provoca l'instaurarsi di una **reazione chimica** spontanea, che genera **corrente elettrica** (flusso di elettroni).



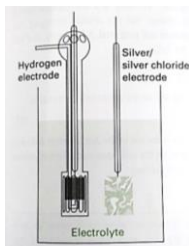
Celle elettrochimiche o pile



10.9 One version of the Daniell cell. The copper electrode is the cathode and the zinc electrode is the anode. Electrons leave the cell from the zinc and enter it again through the copper electrode.



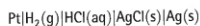
10.10 The salt bridge, essentially an inverted U-tube full of concentrated salt solution in a pH₂, has two opposing liquid junction potentials which almost cancel.



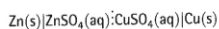
10.11 A typical cell for measuring a standard potential consists of a hydrogen electrode (on the left) and the electrode for the couple of interest (on the right).

(b) Notation

In the notation for cells, phase boundaries are denoted by a vertical bar. For example, the cell in Fig. 10.11 is denoted



A liquid junction is denoted by ;, so the cell in Fig. 10.9 is denoted



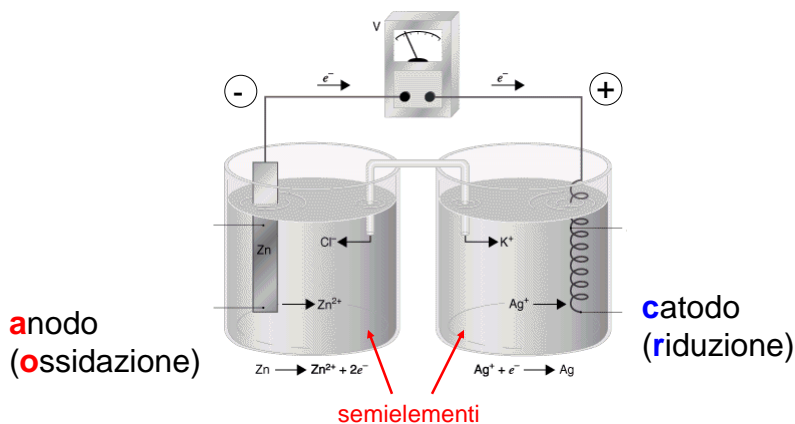
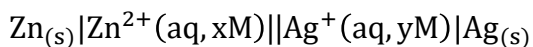
A double vertical line, ||, denotes an interface for which it is assumed that the junction potential has been eliminated. Thus the cell in Fig. 10.10 is denoted



An electrolyte concentration cell in which the liquid junction potential is assumed to be eliminated is denoted



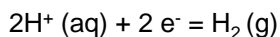
Celle elettrochimiche o pile



Elettrodo standard

Da quanto visto dovrebbe essere chiaro che solo la differenza fra due potenziali elettrodi può essere misurata, mentre il valore assoluto di un singolo potenziale elettrodo è sperimentalmente inaccessibile. Siccome ciò che interessa è quasi invariabilmente la differenza fra due potenziali elettrodi, **si è convenuto di assegnare arbitrariamente il valore nullo al potenziale elettrodo di una particolare semicella, determinando tutti gli altri potenziali elettrodi rispetto a tale sistema elettrodo di riferimento.**

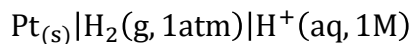
La semicella di riferimento è il cosiddetto **elettrodo standard ad idrogeno**. Esso si basa sulla coppia redox H^+ / H_2 , che reagisce secondo la seguente semireazione:



L'aggettivo "standard" significa che la concentrazione degli ioni H^+ è 1 M e che la pressione parziale di H_2 è pari a 1 atm.

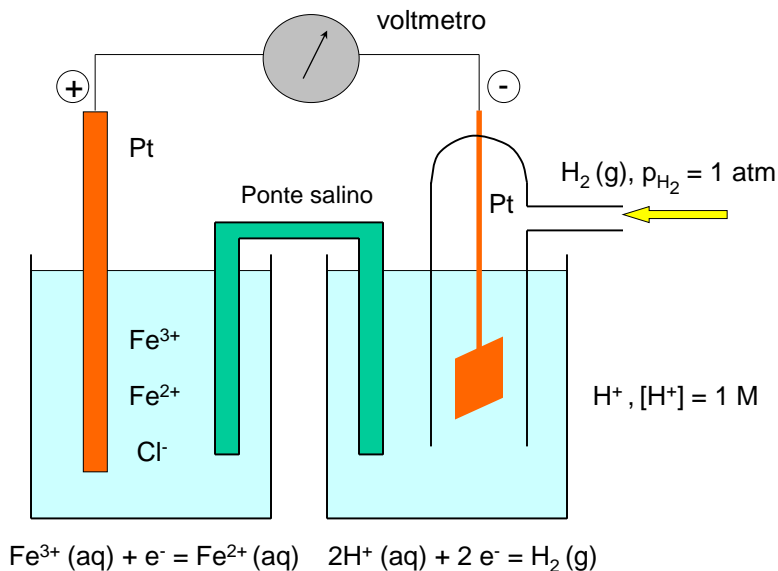
Elettrodo standard

Dal punto di vista pratico, una semicella standard ad idrogeno è costituita da una soluzione a $pH = 0$ in cui è immerso un filo di Pt; quest'ultimo è contenuto in una campana di vetro all'interno della quale viene mantenuta una pressione parziale di H_2 di 1 atm. Il filo di Pt ha il compito di cedere o acquistare gli elettroni implicati nella semireazione su cui si basa la semicella:



Come detto prima, per convenzione il potenziale elettrodo della semicella standard ad idrogeno viene assunto pari a 0 V a qualsiasi temperatura.

Elettrodo standard



Elettrodo standard

Il potenziale standard di una semicella contenente la generica coppia redox Ox / Red **relativo** all'elettrodo standard ad idrogeno viene determinato accoppiando la semicella in questione alla semicella standard ad idrogeno e misurando la differenza di potenziale fra il metallo della semicella in questione e il filo di Pt della semicella standard ad idrogeno. Per quanto visto prima, la differenza di potenziale misurata è data da:

$$\text{ddp} = E^0_{\text{Ox/Red}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{Ox/Red}}$$

essendo $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ in base alla convenzione stabilita. Naturalmente, affinché la misura fornisca $E^0_{\text{Ox/Red}}$, bisogna che la semicella oggetto della misura sia realizzata in condizioni standard, cioè con concentrazioni unitarie di tutte le specie partecipanti alla semireazione. L'accoppiamento della semicella di cui si vuole misurare il potenziale elettrodo standard con la semicella standard ad idrogeno viene effettuato tramite un cosiddetto **ponte salino**, cioè un tubo ad "U" contenente una soluzione elettrolitica molto concentrata e trattenuta da due tamponi di materiale finemente poroso. Il ponte salino viene sistemato capovolto con le due estremità ciascuna immersa in una delle due soluzioni delle semicelle da accoppiare. In tal modo, le due soluzioni sono in contatto elettrico senza però che ci sia un loro mescolamento diretto.

Elettrodo standard

Con la procedura illustrata si può determinare il potenziale standard relativo all'elettrodo standard ad idrogeno per qualsiasi semicella. I potenziali standard per moltissime semicelle sono tabulati. Nelle tabelle, ad ogni coppia redox è associato il corrispondente valore del potenziale standard.

Naturalmente, il potenziale di una data semicella in condizioni non standard si ottiene dall'equazione di Nernst, noto il potenziale standard, la temperatura e le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione.

Abbiamo visto che il potenziale elettrodico di una coppia redox indica la tendenza della corrispondente semireazione a procedere nel verso della riduzione. Ciò equivale a dire che il potenziale elettrodico è una misura di quanto la forma ossidata della coppia redox tende a ridursi.

Questa informazione può essere utilizzata per prevedere il verso delle reazioni redox. Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:

Potenziale e spontaneità



Ciò significa che lo ione MnO_4^- tende a ridursi a ione Mn^{2+} più di quanto lo ione Ag^+ tende a ridursi ad Ag. Da ciò segue che in una soluzione che contiene Ag metallico e concentrazioni unitarie di ioni MnO_4^- , H^+ , Mn^{2+} , e Ag^+ , gli ioni MnO_4^- tenderanno a ridursi a spese dell'argento metallico che si ossiderà a ione Ag^+ .

In tale soluzione si avrà dunque la reazione redox data dalla somma della semireazione relativa alla coppia $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ scritta come riduzione e della semireazione relativa alla coppia Ag^+ / Ag scritta come ossidazione:



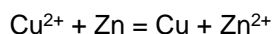
Potenziale e spontaneità

In generale, date due coppie redox, si può scrivere una reazione redox completa. Il verso in cui tale reazione procede spontaneamente si desume dai potenziali elettrodici relativi alle due coppie redox implicate: **la forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore ossiderà la forma ridotta della coppia redox a potenziale minore.**

Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:

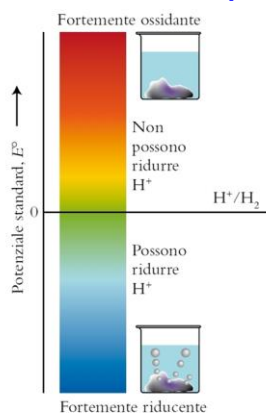


Da ciò si desume che una sbarretta di Zn (forma ridotta della coppia redox a potenziale minore) verrà attaccata da una soluzione contenente ioni Cu^{2+} (forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore) secondo:



Viceversa, una sbarretta di Cu è stabile in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} in concentrazione.

Potenziale e spontaneità



Cu non si scioglie in HCl concentrato
ma si scioglie in HNO_3 concentrato

$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} = +0.80 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.00 \text{ V}$$

Figura 6M.5 Il significato dei potenziali standard. Solo le coppie dotate di potenziale standard negativo (e quindi collocate nella serie elettrochimica al di sotto dell'idrogeno) possono ridurre, in condizioni standard, l'idrogeno. Il potere riducente aumenta a mano a mano che il potenziale standard diviene più negativo.

Potenziale e spontaneità

Si è già visto in precedenza che un criterio di spontaneità per una reazione qualsiasi in condizioni di temperatura e pressione costanti è basato sulla variazione di energia libera associata al processo. Ci si aspetta dunque che per una reazione redox esista una relazione fra la variazione di energia libera e i potenziali elettrodi delle due coppie redox che vi prendono parte. Per la generica reazione redox coinvolgente le coppie redox Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2 :

$$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$$

la variazione di energia libera di Gibbs è legata ai potenziali elettrodi delle due coppie secondo:

$$\Delta G = - nF(E_1 - E_2)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione, F è la costante di Faraday introdotta in precedenza, E_1 è il potenziale elettrodo della coppia numero 1 ed E_2 quello della coppia numero 2.

Da notare: nella relazione su scritta, la differenza fra i potenziali elettrodi va presa come mostrato, cioè **(potenziale elettrodo della coppia che si riduce) meno (potenziale elettrodo della coppia che si ossida)**, e non viceversa.

Potenziale e spontaneità

Questa relazione mostra quantitativamente che la differenza fra i potenziali elettrodi delle due coppie redox che reagiscono è un criterio di spontaneità del tutto equivalente a quello basato sulla variazione di energia libera di Gibbs.

Abbiamo già visto che se $E_1 > E_2$ allora Ox_1 tenderà ad ossidare spontaneamente Red_2 : la relazione su scritta mostra che in questo caso si ha $\Delta G < 0$, come ci si aspetta per una reazione spontanea.

Viceversa, se $E_1 < E_2$, allora l'ossidazione di Red_2 da parte di Ox_1 non è spontanea: in questo caso, la relazione mostra che si ha $\Delta G > 0$, in accordo con la previsione basata sui potenziali elettrodi.

Infine, se $E_1 = E_2$, nessuna delle due coppie ha maggior tendenza a ridursi dell'altra. Correttamente, in questo caso si ha $\Delta G = 0$, cioè la reazione si trova in condizioni di equilibrio.

Potenziale ed equilibrio chimico

Se una reazione redox avviene in condizioni standard, allora i potenziali elettrodi avranno i valori standard e la variazione di energia libera di Gibbs sarà pure quella standard:

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E^0$$

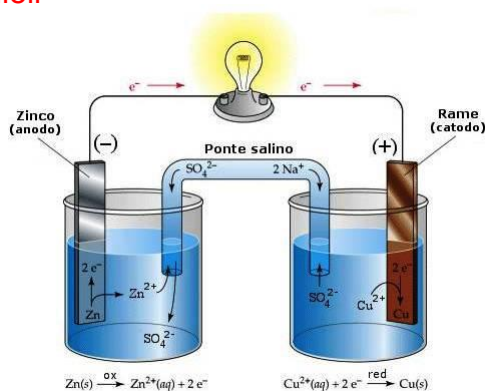
(di nuovo: ΔE^0 è la differenza fra il potenziale standard della coppia che si riduce e quello della coppia che si ossida, e non viceversa) Ricordando che per una reazione chimica qualunque vale $\Delta G^0 = -RT \ln K$, si ha:

$$RT \ln K = nF \Delta E^0$$

Questa relazione lega la costante di equilibrio della reazione redox globale alla differenza dei potenziali standard delle due coppie coinvolte.

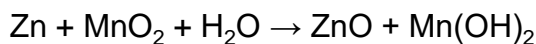
Esempi di celle elettrochimiche

Pila Daniell



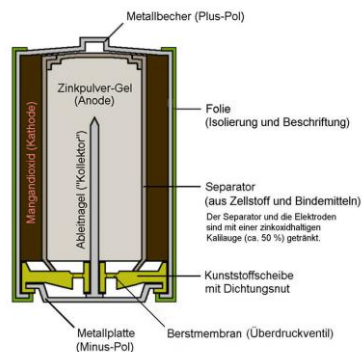
Esempi di celle elettrochimiche

Pila alcalina



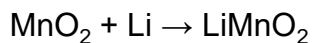
$$\Delta E = 1.5\text{V}$$

Rappresentazione schematica di una batteria alcalina. Polvere di MnO_2 (marrone); polvere di Zn (grigio chiaro); separatore (grigio scuro); barra di metallo e adesa superficie metallica che fungono da anodo e contenitore metallico che funge da catodo (grigio); sigillante di plastica e membrana di sovrappressione (giallo); etichetta (verde)



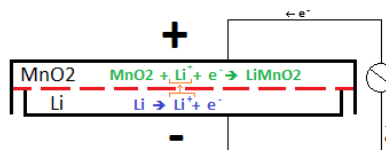
Esempi di celle elettrochimiche

Pila al litio



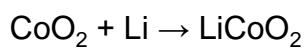
$$\Delta E = 3\text{V}$$

L'impiego di Li implica che non è possibile usare un solvente acquoso, ma si deve utilizzare un solvente organico aprotico (infiammabilità).

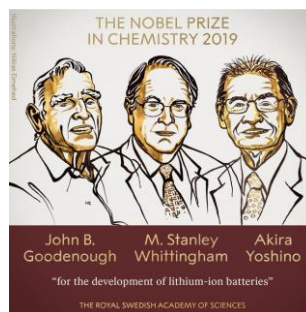
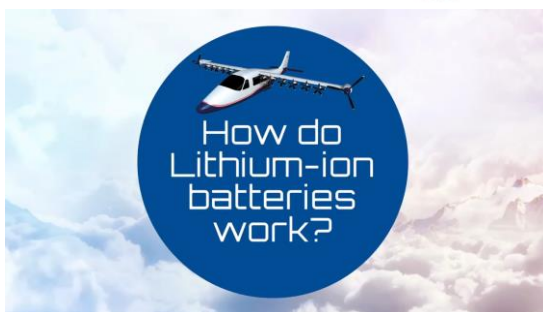
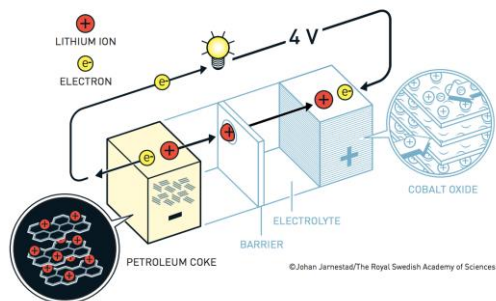


Esempi di celle elettrochimiche

Pila al litio ricaricabili

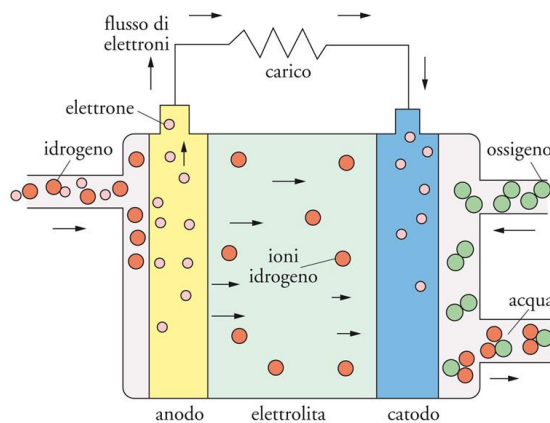


$$\Delta E \sim 3\text{V}$$



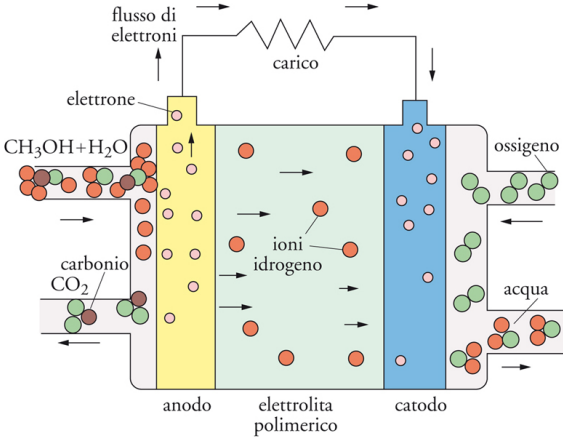
Esempi di celle elettrochimiche

Celle a combustibile



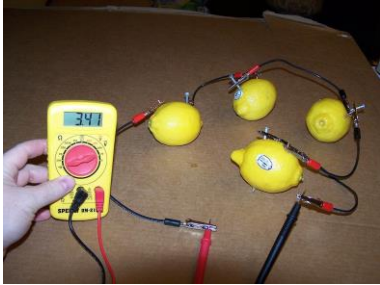
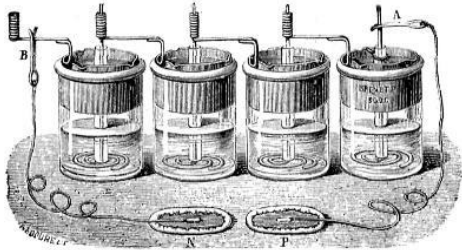
Esempi di celle elettrochimiche

Celle a combustibile

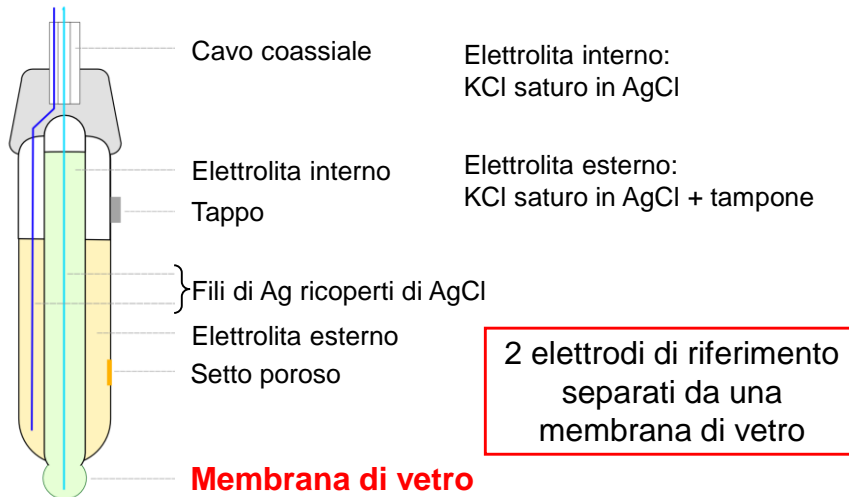


Esempi di celle elettrochimiche

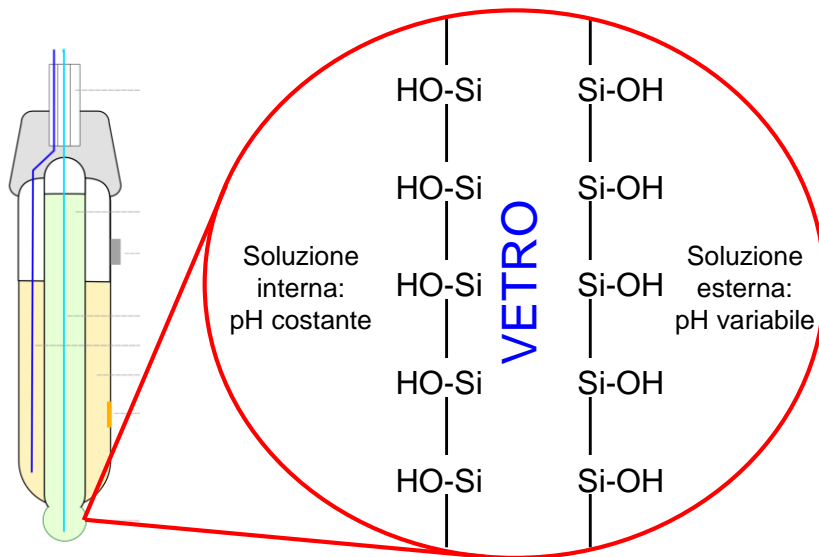
Batterie



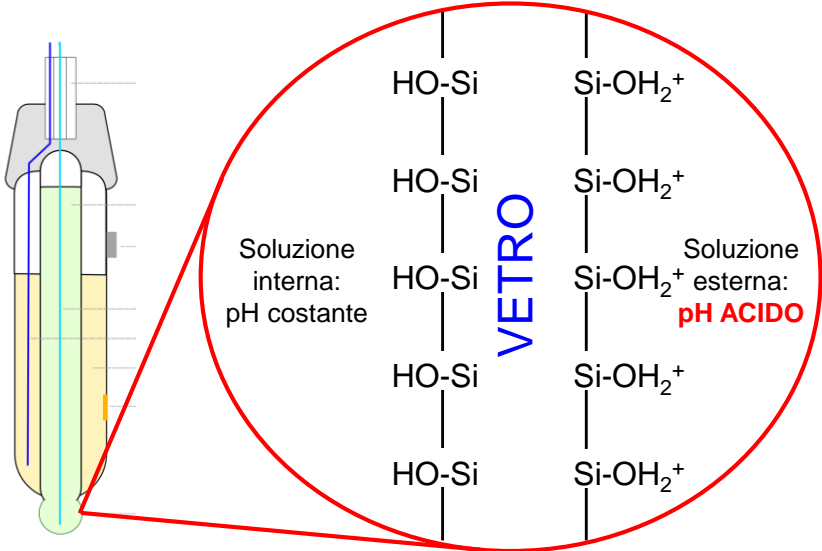
Misura strumentale del pH: l'elettrodo a vetro



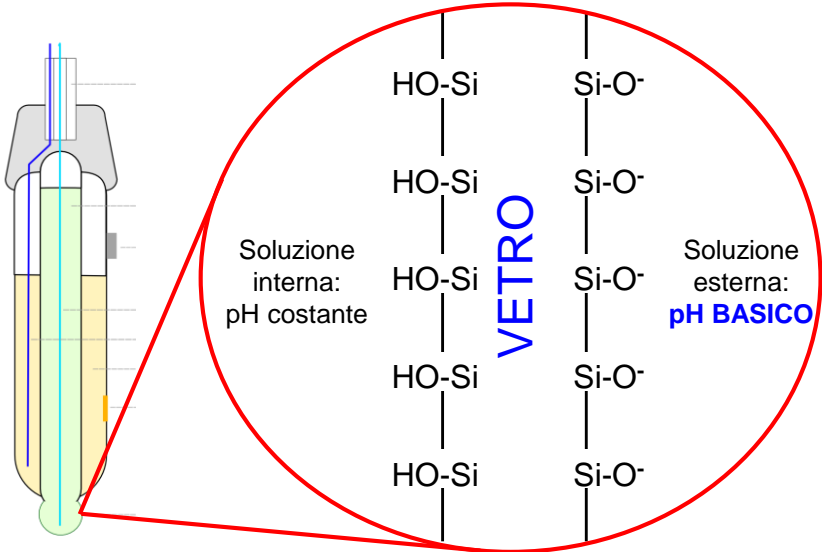
Misura strumentale del pH: l'elettrodo a vetro



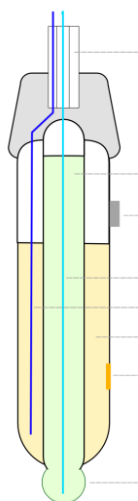
Misura strumentale del pH: l'elettrodo a vetro



Misura strumentale del pH: l'elettrodo a vetro



Misura strumentale del pH: l'elettrodo a vetro



Si misura una differenza di potenziale (ddp) tra elettrodo di riferimento interno ed esterno dovuta alla carica elettrica della membrana.

$$ddp = E_{\text{int}} - E_{\text{est}} + E_G$$

$$E_G = K + \frac{RT}{F} \log [H_3O^+]$$

Quindi:

$$ddp = K + B_T \log [H_3O^+]$$

K e B_T sono costanti ma non note: dipendono dalla temperatura e da fattori strumentali. Il pH-metro va calibrato prima di ogni utilizzo utilizzando soluzioni tampone note.

Elettrolisi

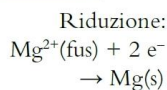
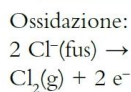
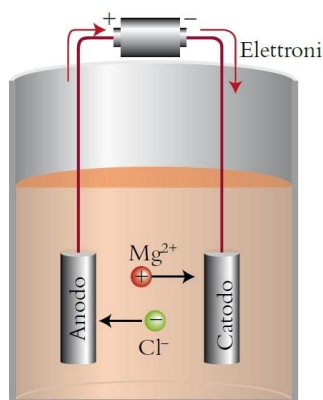


Figura 60.1 Rappresentazione schematica della cella elettrolitica usata nel processo Dow per la produzione del magnesio. L'elettrolita è cloruro di magnesio fuso. Gli ioni cloruro si ossidano a cloro gassoso all'anodo, mentre gli ioni magnesio si riducono a magnesio metallico al catodo.

Elettrolisi

Legge di Faraday

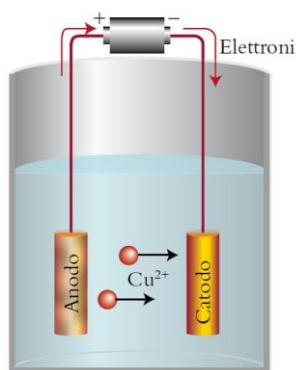
La massa di una sostanza prodotta in corrispondenza di un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita a quell'elettrodo.

$$m = \frac{Mq}{nF}$$

- m è la massa totale depositata sul catodo;
- M è la massa molare della sostanza depositata;
- q è la carica elettrica totale associata ai portatori di carica che attraversano la soluzione;
- n è il numero di elettroni coinvolti nella semireazione all'elettrodo;
- F è la costante di Faraday (pari a 96485 C/mol).

Elettrolisi

Purificazione industriale del rame



Ossidazione:
 $\text{Cu(s)} \rightarrow$
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Riduzione:
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 $\rightarrow \text{Cu(s)}$

Figura 60.3 Rappresentazione schematica del processo elettrolitico usato per raffinare il rame. L'anodo è costituito dal rame impuro. Gli ioni Cu^{2+} prodotti dall'ossidazione dell'anodo migrano verso il catodo, dove sono ridotti a rame metallico puro. Un apparato simile è impiegato per galvanizzare gli oggetti. [VideoLab 60.3](#)

Elettrolisi

Water splitting

