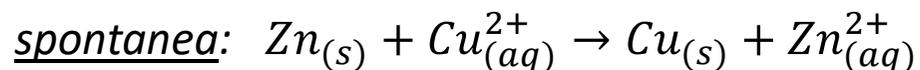


Celle elettrochimiche

Una cella elettrochimica (o pila) è costruita in modo tale che le due semireazioni di ossidazione e riduzione di una reazione redox avvengano in due compartimenti separati, detti semicelle.

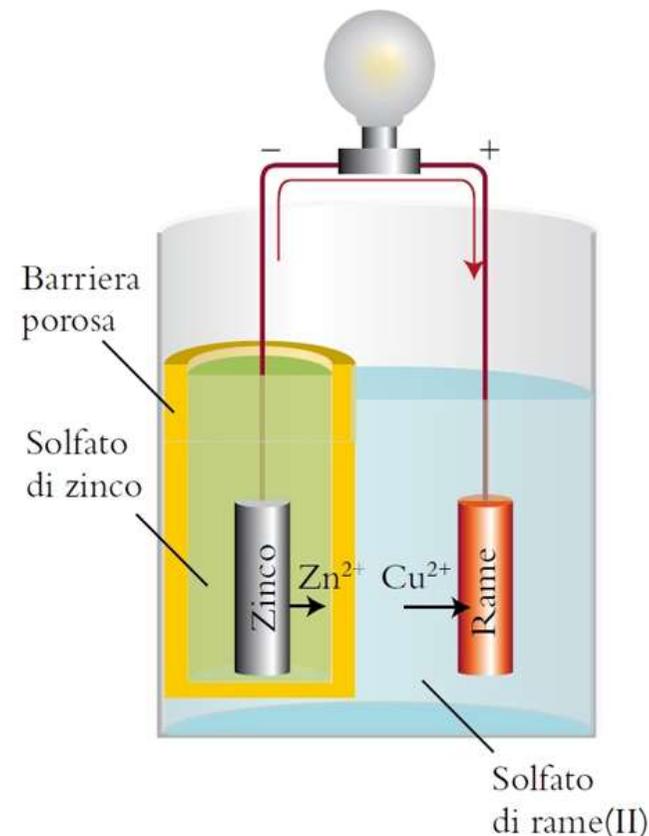
Ad esempio, la pila Daniell sfrutta la reazione

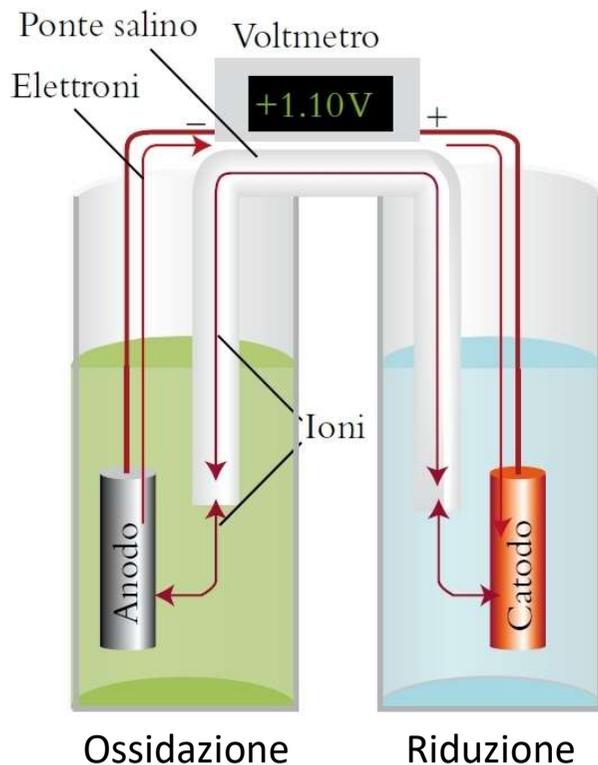


Nella pila, le semireazioni $Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-}$ e $Cu_{(aq)}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$ avvengono in due semicelle separate, collegate tra loro da un filo metallico e da una barriera porosa che permette il passaggio di ioni.

La prima, la semireazione di **ossidazione**, avviene nella **semicella anodica** (o **anodo**); la seconda, la semireazione di **riduzione**, avviene nella **semicella catodica** (**catodo**).

Nella cella elettrochimica, l'energia chimica immagazzinata nelle specie che si ossidano e si riducono viene trasformata in energia elettrica, cioè nel passaggio di elettroni attraverso il filo metallico.





Gli elettroni ceduti nella reazione di ossidazione che avviene all'anodo vengono acquistati nella reazione di riduzione che avviene al catodo e passano da una semicella all'altra attraverso un **conduttore di corrente elettrica** (un filo metallico) che congiunge le due semicelle. Perchè la pila funzioni è anche necessario che sia presente un **ponte salino**, che ha la funzione di chiudere il circuito della pila, riportando la neutralità nelle due soluzioni attraverso il passaggio di ioni. Il ponte salino contiene un elettrolita inerte (non coinvolto nella reazione redox).

L'anodo è il polo della pila con segno negativo, il catodo quello con segno positivo.

I diversi elementi che costituiscono una cella elettrochimica possono essere rappresentati in maniera schematica:



In questa rappresentazione, **l'anodo** viene indicato a sinistra, il **catodo** a destra. Le linee verticali singole indicano una **separazione di fase** (ad esempio in questo caso tra la soluzione e il metallo solido), la doppia linea verticale indica il **ponte salino**.

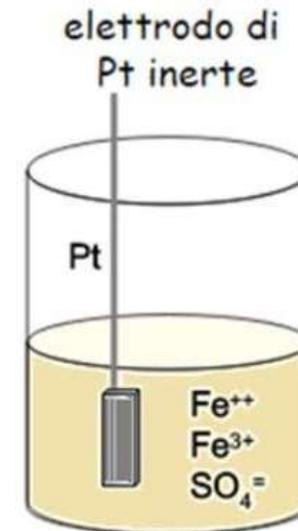
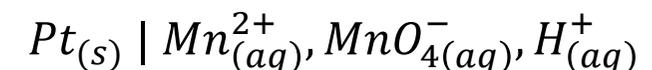
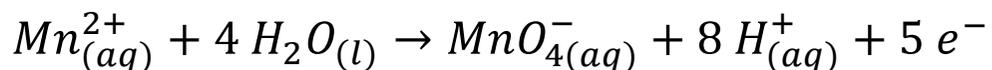
Elettrodi

Esistono diversi tipi di elettrodo, a seconda delle specie coinvolte nella reazione di ossidoriduzione.

- Gli **elettrodi attivi** sono elettrodi in cui è coinvolta una specie metallica, in grado di condurre la corrente. Gli elettrodi della pila Daniell sono entrambi elettrodi attivi.
Esempio: le semicelle $Fe_{(s)} | Fe^{3+}_{(aq)}$ e $Hg_{(l)} | Hg^+_{(aq)}$ hanno entrambe elettrodi attivi.
- Gli **elettrodi inerti** sono elettrodi che non partecipano alla semireazione di ossidazione o di riduzione che avviene nella semicella, ma sono solo utilizzati per condurre gli elettroni verso l'altra semicella.

Esempio: se la semireazione che avviene nella semicella è $Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$ nessuna delle specie coinvolte può essere utilizzata come elettrodo. In questo caso si immerge nella soluzione un elettrodo di un metallo inerte (Pt) che permette il passaggio di elettroni. Lo schema della semicella è: $Pt_{(s)} | Fe^{3+}_{(aq)}, Fe^{2+}_{(aq)}$

Un altro elettrodo inerte è basato sulla semireazione:

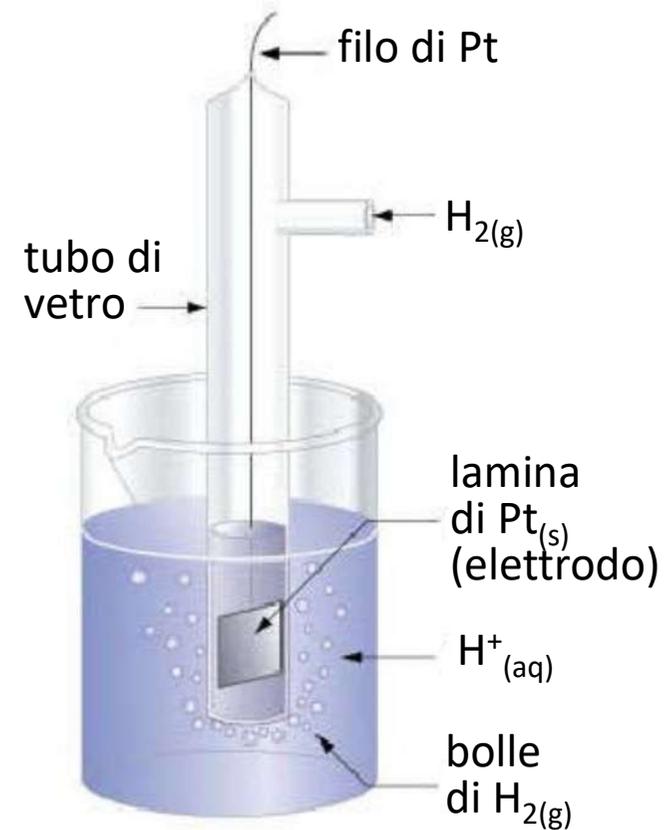


- Gli **elettrodi a gas** vengono utilizzati quando una delle specie coinvolte è un gas. In questo caso il gas viene fatto gorgogliare all'interno della soluzione. In soluzione è presente anche un elettrodo di un metallo inerte (ad esempio, Pt).

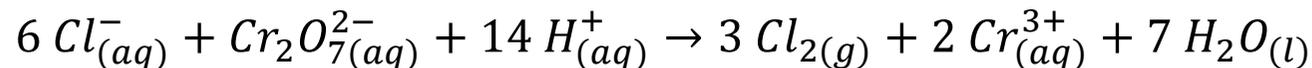
Esempio: nell'elettrodo a idrogeno, la semireazione che avviene è $2 H_{(aq)}^+ + 2 e^- \rightarrow H_{2(g)}$. L'elettrodo costruito su questa semireazione può essere

schematizzato come: $Pt_{(s)} | H_{2(g)} | H_{(aq)}^+$

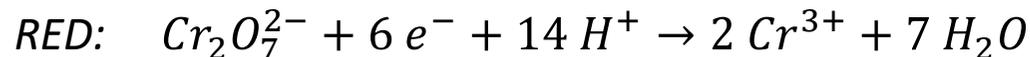
Un altro elettrodo di questo tipo è: $Pt_{(s)} | Cl_{2(g)} | Cl_{(aq)}^-$



Esempio: Scrivere lo schema di una pila costruita sulla seguente reazione redox:



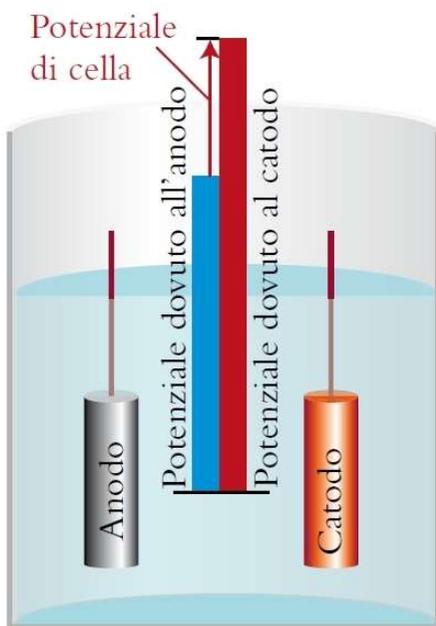
Semireazioni: OX: $6 Cl^- \rightarrow 3 Cl_2 + 6 e^-$



Pila: $Pt_{(s)} | Cl_{2(g)} | Cl_{(aq)}^- || Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H_{(aq)}^+ | Pt_{(s)}$

Forza elettromotrice della pila

La **tensione** o **forza elettromotrice (f.e.m)** della pila può essere letta collegando un voltmetro ai due elettrodi che costituiscono la pila. Questo valore è in relazione con la corrente elettrica (elettroni per secondo) che attraversa il conduttore metallico. La tensione ai capi della pila è anche detta **potenziale di cella** della pila.



Il **potenziale di cella ΔE** dipende dalle specie coinvolte nella reazione di ossidoriduzione che è alla base della pila, dalla loro tendenza a ossidarsi o ridursi, e dalla concentrazione delle specie.

Per ciascuna delle semicelle, si definisce il **potenziale di riduzione di semicella E** . Il potenziale standard della cella è pari alla differenza tra il potenziale di riduzione (= tendenza a ridursi) del catodo e quello dell'anodo. I potenziali si misurano in **Volt (V)**.

Ad esempio: in condizioni standard ($^{\circ}$), il potenziale di cella della pila Daniell è pari a 1.103 V, in quanto $\Delta E^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = 0.340 V - (-0.763 V) = 1.103 V$

Ma come si misurano i potenziali di riduzione standard di ciascuna semicella?

Potenziale standard di riduzione di una semicella

I potenziali standard di riduzione della semicella non sono definiti in modo assoluto: non è possibile misurare il valore assoluto del potenziale di una singola semicella.

I valori del potenziale standard di riduzione dei diversi elettrodi sono su una **scala relativa**, che rappresenta la tendenza di una specie a ridursi rispetto ad un'altra.

Questi valori vengono misurati sperimentalmente confrontando due semicelle, cioè preparando una pila basata sulla coppia di semicelle e misurando la f.e.m.

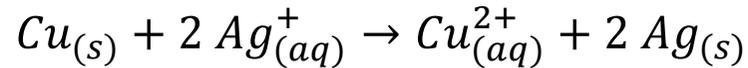
E' necessario definire un valore rispetto al quale i potenziali sono misurati (lo zero della scala). Questo valore è attribuito all'**elettrodo standard a idrogeno (SHE)**.

I potenziali standard di riduzione standard tabulati sono definiti:

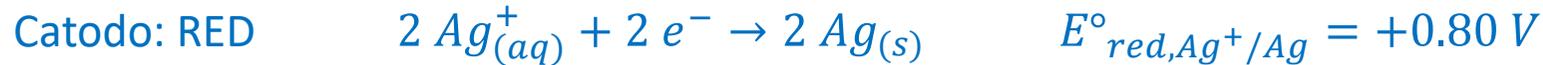
- 1) *In condizioni standard*, cioè:
- a 25°C,
 - con concentrazioni delle specie in soluzione coinvolte nella reazione redox ciascuna pari a 1.00 M,
 - con una pressione del gas (nel caso che una delle specie coinvolte sia un gas) pari a 1 atm.

2) *Rispetto all'elettrodo standard a idrogeno*: $Pt_{(s)} | H_{2(g)} (1 \text{ atm}) | H_{(aq)}^+ (1.00 \text{ M})$

Esempio: Calcolare la f.e.m. E° della pila nella quale avviene la reazione:



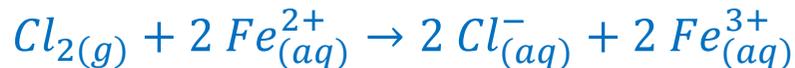
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{red,catodo} - E^\circ_{red,anodo} = E^\circ_{red,catodo} + E^\circ_{ox\ catodo}$$



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{red,Ag^+/Ag} - E^\circ_{red,Cu^{2+}/Cu} = (0.80 - 0.34) \text{ V} = 0.46 \text{ V}$$



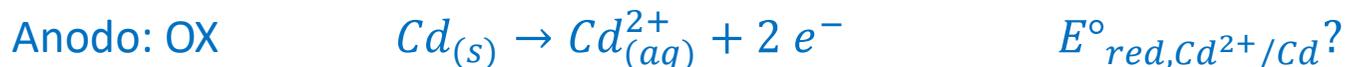
Esempio: Qual è la f.e.m. per la pila nella quale il Cl_2 ossida il Fe^{2+} a Fe^{3+} ?



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{red,Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{red,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = (1.358 - 0.771) \text{ V} = 0.587 \text{ V}$$

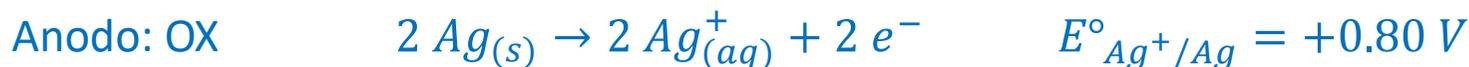


Esempio: Il potenziale standard della pila $Cd_{(s)} | Cd^{2+}_{(aq)} (1 M) || Cu^{2+}_{(aq)} (1 M) | Cu_{(s)}$ a 25°C è pari a 0.743 V. Sapendo che il potenziale standard di riduzione della coppia Cu^{2+}/Cu è pari a 0.340 V, calcolare il potenziale standard di riduzione di Cd^{2+}/Cd .



$E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = (0.340 - 0.734) V = -0.403 V$

Esempio: Determinare il potenziale standard per una pila basata sulla reazione redox $2 Ag_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2 Ag^{+}_{(aq)} + Ni_{(s)}$. Determinare se la reazione procede in questo verso o nel verso opposto.

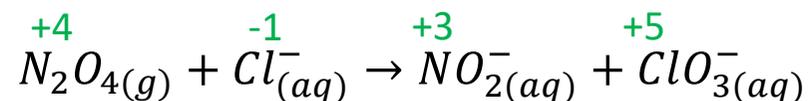


$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{red,cat} - E^{\circ}_{red,an} = (-0.24 - 0.80) V = -1.04 V$ $\Delta E^{\circ} < 0 !!$

La reazione procede nel verso opposto: $Ni_{(s)} + 2 Ag^{2+}_{(aq)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2 Ag_{(s)}$

$\Delta E^{\circ} = +1.04 V$ $Ni_{(s)} | Ni^{2+}_{(aq)} || Ag^{+}_{(aq)} | Ag_{(s)}$

Esempio: Bilanciare la seguente reazione redox che avviene in ambiente basico:



Noti i potenziali standard di riduzione $E_{N_2O_4/NO_2^-}^{\circ} = +1.070 V$ e $E_{ClO_3^-/Cl^-}^{\circ} = +0.620 V$, indicare se la reazione avviene nel verso indicato in condizioni standard.



$$\Delta E^{\circ} = E_{N_2O_4/NO_2^-}^{\circ} - E_{ClO_3^-/Cl^-}^{\circ} = (1.070 - 0.620) V = 0.450 V$$

$\Delta E^{\circ} > 0 \Rightarrow$ La reazione procede nel verso indicato.



Normalità ed equivalenti

La **normalità** è una misura della concentrazione del soluto in soluzione che è basata sulle proprietà che il soluto ha di reagire con una reazione (a) acido-base o (b) redox.

La normalità è definita come il numero di equivalenti per litro di soluzione. Un **equivalente** di una sostanza è una quantità di sostanza che può scambiare con un altro reagente (a) 1 mol di protoni (H^+), per acidi e basi, oppure (b) 1 mol di elettroni, per ossidanti e riducenti.

Per calcolare il numero di equivalenti, si calcola il peso equivalente (PE), pari alla massa molare della sostanza, diviso per Z, il numero di (a) protoni oppure (b) elettroni scambiati dalla sostanza.

Ad esempio: per MnO_4^- , che si riduce a Mn^{2+} acquistando 5 e^- , il valore di Z è pari a 5.

per $Ca(OH)_2$, che è una base diprotica, il valore di Z è pari a 2.

$$PE = \frac{MM}{Z} \qquad N = \frac{eq}{V} = \frac{m}{PE} \cdot \frac{1}{V} = \frac{m}{MM} \cdot \frac{Z}{V} = \frac{n}{V} \cdot Z \qquad N = M \cdot Z$$

Un equivalente di un reagente A reagisce sempre con un equivalente di un reagente B, siano essi una coppia acido/base o una coppia ossidante/riducente.

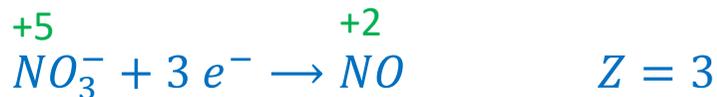
Esempio: Calcolare la normalità di una soluzione preparata con 78 g di acido solforico in 300 mL di soluzione.



$$PE = \frac{MM}{Z} = \frac{98.08 \text{ g/mol}}{2} = 49.04 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \quad n_{eq} = \frac{m}{PE} = \frac{78 \text{ g}}{49.04 \text{ g/eq}} = 1.6 \text{ eq}$$

$$N = \frac{n_{eq}}{V} = \frac{1.6 \text{ mol}}{0.300 \text{ L}} = 5.3 \text{ eq/L}$$

Esempio: Calcolare la massa di nitrato di potassio presente in 100 mL di una soluzione 0.2 N, sapendo che il nitrato è un ossidante che si riduce a NO.



$N = 0.2 \text{ eq/L} \quad V = 0.100 \text{ L} \quad n_{eq} = N \cdot V = 0.02 \text{ eq}$

$PE = \frac{MM}{Z} \quad MM_{KNO_3} = 101.11 \text{ g/mol} \quad PE = 33.70 \text{ g/eq}$

$m = n_{eq} \cdot PE = 0.674 \text{ g}$

Esempio: Quanti mL di $KMnO_4$ 0.200 N reagiscono con 25.0 mL di $FeSO_4$ 0.120 N? In ambiente acido il permanganato si riduce a Mn^{2+} , mentre il Fe^{2+} si ossida a Fe^{3+} .

1 eq di MnO_4^- reagisce con 1 eq di Fe^{2+}

$$N_{MnO_4^-} = 0.200 \text{ eq/L} \quad N_{Fe^{2+}} = 0.120 \text{ eq/L} \quad V_{Fe^{2+}} = 25 \text{ mL}$$

$$n_{eq, MnO_4^-} = n_{eq, Fe^{2+}} \quad n_{eq, Fe^{2+}} = N \cdot V = 0.120 \text{ eq/L} \cdot 0.025 \text{ L} = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ eq}$$

$$V_{MnO_4^-} = \frac{n_{eq, MnO_4^-}}{N_{MnO_4^-}} = \frac{3.0 \cdot 10^{-3} \text{ eq}}{0.200 \text{ eq/L}} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 15 \text{ mL}$$

Esempio: In una certa reazione Sn^{4+} si riduce a Sn^{2+} . Quale normalità presenta una soluzione 0.36 M di Sn^{4+} ?



$$N = M \cdot Z = 0.36 \text{ mol/L} \cdot 2 = 0.72 \text{ eq/L}$$

Potenziale di elettrodo e concentrazioni

In condizioni non standard, il potenziale di riduzione dipende dalle concentrazioni delle specie coinvolte nella semireazione di riduzione e dalla temperatura.

Il potenziale in condizioni non standard è descritto dall'**equazione di Nernst**:

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot \ln Q$$

A 25°C:

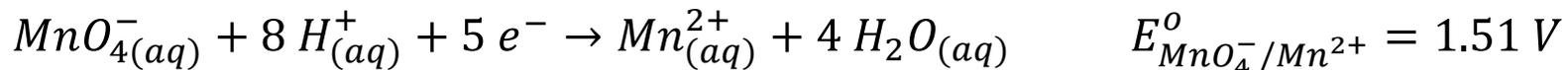
$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{0.059}{n} \cdot \log Q$$

dove ΔE^o è la differenza tra i potenziali standard di riduzione di anodo e catodo, R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, n il numero di elettroni scambiati, \mathcal{F} la costante di Faraday (96485 C), che esprime il valore in Coulomb di una mole di elettroni, e Q il quoziente di reazione.

Per un singolo elettrodo, il potenziale a 25°C può essere calcolato dalle concentrazioni della forma ridotta ($[red]$) e della forma ossidata ($[ox]$):

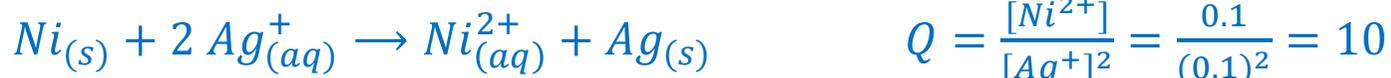
$$E = E^o - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[red]}{[ox]}$$

Esempio: Calcolare E per $Pt_{(s)} | Mn_{(aq)}^{2+} (0.10 M), MnO_{4(aq)}^{-} (0.050M), pH 4.00$



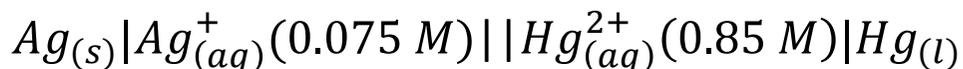
$$E = E^o - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^{-}][H^{+}]^8} \right) = 1.41 V$$

Esempio: Calcolare la f.e.m. della pila: $Ni_{(s)} | Ni_{(aq)}^{2+} (0.1 M) || Ag_{(aq)}^+ (0.1 M) | Ag_{(s)}$



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q = (E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Ni^{2+}/Ni}) - \frac{0.059}{2} \log 10 = 1.01 V$$

Esempio: Valutare se la reazione redox nella pila



procede in modo spontaneo nel verso indicato.

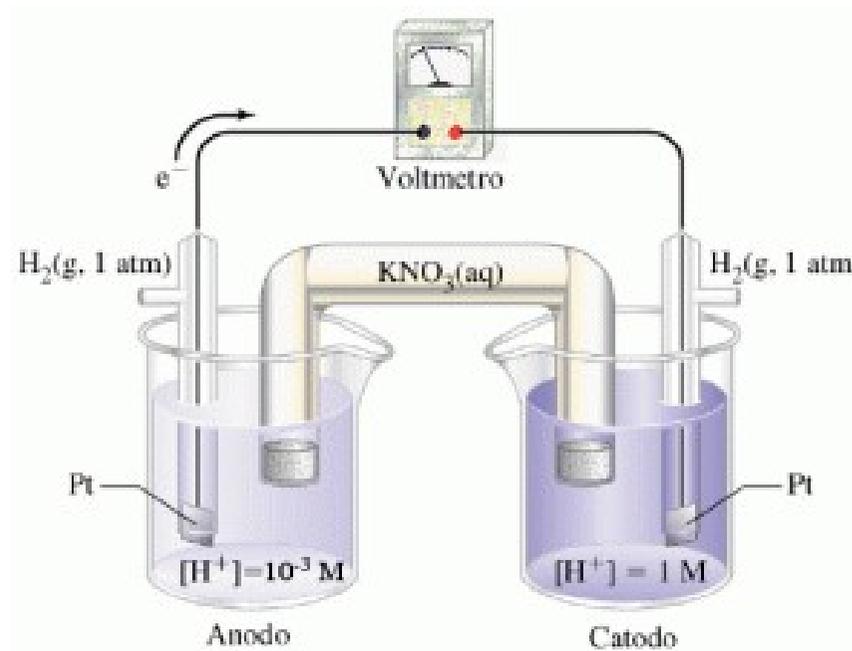


$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q = (E^\circ_{Hg^{2+}/Hg} - E^\circ_{Ag^+/Ag}) - \frac{0.059}{2} \log 6.6 \cdot 10^{-2} = 0.118 V$$

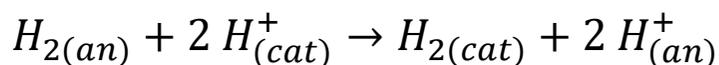
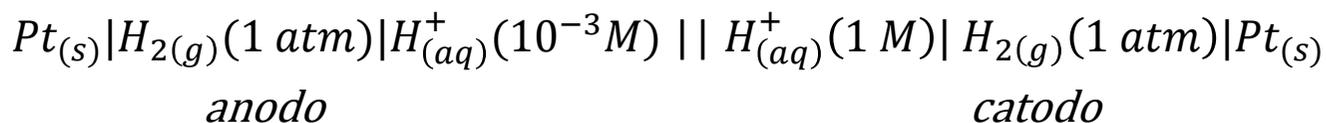
$\Delta E > 0$ La reazione avviene nel verso scritto.

Pile a concentrazione

Nella pila in figura, all'anodo e al catodo avvengono due reazioni simili, anche se in verso opposto. Pile di questo tipo vengono chiamate **pila a concentrazione**, perchè il loro potenziale dipende solo dalla concentrazione delle specie nelle semicelle. Nel caso delle pile a concentrazione, in condizioni standard il potenziale della pila è pari a zero ($\Delta E^o = E_{cat}^o - E_{an}^o$).



Per la pila in figura:

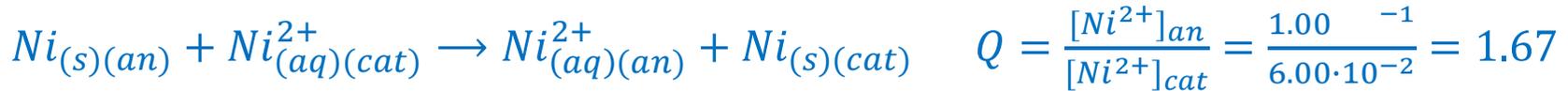


$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[H^+]_{(an)}^2 p_{H_2,cat}}{[H^+]_{(cat)}^2 p_{H_2,an}} \right) = 0.00 - \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{(10^{-3})^2 \cdot 1 \text{ atm}}{(1)^2 \cdot 1 \text{ atm}} \right) = 0.177$$

Esempio: Calcolare la forza elettromotrice di una cella costituita dalle semicelle:



Individuata la cella che funge da catodo, scrivere la notazione convenzionale per la cella.



$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q = -\frac{0.059}{2} \log 1.67 = -6.54 \cdot 10^{-3} V$

$\Delta E < 0$: La reazione avviene nel verso opposto.



Esempio: Una cella a concentrazione è costituita da (a) una semicella in cui un elettrodo di Ag è immerso in una soluzione 1.00 M di nitrato d'argento e (b) una semicella in cui un elettrodo di Ag è immerso in una soluzione satura di AgCl. La f.e.m. della cella è pari a 0.290 V. Calcolare il prodotto di solubilità di AgCl.



$$[Ag^+] = M_{AgNO_3} = 1.00 M$$



$$K_{PS} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = x^2$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log Q = 0.290 V$$

$$\Delta E^\circ = 0 \quad \quad \quad Q < 1$$



[]	$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
I	solido	-	-
C	(-s)	+x	+x
E	solido	x	x

$$Q = \frac{[Ag^+]_{an}}{[Ag^+]_{cat}} < 1$$

$$[Ag^+]_{an} < [Ag^+]_{cat}$$

$$\text{Catodo: } [Ag^+] = 1.00 M \quad \quad \quad \text{Anodo: } [Ag^+] = x$$

$$\Delta E = - \frac{0.059}{1} \log \frac{x}{1.00} = 0.290 V$$

$$x = 1.22 \cdot 10^{-5} M = [Ag^+]_{sat} = [Cl^-]_{sat}$$

$$K_{PS} = x^2 = 1.48 \cdot 10^{-1}$$

ΔE e costante di equilibrio della reazione

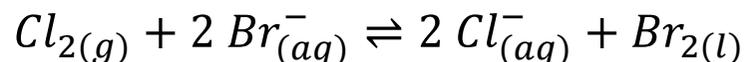
Una cella elettrochimica è un sistema non in equilibrio: la pila produce energia fintanto che la reazione redox su cui è basata continua ad avvenire.

Nella pila scarica, l'equilibrio è stato raggiunto e la tensione ai capi della pila a questo punto è pari a zero. In queste condizioni è possibile calcolare la costante di equilibrio della reazione redox in esame:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \quad \text{in condizioni di equilibrio: } Q = K_{eq} \\ \Delta E = 0$$

$$\text{Quindi: } K_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta E^{\circ} n\mathcal{F}}{RT}\right) \quad \text{ovvero (a } 25^{\circ}\text{C): } K_{eq} = 10^{\Delta E^{\circ} n / 0.059}$$

Esempio: Calcolare la costante di equilibrio a 25°C per la reazione:



a partire dai potenziali di riduzione: $E^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1.36 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1.09 \text{ V}$



$$K_{eq} = 10^{\frac{\Delta E^{\circ} \cdot 2}{0.059}} = 1.4 \cdot 10^9$$

Elettrolisi

L'elettrolisi è il fenomeno inverso rispetto a quello spontaneo che avviene in una cella elettrochimica: **l'elettrolisi trasforma energia elettrica in energia chimica.**

Nel caso di una **cella elettrolitica**, l'energia viene applicata ai capi di anodo e catodo, in modo che gli elettroni si muovano in modo opposto al loro movimento spontaneo (quello che avviene nella cella elettrochimica).

Anche in questo caso all'anodo avviene un processo (non spontaneo!) di ossidazione, al catodo quello (non spontaneo!) di riduzione.

Nell'esempio in figura, produzione di magnesio e cloro nel processo industriale Dow: una soluzione di $MgCl_2$ fuso è sottoposta a elettrolisi, producendo all'anodo Cl_2 per ossidazione del cloruro e al catodo Mg , per riduzione di Mg^{2+} .

Calcolando il potenziale, in questo caso $\Delta E < 0$.

