

Corso di Studi di Fisica  
Corso di Chimica

Luigi Cerruti  
www.minerva.unito.it



Lezioni 31-32  
2010

# Schema di una cella galvanica



Semicella      Ponte salino      Semicella  
Ossidazione                      Riduzione

anodo (-) | elettrolita anodico || elettrolita catodico | catodo (+)

↓ Agenti riducenti: cedono elettroni

Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li(s)	-3.04 V
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K(s)	-2.92 V
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ba(s)	-2.90 V
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca(s)	-2.87 V
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na(s)	-2.71 V
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Mg(s)	-2.36 V
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Al(s)	-1.66 V
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn(s)	-0.76 V
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe(s)	-0.41 V
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn(s)	-0.14 V
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb(s)	-0.13 V
Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Fe(s)	-0.02 V
H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ 1/2H <sub>2</sub> (g)	0.00 V
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> ⇌ SO <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>2</sub> O	0.21 V
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu(s)	0.34 V
1/2I <sub>2</sub> (s) + e <sup>-</sup> ⇌ I <sup>-</sup>	0.54 V
1/2I <sub>2</sub> (aq) + e <sup>-</sup> ⇌ I <sup>-</sup>	0.62 V
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>2+</sup>	0.77 V
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag(s)	0.80 V
1/2O <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> O	1.23 V
1/2Cl <sub>2</sub> (g) + e <sup>-</sup> ⇌ Cl <sup>-</sup>	1.36 V
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 5e <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1.51 V
1/2 F <sub>2</sub> (g) + e <sup>-</sup> ⇌ F <sup>-</sup>	2.87 V

↑ Agenti ossidanti: acquistano elettroni

**Come leggere la tavola dei potenziali standard di riduzione**

Sempre più ossidabili

Sempre più riducibili

**Come leggere la tavola dei potenziali standard di riduzione**

Metal	Oxidation Reaction
Lithium	Li → Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Potassium	K → K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Barium	Ba → Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Calcium	Ca → Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Sodium	Na → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Magnesium	Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Aluminium	Al → Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>
Zinc	Zn → Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Chromium	Cr → Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>
Iron	Fe → Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Cobalt	Co → Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Nickel	Ni → Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Tin	Sn → Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Lead	Pb → Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Hydrogen	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Copper	Cu → Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Silver	Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
Mercury	Hg → Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Platinum	Pt → Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>
Gold	Au → Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>

↑ Increase in Ease of Oxidation

Gli acidi che cedono H<sup>+</sup> intaccano tutti i metalli con E<sup>o</sup><sub>rid</sub> > 0

E<sup>o</sup><sub>rid</sub> > 0      E<sup>o</sup><sub>rid</sub> < 0

## Celle galvaniche

### Questioni energetiche

- Sia data una generica cella galvanica  
**anodo (-) | elettrolita anodico || elettrolita catodico | catodo (+)**
- Il potenziale della cella  $E^\circ$  è calcolato semplicemente come differenza dei potenziali di riduzione agli elettrodi

$$E^\circ = E^\circ_{\text{rid}}(\text{catodo}) - E^\circ_{\text{rid}}(\text{anodo})$$

- Se  $E^\circ > 0$  la cella galvanica fornisce energia e la reazione è spontanea. Quindi abbiamo un importante criterio di spontaneità di una reazione:

$$E^\circ > 0$$

Vedi appunti ed esercizi

						H 0		He
Li -3.05	Be -1.85	B	C	N	O +1.23	F +2.87	Ne	
Na -2.71	Mg -2.36	Al -1.66	Si	P	S -0.48	Cl +1.36	Ar	
K -2.93	Ca -2.87	Ga -0.49	Ge	As	Se -0.67	Br +1.09	Kr	
Rb -2.93	Sr -2.89	In -0.34	Sn -0.14	Sb	Tc -0.84	I +0.54	Xe	
Cs -2.92	Ba -2.91	Tl -0.34	Pb -0.13	Bi +0.20	Po	At	Rn	
Fr	Ra -2.92							

Potenziali di riduzione e sistema periodico

Fonte: Elettrochimica.pdf – V 1.2 – Chimica Generale – Prof. A. Mangoni– A.A. 2006/2007

## Energia di Gibbs e lavoro massimo

- Dalle definizioni di  $E = q + w$  ed  $H = E + pV$   
 $dH = dE + d(pV) = dq + dw + d(pV)$
- In una trasformazione reversibile il lavoro è il massimo possibile:  $dw = dw_{\text{rev}}$  e  $dq = TdS$ , quindi  
 $dH = TdS + dw_{\text{rev}} + d(pV)$
- Per definizione  $G = H - TS$ . Esprimiamo  $dG$  utilizzando  $dH$ :  
 $dG = dH - TdS - SdT = TdS + dw_{\text{rev}} + d(pV) - TdS - SdT$
- A T= cost**  
 $dG = dw_{\text{rev}} + pdV + Vdp$
- Distinguiamo due componenti di  $dw_{\text{rev}}$ , il lavoro meccanico  $-pdV$  e il lavoro 'altro', ad esempio elettrico, dovuto a differenze di potenziale:  $dw_{\text{rev}} = -pdV + dw_a$ . Sostituendo e semplificando:  
 $dG = dw_a + Vdp$
- A p = cost** otteniamo  
 $dG = dw_a$

Nelle condizioni date la variazione  $\Delta G$  corrisponde al lavoro massimo  $\Delta w_a$

## Lavoro massimo e celle galvaniche

- Ricordiamo la definizione di potenziale elettrico:  

$$V = \frac{\text{lavoro}}{\text{carica}} = \frac{w}{Q} = \frac{J}{C}$$
- Il lavoro prodotto dal sistema è considerato con il segno negativo
- Per definizione una cella galvanica produce corrente, e in questo caso il potenziale della cella è positivo, quindi:

$$w = -QE$$

$$w_{\text{max}} = -QE_{\text{max}}$$

## Efficienza di una cella galvanica

- Q viene espressa mediante la costante di Faraday  
 $F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$
- e le moli  $n \text{ mol}^{-1}$  coinvolte nel processo:  
 $Q = nF$
- In un esperimento 1,33 mol di e<sup>-</sup> sono trasportati attraverso una differenza media di potenziale di 2,10 V
- Otteniamo  $Q = nF = 1,33 \times 96.485 \text{ C}$   
 $w = -QE = -2,69 \times 10^5 \text{ J}$
- Se la cella funzionasse sempre con  $V_{\text{max}} = 2,50$  avremmo  
 $w_{\text{max}} = -QE_{\text{max}} = -3,21 \times 10^5 \text{ J}$
- Possiamo calcolare l'efficienza della cella:

$$\frac{w}{w_{\text{max}}} \times 100 = \frac{-2,69 \times 10^5}{-3,21 \times 10^5} \times 100 = 83,8\%$$

## Energia di Gibbs e lavoro massimo di una cella

- Abbiamo ottenuto

$$\Delta G = w_{\text{max}}$$

$$-QE_{\text{max}} = w_{\text{max}}$$

- Quindi  $\Delta G = -QE_{\text{max}}$
- Ponendo  $Q = nF$  otteniamo:

$$\Delta G = -QE_{\text{max}} = -nFE_{\text{max}}$$

- In condizioni standard:

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

Verifica della spontaneità di una reazione

Per la teoria elettrochimica  $E^\circ > 0$

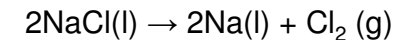
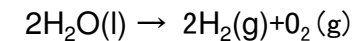
Per la termodinamica  $\Delta G^\circ < 0$

## Equazione di Nernst

- Abbiamo ottenuto  $\Delta G = -nFE$
- Utilizziamo la relazione generale  
 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_r$
- dove  $Q_r$  è il quoziente di reazione, e otteniamo  
 $-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q_r$   
 $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$
- L'equazione di Nernst ci dà il potenziale di cella per qualsiasi valore di  $Q_r$
- In condizioni di equilibrio  $E = 0$  e ponendo  $Q_r = K$   
 $E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$
- Possiamo calcolare la K di equilibrio conoscendo il potenziale standard della cella

## Elettrolisi

- In generale un processo elettrolitico consiste nell'impiego di energia per ottenere una particolare reazione chimica che altrimenti non si realizzerebbe
- Le reazioni elettrolitiche più tipiche consistono nella separazione di un composto negli elementi costituenti:



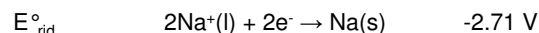
**Le celle galvaniche forniscono energia**  
**Le celle elettrolitiche consumano energia**

## Elettrolisi dell'NaCl

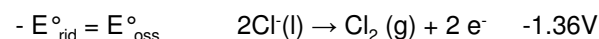
### Le premesse

- Consideriamo la seguente reazione riferita a NaCl fuso
- $2\text{NaCl}(l) \rightarrow 2\text{Na}(l) + \text{Cl}_2(g)$

- Il sodio è ridotto:



- Il cloro è ossidato

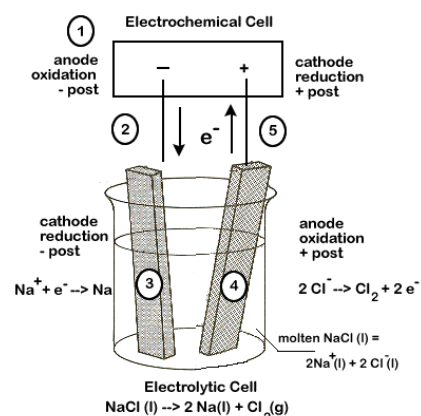


- $E^{\circ}_{\text{rid}} + E^{\circ}_{\text{oss}} = -4.07\text{V}$

- **La reazione non è spontanea, ma se introduciamo sufficiente energia, in una cella opportuna, realizziamo il fenomeno dell'elettrolisi**

## Elettrolisi

### Schema e applicazione all'NaCl



- **1** Un flusso di elettroni è prodotto in una cella galvanica
- **2** Gli elettroni lasciano la cella attraverso il circuito esterno
- **3** Gli elettroni creano un elettrodo negativo nella cella elettrolitica: gli ioni Na<sup>+</sup> sono attratti e ridotti
- **4 e 5** Il circuito si chiude con la cessione di elettroni da parte degli ioni cloro attratti al polo positivo e il ritorno degli elettroni nella cella galvanica

Attenzione!

Celle galvaniche      anodo ossidazione (-)    catodo riduzione (+)  
 Celle elettrolitiche    anodo ossidazione (+)    catodo riduzione (-)

## Aspetti quantitativi dell'elettrolisi

### Leggi di Faraday

- **1<sup>a</sup>** La massa di una sostanza prodotta a un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita a quell'elettrodo.
- **2<sup>a</sup>** Il numero di faraday di carica elettrica richiesto per scaricare una mole di sostanza a un elettrodo è uguale al numero di cariche elementari  $z$  in 'eccesso' di quello ione
  - Per  $\text{Cu}^{2+}$   $z = 2$ , per  $\text{S}^{2-}$   $z = 2$

## Aspetti quantitativi dell'elettrolisi

### Leggi di Faraday

- Le leggi si esprimono con la formula:  $m = \frac{MQ}{zF}$ 
  - $m$  è la massa della sostanza prodotta all'elettrodo
  - $Q$  è la carica totale passata attraverso la soluzione
  - $z$  è il numero di elettroni trasferiti per ione
  - $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  è la costante di Faraday
  - $M$  è la massa molare della sostanza
- La quantità di elettricità  $Q$  è data da

$$Q = \int_0^T I(t) dt$$

Se l'intensità di corrente è costante si ha  $n = \frac{IT}{zF}$

$n = m/M \text{ mol}$  è la quantità di sostanza (le moli)

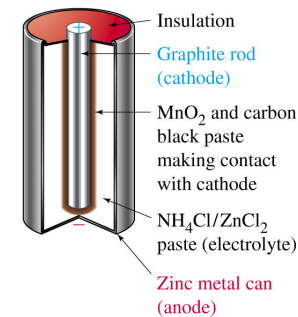
## L'elettrochimica in pratica

### Le pile commerciali

- Le pile galvaniche sono 'serbatoi' di energia chimica, disponibile ad essere trasformata in energia elettrica
- Lo sviluppo continuo di nuovi dispositivi elettronici ha reso universale e quotidiano l'uso di pile
- Distinguiamo due tipi di pile
  - pile o batterie **primarie**: le reazioni elettrochimiche sono irreversibili e non è possibile il processo di ricarica
  - pile o batterie **secondarie**: le reazioni elettrochimiche sono reversibili ed è possibile il processo di ricarica

## L'elettrochimica in pratica

### La pila Leclanché



- All'anodo:  

$$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$$
- Al catodo:  

$$2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$$
- Seguono reazioni importanti:  

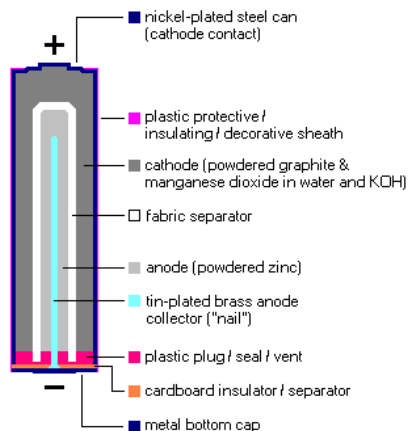
$$\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{Cl}^{-} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2(\text{s})$$

Vedremo la funzione di  $\text{NH}_4^{+}$  come acido di Brønsted in una delle prossime lezioni

## L'elettrochimica in pratica

### La pile alcaline

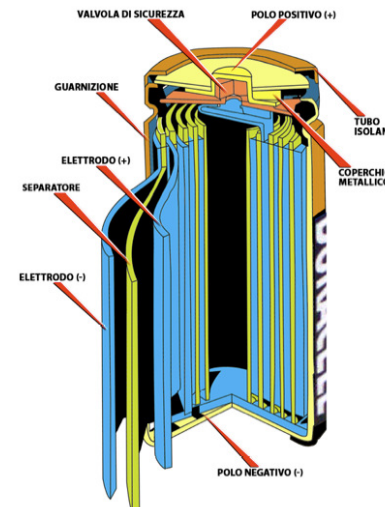


- Lo svantaggio maggiore delle pile Leclanché è lo sviluppo di ammoniaca che attorno al catodo interromperebbe la corrente.
- Le pile alcaline utilizzano come elettroliti  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ .
- All'anodo:  

$$\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$$
- Al catodo:  

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

## Pile reversibili



- Schema generale:
  - La parte centrale è costituita da un rotolo costituito da tre tipi di fogli con materiali diversi
    - materiale separatore spugnoso imbevuto di  $\text{KOH}$
    - anodo (-),  $\text{Cd}$  o lega, depositati su una griglia metallica
    - catodo (+), polvere di  $\text{NiO}_2$ , depositato su una griglia metallica
    - involucro d'acciaio in contatto con l'anodo
    - coperchio di acciaio in contatto con il catodo

Nelle batterie Ni-Cd:

