

Celle galvaniche Questioni energetiche

- Sia data una generica cella galvanica
anodo (-) | elettrolita anodico || elettrolita catodico | catodo (+)
- Il potenziale della cella E° 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_{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 ΔG corrisponde al lavoro massimo Δw_a

Lavoro massimo e celle galvaniche

- Ricordiamo la definizione di potenziale elettrico:

$$V = \frac{\text{lavoro } w}{\text{carica } Q} = \frac{J}{C}$$
- 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⁻ 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:

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

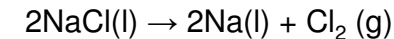
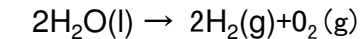
Verifica della spontaneità di una reazione
 Per la teoria elettrochimica $E^\circ > 0$
 Per la termodinamica $\Delta G^\circ < 0$

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:



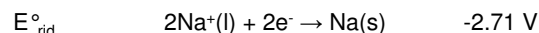
Le celle galvaniche forniscono energia
Le celle elettrolitiche consumano energia

Elettrolisi dell'NaCl

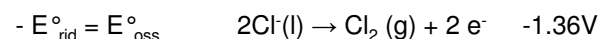
Le premesse

- 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

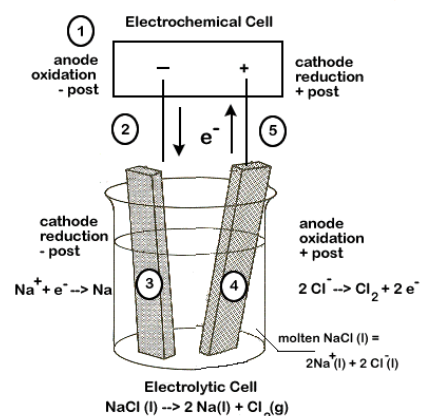


- $E^{\circ}_{\text{rid}} + E^{\circ}_{\text{oss}} = -4.07\text{V}$

- **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⁺ 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^a** La massa di una sostanza prodotta a un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita a quell'elettrodo.
- **2^a** 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 Cu^{2+} $z = 2$, per 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 $n = \frac{IT}{zF}$

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

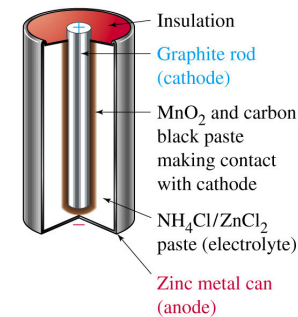
L'elettrochimica in pratica

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:

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

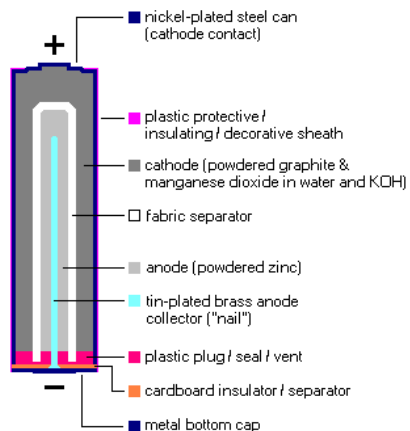
$$\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

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

Vedremo la funzione di NH_4^{+} come acido di Brønsted in una delle prossime lezioni

L'elettrochimica in pratica

La pile alcaline

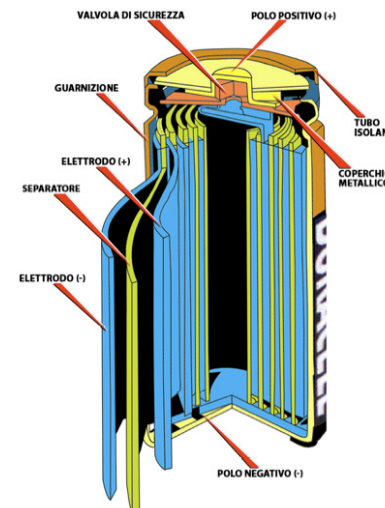


- Lo svantaggio maggiore delle pile Leclanché è lo sviluppo di ammoniaca che attorno al catodo interromperebbe la corrente.
- Le pile alcaline utilizzano come elettroliti NaOH o KOH .
- All'anodo:

$$\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$$
- All 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 KOH
 - anodo (-), Cd o lega, depositati su una griglia metallica
 - catodo (+), polvere di 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:

