

Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

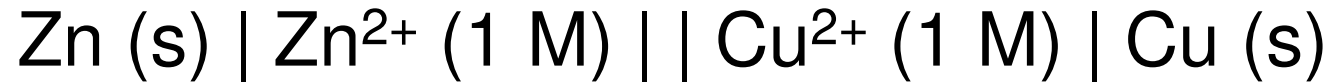
Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezioni 31-32

2010

Schema di una cella galvanica



Semicella
Ossidazione

Ponte salino

Semicella
Riduzione

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



Agenti riducenti: cedono elettroni

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li(s)}$	-3.04 V
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K(s)}$	-2.92 V
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba(s)}$	-2.90 V
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca(s)}$	-2.87 V
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-2.71 V
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg(s)}$	-2.36 V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al(s)}$	-1.66 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.76 V
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.41 V
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn(s)}$	-0.14 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb(s)}$	-0.13 V
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.02 V
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2(\text{g})$	0.00 V
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	0.34 V
$1/2\text{I}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	0.54 V
$1/2\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	0.62 V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77 V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	0.80 V
$1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	1.23 V
$1/2\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1.36 V
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51 V
$1/2 \text{F}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$	2.87 V

Sempre
più
ossidabili

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

Sempre
più
riducibili

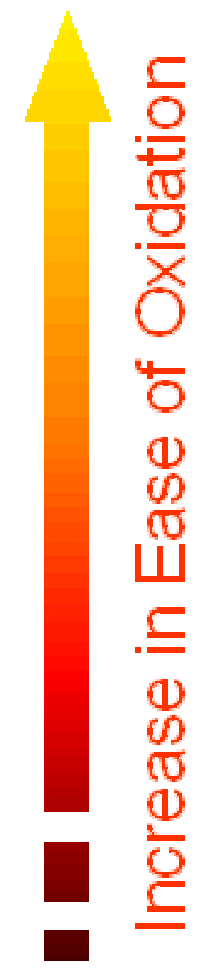


Agenti ossidanti: acquistano elettroni

Metal	Oxidation Reaction
Lithium	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$
Potassium	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$
Barium	$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$
Calcium	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$
Sodium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
Magnesium	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
Aluminum	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
Zinc	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Chromium	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$
Iron	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
Cobalt	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$
Nickel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
Tin	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Lead	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$
Hydrogen	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$E^\circ_{\text{rid}} < 0$ Copper	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
Silver	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
Mercury	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$
Platinum	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$
Gold	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$

$E^\circ_{\text{rid}} > 0$

$E^\circ_{\text{rid}} < 0$



Come leggere la tavola dei potenziali standard di riduzione

Gli acidi che cedono H^+ intaccano tutti i metalli con $E^\circ_{\text{rid}} > 0$

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

<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="background-color: #8B4513; color: white; padding: 5px;">H 0</td> </tr> </table>							H 0	He
H 0								
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	Te -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

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: $dw = dw_{rev}$ e $dq = TdS$, quindi

$$dH = TdS + dw_{rev} + d(pV)$$

- Per definizione $G = H - TS$. Esprimiamo dG utilizzando dH :

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS - SdT$$

- **A T = cost**

$$dG = dw_{rev} + pdV + Vdp$$

- Distinguiamo due componenti di dw_{rev} , il lavoro meccanico $-pdV$ e il lavoro 'altro', ad esempio elettrico, dovuto a differenze di potenziale: $dw_{rev} = -pdV + dw_a$. 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:

- potenziale elettrico = $\frac{\text{lavoro}}{\text{carica}} = \frac{w}{Q} \quad V = \frac{J}{C}$

- 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:

$$w = -QE$$

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

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

$$\Delta G = w_{\max}$$
$$- QE_{\max} = w_{\max}$$

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

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

- 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:



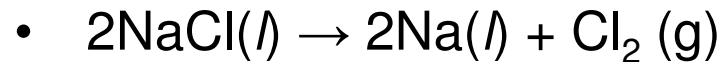
Le celle galvaniche forniscono energia

Le celle elettrolitiche consumano energia

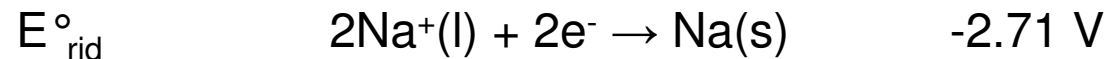
Elettrolisi dell'NaCl

Le premesse

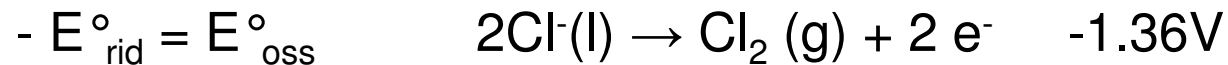
- Consideriamo la seguente reazione riferita a NaCl fuso



- Il sodio è ridotto:



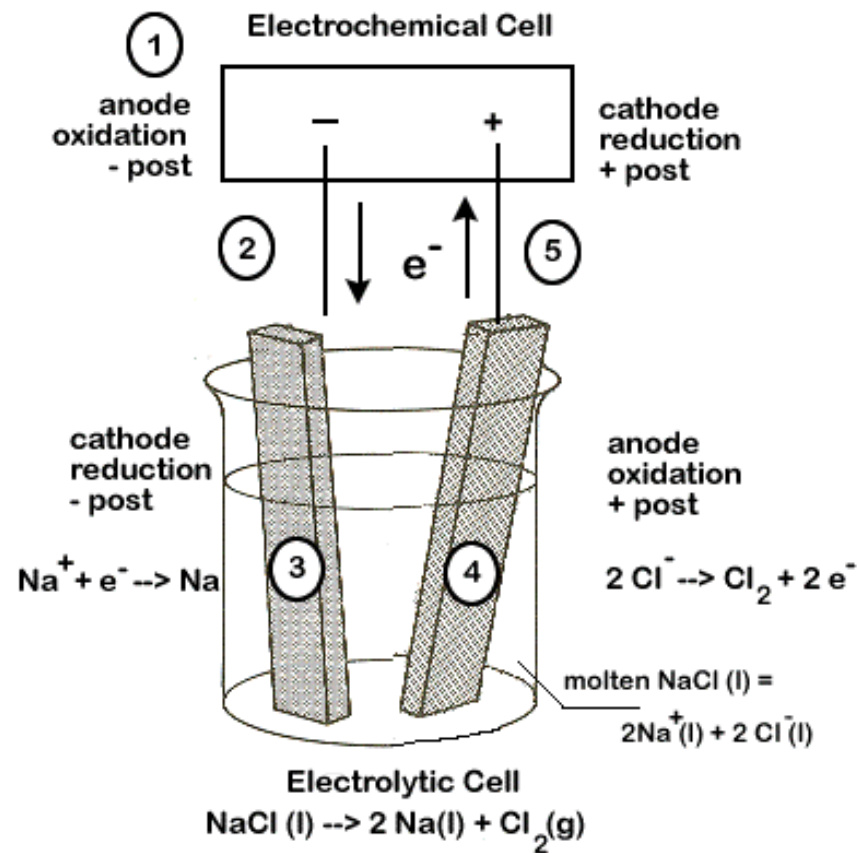
- Il cloro è ossidato



- **$E^\circ_{\text{rid}} + E^\circ_{\text{oss}} = -4.07\text{V}$**
- **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
 - $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ 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)

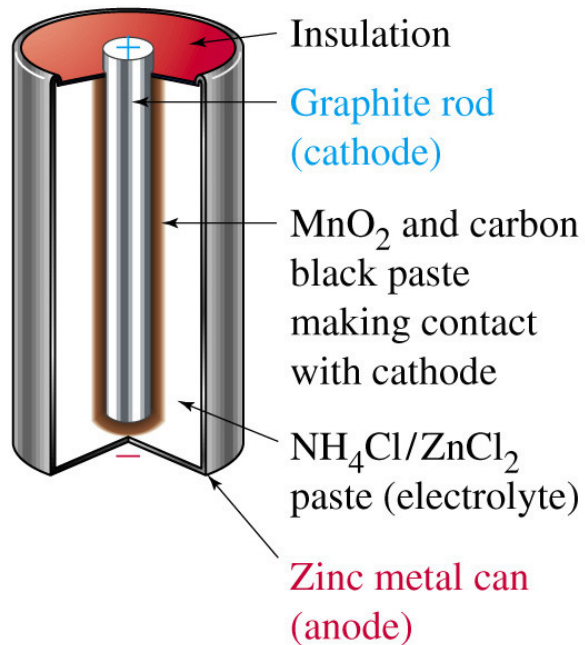
L'elettrochimica in pratica

Le pile commerciali

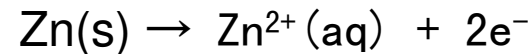
- Le pile galvaniche sono 'serbatoi' di energia chimica, disponibile ad essere trasformata in energia elettrica
- Lo sviluppo continuo di nuovi dispositivi elettronici ha reso universale e quotidiano l'uso di pile
- Distinguiamo due tipi di pile
 - pile o batterie **primarie**: le reazioni elettrochimiche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

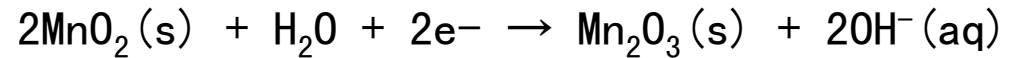
La pila Leclanché



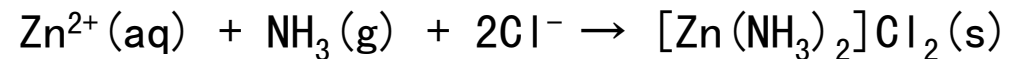
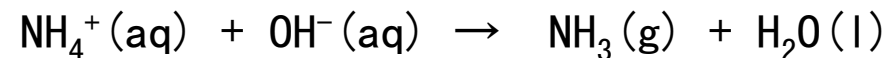
- All'anodo:



- Al catodo:



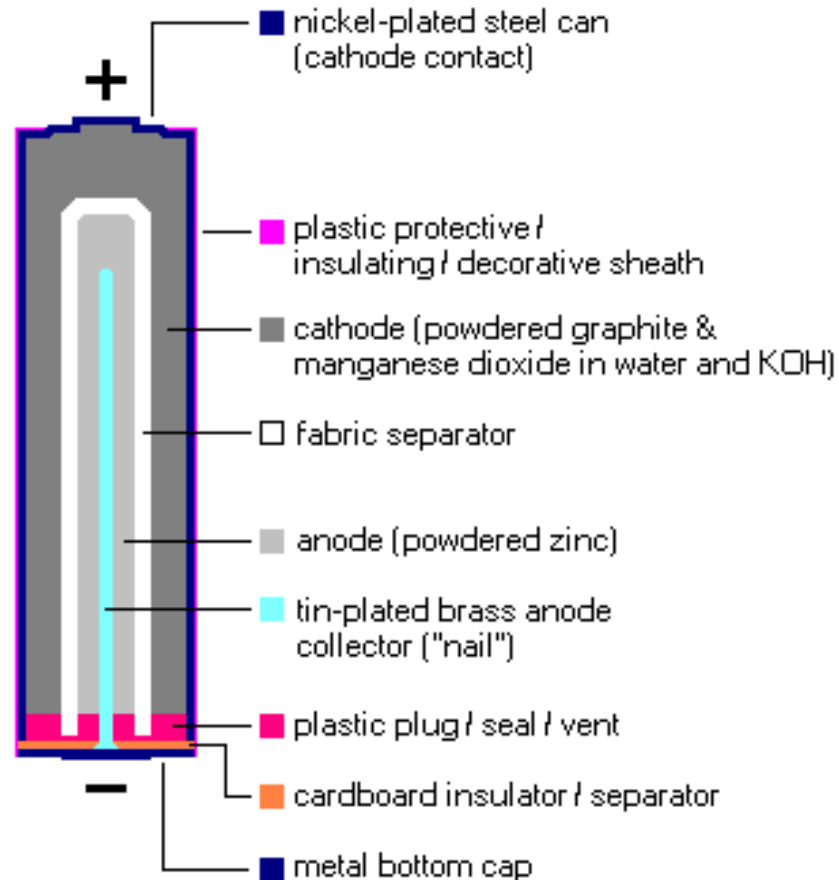
- Seguono reazioni importanti:



Vedremo la funzione di NH₄⁺ come acido di Brønsted in una delle prossime lezioni

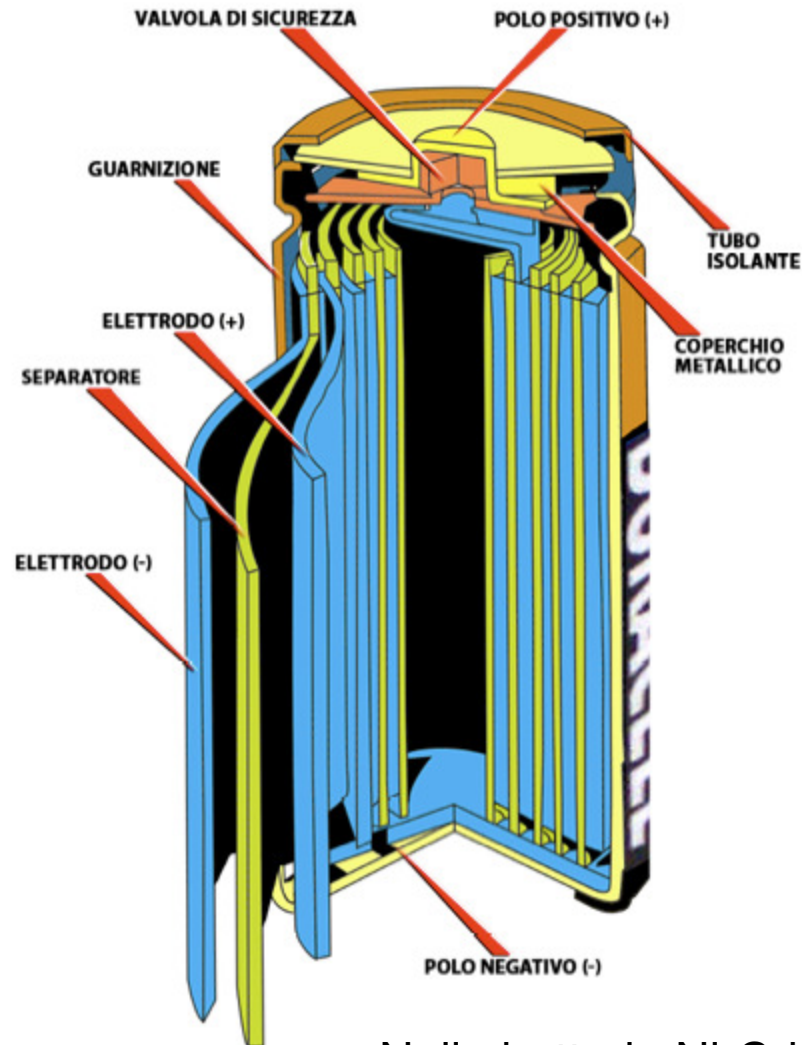
L'elettrochimica in pratica

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

Pile reversibili



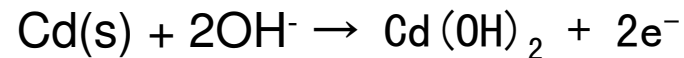
- Schema generale:

- La parte centrale è costituita da un rotolo costituito da tre tipi di fogli con materiali diversi

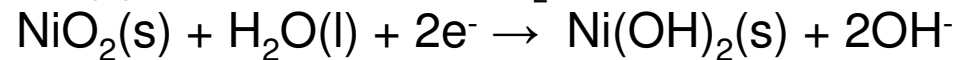
- materiale separatore spugnoso imbevuto di KOH
- anodo (-), Cd o lega, depositati su una griglia metallica
- catodo (+), polvere di NiO₂, depositato su una griglia metallica
- involucro d'acciaio in contatto con l'anodo
- coperchio di acciaio in contatto con il catodo

Nelle batterie Ni-Cd:

anodo



catodo



$E^\circ = 1,2 \text{ V}$