

ELETTROCHIMICA

energia elettrica \leftrightarrow energia chimica

trasformazioni in cui si hanno trasferimenti (flussi) di elettroni \rightarrow red-ox \rightarrow cambiano numeri di ossidazione

spesso in ambiente acquoso

importanti fenomeni (respirazione, corrosione, ...) e applicazioni industriali (pile, accumulatori di energia ...)

redox \rightarrow somma di una riduzione e di una ossidazione

POTENZIALI ALL'INTERFACCIA

ioni M^{n+} , nel metallo M, vicino alla superficie, possono passare in soluzione, solvatati da molecole di H_2O

\rightarrow in soluzione ho un eccesso di cariche positive e sulla superficie di M ho carica negativa \rightarrow si forma un **DOPIO STRATO**

che determina un campo elettrico in prossimità della superficie

\rightarrow doppio strato impedisce che passino in soluzione altri M^{n+}

M diversi hanno diversa tendenza a mandare M^{n+} in soluzione

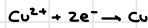
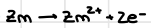
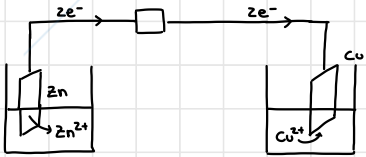
PILA DANIELL

considero redox $Zn(s) + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

ora si considerano le due semireazioni $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ e $Cu^{2+} \rightarrow Cu$

\rightarrow Zn ha più tendenza a mandare ioni in soluzione di Cu \rightarrow su Zn(s) tendo ad avere un carica negativa maggiore

si genera un flusso di elettroni da Zn a Cu



DEF CATODO \rightarrow elettrodo sul quale avviene la REAZIONE DI RIDUZIONE

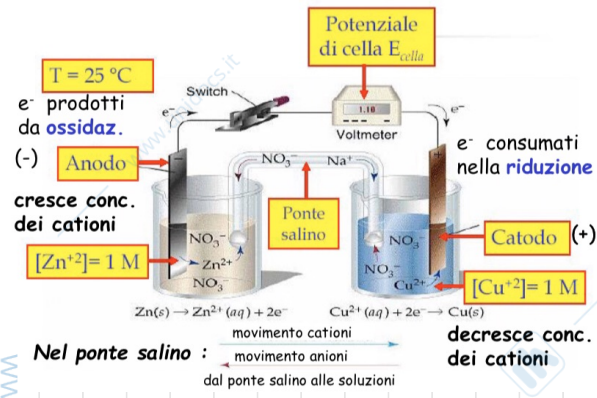
\rightarrow elettrodo da cui gli elettroni entrano dal circuito esterno nel dispositivo

ANODO \rightarrow elettrodo sul quale avviene la reazione di ossidazione

\rightarrow elettrodo da cui gli elettroni escono dal dispositivo e vanno al circuito esterno

CELLA GALVANICA \rightarrow sistema costituito da due semicelle (o semielementi) in cui l'energia interna chimica di una reazione spontanea viene trasformata in lavoro elettrico

Pila Daniell



$W_{elett} (J) = -Q \text{ (Coulomb)} \cdot \Delta E \text{ (Volt)}$
 $Q \text{ (Coulomb)} = I \text{ (Ampere)} \cdot t \text{ (s)}$

$W_{elett} = I \cdot \Delta S \cdot \Delta E$

La carica Q che passa in una cella dipende dalla quantità di materia che reagisce agli elettrodi

1 Faraday = carica (un Coulomb) trasferita se passa una mole di elettroni → $F = N_A \cdot q_e = 96488 \text{ C/mol}$

LEGGE DI FARADAY → La quantità di materia (mole) che reagisce (o si consuma) agli elettrodi è determinata dalla stechiometria red-ox e dalla carica (mole di elettroni) che passa nel circuito

$dG = dH - TdS - SdT$
 $dH = dE + PdV + VdP$

a T e P costanti → $dG = dH - TdS = dE + dPV - TdS$ (inoltre $dE = dq_{rev} + dw_{rev}$)
 quindi $dG = dq_{rev} + dw_{rev} + PdV - TdS$
 $dw_{rev} = dw_{rev, esp} + dw_{rev, no esp} = -PdV + dw_{rev, no esp}$
 lavoro elettrico
 $dG = dq_{rev} - PdV + dw_{rev, no esp} + PdV - TdS \rightarrow dw_{rev, no esp} = dw_{rev, max} \rightarrow \Delta G = W_{utile max}$

ΔG = massima quantità di lavoro utile che si può ricavare da una reazione chimica

$W_{UTILE MAX} < 0$ per una pila che funziona

se la reazione viene fatta procedere in modo infinitamente lento → $W_{UTILE REV} = W_{UTILE MAX} = \Delta G$
 $\Delta G = -Q\Delta E = -nF\Delta E$

ΔE grandezza intensiva → potenziale a circuito aperto della cella $E_{CELL} = E^+ - E^- = E_{CATODO} - E_{ANODO}$

$W_{elett} > \Delta G = -nF\Delta E$ → se lavoro non reversibile si ha meno lavoro elettrico

se $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta E > 0$

in condizioni standard si ha $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

E_{anodo} e E_{catodo} non sono misurabili individualmente, ma derivabili da ΔE di celle che li utilizzano come

semielementi $\rightarrow E$ sono i potenziali di riduzione di semicella o semielemento

I potenziali di riduzione sono legati alla differenza tendente, di diversi metalli, a mandare con un soluzione

I potenziali di riduzione vengono misurati e messi in scala relativa per confronto con una semicella di riferimento

standard (semielemento a idrogeno) in una pila

\rightarrow elettrodo di Pt immerso in una soluzione acquosa $\rightarrow [H_3O^+] = [H^+] = 1.0 M$ su cui gorgoglia H_2 a $p_2(H_2) = 1.0 \text{ bar}$

si ha la semireazione $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ \rightarrow poiché $[H^+] = [H_2] \rightarrow \Delta G^\circ = 0$ e quindi $\Delta G^\circ = -nFE = 0$

\rightarrow questo elettrodo ha un potenziale standard di riduzione di semielemento $E^\circ(H^+/H_2) = 0.0 V$

Le specie che si ossidano hanno un E negativo \rightarrow (valore massimo in modulo 3,05)

Le specie che si riducono hanno un E positivo \rightarrow (valore massimo $\sim 2,87$)

POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE \rightarrow valori di E misurati per semielementi, in condizioni standard e a $25^\circ C$, rispetto all'elettrodo H^+/H_2 standard, danno la serie elettrochimica di E° (per reazioni di riduzione)

\rightarrow se E molto positivo \rightarrow specie ossidante è un forte ossidante

\rightarrow specie ossidante ha alta tendenza a ridursi

\rightarrow specie riducente è stabile

\rightarrow se E è molto negativo \rightarrow specie riducente è un forte riducente

\rightarrow specie riducente ha alta tendenza a ossidarsi

\rightarrow specie ossidante è stabile

\rightarrow reazione spontanea se $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta E < 0$

POTENZIALI DI RIDUZIONI $\rightarrow M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$ in ambiente acquoso

POTENZIAL DI IONIZZAZIONE $\rightarrow M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-(g)$

$I(M)$ per cationi metallici ed E° sono correlati ma non in modo lineare

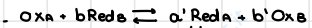
si considera reazione $M(s) + H^+(aq) \rightarrow M^+(aq) + \frac{1}{2} H_2(g)$ \rightarrow se $I(M)$ e ΔH_{sub}° grandi $\rightarrow E$ grande $\rightarrow M$ stabile

\rightarrow se ΔH_{idr}° grande $\rightarrow E$ piccolo $\rightarrow M^+$ stabile

$\rightarrow \Delta H$ idratazione è maggiore se ione è piccolo

EQUAZIONE DI NERNST

ΔE in condizioni non standard



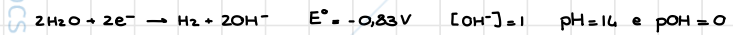
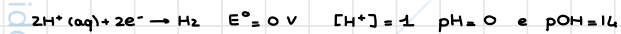
$$Q = \frac{[Red_A]^{a'} [Ox_B]^{b'}}{[Ox_A]^a [Red_B]^b} \rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \rightarrow \text{divido per } -nF \rightarrow -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q \rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - 2,3 \frac{RT}{nF} \log Q$$

quando $T = 298 K \rightarrow 2,3 \frac{RT}{F} = 0,059 \rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$

all'equilibrio $\Delta G = 0, \Delta E = 0$ e $Q = k \rightarrow \Delta E = 2,3 \frac{RT}{nF} \log k_{eq} \rightarrow \frac{0,059}{n} \log k_{eq} \rightarrow k_{eq} = 10^{n\Delta E / 0,059}$
 $\hookrightarrow k$ cresce di un fattore $10^{n\Delta E}$

generica semireazione di riduzione $\rightarrow aOx + ne^- \rightarrow a'Red^{n-} \rightarrow E = E^\circ - 2,3 \frac{RT}{nF} \log Q = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red^{n-}]^{a'}}{[Ox_A]^a}$

Semireazioni dove compaiono ioni H_3O^+ o OH^- \rightarrow concentrazioni variano di $\sim 10^{14}$ con il pH $\rightarrow E$ dipende fortemente dal pH



a $pH = 0$ ($pH = 14$) si ha $E = 0 V \rightarrow E$ cresce al decrescere di pH \rightarrow aumento H^+ favorisce riduzione

In una stessa redox non ha senso avere contemporaneamente H_3O^+ e OH^-

Sono stabili termodinamicamente in soluzioni acquose solo:

• specie che si ossidano con $E_{red} < E_1 = -1,23 - 0,059 pH$

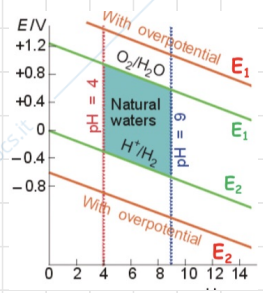
• specie che si riducono con $E_{red} > E_2 = 0 - 0,059 pH$

In pratica H_2O viene ossidata ad O_2 da specie ossidanti con $E > E_1 + 0,6$

viene ossidata a H_2 da specie riducenti con $E < E_2 - 0,6 V$

questo perché specie ossidanti con $E < E_1 = E_1 + 0,6$ hanno velocità di reazione ~ 0

specie riducenti con $E > E_2 = E_2 - 0,6$ hanno velocità di reazione ~ 0



non è detto che esista un percorso, o meccanismo di reazione, cinematicamente accessibile ovvero con velocità di reazione diversa da zero

↳ **SOVRATENSIONE** = potenziale, in eccesso rispetto al dato termodinamico, perché la reazione avvenga

- non si ha sovratensione quando ΔE tra reazioni di coppie è maggiore di 0,6 V (a meno che non si abbia passivazione)
- si sviluppano molecole gassose neutre → sovratensioni di circa 0,5-0,6 V
- si hanno reazioni redox non compatibili → cambiamenti differenti dei numeri di ossidazione sulla specie ossidante e riducente → devono avvenire più passaggi

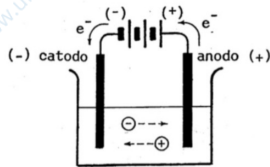
PILA CHIMICA → energia chimica si trasforma in energia elettrica

→ reazioni redox spontanee $\Delta G_{red-ox} < 0$ e $\Delta E_{red-ox} > 0$

ELETTROLISI → energia elettrica trasformata in energia chimica

→ si realizzano redox non spontanee $\Delta G_{redox} > 0$ e $\Delta E_{redox} < 0$

ELETTROLISI



CATODO

- accumulo di e^- dal circuito esterno
- migrano specie neutre o ioni negativi che hanno acquistato e^- dall'elettrodo
- riduzione → acquisto di e^-

ANODO

- e^- vengono sottratti dal circuito esterno
- migrano specie neutre o ioni negativi che cedono e^- all'elettrodo
- ossidazione → rimozione di e^-

si impone una differenza di potenziale $\Delta E_{dec} > \Delta E_{cell}$

che spinge elettroni verso Zn

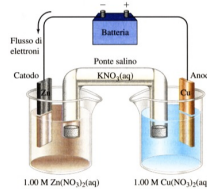
Zn diventa catodo → riduzione

Cu diventa anodo → ossidazione → sottraggio elettroni

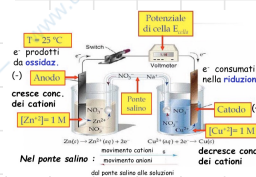
$E_{dec} > E_{cell} = E_{rid} - E_{ox}$

La polarità degli elettrodi resta la stessa → avviene reazione inversa

rispetto alle pile



ELETTROLISI



PILA

RIDUZIONE CATODO → tendenzialmente cationi, specie neutre, solvente

OSSIDAZIONE ANODO → tendenzialmente anioni, specie neutre, solvente

- Specie ioniche tendono a migrare verso gli elettrodi di segno opposto → trasporto di corrente

- perché la corrente continua a fluire in una direzione si devono scaricare delle specie agli elettrodi

→ si riducono e si ossidano le specie con il minor ΔE applicato

→ CATODO: si riduce la specie ossidata presente con E più elevato (maggiore tendenza a ridursi)

ANODO: si ossida la specie ridotta presente con E più basso (con maggiore tendenza a ossidarsi)

- affinché avvenga l'elettrolisi, ΔE applicato deve superare un potenziale minimo → potenziale della pila in corto

circuito che si oppone ai processi di scarica

→ $E_d = E^*(anodo) - E^*(catodo)$

E_d = POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE

avvengono le reazioni che comportano $E_d < E^*(anodo) - E^*(catodo)$

POTENZIALE PRATICO di ELETTROLISI

- E_d è relativo a condizioni di equilibrio termodinamico

$E_{pr} = E_d + E_{circ} + E_{sovrat} > E_d$

resistenza circuito

sovratensione eventuale

RAFFINAZIONE ELETTROLITICA del RAME

- condotta in una cella elettrolitica il cui anodo è costituito dal metallo da raffinare mentre il catodo è costituita da una lamina dello stesso metallo allo stato puro immersi in una soluzione di $CuSO_4(aq)$

all'anodo il metallo da raffinare si ossida passando in soluzione come catione che si riduce al catodo depositandosi come metallo puro

$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 V$ → molto basso

• altri metalli contenuti nel rame non raffinato hanno E^* ancora più basso → questi metalli si ossidano ma i suoi ioni non riescono a ridursi

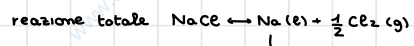
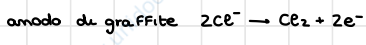
• metalli più nobili non riescono nemmeno a ossidarsi → questi metalli si ossidano successivamente precipitando formando i **FANGHI ANODICI**

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

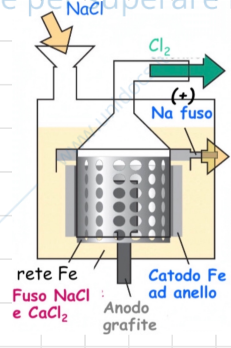
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

ELETTROLISI DI SALI FUSI

Si vuole ottenere Na da NaCl fuso in presenza di CaCl₂

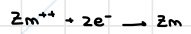
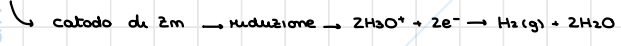


Na e Cl₂ non devono venire in contatto

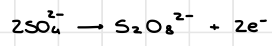


PREPARAZIONE DI METALLI

preparazione di Zn da soluzioni acquose ZnSO₄ acidificate con H₂SO₄

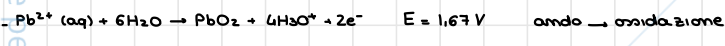
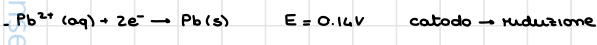


→ $E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$ e $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$ → dovrebbe svilupparsi H₂ MA la sovratensione di H₂ fa sì che si abbia deposito di Zn



→ $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V} < E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2,01\text{V}$ → si sviluppa O₂

BATTERIA AL PIOMBO (RICARICABILI)

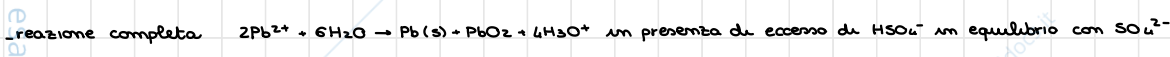


reazione avviene in soluzione acquosa e H₂SO₄

PbSO₄ che si forma viene trattenuto da rete in prossimità degli elettrodi

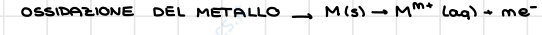
PbSO₄ poco solubile

non avviene ossidazione di H₂O ad O₂ e la riduzione di H₃O⁺ a H₂ a causa della sovratensione



CORROSIONE DEI METALLI

- complesso di fenomeni chimici che causano l'alterazione dei materiali metallici



- azione corrosiva di O_2
- corrosione = ossidazione

- i metalli più soggetti a corrosione hanno E° basso (eccezione passivazione)

↳ fattori cinetici importanti

PASSIVAZIONE

- alcuni metalli con E° molto negativi resistono meglio all'ossidazione di metalli con E° maggiori

- a contatto con l'acqua si ricoprono di uno strato di ossido insolubile e aderente \rightarrow barriera cinetica alla corrosione

- passivazione spontanea \rightarrow difesa ottimale \rightarrow al contrario della protezione artificiale si rigenera immediatamente

↳ in assenza di passivazione la corrosione di Al, Ti, Cr, Zn sarebbe così rapida da impedire l'utilizzo

PROTEZIONE DI METALLI DA CORROSIONE

- ricopertura di un metallo con metallo più nobile (E° maggiore)

↳ ES: Fe ricoperto da Cu

Cu deve essere uniforme \rightarrow discontinuità favorisce corrosione galvanica

- ricopertura di un metallo con un metallo meno nobile che si passiva (E° minore)

↳ ES: Fe ricoperto da Zn

Se lo strato protettivo si deteriora \rightarrow Zn si corrode preferenzialmente, rallentando la corrosione di Fe

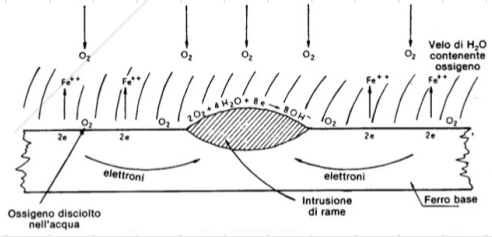
CORROSIONE GALVANICA

- Fe con intrusione di metalli più nobili (e acqua) \rightarrow esempio Cu

$E^{\circ} Fe^{2+}/Fe = -0,44 < E^{\circ} Cu^{2+}/Cu = 0,34 V \rightarrow$ ioni Fe^{2+} passano in soluzione preferenzialmente \rightarrow elettroni si spostano verso C

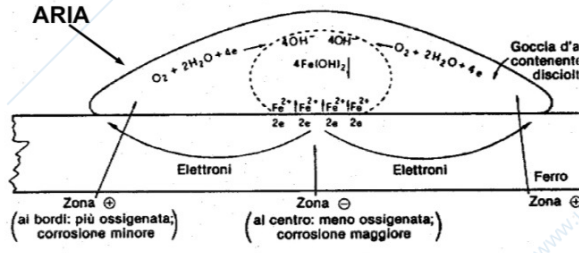
- elettroni vengono consumati lentamente da $O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ $E_{O_2/OH^{-}} = 0,401 V$

- H_2O non riesce a ossidare Fe in ambiente neutro



CORROSIONE PER AERAZIONE DIFFERENZIALE (zone diverse concentrazione a O_2)

- pila a concentrazione $[O_2]$
- Fe puro si corrode se sulla sua superficie umida si creano zone a diversa concentrazione di O_2
- azione ossidante di $O_2 + H_2O$ risiede nella reazione $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- a parità di pH questa reazione sarà spostata a destra quanto maggiore è la concentrazione di O_2 in H_2O
- zona a $> [O_2]$ diventa positiva e richiama elettroni dalla zona a $< [O_2]$ \rightarrow Fe si ossida
- questo tipo di corrosione interessa strutture di ferro e acciaio immerse in acqua \rightarrow zone prossima al fondo $[O_2]$ minore e quindi Fe si ossida (zona prossima a superficie $\rightarrow [O_2]$ maggiore $\rightarrow O_2$ si riduce più facilmente)
- \rightarrow danni per la corrosione maggiori in acque stagnanti
- questa corrosione si verifica su strutture di ferro verniciate \rightarrow se viene scrostata parte della vernice che protegge il ferro, la superficie esposta all'aria è più ricca di O_2 mentre le zone sotto la vernice sono più povere di O_2



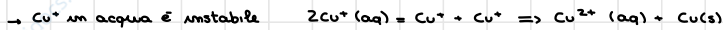
Esempio riferito alla goccia d'acqua SOLO per illustrare il meccanismo della corrosione per aereazione differenziale.

- in acidi la passivazione è spesso meno efficace
- per ossidi anfoteri la passivazione è meno efficace in presenza di basi forti

PROTEZIONE CATTODICA

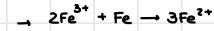
- si collega il metallo con anodi opportuni cioè con blocchi di metalli che si corrodono al posto del materiale da proteggere \rightarrow ANODI SACRIFICALI
- da solito hanno E^0 più basso

DISPROPORZIONAMENTO \rightarrow ci sono elementi che hanno più stati di ossidazione \rightarrow uno come potrebbe essere instabile in acqua



COMPROPORZIONAMENTO \rightarrow opposto del disproporzionamento

\rightarrow se sono presenti due stati di ossidazione non contigui e reagiscono a darne uno intermedio



- L' E°_{tot} non è la somma di E_1 e E_2

- G & E sono intensivi \rightarrow non variano se moltiplico per un fattore n di una semireazione

- G è estensivo