

## Cella elettrochimica

Una **cella elettrochimica** è un dispositivo nel quale una corrente elettrica è prodotta da una **reazione chimica spontanea** oppure è usata per provocare una **reazione non spontanea**.

### Cella galvanica (cella voltaica)

Una cella galvanica o voltaica è una **cella elettrochimica** che usa una **reazione chimica spontanea** per generare **una corrente elettrica**.

### Batteria elettrica

Una batteria elettrica è un dispositivo costituito da un **insieme di celle galvaniche** collegate in serie.

Se si introduce un **pezzo di zinco metallico** in una **soluzione acquosa di solfato di rame**, si deposita uno strato di rame sulla superficie dello zinco e il colore azzurro della soluzione si riduce di intensità.

Avviene una reazione redox tra zinco metallico e gli ioni rame (II) in soluzione acquosa:

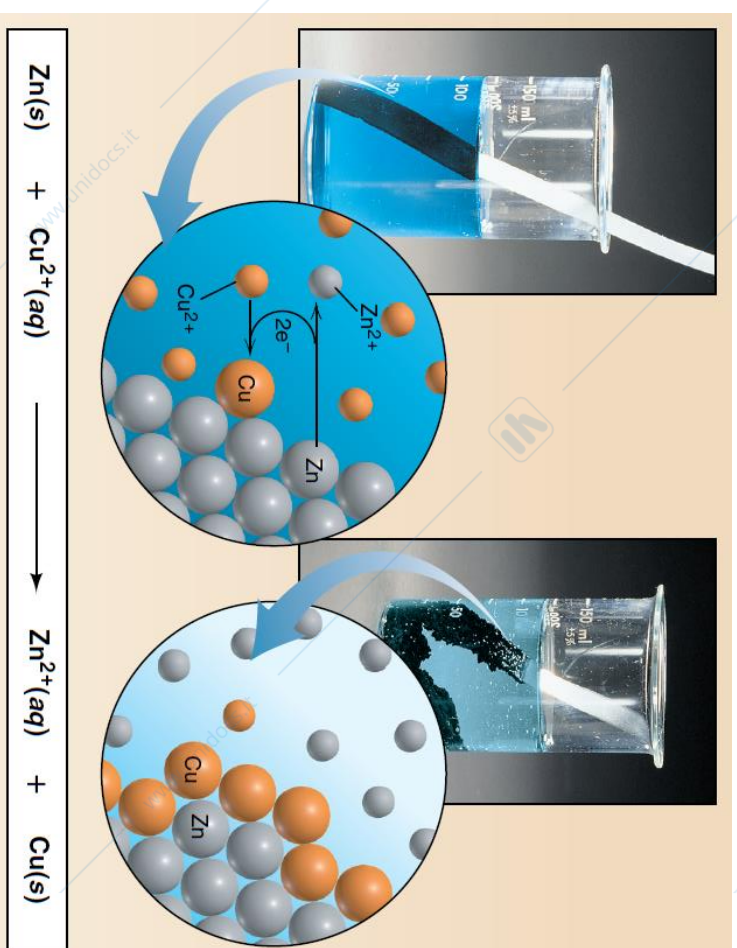
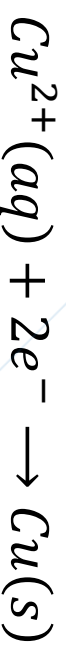


La reazione può essere distinta in due semi-reazioni

Semi-reazione di ossidazione



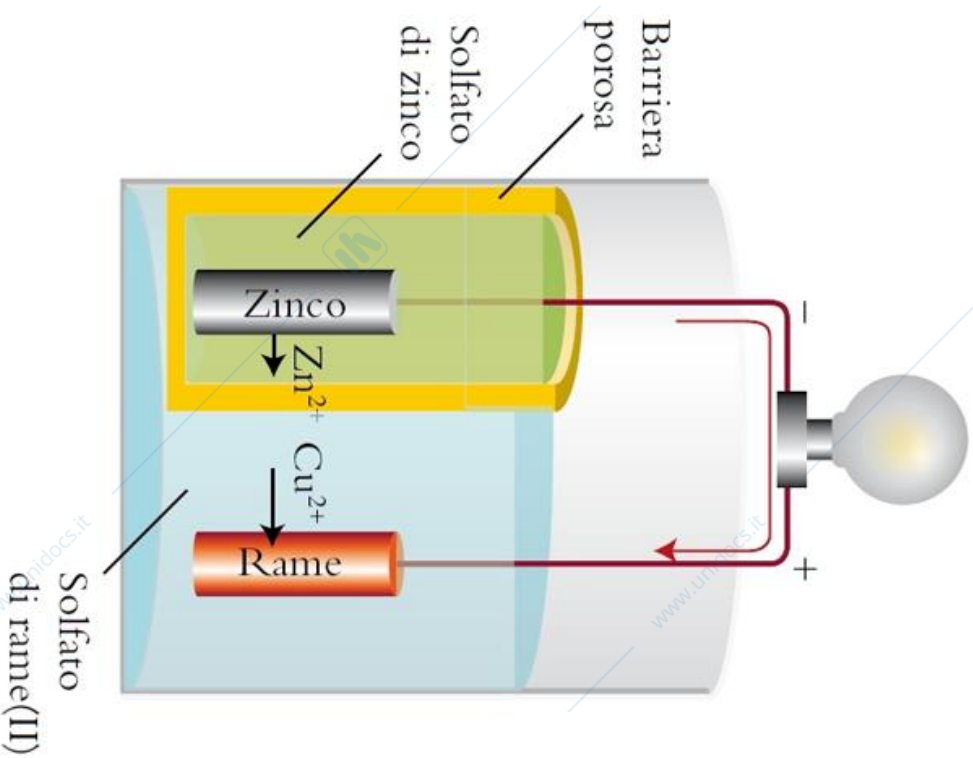
Semi-reazione di riduzione



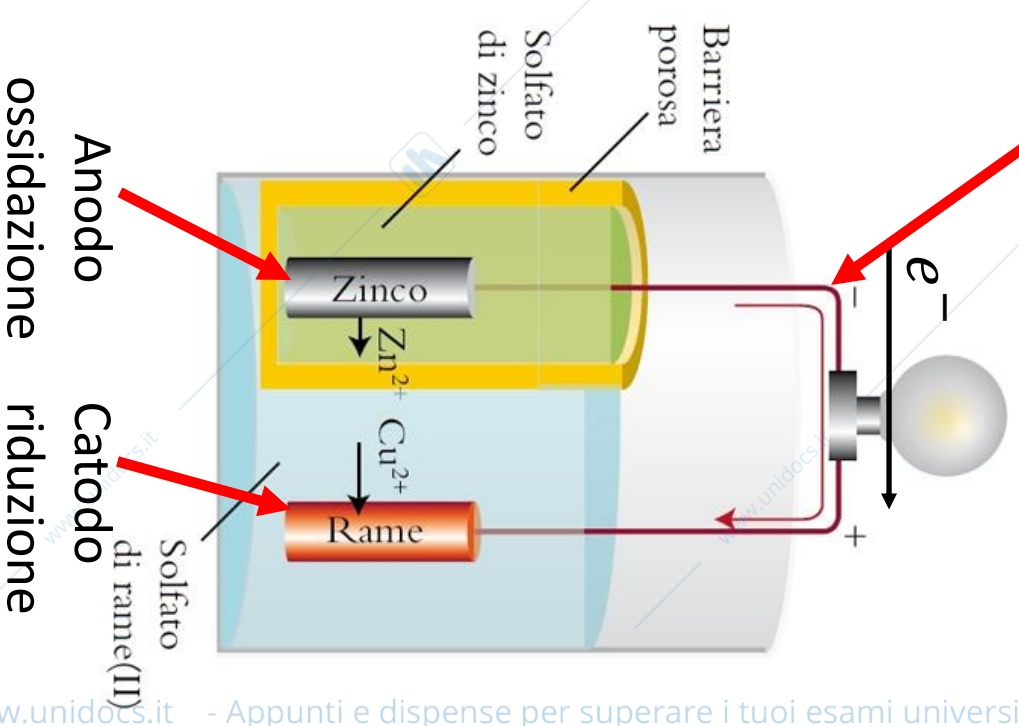
Si può realizzare un dispositivo (cella di Daniell) in grado di far avvenire le due semi-reazioni separatamente.

Un componente metallico di zinco e uno di rame (elettrodi) collegati da un conduttore elettrico sono introdotti rispettivamente in una soluzione di solfato di zinco e in una soluzione di solfato di rame.

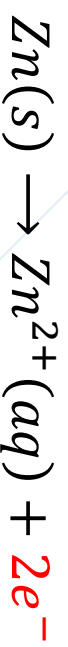
Le due soluzioni sono separate da un setto poroso che consente il trasferimento di ioni.



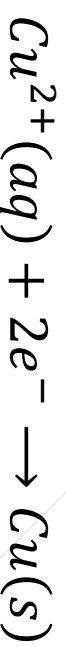
## Circuito elettrico esterno



Nell'elettrodo di zinco, detto **anodo**, avviene la **semi-reazione di ossidazione**



Nell'elettrodo di rame, detto **catodo**, avviene la **semi-reazione di riduzione**.



**Gli elettroni ceduti all'anodo dall'ossidazione sono trasferiti al catodo tramite il conduttore elettrico.**

Nella soluzione si ha un **flusso netto di cariche positive dall'anodo verso il catodo**.

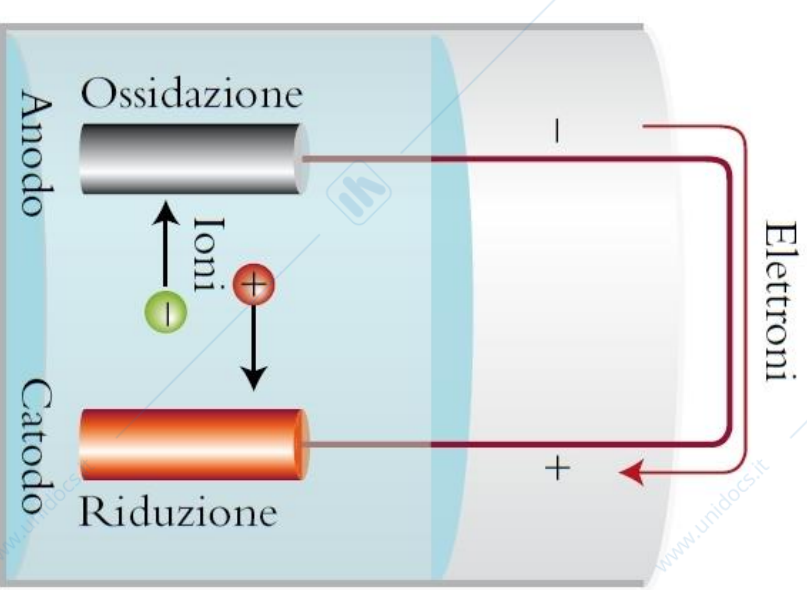
## Cella galvanica (cella voltaica)

La cella di Daniell è un esempio di cella galvanica.

Una **cella galvanica** o voltaica è una **cella elettrochimica** che usa una **reazione chimica spontanea** per generare **una corrente elettrica**.

- La reazione si svolge in due regioni separate.
- L'ossidazione ha luogo nell'elettrodo chiamato anodo.
- La riduzione ha luogo nell'elettrodo chiamato catodo.
- Gli elettroni liberati nell'anodo si trasferiscono tramite un circuito esterno al catodo.
- Il circuito elettrico è chiuso dagli ioni che trasportano la corrente elettrica attraverso la soluzione.

**Anodo (ossidazione) indicato con segno -**  
**Catodo (riduzione) indicato con segno +**



## **Ponte salino**

Nella cella di Daniell la soluzione anodica e quella catodica sono in contatto tramite un setto poroso, si ha quindi una parziale miscelazione delle due soluzioni.

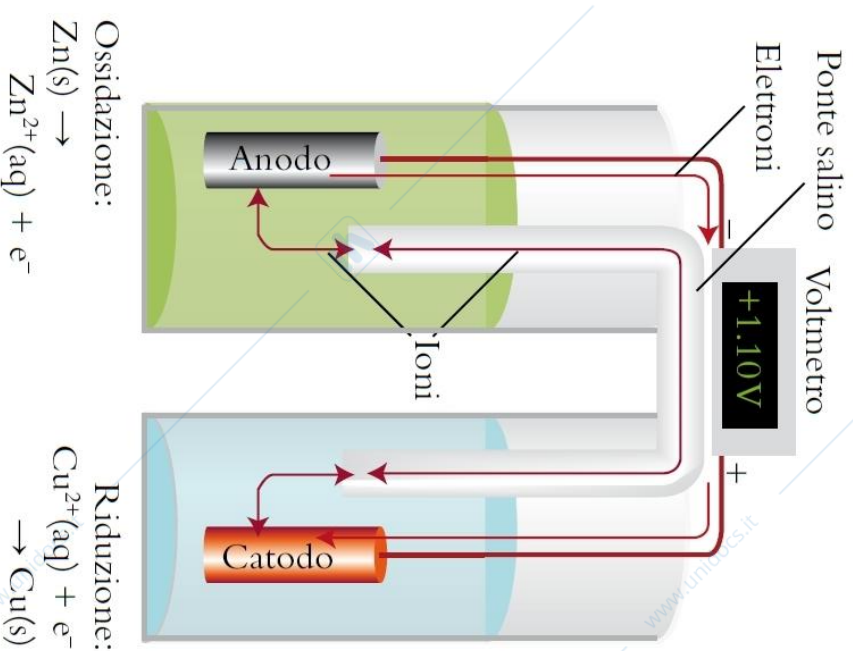
***La miscelazione di ioni diversi può alterare il voltaggio della cella, spesso questo fenomeno non è desiderato.***

***Per impedire la miscelazione e mantenere il contatto elettrico indispensabile per chiudere il circuito si utilizza un **ponte salino**.***

Un **ponte salino** è costituito da un **gel** condensato in un **tubo a U che contiene una soluzione concentrata di un sale**.

Il ponte salino consente il passaggio di ioni chiudendo il circuito elettrico.

Gli **ioni** di cui è costituito sono **scelti in modo da non interferire con il funzionamento della cella** (es. KCl).



## Diagramma di cella

La struttura di una cella è indicata in modo simbolico mediante il diagramma di cella.

In un diagramma di cella, **le fasi sono separate da una barra verticale**.  
**Gli elettrodi sono collocati alle estremità**.

Nel caso della cella di Daniell, il diagramma di cella è il seguente:



Nel caso in cui le due semi-celle siano collegate mediante un **ponte salino**, questo è indicato con una **doppia barra verticale**.



Il componente metallico di un elettrodo inerte si indica all'estremità.



Nel caso in cui la specie ossidata e quella ridotta si trovino nella stessa soluzione, queste sono separate da una virgola



Si può indicare la concentrazione delle diverse specie in soluzione

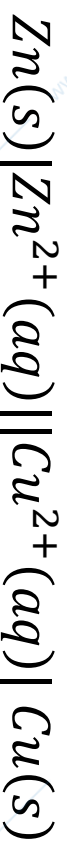


**Ad ogni diagramma di cella corrisponde un verso convenzionale della reazione di cella.**

**A sinistra** è collocato convenzionalmente **l'anodo (reazione di ossidazione)**.

**A destra** è collocato convenzionalmente il **catodo (reazione di riduzione)**.

**Se il potenziale di cella è positivo, il verso convenzionale corrisponde a quello reale. In caso contrario è opposto.**

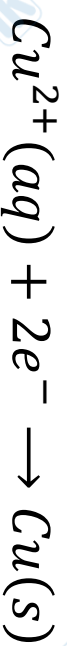


Sinistra (S)



(ossidazione)

Destra (D)



(riduzione)



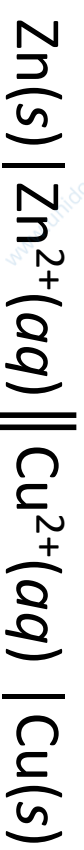
**$E_{\text{cell}} = +1 \text{ V}$**   $\Rightarrow$   **$\Delta G < 0$**  il verso è quello reale

## Diagramma di cella

I componenti di ogni semielemento vengono scritti nello stesso ordine con cui vengono scritti nelle semireazioni.

I componenti del compartimento  
**anodico** vengono scritti a **sinistra**.

I componenti del compartimento  
**catodico** vengono scritti a **destra**.



Una linea verticale rappresenta una separazione di fase tra i componenti di un semielemento.

Una doppia linea verticale indica la separazione fisica tra i due semielementi.

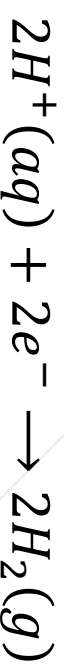
Se necessario, si scrivono tra parentesi le concentrazioni dei componenti in soluzione (se le concentrazioni non sono indicate si assume che siano 1 M).

## Elektrodi inerti

**Non tutte le reazioni elettrodiche comprendono un conduttore solido come reagente o come prodotto.**

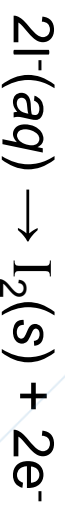
**Gli elettrodi possono essere semplicemente dei conduttori che accettando o cedendo elettroni consentono lo svolgimento delle semi-reazioni redox.**

Gli elettrodi inerti più comuni sono costituiti da **barrette di grafite o sono di platino** (conducono elettroni entro e fuori la cella ma non prendono parte alle semi-reazioni). La riduzione di ioni di idrogeno in soluzione acquosa può essere fatta avvenire su un elettrodo metallico.



## Cella con elettrodi inerti

Semireazione di ossidazione



Semireazione di riduzione

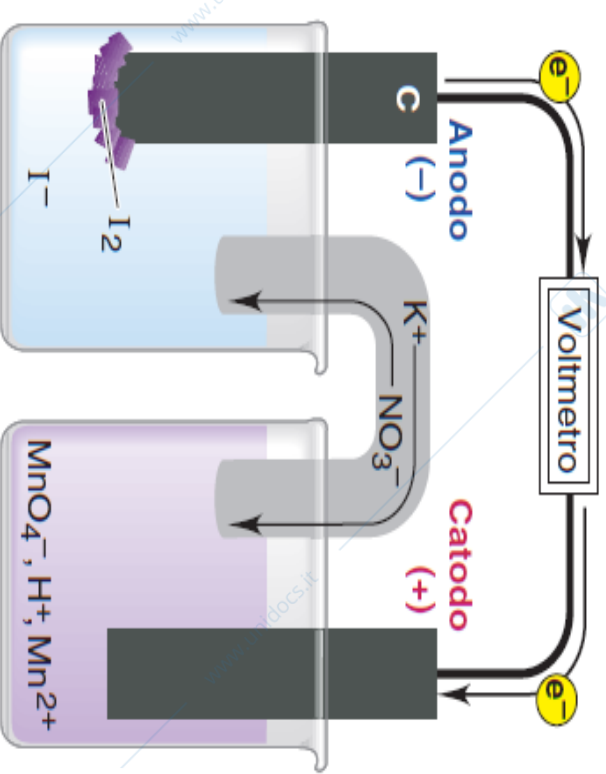


Reazione completa di cella



Si specifica l'elettrodo inerte.

I componenti nella stessa fase sono separati da una virgola.



## Lavoro elettrico

Un lavoro elettrico compiuto da una carica elettrica è uguale alla carica della particella moltiplicata per la differenza di potenziale tra la posizione finale e quella iniziale della carica.

$$W_e = q_e \Delta V$$

$q_e$ : carica elettrica in coulomb, C

$\Delta V$ : differenza di potenziale in volt, V

Nel caso del trasferimento di elettroni, il lavoro è

$$W_e = -e N_e \Delta V$$

$e$ : carica di un elettrone, C

$N_e$ : numero di elettroni, adimensionato

## Costante di Faraday

$$W_e = -eN_e\Delta V$$

Il numero di elettroni  $N_e$  nel lavoro elettrico è esprimibile impiegando il numero di moli  $n$  e la costante di Avogadro  $N_A$ .

$$N_e = nN_A$$

$n$ : numero di moli di elettroni, mol

$N_A$ : costante di Avogadro,  $\text{mol}^{-1}$

$$W_e = -neN_A\Delta V$$

L'espressione precedente è di norma scritta usando la **costante di Faraday**:

$$F = eN_A = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$$

$$W_e = -nF\Delta V$$

$n$ : numero di moli di elettroni trasferiti, mol

## Lavoro di una cella elettrolitica

**In un sistema a pressione e temperatura costante**

$$W_{amb} = -W_{extra} \leq -\Delta G$$

$$\max(W_{amb}) = -\Delta G \quad (\text{processo reversibile})$$

In una cella elettrolitica, il **lavoro extra è il lavoro elettrico** ( $W_{extra} = W_e$ )

$$W_{amb} = -W_e \leq -\Delta G \quad \text{e} \quad \max(W_{amb}) = -W_{e,rev} = -\Delta G$$

$$\text{Poiché } W_e = -nF\Delta V$$

$$-W_e = \mathbf{nF\Delta V} \leq \mathbf{-\Delta G} \quad \text{e} \quad \max(W_{amb}) = -W_{e,rev} = \mathbf{nF\Delta V}_{rev} = \mathbf{-\Delta G}$$

In una cella elettrolitica operante a **pressione e temperatura costante**

$$W_{amb} = -W_e = nF\Delta V \leq -\Delta G$$

La massima quantità di lavoro ottenibile è quando la cella opera in modo **reversibile**.

$$\max(W_{amb}) = nF\Delta V_{rev} = -\Delta G$$

La differenza di potenziale associata a una cella galvanica che opera in modo **reversibile** è detta **potenziale di cella**.

$$\Delta G = -nF\Delta V_{rev} = -nFE_{cell}$$

Il **potenziale di cella** è indicato anche con il termine **forza elettromotrice (fem)**.

## Equilibrio e processi reversibili

 processo reversibile  $\Leftrightarrow \Delta G = -nFE_{cell}$

**Una cella è in equilibrio quando il suo potenziale di cella è bilanciato da un generatore esterno di potenziale elettrico.**

Durante un *processo reversibile*, la *differenza tra il potenziale di cella e quello esterno* applicato è *infinitesima*, come conseguenza anche la *corrente è infinitesima*.

## Potenziale di cella e spontaneità di una reazione

Il valore del potenziale di cella può essere adottato come criterio per definire la spontaneità della reazione che avviene all'interno della cella.

$E_{cell} > 0$  ( $\Delta G < 0$ )  $\Rightarrow$  *la reazione è spontanea*

$E_{cell} < 0$  ( $\Delta G > 0$ )  $\Rightarrow$  *è spontanea la reazione inversa*

$E_{cell} = 0$  ( $\Delta G = 0$ )  $\Rightarrow$  *la reazione è in equilibrio*

## Potenziale di cella standard

Il **potenziale di cella standard**  $E_{cell}^0$  è per definizione

$$\Delta G^0 = -nF E_{cell}^0$$

$\Delta G^0$  è l'energia libera standard di reazione di Gibbs, cioè la differenza tra le energie libere dei prodotti e quelle dei reagenti presi nel loro **stato standard** alla **stessa temperatura del sistema**.

$$\Delta G^0 = \sum_{k=1}^C n_k \tilde{G}_k^0$$

$\Delta G^0$  e  $E_{cell}^0$  hanno dei valori caratteristici della reazione e dipendono solo dalla temperatura.

$\Delta G$  e  $E_{cell}$  cambiano con l'avanzamento della reazione e sono nulli all'equilibrio.

$\Delta G^0$  e  $\Delta G$  dipendono da come è bilanciata la reazione. Se si raddoppiano i coefficienti, raddoppiano i loro valori.

$$\sum_{k=1}^C \nu_k A_k = 0 \quad n_k^r = \nu_k \times 1 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \sum_{k=1}^C n_k^r \tilde{G}_k \quad \Delta G^0 = \sum_{k=1}^C n_k^r \tilde{G}_k^0$$

$$2 \times \sum_{k=1}^C \nu_k A_k = 0 \quad 2n_k^r = 2\nu_k \times 1 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad 2\Delta G = \sum_{k=1}^C 2n_k^r \tilde{G}_k \quad 2\Delta G^0 = \sum_{k=1}^C 2n_k^r \tilde{G}_k^0$$

$E_{cell}^0$  e  $E_{cell}$  non dipendono da come è bilanciata la reazione

$$E_{cell} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{2\Delta G}{2nF} \quad E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{2\Delta G^0}{2nF}$$

## Elektrodo standard di riferimento

Un potenziale standard di cella può essere visto come la differenza tra i potenziali standard di due elettrodi.

$$E_{cell}^0 = E_D^0 - E_S^0$$

Poiché si possono misurare solo le differenze di potenziale, per attribuire valori confrontabili ai singoli potenziali è necessario adottare per tutti un medesimo elettrodo di riferimento.

$$E_{cell}^0 = (E_D^0 - E_{rif}^0) - (E_S^0 - E_{rif}^0) = E_D^0 - E_S^0$$

Il valore del potenziale standard di riferimento può essere assunto per semplicità uguale a zero.

***Si è preso come riferimento il potenziale standard dell'elettrodo d'idrogeno ponendolo arbitrariamente uguale a zero a tutte le temperature.***

## Elettrodo standard a idrogeno (SHE)

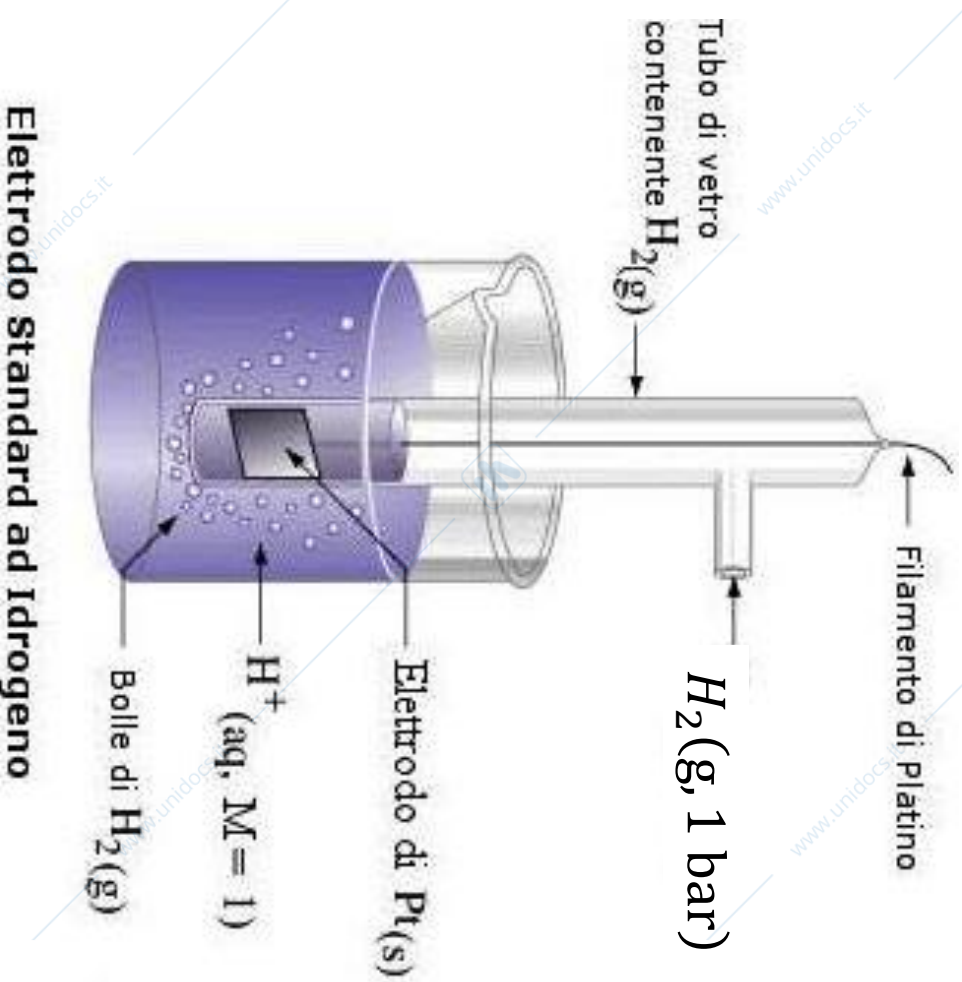
**In condizione standard (pressione di un bar e attività di  $H^+$  unitaria)**



$E^0(H^+/H_2) = 0$  a qualsiasi temperatura

**Il termine elettrodo a idrogeno si riferisce all'intero dispositivo necessario per far avvenire riduzione.**

Un elettrodo d'idrogeno è il compartimento dove l'idrogeno gassoso gorgoglia in una soluzione acida a contatto con conduttore metallico, di solito di platino spugnoso.



## Potenziale standard (di riduzione)

**Il potenziale standard di una coppia redox coincide con il potenziale standard di una cella nella quale la coppia redox costituisce l'elettrodo destro del diagramma di cella e l'elettrodo a idrogeno costituisce quello sinistro.**

Ad esempio



riduzione

equivale a

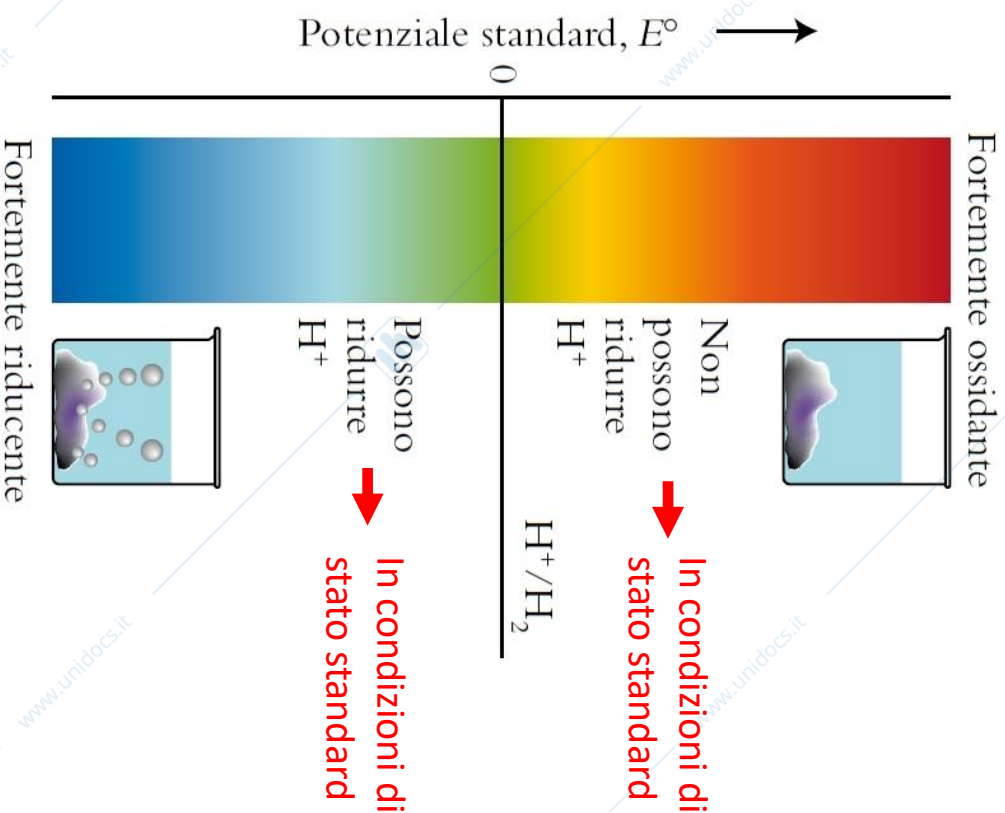


## Potenziali standard (di riduzione)

Se il potenziale standard di una coppia redox è **positivo**, la reazione redox in condizioni standard avviene nel verso della **riduzione**.

Se il potenziale standard è **negativo**, la reazione redox in condizioni standard avviene nel verso della **ossidazione**.

**Più il potenziale standard è positivo, più è elevato il potere ossidante del membro ossidante della coppia redox, cioè è più probabile che il membro subisca una riduzione.**



## POTENZIALI STANDARD

Semireazione di riduzione	E° (volt)
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,045
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2,925
$\text{Ba}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,906
$\text{Ca}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2,869
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,711
$\text{Mg}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,375
$\text{Al}^{+++}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,660
$\text{Mn}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,180
$\text{Cr}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,910
$\text{Zn}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,763
$\text{Cr}^{+++}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,740
$\text{Fe}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,440
$\text{Cd}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,403
$\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})} + \text{SO}_4^{--}_{(\text{aq})}$	-0,356
$\text{Co}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,280
$\text{Ni}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,250
$\text{Sn}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,140
$\text{Pb}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,126
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	<b>0.000</b>
$\text{Sn}^{+++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Sn}^{++}_{(\text{aq})}$	+0,150
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{Cu}^{++}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,337
$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \Rightarrow 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,401
$\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,521

$I_2(s) + 2e^- \Rightarrow 2I^-_{(aq)}$	+0,535
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow H_2O_{2(l)}$	+0,682
$Fe^{+++}_{(aq)} + e^- \Rightarrow Fe^{++}_{(aq)}$	+0,771
$Ag^+_{(aq)} + e^- \Rightarrow Ag_{(s)}$	+0,799
$Hg^{++}_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow Hg_{(s)}$	+0,855
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+ + 3e^- \Rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	+0,960
$AuCl_4^-_{(aq)} + 3e^- \Rightarrow Au_{(s)} + 4Cl^-_{(aq)}$	+1,001
$Br_{2(l)} + 2e^- \Rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	+1,065
$Pt^{++}_{(aq)} + 2e^- \Rightarrow Pt_{(s)}$	+1,200
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O_{(l)}$	+1,229
$Cr_2O_7^{--}_{(aq)} + 14H^+ + 6e^- \Rightarrow 2Cr^{+++}_{(aq)} + 7H_2O$	+1,330
$Cl_2(g) + 2e^- \Rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	+1,360
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \Rightarrow Pb^{++}_{(aq)} + 2H_2O$	+1,455
$Au^{+++}_{(aq)} + 3e^- \Rightarrow Au_{(s)}$	+1,500
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{++}_{(aq)} + 4H_2O$	+1,510
$H_2O_2(l) + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2O_{(l)}$	+1,770
$F_2(g) + 2e^- \Rightarrow 2F^-_{(aq)}$	+2,870



# Equazione di Nernst

Utilizzando la variazione dell'energia libera di Gibbs della reazione di cella si può ottenere l'espressione del potenziale di cella in funzione della composizione delle specie reagenti.

La variazione di energia libera di Gibbs, adottando la convenzione molare, è

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad \Delta G_r \text{ e } \Delta G_r^0 \text{ in } J \text{ mol}^{-1}$$

Introducendo i potenziali di cella si ha

$$\Delta G_r = -n_r F E_{cell} \quad \Rightarrow \quad E_{cell} = -\frac{\Delta G_r}{n_r F}$$

$$\Delta G_r^0 = -n_r F E_{cell}^0 \quad \Rightarrow \quad E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{n_r F}$$

dove  $n_r$  è **adimensionato** e corrisponde numericamente alle moli di elettroni trasferite  $n$

$$n = n_r \times 1 \text{ mol}$$

Si ha quindi che

$$-\frac{\Delta G_r}{n_r F} = -\frac{\Delta G_r^0}{n_r F} - \frac{RT}{n_r F} \ln Q$$

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT}{n_r F} \ln Q \text{ (equazione di Nernst)}$$

All'equilibrio

$$\Delta G_r = 0 \quad E_{cell} = 0 \quad Q = K^0$$

$$E_{cell}^0 = \frac{RT}{n_r F} \ln K^0$$

In logaritmi decimali, l'equazione di Nernst diventa

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} Q$$



$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} (a_{\text{Ag}^+})^2}{(a_{\text{Ag}^+})^2 a_{\text{Zn}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2} = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}/c_0}{(c_{\text{Ag}^+}/c_0)^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ M}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} \left[ \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{(a_{\text{Ag}^+})^2} \right] = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log_{10} \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right)$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{0,059159}{n_r} \log_{10} \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right)$$

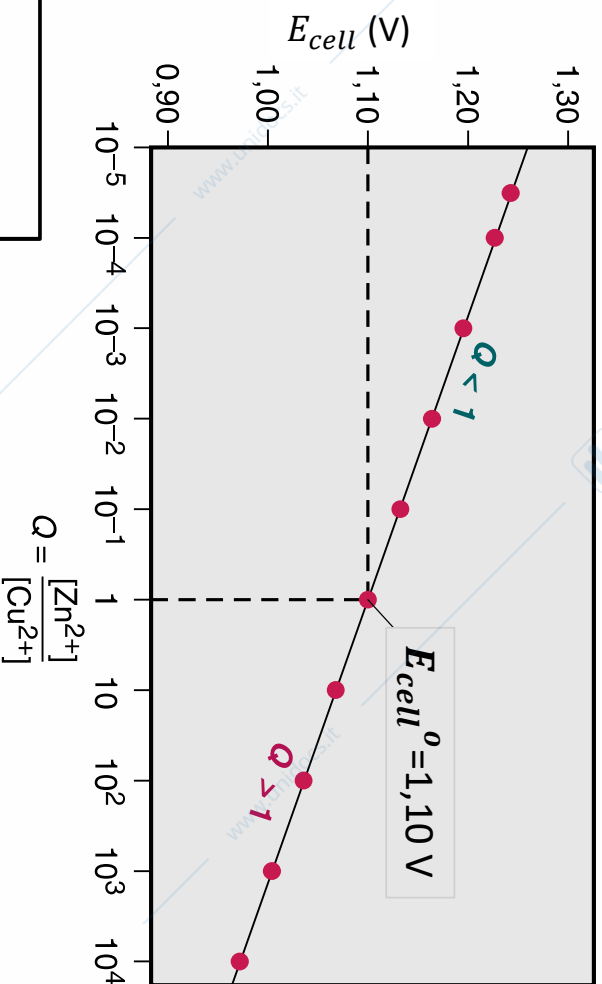


$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{n_r} \log_{10} Q$$

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

### Variazioni in $\Delta E$ e concentrazione

Stato di funzionamento della cella	$Q$	Concentrazioni relative di reagenti e prodotti	$0,0592 \text{ V} \log Q$ $n$
1. $E_{\text{cell}} > E_{\text{cell}}^{\circ}$	$< 1$	[prodotti] < [reagenti]	$< 0$
2. $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ}$	$= 1$	[prodotti] = [reagenti]	$= 0$
3. $E_{\text{cell}} < E_{\text{cell}}^{\circ}$	$> 1$	[prodotti] > [reagenti]	$> 0$
4. $E_{\text{cell}} = 0$	$= K$	[prodotti] $\gg$ [reagenti]	$= E_{\text{cell}}^{\circ}$



## Costante di equilibrio e potenziali standard

La costante di equilibrio di una reazione è ottenibile dal potenziale di cella standard

$$K^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{n_r F E_{cell}^{\circ}}{RT}\right)$$

**Poiché il potenziale di cella standard è ottenibile dai potenziali standard, questo consente di calcolare qualsiasi costante di equilibrio esprimibile in due semi-reazioni.**

**La costante di equilibrio aumenta esponenzialmente con il potenziale di cella standard**

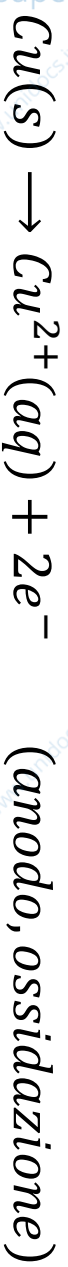
$$\text{Se } E_{cell}^{\circ} > 0 \quad \text{allora } K^{\circ} \gg 1$$

$$\text{Se } E_{cell}^{\circ} < 0 \quad \text{allora } K^{\circ} \ll 1$$

## Celle a concentrazione

Una soluzione concentrata e una soluzione diluita poste in contatto si miscelano spontaneamente fino a eguagliare le concentrazioni.

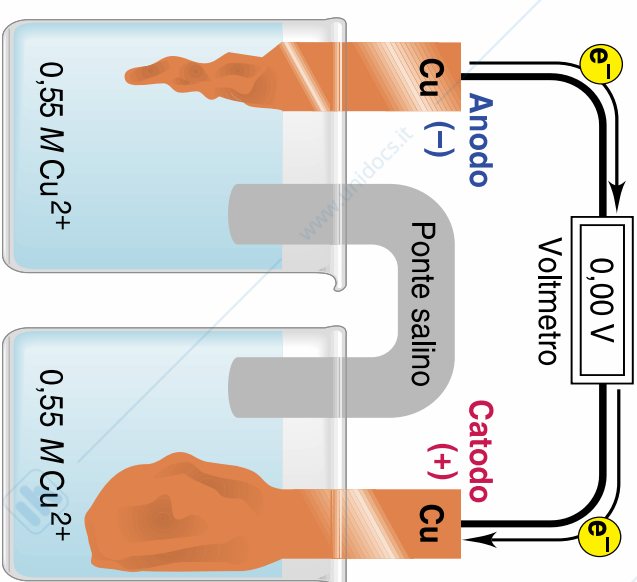
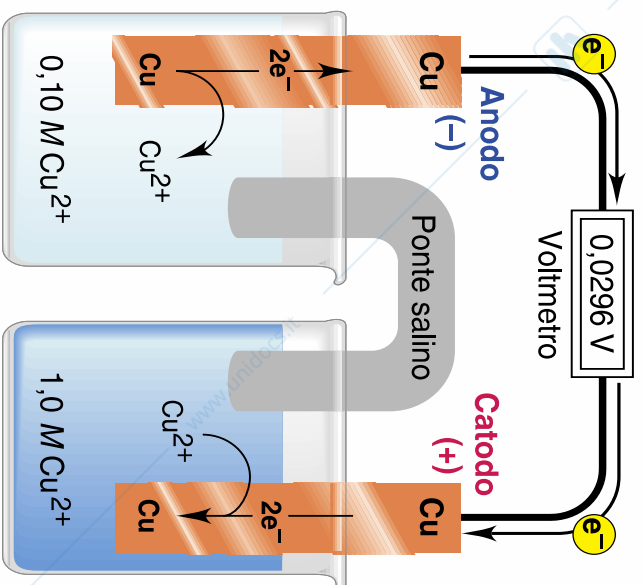
**Se le soluzioni sono poste in due semi-celle di una cella galvanica, la loro differenza di energia libera produce un lavoro elettrico fino ad eguagliare le concentrazioni.**



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{\circ}} - E_{\text{Cu}^{\circ}} = 0 \quad n_r = 2$$

$$A \ 25^{\circ}\text{C} \quad E_{\text{cell}} = -\frac{0,059159}{2} \log_{10} \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{diluita}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{concentrata}}} = +0,02958 \text{ V}$$

**Il potenziale di cella dipende unicamente dalle concentrazioni, quando sono uguali si annulla.**



$E_{cell} > 0$  finché le concentrazioni nelle due semicelle sono diverse.

Quando le due concentrazioni diventano uguali, la cella non può più compiere lavoro.

## **Elettrolisi**

L'elettrolisi è un processo in cui *si fanno avvenire della reazioni chimiche fornendo energia elettrica.*

### **Celle elettrolitiche**

Una cella elettrolitica è una cella elettrochimica nella quale ha luogo l'elettrolisi.

*L'elettrolita è di norma uno solo e le concentrazioni e le pressioni sono lontane dallo stato standard.*

## Celle elettrolitiche

Applicando ad un elettrolita AX dissociato nei propri ioni una corrente elettrica continua, è possibile far avvenire **reazioni chimiche non spontanee** con trasformazione di **energia elettrica in energia chimica**.

### ossidazione anodica



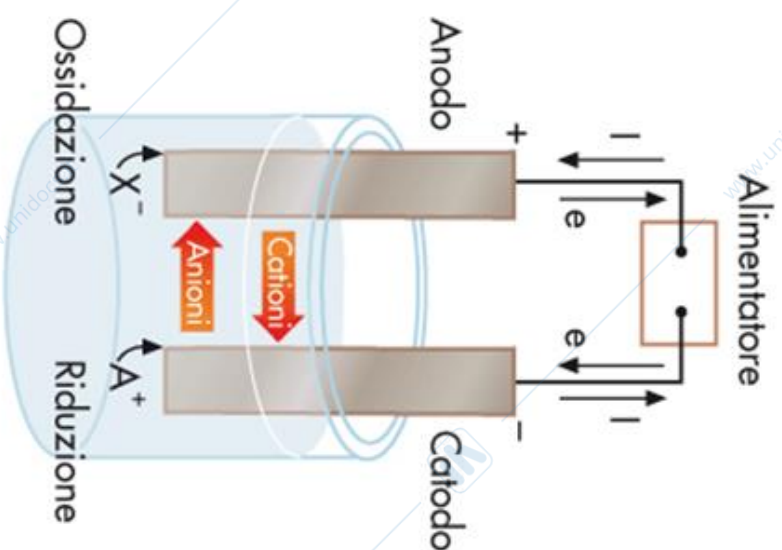
### riduzione catodica



**La convenzione sul segno degli elettrodi è opposta a quella delle celle galvaniche.**

**Anodo (ossidazione) indicato con segno +**

**Catodo (riduzione) indicato con segno -**



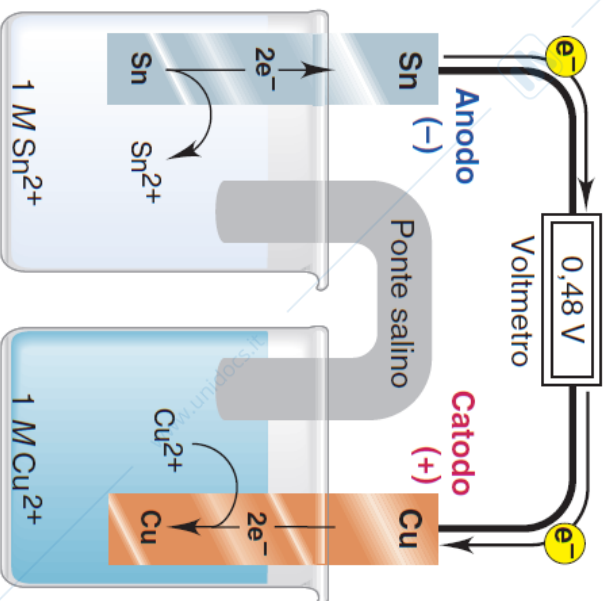
## Celle elettrolitiche

In una cella elettrolitica, come in una cella voltaica, **l'ossidazione avviene all'anodo e la riduzione avviene al catodo.**

Una sorgente esterna fornisce elettroni al **catodo che è negativo**, e li rimuove **dall'anodo che è positivo**. Gli elettroni fluiscono dal catodo all'anodo.

# La reazione stagno-rame - cella voltaica e cella elettrolitica

## Cella galvanica Cella voltaica



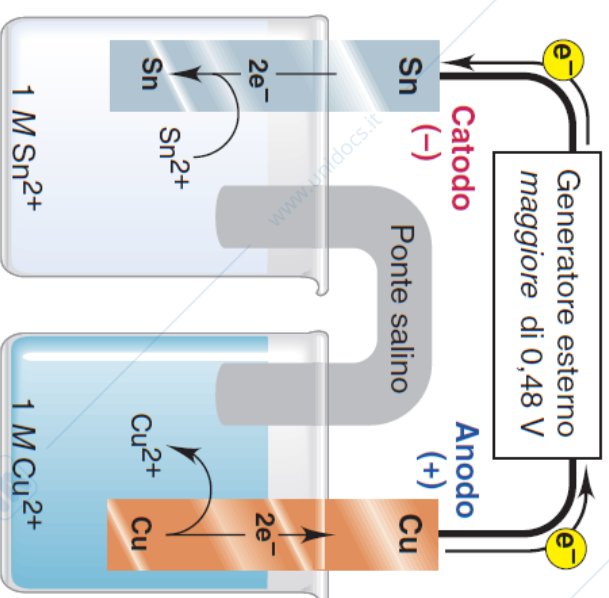
**Polarità**

**Catodo positivo**

**Anodo negativo**



**A** Cella voltaica

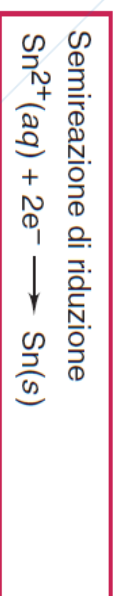


## Cella elettrolitica

**Polarità**

**Catodo negativo**

**Anodo positivo**



**B** Cella elettrolitica

## Elektrolisi dell'acqua

**Per avere una reazione in direzione opposta a quella in cui è spontanea è necessario fornire una differenza di potenziale maggiore a quella derivante dalla reazione inversa.**

Nel caso dell'elettrolisi dell'acqua



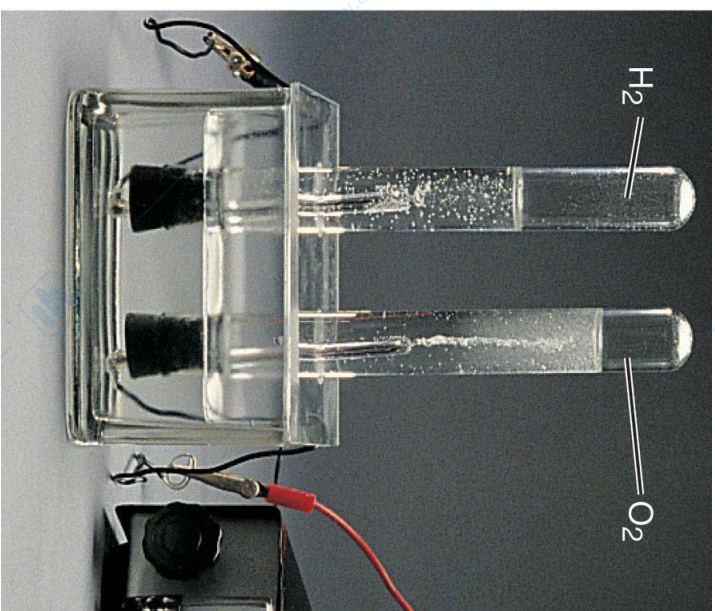
La reazione non è spontanea ( $E_{\text{cell}} < 0$ ), la reazione spontanea è quella inversa



L'elettrolisi richiede un generatore elettrico che applichi una differenza di potenziale maggiore di 1,23 V.

**L'ulteriore differenza di potenziale rispetto al potenziale di cella è detta sovrapotenziale o sovratensione.**

## Elettrolisi dell'acqua

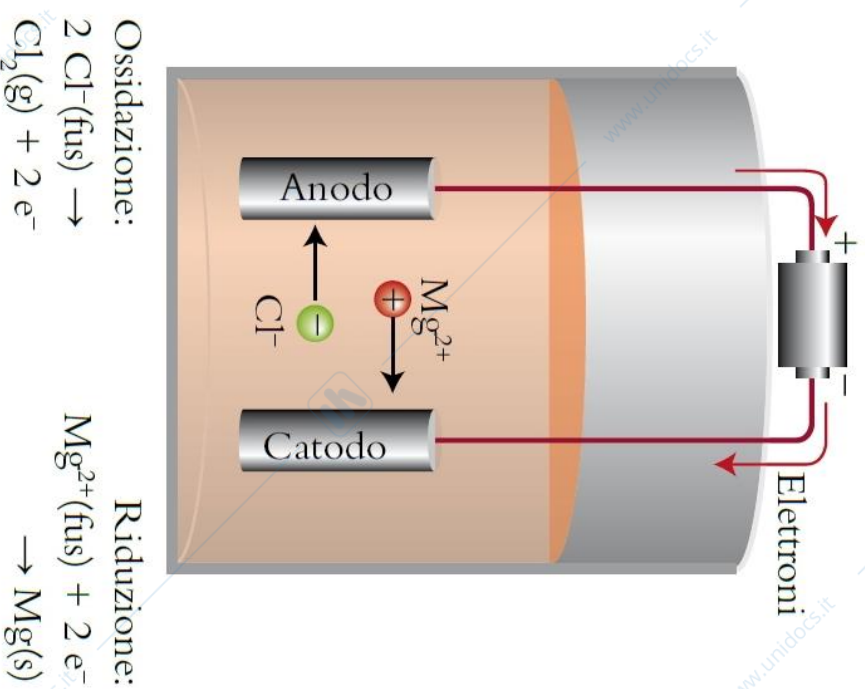


***La sovratensione è necessaria per far avvenire il processo a una velocità accettabile.***

In presenza di ioni non derivanti dalla dissociazione dell'acqua, è necessario considerare i loro potenziali di scarica.

***La tensione applicata deve essere sufficientemente alta da consentire una cinetica del processo significativa, ma non troppo alta da consentire la scarica indesiderata di altri ioni presenti.***

L'elettrolisi è impiegata per produrre metalli dai loro sali e per purificarli.  
**Processo Dow per la produzione del magnesio.**  
L'elettrolita è il **cloruro di magnesio fuso**.



## Legge dell'elettrolisi di Faraday

**La quantità di prodotto formato o di reagente consumato dalla corrente elettrica è stechiometricamente equivalente alla quantità di elettroni fornita.**

$$Q = It = n_e F \quad \Rightarrow \quad n_e = \frac{Q}{F} = \frac{It}{F}$$

**Q:** quantità di carica, C ( $A \cdot s$ )

**I:** intensità di corrente, A

**t:** intervallo di tempo, s

**$n_e$ :** quantità di elettroni in moli, mol

**F** =  $eN_A = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ , costante di Faraday

Per ogni mole di magnesio ridotta sono necessarie due moli di elettroni

