

L'ELETTROCHIMICA

CELLA GALVANICA (CELLA VOLTAICA, PILA): sistema elettrochimico capace di produrre corrente elettrica nel conduttore esterno a spese di una reazione chimica spontanea di ossidoriduzione.

ELETTRODO: piastre di conduttori elettrici inerti, presso i quali avvengono le reazioni.

ANODO: elettrodo (negativo) al quale avviene l'ossidazione. $X \rightarrow X^+ + e^-$

CATODO: elettrodo (positivo) al quale avviene la riduzione. $X^+ + e^- \rightarrow X$

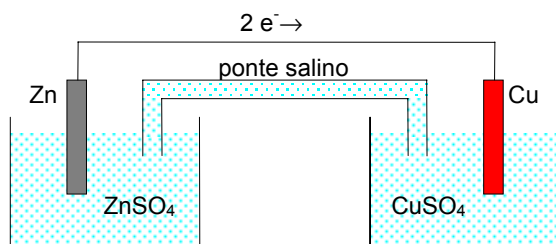
FORZA ELETTROMOTRICE (f.e.m.): è la differenza di potenziale che si forma tra i due elettrodi che causa il passaggio della corrente elettrica; un ponte salino (||) o un setto poroso (|) permettono il passaggio di ioni di elettroliti che non sono coinvolti nelle reazioni, che riequilibrano la carica nelle semicelle.

La pila si può rappresentare: (-) anodo | semireazione di ossidazione || (oppure |) semireazione di riduzione | catodo (+)

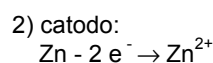
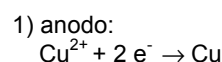
COPIA REDOX CONIUGATA: è costituita da una forma ossidata e da una ridotta che si possono trasformare, con passaggio di elettroni, l'una nell'altra. X^+ (forma ossidata) + $e^- \rightarrow X$ (forma ridotta)

PILA DANIELL: pila in cui si ottiene la reazione redox spontanea: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Pila Daniell:



Semireazioni:



All'equilibrio (pila scarica) si ha: $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$; $\Delta G = 0$

ELETTRODO NORMALE AD IDROGENO: è un elettrodo formato da: $Pt | H_2 (1 \text{ atm}) | H^+ [1M]$

POTENZIALE DI RIDUZIONE (E): valore della f.e.m. di una pila costituita da una semicella con una coppia redox coniugata e da una semicella con un elettrodo normale ad idrogeno.

POTENZIALE DI RIDUZIONE STANDARD (E°): è il potenziale di riduzione a concentrazioni = 1 M e pressioni = 1 atm.; per definizione $E^\circ (H_2 / H^+) = 0$, gli altri sono reattivi.

In una reazione elettrochimica tra due coppie redox, il reagente ossidante è la forma ossidata della coppia con potenziale di riduzione standard maggiore, il reagente riducente è la forma ridotta della coppia con potenziale di riduzione standard minore.

SERIE ELETTROCHIMICA DEI METALLI: è un elenco di metalli in ordine di potenziale di riduzione standard crescente, in cui ciascun metallo si può ossidare in soluzione acquosa a spese dei metalli che lo seguono.

SERIE ELETTROCHIMICA DEI NON METALLI: è un elenco di non metalli in ordine di potenziale di riduzione standard calante, in cui ciascun non metallo si può ridurre in soluzione acquosa a spese dei non metalli che lo seguono.

<i>Alcuni potenziali di riduzione standard:</i>	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.045 V	$Sn^{4+} + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.151 V
	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.924 V	$Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$	0.337 V
	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.711 V	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771 V
	$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0.763 V	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1.356 V
	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0.000 V	$F_2 + 2 e^- \rightarrow 2 F^-$	2.87 V

EQUAZIONE DI NERST: $E_T = E^\circ_T - [RT / (nF)] \ln Q$ (con n = elettroni coinvolti, F = costante di Faraday)

a 25 °C vale: $E_{298} = E^\circ_{298} - (0.059 / n) \log Q$

$W_{\text{elettrico}} = \text{f.e.m.} \cdot \text{quantità di carica} = \Delta E nF$; inoltre $W_{\text{elettrico}} = -\Delta G$

dato che: $nF \Delta E = -\Delta G^* = RT \ln K^\circ$, vale: $\ln K^\circ = [nF / (RT)] \Delta E^\circ$ (calcolo della costante di equilibrio a partire dai potenziali standard)

PILA A CONCENTRAZIONE: è una pila con stesse coppie redox, ma a diverse concentrazioni.

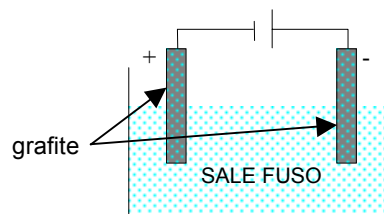
ACCUMULATORI: pile ricaricabili con un processo elettrolitico opposto.

ELETTROLISI: è un processo per cui una reazione redox può andare in direzione opposta a quella spontanea, a spese del lavoro elettrico prodotto da sorgenti esterne (passaggio ENERGIA ELETTRICA → ENERGIA CHIMICA)

ANODO: elettrodo (positivo) al quale avviene l'ossidazione. $X \rightarrow X^+ + e^-$

CATODO: elettrodo (negativo) al quale avviene la riduzione. $X^+ + e^- \rightarrow X$

SOVRATENSIONE: possono formarsi sugli elettrodi due semielementi di pila che generano forza contro elettromotrice che si oppone alla corrente quando questa è al di sotto di un dato valore: per avere l'elettrolisi occorre superare una soglia di potenziale.



1° LEGGE DI FARADAY: la quantità di elettrolita scaricato all'elettrodo è proporzionale alla quantità di corrente.

2° LEGGE DI FARADAY: quantità uguali di corrente elettrica scaricano all'elettrodo quantità di elettrolita proporzionale all'equivalente chimico (1 F decompone 1 equivalente di sostanza).

ELETTROLISI DELL'ACQUA: con due elettrodi inerti di platino e una corrente di almeno 1.23 V si ottiene l'elettrolisi dell'acqua e si sviluppano O_2 all'anodo e H_2 al catodo: l'elettrolisi dell'acqua è utilizzabile per produrre elementi puri.