

L'ELETTROCHIMICA

1 LA CHIMICA DELL'ELETTRICITÀ

L'elettrochimica mosse i primi passi in Italia con Luigi Galvani (1737-1798), un anatomista di Bologna, e con Alessandro Volta (1745-1827), un fisico di Como. Galvani scoprì che, esercitando una pressione con un bisturi su un nervo della zampa di una rana dissezionata mentre veniva emessa una scintilla da una vicina macchina elettrostatica, i muscoli della zampa si contraevano violentemente. Questo e gli esperimenti che effettuò in seguito, per spiegare i fenomeni osservati, lo convinsero dell'esistenza di un'elettricità *intrinseca all'animale*. Alessandro Volta, invece, inventò la pila (1799), un dispositivo in grado di produrre corrente elettrica che permise agli scienziati dell'epoca di isolare nuovi elementi chimici sfruttando l'elettrolisi.

Trasformazioni chimiche ed elettricità sono strettamente interconnesse. Durante alcuni particolari tipi di reazioni, infatti, avviene un *trasferimento di elettroni* da una specie chimica all'altra. Questo movimento di elettroni può essere sfruttato per produrre corrente elettrica nelle *celle galvaniche*, dette più comunemente pile, o per far avvenire una reazione redox non spontanea in una *cella elettrolitica*.

Lo sviluppo dell'elettrochimica ha portato a realizzare i numerosi tipi di batterie in commercio che fanno funzionare molti dispositivi di uso quotidiano, ma che rappresentano soprattutto uno snodo critico per lo sviluppo della transizione ecologica. Infatti, i flussi rinnovabili di energia primaria offerti dalla natura senza il supporto di un'adeguata tecnologia hanno utilizzi molto limitati: l'elettricità è molto difficile da immagazzinare. Inoltre, la produzione delle batterie per accumulo di energia deve fare i conti con risorse poco abbondanti, in particolare i metalli rari o distribuiti in modo non uniforme sulla crosta terrestre. Affinché possa effettivamente avvenire una transizione ecologica e sostenibile, bisogna pensare all'intero ciclo di vita del prodotto nel quadro di un'economia circolare. In altre parole, le batterie devono essere prodotte con il minor impatto possibile, utilizzando materiali ottenuti nel rispetto dei diritti umani, dovranno durare più a lungo ed essere destinate a una seconda vita, rigenerate o riciclate. Ma soprattutto bisogna proseguire con la ricerca per trovare un'alternativa e puntare su accumulatori di nuova generazione (Figura 1).

Bokeh Art Photo/Shutterstock



Blue Planet Studio/Shutterstock

Figura 1
Il sistema di ricarica di un'auto elettrica.

REAZIONI REDOX SPONTANEE E NON SPONTANEE

Se immergiamo una lamina di zinco in una soluzione di CuSO_4 (di colore azzurro), dopo qualche istante diventano evidenti i segni di reazione. Sulla superficie della lamina si forma uno strato scuro, formato dal rame metallico che deriva dalla riduzione degli ioni Cu^{2+} in soluzione; lo zinco metallico, invece, si ossida e passa in soluzione come ione Zn^{2+} (Figura 2). La reazione che avviene è di ossido-riduzione e la sua equazione ionica netta è:

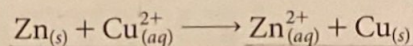
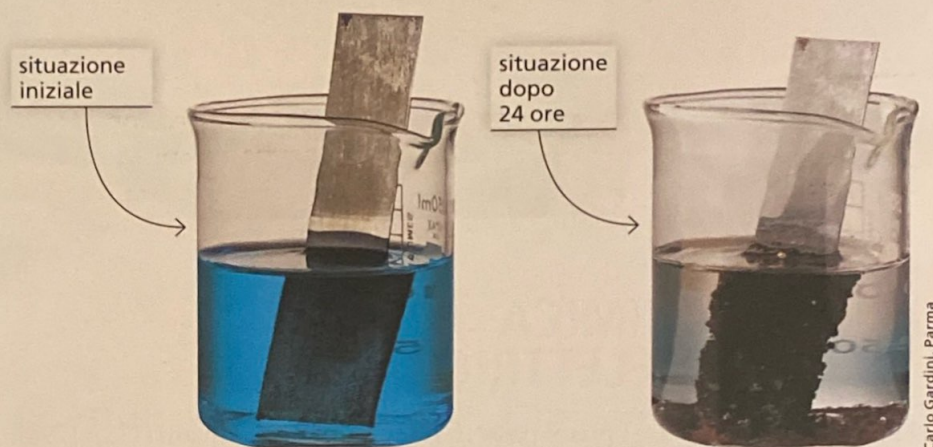


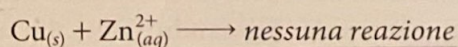
Figura 2

A temperatura ambiente, la reazione redox tra zinco metallico e solfato di rame in soluzione acquosa è praticamente completa.



La reazione procede spontaneamente, dimostrando che atomi e ioni hanno la capacità di cedere elettroni (ossidandosi) o di accettarli (riducendosi).

Quando immergiamo una lamina di rame in una soluzione incolore di ZnSO_4 (Figura 3), non si osserva invece nessuna trasformazione:

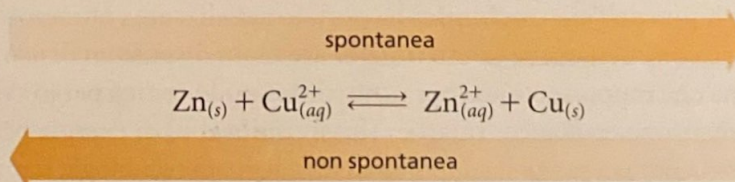


Mentre la reazione tra zinco metallico e ioni rameici è spontanea, quella tra rame metallico e ioni zinco non lo è. Il risultato è prevedibile considerando che $\text{Cu}_{(s)}$ e $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ sono i prodotti della prima reazione. L'abbondanza del deposito di rame metallico sulla lamina di zinco e la scomparsa della colorazione azzurra della soluzione (poiché sono scomparsi gli ioni Cu^{2+}) indicano che l'equilibrio della reazione è nettamente spostato verso destra. Mantenendo inalterate le condizioni di reazione, la reazione inversa, pertanto, non procede. *Non spontanea*, però, non significa *impossibile*.



Figura 3

Tra rame metallico e ioni Zn^{2+} non avviene alcuna reazione.



Fornendo dall'esterno l'energia necessaria, possiamo trasformare nuovamente rame metallico e ioni Zn^{2+} nei reagenti. Nei paragrafi seguenti, proveremo a chiarire gli aspetti energetici delle reazioni di ossido-riduzione.

RIFLETTI E RISPONDI

Una lamina di rame immersa in una soluzione di ioni argento reagisce spontaneamente. Quali saranno i prodotti della reazione? Che cosa potresti osservare?

RIFLETTI E IPOTIZZA

Che cosa accade a una lamina d'argento immersa in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} ?

2 LE PILE

Quando l'ossidante e il riducente sono a contatto in una reazione redox spontanea, *gli elettroni si spostano rapidamente fra i reagenti e si libera energia*, prevalentemente sotto forma di calore. L'energia delle reazioni redox si può trasformare in *energia elettrica* se separiamo il sito dell'ossidazione dal sito della riduzione e se gli elettroni, per trasferirsi dal riducente all'ossidante, sono costretti a muoversi attraverso un filo metallico esterno che collega i due siti di reazione. Così si genera una *corrente elettrica*, che possiamo usare per accendere lampadine, far girare motori ecc.

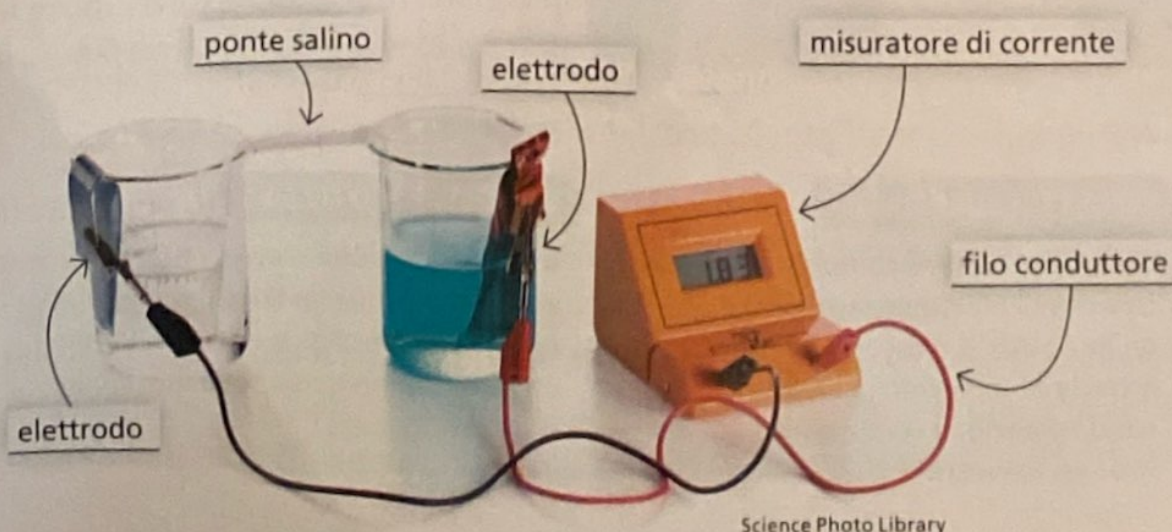
Il dispositivo capace di trasferire gli elettroni di una reazione redox spontanea e di trasformare l'energia chimica in energia elettrica si chiama **cella galvanica** o **pila**. Una pila è costituita da due **semicelle**: una contiene i componenti della semireazione di ossidazione e l'altra quelli della semireazione di riduzione.

Una **pila ospita una reazione redox spontanea e converte energia chimica in energia elettrica**.

In **Figura 4** è rappresentata una semplice cella galvanica, detta **pila Daniell**, in cui avviene la reazione tra ioni Cu^{2+} e zinco metallico.

- Le **semicelle** sono costituite da una lamina di zinco immersa in una soluzione di un suo sale solubile (come ZnSO_4 1 M) e da una lamina di rame anch'essa in una soluzione di un suo sale solubile (come CuSO_4 1 M).
- Le due lamine metalliche, dette **elettrodi**, sono collegate dal filo conduttore che permette il passaggio degli elettroni. L'elettrodo su cui avviene l'**ossidazione** è chiamato **anodo** e costituisce il **polo negativo** della pila; l'elettrodo sede della **riduzione** è chiamato **catodo** e costituisce il **polo positivo**. Sul filo è inserito un misuratore di corrente.
- Le due soluzioni, invece, sono collegate dal **ponte salino**, che può essere carta da filtro imbevuta di soluzione salina molto concentrata (per esempio KCl 3 M) o un tubo di vetro a forma di U che contiene una gelatina e la soluzione salina. Il ponte salino permette il passaggio di ioni da una semicella all'altra senza che le loro soluzioni si mescolino: in altre parole, *il ponte salino chiude il circuito elettrico*.

A collegamenti effettuati, lo strumento di misura ci informa che il filo è percorso da corrente: gli elettroni si trasferiscono da un elettrodo all'altro (**Video**). Dopo un certo tempo, osserviamo che la lamina di zinco si è consumata, mentre la massa di quella di rame è aumentata.



ANODO (POLO -)
ZINCO
OSSIDAZIONE
PERDI GLI ELETTRONI

CATODO (POLO +)
RIDUZIONE
ACQUISTA GLI ELETTRONI

GUARDA!



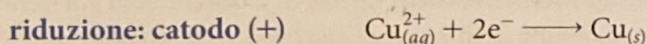
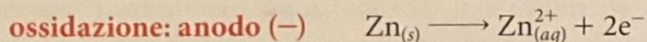
Video

- Come si costruisce una pila con un limone?
- Come funziona una pila?

Figura 4
Una pila Daniell.

Che cosa succede all'interno della pila?

1. Una specie chimica si ossida e l'altra si riduce. Infatti lo zinco metallico passa in soluzione ossidandosi a Zn^{2+} e libera elettroni, mentre gli ioni Cu^{2+} della soluzione si riducono a rame metallico acquistando elettroni:



La reazione complessiva è $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{Cu}_{(s)}$.

Una buona regola per ricordare le caratteristiche degli elettrodi è che **anodo e ossidazione** cominciano con una vocale, mentre **catodo e riduzione** cominciano con una consonante.

2. Gli elettroni attraverso il filo conduttore si spostano dalla lamina di zinco all'elettrodo di rame e richiamano gli ioni Cu^{2+} . Gli elettroni forniti dall'anodo (-) viaggiano in direzione del catodo (+):

anodo (-) **catodo (+)**

movimento $e^- \longrightarrow$

3. Nella prima semicella si accumulano ioni Zn^{2+} ; nella seconda diminuisce il numero di ioni Cu^{2+} e in soluzione resta un eccesso di ioni SO_4^{2-} . Il movimento di ioni nel ponte salino ristabilisce l'equilibrio delle cariche. Gli ioni negativi del ponte salino (Cl^-) sono richiamati nella semicella dello zinco e bilanciano l'eccesso di ioni Zn^{2+} ; gli ioni positivi del ponte salino (K^+) fluiscono nella semicella del rame e bilanciano l'eccesso di ioni negativi in soluzione (Figura 5):

anodo (-)

catodo (+)

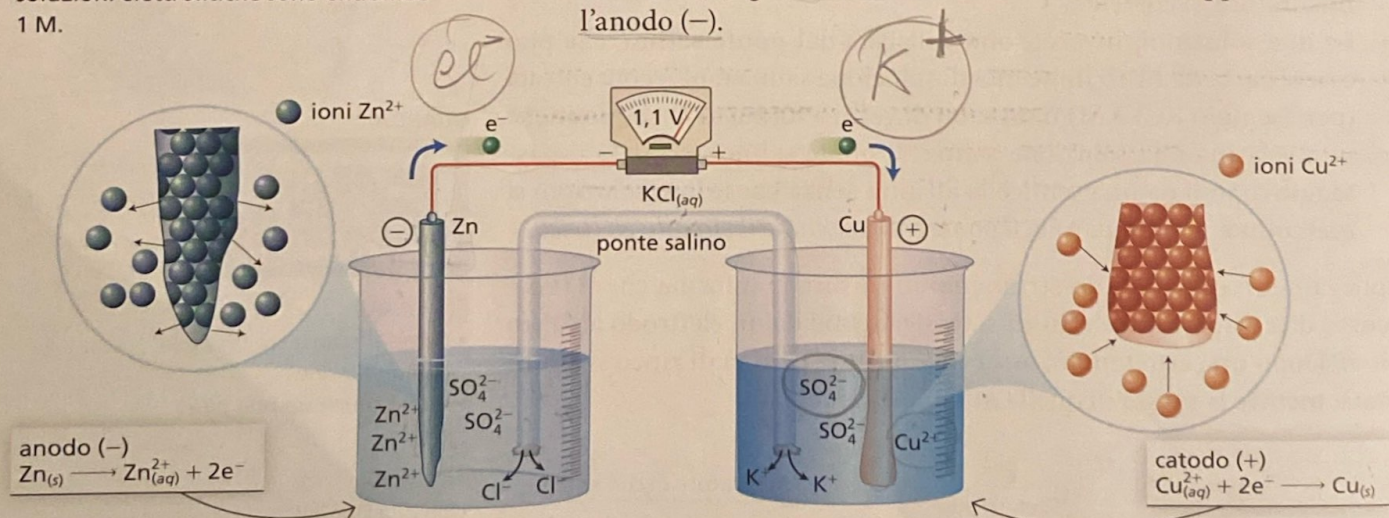
movimento cationi $\longrightarrow$

$\longleftarrow$ movimento anioni

Figura 5

Schema complessivo di una pila Daniell; il voltaggio di 1,1 V si registra se le soluzioni elettrolitiche sono entrambe 1 M.

I cationi del ponte salino fluiscono verso la semicella che contiene il catodo (+); gli anioni si muovono in direzione opposta, cioè verso l'anodo (-).



RIFLETTI E RISPONDI

Disegna lo schema complessivo di una pila dove l'alluminio si ossida ad $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ e gli ioni $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ si riducono a Pb metallico. Scrivi le semireazioni, bilancia gli e^- e scrivi la reazione complessiva.

RIFLETTI E IPOTIZZA

In quale direzione si muovono gli elettroni in una pila dove il rame si ossida e gli ioni Ag^+ si riducono? Dopo un certo tempo quale delle due lamine si sarà consumata?

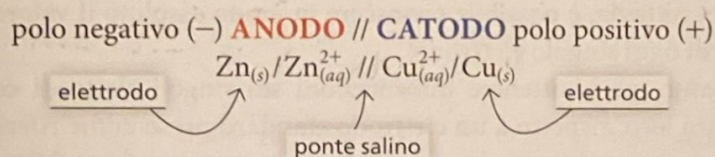
IL DIAGRAMMA DI CELLA E IL VOLTAGGIO

Per rappresentare una pila in modo schematico si ricorre al **diagramma di cella**, in cui si riportano le formule delle specie separate dai simboli / e //. Il simbolo / indica il contatto tra il metallo e la soluzione elettrolitica; il simbolo // rappresenta il ponte salino che collega i due compartimenti.

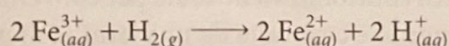
- Al polo negativo, cioè a sinistra del diagramma, si scrive sempre la semicella contenente l'elemento che si ossida, iniziando dal materiale di cui è costituito l'anodo.
- Al polo positivo si riporta la specie che si riduce, iniziando dalla specie chimica in soluzione.

In ciascuna semicella, quindi, il reagente della redox è scritto per primo.

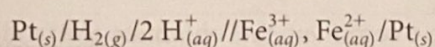
Il diagramma di cella per una pila Daniell in cui le soluzioni elettrolitiche siano entrambe 1 M è:



Nel caso in cui le forme ossidate e ridotte dei reagenti di una semicella si trovino entrambe in soluzione, si usa un elettrodo inerte, costituito cioè da materiali in grado di condurre la corrente elettrica, come la grafite o il platino, che non partecipa alla reazione redox. In questo caso il diagramma di cella riporta gli ioni separati da una virgola. Per la reazione:



dove gli elettrodi sono di platino, il diagramma di cella è:



Per evidenziare il passaggio degli elettroni che si muovono dall'anodo al catodo possiamo inserire un led nel circuito oppure inserire un *voltmetro* che misura il *voltaggio* di una pila. Il voltaggio misura con quale forza gli elettroni sono spinti nel circuito esterno e quindi qual è la tendenza dell'anodo a ossidarsi e del catodo a ridursi. Facendo riferimento alla capacità di un elettrodo di acquistare elettroni, definiamo il **potenziale di riduzione** come la tendenza a ridursi di un semielemento, ovvero a comportarsi da ossidante. In una pila l'*ossidante più forte* deve essere contenuto nella semicella catodica, mentre il *riducente più forte* è contenuto nella semicella anodica.

Si definisce **voltaggio** di una pila o di una batteria la **differenza di potenziale (d.d.p.)** che esiste fra i due elettrodi. La differenza di potenziale si misura in volt (V).

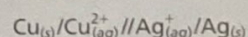
Si produce un joule (1 J) di energia quando un coulomb (1 C) di carica elettrica è trasportato attraverso un potenziale di un volt (1 V):

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J}/1 \text{ C}$$

Il voltaggio di una pila di rado supera i valori di alcuni volt; la pila Daniell, per esempio, ha un voltaggio di 1,1 V (**Figura 4**), se le soluzioni sono entrambe 1 M. Per ottenere un voltaggio più elevato si possono collegare più pile in serie, come facciamo, per esempio, nei telecomandi del televisore: il voltaggio finale è dato dalla somma dei voltaggi delle singole pile. Più celle collegate in serie tra loro si indicano con il termine *batteria*.

RIFLETTI E RISPONDI

Una pila rame-argento è rappresentata dal seguente diagramma di cella:



Scrivi le reazioni che avvengono all'anodo e al catodo e la reazione complessiva.

RIFLETTI E IPOTIZZA

Sapendo che lo zinco ha maggiore tendenza a ossidarsi dell'argento, rappresenta il diagramma di cella di una pila basata su questi due elementi chimici.

3 LA SCALA DEI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

La differenza di potenziale, in chimica, si chiama **forza elettromotrice** (*fem*). Da un punto di vista fisico, però, è una differenza di potenziale, non una forza.

La *fem* di una pila corrisponde alla differenza di potenziale, ΔE , tra il potenziale E^+ del catodo e il potenziale E^- dell'anodo.

$$fem = E^+ - E^- = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = \Delta E$$

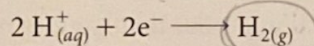
Se costruiamo diverse pile, abbinando semicelle differenti, possiamo misurare la **forza elettromotrice** di ogni pila e stabilire la sua polarità. In nessun caso, tuttavia, è possibile conoscere in modo assoluto il valore di potenziale di ogni singolo elettrodo.

Possiamo, però, ottenere informazioni sui singoli elettrodi confrontandoli tra loro, rispetto a un elettrodo standard preso come riferimento. Perché i dati raccolti possano essere effettivamente confrontabili tra loro, realizziamo un setting di misurazione che sia riproducibile.

Quindi, per prima cosa, utilizziamo sempre soluzioni ioniche la cui concentrazione sia pari a 1,00 M: la *fem* di una pila dipende, infatti, non soltanto dalla temperatura e dalla pressione, ma anche dalla concentrazione della soluzione in cui è immerso l'elettrodo.

Come semicella di confronto viene usata per convenzione quella a idrogeno. La cella a idrogeno è costituita da una lamina di platino immersa in una soluzione acida che ha $[H^+] = 1,00 \text{ M}$, in cui gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di 1 bar.

Questa semicella è comunemente chiamata **elettrodo standard** (o **normale**) **a idrogeno**; la sua sigla è **SHE**. Quando l'elettrodo standard è il catodo della pila, la reazione di riduzione che avviene è:



A qualsiasi temperatura, il valore del potenziale della semicella standard a idrogeno è, per convenzione, uguale a zero.

Siamo ora in grado di determinare il potenziale (E_x) che una qualsiasi semicella assume in una pila. Se il valore della forza elettromotrice è:

- maggiore di zero, l'elettrodo a idrogeno è l'anodo della pila e $fem = E_x$;
- minore di zero, l'elettrodo a idrogeno è il catodo della pila e $fem = -E_x$.

I valori di E_x misurati alla temperatura di 25°C a concentrazione $1,00 \text{ M}$ e pressione 1 bar sono detti **potenziali standard di riduzione** e si indicano con E° .

Il **potenziale standard di riduzione** (E°) di una coppia redox è il potenziale che la corrispondente semicella assume, in condizioni standard, quando è abbinata a un elettrodo standard a idrogeno.

I valori dei potenziali misurati per ciascun elettrodo per confronto con l'elettrodo standard di riferimento possono essere raccolti in una tabella in modo che siano facilmente confrontabili tra loro.

La **Tabella 1** riporta, in ordine decrescente, i potenziali standard (detti anche **potenziali normali di riduzione**) di alcune coppie redox.

IL POTENZIALE CHE UNA SETTELLA
QUANDO È CONFRONTATA CON
ELETRODO STANDARD A IDROGENO.

POTENZIALE STANDARD
DI RIDUZIONE

INDICATA LA TENDENZA

DI UNA SPECIE A RIDURSI, CONFRONTANDOLA CON

L'ELETRODO STANDARD A IDROGENO
IL CUI POTENZIALE È PER CONVENZIONE UGUALE A 0

ossidante + ne^- $\xrightleftharpoons[\text{ossidazione}]{\text{riduzione}}$ riducente		E° (V)
$F_{2(g)}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 F_{(aq)}^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2,07
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2 H_2O(l)$	+1,69
$MnO_4^{2-}(aq) + 8 H^+(aq)$	$+ 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1,51
$Au^{3+}(aq)$	$+ 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+1,50
$Cl_{2(g)}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 Cl_{(aq)}^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq)$	$+ 6e^- \rightleftharpoons 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1,33
$O_{2(g)} + 4 H^+(aq)$	$+ 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$	+1,23
$Br_{2(l)}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 Br_{(aq)}^-$	+1,07
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq)$	$+ 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2 H_2O(l)$	+0,96
$Pd^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Pd_{(s)}$	+0,95
$2 Hg^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Hg_{2(s)}^{2+}$	+0,92
$Hg^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+0,85
$Ag^+(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+0,80
$Fe^{3+}(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$I_{2(s)}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 I_{(aq)}^-$	+0,54
$O_{2(g)} + 2 H_2O(l)$	$+ 4e^- \rightleftharpoons 4 OH_{(aq)}^-$	+0,40
$Cu^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,34
$Cu^{2+}(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0,15
$Sn^{4+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0,15
$HgO_{(s)} + H_2O(l)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)} + 2 OH_{(aq)}^-$	+0,10
$2 H^+(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,00
$Pb^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-0,13
$Sn^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-0,14
$Ni^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0,26
$Co^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-0,28
$PbSO_{4(s)}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}(aq)$	-0,36
$Fe^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0,45
$Cr^{3+}(aq)$	$+ 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-0,74
$Zn^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0,76
$2 H_2O(l)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH_{(aq)}^-$	-0,83
$ZnO_{(s)} + H_2O(l)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 2 OH_{(aq)}^-$	-1,22
$Al^{3+}(aq)$	$+ 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66
$Mg^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2,37
$Na^+(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71
$Ca^{2+}(aq)$	$+ 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2,76
$K^+(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2,93
$Li^+(aq)$	$+ e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3,04

Tabella 1

Potenziali standard di riduzione E° di alcune coppie redox. Per ciascuna di esse, a sinistra delle frecce è riportata la forma ossidata, mentre a destra compare la forma ridotta. La doppia freccia indica che la semireazione può avvenire anche in senso opposto.

E° CATODO
 $E^\circ \oplus =$ SI RIDUCE
 FACILMENTE

ANODO
 $E^\circ \ominus =$ SI OSSIDA
 FACILMENTE

ESEMPIO:

$- Ag^+ / Ag \rightarrow E^\circ = +0,80 V \rightarrow$ PRENDE GLI ELETTRONI

$- Cu^{2+} / Cu \rightarrow E^\circ = +0,34 V \rightarrow$ PRENDE ELETTRONI, MA POCO DELL'ARGENTO

$- Zn^{2+} / Zn \rightarrow E^\circ = -0,76 V$
 PRENDE ELETTRONI

Dalla tabella si possono ricavare informazioni importanti.

1. Le semireazioni sono scritte tutte come riduzioni.

Le specie chimiche scritte a sinistra della freccia sono la forma ossidata della coppia redox e si comportano da *ossidanti*; le specie scritte a destra della freccia sono la forma ridotta della coppia redox e si comportano da *riducenti*.

2. Ciascuna semireazione può avvenire come è scritta (riduzione) oppure in senso contrario (ossidazione).

Avverrà al catodo (riduzione) se procede come è scritta, oppure avverrà all'anodo (ossidazione) se procede in senso contrario.

3. Più il valore di E° è positivo, più facilmente la specie di sinistra può essere ridotta.

Se è possibile ridurre facilmente la specie, si tratta di un forte ossidante. Quindi il fluoro $F_{2(g)}$ è il migliore ossidante ($E^\circ = +2,87 \text{ V}$) e lo ione $Li^+_{(aq)}$ è il peggiore ossidante ($E^\circ = -3,04 \text{ V}$) di tutte le specie riportate nella **Tabella 1**.

4. Più il valore di E° è negativo, più facilmente avviene la reazione opposta di ossidazione.

Perciò, il litio metallico Li è il migliore riducente, mentre lo ione F^- è il peggiore riducente.

5. I valori di E° sono espressi in volt e non in volt/mol o volt/elettrone.

Di conseguenza, quando si sommano le semireazioni, i potenziali si sommano come tali e non devono essere moltiplicati per i coefficienti che sono stati usati per bilanciare gli elettroni durante la reazione.

RIFLETTI E RISPONDI

Ni rappresenta la forma ossidata o la forma ridotta? Cl_2 è un ossidante o un riducente? In ambiente acido è più ossidante O_2 o lo ione NO_3^- ? Qual è il miglior agente riducente tra Al e Fe?

RIFLETTI E IPOTIZZA

L'oro non reagisce con l'acqua, mentre il sodio ha una reazione esplosiva. Cerca nella tabella dei potenziali redox la spiegazione di questo differente comportamento.

PILE E POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

La tabella dei potenziali standard di riduzione consente di:

1. determinare il valore di ΔE° di una pila mediante la relazione

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}};$$

2. stabilire se una reazione di ossido-riduzione è spontanea calcolando il ΔE° dell'ipotetica pila. Se ΔE° è minore di zero, la reazione non è spontanea.

PROBLEMI SU MISURA

DETERMINARE IL VALORE DI ΔE° DI UNA PILA

Scrivi la reazione complessiva e determina il valore di ΔE° della pila costituita dalle semicelle Ni^{2+}/Ni e Cu^{2+}/Cu .

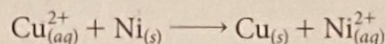
STRATEGIA

Dai valori dei potenziali redox possiamo stabilire in quale semicella avverrà la riduzione e quale, quindi, si comporterà da catodo. L'altra semicella sarà il polo negativo, dove avviene la reazione di ossidazione. È sufficiente poi sostituire i valori nella relazione $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$ per determinare il valore della *fem* della pila.

SVOLGIMENTO

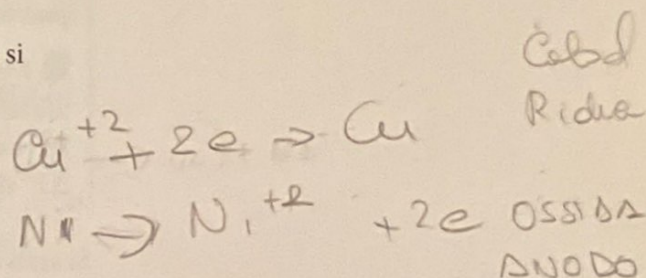
- Il catodo corrisponde alla semicella Cu^{2+}/Cu che ha E° più grande.
- La forma ossidata nella coppia redox Cu^{2+}/Cu , cioè Cu^{2+} , prende elettroni e si riduce (catodo).
- La semicella Ni^{2+}/Ni è quindi l'anodo, sede dell'ossidazione.
- La forma ridotta della coppia Ni^{2+}/Ni , cioè Ni , cede elettroni e si ossida a Ni^{2+} .

La reazione complessiva quindi è:



Sostituiamo i valori nella relazione e determiniamo il ΔE° :

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \\ &= +0,34 \text{ V} - (-0,26 \text{ V}) = 0,60 \text{ V}\end{aligned}$$



PROVA TU, PASSO PASSO

Una pila è formata da due semicelle Ni^{2+}/Ni e Ag^+/Ag collegate da un ponte salino. Scrivi la reazione complessiva e calcola il valore di ΔE° .

PASSO 1. Ricava dalla **Tabella 1** i potenziali di riduzione degli elettrodi.

PASSO 2. Quale semireazione ha maggiore tendenza ad avvenire?

PASSO 3. Capovolgi la seconda semireazione e somma le semireazioni per ottenere la reazione complessiva. Se necessario, prima di sommare le reazioni, bilancia gli elettroni scambiati.

PASSO 4. Applica la formula $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$.

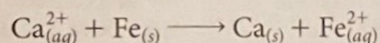
ORA PROVA TU

Determina il valore di ΔE° della pila rappresentata dal seguente diagramma di cella: $\text{Zn}_{(s)}/\text{Zn}_{(aq)}^{2+} // \text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}$.

PROBLEMI SU MISURA

RICONOSCERE UNA REAZIONE SPONTANEA CON LA TABELLA DEI POTENZIALI REDOX

Stabilisci se la seguente reazione avviene spontaneamente:



STRATEGIA

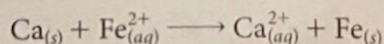
Dall'equazione di reazione possiamo individuare la specie chimica che si ossida e la specie chimica che si riduce, quindi individuare il catodo e l'anodo di un'ipotetica pila. Possiamo poi calcolare il ΔE° . Se il valore è > 0 la reazione è spontanea, se < 0 la reazione è spontanea nel verso opposto.

SVOLGIMENTO

- Lo ione Ca^{2+} si riduce a calcio metallico, Ca ; la coppia Ca^{2+}/Ca costituisce quindi il catodo.
 - Il ferro metallico, Fe , si ossida a ione Fe^{2+} ; la coppia Fe^{2+}/Fe è l'anodo.
- Calcoliamo il ΔE° leggendo in **Tabella 1** i corrispondenti E° :

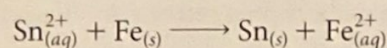
$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} = E^\circ_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} \\ &= -2,76 \text{ V} - (-0,45 \text{ V}) = -2,31 \text{ V}\end{aligned}$$

La reazione ha ΔE° negativo e, quindi, non è spontanea. Sarà spontanea la reazione inversa, in cui il calcio metallico si ossida e Fe^{2+} si riduce:



ORA PROVA TU

Stabilisci se la reazione:



può far funzionare una pila.

FAI UN PASSO IN PIÙ

Stabilisci se lo ione $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ è in grado di ridurre lo ione ferrico a ione ferroso. Scrivi le semireazioni, la reazione complessiva e determina il ΔE° dell'ipotetica pila.

Si arriva alla stessa conclusione sfruttando le informazioni contenute nella tabella dei potenziali standard di riduzione. Sappiamo, infatti, che essa riporta le coppie redox in ordine decrescente di E° : a valore maggiore di E° corrisponde una maggiore capacità di acquistare elettroni e ridursi.

In una reazione **spontanea**, si **riduce** la specie con il valore di potenziale E° **maggiore** e si **ossida** la specie che possiede il valore di E° **minore**. In una reazione a favore dei prodotti bisogna scendere nella scala dei potenziali.



RIFLETTI E RISPONDI

In una soluzione che contiene Pb^{2+} vengono immerse una lamina di rame e una di alluminio. Quale reazione avverrà spontaneamente?

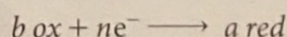
RIFLETTI E IPOTIZZA

Che cosa accade quando una lamina di magnesio e una lamina di rame sono messe a contatto con una soluzione di HCl 1,00 M. Da quale delle due lamine si libera idrogeno gassoso?

4

I POTENZIALI DI RIDUZIONE IN CONDIZIONI NON STANDARD

La previsione sulla spontaneità o meno di una reazione è valida soltanto se la reazione avviene in condizioni standard, cioè nel caso di concentrazioni ioniche 1,00 M, a $T = 298 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ bar}$. In condizioni non standard è possibile calcolare il potenziale di semicella E tramite l'equazione di Nernst, che prende il nome dal chimico tedesco Walter Nernst (1864-1941), premio Nobel per la Chimica nel 1920. Per una generica reazione:



si ha che:

$$E = E^\circ - 2,3 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[\text{red}]^a}{[\text{ox}]^b}$$

dove:

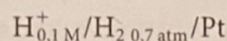
- E° è il potenziale standard di riduzione;
- R è la costante universale dei gas, pari a $8,31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$;
- n è il numero di elettroni scambiati;
- F è la costante di Faraday (pari a circa $9,65 \cdot 10^4$ coulomb, cioè alla carica di una mole di elettroni);
- $[\text{red}]$ è la concentrazione molare della forma ridotta della coppia redox a cui si riferisce il potenziale;
- $[\text{ox}]$ è la concentrazione molare della forma ossidata;
- gli esponenti a e b corrispondono ai coefficienti stechiometrici della forma ridotta e di quella ossidata nella semireazione di riduzione.

Per elettrodi basati su reazioni dove compaiono ioni H^+ o ioni OH^- , questi andranno inseriti con l'opportuno coefficiente stechiometrico. Nel caso in cui la forma ossidata o ridotta sia una sostanza pura, per convenzione, si scrive «1» al posto della sua concentrazione. Se si tratta di un gas, si sostituisce alla concentrazione la sua pressione parziale. Per esempio, l'equazione di Nernst per la semicella $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} 0,001 \text{ M} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ diventa:

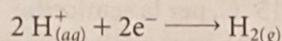
$$E = 0,34 \text{ V} - 2,3 \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \log \frac{1}{0,001}$$

Infatti, la forma ridotta è $\text{Cu}_{(\text{s})}$, che è una sostanza pura, e 2 sono gli elettroni che esso mette in gioco.

Nel caso della semicella:



la cui semireazione di riduzione è:



si ha invece:

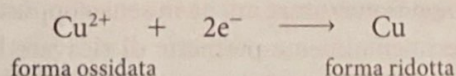
$$E = 0,00 \text{ V} - 2,3 \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \log \frac{0,7}{(0,1)^2}$$

La concentrazione della forma ossidata H^+ è elevata al quadrato proprio perché 2 è il suo coefficiente stechiometrico.

Poiché la temperatura a cui frequentemente si opera è quella ambiente (298 K), si sostituisce al prodotto $2,3 \cdot RT/F$ il suo valore, che è pari a 0,0591 V; l'equazione di Nernst assume la forma semplificata:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{[\text{red}]^a}{[\text{ox}]^b}$$

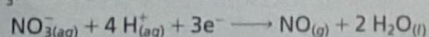
Per comprendere la dipendenza del potenziale di cella dalla concentrazione dal punto di vista quantitativo si deve ricorrere al principio di Le Châtelier. Per esempio, per la coppia redox:



a una minore concentrazione dello ione rameico corrisponde lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra, a favore della forma ossidata. Di conseguenza, il potenziale di riduzione diminuisce.

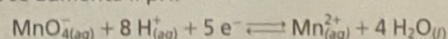
RIFLETTI E RISPONDI

Considerando $t = 25^\circ\text{C}$, scrivi l'equazione di Nernst per la coppia NO_3^-/NO la cui reazione di riduzione è:



RIFLETTI E IPOTIZZA

Indica come cambia il potenziale di riduzione della seguente reazione se aumenta il pH:



PROBLEMI SU MISURA

COME CALCOLARE IL POTENZIALE DI RIDUZIONE DI UN ELETTRODO IN CONDIZIONI NON STANDARD

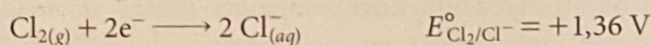
Calcola il potenziale per la semicella $\text{Cl}_{2(g)} 0,58 \text{ atm} / \text{Cl}^-_{(aq)} 0,020 \text{ M}$, a 20°C .

STRATEGIA

Scriviamo la reazione di semicella, cerchiamo E° in **Tabella 1** e individuiamo le forme ossidata e ridotta. Ricordiamo di convertire in kelvin la temperatura e sostituiamo i valori nell'equazione di Nernst.

SVOLGIMENTO

La reazione della semicella in esame è:



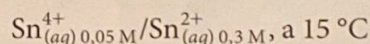
La concentrazione della forma ridotta va elevata al quadrato, perché il suo coefficiente stechiometrico è 2. Con l'equazione di Nernst si ottiene:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - 2,3 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} \right) = \\ &= +1,36 \text{ V} - \frac{2,3 \times 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \times 293 \text{ K}}{(2 \times 9,65 \cdot 10^4 \text{ C})} \times \log \left[\frac{(0,02 \text{ M})^2}{0,58 \text{ atm}} \right] = \\ &= +1,36 \text{ V} - 0,029 \text{ V} \times \log(0,00069) = 1,45 \text{ V}. \end{aligned}$$

La variazione di potenziale rispetto al valore standard è pari a $0,09 \text{ V}$.

ORA PROVA TU

Calcola il potenziale, a 15°C , per la semicella:



COME USARE L'EQUAZIONE DI NERNST

Le celle elettrochimiche raramente operano in condizioni standard. In una pila di Daniell costruita con soluzioni di Zn^{2+} e di Cu^{2+} $1,0 \text{ M}$ gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo, quindi le concentrazioni molari cambiano, così come il valore del potenziale, E , per ogni semicella. La differenza fra i valori dei potenziali calcolati con l'equazione di Nernst permette di determinare il ΔE di una pila in condizioni non standard. A 298 K il potenziale di cella in condizioni non standard si può ricavare in termini di concentrazione delle sostanze coinvolte con l'equazione:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0591}{n} \cdot \log Q$$

dove Q è il quoziente di reazione e n è il numero degli e^- trasferiti. L'equazione di Nernst si può usare anche in senso opposto: il potenziale di cella misurato sperimentalmente permette di ricavare la concentrazione di uno ione, reagente o prodotto della reazione.

Con l'equazione di Nernst si mette in relazione ΔE° di una pila con la costante di equilibrio K . Quando la cella elettrochimica cessa di produrre energia, reagenti e prodotti sono all'equilibrio, $\Delta E = 0$ e il quoziente di reazione Q diventa uguale alla costante di equilibrio K .

$$\Delta E^\circ = \frac{0,0591}{n} \cdot \log K \quad \log K = n \cdot \Delta E^\circ / 0,0591$$

Quanto più lontane sono le due semireazioni nella scala dei potenziali, tanto maggiore sarà il valore di K .

FAI UN PASSO IN PIÙ

Determina il potenziale di riduzione per la semicella $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ a 25°C quando $\text{pH} = 1$ e quando $\text{pH} = 3$.

PROBLEMI SU MISURA

DETERMINARE LA CONCENTRAZIONE DI UNO IONE IN SOLUZIONE CON L'EQUAZIONE DI NERNST

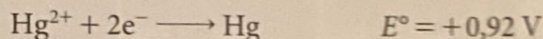
Determina la concentrazione di Hg^{2+} in una semicella che presenta un potenziale di +0,81 V a 298 K.

STRATEGIA

Scriviamo la semireazione di riduzione e l'equazione di Nernst riferita all'elettrodo Hg^{2+}/Hg , e ricaviamo poi $[\text{Hg}^{2+}]$ ricordando che, se $\log x = a$, allora $10^a = x$.

SVOLGIMENTO

La semireazione è:



e l'equazione di Nernst per la semicella in questione diventa:

$$+0,81 \text{ V} = +0,92 - 0,0591/2 \log 1/[\text{Hg}^{2+}]$$

Svolgendo i calcoli otteniamo:

$$\log 1/[\text{Hg}^{2+}] = (0,92 \text{ V} - 0,81 \text{ V}) \cdot 2/0,0591$$

$$1/[\text{Hg}^{2+}] = 10^{(0,92 \text{ V} - 0,81 \text{ V}) \cdot 2/0,0591}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1/10^{(0,92 \text{ V} - 0,81 \text{ V}) \cdot 2/0,0591} = 1,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

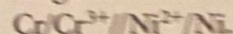
Il potenziale di riduzione è inferiore a E° e, in linea, la $[\text{Hg}^{2+}]$ è minore di 1,00 M.

ORA PROVA TU

Determina la concentrazione dello ione Zn^{2+} quando $E = -0,78 \text{ V}$.

FAI UN PASSO IN PIÙ

Considera il seguente diagramma di cella:



Determina ΔE quando

$$[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ENERGIA LIBERA E SPONTANEITÀ DELLE REAZIONI REDOX

Le reazioni procedono spontaneamente quando la variazione di energia libera ΔG è negativa e una reazione redox avviene spontaneamente quando ΔE è maggiore di zero. *Quale relazione c'è fra l'energia libera e la differenza di potenziale di una pila?* La relazione tra le due grandezze è la seguente:

$$\Delta G_{\text{pila}}^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E_{\text{pila}}^\circ$$

dove n è il numero di moli di elettroni scambiati nella reazione di ossido-riduzione, $\Delta E_{\text{pila}}^\circ$ è il potenziale standard di cella e F è la costante di Faraday. La costante di Faraday e il numero di elettroni consentono di convertire la grandezza intensiva $\Delta E_{\text{pila}}^\circ$ nella grandezza estensiva $\Delta G_{\text{pila}}^\circ$.

- Considerato che $\Delta G_{\text{pila}}^\circ$ è negativo per un processo spontaneo, ne deriva che, se $\Delta E_{\text{pila}}^\circ$ è positivo, la reazione procede nella direzione scritta. Si tratta di una reazione spontanea che avviene in una cella galvanica o pila.
- Se invece $\Delta E_{\text{pila}}^\circ$ è negativo, è indispensabile l'apporto di energia esterna affinché la reazione proceda nella direzione scritta: quindi la reazione non è spontanea e può avvenire soltanto in una cella elettrolitica, a spese dell'energia elettrica fornita da un generatore.

RIFLETTI E RISPONDI

Verifica inserendo le unità di misura che il prodotto nFE° si esprime in joule.

RIFLETTI E IPOTIZZA

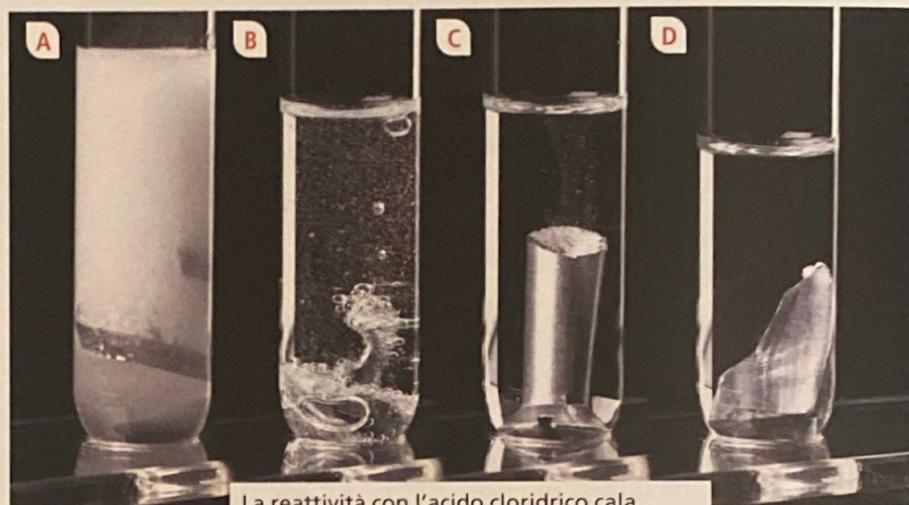
Qual è il segno della variazione di energia libera per la reazione che avviene nella pila Daniell?

5 LA CORROSIONE

La scala dei potenziali redox permette di comprendere il diverso comportamento dei metalli con le soluzioni acide. I metalli con un potenziale redox positivo non reagiscono con le soluzioni acquose acide e sono definiti *metalli nobili*; i metalli con potenziale redox negativo, *metalli non nobili*, a contatto con ioni H^+ si ossidano e liberano gas idrogeno con velocità differenti (Figura 6).

Figura 6

In quattro provette che contengono la stessa soluzione di $HCl_{(aq)}$ 1 M si aggiungono pezzi di (A) magnesio, (B) zinco, (C) ferro e (D) piombo. La tendenza dei metalli a ossidarsi cala da sinistra a destra.

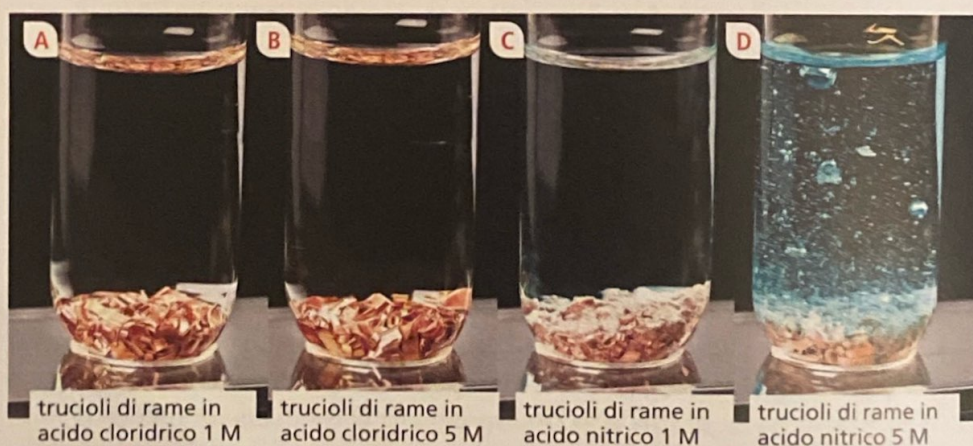


La reattività con l'acido cloridrico cala progressivamente dal magnesio al piombo.

Gli ioni H^+ sono quindi ossidanti per i metalli non nobili, ma non riescono a ridursi a contatto con oro o argento. L'acido nitrico, HNO_3 , riesce invece ad attaccare l'argento e il rame, perché l'agente ossidante è lo ione nitrato, NO_3^- (Figura 7).

Figura 7

Trucioli di rame sono immersi in acidi di diversa natura e concentrazione. La reazione di ossidazione si osserva solo in acido nitrico concentrato e produce ioni rame, acqua e diossido di azoto.



trucioli di rame in
acido cloridrico 1 M

trucioli di rame in
acido cloridrico 5 M

trucioli di rame in
acido nitrico 1 M

trucioli di rame in
acido nitrico 5 M

La maggior parte dei metalli reagisce con l'ossigeno presente nell'aria cedendo elettroni e formando ossidi che possono proteggere il metallo sottostante, ma che più spesso lo rendono friabile. In questo caso si parla di **corrosione**, un processo di deterioramento dei metalli che causa danni considerevoli a tutte le strutture in cui essi sono utilizzati.

Quando il ferro reagisce con l'ossigeno, per esempio, si forma la *ruggine*. Il meccanismo che dà origine alla ruggine può essere spiegato con la formazione di una minuscola cella elettrochimica tra il ferro e l'ossigeno dell'aria umida. Il ferro ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,45$ V) è il polo negativo e si ossida, mentre l'ossigeno ($E_{O_2/OH^-}^0 = +0,40$) si riduce e costituisce il catodo della

pila; la goccia d'acqua agisce da soluzione elettrolitica, tanto più efficiente quanti più ioni contiene (**Figura 8**).

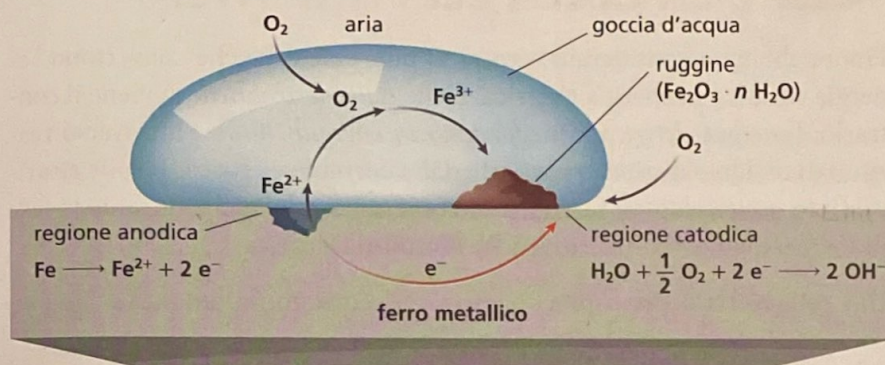
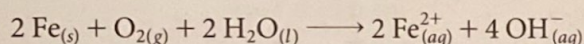


Figura 8

Il meccanismo di formazione della ruggine in una goccia d'acqua.

È per questo motivo che l'acqua salata accelera notevolmente il processo di corrosione, che può essere rappresentato con la seguente reazione:



Gli ioni Fe^{2+} possono essere ossidati ulteriormente a ioni Fe^{3+} , che reagiscono a loro volta formando un miscuglio di ossidi e idrossidi detto ossido idrato ($Fe_2O_3 \cdot n H_2O$).

La tabella dei potenziali redox fornisce indicazioni sulla possibilità di ossidarsi di un metallo, ma non tiene conto del fenomeno della **passivazione**, ovvero la formazione di una pellicola di ossidi che aderisce al metallo sottostante proteggendolo e impedendogli di entrare in contatto con l'ossigeno. Subiscono la passivazione metalli come cromo, alluminio, nichel e titanio.

La corrosione non si può impedire, ma si possono rallentare i processi di ossidazione. Un sistema ingegnoso per prevenire la corrosione del ferro è la **protezione catodica**. Se, per esempio, vogliamo impedire la formazione di ruggine su un serbatoio di acciaio interrato, dobbiamo collegarlo a una barra di metallo con E° inferiore, come il magnesio (o lo zinco). Costruiamo, cioè, una pila in cui l'anodo è la barra di magnesio e il catodo è il serbatoio di acciaio: il magnesio, ossidandosi, costituisce la fonte di elettroni che, migrando verso il catodo, lo proteggono dalla corrosione. L'elettrodo di magnesio è chiamato **anodo sacrificale**, in quanto sacrifica i propri elettroni per risparmiare quelli del ferro. Se invece il ferro è a contatto con altri metalli aventi E° superiore, come per esempio il rame, la corrosione procede più velocemente. Per impedire il contatto diretto tra metalli diversi si procede, allora, a rivestire le parti interessate con opportune resine (per esempio il Teflon[®]).

È possibile proteggere un oggetto di ferro anche sottoponendolo a **zincatura** o **cromatura**: il processo consiste nel rivestirlo di un sottile strato di zinco o cromo, metalli che si ossidano più facilmente del ferro e sono in grado di passivarsi. L'acciaio inossidabile rimane lucente nel tempo, perché la pellicola di ossidi di cromo che lo protegge è sottilissima e si lascia attraversare dalla luce. Anche uno strato di vernice impedisce all'ossigeno di entrare a contatto con il metallo; per lo stesso motivo la catena della bicicletta va oliata perché non arrugginisca.

RIFLETTI E RISPONDI

Che cosa accade a dei chiodi di ferro inseriti in una provetta contenente acqua distillata e olio?

RIFLETTI E IPOTIZZA

Perché la latta, lamiera di ferro stagnata, tende a corrodere appena graffiata, mentre il ferro protetto con uno strato di zinco non si ossida?

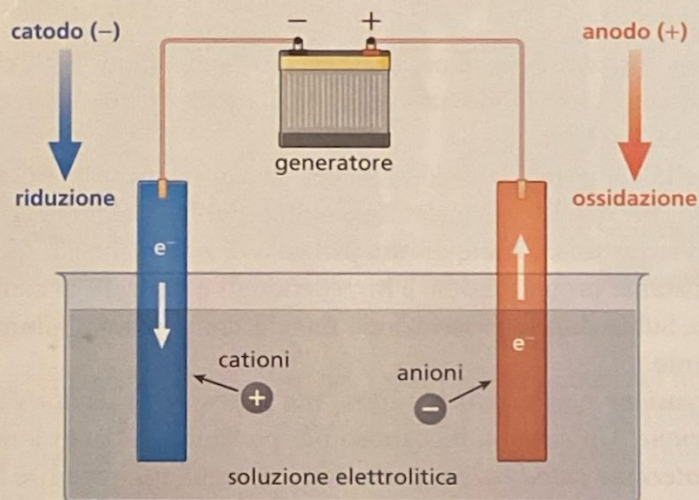
Finora abbiamo considerato esempi di pile, cioè celle che convertono l'energia chimica in energia elettrica. Nelle *celle elettrolitiche* avviene il contrario: *l'energia elettrica è trasformata in energia chimica* attraverso reazioni di ossido-riduzione provocate dalla corrente elettrica. Le pile ricaricabili (o *accumulatori*) funzionano come celle galvaniche durante la fase di scarica e come celle elettrolitiche durante la ricarica.

Una **cella elettrolitica** ospita una reazione redox non spontanea e converte l'energia elettrica in energia chimica.

Una cella elettrolitica è costituita da due elettrodi connessi a un generatore di corrente continua e immersi in una soluzione che contiene ioni o in un sale fuso (**Figura 9**).

Figura 9

Disegno schematico di una cella elettrolitica.



Quando applichiamo un potenziale sufficientemente alto:

- la sorgente di corrente continua spinge gli elettroni lungo il circuito esterno verso l'elettrodo negativo (-);
- al **catodo** (carico negativamente) avviene la **riduzione**;
- all'**anodo** (carico positivamente) avviene l'**ossidazione**.

In soluzione:

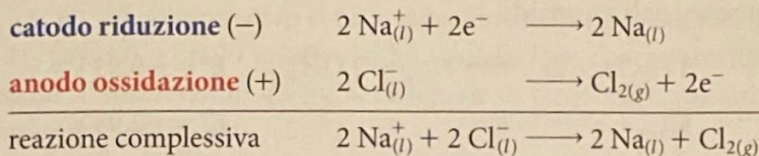
- i cationi si dirigono verso il polo negativo (-), il catodo, e si riducono;
- gli anioni si dirigono verso il polo positivo (+), l'anodo, e si ossidano.

Nelle celle galvaniche e nelle celle elettrolitiche si ha sempre l'ossidazione all'anodo e la riduzione al catodo, ma il segno degli elettrodi è opposto.

L'**elettrolisi** è l'insieme dei fenomeni che hanno luogo nella cella per effetto del passaggio della corrente elettrica continua fornita da una sorgente esterna.

Molti metalli, come i metalli alcalini, alcalino-terrosi o l'alluminio, si estraggono dai minerali che li contengono mediante elettrolisi dei loro sali e ossidi portati sopra la temperatura di fusione. Con questo processo industriale si possono anche purificare metalli isolati allo stato elementare. I cationi metallici si riducono in atomi al polo negativo e gli anioni non metallici si ossidano in atomi o molecole al polo positivo.

Nel caso di NaCl fuso, per esempio, avvengono le seguenti reazioni:



Il risultato dell'elettrolisi di NaCl fuso è, dunque, la produzione di sodio metallico liquido e cloro molecolare gassoso. A livello industriale, questa reazione viene realizzata in una cella particolare, detta *cella Downs*, che è costruita in modo che i prodotti della reazione non vengano a contatto; essi, infatti, reagirebbero violentemente tra loro per formare nuovamente NaCl. L'elettrolisi permette anche di applicare un sottile rivestimento, che svolge sia una funzione decorativa sia una funzione protettiva, a oggetti metallici oppure a oggetti non metallici resi conduttori per deposizione di un sottile strato di grafite (**Figura 10**).

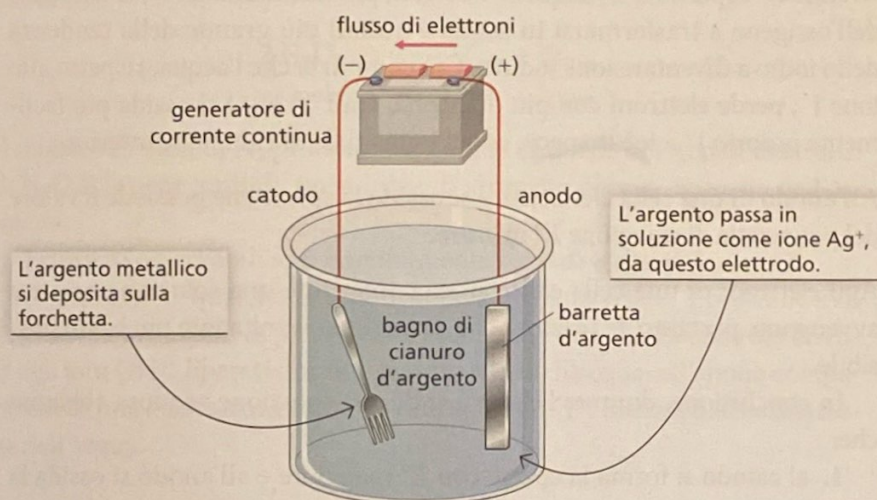


Figura 10

I processi elettrolitici permettono di applicare un sottile rivestimento metallico a oggetti collegati al catodo.

RIFLETTI E RISPONDI

Il magnesio viene ottenuto per elettrolisi del suo cloruro allo stato fuso. Scrivi le reazioni che si svolgono agli elettrodi.

RIFLETTI E IPOTIZZA

Che cosa accade applicando una d.d.p. di 0,80 V in una cella elettrolitica che contiene KI allo stato liquido?

L'ELETTROLISI IN SOLUZIONE ACQUOSA

In presenza di più specie chimiche, la tabella dei potenziali redox permette di prevedere i prodotti della reazione. Per esempio, dall'elettrolisi di una soluzione acquosa incolore di ioduro di potassio si formano iodio molecolare all'anodo e idrogeno gassoso al catodo (**Figura 11**).

Lo iodio si combina con gli ioni I^{-} della soluzione e forma la specie I_2 , che colora di bruno la soluzione in prossimità dell'anodo.

La riduzione dell'acqua al catodo è resa evidente dalle bollicine di gas che si sviluppano e dalla formazione di ioni OH^{-} , che rendono fucsia la fenolftaleina.

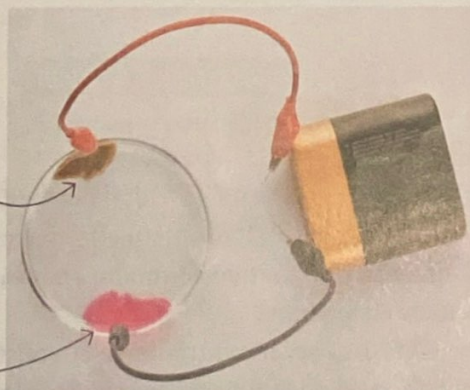
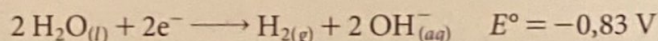


Figura 11

Elettrolisi di una soluzione acquosa incolore di ioduro di potassio.

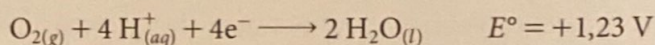
Al catodo le specie che possono ridursi sono H_2O e K^+ . Confrontiamo i loro potenziali standard:



L'acqua ha un potenziale di riduzione superiore a quello del potassio e proprio per questo acquista elettroni più facilmente.

Al **catodo** di una cella elettrolitica si **riduce** la specie che possiede il valore di potenziale di riduzione E° **maggiore**.

All'anodo le specie che possono ossidarsi sono gli ioni I^- e H_2O :



Avendo E° superiore, O_2 acquista elettroni più facilmente di I_2 ; la tendenza dell'ossigeno a trasformarsi in acqua è quindi più grande della tendenza dello iodio a diventare ione ioduro. Ciò comporta che l'acqua, rispetto allo ione I^- , perde elettroni con più difficoltà; fra I^- e H_2O si ossida più facilmente proprio I^- , cioè la specie con il potenziale di riduzione inferiore.

All'**anodo** di una cella elettrolitica si **ossida** la specie che possiede il valore del potenziale di riduzione E° **minore**.

Agli elettrodi di una cella elettrolitica contenente una soluzione acquosa avvengono, pertanto, le reazioni che richiedono il voltaggio più basso possibile.

In conclusione, durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa abbiamo che:

1. al catodo si forma la specie con E° maggiore e all'anodo si ossida la specie con E° minore;
2. uno ione metallico può essere ridotto al catodo solo se possiede un E° maggiore del potenziale di riduzione dell'acqua ($-0,83 \text{ V}$); per questo motivo gli ioni Na^+ , K^+ , Li^+ e Al^{3+} possono essere ridotti soltanto se i loro sali sono allo stato fuso e non in soluzione acquosa;
3. una specie può esser ossidata in soluzione acquosa se possiede un potenziale E° minore di quello dell'ossigeno ($+1,23 \text{ V}$); per esempio non possiamo ossidare F^- in soluzione acquosa, perché al suo posto sarà ossidata l'acqua e si otterrà $\text{O}_{2(g)}$.

RIFLETTI E RISPONDI

Quale prodotto si formerà al catodo per elettrolisi di un minerale fuso che contiene ioni Cu^{2+} e Ag^+ ?

RIFLETTI E IPOTIZZA

In base alla posizione nella tabella dei potenziali redox sai dire quali prodotti si ottengono per elettrolisi di una miscela di sali fusi contenente NaCl e AlF_3 ?

GUARDA!



Video

- Come si ottiene e come si manifesta l'elettrolisi dell'acqua?
- Come si costruisce una semplice pila a combustibile?

Scheda

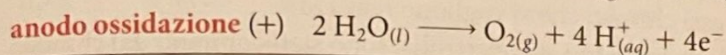
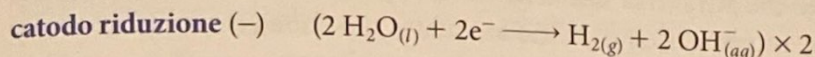
I colori dell'idrogeno

L'ELETTROLISI DELL'ACQUA

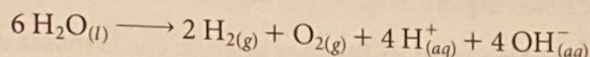
Grazie alla pila ideata da Volta, nel 1800 William Nicholson (1753-1815) e Anthony Carlisle (1768-1840) effettuarono la prima **elettrolisi dell'acqua**. Dimostrarono, in questo modo, che *l'acqua è un composto e non una sostanza elementare*.

Che cosa accade durante l'elettrolisi dell'acqua (**Video**)? L'acqua pura conduce solo debolmente la corrente elettrica; per far avvenire l'elettrolisi,

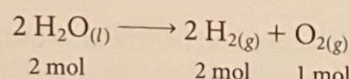
quindi, aggiungiamo un elettrolita forte come Na_2SO_4 , che si dissocia in ioni Na^+ e SO_4^{2-} . Al polo negativo si ha la riduzione dell'acqua con formazione di H_2 gassoso, al polo positivo si ha l'ossidazione con produzione di O_2 gassoso. Considerando un numero uguale di elettroni acquistati e ceduti, le semireazioni sono:



somma delle
semireazioni



Gli ioni H^+ prodotti all'anodo e gli ioni OH^- formati al catodo si ricombinano per dare quattro molecole di acqua, che nell'equazione complessiva dovremo sottrarre a quelle presenti fra i reagenti. La reazione completa, quindi, è:



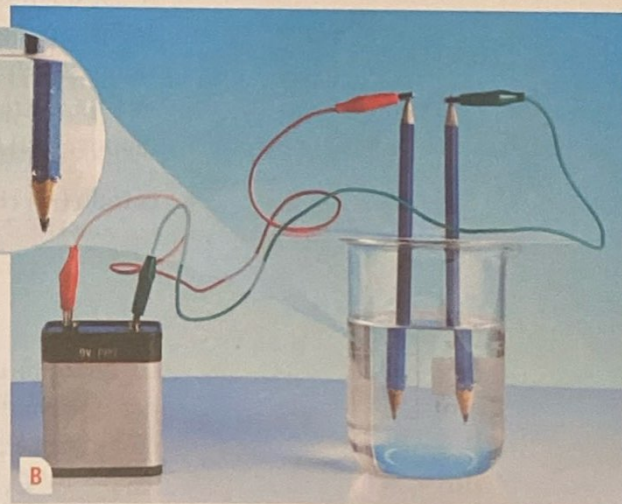
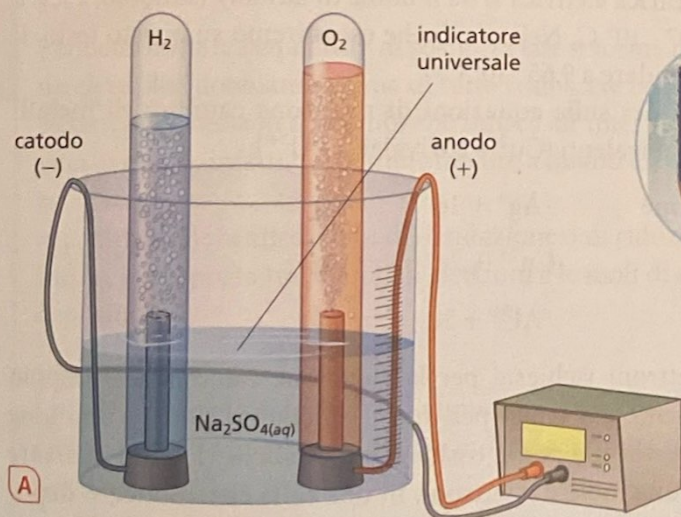
Il numero di moli di H_2 prodotte è il doppio di quelle di O_2 : dall'elettrolisi di H_2O si ottiene, quindi, un volume di idrogeno doppio di quello dell'ossigeno.

I risultati osservabili sperimentalmente sono descritti in **Figura 12**.

Aggiungendo qualche goccia di indicatore universale, è possibile evidenziare le variazioni di pH. Al catodo compare una colorazione blu dovuta agli ioni OH^- , liberati durante la riduzione dell'acqua; all'anodo compare invece una colorazione rossa dovuta agli ioni H^+ , liberati dall'ossidazione dell'acqua.

Figura 12

(A) Il disegno schematizza il processo di elettrolisi di una soluzione acquosa diluita di Na_2SO_4 : si libera un volume di idrogeno doppio rispetto a quello di ossigeno. (B) Nella foto, l'apparecchiatura per l'elettrolisi viene riprodotta usando due matite. La grafite di ciascuna punta costituisce un elettrodo collegato all'altro tramite una batteria da 9 V.



RIFLETTI E RISPONDI

Anche l'elettrolisi di acidi diluiti e basi diluite porta alla formazione di idrogeno e ossigeno. Schematizza le reazioni redox che avvengono considerando che, a differenza di quanto accade in acqua a $\text{pH} = 7$, la concentrazione degli ioni H^+ in ambiente acido o quella degli ioni OH^- in ambiente basico è molto grande.

RIFLETTI E IPOTIZZA

Se durante l'elettrolisi dell'acqua al catodo si sono svolti 11,2 L di idrogeno, considerati a STP, quale volume di ossigeno si è prodotto all'anodo?

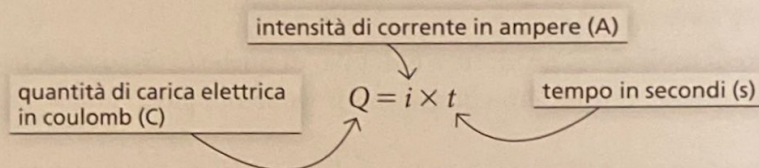
7 LE LEGGI DI FARADAY

A livello industriale è importante stabilire una relazione tra la quantità di corrente che attraversa una cella elettrolitica e le masse di prodotti che si possono ottenere. In questo modo, infatti, si possono controllare e massimizzare i processi chimici che si vogliono realizzare.

I primi studi quantitativi sull'elettrolisi sono stati compiuti dal chimico e fisico inglese Michael Faraday (1791-1867) nel 1832.

La **prima legge di Faraday** afferma che la massa di sostanza che si trasforma a un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica che giunge all'elettrodo.

Per misurare la quantità di carica elettrica, Q , che passa in una cella elettrolitica, occorre moltiplicare l'intensità della corrente, i , per il tempo del processo, t .



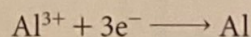
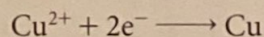
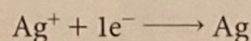
Poiché ogni elettrone ha una carica pari a $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, quando a un elettrodo arriva una mole di e^- , la quantità di carica elettrica che viene trasportata è:

$$Q_{\text{mol } e^-} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^- \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol} = 9,647 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$$

A tale quantità di carica elettrica si dà il nome di *faraday* (simbolo: F): 1 F corrisponde a $9,647 \cdot 10^4$ C. Nei calcoli che eseguiremo su questo testo, il valore si può arrotondare a $9,65 \cdot 10^4$ C.

Concentriamoci ora sulle equazioni di riduzione catodica di metalli monovalenti (Ag^+), bivalenti (Cu^{2+}) e trivalenti (Al^{3+}):

catodo (-): riduzione



La quantità di elettroni richiesta per la riduzione catodica è il doppio per uno ione bivalente e il triplo per uno trivalente, rispetto a uno ione monovalente; lo stesso vale per le ossidazioni anodiche. Facendo passare $9,647 \cdot 10^4$ C, cioè una mole di elettroni, in una cella elettrolitica si depositerà una mole di un elemento monovalente (come Ag^+), mezza mole di uno bivalente (come Cu^{2+}) e un terzo di mole di un elemento trivalente (come Al^{3+}).

Alla quantità di sostanza che, in una reazione redox, scambia una mole di elettroni avevamo già dato il nome di *equivalente*.

Pertanto, un **equivalente elettrochimico** è la quantità di sostanza che si svolge agli elettrodi quando nel circuito fluisce una quantità di carica di $9,65 \cdot 10^4$ C (1 F), cioè una mole di elettroni.

La quantità di carica di un faraday (1 F) libera all'elettrodo un equivalente di qualsiasi sostanza.

Più in generale, n faraday svolgono n equivalenti di sostanza. La massa di sostanza che si può ottenere, tuttavia, varia in funzione della massa di un equivalente; come sappiamo, essa si ottiene dividendo la massa molare della sostanza per il numero di elettroni scambiati (**Tabella 2**).

Tabella 2

La massa di sostanza liberata al passaggio di 1 F varia al variare della massa di un equivalente.

Semireazione	Elettroni acquisiti o ceduti	Relazione equivalente-mole	M (g/mol)	Massa equivalente (g/eq)	Massa liberata al passaggio di 1 F (g)
$\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	1	$1 \text{ eq} \longleftrightarrow 1 \text{ mol}$	23,0	23,0	23,0
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	1	$1 \text{ eq} \longleftrightarrow 1 \text{ mol}$	107,9	107,9	107,9
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	2	$1 \text{ eq} \longleftrightarrow 1/2 \text{ mol}$	24,3	12,2	12,2
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	3	$1 \text{ eq} \longleftrightarrow 1/3 \text{ mol}$	27,0	9,0	9,0
$2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	2	$1 \text{ eq} \longleftrightarrow 1/2 \text{ mol}$	70,9	35,5	35,5

Questo comportamento può essere descritto mediante la *seconda legge di Faraday*:

la **seconda legge di Faraday** afferma che, se una **stessa quantità di corrente** attraversa celle elettrolitiche contenenti soluzioni diverse, le **masse delle sostanze depositate** agli elettrodi sono direttamente proporzionali ai rispettivi **equivalenti elettrochimici**.

PROBLEMI SU MISURA

DETERMINARE LA MASSA DI SOSTANZA CHE SI TRASFORMA A UN ELETTRODO

Calcola la massa in grammi di zinco che si deposita al catodo di una cella elettrolitica attraverso la quale passa una corrente di 1,5 A per 45 minuti.

STRATEGIA

Per determinare la quantità di sostanza che si forma durante un'elettrolisi dobbiamo prima di tutto conoscere la quantità di carica elettrica (espressa in coulomb) che fluisce all'interno del circuito. A questo punto, infatti, possiamo stabilire a quanti elettroni corrisponde la corrente.

A partire dalle semireazioni di ossidazione o di riduzione risaliamo, infine, al rapporto tra le moli di elettroni e le moli di sostanza depositate.

SVOLGIMENTO

Calcoliamo come prima cosa il numero di coulomb. Per farlo, convertiamo i minuti in secondi e moltiplichiamo l'intensità di corrente per il tempo:

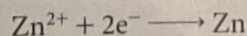
$$45 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 2700 \text{ s}$$

$$Q = i \times t = 1,5 \text{ A} \times 2700 \text{ s} = 4050 \text{ C}$$

Ricordando che $1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}_e^-$ calcoliamo le moli di elettroni associati:

$$\text{mol}_e^- = \frac{4050 \text{ C}}{9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}_e^-} = 0,042 \text{ mol}_e^-$$

La semireazione di riduzione in questione è:



Ne consegue che le moli di zinco saranno la metà rispetto alle moli di elettroni.

Quindi si avrà che:

$$n_{\text{Zn}} = \frac{0,042 \text{ mol}}{2} = 0,021 \text{ mol}$$

A questo punto, si può calcolare la massa moltiplicando le moli per la massa molare:

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Zn}} = 0,021 \text{ mol} \times 65,37 \text{ g/mol} = 1,4 \text{ g}$$

Applicando il concetto di massa equivalente si arriva alla stessa conclusione.

La semireazione permette di determinare la massa equivalente dello zinco:

$$\text{massa equivalente} = \frac{65,37 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 32,69 \text{ g/eq}$$

Dalla definizione di faraday determiniamo il numero di equivalenti depositati:

$$\left(\frac{4050 \text{ C}}{9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{F}^{-1}} \right) \cdot 1 \text{ eq/F} = 0,042 \text{ equivalenti}$$

e infine la massa:

$$\begin{aligned} m_{\text{Zn}} &= \text{massa equivalente} \times \text{numero equivalenti} = \\ &= 32,69 \text{ g/eq} \times 0,042 \text{ eq} = 1,4 \text{ g} \end{aligned}$$

PROVA TU, PASSO PASSO

Quanti grammi di argento si ottengono facendo passare una corrente di 3,0 A per 15 min in una soluzione di AgNO_3 ?

PASSO 1. Determina la quantità di carica Q .

PASSO 2. Calcola la mole di elettroni associata alla carica.

PASSO 3. Scrivi la reazione di riduzione e ricava le moli di argento.

PASSO 4. Converti le moli in grammi.

ORA PROVA TU

Qual è l'intensità di corrente se, dopo 300 s, la quantità di carica elettrica che è passata in una cella è pari a 5600 C?

FAI UN PASSO IN PIÙ

Dopo la riduzione dai loro minerali, i metalli devono essere purificati oppure raffinati. Il rame metallico, ottenuto per riduzione, è puro al 99%, ma le impurezze, costituite soprattutto da argento, oro, platino, ferro e zinco, diminuiscono la sua conducibilità.

Prima dell'utilizzo per la fabbricazione di fili elettrici deve essere sottoposto a elettrolisi. Il rame da raffinare diventa l'anodo di una cella elettrolitica che contiene una soluzione di solfato di rame e acido solforico, e l'anodo è costituito da una sottile lastra di rame purissimo.

- Quando la cella è in funzione quali metalli vengono ossidati e passano in soluzione?
- Perché tra questi solo il rame si riduce poi al catodo?
- Quali metalli invece si staccano dall'elettrodo e si depositano sul fondo della cella?

Con il passare del tempo il rame da raffinare si scioglie all'anodo e si deposita al catodo in forma pura fino 99,98%.

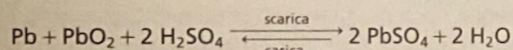
- Calcola il tempo necessario per far depositare al catodo 1,0 kg di rame considerando che il rendimento di corrente è del 90%.

Uno dei punti chiave dello sviluppo sostenibile è l'utilizzo di fonti rinnovabili per soddisfare la domanda di energia. Il progressivo distacco dai combustibili fossili permette infatti di ridurre le emissioni di anidride carbonica, ma pone il problema di utilizzare sistemi alternativi che forniscono energia in modo non continuativo.

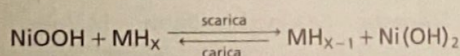
In questo contesto, gli accumulatori rappresentano uno strumento importante per separare nel tempo e nello spazio la generazione di energia dal suo utilizzo. Per esempio, l'energia elettrica ottenuta da sistemi eolici o fotovoltaici può essere immagazzinata tramite gli accumulatori e conservata per un uso successivo. Nelle abitazioni dotate di pannelli fotovoltaici questo sistema permette di accumulare energia durante alcune ore del dì e di usarla al momento del bisogno, riducendo così la dipendenza dalle reti elettriche tradizionali (Figura A).

Alla base di un accumulatore vi è lo schema di una cella elettrochimica, i cui processi di carica e scarica sono rappresentati dalla reazione di ossido-riduzione. A seconda del tipo di batteria variano le specie chimiche coinvolte.

Le batterie al piombo (acide) hanno un'elevata densità energetica e un costo ridotto. Per questo, sono molto diffuse per applicazioni che richiedono grandi quantità di energia, per esempio nei gruppi di continuità e nelle alimentazioni ausiliarie dei veicoli. L'elettrodo positivo è costituito da ossido di piombo (PbO_2), l'elettrodo negativo da piombo metallico (Pb) e l'elettrolita da una soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4). La forza elettromotrice di questa cella è circa 2,0-2,1 V.



Le batterie al nichel-idruri metallici (Ni-MH) sono accumulatori più costosi rispetto a quelli al piombo e sono utilizzati per applicazioni più specifiche, per esempio nei veicoli ibridi a trazione elettrica e nell'elettronica di consumo. L'elettrodo positivo è costituito da ossi-idrossido di nichel (NiOOH), l'elettrodo negativo da un idruro metallico (MH_x) e l'elettrolita da una soluzione acquosa alcalina, tipicamente idrossido di potassio (KOH). La fem delle celle nichel-metallo idruro è circa 1,4-1,6 V.



L'utilizzo del litio nelle celle elettrochimiche è iniziato negli anni Settanta del secolo scorso, anche se le prime batterie sono comparse sul mercato solo vent'anni dopo. Il vantaggio offerto da questo elemento è che concilia una straordinaria leggerezza con una elevata energia specifica: il litio, infatti, è il metallo con la più bassa massa atomica (solo 6,9 u) e con un potenziale elettrodico standard molto elevato in valore assoluto (-3,04 V).

Le batterie al litio-ione hanno conquistato il campo dell'elettronica portatile, in particolare nei telefoni cellulari e nei laptop. Questi sistemi sono più costosi rispetto a quelli di vecchia generazione, ma hanno diversi vantaggi: potenza maggiore a parità di massa (la tensione di cella è circa 3,6 V), ingombri e pesi minori, non risentono del cosiddetto *effetto memoria* (cioè la perdita progressiva di capacità di ricarica che si verifica quando la batteria viene ricaricata solo parzialmente) e sono energeticamente più efficienti. Tuttavia, esistono anche alcuni svantaggi: il litio è un metallo costoso e molto reattivo a contatto con l'ossigeno, motivo per cui la sua fuoriuscita può dare luogo a reazioni violente. Un altro limite è dato dal fatto che queste batterie hanno una scadenza, cioè vanno incontro a un degrado progressivo che è indipendente dall'utilizzo e dal numero di cicli di carica/scarica effettuati.

I problemi legati alla sicurezza sono stati ridotti sostituendo il litio metallico con un suo derivato. In questi accumulatori l'elettrodo positivo è costituito da un ossido litiato di un metallo di transizione (nella forma generica LiMO , dove $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), caratterizzato da una struttura cristallina a strati, nei cui interstizi si trova il litio. L'elettrodo negativo, invece, è costituito da carbonio nella forma allotropica della grafite, anch'essa in grado di ospitare litio nei suoi interstizi. In queste strutture il litio riesce a muoversi facilmente, così da migrare reversibilmente da un elettrodo all'altro nei cicli di carica e scarica. L'elettrolita delle batterie litio-ione può essere liquido o polimerico (solido) ed è costituito in genere da sali di litio disciolti in solventi organici.

Durante il processo di carica il litio migra dall'elettrodo positivo a quello negativo attraverso l'elettrolita. All'anodo il Li^+ si inserisce nella matrice di grafite e viene ridotto a Li^0 . Al contrario, nel processo di scarica il metallo viene ossidato. Nonostante questo sistema sia promettente, ancora molta strada deve essere fatta per migliorarne le prestazioni e l'applicabilità.



Figura A

Lo stadio di Amsterdam è alimentato da un enorme impianto fotovoltaico sulla copertura: l'elettricità che produce di giorno viene immagazzinata in batterie «esauste» di auto, che forniscono elettricità all'enorme struttura durante gli eventi serali.

L'energia solare è molto abbondante, inesauribile e presente in tutte le zone del pianeta. Anche se il flusso dell'energia solare è molto diluito (in media, 170 W/m^2) e intermittente su scala locale, questo tipo di energia offre il grosso vantaggio di poter essere convertita in tutte le forme di energia utili agli esseri umani: calore, elettricità e combustibili.

La conversione dell'energia solare in calore a bassa temperatura può essere ottenuta mediante collettori in cui un liquido, che scorre all'interno di tubi di rame, viene dapprima riscaldato dalla luce solare e poi utilizzato per scambiare calore con una riserva d'acqua. Un collettore solare termico ha una durata di almeno 30 anni, richiede soltanto piccole manutenzioni e in due anni produce una quantità di energia pari a quella che è stata necessaria per fabbricarlo. Alla latitudine media dell'Italia è sufficiente un collettore di circa 4 m^2 per fornire a una famiglia media, da aprile a ottobre, l'acqua calda a uso domestico, compresa l'alimentazione di lavatrice e lavastoviglie. Superfici molto più estese di collettori possono essere usate per il riscaldamento a pavimento di edifici e anche per il raffreddamento estivo.

Focalizzando mediante collettori parabolici lineari (o, più raramente, mediante un campo di specchi) i raggi solari su un fluido che assorbe il calore, si possono raggiungere alte temperature e generare vapore con cui ottenere energia elettrica. Questa tecnologia offre inoltre il vantaggio di poter immagazzinare, all'incirca per la durata di un giorno, l'energia termica prodotta prima di convertirla in energia elettrica. Sebbene il solare a concentrazione sia particolarmente adatto a luoghi desertici per gli ampi spazi e la forte insolazione richiesti, di recente si è sviluppato notevolmente nel Sud della Spagna. In Italia è stata inaugurata nel 2010 una piccola centrale capace di generare 5 MW di potenza elettrica.

La conversione diretta di energia luminosa in energia elettrica avviene nelle celle fotovoltaiche, dove un materiale semiconduttore (di solito silicio drogato) assorbendo luce dà origine a un movimento di carica elettrica (Figura A).

Singole celle fotovoltaiche collegate tra loro formano moduli che sono assemblati in dispositivi più ampi chiamati pannelli fotovoltaici (Figura B). La produzione di grandi quantità di energia elettrica fotovoltaica necessita di ampi spazi di raccolta, ma non così estesi come si potrebbe pensare; infatti, un'indagine



CL Shebley/Shutterstock

Figura C

I pannelli solari possono essere installati sui tetti delle abitazioni, dei capannoni industriali o di altri edifici. In questo modo si recupera superficie che sarebbe inutilizzata, senza destinare spazi specifici a queste tecnologie.

dell'Unione Europea ha dimostrato che, se si volesse soddisfare il 100% del consumo elettrico europeo con pannelli fotovoltaici, basterebbe coprire circa lo 0,6% del territorio (Figura C).

Nel caso dell'Italia sarebbe sufficiente lo 0,8% del territorio, un'estensione poco più grande dell'area che occupano i 700 000 capannoni, comprese zone di pertinenza, presenti sul territorio italiano. Per soddisfare il fabbisogno di elettricità di una famiglia media alle latitudini italiane occorre una superficie di circa 20 m^2 di pannelli fotovoltaici, che possono essere isolati oppure collegati alla rete di distribuzione elettrica. Nel primo caso devono essere dotati di batterie per l'accumulo dell'energia prodotta durante il giorno, nel secondo, invece, possono scambiare energia direttamente con la rete, in base ad accordi tariffari con i gestori di quest'ultima.

(Adattato da Vincenzo Balzani, Margherita Venturi, *Energia, risorse, ambiente*, Zanichelli editore)



Figura A

Un lampione alimentato da celle fotovoltaiche.

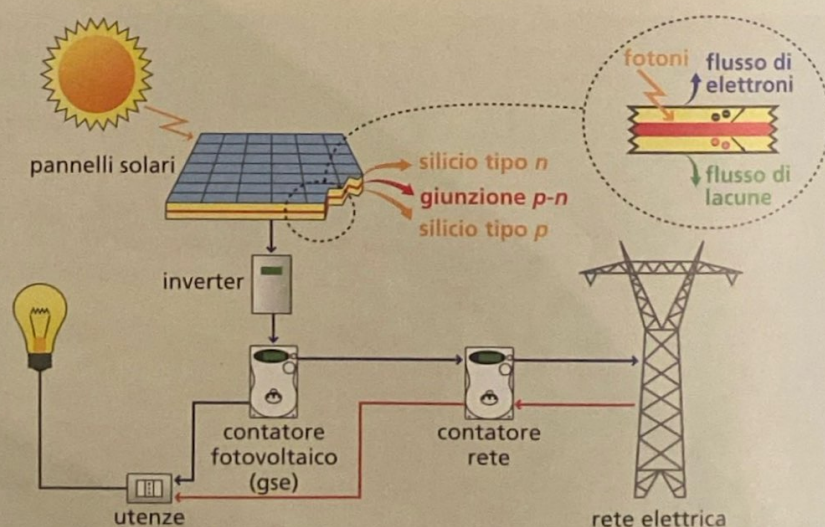


Figura B

Schema di funzionamento di una cella.

MAPPA VISUALE CAPITOLO 23

Usa le parole evidenziate nella mappa per costruire il glossario del capitolo. Puoi realizzarlo sul tuo quaderno oppure su un file condiviso con la classe.

ELETTROCHIMICA = trasferimento di elettroni (e^-)

le REAZIONI REDOX
determinano il funzionamento delle

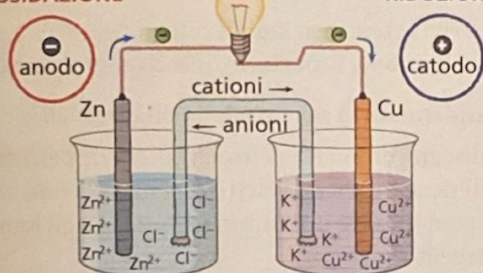
PILE O CELLE ELETTROCHIMICHE O CELLE GALVANICHE

redox SPONTANEA

E chimica $\rightarrow$ E elettrica

OSSIDAZIONE

RIDUZIONE



PILA: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

diagramma di cella: $(-)Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)} 1 M // Cu^{2+}_{(aq)} 1 M / Cu_{(s)} (+)$

fem (forza elettromotrice): $E^+ - E^- = E_{catodo} - E_{anodo} = \Delta E$

CELLE ELETTROLITICHE

redox NON SPONTANEA

E elettrica (generatore) $\rightarrow$ E chimica

$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$

ELETTROLISI

eventi dovuti all'effetto della corrente nella cella
al **CATODO** si **RIDUCE** la specie con E° maggiore
all'**ANODO** si **OSSIDA** la specie con E° minore

LEGGI DI FARADAY

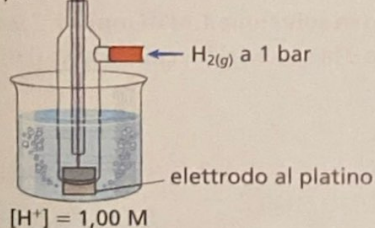
descrivono a livello quantitativo i fenomeni elettrolitici
carica (C) = intensità di corrente (A) · tempo (s)
carica di 1 mol e^- = 1 faraday (F) = $9,65 \cdot 10^4$ C

1ª LEGGE: massa liberata all'elettrodo $\rightarrow$ proporzionale alla quantità di carica che vi arriva

2ª LEGGE: stessa quantità di corrente attraversa celle elettrolitiche con soluzioni diverse $\rightarrow$ masse delle sostanze depositate su elettrodi sono proporzionali ai rispettivi equivalenti elettrochimici

POTENZIALE STANDARD di RIDUZIONE E°

$E^\circ_{H^+} = 0,00$ V



ΔE fra semicella in condizioni standard (1,00 M)
ed **elettrodo standard a idrogeno** (SHE, $E^\circ = 0,00$ V)
 $E^\circ > 0$ elettrodo a idrogeno = anodo della pila H^+
 $E^\circ < 0$ elettrodo a idrogeno = catodo della pila H^+

TABELLA dei POTENZIALI STANDARD di RIDUZIONE
permette di

determinare la variazione di energia libera di una reazione anche non in condizioni standard con l'equazione di NERNST

determinare il valore della fem della pila

$$E = E^\circ - 2,3 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[red]^a}{[ox]^b}$$

stabilire la spontaneità di una reazione
i reagenti si trovano a sinistra nella semireazione con E° maggiore
e a destra nella semireazione con E° minore

spiegare il fenomeno della **CORROSIONE**