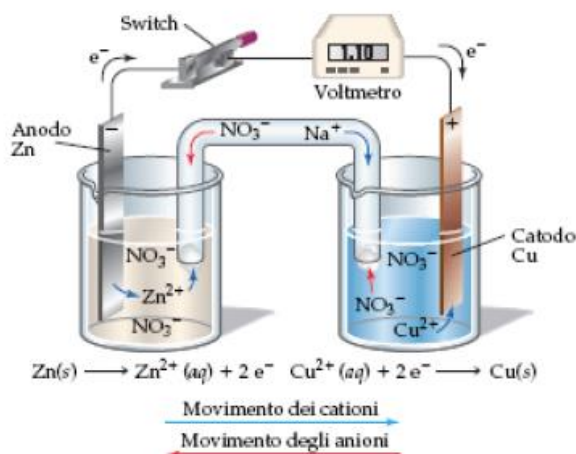


ELETTROCHIMICA

Celle galvaniche

L'energia rilasciata in una redox spontanea può essere utilizzata per ottenere del lavoro elettrico: proprio su questo principio si basano le celle galvaniche o voltaiche cioè le comuni pile. Una pila è costituita da due elettrodi collegati tra loro tramite un filo metallico, attraverso il quale avviene il passaggio di elettroni. Questo filo metallico a sua volta è connesso a un amperometro che permette di misurare il passaggio di corrente. Ciascuno dei due componenti di una cella voltaica è chiamata semicella. La semicella in cui avviene la reazione di ossidazione (OX) prende il nome di anodo mentre la semicella dove avviene la riduzione (RED) prende il nome di catodo. Affinché la cella voltaica possa funzionare correttamente deve avere un $\Delta G < 0$: le soluzioni delle due semicelle devono dunque rimanere elettricamente neutre e perciò è necessario un ponte salino che permette una migrazione di ioni in modo da mantenere la neutralità elettrica delle soluzioni stesse. In ogni cella voltaica gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo attraverso il circuito esterno a causa della differenza di energia potenziale. L'energia potenziale degli elettroni è più alta nell'anodo e dunque gli elettroni fluiscono spontaneamente attraverso il circuito esterno al catodo. Poiché gli elettroni carichi negativamente fluiscono dall'anodo al catodo, l'anodo in una cella voltaica è indicato con un segno negativo e il catodo con un segno positivo. Tale energia potenziale è misurata in Volt ed è detta forza elettromotrice (fem) poiché rappresenta la forza guida che spinge l'elettrone attraverso il circuito esterno. La fem di una cella è spesso indicata con E_{cell} . Nelle reazioni di cella che procedono spontaneamente, come quelle di una cella voltaica, il potenziale di cella è positivo. La fem di una particolare cella voltaica dipende dalle reazioni specifiche che avvengono al catodo e all'anodo, dalla concentrazione dei reagenti, dei prodotti e dalla temperatura (se non è specificata la assumiamo pari a 25 °C).



Poiché gli elettroni carichi negativamente fluiscono dall'anodo al catodo, l'anodo in una cella voltaica è indicato con un segno negativo e il catodo con un segno positivo. Tale energia potenziale è misurata in Volt ed è detta forza elettromotrice (fem) poiché rappresenta la forza guida che spinge l'elettrone attraverso il circuito esterno. La fem di una cella è spesso indicata con E_{cell} . Nelle reazioni di cella che procedono spontaneamente, come quelle di una cella voltaica, il potenziale di cella è positivo. La fem di una particolare cella voltaica dipende dalle reazioni specifiche che avvengono al catodo e all'anodo, dalla concentrazione dei reagenti, dei prodotti e dalla temperatura (se non è specificata la assumiamo pari a 25 °C).

Potenziale di riduzione standard

In condizioni standard la fem è detta fem standard o potenziale standard. Il potenziale di cella E°_{cell} è dato dal potenziale di riduzione standard della reazione catodica meno il potenziale di riduzione standard della reazione anodica: $E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{catodo} - E^{\circ}_{anodo}$

Per definire in una coppia redox chi è anodo e chi è catodo è necessario confrontare i potenziali di riduzione delle due specie metalliche: gli elettroni fluiranno dalla specie che ha potenziale di riduzione minore (anodo - ossida) a quello maggiore (catodo - riduce).

Se assegniamo un potenziale di riduzione standard ad una certa semi-reazione di riferimento, possiamo determinare il potenziale di riduzione standard di altre semi-reazioni, relativamente a questo riferimento. La semi-reazione di riferimento utilizzata è: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^{\circ}_{rid} = 0 V$

Se la specie chimica ha un potenziale di riduzione negativo sarà riducente forte, se invece il suo potenziale di riduzione è positivo sarà ossidante forte. Il comportamento di tutte le altre specie che hanno potenziale di riduzione medio dipenderà dalla coppia redox a cui sono legate.

N.B.: $E > 0$ indica un processo spontaneo

$E < 0$ indica un processo non spontaneo

Disproporzione

Una specie che può sia trasformarsi nella sua specie ossidata che in quella ridotta si chiama disproporzione o dismutazione (es: Cu).



Fem: condizioni standard

La variazione dell'energia libera di Gibbs è la misura della spontaneità di un processo che avviene a temperatura e pressione costante. Dal momento che la forza elettromotrice, E, di una reazione redox indica se la reazione è spontanea o meno è possibile instaurare una relazione tra queste due entità: $\Delta G = -nFE$ dove F è la costante di Faraday $1 F = 96485 \frac{C}{mol} = 96485 \frac{J}{Vmol}$. Da questa formula derivata la corrispettiva $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT\ln K$ dove K rappresenta la costante di equilibrio.

Fem: condizioni non standard (equazione Nernst)

La fem generata in condizioni non standard può essere calcolata utilizzando l'equazione determinata da Nernst, un chimico tedesco che stabilì molte leggi fondamentali dell'elettrochimica.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT\ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

R	$8,315 \frac{J}{Kmol}$
F	$96485 \frac{C}{mol} = 96485 \frac{J}{Vmol}$
T	298,15 K
$\ln Q$	2,303 $\log_{10} Q$

Celle a concentrazione

Le pile a concentrazioni sono pile in grado di erogare corrente elettrica sfruttando due semicelle galvaniche contenenti la medesima specie chimica a due concentrazioni diverse. In altre parole le pile a concentrazione sono pile formate da due elettrodi dello stesso metallo immersi in due soluzioni di un suo sale a diversa concentrazione. Le due soluzioni sono separate anch'esse dal un ponte salino.

$$E_{cella} = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

Elettrolisi

L'elettrolisi è un processo che utilizza energia elettrica per fare avvenire reazioni redox naturalmente spontanee in senso contrario. Nelle celle elettrolitiche avviene la trasformazione dell'energia elettrica in energia chimica. Come nelle celle voltaiche l'elettrodo nel qual avviene la riduzione è chiamato catodo e l'elettrodo al quale avviene l'ossidazione è detto anodo. L'elettrodeposizione utilizza ad esempio l'elettrolisi per depositare un sottile strato di metallo su un altro metallo in modo da migliorarne l'aspetto o la resistenza alla corrosione.

Cella galvanica	Cella elettrolitica
Il flusso di elettroni avviene spontaneamente	Un potenziale esterno forza gli elettroni in un flusso opposto a quello spontaneo
Trasforma energia chimica in energia elettrica.	Trasforma energia elettrica in energia chimica

Tipi di elettrodi

Esistono due tipi di elettrodi:

1. Inerti = non danno reazioni, ma fungono solo da superficie ove avvengono le reazioni di ossidazione e riduzione
2. Attivi = partecipano al processo di elettrolisi

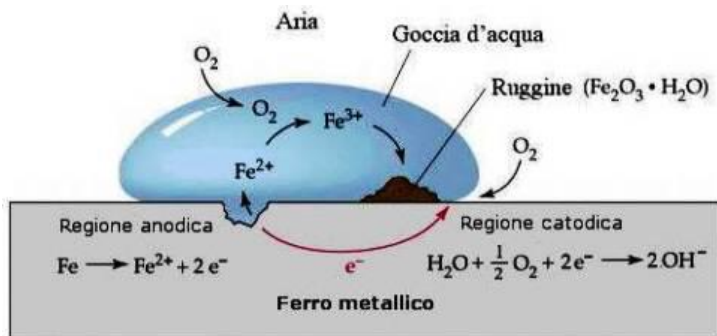
Tipi di pile

Esistono due tipi di pile:

1. Pile primarie = non sono ricaricabili. Prendendo ad esempio la batteria al piombo si ha l'anodo di Pb e il catodo di PbO₂. Se lasciati per molto tempo in condizione di scarica i cristalli piccoli di PbSO₄ si trasformano in pochi cristalli grossi rendendo poco efficiente per la ricarica.
2. Pile secondarie = sono ricaricabili. Collegando la batteria a un generatore esterno le reazioni si invertono.

Corrosione

La corrosione è l'ossidazione dei metalli. Il metallo che si trova nel suo stato fondamentale perde degli elettroni e passa alla sua forma ossidata. Se c'è qualcosa che si ossida c'è anche qualcosa che si riduce. La reazione di corrosione è anche termodinamicamente favorita. L'ossigeno nell'aria è l'ossidante ma l'acqua è la maggior responsabile della corrosione. La presenza infatti dell'acqua permette di veicolare gli ioni e rende quindi più veloce la reazione di ossidazione. Quando si è in condizioni di elevate umidità (sopra il 60%) si viene a creare un velo sopra il metallo che consente all'ossigeno disciolto di ossidare il



ferro o qualsiasi metallo. Anche il pH e la presenza di catalizzatori possono influire sulla reazione di corrosione.

La ruggine non è altro che ossido di ferro variamente idrato. Questa reazione che termodinamicamente favorita ha un altro vantaggio cioè che l'ossido di ferro è scarsamente solubile in acqua. La reazione di formazione della ruggine è anche elettrochimicamente favorita e

spostata verso i prodotti, non c'è dunque un minimo di equilibrio. Sempre dal punto di vista termodinamico nel caso in cui ci fosse una diminuzione del pH e quindi si ha un aumento di ioni H^+ la riduzione dell'ossigeno è favorita così come è favorita l'ossidazione del ferro. Se lavoriamo a pH molto basici invece la reazione di corrosione del ferro viene meno perché non c'è niente che può ridursi e niente che può ossidarsi. Una superficie metallica perfettamente asciutta non può essere aggredita dall'ossigeno perché la reazione è cineticamente molto lenta. Se l'acqua contiene inquinanti acidi, il potere ossidante di O_2 aumenta e quindi aumenta la corrosione (fattore termodinamico). Anche la presenza di sali aumenta la corrosione, perché aumenta la conducibilità dell'acqua (fattore cinetico).

Motivi che causano la corrosione

Corrosione del ferro può venire per diversi motivi:

1. Deformazione meccaniche = se il pezzo di ferro viene deformato si creano punti di tensione nel ferro. Si formano così zone in cui il ferro si ossida più facilmente
2. Corrosione galvanica = impurezza di metalli più nobili. Se il blocco di ferro è impuro di un metallo con potenziale di riduzione maggiore di quello del ferro stesso vi è un'accelerazione della corrosione poiché il metallo impuro agisce da catalizzatore.
3. Aerazione differenziale = zone a differenti concentrazioni di ossigeno. Vi sono zone ad elevata concentrazione di ossigeno mentre altre sono a bassa concentrazione di ossigeno. La zona a maggiore concentrazione di O_2 diventa positiva richiamando elettroni dalla zona a minor concentrazione di ossigeno dove quindi il ferro si ossida. I danni per la corrosione da aerazione differenziale sono maggiori in acque stagnanti che in acque correnti: in quest'ultime è infatti minore la probabilità che si creino zone con forti differenze di concentrazione di ossigeno.

La corrosione per aerazione differenziale si verifica anche su strutture di ferro verniciate: se viene scrostata parte della vernice che protegge il ferro, la superficie esposta all'aria è più ricca di ossigeno mentre le zone sotto la vernice sono più povere di ossigeno stesso. Nella zona sotto la vernice si formano quindi incavi non visibili che portano alla perdita di forza strutturale di travi e altri supporti. Il danno più serio non è dunque la ruggine visibile ma il danno al di sotto delle superfici verniciate.

Protezione contro la corrosione

- Rivestimento con impermeabile all'acqua
- Rivestimento con un altro metallo che abbia potenziale di riduzione maggiore di quello di ferro (es: Ag)
- È possibile anche rivestire il ferro mediante processi di elettrolisi con metalli che hanno potenziali di riduzione più basso di quello del ferro come zincatura, cromatura. In questo caso il ferro accelererà l'ossidazione del metallo che lo riveste che quindi ha un potenziale di riduzione maggiore del suo. Queste reazioni di ossidazione molto veloci si chiamano passivazione. Si vengono così a formare degli ossidi che proteggono la barra di ferro e di zinco.
- Inibitori o protezione catodica