

Elettrochimica

Parte della chimica che studia la trasformazione di energia chimica in energia elettrica e viceversa.

Sempila o semicella: sistema costituito da una lamina di metallo immersa nella soluzione dei suoi ioni.

Pila o cella elettrochimica: è un sistema capace di trasformare energia chimica in energia elettrica mediante una opportuna reazione di ossidoriduzione. La pila è costituita da due semicelle collegate con un ponte salino.

La semicella dove avviene la riduzione si chiama semicella di riduzione, mentre quella dove avviene l'ossidazione si chiama semicella di ossidazione.

Anodo e catodo: l'anodo è l'elettrodo della semicella dove avviene l'ossidazione, il catodo è l'elettrodo della semicella dove avviene la riduzione. Ricorda:

Anodo → **O**ssidazione (le parole iniziano con la vocale)

Catodo → **R**iduzione (le parole iniziano con la consonante)

Nelle pile l'anodo è il polo negativo, mentre il catodo è il polo positivo.

Forza elettromotrice di una pila: esprime la tendenza con cui una la pila riesce a spingere le cariche elettriche nel circuito: può essere misurata con il tester o il voltmetro. Essa può anche essere calcolata, se le condizioni delle semicelle sono quelle standard (vedi sotto), con la relazione:

$$fem = E_{\text{catodico}} - E_{\text{anodico}}$$

La f.e.m. di una pila è la differenza di potenziale massima (considerando il circuito aperto) a resistenza infinita.

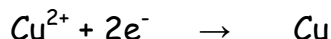
Potenziale di riduzione standard: è il valore della f.e.m. di una pila in cui una delle semipile è costituita da un elettrodo ad idrogeno, detta semicella di riferimento. E' formata da un filo di platino immerso in una soluzione acida in cui la concentrazione degli ioni H^+ è 1M. Il filo di platino è attraversato da un flusso di H_2 ; il tutto è mantenuto alla temperatura di 298 K e alla pressione di 101 kPa. Il potenziale di riduzione standard della semicella di riferimento è di 0 V, per convenzione.

Pila DANIELL: è una pila dove la semicella di ossidazione è costituita da zinco metallico immerso in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} . La reazione corrispondente è:



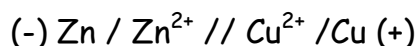
a cui compete un potenziale standard di riduzione di -0,76 V.

La semicella di riduzione è costituita da rame metallico immerso in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} . La reazione corrispondente è:



a cui compete un potenziale standard di riduzione di +0,34 V.

Per convenzione la pila viene descritta dal seguente schema:



dove l'anodo (polo negativo) sta a sinistra mentre il catodo (polo positivo) sta a destra. Questo schema è valido per tutte le pile.

Tabella 1 — Potenziali standard di semielementi (25 °C)
riferiti all'elettrodo standard di idrogeno (SHE)

Reazione	E_0 (V)	Reazione	E_0 (V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,10
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,924	$\text{S} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,76	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} (\text{HCl } 1\text{F})$	0,15
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,7109	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,158
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,375	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2682
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	- 2,10	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,71	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	- 1,63	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 1,22	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,03	$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,682
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,828	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,7628	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,7961
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,72	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,60	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,557	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,51	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,409	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,2
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,4026	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,40	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	- 0,3363	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	- 0,277	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,230	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{N}_2 + 5\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,23	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,1364	$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,1263	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$	1,776
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000	$\text{Co}^+ + e \rightleftharpoons \text{Co}^0 (\text{HNO}_3, 3\text{F})$	1,842
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,0	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87