



asdf

LE CELLE ELETTROCHIMICHE

14 December 2011

Premessa all'articolo

In questo articolo ci proponiamo di fare una breve esposizione delle celle elettrochimiche passando per la distinzione tra celle galvaniche e celle elettrolitiche e per le leggi di Faraday.

L'elettrochimica

Prima di addentrarci nella trattazione delle celle elettrochimiche è bene capire innanzitutto cosa sia l'**elettrochimica**.

L'elettrochimica mette in relazione la chimica delle reazioni di ossido-riduzione con la fisica dei flussi di cariche.

Cosa sono le **reazioni di ossido-riduzione**?

In breve, senza scendere troppo nei particolari, le reazioni di ossido-riduzione o **redox** sono reazioni all'interno delle quali gli elettroni vengono trasferiti tra le specie reagenti quando esse si combinano per formare i prodotti. Tale scambio di elettroni è descritto come una variazione del **numero di ossidazione** dei reagenti: il numero di ossidazione delle specie che perdono elettroni aumenta mentre quello delle specie che li acquistano diminuisce.

Tornando all'elettrochimica, essa può essere definita come quella branca della chimica che tratta **i principi e i metodi di conversione dell'energia chimica in energia elettrica e viceversa**.

I principi dell'elettrochimica sono alla base di svariate applicazioni pratiche come l'immagazzinamento di energia nelle batterie e la conversione di energia fornita da altre sorgenti già disponibili in alte forme di energia utili alla tecnologia.

Le reazioni elettrochimiche avvengono all'interno di dispositivi detti **celle elettrochimiche** che collegano le reazioni redox a circuiti elettrici esterni.

Le celle elettrochimiche

Come abbiamo già detto prima, le celle elettrochimiche collegano reazioni di ossido-riduzione a circuiti elettrici esterni.

Una peculiarità interessante delle celle elettrochimiche è che **i reagenti ossidanti possono essere separati fisicamente dai reagenti riducenti a condizione che siano legati tra loro attraverso il circuito esterno.**

Se la reazione è una reazione spontanea, la cella utilizza l'energia libera di Gibbs disponibile dalla reazione per convertire l'energia chimica in energia elettrica che è fornita al circuito esterno, dove può eseguire **lavoro utile**.

Questa tipologia di cella è detta **cella galvanica (pila)**.

Le celle elettrolitiche funzionano in senso opposto e cioè assorbono energia elettrica dal circuito esterno che viene utilizzata per far avvenire delle reazioni non spontanee.

C'è da dire che in entrambi i casi la direzione e l'intensità della corrente nel circuito esterno sono governate dalla variazione dell'energia libera di Gibbs della reazione di ossido-riduzione che avviene all'interno della cella.

L'energia libera di Gibbs

Per capire meglio cosa sia l'**energia libera di Gibbs**, proviamo brevemente ed intuitivamente a spiegarla.

In pratica l'energia libera di Gibbs è una funzione di stato indicata con **G** relativa ad un **processo che avviene a temperatura e pressione costante** (questa "tipologia" di processi è una delle più importanti in chimica). Questa funzione di stato "nasce" dall'esigenza di avere un criterio che possa stabilire la fattibilità di un processo in un sistema senza dover considerare esplicitamente l'ambiente.

Infatti, la variazione di entropia di un sistema più quella dell'ambiente, cioè ΔS_{TOT} , rappresenta un criterio per stabilire se un processo sia spontaneo, reversibile o non spontaneo. In particolare:

$$\Delta S_{TOT} > 0 \text{ spontaneo ;}$$

$$\Delta S_{TOT} = 0 \text{ reversibile ;}$$

$$\Delta S_{TOT} < 0 \text{ nonspontaneo .}$$

Questo criterio però richiede di calcolare la variazione di entropia sia per il sistema che per l'ambiente. Da qui nasce "l'esigenza" di una funzione di stato come quella dell'energia libera di Gibbs.

Durante ogni processo a temperatura e pressione costanti si ha un **incremento di calore del sistema** ΔH_{sis} mentre il calore trasferito all'ambiente è $-\Delta H_{sis}$. L'ambiente resta a temperatura costante durante il processo e il trasferimento di calore deve avere su di esso lo stesso effetto che avrebbe il trasferimento reversibile della stessa quantità di calore. La variazione di entropia sarà:

$$\Delta S_{amb} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T_{amb}} .$$

La variazione totale di entropia è.

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = \Delta S_{sis} - \frac{-\Delta H_{sis}}{T_{amb}} = \frac{-(\Delta H_{sis} - T_{amb} \Delta S_{sis})}{T_{amb}}$$

Poiché la temperatura T è costante si può scrivere:

$$\Delta S_{TOT} = \frac{-(\Delta H_{sis} - T \Delta S_{sis})}{T} \quad (1)$$

Definiamo l'energia libera di Gibbs:

$$G = H - TS$$

e così l'equazione (1) diventa:

$$\Delta S_{TOT} = \frac{-\Delta G_{sis}}{T}$$

La temperatura assoluta T è sempre positiva e quindi ΔS_{TOT} e ΔG_{sis} devono avere segni opposti per processi a temperatura e pressione costanti. Quindi:

$$\Delta G_{sis} < 0 \text{ processo spontaneo ;}$$

$$\Delta G_{sis} = 0 \text{ processo reversibile ;}$$

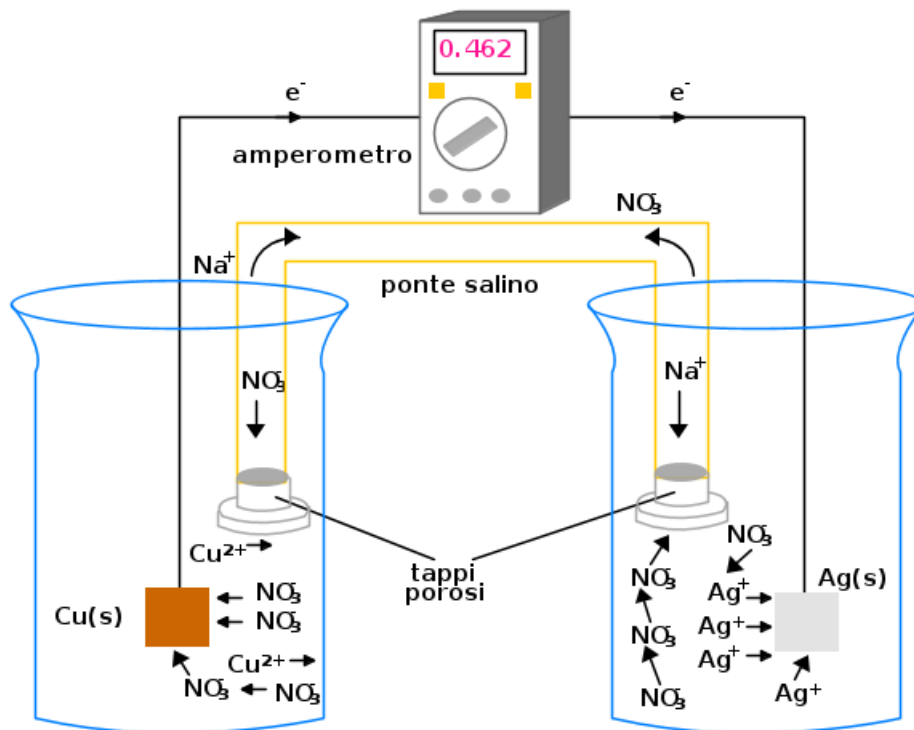
$$\Delta G_{sis} > 0 \text{ processo nonspontaneo .}$$

Un esempio pratico

Torniamo alle nostre celle.

La reazione del rame metallico con una soluzione acquosa di ioni argento è una reazione spontanea. E' possibile far avvenire questa reazione senza mai mettere i due reagenti in contatto diretto tra loro, se si costruisce con essi una cella galvanica (cioè una pila).

Consideriamo a tal proposito la figura schematica che segue:



Si immerge parzialmente una barretta di rame in una soluzione di $Cu(NO_3)_2$ ed una barretta d'argento in una soluzione di $Ag(NO_3)$.

Entrambe le soluzioni sono collegate tra loro da un **ponte salino**: esso è costituito da **un tubo ad U capovolto**, riempito con una soluzione di un sale come $NaNO_3$. Le estremità del tubo sono chiuse da **tappi porosi** che consentono il passaggio degli ioni ma non il mescolamento delle due soluzioni.

Le due barrette sono collegate elettricamente ad un **amperometro** il quale misura la quantità e la direzione della corrente elettrica che lo attraversa.

A mano a mano che il rame nel lato sinistro si ossida gli ioni Cu^{2+} entrano in soluzione e gli elettroni ceduti dal rame passano attraverso il circuito esterno da sinistra verso destra, come mostrato in figura.

Gli elettroni raggiungono poi la barretta d'argento e una volta che si trovano all'interfaccia metallo/soluzione vengono "acquistati" dagli ioni Ag^+ che si riducono e si depositano come atomi metallici sulla superficie dell'argento.

Il ponte salino consente un flusso netto di ioni positivi verso il recipiente di destra e di ioni negativi verso il recipiente di sinistra. In tal modo **si conserva la neutralità nei due recipienti**.

Questa reazione di ossidoriduzione è composta da **due semireazioni** separate:

- una semireazione di ossidazione (recipiente di sinistra):

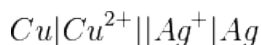
$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- ;$$
- una semireazione di riduzione (recipiente di destra):

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s) .$$

I chimici chiamano **anodo** il lato della cella elettrochimica in cui avviene l'ossidazione e **catodo** quello in cui avviene la riduzione.

Nell'esempio in questione di cella galvanica l'anodo è rappresentato dal rame che si ossida, mentre il catodo è rappresentato dall'argento (Ag^+ si riduce). Nel circuito esterno gli elettroni fluiscono dall'anodo verso il catodo mentre in soluzione gli ioni (siano essi positivi che negativi) sono liberi di muoversi. In una cella elettrochimica gli ioni negativi si muovono verso l'anodo e gli ioni positivi si muovono verso il catodo. Si userà per convenzione, nelle celle galvaniche, di posizionare l'anodo a sinistra e il catodo a destra.

Schematicamente parlando la cella galvanica rame-argento è così rappresentata:



in cui:

- l'anodo è a sinistra;
- il catodo è a destra;
- l'interfaccia metallo/soluzione è rappresentata da $|$;

- il ponte salino è rappresentato da $||$.

Confronto tra celle elettrolitiche e galvaniche

Affinché si abbia un flusso di elettroni nel circuito esterno è necessario che sia presente una **differenza di potenziale elettrico** ΔE tra due punti, detta **potenziale di cella** misurabile tramite un **voltmetro** i cui terminali vengono collegati al catodo e all'anodo.

Il potenziale misurato in una cella galvanica dipende dalla intensità di corrente che passa per la cella stessa e qualora l'intensità di corrente fosse troppo alta il suo valore crollerebbe.

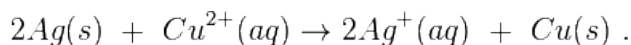
Il **potenziale di cella intrinseco** che si ha quando non passa corrente e che può essere misurato ponendo nel circuito esterno una sorgente a potenziale variabile con valore ΔE_{est} , di segno opposto alla differenza di potenziale intrinseca ΔE della cella. La differenza di potenziale risultante, definita come ΔE_{netto} è pari a :

$$\Delta E_{netto} = \Delta E - \Delta E_{est} .$$

Il ΔE può essere misurato regolando ΔE_{est} in modo tale da rendere ΔE_{netto} nullo; in questa condizione è nulla anche la corrente nel circuito.

Se il ΔE_{est} è mantenuto ad un valore di poco inferiore a ΔE , allora il ΔE_{netto} ha un valore molto piccolo la cella funziona in maniera assai vicina alla reversibilità.

Qualora la differenza di potenziale esterna venisse aumentata oltre la differenza di potenziale intrinseca della cella il flusso degli elettroni si invertirebbe e fluirebbero verso l'elettrodo di rame. In sostanza la reazione avverrebbe globalmente in senso inverso a quella spontanea:



Quindi: una cella che funziona spontaneamente e che converte energia chimica in elettrica è detta **cella galvanica**: una cella il cui potenziale esterno opposto fa procedere la reazione in senso opposto a quella spontanea è detta **cella elettrolitica**. Quando una cella diventa elettrolitica accade anche un'inversione tra anodo e catodo.

Leggi di Faraday

Michael Faraday pervenne nel 1833 ad una relazione tra la quantità di sostanza che reagisce al catodo e all'anodo e la carica elettrica totale attraversante la cella.



Michael Faraday

Le due leggi di Faraday possono essere così riassunte:

1. **la massa di una certa sostanza prodotta o consumata ad un elettrodo è proporzionale alla quantità di carica elettrica transitata attraverso la cella;**
2. **il passaggio di una data quantità di carica elettrica attraverso la cella produce o consuma agli elettrodi masse equivalenti di sostanze diverse.**

Giacché la carica e di un elettrone vale:

$$e = 1,60217646 \times 10^{-19} \text{ C}$$

possiamo calcolare la **quantità di carica per una mole di elettroni**, che sarà pari a:

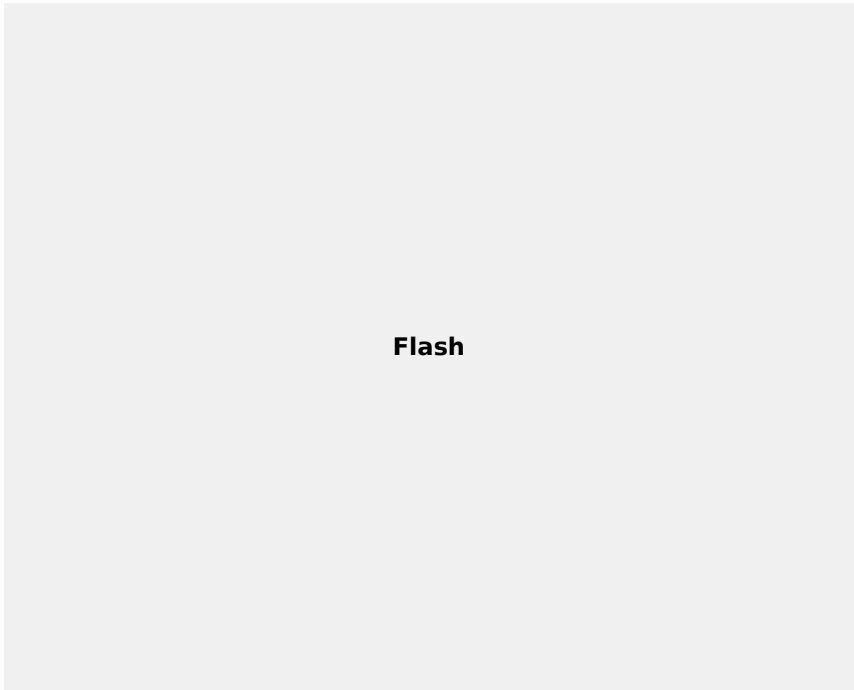
$$Q = (6,0221420 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1,60217646 \times 10^{-19} \text{ C}) = 96485,34 \text{ C mol}^{-1} .$$

Tale quantità di carica è detta **costante di Faraday**.

L'**intensità di corrente elettrica** è la quantità di carica che transita in un circuito nell'unità di tempo. Quindi data una quantità di carica Q passante per una sezione del circuito in un tempo t (espresso in secondi), allora la corrente I (espressa in Ampere) è:

$$I = \frac{Q}{t} .$$

Una serie di videolezioni

A large, light gray rectangular area representing a video player. In the center of this area, the word "Flash" is written in a bold, black, sans-serif font.

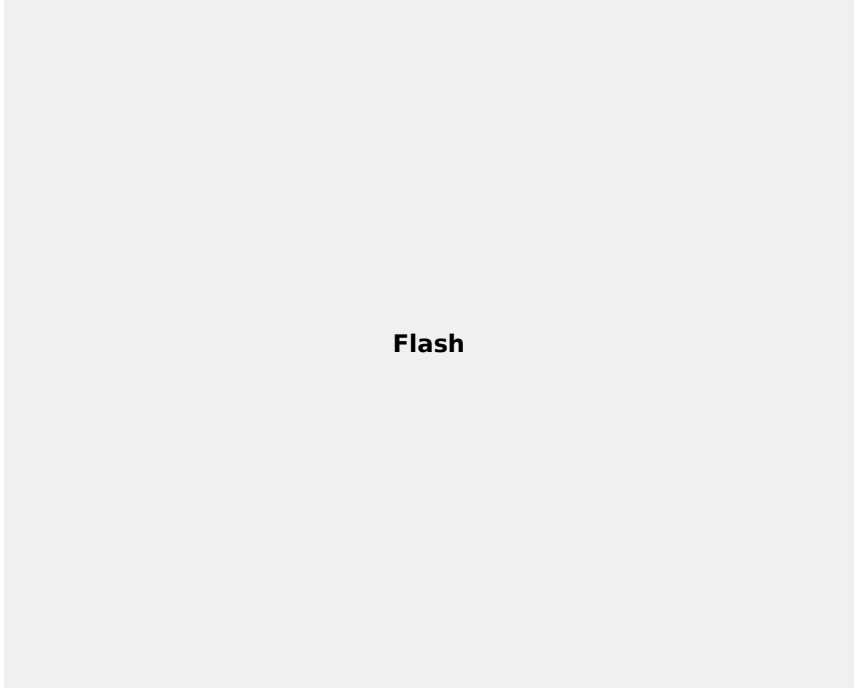
Flash

Flash

Flash

Flash

Flash

A large, light gray rectangular area that serves as a placeholder for a missing image or video. The word 'Flash' is centered within this area.

Flash

Bibliografia

Chimica moderna - Oxtoby, Gillis, Campion.

Estratto da "<http://www.electroyou.it/mediawiki/index.php?title=UsersPages:Asdf:le-celle-elettrochimiche>"