

Elettrochimica

1. Pile: generalità

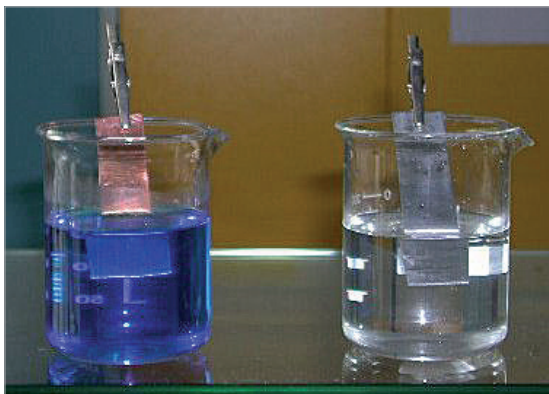


FIGURA 1 Gli elettrodi della pila Daniell

Se facciamo avvenire una reazione di ossidoriduzione in un becher si ottengono i prodotti di reazione e del calore.

Ma se si costruisce una macchina termodinamica che costringe gli elettroni prodotti dalla reazione redox ad attraversare un circuito elettrico, si produce **energia elettrica**.

Prendiamo come esempio la pila Daniell (FIGURE 1, 2, E 3) formata da:

- due becher (FIGURA 1) contenenti una barretta di rame (**Cu**) immersa in una soluzione di solfato di rame (**CuSO₄**) a concentrazione uno molare (1M), e l'altro una barretta di zinco (**Zn**) immersa in una soluzione di solfato di zinco (**ZnSO₄**), anch'essa a concentrazione uno molare (1M);
- un tubicino a forma di «U» riempito con una soluzione satura di cloruro di potassio (**KCl**) in gel di agar (FIGURA 2) con i capi immersi nelle due soluzioni.



FIGURA 2 Costruzione del ponte salino

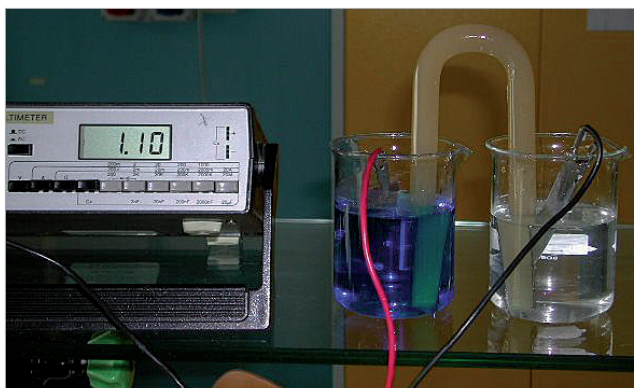
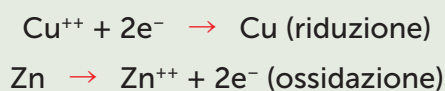


FIGURA 3 La pila Daniell

Collegando gli estremi degli elettrodi metallici a un voltmetro notiamo che quest'ultimo segnala il passaggio di corrente elettrica e ne misura la tensione.

Nella pila gli elettroni sviluppati dalla reazione non sono più liberi di fluttuare nelle soluzioni ma vengono «obbligati» a passare attraverso un filo conduttore e quindi a produrre lavoro elettrico, che può essere sfruttato per svariati impieghi.

Le reazioni che avvengono nella pila sono le seguenti:



che portano alla reazione globale:

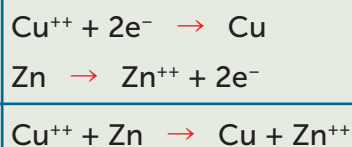




FIGURA 4 La pila di Volta (inventata nel giugno del 1775)



FIGURA 5 Alessandro Volta (1745 - 1827), l'inventore della prima pila

(2 per ogni ione rame scaricato sulla barretta).

Ciò è impossibile per il **principio della elettroneutralità** che afferma che **le cariche positive e quelle negative devono essere presenti in egual numero**.

Il ponte salino, dunque, per ogni ione rame depositato libera 2 ioni potassio (K^+).

Viceversa nell'altro elettrodo ogni atomo di zinco (Zn), che passa in soluzione come ione zinco (Zn^{++}), viene neutralizzato da 2 ioni cloruro (Cl^-), sempre liberati dal ponte salino.

Affinché la pila Daniell funzioni occorre che tutte le sue parti siano collegate; la carica della pila invece dipende dalle concentrazioni delle soluzioni di solfato di rame e di solfato di zinco presenti nei becher, e di cloruro di potassio presente nel ponte salino.

Con l'utilizzo della pila l'elettrodo di zinco va ad assottigliarsi perché perde ioni zinco e di conseguenza la soluzione si arricchisce di cloruro di zinco (il cloruro viene liberato dal ponte salino).

Dall'altra parte l'elettrodo di rame va ad ingrossarsi perché lo ione rame si scarica come rame metallico sostituito nella soluzione da ioni potassio provenienti sempre dal ponte salino.

La pila funzionerà finché l'elettrodo di zinco riesce a produrre ioni zinco; quando ciò non sarà più possibile il ΔG della reazione complessiva sarà nullo ($\Delta G = 0$) e la pila non produrrà più forza elettromotrice.

2. Gli elettrodi e la loro differenza di potenziale

Gli **elettrodi** sono le parti di una pila in cui avvengono, separatamente, le reazioni di riduzione e di ossidazione; in una pila ve ne sono due e possono essere di quattro specie:

- **prima specie:** sono composti da una barretta metallica immersa in una soluzione di un suo sale, ad esempio il rame (Cu) in soluzione di solfato di rame ($CuSO_4$), come quelli visti nella pila Daniell nel paragrafo precedente;
- **seconda specie:** un esempio di questo tipo di elettrodi è un filo di metallo come l'argento (Ag) ricoperto da un suo sale insolubile come il cloruro di argento ($AgCl$) e immerso in una soluzione di cloruro di potassio (KCl);
- **terza specie:** un metallo nobile, quindi inerte chimicamente, come il platino (Pt) immerso in una soluzione contenente una coppia redox (ad esempio Fe^{3+}/Fe^{2+});
- **a gas:** un elettrodo di platino (Pt) in una soluzione acida uno molare (1M) nella quale è immerso un gorgogliatore che gorgoglia un gas, ad esempio idrogeno (H_2), a una pressione in genere di una atmosfera (1 atm), sull'anzidetto elettrodo di platino.

Nel **calcolo del potenziale di un elettrodo** per convenzione si considerano solamente le reazioni di riduzione:



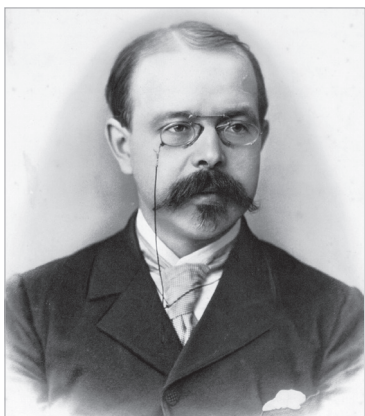


FIGURA 6 Walther Hermann Nerst (1864-1941)

dove:

- **OX** e **RID** sono rispettivamente la forma ossidata e quella ridotta della specie redox considerata;
- **a** e **b** sono i coefficienti stechiometrici rispettivamente della forma ossidata e di quella ridotta;
- l'apice **n+** è la carica dello ione nella forma ossidata;
- **ne⁻** è il numero di elettroni che la forma ossidata acquisisce nella riduzione.

Il calcolo teorico del potenziale di riduzione di un elettrodo viene effettuato con l'**equazione di Nerst** (FIGURA 6):

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{OX}^{n+}]^a}{[\text{RID}]^b}$$

dove:

- **E** è la differenza di potenziale che dobbiamo calcolare (espressa in volt);
- **E°** è la differenza di potenziale standard (sempre espressa in volt), cioè quella misurata alla temperatura di 25°C (298,16°K), a una atmosfera (1 atm) di pressione e con le concentrazioni delle specie reagenti uno molare (1M);
- **n** è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di riduzione;
- **0,059** è la costante di Nerst;
- le **[OXⁿ⁺]^a** e **[RID]^b** sono le concentrazioni molari elevate ai propri coefficienti stechiometrici (**a** e **b**) rispettivamente della specie in forma ossidata e di quella in forma ridotta.

I potenziali calcolati con l'equazione di Nerst sono sempre per convenzione **potenziali di riduzione**.

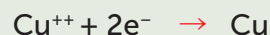
TABELLA 1 Potenziali standard di riduzione (E°)

Reazione	Potenziale standard (E°) in volt
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,870
$\text{Co}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,800
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,080
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,854
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Cu}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,340
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,760
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,660
$\text{Li}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,040

3. Calcolo del potenziale di riduzione di un elettrodo

Come esempio prendiamo un elettrodo di prima specie come l'elettrodo di rame (**Cu**) immerso in una soluzione di solfato di rame (**CuSO₄**) a concentrazione 0,75 M.

La reazione di riduzione che si realizza nell'elettrodo è la seguente:



Applicando la legge di Nerst si ha:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}]}$$

La concentrazione del rame metallico viene considerata, per convenzione, unitaria ($[\text{Cu}] = 1\text{M}$); dalla **TA-BELLA 1** prendiamo il valore di E° relativo alla coppia redox Cu^{++}/Cu che corrisponde a 0,340 volt.

Per cui sostituendo si avrà:

$$E = 0,340 + \frac{0,059}{2} \cdot \log [\text{Cu}^{++}]$$

Essendo la concentrazione del solfato di rame (**CuSO₄**), e quindi dello ione rameico (**Cu⁺⁺**), pari a 0,75 M si avrà **[Cu⁺⁺] = 0,75**:

$$E = 0,340 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 0,75 = 0,336 \text{ volt}$$

4. Elettrodo standard a idrogeno (S.H.E.) e calcolo della forza elettromotrice di una pila

4.1. Elettrodo a idrogeno

L'elettrodo a idrogeno (**FIGURA 7**) è composto da:

- un becher contenente acido cloridrico (**HCl**) a concentrazione uno molare (1M);
- un gorgogliatore che gorgoglia idrogeno (**H₂**) a una pressione costante di una atmosfera (1 atm);
- un elettrodo di platino.

Si realizza così la seguente reazione di riduzione:



Applicando la legge di Nerst si ha:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^{+}]^2}{p\text{H}_2}$$

Essendo l'idrogeno (**H₂**) un gas si utilizza la sua pressione (**pH₂**) al posto della sua concentrazione.

Dai dati dell'elettrodo a idrogeno sappiamo che la concentrazione dell'acido cloridrico (**HCl**) è uno molare (1M) e la pressione dell'idrogeno è unitaria (1 atm), per cui il rapporto $[\text{H}^{+}]^2/p\text{H}_2$ è uguale a 1.

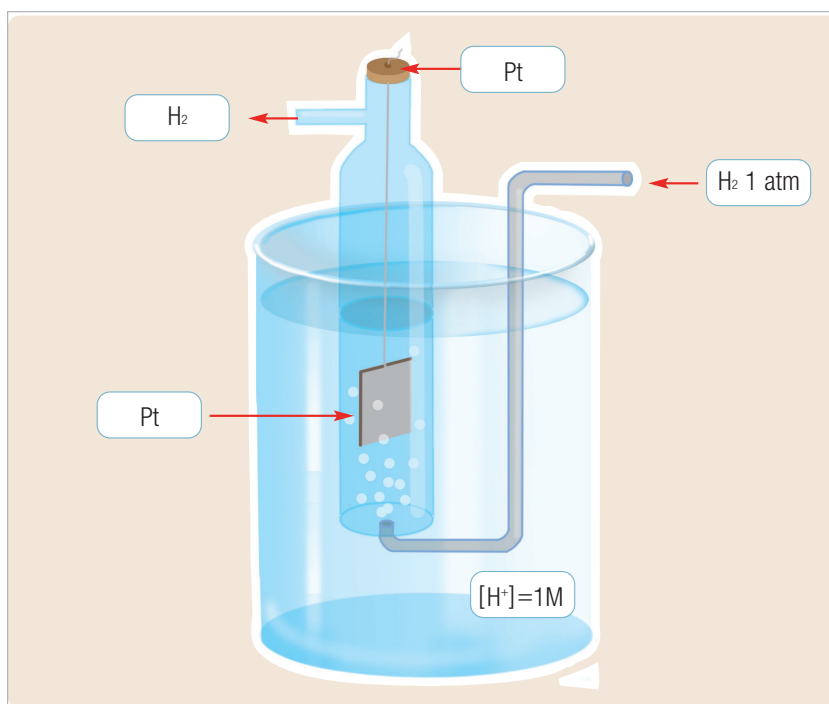


FIGURA 7 Schema dell'elettrodo a idrogeno

Dalla matematica sappiamo che il logaritmo decimale di 1 è 0, per cui si avrà:

$$E = E^\circ = 0,0000 \text{ volt}$$

Questo elettrodo viene indicato con la sigla **S.H.E. (Standard Hydrogen Electrode)** che significa elettrodo standard ad idrogeno ed è l'elettrodo di riferimento di tutte le coppie redox.

Quindi tutte le coppie redox con potenziale positivo (> 0) saranno più ossidanti della coppia $2\text{H}^+/\text{H}_2$, mentre le coppie redox con potenziale negativo saranno più riducenti della coppia $2\text{H}^+/\text{H}_2$.

4.2. Calcolo della forza elettromotrice di una pila

La pila Daniell (**FIGURA 3**) eroga corrente continua, cioè corrente elettrica con una polarità costante (+ e -). In una pila la polarità di un elettrodo (o semi elemento) viene stabilita dal confronto con l'altro semi elemento: il semi elemento (elettrodo) con potenziale maggiore prende il segno positivo, viceversa l'elettrodo con potenziale minore prende il segno negativo.

Nell'esempio della pila Daniell il semi elemento di rame, che ha un potenziale maggiore (+0,340 V), porta la carica positiva, mentre quello di zinco, che ha un potenziale minore (-0,760 V), quella negativa.

Prendiamo per esempio una pila Daniell in cui le concentrazioni degli ioni rame e zinco sono unitarie ($[\text{Cu}^{++}] = [\text{Zn}^{++}] = 1$); applicando la legge di Nerst si ha:

$$\text{Polo } +: E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = 0,340 \text{ volt}$$

$$\text{Polo } -: E_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} = -0,760 \text{ volt}$$

La forza elettromotrice (f.e.m.) della pila si calcola applicando la seguente equazione:

$$E_{\text{pila}} = E^+ - E^-$$

che per l'esempio in questione è:

$$E_{\text{pila}} = E^+ - E^- = 0,340 - (-0,760) = 1,1 \text{ volt.}$$

Dalla **FIGURA 3** possiamo notare che il voltmetro segna appunto **1,10 V**: ciò significa che se si costruisce una pila Daniell in modo accurato il risultato sperimentale è in perfetto accordo con il calcolo teorico.

5. L'elettrodo di riferimento

L'elettrodo di riferimento per la determinazione dei potenziali di riduzione, come sappiamo (si veda il paragrafo 4 di questo Percorso), è l'**elettrodo standard a idrogeno (SHE Standard Hydrogen Electrode)**. Nel 1953 la **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) stabilì che, per convenzione, l'elettrodo standard a idrogeno avesse un potenziale di riduzione nullo ($\Delta E^\circ = 0,0000 \text{ V}$) a qualsiasi temperatura.

L'utilizzo dell'elettrodo a idrogeno è complicato perché la pressione di gorgogliamento dell'idrogeno (H_2) deve essere costante a 1 atmosfera, e la concentrazione dello ione idrogeno ($[\text{H}^+]$) nella soluzione in cui gorgoglia l'idrogeno deve essere costantemente uno molare (**1M**).

Queste condizioni sono difficili da realizzare e da mantenere nel tempo, e per questo motivo sono stati realizzati elettrodi di riferimento molto più semplici da usare e che, allo stesso tempo, mantengono il loro potenziale costante nel tempo, in modo tale da poter essere impiegati molto più a lungo.

Faremo adesso due esempi di elettrodi di riferimento: l'**elettrodo a calomelano (Hg_2Cl_2)** e l'**elettrodo a cloruro d'argento (AgCl)**.

Il calomelano è un composto del mercurio con formula **Hg_2Cl_2** , nel quale il mercurio ha uno stato di ossidazione +1; è un sale poco solubile in acqua ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-18}$).

L'elettrodo a calomelano (FIGURA 8) è costituito da una provetta al cui fondo si trova un setto poroso. All'interno della provetta si trovano:

- una soluzione satura di cloruro di potassio (**KCl**);
- un tubicino contenente del mercurio (**Hg**) e una pasta composta da cloruro di potassio (**KCl**) e calomelano (**Hg₂Cl₂**);
- un filo di platino (**Pt**).

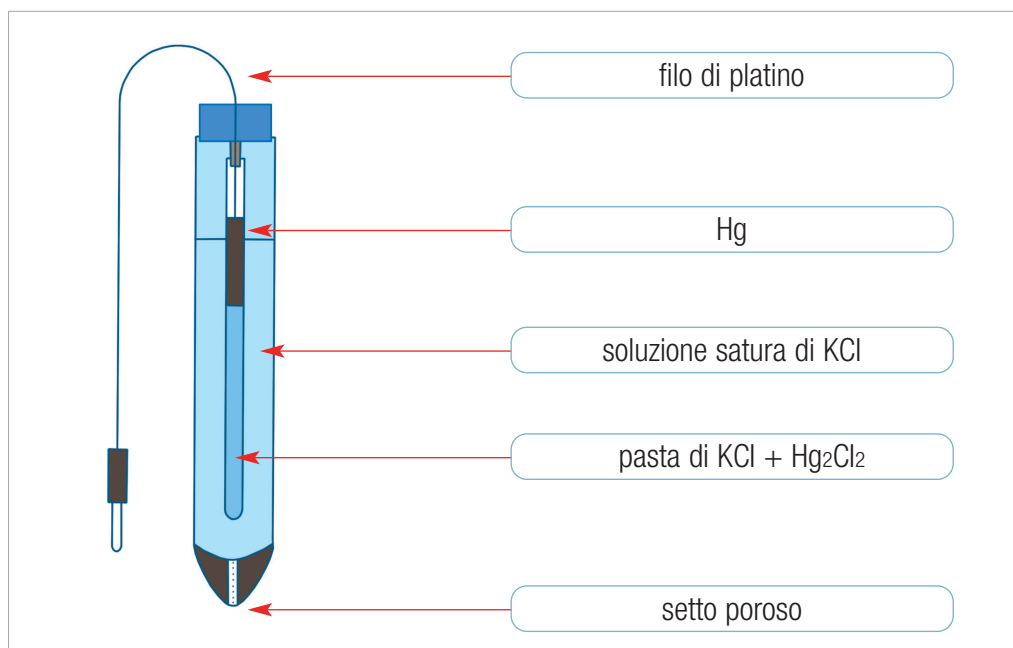
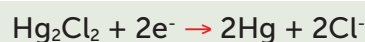


FIGURA 8 Schema dell'elettrodo a calomelano

Il setto poroso svolge la stessa funzione del ponte salino della pila Daniell, mettendolo in contatto, quando lo si immerge, con un altro elettrodo per formare assieme una pila.

Il filo di platino mette in contatto l'elettrodo con l'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro).

La reazione di riduzione che avviene nell'elettrodo a calomelano è la seguente:



Questo elettrodo, alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm, ha un potenziale standard pari a **E° = +0,242 V**.

L'elettrodo a calomelano non viene più impiegato come elettrodo di riferimento per via della estrema tossicità del mercurio e dei suoi sali, quindi attualmente, in molteplici applicazioni, viene impiegato l'**elettrodo a cloruro d'argento**.

Il cloruro d'argento è un composto dell'argento con formula **AgCl**, nel quale l'argento ha uno stato di ossidazione +1; è un sale poco solubile in acqua ($K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$).

L'elettrodo a cloruro d'argento (FIGURA 9) è costituito da un involucro di vetro opportunamente foggiate al cui fondo si trova un setto poroso e una punta in argento. All'interno dell'involucro si trovano:

- una soluzione satura di cloruro di potassio (**KCl**);
- un tubicino contenente dell'argento (**Ag**) ricoperto da cloruro d'argento (**AgCl**) e mercurio (**Hg**);
- un filo d'argento (**Ag**).

Il setto poroso svolge la stessa funzione del ponte salino della pila Daniell, mettendolo in contatto, quando lo si immerge, con un altro elettrodo per formare assieme una pila.

Il filo d'argento (**Ag**) mette in contatto l'elettrodo con l'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro).

La reazione di riduzione che avviene nell'elettrodo a cloruro d'argento è la seguente:

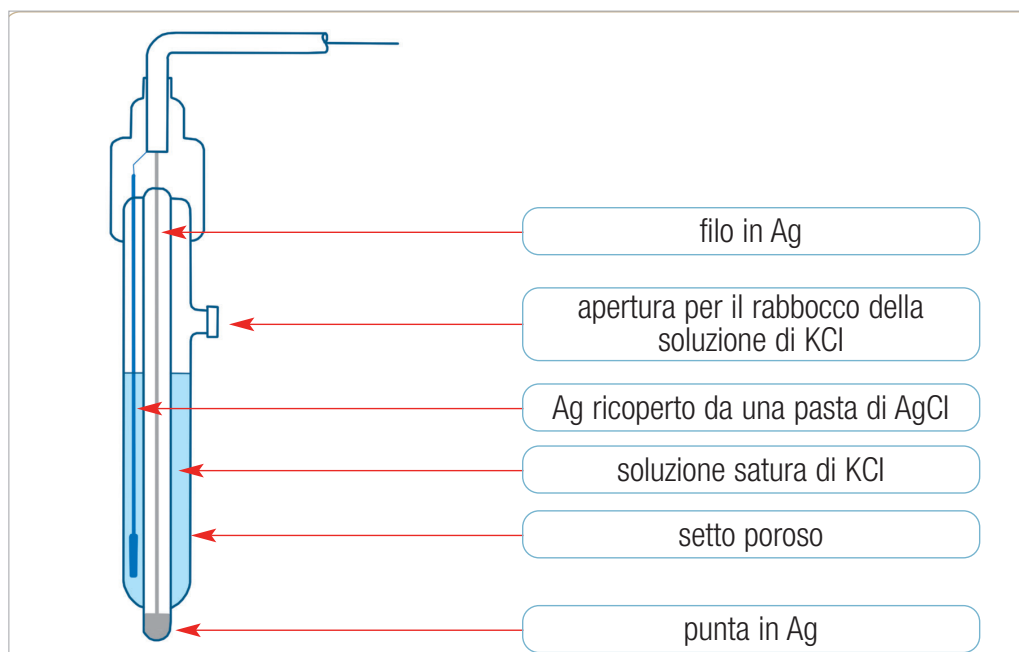


FIGURA 9 Schema dell'elettrodo a cloruro d'argento

Questo elettrodo, alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm, ha un potenziale standard pari a $E^\circ = +0,198 \text{ V}$.

L'utilizzo di questi due elettrodi di riferimento è molto semplice, basta infatti immergerli in un becher contenente un'altra coppia redox come una bacchetta di rame (**Cu**) immersa in una soluzione a concentrazione nota di solfato di rame (**CuSO₄**) e collegando le estremità metalliche dei due elettrodi (o semielementi) all'apparecchio di misura (un voltmetro o un amperometro).

6. Elettrodo di vetro, misure di pH e titolazioni potenziometriche

L'elettrodo a membrana di vetro (FIGURA 10), utilizzato per la costruzione dei misuratori di pH (detti **piaccametri**) è composto da un bulbo di vetro speciale al cui interno è posta una soluzione tampone a pH = 7, nella quale è immerso un filo di argento.



FIGURA 10 Elettrodo di vetro di un moderno piaccametro

La membrana di vetro ha la capacità di scambiare ioni H^+ con una soluzione posta all'esterno del bulbo; questo scambio provoca una differenza di potenziale che, opportunamente accoppiata con quella di un semielemento di riferimento come l'elettrodo di seconda specie di argento (vedi paragrafo 2), realizza una pila.

Misurando il valore della forza elettromotrice della pila e conoscendo il potenziale dell'elettrodo di riferimento si calcola il valore del pH.

I moderni piaccametri hanno i due elettrodi (di vetro e di riferimento) accoppiati in un unico corpo a forma di bastoncino della lunghezza di 10-15 cm e dello spessore di circa 1 cm, collegato a un'unità elettronica. Eseguono rapidamente misure convertite elettronicamente in unità di pH.

Il piaccametro, prima di essere impiegato, viene **tarato** e per fare ciò il costruttore mette a disposizione dell'utilizzatore tre soluzioni tampone, una a pH = 7, una a pH = 4 e una a pH = 9. La taratura si effettua con un semplice programma presente nel dispositivo elettronico di elaborazione del segnale elettrico.

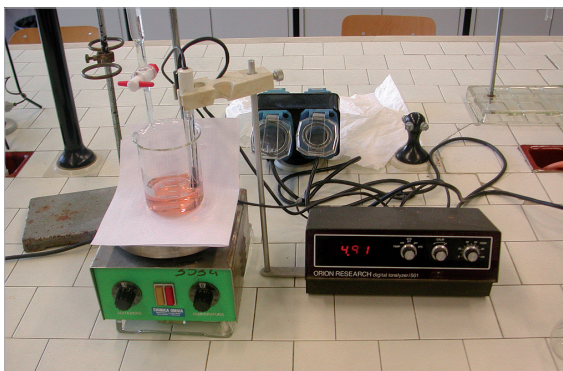


FIGURA 11 Apparecchiatura per le titolazioni potenziometriche

Con i piaccametri si possono effettuare misure dirette di pH e le **titolazioni potenziometriche** (FIGURA 11).

Per effettuare una misura diretta basta immergere l'elettrodo di vetro, già calibrato, nella soluzione acquosa da analizzare ed effettuare la lettura sul display, aspettando che il risultato, in unità di pH, si stabilizzi.

Le titolazioni potenziometriche vengono eseguite in maniera simile alle titolazioni classiche.

Si utilizza infatti un becher, un agitatore magnetico e una buretta, solo che al posto dell'indicatore si impiega un piaccametro.

Immaginiamo di voler titolare un elettrolita forte, ad esempio una soluzione di idrossido di sodio (**NaOH**), con una soluzione di un acido forte, ad esempio l'acido cloridrico (**HCl**).

La reazione sarà:

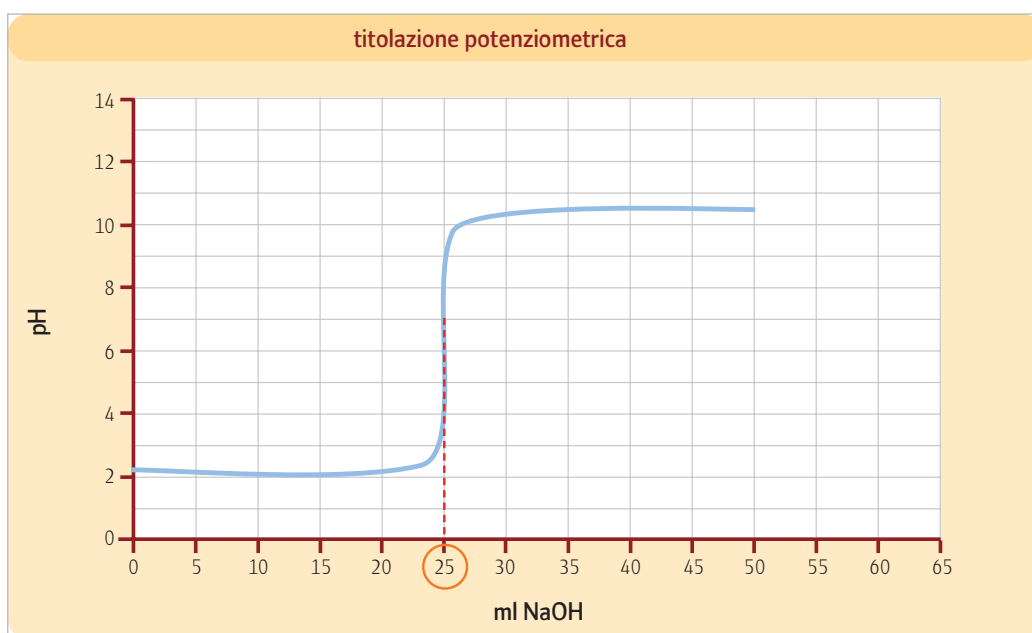


FIGURA 12 Grafico della titolazione potenziometrica

Per eseguire la titolazione potenziometrica introduciamo in un becher un volume noto (V_{HCl}) di acido cloridrico a concentrazione nota (N_{HCl}) e un nottolino magnetico. Successivamente poniamo il becher sull'agitatore magnetico.

Inseriamo infine il piaccametro nel becher e facciamo partire l'agitatore. Facciamo stabilizzare il piaccametro e leggiamo il valore della misura iniziale. Successivamente, dopo aver condizionato e riempito la buretta con la soluzione di idrossido di sodio a concentrazione incognita (N_{NaOH}), introduciamo volumi noti di idrossido di sodio (ad esempio 1, 2, 3 ml ecc.) annotando sul quaderno di laboratorio per ogni aliquota aggiunta il valore di pH misurato.

Si eseguono queste misure fino al volume massimo permesso dalla buretta (di solito 50 ml).

Registrando i valori di pH ottenuti per ogni singola aggiunta si ottiene un grafico sigmoideale (FIGURA 12), dal quale si estrapola dal tratto verticale il valore incognito del volume equivalente di idrossido di sodio (V_{NaOH}).

Una volta che si è estrapolato dal grafico il valore del volume di idrossido di sodio equivalente (V_{NaOH}) si applica la seguente equazione:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}$$

Dalla quale si ricava infine la concentrazione incognita di idrossido di sodio (**NaOH**):

$$N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}}$$

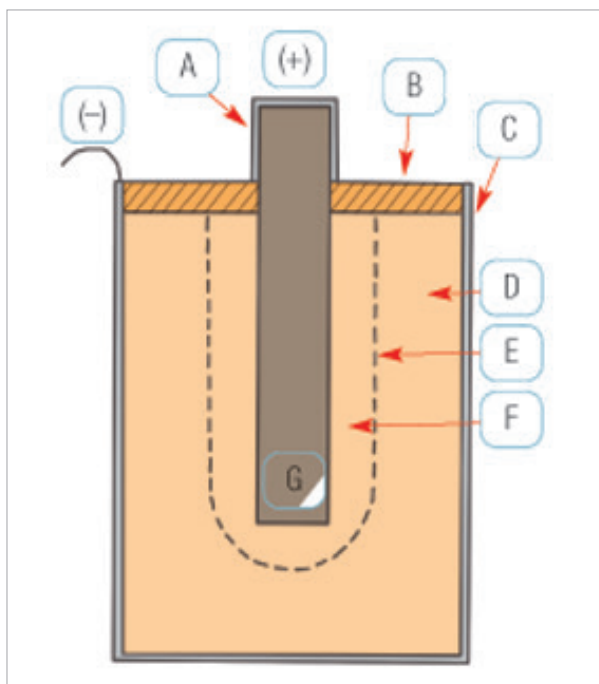


FIGURA 13 Schema della pila Leclanché

7. Pile

Le pile più diffuse in commercio sono:

- le pile Leclanché, più note col nome di **pila a secco** (ne esistono diversi tipi: stilo, torcia ecc.);
- le pile Ruben Mallory più note come **pila a bottone** che vengono spesso impiegate negli orologi e in altre apparecchiature di piccole dimensioni;
- le **celle a idrogeno**.

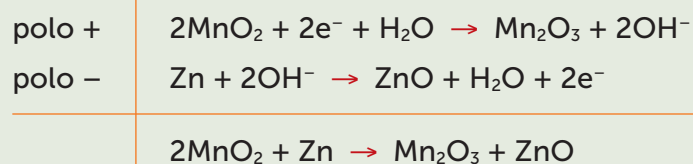
7.1. La pila tipo Leclanché

La pila Leclanché alcalina (si veda lo schema riportato in FIGURA 13) è composta da:

- un contenitore di zinco (C), che funge da polo negativo, al cui interno vi è una soluzione gelificata di idrossido di potassio (KOH) (D);
- una membrana porosa (E);
- una soluzione gelificata di biossido di manganese (MnO_2) (F);
- un elettrodo di grafite verticale che è il polo positivo (G).

Il contenitore anzidetto è chiuso con una sostanza isolante (B) che circonda la copertura in ottone (A) dell'elettrodo di grafite.

La reazione di ossidoriduzione che si produce all'interno della pila Leclanché è la seguente:



Si noti che nella reazione ionica globale, che si trova in basso nello schema, mancano gli elettroni poiché vengono semplificati.

La forza elettromotrice generata dalle pile Leclanché è di circa 1,55 volt.

7.2. La pila tipo Ruben Mallory

La pila Ruben Mallory (si veda lo schema di FIGURA 15) è composta esternamente da un coperchio superiore (A) in acciaio inox a contatto con un anello cilindrico isolante in gomma nera (B) che a sua volta è unito a incastro a un contenitore cilindrico inferiore (F), anch'esso in acciaio inox.

La funzione dell'anello cilindrico in gomma è di separare e isolare i due poli.



FIGURA 14 Pile tipo Leclanché

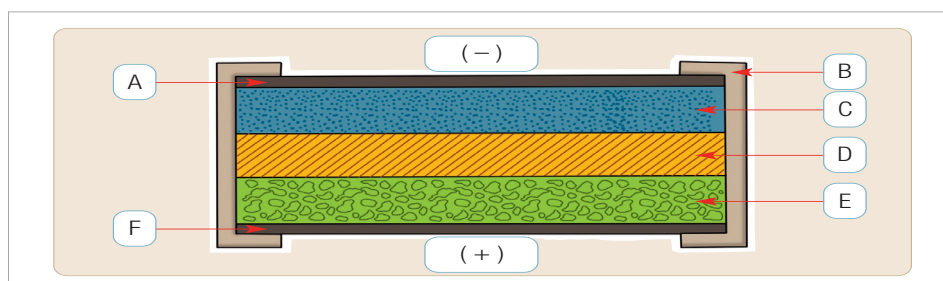


FIGURA 15 Schema della pila Ruben Mallory



FIGURA 16 Una pila Ruben Mallory

Il coperchio superiore (**A**) è il polo negativo (-) della pila, mentre il contenitore cilindrico (**F**) è il polo positivo.

All'interno del contenitore cilindrico (**F**) si trovano stratificati dall'alto verso il basso:

- uno strato di polvere di zinco (**C**);
- uno strato di cellulosa impregnata con una soluzione acquosa di idrossido di potassio (**D**);
- uno strato di una miscela di ossido mercurio (HgO) con della polvere di grafite (**E**).

La forza elettromotrice prodotta dalla pila è di circa 1,35 volt.

La reazione di ossidoriduzione che si produce all'interno della pila Ruben Mallory è la seguente:

polo +	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{Hg}$
polo -	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^-$
	$\text{Zn} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{Hg}$

7.3. La cella a idrogeno

La pila che nel futuro immediato potrebbe rivoluzionare tutti i sistemi di trasporto e i sistemi di distribuzione energetica è quella all'idrogeno (FIGURE 17 E 18).

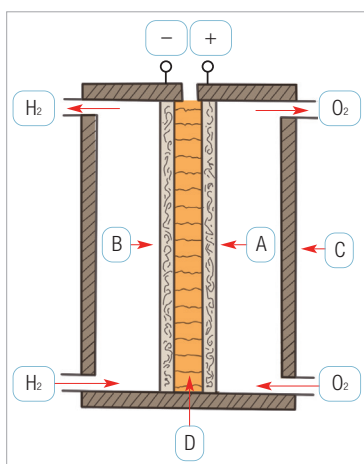


FIGURA 17 Schema della cella a idrogeno

L'idrogeno può essere sostanzialmente ossidato in due modi.

Il primo è la combustione con ossigeno, come avviene per esempio nella fiamma ossidrica, dove si sviluppa una fiamma bianca con temperature altissime (circa 3.790°C).

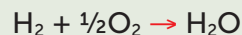
La reazione di combustione è la seguente:



La reazione è fortemente esotermica e sviluppa soltanto una grande quantità di calore.

Il secondo modo di ossidare l'idrogeno è quello di costruire una macchina termodinamica che costringa gli elettroni prodotti dalla reazione ad attraversare un circuito, producendo elettricità dalla reazione di ossidazione dell'idrogeno.

La reazione coinvolta nella cella a idrogeno è uguale a quella della combustione diretta già descritta:



La pila all'idrogeno (FIGURA 17) è composta da un contenitore (**C**) al cui interno vi sono due membrane, una di nichel poroso che è il polo positivo (**A**), l'altra di grafite porosa che è il polo negativo (**B**). Tra le due membrane vi è una soluzione concentrata di KOH (**D**).

La pila lavora a una temperatura poco superiore ai 200°C e a una pressione di 28 atmosfere; nelle membrane di nichel e di grafite vi sono dei catalizzatori che innescano la reazione ossido riduttiva.

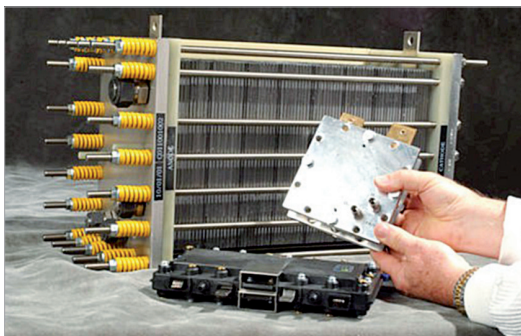


FIGURA 18 Spaccato di una fuel cell

La pila all'idrogeno (in inglese *fuel cell*) porterà ad un aumento considerevole del rendimento dei mezzi di trasporto. Ciò perché il calore prodotto dalla cella non convertibile in lavoro è di gran lunga minore rispetto ai motori a combustione interna.

Questa nuova tecnologia andrà a tutto vantaggio dell'uomo e dell'ambiente, visto che il prodotto di reazione finale è l'acqua.

Attualmente, tuttavia, l'utilizzo della cella a idrogeno è limitata agli impieghi spaziali e a prototipi di veicoli sperimentali. La tecnologia all'idrogeno, infatti, stenta a diffondersi su larga scala a causa degli alti costi e dell'esplosività dell'idrogeno.

8. Accumulatori

Gli accumulatori sono concettualmente simili alle pile. Tuttavia, al contrario di queste ultime, in cui la reazione di ossidoriduzione impiegata è irreversibile, l'accumulatore impiega una **reazione reversibile**. Ricordiamo che le reazioni reversibili sono quelle particolari reazioni che si svolgono in due sensi:

- dai reagenti ai prodotti la reazione diretta;
- dai prodotti ai reagenti la reazione inversa.

Le reazioni sono governate dalla legge dell'equilibrio chimico e dal principio dell'equilibrio mobile.

L'accumulatore può essere usato come pila quando fornisce energia e come cella elettrolitica quando viene ricaricato. La ricarica avviene applicando dall'esterno una corrente continua alla giusta tensione.

In commercio esistono molti tipi di accumulatori: al piombo, al nichel cadmio, al litio ecc.

L'accumulatore al piombo (FIGURA 19) è composto da un anodo (polo -) di piombo immerso in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4 al 30%) e da un catodo (polo +) di piombo (Pb) ricoperto da biossido di piombo (PbO_2), e produce la seguente reazione:

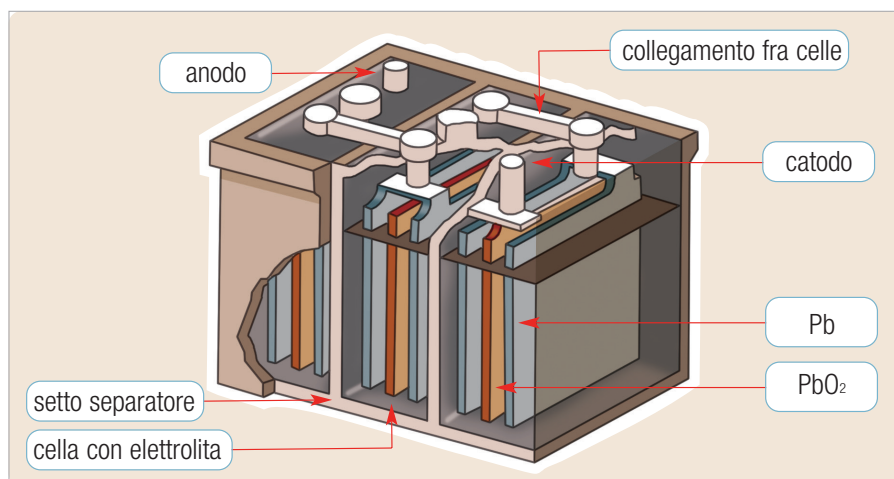
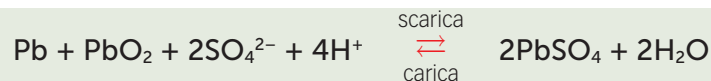


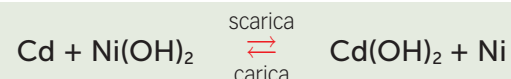
FIGURA 19 Spaccato di un accumulatore al piombo

Eroga una forza elettromotrice pari a 2,05 Volt per elemento.

Viene impiegato maggiormente nei motori a scoppio come fonte di elettricità per i motorini di avviamento.

Gli **accumulatori al nichel cadmio** (FIGURA 20) vengono impiegati come alimentatori di apparecchi elettronici (cellulari, notebook ecc.).

L'accumulatore al Ni/Cd è composto da un anodo (polo -) di cadmio immerso in una pasta di idrossido di potassio (KOH in gel) e da un catodo (polo +) di pasta di idrossido di nichel (II), e produce la seguente reazione:



La forza elettromotrice di questo tipo di accumulatore è 1,40 Volt.

L'**accumulatore al litio** (FIGURA 21) è composto da un anodo (polo -) di grafite (carbonio) e da un catodo (polo +) di ossido misto di litio e cobalto (LiCoO_2).

La forza elettromotrice di questo tipo di accumulatore è 3,40 Volt.

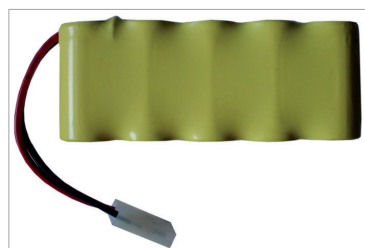


FIGURA 20 Accumulatori al Ni/Cd



FIGURA 21 Accumulatore al litio

9. Elettrolisi

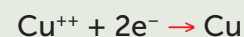
Dalla termodinamica sappiamo che le reazioni chimiche possono essere di tre tipi:

- **esoergoniche** quando la variazione di energia libera è minore di zero ($\Delta G < 0$). Queste reazioni avvengono spontaneamente;
- **isoergoniche** quando la variazione di energia libera è uguale a zero ($\Delta G = 0$). In questo caso si ha l'equilibrio chimico;
- **endoergoniche** quando la variazione di energia libera è maggiore di zero ($\Delta G > 0$). Queste reazioni non avvengono spontaneamente.

Il fatto che le reazioni endoergoniche ($\Delta G > 0$) non siano spontanee non significa che non possano avvenire. Alcune specie chimiche ioniche possono dare reazioni endoergoniche ($\Delta G > 0$) se nella soluzione acquosa che le contiene si fa passare corrente elettrica di tipo continuo (ricordiamo che la corrente continua è quella corrente elettrica con una polarità costante, cioè il polo positivo è sempre positivo e il polo negativo è sempre negativo).

Questo fenomeno chimico fisico è detto **elettrolisi**.

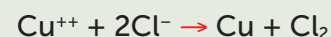
Quando la soluzione acquosa viene attraversata da corrente elettrica gli ioni positivi presenti acquistano uno o più elettroni dal polo negativo (catodo), secondo la seguente reazione di esempio:



Gli ioni negativi di conseguenza sono costretti, per il principio dell'elettroneutralità, a cedere uno o più elettroni al polo positivo (anodo):



Riequilibrando così le cariche totali e confermando il principio della elettroneutralità si ha la reazione finale:



Il dispositivo per l'elettrolisi è molto semplice: in un contenitore vengono posti due elettrodi (che possono essere di acciaio, rame, platino, grafite ecc.) e viene fatta passare corrente continua.

Un esempio interessante di fenomeno di elettrolisi è quello dell'acqua (FIGURA 22) con l'elettrometro di Hoffmann. Per realizzare l'elettrolisi dell'acqua si pone una soluzione acquosa di solfato di sodio (Na_2SO_4) in due colonne di vetro comunicanti in cui si trovano due elettrodi inerti di grafite.

Al catodo (polo negativo) si ha lo sviluppo di idrogeno (H_2), mentre all'anodo (polo positivo) si ha lo sviluppo di ossigeno (O_2), secondo la seguente reazione:

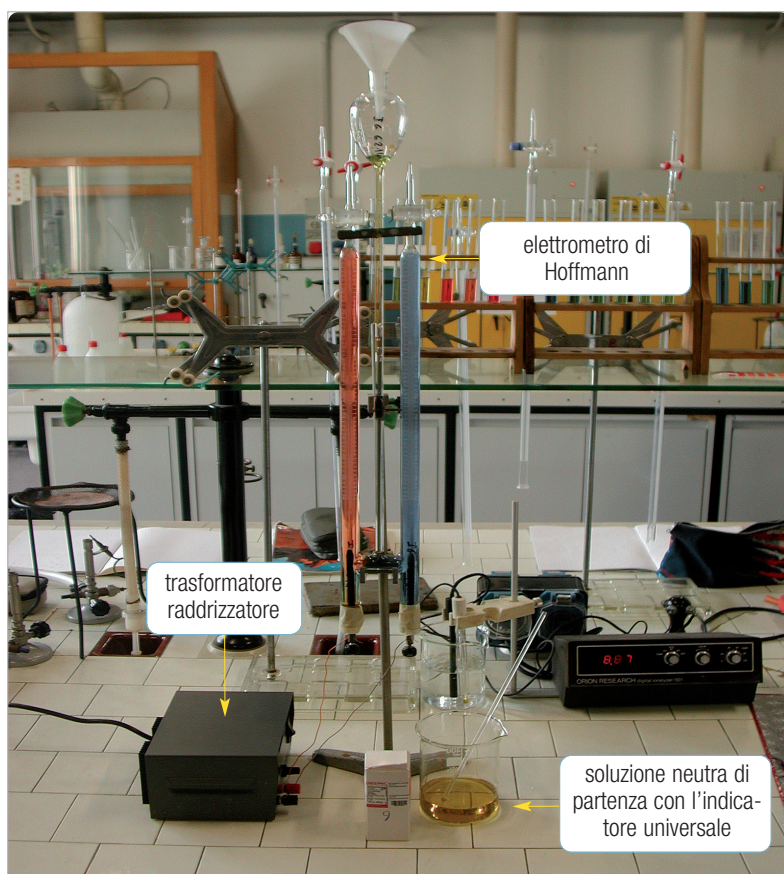
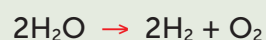
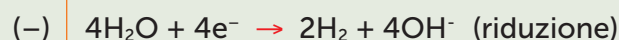
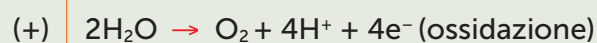


FIGURA 22 Schema dell'elettrolisi di una soluzione acquosa di solfato di sodio (Na_2SO_4)

Teoricamente il valore del potenziale di scarica elettrolitica, ovvero la differenza di potenziale che occorre applicare al sistema elettrolitico per ottenere la scarica delle specie chimiche, si può calcolare mediante l'equazione di Nerst (vedi paragrafo 4), ma a questa va sommata la **sovratensione elettrolitica**, che dipende da fenomeni come la viscosità e la caduta ohmica, ovvero l'aumento della resistenza elettrica dovuta al progressivo scaricarsi delle specie ioniche sugli elettrodi.

10. Le leggi di Faraday

10.1. Prima legge di Faraday

Le quantità di sostanze che si scaricano sugli elettrodi sono direttamente proporzionali alla quantità di corrente, espressa in coulomb, che passa nel circuito.

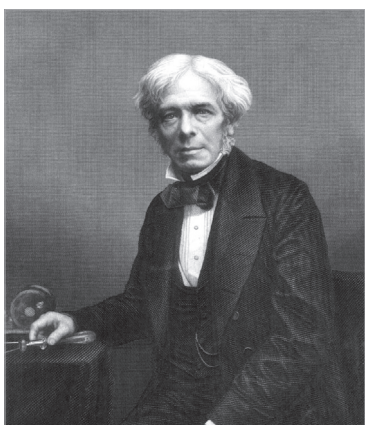
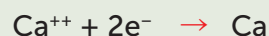
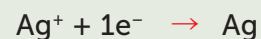


FIGURA 25 Michael Faraday
(1791 - 1867)

10.2. Seconda legge di Faraday

Al passaggio di 1 faraday (**F**), che corrisponde a 96.485 coulomb, si ottiene la scarica di un equivalente di specie chimica, che si riduce al catodo e che si ossida all'anodo.

Per capire meglio la seconda legge di Faraday prendiamo come esempio 3 ioni metallici diversi che si riducono ai rispettivi catodi di 3 ipotetiche celle elettrolitiche, argento, calcio e alluminio:

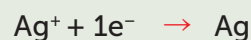


Se in un circuito elettrico passa 1 faraday di corrente elettrica vuol dire che esso è attraversato da una mole di elettroni.

Per ottenere la carica complessiva di una mole di elettroni (1 faraday) si deve moltiplicare il numero di Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$) per la carica di 1 elettrone ($1,602177 \cdot 10^{-19}$ coulomb):

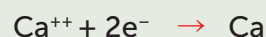
$$1\text{F} = \text{N} \cdot \text{e}^- = 6,022137 \cdot 10^{23} \text{ elettroni / mole} \cdot 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{C} = 96.485 \text{ C (coulomb)}$$

Analizziamo il caso dello ione argento (Ag^+). Poiché questo è uno ione monovalente (ha una sola carica positiva), basta un solo elettrone per farlo diventare argento metallico:



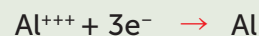
Ne segue che al passaggio di una mole di elettroni si ha la scarica di una mole di argento (**107,868 g**).

Passiamo al caso della scarica dello ione calcio (Ca^{++}). Poiché questo è uno ione bivalente (ha 2 cariche positive) gli occorrono 2 elettroni per farlo diventare calcio metallico:



Si ha così che se ogni ione calcio ha bisogno di 2 elettroni per trasformarsi in calcio metallico, al passaggio di una mole di elettroni si ha la scarica di $\frac{1}{2}$ mole di calcio (**20,04 g**).

Infine esaminiamo il caso della scarica dello ione alluminio (Al^{+++}). Questo è uno ione trivalente (ha 3 cariche positive), gli occorrono quindi 3 elettroni per diventare alluminio metallico:



Si ha così che se ogni ione alluminio ha bisogno di 3 elettroni per trasformarsi in alluminio metallico, al passaggio di una mole di elettroni si ha la scarica di $\frac{1}{3}$ mole di alluminio (**8,994 g**).

Ricapitolando l'esempio dei tre cationi abbiamo il seguente quadro sinottico:

$MA_{Ag} = 107,868 \text{ g}$	$ME_{Ag} = 107,868 / 1 = 107,868 \text{ g}$
$MA_{Ca} = 40,08 \text{ g}$	$ME_{Ca} = 40,08 / 2 = 20,04 \text{ g}$
$MA_{Al} = 26,98154 \text{ g}$	$ME_{Al} = 26,98154 / 3 = 8,994 \text{ g}$

Dove **MA** è la massa atomica e **ME** è la massa equivalente.

Le tecniche elettrolitiche vengono impiegate per la produzione di svariate specie chimiche, come la galvanoplastica e la galvanostegia, per scopi analitici e per molte altre applicazioni tecnologiche.

In futuro dall'elettrolisi dell'acqua ottenuta con corrente prodotta con tecnologie non inquinanti (fotovoltaico, eolico, geotermico, nucleare ecc.) che non comportano produzione del gas serra anidride carbonica (**CO₂**) si potrà produrre il combustibile del futuro: l'**idrogeno**.

11. Elettrolisi e tempo

Dalla legge di Faraday sappiamo che al passaggio di 1 faraday di corrente nel circuito passa 1 mole di elettroni.

Abbiamo già visto che moltiplicando il numero di Avogadro per la carica di 1 elettrone si ottiene la quantità di carica corrispondente a 1 faraday, ovvero 96.485 C (Coulomb).

L'unità di misura dell'intensità di corrente (**I**) è l'**Ampere**, che corrisponde alla quantità di carica (in Coulomb) nell'unità di tempo (il secondo):

$$1A = 1C / 1s$$

Per cui la quantità di carica che passa in un circuito è data dal prodotto dell'intensità della stessa corrente per la durata del flusso di corrente (tempo):

$$C = I \cdot t$$

La legge di Faraday afferma inoltre che al passaggio di 1 faraday si scarica un equivalente di sostanza. Quindi conoscendo l'intensità di corrente **I** che passa nel circuito basta misurare il tempo di scarica e si conosce la quantità di sostanza scaricata all'elettrodo.



FIGURA 27 Georg Simon Ohm (1789 - 1854)

12. La conducibilità elettrica delle soluzioni

Le soluzioni non molto concentrate come i conduttori di prima specie (conduttori metallici) rispettano la seconda **legge di Ohm** (FIGURA 27) secondo la quale la resistenza elettrica (**R**) di un conduttore è inversamente proporzionale alla sezione del conduttore (**Sez**) e direttamente proporzionale alla lunghezza dello stesso (**l**).

La costante di proporzionalità è la **resistenza specifica** o **resistività** (ρ), per cui matematicamente si ha:

$$R = \rho \cdot l / Sez$$

La resistenza si misura in **ohm** che come simbolo ha l'omega greca (Ω).

Dalla seconda legge di Ohm si può estrapolare il valore matematico della resistività (ρ):

$$\rho = R \cdot Sez / l$$

La resistività (ρ), o resistenza specifica, ha come unità di misura $\Omega \cdot \text{cm}$.

La **conducibilità**, che si indica con la lambda greca (Λ), è il reciproco della resistenza, ovvero la capacità da parte delle soluzioni di condurre energia elettrica, per cui abbiamo:

$$\Lambda = 1/R = 1/\Omega = S$$

La conducibilità si misura in **siemens (S)**.

Oltre alla conducibilità abbiamo poi un'altra grandezza: la **conducibilità specifica** o **conduttanza** che si indica con un'altra lettera greca, la chi (χ):

$$\chi = 1 / \rho = 1 / R \cdot l / Sez = S/cm$$

La conducibilità specifica si misura in siemens su centimetro (**S/cm**).

Il meccanismo della conduzione elettrica nelle soluzioni è diverso da quello dei metalli; nelle soluzioni la corrente viene trasportata dalle specie ioniche disciolte, mentre nei metalli come abbiamo già visto sono gli elettroni, che si muovono liberamente nella banda di conduzione, a trasportare la corrente elettrica.



FIGURA 28 Un conduttimetro portatile

Per poter misurare la conducibilità elettrica delle soluzioni ci serviamo dei **conduttimetri (FIGURA 28)**, strumenti che operano utilizzando **corrente alternata** ad alta frequenza (1.000 - 2.000 hertz), questo per evitare fenomeni di scarica elettrolitica.

La polarità della corrente alternata cambia tante volte al secondo quanto è il valore della sua frequenza.

La corrente che quotidianamente utilizziamo in casa ha una frequenza di 50 hertz, il che vuol dire che polo positivo e polo negativo cambiano vicendevolmente di segno 50 volte al secondo.

I conduttimetri sono formati da una cella contenente due piastre di platino platinato della superficie di 1 cm² collegate a un sistema elettronico che misura la corrente che passa tra le due piastre.

Si possono effettuare misure dirette, come quelle che si trovano sulle etichette delle acque minerali, espresse il più delle volte in micro siemens ($\mu S = 10^{-6}S$), oppure vere e proprie titolazioni conduttimetriche.

Le titolazioni conduttimetriche si eseguono in modo analogo alle titolazioni potenziometriche, solo che al posto di usare un piaccametro utilizziamo un conduttimetro (**FIGURA 34**). Poniamo in un becher un volume noto di acido cloridrico (V_{HCl}) a concentrazione incognita (N_{HCl}).

Introduciamo poi nel becher un agitatore magnetico e successivamente condizioniamo e riempiamo una buretta con dell'idrossido di sodio a concentrazione nota (N_{NaOH}). Avviamo l'agitatore e introduciamo il conduttimetro nel becher leggendo il valore della conducibilità iniziale.

Successivamente aggiungiamo valori noti di **NaOH** con la buretta e ad ogni aggiunta registriamo il valore della conducibilità.



FIGURA 33 Werner Von Siemens (1816-1892)



FIGURA 34 Apparecchiature per titolazione conduttimetrica

Dai valori così ottenuti, scaricando tutta la buretta e procedendo lentamente nell'aggiunta di quantità note di volumi di idrossido di sodio, si costruisce il grafico a forma di «V» (FIGURA 35), dal quale si estrapola il valore del volume di soda (**NaOH**) equivalente (V_{NaOH}) dal punto più basso del tracciato del grafico stesso.

Si calcola la concentrazione incognita di acido cloridrico applicando la seguente formula:

$$N_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HCl}}$$

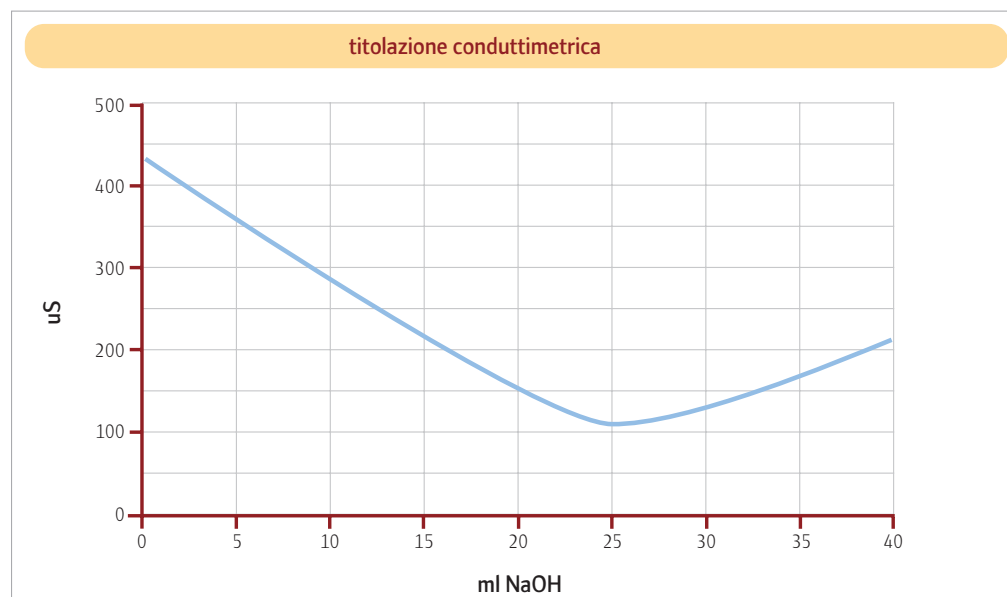


FIGURA 35 Grafico di una titolazione conduttimetrica

13. La corrosione

Il fenomeno della corrosione comporta, in ambito industriale, dei costi elevatissimi. Tutti i materiali, soprattutto i metalli, quando sono impiegati in condizioni estreme di temperatura, pressione, stress meccanico ecc. innescano inevitabilmente reazioni ossidoriduttive che comportano alterazioni indesiderate. I processi corrosivi possono essere classificati nel modo seguente: corrosione chimica, corrosione galvanica e corrosione elettrolitica.



FIGURA 36 Esempi di corrosione



FIGURA 37 Esempio di corrosione

La **corrosione chimica** avviene quando il metallo viene esposto all'azione di reagenti, presenti anche nell'atmosfera (come **NO₂**, **SO₂**, **SO₃**, **H₂S** ecc.), che porta alla formazione di sali.

La **corrosione galvanica** è provocata dall'azione dell'ossigeno (O_2) atmosferico che interagisce con l'acqua per formare lo ione ossidrile (OH^-) il quale, assieme all'anidride carbonica (CO_2), attacca ad esempio il ferro con formazione di idrossido ferrico [$Fe(OH)_3$] e carbonato ferrico [$Fe_2(CO_3)_3$].

I derivati del ferro sono sostanze molto porose e il fenomeno ossidativo procede fino alla completa dissoluzione del materiale ferroso.

La **corrosione elettrolitica** dipende dalle cosiddette correnti vaganti nel terreno dovute alle dispersioni di elettricità da parte di abitazioni civili, ferrovie, impianti di radio e telecomunicazioni ecc.

Le correnti così prodotte, quando vengono a contatto con materiali metallici, provocano fenomeni ossidativi che risultano nocivi per gli stessi.

Per ovviare o quanto meno ridurre l'impatto di questi fenomeni degenerativi si possono impiegare degli accorgimenti protettivi come elettro-depositare uno strato di ossido poco solubile e non poroso in modo tale da «passivare» il metallo. In pratica con questo sistema il metallo non è più a diretto contatto con i reagenti ossidanti; questa tecnica viene chiamata **anodizzazione**.

Si possono anche utilizzare particolari resine sintetiche al cui interno vi sono dei metalli che danno origine a fenomeni di passivazione che isolano il metallo da «proteggere», oppure utilizzare leghe metalliche inossidabili come gli acciai al nichel cromo.

La cosiddetta **protezione catodica** consiste nel collegare elettricamente, nelle immediate vicinanze di un metallo, un altro metallo più facilmente corrodibile, in maniera che le correnti elettriche attacchino preferibilmente quest'ultimo. Ad esempio nei motori marini fuoribordo vengono applicate delle piccole barre di zinco (**Zn**). Lo zinco di queste barre (**anodi sacrificali**) si ossida per primo neutralizzando così le correnti vaganti.

Questa tecnica viene anche impiegata per preservare le parti metalliche degli scafi navali, per proteggere metalli interrati ecc.