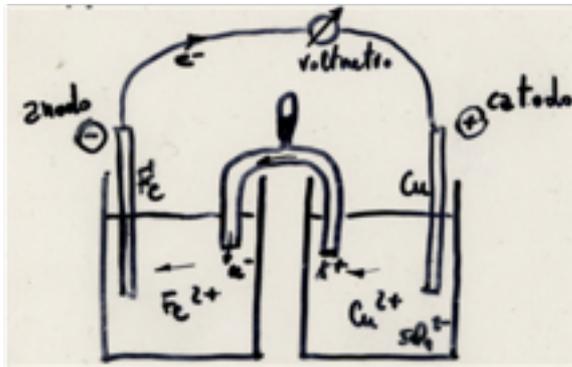


PILE ELETTRICHE o GALVANICHE

Sono opportuni circuiti elettrici che consentono di trasformare l'energia chimica in energia elettrica



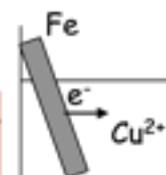
Ponte salino: mantiene collegamento ionico

La reazione che la pila utilizza fornisce energia nel senso della spontaneità ovvero finché $\Delta G < 0$

Es.

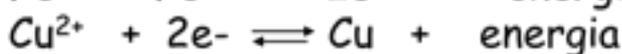


La soluzione si scalda



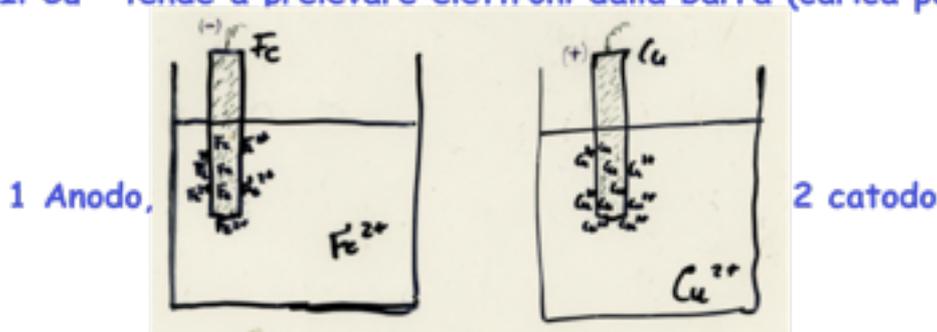
D

CIRCUITO APERTO



Le due reazioni spontaneamente hanno due effetti opposti:

1. Il Fe tende a lasciare elettroni nella barra metallica (carica negativa)
2. Il Cu^{2+} tende a prelevare elettroni dalla barra (carica positiva)



All' **Anodo** avviene l'**Ossidazione**
Al **Catodo** avviene la **Riduzione**

Operazione mnemonica:

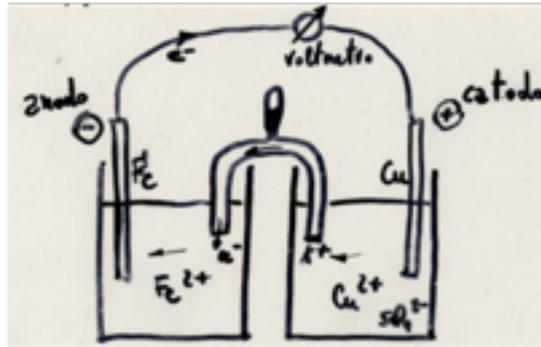
vocale con vocale

consonante con consonante

Sempile o Semielementi

impropriamente chiamati elettrodi

La sempila è metà circuito ed è costituita da un elettrodo, un contenitore e la coppia Redox di cui il partner ridotto può costituire l'elettrodo oppure no. Se l'elettrodo non è il partner ridotto della coppia redox, esso deve essere inerte ed agire soltanto da conduttore di corrente.



- Se due sempile vengono unite con un ponte salino, che consente il contatto elettrolitico, (la corrente in soluzione viene trasportata dagli ioni!) ed il circuito viene chiuso ai capi dei due elettrodi con cavi metallici (conduttori), la reazione chimica avverrà nel senso della spontaneità ($\Delta G < 0$) e la corrente andrà dall'anodo (negativo) al catodo (positivo)

Equazione di NERNST

Per una reazione chimica $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{Q}{[A]^a [B]^b}$$

Quando $\Delta G = 0$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ e la pila non produce più energia

Poiché $-\Delta G = nFE$

E = potenziale elettrico

n = numero di elettroni coinvolti

$F = 1.6022 \cdot 10^{-19} \times 6.02204 \cdot 10^{23} = 96490$ Coulomb

si avrà $nFE = nFE^\circ - RT \ln Q$ ovvero

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

$R = 8.314$ Joule

$\ln = 2.3026 \log$

E° è riportato nelle
tabelle a 298.16 K

Per cui

$$E = E^\circ - 0.05916/n \log Q$$

EQUAZIONE DI NERNST

Differenza di potenziale: d.d.p. = ΔE

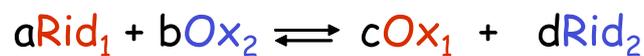
d.d.p. = differenza di potenziale. Essa è la grandezza, misurabile come f.e.m. quando la resistenza nella pila è trascurabile, che si crea ai capi dei due elettrodi della pila.

Quando $ddp = 0$ $E^\circ = RT/nF \ln K$ dove $K = K_{eq}$ della reazione di pila.

Nota E° si ricava K o, se si conosce K , si calcola E° !

Ma E° è anche il potenziale in condizioni standard ovvero quando le concentrazioni sono unitarie e quindi $Q = 1$ e $\ln 1 = 0$

L'equazione di Nernst per la reazione di pila:



sarà quindi:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.05916/n \log \frac{[\text{Ox}_1]^c [\text{Rid}_2]^d}{[\text{Rid}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}$$

SEMIPILA o SEMIELEMENTO

La pila è fisicamente suddivisa in due semipile o semielementi in ognuno dei quali si trova una coppia redox.

Anche l'equazione di Nernst può essere suddivisa in due parti:

$$E_2 - E_1 = E^\circ_2 - 0.059/n \log [\text{Rid}_2]^d / [\text{Ox}_2]^b \quad -$$

$$(E^\circ_1 - 0.059/n \log [\text{Rid}_1]^a / [\text{Ox}_1]^c)$$

Corrispondenti alle reazioni di semipila:



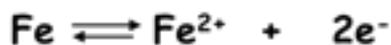
$$E_1 = E^\circ_1 - 0.059/n \log [\text{Rid}_1]^a / [\text{Ox}_1]^c$$



$$E_2 = E^\circ_2 - 0.059/n \log [\text{Rid}_2]^d / [\text{Ox}_2]^b$$

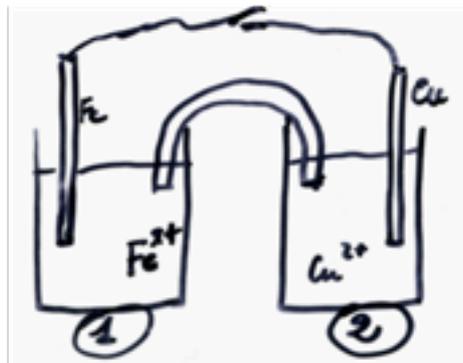
Esempio di semipile semplici

Nel caso della reazione: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
le semireazioni sono:



$$E_1 = E^{\circ}_1 + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_2 = E^{\circ}_2 + 0.059/2 \log [\text{Cu}^{2+}]$$



$$\Delta E = E_2 - E_1 = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 + 0.059/2 [\log[\text{Cu}^{2+}] - \log[\text{Fe}^{2+}]]$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + 0.029 \log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Note le concentrazioni delle due specie ossidate nelle soluzioni e noti gli E° delle due semireazioni si può calcolare il ΔE della pila

POTENZIALE STANDARD (E°)

Potenziale di una semipila misurato in condizioni standard ovvero quando le attività della coppia redox sono unitarie, e la T è 25°C.

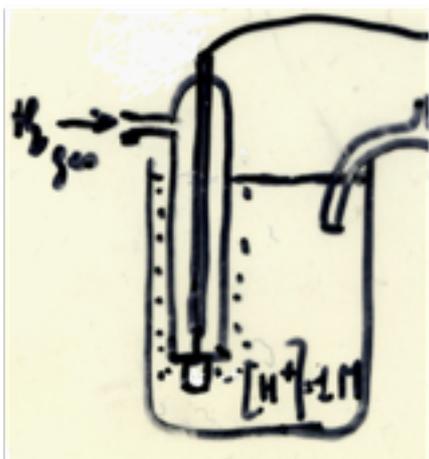
Non è possibile misurare il potenziale standard di una semipila, se non si collega con un'altra semipila di riferimento, così da chiudere il circuito e misurare una fem (ddp).

Per convenzione è presa come riferimento la semipila ad idrogeno, il cui potenziale E° è uguale a zero.

$$E^{\circ}_{\text{Semipila ad idrogeno}} = 0$$

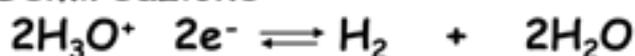
Semipila o Elettrodo ad Idrogeno

E' costituito da un elettrodo fatto a lamina di platino, platinato per adsorbire l'idrogeno molecolare e favorire la rottura del legame H-H, lambito da una corrente di idrogeno gassoso alla pressione di una atmosfera, immerso in una soluzione acquosa con $[H_3O^+] = 1M$



Il suo potenziale è $E^\circ = 0$
per convenzione.

Semireazione:



$$E = E^\circ_{H^+/H_2} - 0.059/2 \log [H_2]/[H_3O^+]^2$$

e se $[H_2] = 1$ o $p_{H_2} = 1 \text{Atm}$ e $[H_3O^+] = 1$

$$E = E^\circ = 0$$

Tabella dei potenziali standard delle coppie redox

Costruendo una pila utilizzando la semipila ad idrogeno insieme con un'altra semipila costituita da una coppia redox, si può misurare il potenziale di quest'ultima e, se essa è nelle condizioni standard, si può determinare il suo E° , e costruire così una tabella dei potenziali standard di tutte le coppie redox a disposizione.

Per convenzione è stato deciso di riportare nelle tabelle i Potenziali Standard di Riduzione

e, sempre per convenzione, si è deciso di definire la ΔE di una pila come $\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

cosicché ΔE è sempre positiva.

Se la differenza dei due potenziali calcolati di due semipile risulta negativa, significa che le due semipile non opereranno come preventivato.

POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

Riferiti
all'elettrodo ad
Idrogeno

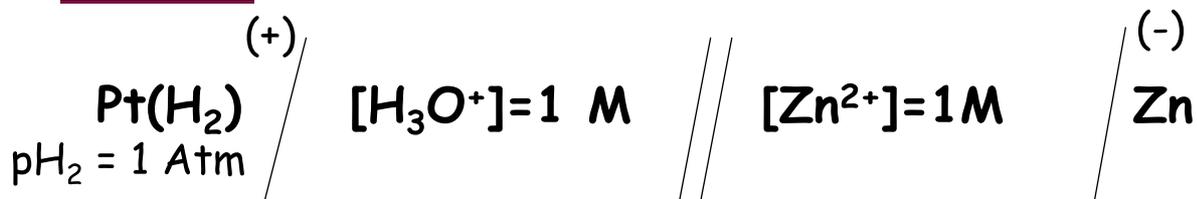
E° positivi
specie ossidanti

E° negativi
specie riducenti

(rispetto
all'idrogeno)

Semireazione	E° (Volt)
$F_2(g) + 2e^- = 2F^-(aq)$	+ 2,87
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- = PbSO_4(s) + 2H_2O$	+ 1,89
$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- = Cl_2(g) + 2H_2O$	+ 1,63
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- = Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+ 1,49
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- = Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$	+ 1,46
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- = Br^-(aq) + 3H_2O$	+ 1,44
$Au^{3+}(aq) + 3e^- = Au(s)$	+ 1,42
$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-(aq)$	+ 1,36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- = 2H_2O$	+ 1,23
$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-(aq)$	+ 1,07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- = NO(g) + 2H_2O$	+ 0,96
$Ag^+(aq) + e^- = Ag(s)$	+ 0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$	+ 0,77
$I_2(s) + 2e^- = 2I^-(aq)$	+ 0,54
$NiO_2(s) + 2H_2O + 2e^- = Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+ 0,49
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$	+ 0,34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- = H_2SO_3(aq) + H_2O$	+ 0,17
$2H^+(aq) + 2e^- = H_2(g)$	0,00
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- = Sn(s)$	- 0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- = Ni(s)$	- 0,25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- = Co(s)$	- 0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- = Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	- 0,36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- = Cd(s)$	- 0,40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- = Fe(s)$	- 0,44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- = Cr(s)$	- 0,74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- = Zn(s)$	- 0,76
$2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2OH^-(aq)$	- 0,83
$Al^{3+}(aq) + 3e^- = Al(s)$	- 1,66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- = Mg(s)$	- 2,37
$Na^+(aq) + e^- = Na(s)$	- 2,71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- = Ca(s)$	- 2,76
$K^+(aq) + e^- = K(s)$	- 2,92
$Li^+(aq) + e^- = Li(s)$	- 3,05

ESEMPI



Elettrodo standard a idrogeno
E° = 0

Elettrodo standard Zn²⁺/Zn
E° = - 0.763

$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{an}} = 0 + 0.763 = + 0.763 \text{ V}$$

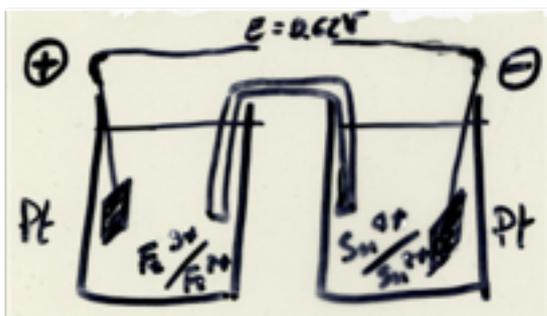


$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{an}} = 0.337 + 0.763 = + 1.1 \text{ V}$$

La reazione avverrà nel senso:



Calcolo della Keq della reazione di pila



Se la pila è costruita in condizioni standard

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] = 1$$

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} \\ = 0.771 - 0.151 = 0.62 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.771 + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{Fe}^{2+}]^2$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = + 0.151 + 0.059/2 \log [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$$

Per $\Delta E = 0$ (equilibrio) si ha: $+0.771 + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{Fe}^{2+}]^2 =$
 $+ 0.151 + 0.059/2 \log [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ raccogliendo:

$$2(0.771 - 0.151)/0.059 = \log \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2} = \log K = 21.02 \quad K = 10^{21.02}$$

In generale $\log K = n(E^\circ_{\text{cat}} - E^\circ_{\text{an}})/0.059$

Determinazione del pH da misure di fem di una pila

Se si costruisce la pila:



$$p_{\text{H}_2} = 1\text{Atm}$$

Elettrodo ad Idrogeno $E=0$



$$p_{\text{H}_2} = 1\text{Atm}$$

Elettrodo ad idrogeno con $[\text{H}^+]$ incognita

$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0 - 0.059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Delta E = 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \Delta E / 0.059$$

Elettrodo a vetro:

Ag/AgCl / soluz tampone
a pH costante
nel vetro

Membrana
di vetro

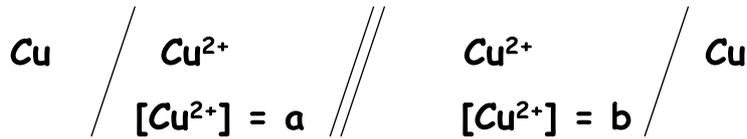
soluz. a pH
incognito

elettrodo di rif
Ag/AgCl

PILE a CONCENTRAZIONE

I due semielementi sono costituiti dalla stessa coppia ossido-riduttiva, ma le specie in soluzione hanno in essi concentrazione diversa.

Es.



$$E_1 = E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + 0.059/2 \log a$$

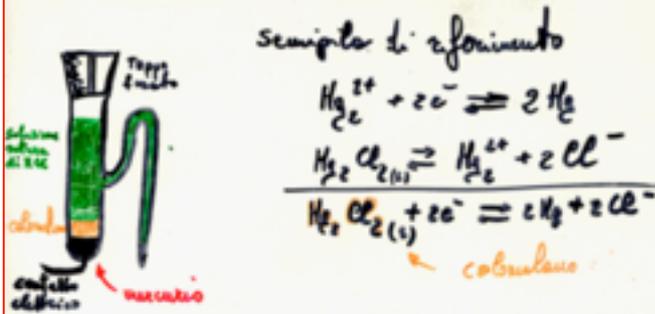
$$E_2 = E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} + 0.059/2 \log b$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0.059/2 \log a/b$$

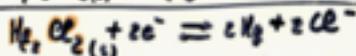
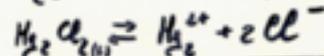
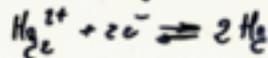
$$\Delta E > 0 \text{ se } a > b$$

La riduzione avviene nella semipila in cui c'è la concentrazione maggiore perché l'energia elettrica ΔE è data dall'energia della reazione spontanea di "mescolamento". $\Delta E = 0$ quando le due concentrazioni diventano uguali. (come nell'osmosi!!!)

Es. Elettrodo e Calomelano



semipila di riferimento



se noi mettiamo una soluzione saturata di KCl avremo sempre $[\text{Cl}^-]$ costante e nota

$$\text{per cui } E_{\text{Cl}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

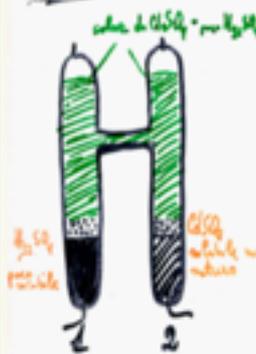
$$E_{\text{Cl}} = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$ nota
= costante a una data T

Pila Weston

Pila di riferimento



semielemento 1

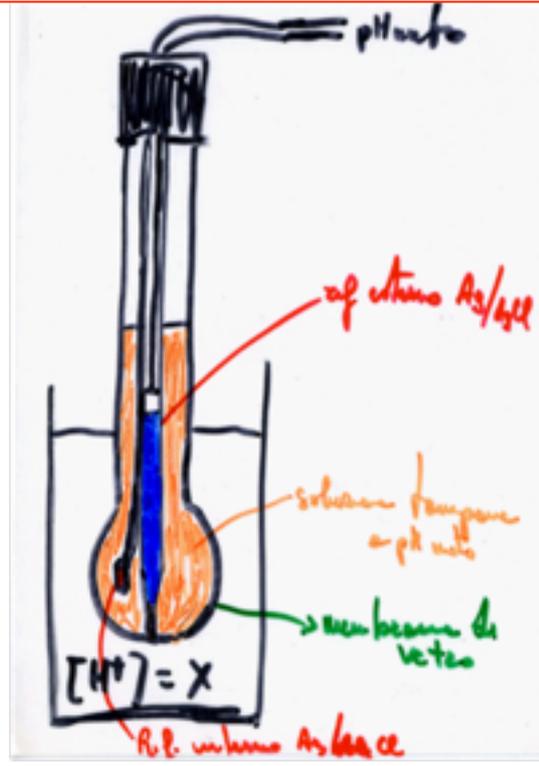
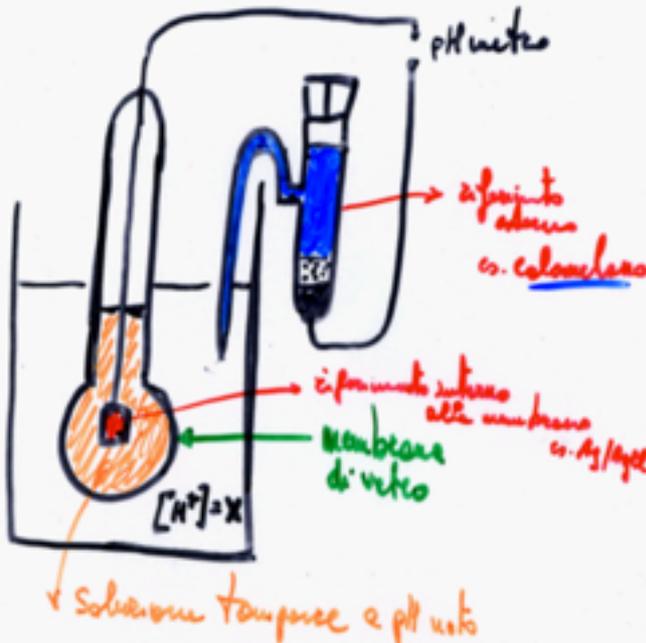
Mercurio / solfato mercurico

semielemento 2

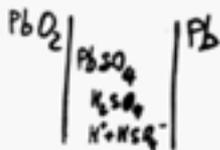
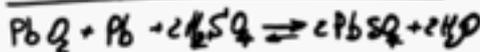
cadmio / solfato di cadmio

A 20°C la f.e.m. $\approx \Delta E = 1.0183\text{V}$ e resta inalterata per anni.

Elettrodo a vetro



Accumulatori al Piombo

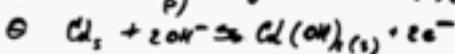
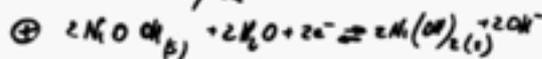


$$f_{em} = 2eV$$

Collegando in serie
6 elementi si ha
circa $E = 12V$.

X PbSO_4 deve essere ridotta depositato sugli elettrodi in particelle finissime per poter essere reversibile la reazione quando si carica l'accumulatore.

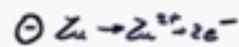
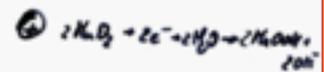
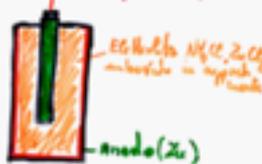
Accumulatori Ni/Cd



l'elettrolita è KOH

Pile di uso comune (Batterie)

1) Pila Leclanché (Pila a secco)
(Batterie da 1.5V per radio, ecc.)
+ zinco (anodo) + NH_4Cl



OH^- è neutralizzato da NH_4^+ dell' NH_4Cl
+ Cl^- forma ZnCl_2

2) Pila alcalina

simile a Leclanché

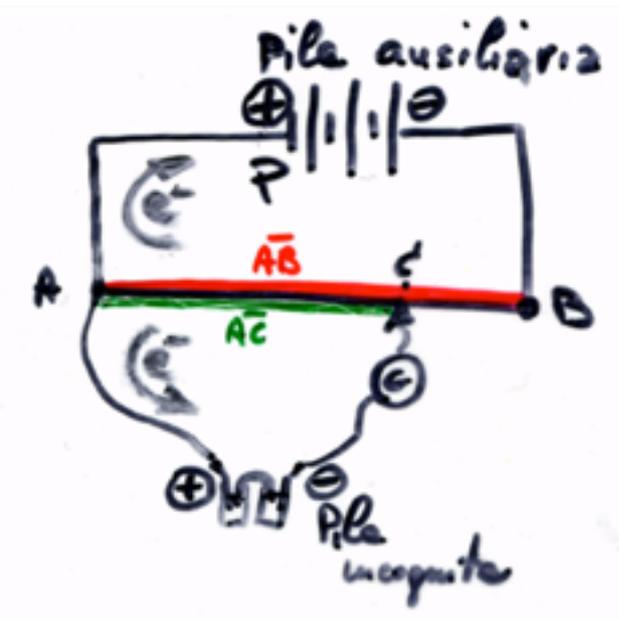
invece di NH_4Cl hanno
KOH 30-40%



Non c'è sviluppo di gas e neppure consumo di OH^- .

Potenzimetro a compensazione

Per misurare la ddp di una pila non si può chiudere il circuito perché questo significa modificare le condizioni della pila e quindi la sua ddp.



Se si costruisce uno strumento come in figura, con A-B un filo calibro a resistenza direttamente dipendente dalla lunghezza

Essendo $E = RI$ ed essendo la corrente che passa nei due circuiti in opposizione, quando nei circuiti non passa corrente (cursore nella posizione C) si avrà che:

$$AC/AB = E_x/E_{\text{ausiliaria}} \quad \text{da cui}$$

$$E_x = E_{\text{ausiliaria}} \overline{AC/AB}$$