

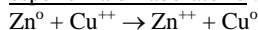
MODULO : Elettrochimica, pile, celle, cenni a elettrodi, titolazioni potenziometriche

LEZIONE : pile e celle elettrolitiche

PREREQUISITI :

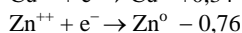
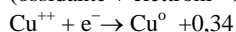
richiami a struttura atomica e legame metallico
 concetti base di bilanciamento delle equazioni
 conduttori di prima e seconda specie (con esempi metallo o ione)
 conoscenza delle ossidoriduzioni
 meccanismi e bilanciamenti
 numero di ossidazione
 concetto di ossidante e riducente
 serie elettrochimiche dei potenziali standard di riduzione

esperienza di laboratorio : barretta di Zn in soluzione di solfato di rame



Dunque scrivendo le semireazioni di riduzione

(ossidante + elettroni \rightarrow riducente)



(la tendenza a ridursi del rame sarà maggiore della tendenza a ridursi dello zinco e quindi il rame si riduce $\text{Cu}^{++} + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ e lo zinco si ossida $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{++} + e^-$)

attraverso l'esperienza di laboratorio la classe può discutere la scala dei potenziali di riduzione e fare ulteriori esempi ricordando anche che spesso i testi americani consigliano scale di ossidazione e altri scale di riduzione e ciò può ingenerare confusioni)

nel nostro caso si scriverà sempre ossidante + elettroni \rightarrow riducente e la scala dei potenziali misurerà la "tendenza a ridursi" ovvero " la tendenza ad ossidare "

OBIETTIVI :

- 1) definire la pila e conoscerne il funzionamento
- 2) saper prevedere il verso di una reazione redox
- 3) capire il significato di f.e.m. e saperlo definire algebricamente
- 4) definire la f.e.m della pila : Equazione di Nernst
- 5) tipi di pile commerciali
- 6) funzionamento delle celle elettrolitiche , conoscenza dei processi di elettrodeposizione (galvanostegia, galvanoplastica (per ITIS ,odontotecnici)
- 7) conoscere processi corrosivi (per ITIS ,odontotecnici)
- 8) conoscere tecniche analitiche in potenziometria

CONTENUTI :

pila, semicelle, ponte salino, circuito elettrico, verso della corrente e segni, catodo , anodo e relative semireazioni, forza elettromotrice, calcolo della f.e.m, equazione di Nernst, tipi di pile(Daniell, Leclanchè, batterie al piombo), elettrodeposizione, corrosione (esempi), potenziometria e titolazioni potenziometriche

METODO :

(obiettivo 1,2)

Dalla esperienza introduttiva di reazione ossidoriduttiva precedente (Zn/CuSO_4) che diremo " cortocircuitata" si passa alla scomposizione in due sistemi costituiti dalle stesse reazioni viste prima , fatte avvenire separatamente .

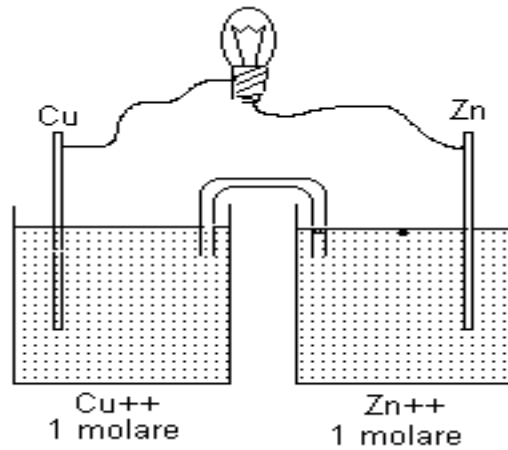
Primo punto : Ripetiamo l'esempio precedente : barretta di Zn in soluzione di ioni Cu^{++}

Fenomeno osservato : deposizione del rame e deposizione dello Zn metallico con il seguente fenomeno ossidoriduttivo : $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$.

(Zn perde elettroni e Cu^{++} li acquista per diventare Cu metallico)

Secondo punto : immaginiamo di poter mettere in evidenza il passaggio di elettroni da zinco a ione rame separando le due semireazioni : in questo modo abbiamo costruito una pila.

Operatività dell'esperimento di costruzione di una pila : predispongo un becher contenente ioni Zn e una barretta di Zn; e 1 becher contenente ioni rame e una barretta di rame; unisco i due recipienti con un ponte salino : collegando con un filo conduttore le due barrette di Zn e Cu si può notare corrente di elettroni predisponendo voltmetro o una comune lampadina. (l'esempio sarà svolto a seconda dei mezzi disponibili o con lezione frontale tradizionale corredata da disegni, illustrazioni, uso del testo, oppure in laboratorio facendo realizzare una pila ai ragazzi come lavoro di gruppo)

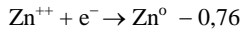
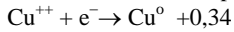


Catodo si Riduce Anodo si Ossida

$Cu^{++} + e^{-} \rightarrow Cu^0$	$Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + e^{-}$
Il sistema Cu/Cu++ -si riduce-è ossidante-acquista elettroni -è CATODO	Il sistema Zn/Zn++ -si ossida-è riducente -è ANODO

Mi chiedo perchè Cu è catodo e Zn è anodo ?

Perchè dalla scala dei potenziali di riduzione vedo che



E ciò indica che lo ione rame ha più tendenza a ridursi (più tendenza a acquistare elettroni) dello ione zinco (può essere utile parlare ai ragazzi di scala dei potenziali di riduzione come scala di nobiltà dei metalli : nella scala il rame ha una tendenza maggiore (+0,34) a rimanere metallo che lo zinco ; dunque rame metallo più nobile dello Zn.

Come ulteriore esempio posso costruire un'altra pila in cui gli elettrodi siano Zn e Ag : essendo Ag più nobile di Zn , Ag sarà catodo e Zn anodo (il lavoro di gruppo potrebbe svilupparsi nella creazione di tre pile Cu/Zn; Cu/Ag ; Ag/Zn)

(obiettivo 2)

Anziché la lampadina si potrà interporre ai due elettrodi un voltmetro : il circuito sarà fatto collegando il catodo con il polo + del voltmetro e l'anodo con il polo - del voltmetro : ciò ci consentirà di concludere che c'è un verso con cui avvengono i processi elettrochimici .

(obiettivo 3)

concetto di forza elettromotrice : potenziale standard della pila e matematicamente sarà :

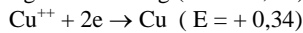
detto E_0 = potenziale di semireazione di riduzione

$Fem = E_0 \text{ catodo} - E_0 \text{ anodo}$ (oppure $E_{riduzione} + E_{ossidazione}$)

Esempio 1 : calcolo della fem di una pila Cu/ Ag

a)Essendo $E_{0Ag} > E_{0Cu}$ deduco che Ag è catodo e Cu è anodo

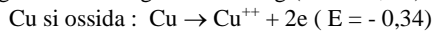
b)Sapendo che $2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Ag$ ($E = +0,8V$)



c)Applico la formula della fem = $E_0 \text{ catodo} - E_0 \text{ anodo} = 0,8 - 0,34 = 0,46V$

Esempio 2 : calcolo della fem di una pila Cu/ Ag

a) Sapendo che Ag si riduce : $2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Ag$ ($E = +0,8V$)



b) applico la formula : fem = $E_{riduzione} + E_{ossidazione} = +0,8 + (-0,34) = 0,46V$

(obiettivo 4)

Equazione di Nernst (vedi avanti)

(obiettivo 5)

celle elettrochimiche (pile) vedi

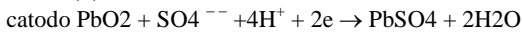
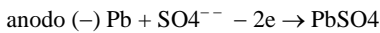
accumulatori :

polo negativo :piastre di piombo spugnoso

polo positivo : piastre piombo rivestite da PbO_2 (biossido di piombo)

le piastre sono immerse in soluzione di H_2SO_4

nella fase di **scarica** avviene



dunque nella fase di scarica gli elettrodi si ricoprono di $PbSO_4$, si consumano H^{+} e si forma H_2O

nella fase di carica avviene il contrario

3.0 introduzione

misure di elettrochimica:

resistenza $R(\text{ohm})$;

resistenza specifica: $\rho = l/R \text{ S}$

$l = \text{cm}, S = \text{cm}^2$

conduttanza $= 1/R$ (ohm^{-1} o mho)

conduttanza specifica o conduttività: $\lambda = 1/\rho = 1/R \text{ S}$

conduttanza equivalente :

$\Lambda_V = \lambda \cdot \text{volume} = \lambda \cdot 1000/c$

quantità di elettricità Coulomb: quantità di elettricità necessaria per separare, da un suo sale, g 0,001118 di Ag

Faraday: quantità di elettricità necessaria per depositare il grammo equivalente di Ag = 96500 cb/g.eq = 96500 .3.10⁻³ unità elettrostatiche

intensità di corrente: Ampere =cb/sec

differenza di potenziale: Volt = Ampere.ohm

unità di lavoro o energia

(joule) lavoro per spostare un coulomb con ddp di 1 volt

leggi di ohm

V=RI

Q=I . tempo

W = V . I .tempo = V . Q

leggi di Faraday :

1° legge :*“la quantità di elettrolita x decomposta nel passaggio di corrente è proporzionale alla quantità Q di corrente che vi passa”* :

(posto x = g di elettrolita; K= g/cb; Q = cb = Amper . sec; PE = peso equivalente)

x=KQ=(PE/96500).A .sec

esempio: calcolare la quantità di rame (PE=64/2) che deposita dopo 4 ore con corrente di 250mA

x = 32.0,250.4.3600/96500

2° legge: *“la medesima quantità di elettricità decompone, in tutti gli elettroliti, quantità chimicamente equivalenti”*

esempio : al passaggio di corrente si sviluppano n moli di H₂ (P=740/760 ;V=0,21;R=0,082;T=293°K)

dalla PV = n RT ricavo

n = 0,008 moli (e poiché moli= g/PM=g/PE.V=eq/V) =0,008.2=0,016 eq di H₂;

allo stesso passaggio di corrente si depositeranno gli stessi equivalenti di metallo e dalla quantità depositata /equivalenti si può risalire al PE (essendo PE = g/eq)

Le leggi di Faraday

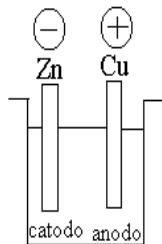
Le leggi di Faraday sono dimostrate in laboratorio con columbometri ad argento (per verificare la prima legge)a rame, a iodio (in cui avviene la reazione J₂ + 2e → 2J ad un elettrodo e 2J → J₂ + 2e all'altro elettrodo e la verifica sperimentale per titolazione delle due soluzioni dimostra che tanto J si forma ad un elettrodo tanto ne ionizza all'altro.)

3.1 Celle galvaniche : si dividono in

sono variamente classificate in celle elettrochimiche e celle elettrolitiche; celle reversibili o irreversibili; celle primarie (pile vere e proprie) e secondarie(accumulatori) e celle chimiche (con due soluzioni diverse),celle chimiche a 1 elettrolita, celle di concentrazione(con unica soluzione ma concentrazioni diverse). Spesso le semicelle sono tenute separate da un setto poroso con conseguente insorgere di un potenziale di contatto E_c che (per un medesimo elettrolita monovalente con concentrazione c₁ <c₂ e numeri di trasporto n+ e n-) assume il seguente valore : E_c= [(n- -n+)RT/F]lnc_{(2)/c₍₁₎}

1)celle elettrochimiche

(pile) permettono di ottenere energia elettrica da reazioni di ossidoriduzione con una forza elettromotrice Fem che è :



$$E_{\text{cella}} = (E_{\text{Zn/Zn}^{++}}) - (E_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}})$$

e i potenziali vengono presi col segno relativo al tipo di reazione (ossidazione o riduzione). la Fem di cella E è detta **POTENZIALE DI CELLA**

espressione generale della Fem E

considero la reazione spontanea della pila prima dell'equilibrio (all'equilibrio la pila è scarica) e indicando con q (-ΔH) il calore di reazione che si trasformerà in energia elettrica , e = forza elettromotrice, i=intensità, t=tempo, n= valenza sarà :

0,42.9,8q/n = e i t e poichè it=96500 coulomb, ricavo la formula di

Thompson

e=q/23000n (la formula spiega che la fem elettromotrice di una cella non dipende dalle dimensioni ma solo dalla reazione chimica)

la fem sarà influenzata dalla temperatura : e=(q/23000n) +Tde/dT

Fem E nella Cella Daniell

(chimica a due elettroliti)

costituita da due semipile Zn/Zn⁺⁺ e Cu/Cu⁺⁺

in cui avvengono le reazioni:

Zn →Zn⁺⁺+2e Eo= +0,76 V

Cu⁺⁺+2e→Cu Eo= -0,35V

la pila si indica :

Zn /Zn⁺⁺// Cu⁺⁺/Cu

Si può per questa pila fare una riflessione di tipo termodinamico:

la reazione è Zn+Cu⁺⁺↔Zn⁺⁺ +Cu

all'equilibrio $K_c = \frac{[Cu^{++}]}{[Zn^{++}]}$

$$\Delta G = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Zn^{++}]} \right)$$

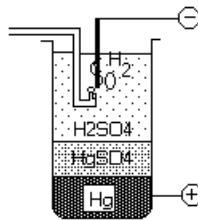
$$\Delta G = \Delta G_o - RT \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Zn^{++}]}$$

sapendo che variazione di energia libera ΔG e potenziale standard E sono in relazione tra loro :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE \\ -nFE &= \Delta G_o - RT \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Zn^{++}]} \\ \text{posto } \frac{\Delta G_o}{nF} &= E_o \\ E &= E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{++}]}{[Zn^{++}]} \end{aligned}$$

celle reversibili = producono una Fem ,e ad una Fem opposta si bloccano o la reazione inverte (esempio cella a 1 elettrolita e cella Daniell a due elettroliti)

Cella all'idrogeno (a un elettrolita)



*primo elettrodo = lamina metallica immersa in H^+ e su cui è fatto gorgogliare H_2 ; $H_2 \rightarrow 2H^+ + e$

$$E_{H_2/H^+} = E^o_{H_2/H^+} - (RT/F) \ln c_{H^+} / p_{H_2}$$

dove p_{H_2} è pressione ed è a pressione atmosferica , $E^o_{H_2/H^+}$ è per convenzione uguale a 0, e $\ln c_{H^+} / p_{H_2} = 2,3 \text{ pH}$; quindi

$$E_{H_2/H^+} = (RT/F) \text{pH}$$

*al secondo elettrodo $1/2 Hg_2SO_4 + e \rightarrow Hg + SO_4^-$

$$E_{Hg_2SO_4/Hg} = - E^o_{Hg/Hg_2SO_4} - (RT/F) \ln c_{SO_4^{--}}$$

da cui

$$E_{cella} = E^o_{cella} - (RT/F) \ln c_{H^+} c_{SO_4^{--}} = E^o_{cella} - (3RT/2F) \ln c_{H_2SO_4}$$

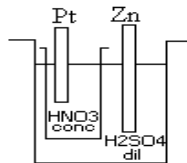
dove $E^o_{cella} = - E^o_{Hg/Hg_2SO_4}$

Cella di concentrazione con trasporto

sostanzialmente costituita da due soluzioni a concentrazione diversa (es HCl), separate da opportuno setto, e nelle quali pescano due elettrodi identici tra loro

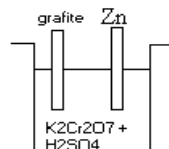
$$E_{cella} = (-2n_{Cl} RT/F) \ln c_{(HCl1)} / c_{(HCl2)}$$

Cella Grove Bunsen .

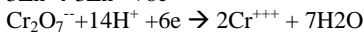
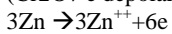


(HNO3 è depolarizzante)

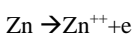
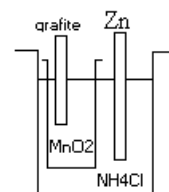
Cella di Poggendorf

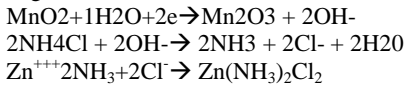


(Cr2O7 è depolarizzante)



Cella leclanchè :

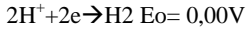
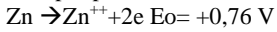




celle irreversibili :

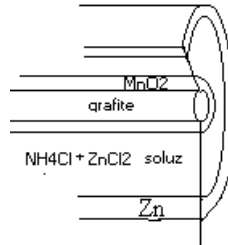
la reazione procede indipendentemente dalla erogazione di corrente :

esempio pila di Volta :

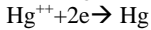
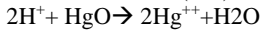
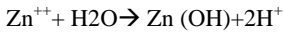
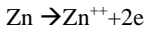


(dove H⁺ viene da H₂SO₄)

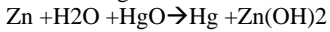
Celle a secco



Cella Ruben



la reazione globale è:



con Fem > di 1,3V

2)celle elettrolitiche.:

dispositivi in cui si spende energia elettrica per far avvenire reazioni redox non spontanee (vedi processo di elettrolisi)

3.2Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Concetto di conduttanza

Conduttanza =

inverso della resistenza di un conduttore

Conduttanza specificaλ.

= inverso della resistenza specifica di un conduttore

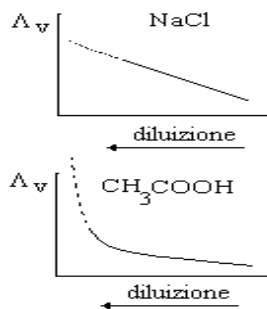
Conduttanza equivalente ≡

conduttanza specifica di una soluzione 1 normale

$$\Lambda_V = \lambda \cdot \text{volume} = \lambda \cdot 1000/c$$

Conduttanza equivalente limite :

è la conduttanza a diluizione infinita e la si può estrapolare per elettroliti completamente dissociati come la si può calcolare per via indiretta per elettroliti poco dissociati; infatti la conducibilità Λ_V che dovrebbe rimanere costante in base alla $\Lambda_V = \lambda \cdot 1000/c$ diminuisce con la concentrazione o aumenta con la diluizione secondo la $\Lambda_V = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$



Leggi della conducibilità :

Arrhenius mise in relazione il grado di dissociazione e la conduttanza:

$$\alpha = \Lambda_V / \Lambda_{\infty}$$

la legge (poco rigorosa) servì per definire la "legge della diluizione di Ostwald" in cui K è funzione della conduttanza :

$$K_a = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

essendo $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}$

$$= \frac{c \left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}\right)} = \frac{c \Lambda_v^2}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda_v)}$$

Legge di Kohlrausch

o della migrazione indipendente degli ioni :” a temperatura costante la conduttanza equivalente limite di un elettrolita è uguale alla somma delle conduttanze equivalente limite delle singole specie ioniche nelle quali l’elettrolita è ionizzato” ad esempio la conducibilità equivalente limite dell’acido propionico Λ_{∞}^{RCOOH} (non determinabile speriment.. perché poco dissociato-vedi grafico) si può ricavare dalle conduc equivalenti di propionato di potassio Λ_{∞}^{RCOOK} , ac nitrico Λ_{∞}^{HNO3} e nitrato di potassio Λ_{∞}^{KNO3} cioè:

$$\Lambda_{\infty}^{RCOOH} = \Lambda_{\infty}^{HNO3} + \Lambda_{\infty}^{RCOOK} - \Lambda_{\infty}^{KNO3}$$

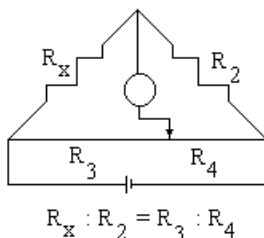
$$= \Lambda_{\infty}^{H^+} + \Lambda_{\infty}^{NO3^-} + \Lambda_{\infty}^{RCOO^-} + \Lambda_{\infty}^{K^+} - \Lambda_{\infty}^{K^+} - \Lambda_{\infty}^{NO3^-} =$$

$$= \Lambda_{\infty}^{H^+} + \Lambda_{\infty}^{RCOO^-}$$

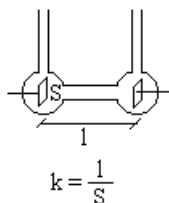
La conduttanza equivalente limite è influenzata da viscosità, temperatura e pressione

Misure di conduttanza:

La conduttanza di una soluzione si può misurare con un ponte di Weatstone (o con il più moderno ponte di Kholrausch che tiene conto degli effetti di capacità della cella) (fig ponte di Kholraush)



e le misurazioni Rx in soluzione vengono fatte con una cella che ha due elettrodi a superficie S e distanza l tali che $\lambda = 1/\rho = l/R S = k/R$ (dove k è COSTANTE DI CELLA ed è caratteristica per ogni cella)



l’acqua usata per misure di conduttanza può avere valori di 0,7-0,8 10⁻⁶ 1/Ωcm

3.3Elettrolisi

considerata la cella Daniell Zn /Zn⁺⁺// Cu⁺⁺/Cu (costituita dalle due semipile Zn/Zn⁺⁺ e Cu/Cu⁺⁺) in cui avvengono le reazioni con Fem = 1,1 V

(perché Zn →Zn⁺⁺+2e Eo= +0,76 V eCu⁺⁺+2e→Cu Eo= -0,35V), ed essendo “reversibile” essa da elemento erogatore di Fem può trasformarsi in sistema consumatore di energia elettrica.

Per la legge di ohm (Ee -E) = Ri dove E si può chiamare forza controelettromotrice che si oppone alla Fem E esterna.

Esempio:

Sia una soluzione ionizzata MA → M⁺ + A⁻ e il numero di trasporto del catione n+= 0,49 (il numero di trasporto è un dato frazionario e se n+= 0,49 allora n- sarà n- = 0,51), in ciascuno dei compartimenti della soluzione si immergano due elettrodi di metallo M, ciascuno di 200 cm2 e si produca elettrolisi con intensità di corrente : i= 0,002 A/cm2 ,per 5 ore.

La cella sarà attraversata da coulomb= i . Superf..secondo =0,002 . 200 . 5 . 3600 =7200 cb che sono 7200/96500= 0,075 faraday = g/ioni M+ che si depositano al catodo = g/ioni M+ che passano in soluzione dall’elettrodo

Migreranno al catodo : faraday . n+ =0,75 . 0,49 = 0,037 g/ioni di M⁺

Migreranno all’anodo : faraday . n- =0,75 . 0,51 = 0,038 g/ioni di A⁻

In seno al bagno esiste una pila di concentrazione la cui Fem è in opposizione rispetto a quella esterna e produce una “ polarizzazione di concentrazione”

Tensione di decomposizione :

la più piccola Fem esterna necessaria per produrre un flusso continuo di corrente a intensità apprezzabile

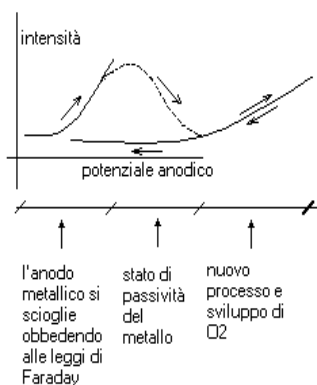
Sovratensione:

applicando una Fem ad una cella abbiamo visto che questa deve superare una Fem contraria (per il formarsi di una pila) : la pratica indica che perché si formino gas agli elettrodi, (H2 o O2) si deve aggiungere una ulteriore sovratensione.

Passività :

si nota ad un certo valore del potenziale anodico che l’intensità della corrente diminuisce per poi di nuovo aumentare; ritornando ai valori iniziali la corrente segue un andamento legato alla passività

Faraday ha tentato di spiegare la passività con la formazione di un esiguo strato di ossido praticamente invisibile



3.4 Equazione di Nernst

Il funzionamento della pila si spiega con la teoria osmotica di Nernst .

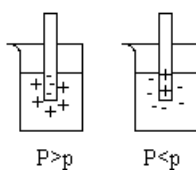
I metalli hanno una propria tensione di soluzione P cioè una tendenza (maggiore o minore a seconda della natura chimica) a inviare ioni in soluzione e poiché il metallo cedendo ioni si carica di segno opposto, l'equilibrio viene raggiunto molto in fretta.

Detta P la tensione di soluzione e p la pressione osmotica , tendenza dello ione a depositarsi, se:

P > p c'è tendenza del metallo a inviare ioni positivi in soluzione caricandosi negativamente

P = p non c'è ddp

p > P ioni della soluzione si depositano caricando il metallo positivamente



Definito E il potenziale metallo/suo sale in soluz; n la valenza dello ione, p la pressione osmotica, F il faraday a 96500 coulomb; e R = 8,314 volt cb/grado (ottenuto moltiplicando 1,987 cal . 4,186 equivalente elettrico della caloria, scrivo l'equazione di Nernst :

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} =$$

$$\frac{RT}{nF} \frac{1}{0,43} \lg \frac{P}{p} =$$

$$\frac{1,8 \cdot 10^{-4} T}{n} \lg \frac{P}{p}$$

e detto E₀ il e del metallo/ione in soluzione normale (detto anche Potenziale standard di semipila) e sostituendo alla pressione osmotica il valore della concentrazione(meglio della attività o concentrazione formale):

$$E_{Me/Me^{++}} = E_{0 Me/Me^{++}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Me^{++}}}{c_{Me}}$$

$$E_{Me} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln c$$

e per una cella la Fem sarà:

$$E_{cella} = E_{0 cella} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{prodotti}}{c_{reagenti}}$$

es per pila Daniell Zn + Cu⁺⁺ → Zn⁺⁺ + Cu

$$E_{cella} = E_{0 cella} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Zn^{++}}}{c_{Cu^{++}}}$$

3.5 Potenziale d'elettrodo

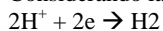
termine che indica il potenziale standard di riduzione conforme a quello adottato alla convenzione di Stoccolma e confermato dalla UICPA nel 1968: per consuetudine gli autori di testi americani hanno ritardato a uniformarsi alla convenzione internazionale raccomandata e ancora usano i potenziali di ossidazione.

3.6 Potenziali degli ioni in soluzione

La tendenza ad andare in soluzione P e cioè la tensione di soluzione che abbiamo visto essere legata al potenziale metallo/ione secondo Nernst E=f(P) è diversa per ogni metallo

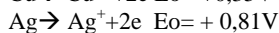
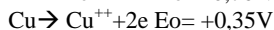
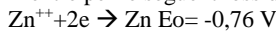
Poiché la misura del potenziale standard metallo/ione (semipila) non è misurabile in assoluto , si procede con misure di confronto usando un potenziometro e misurando la ddp tra la semipila in oggetto e una semipila campione o elettrodo di riferimento come l'elettrodo a idrogeno

Considerando la semi reazione in ossidazione



i valori di riferimento ad esempio della reazione Zn → Zn⁺⁺ + 2e saranno relativi ad una riduzione e il potenziale di riduzione sarà E₀ = + 0,76

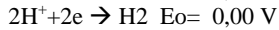
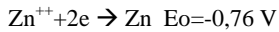
Mentre per le seguenti ossidazioni e rispetto all'elettrodo d'idrogeno:



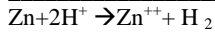
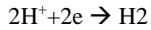
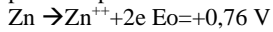
il potenziale detto di ossidazione avrà segno contrario.

Regola: "l'elemento che ha potenziale maggiore si riduce mentre l'elemento a potenziale minore ossida": ad esempio

Zinco in acido:

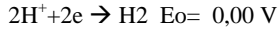
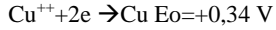


poiché il potenziale dello Zn è negativo avverranno le due semireazioni:

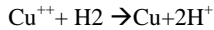
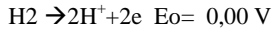
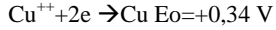


dunque lo Zn viene attaccato dall'acido

Nel caso del rame in soluzione acida:



le due semireazioni saranno:



il rame dunque non è attaccato da acidi.

L'ordinamento dei metalli e metalloidi in funzione dei valori dei loro potenziali normali prende il nome di serie elettrochimica degli elementi.

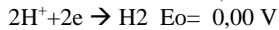
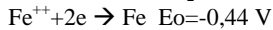
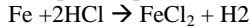
L'ordine va dal più elettropositivo (metalli alcalini) al più elettronegativo (alogeni) e con esso diminuisce la tendenza ad ossidarsi cioè a cedere elettroni (è evidente che la tendenza di due elementi a combinarsi sarà tanto maggiore quanto essi sono distanti nella serie).

La conoscenza dei potenziali standard permette di stabilire la spontaneità di una reazione sapendo che variazione di energia libera ΔG_0 e potenziale standard E sono in relazione tra loro:

$\Delta G_0 = -nFE_0$ e ricordando che reazione spontanea avviene con variazione di energia libera negativa.

(F = faraday = 96500 cb e n = elettroni scambiati nella reazione)

esempio: è spontanea? la reazione



il potenziale standard E_0 della reazione sarà:

"differenza tra il potenziale più positivo e potenziale negativo" quindi

$$E_0 = E_{0\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{0\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} =$$

$$0,00 - (-0,44) = 0,44 \text{ V}$$

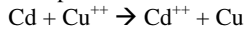
$\Delta G_0 = -nFE_0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0,44 = -84.103 \text{ j/mol}$ che essendo negativa indica la spontaneità della reazione dunque il ferro viene attaccato dall'acido.

Esiste relazione tra F_{em} standard e costante di equilibrio di reazione K e cioè:

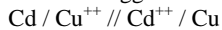
$$\Delta G_0 = RT \ln K = n F E_0 \text{ e quindi}$$

$$K = 10^{(nFE_0/2,3RT)}$$

esempio: calcolare la K per la reazione:



la cella in oggetto è



$$E_0 = 0,74 \text{ V}$$

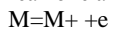
$$K =$$

$$10^{(2 \cdot 96500 \cdot 0,74 / 2,3 \cdot 8,3 \cdot 398 \text{ RT})} = 10^{25}$$

3.7 Tipi di elettrodi

metallici

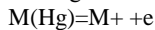
reazione all'elettrodo:



$$E_{\text{M}/\text{M}^+} = E_{\text{M}/\text{M}^+}^0 - (RT/nF) \ln c_{\text{M}^+}$$

ad amalgama

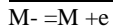
l'amalgama diminuisce opportunamente l'attività di alcuni metalli con acqua



$$E_{\text{M}(\text{Hg})/\text{M}^+} =$$

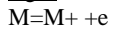
$$E_{\text{M}(\text{Hg})/\text{M}^+}^0 - (RT/nF) \ln c_{\text{M}^+}$$

con metalloide non gassoso



$$E_{\text{M}^-/\text{M}} = E_{\text{M}^-/\text{M}}^0 - (RT/nF) \ln 1/c_{\text{M}^+}$$

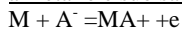
a gas



$$E_{\text{M}/\text{M}^+} = E_{\text{M}/\text{M}^+}^0 - (RT/nF) \ln c_{\text{M}^+}/p_{\text{M}}$$

dove p_{M} è pressione

a metallo e suo sale poco solubile

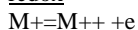


$$E_{\text{M}/\text{MA},\text{A}^-} = E_{\text{M}/\text{MA},\text{A}^-}^0 - (RT/nF) \ln 1/c_{\text{A}^-}$$

a ossido

simile al tipo precedente in cui il sale poco solubile è sostituito da ossido

redox



ossidante = riducente + e

$$E_{\text{M}/\text{M}^{++}} = E_{\text{M}/\text{M}^{++}}^0 - (RT/nF) \ln c_{\text{M}^{++}}/c_{\text{M}^+}$$

3.7 Elettrodi di maggior interesse:

a idrogeno

lamina metallica immersa in H^+ e sulla quale è fatto gorgogliare H_2 ;



$$E_{H_2/H^+} = E^{\circ}_{H_2/H^+} - (RT/F) \ln c_{H^+} / p_{H_2}$$

dove p_{H_2} è pressione ed è a pressione atmosferica, $E^{\circ}_{H_2/H^+}$ è per convenzione uguale a 0, e $\ln c_{H^+} / p_{H_2} = 2,3 \text{ pH}$; quindi

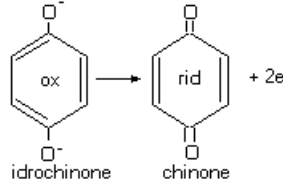
$$E_{H_2/H^+} = (RT/F) \text{pH}$$

all'idrogenione

di questo tipo i più conosciuti sono gli elettrodi a chinidrone, antimonio, vetro:

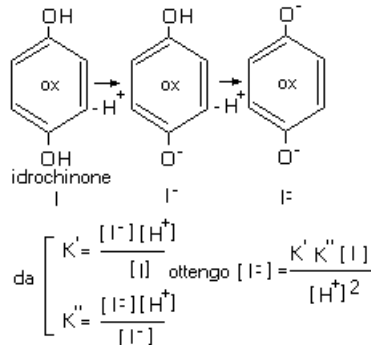
a) chinidrone

reazione all'elettrodo:



$$E_{\text{idroch}/\text{chin}} = E^{\circ}_{\text{idroch}/\text{chin}} - (RT/nF) \ln c_{\text{chinone}} / c_{\text{idrochinone}}$$

e poiché le costanti sono :



sostituendo e per soluz.ricche di H^+ avrò:

$$E_{\text{idroch}/\text{chin}} = E^{\circ}_{\text{idroch}/\text{chin}} + (RT/F) \text{pH}$$

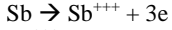
$$\text{dove : } E^{\circ}_{\text{idroch}/\text{chin}} = E^{\circ}_{\text{idroch}/\text{chin}} + (RT/2F) \ln K' K'' + RT/2F \ln (f_{\text{chin}} / f_{\text{idrochin}})$$

(f = coefficienti di attività)

b) antimonio (l'unico elettrodo di ossido)

Sb rivestito da un velo di $Sb(OH)_3$ immerso nella soluzione a pH incognito

con reazioni all'elettrodo:



$$E = E^{\circ} - (RT/3F) \ln c^3_{Sb^{+++}}$$

$$\text{e sapendo che il prodotto di solubilità } K_{ps} = [Sb^{+++}][OH^-]^3 = [Sb^{+++}] K_w / [H^+]^3 =$$

e sostituendo ottengo:

$$E = E^{\circ} - (RT/F) \ln c_{H^+} = E^{\circ} + (2,3RT/F) \text{pH}$$

$$\text{dove : } E^{\circ} = E^{\circ} - (RT/3F) \ln (K_{ps}/K_w^3)$$

c) a vetro

principio: tra una superficie di vetro e soluzione esiste una ddp dunque si può disporre soluz a conc nota \\\vetro\\ soluz a conc incognita

$$E_{\text{vetro}} = E^{\circ}_{\text{vetro}} + (2,3RT/F) \text{pH}$$

a calomelano e a Ag/AgCl

