

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Elementi di elettrochimica

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



Chimica ed elettricità: 1793



L'elettricità si genera dal contatto di due metalli diversi!

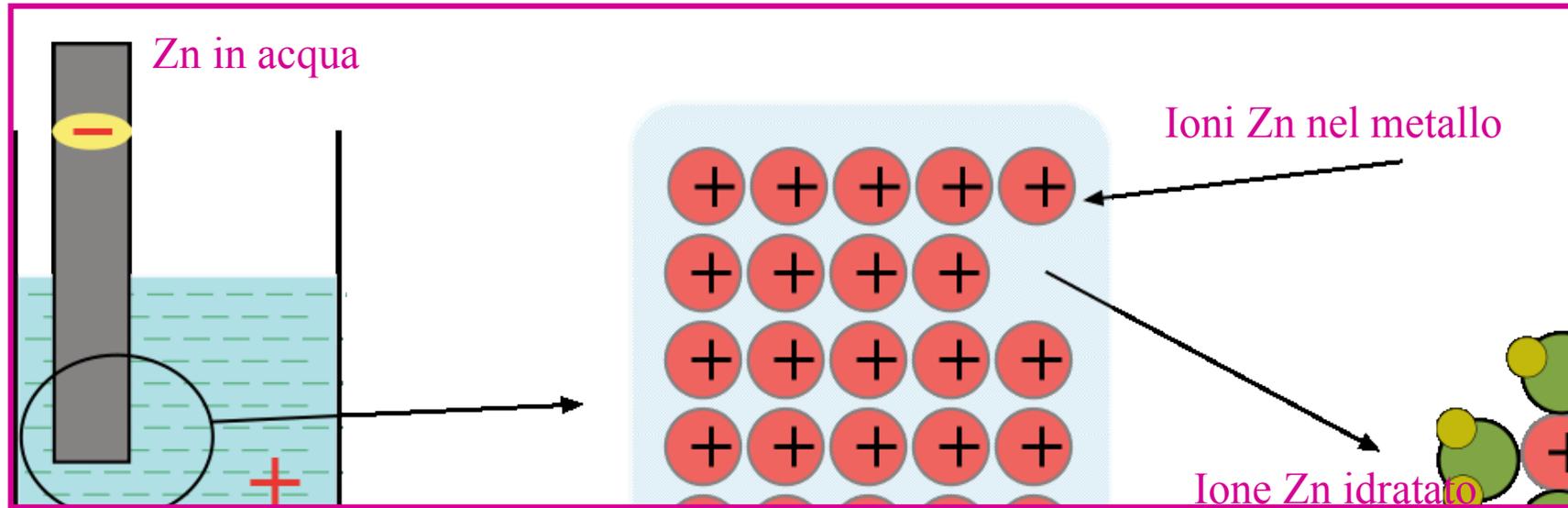
1800: **Nicholson e Carlisle**; utilizzando la batteria di Volta decompongono l'acqua in idrogeno e ossigeno.

1812: **Berzelius**; gli atomi nelle molecole sono 'carichi'. Durante l'elettrolisi vengono 'separati' in base alla carica, positiva o negativa.

La parola "ione" deriva dal greco ion, participio presente di ienai "andare", quindi "andante". "Anione" e "catione" significano "andante in su" e "andante in giù", mentre "anodo" e "catodo" significano "verso l'alto" e "verso il basso" (hodos = strada, via).

1830: **Faraday** dimostra che esiste una relazione tra la carica che viene fatta passare in soluzione e la quantità di prodotti di elettrolisi.

Principio di elettroneutralità



Il processo di formazione di cariche positive nel metallo e negative in soluzione si arresta ben presto. Lo sbilanciamento di carica può generare differenze nel potenziale elettrico di pochi volt.



Il lavoro termodinamico necessario a separare cariche di segno opposto o ad avvicinare cariche dello stesso segno fa aumentare la variazione di energia libera del processo rendendolo sempre meno spontaneo.

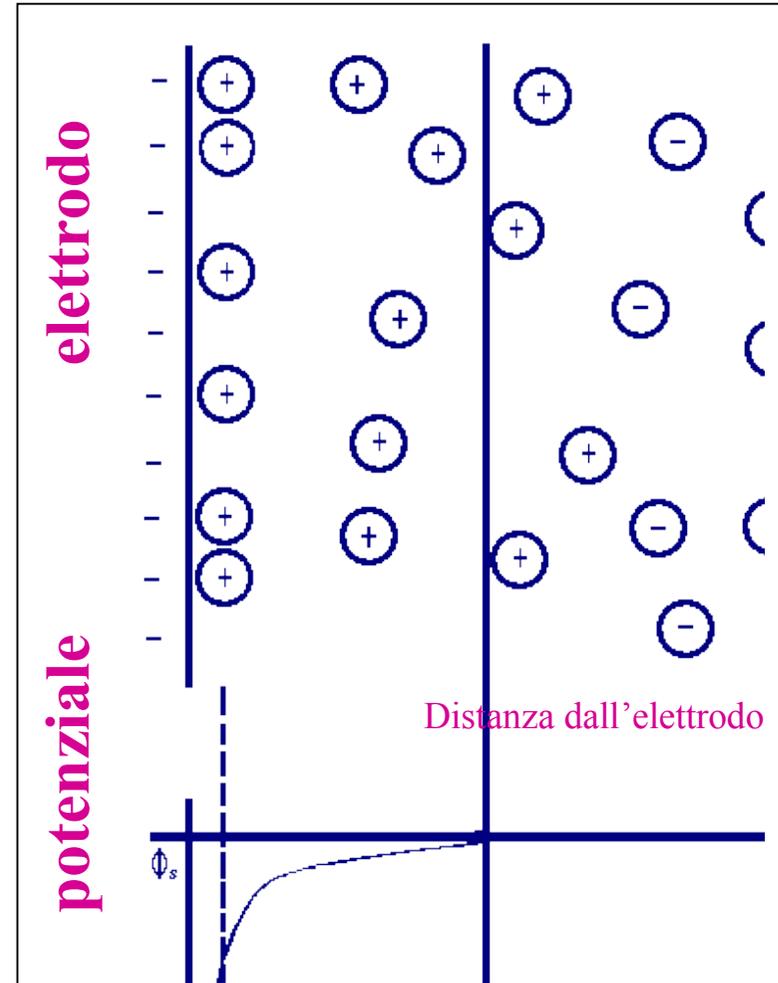
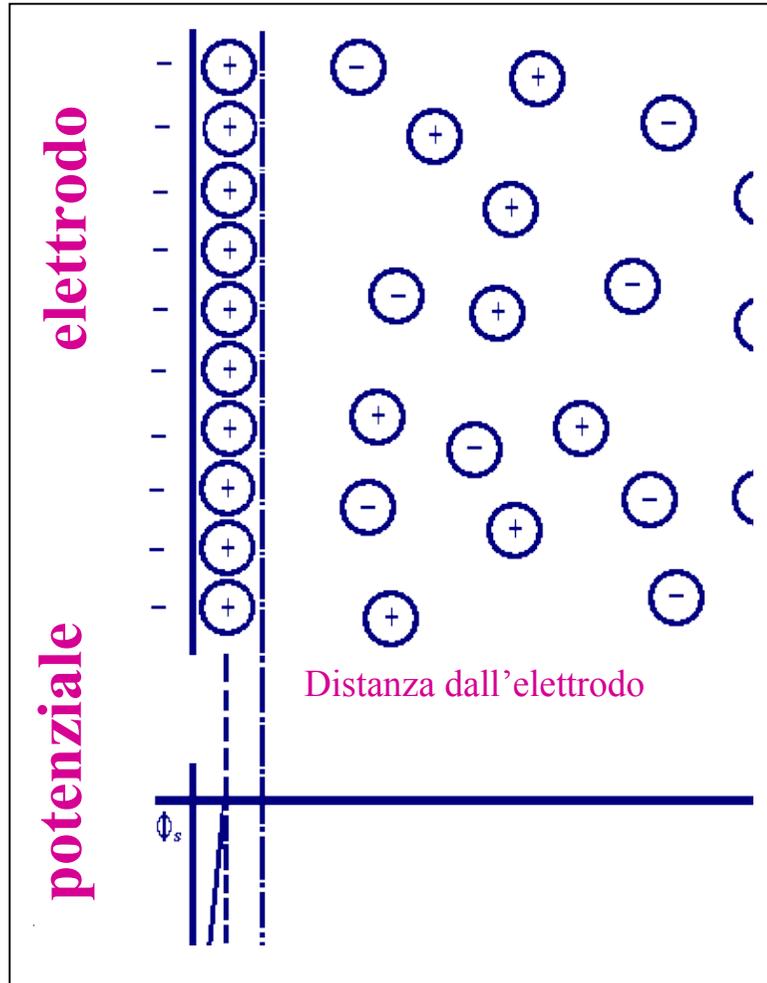
Il modo per far continuare il processo di ossidazione del metallo è accoppiarlo ad un altro processo che ristabilisca l'elettroneutralità delle due fasi

Nella regione di transizione tra le due fasi la carica non è bilanciata (**doppio strato elettrico**). Il doppio strato è formato da uno *o strato monomolecolare interno* di ioni e molecole d'acqua adsorbite *o regione diffusa più esterna* che compensa eventuali sbilanci di carica che gradualmente diventa il bulk della soluzione.

L'**elettrochimica** studia le reazioni in cui particelle cariche (ioni o elettroni) attraversano l'interfaccia tra due fasi, tipicamente una fase metallica (*elettrodo*) e una soluzione (*elettrolita*).

La manipolazione delle differenze di potenziale all'interfaccia consente di controllare la reazione all'elettrodo.

Modelli del doppio strato elettrico: Helmholtz e Stern



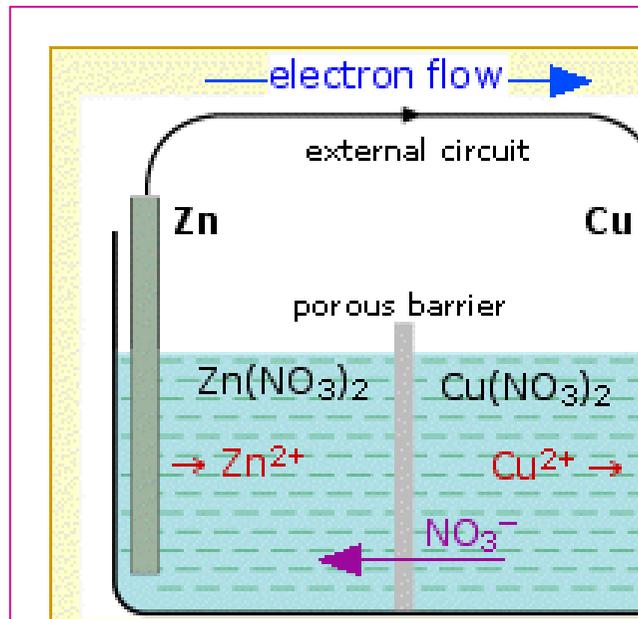
Celle galvaniche

Le differenze di potenziale all'interfaccia non sono misurabili!

E' infatti impossibile connettere un voltmetro all'elettrolita!

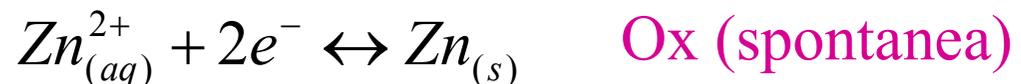
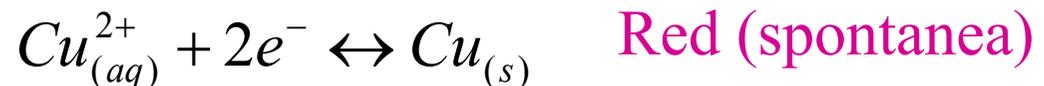
E' necessario introdurre un secondo elettrodo nella stessa soluzione o, meglio, in due soluzioni diverse.

In questo caso ogni coppia elettrodo-soluzione forma una semicella di ossidoriduzione e ciò che è possibile misurare è la somma dei due potenziali di semicella.



L'eccesso di elettroni che rimane sull'elettrodo di Zn a seguito dell'ossidazione tramite il circuito esterno arriva all'elettrodo di Cu dove gli ioni Cu²⁺ si riducono.

La reazione globale è l'ossidazione dello zinco ad opera del rame:



Importante:

o Connettendo e sconnettendo gli elettrodi è possibile far andare o interrompere la reazione

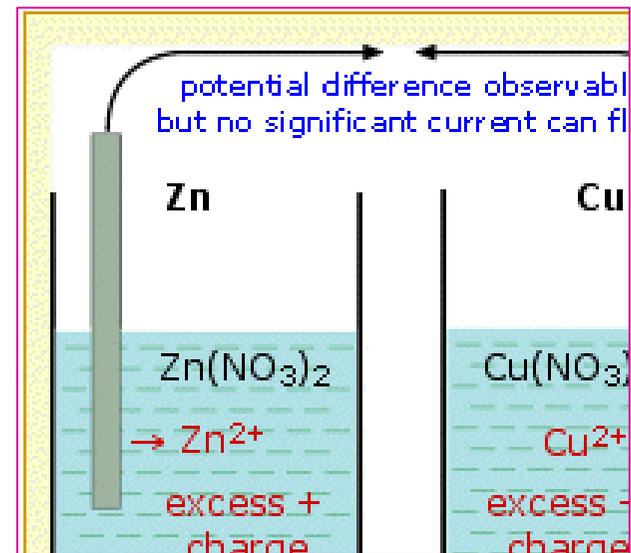
o Connettendo gli elettrodi a una batteria è possibile forzare la reazione a procedere nel verso opposto

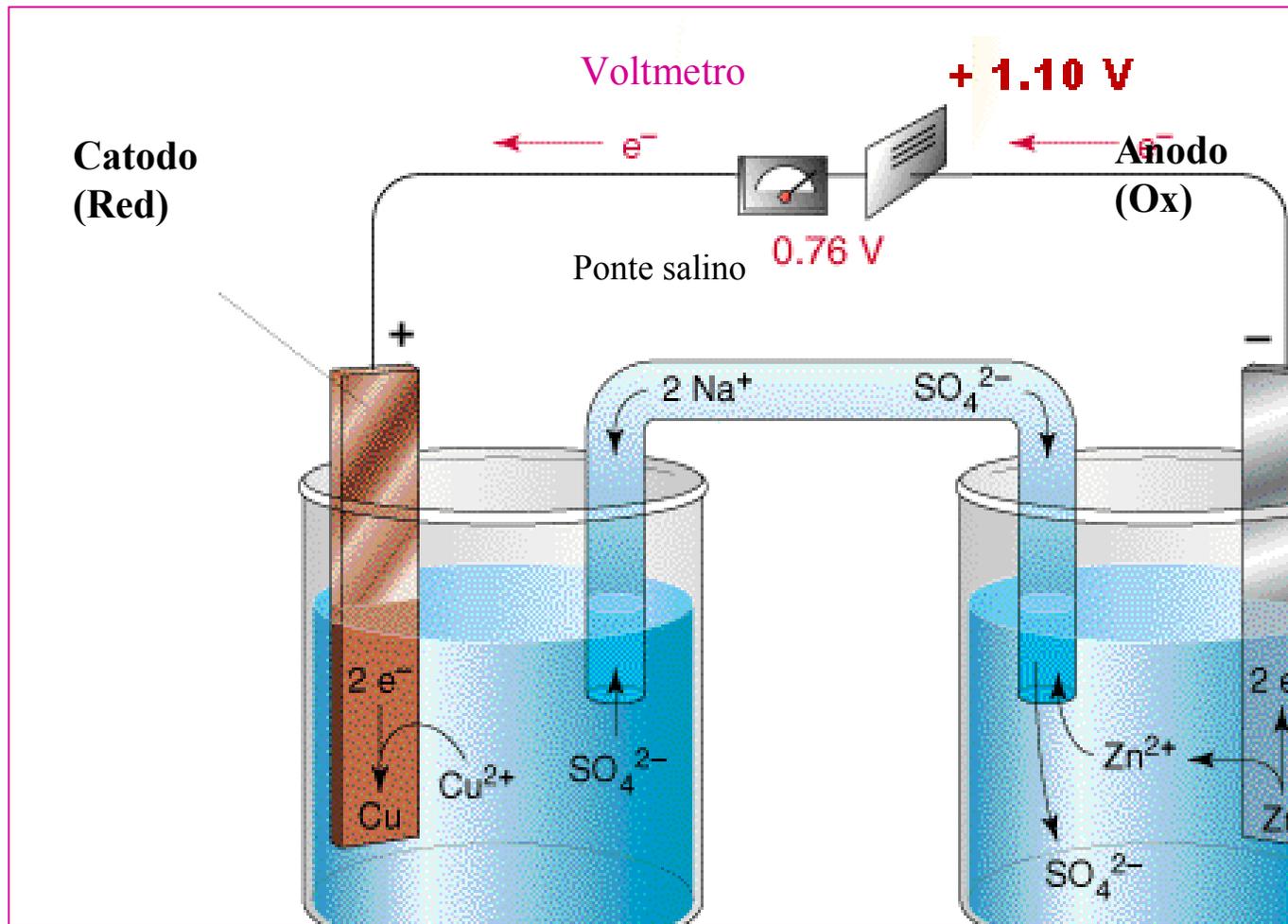
Inserendo un amperometro nel circuito esterno è possibile misurare la carica q che passa agli elettrodi ovvero il numero di moli di reagenti che vengono trasformati in prodotti nella cella galvanica.

Leggi di Faraday

1F carica trasportata da 1 mol di elettroni, 96465 C.

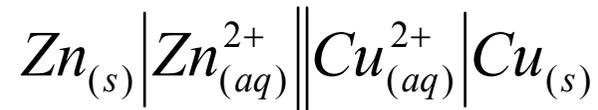
Affinchè la cella funzioni, le semicelle non devono essere fisicamente separate, altrimenti si dovrebbe violare il principio di elettroneutralità.





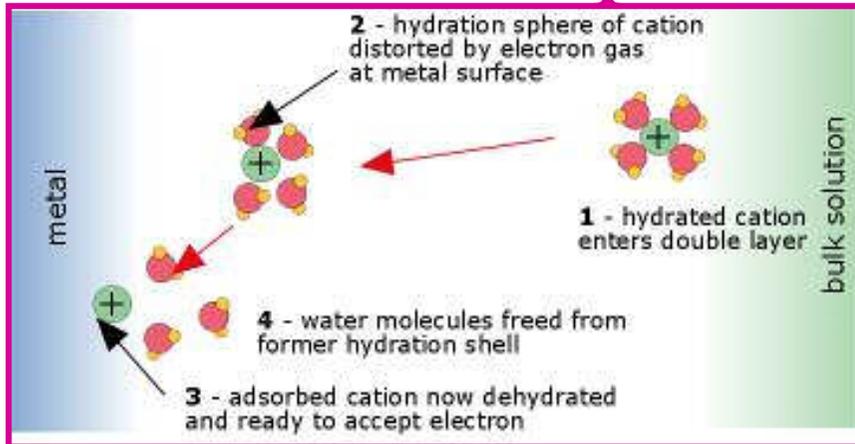
Per misure precise le semicelle sono connesse tramite un **ponte salino**, un elemento contenente una soluzione salina concentrata delimitato da due setti porosi, che consente di minimizzare il *potenziale di giunzione liquida*. Con il ponte salino si hanno in verità due potenziali di giunzione liquida invece di uno, ma questi si annullano.

Convenzioni



- All'**anodo** si verifica l'*ossidazione*, al **catodo** la *riduzione*. In una cella galvanica l'identità degli elettrodi dipende dal verso spontaneo della reazione.
- Se gli elettroni vanno dall'elettrodo a sinistra verso quello a destra, il potenziale dell'elettrodo di destra è più alto di quello dell'elettrodo a sinistra e il potenziale della cella risulta positivo.
- Il flusso convenzionale della corrente è da positivo a negativo, cioè l'opposto del verso del flusso degli elettroni. Se gli elettroni vanno dall'elettrodo di sinistra verso quello di destra, un galvanometro nel circuito esterno indica una corrente di verso opposto, da destra e sinistra.

Tipi di elettrodi (1)



Trasferimento elettronico all'anodo
(*elettrodo di 1^a specie*)

E' noto che alcuni metalli sono più 'attivi' di altri, nel senso che un metallo più attivo può rimuoverne uno meno attivo da una soluzione di un suo sale.

Ad esempio Zn è più attivo di Cu.

La serie elettrochimica è tuttavia poco utile per prevedere il verso delle reazioni. Bisogna **tener conto delle concentrazioni** e quindi considerare separatamente le due semireazioni.

displace H ₂ from water, steam, or acids	Li	$2 \text{Li(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{LiOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
	K	$2 \text{K(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{KOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
	Ca	$\text{Ca(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Na	$2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$
displace H ₂ from steam or acids	Mg	$\text{Mg(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Al	$2 \text{Al(s)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2 \text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
	Mn	$\text{Mn(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Zn	$\text{Zn(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Fe	$\text{Fe(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
displace H ₂ from acids only	Ni	$\text{Ni(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Sn	$\text{Sn(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
	Pb	$\text{Pb(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
	H₂	
can't displace H ₂	Cu	
	Ag	
	Pt	
	Au	

Ad ogni semicella è associata una differenza di potenziale elettrodo-soluzione che dipende dalla natura della reazione elettrodica e dalle concentrazioni delle specie elettroattive. Il segno della differenza di potenziale dipende dalla direzione in cui procede la reazione elettrodica. per convenzione i potenziali di semicella vengono sempre riferiti per una direzione di riduzione



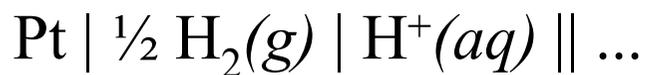
Nella cella $\text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+}(aq) || \text{Cu}^{2+}(aq) | \text{Cu}(s)$ lo zinco appare a sinistra per indicare che viene ossidato e non ridotto; pertanto il contributo alla Differenza di potenziale della semicella di sinistra deve essere preso col segno opposto a quello del potenziale di semicella convenzionale.

In generale il potenziale di cella è definito come:

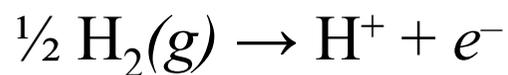
$$E_{\text{cella}} = E_{\text{dx}} - E_{\text{sin}}$$

Il valore di un potenziale di semicella viene di norma misurato rispetto al potenziale di una semicella di riferimento.

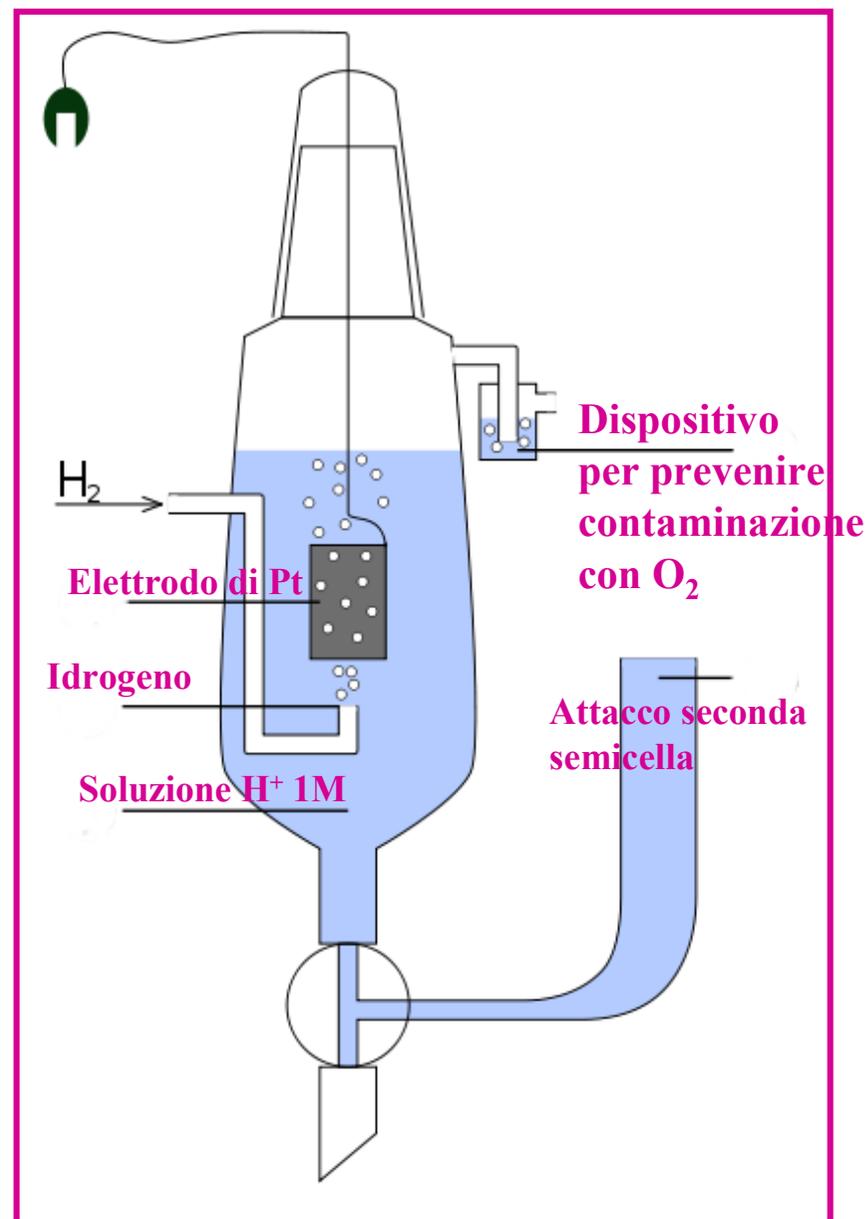
La cella di riferimento universale è la semicella a idrogeno.



in cui idrogeno gassoso viene fatto gorgogliare su un elettrodo in platino con una superficie trattata che catalizza la reazione:



In condizioni standard ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, 25°C , e $\text{pH} = 0$) la semicella è l'**elettrodo standard a idrogeno** (SHE).



Per misurare il potenziale di una coppia M^{2+}/M , si costruisce la cella



La reazione globale è:



La differenza di potenziale tra il platino e l'elettrodo M è:

$$E_{\text{cell}} = V_M - V_{\text{solution}} + V_{\text{solution}} - V_{\text{Pt}}$$

Poichè $V_{\text{solution}} - V_{\text{Pt}}$ è zero per definizione per la semicella a idrogeno il potenziale misurato è:

$$E_{\text{cell}} = V_M - V_{\text{solution}}$$

che è il potenziale della semicella relativo a SHE la cui reazione è:



I potenziali di riduzione standard sono indicati con il simbolo E° e tabulati per moltissime coppie REDOX.

Potenziale di cella ed energia libera

La differenza di potenziale tra gli elettrodi di una cella è la misura della tendenza della reazione di cella ad avvenire: più è positivo il potenziale di cella, maggiore è la tendenza della reazione a procedere verso destra.

La stessa tendenza, per qualunque tipo di reazione, può essere Quantificata in base alla variazione di energia libera standard in Condizioni di P e T costanti.

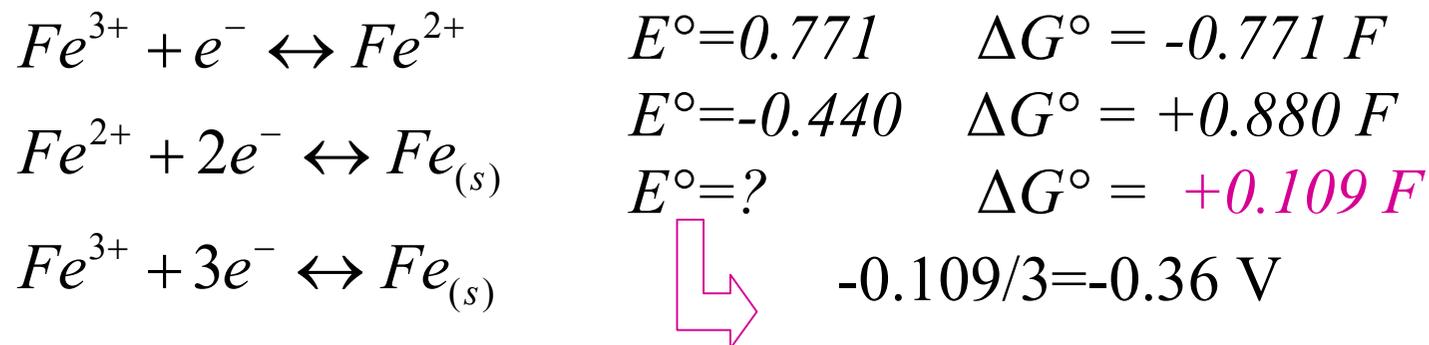
Pertanto ΔG° e E° misurano la stessa cosa e sono legate fra loro:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

NOTA: il valore ΔG° è il massimo lavoro utile che un sistema può fare sull'ambiente (non lavoro di volume!). Questa quantità di lavoro $-\Delta G^\circ$ può essere presa dal sistema solo nelle condizioni limite di reversibilità termodinamica, che, per una cella elettrochimica, significa in assenza di corrente. Più rapidamente la cella lavora, meno lavoro elettrico può fornire.

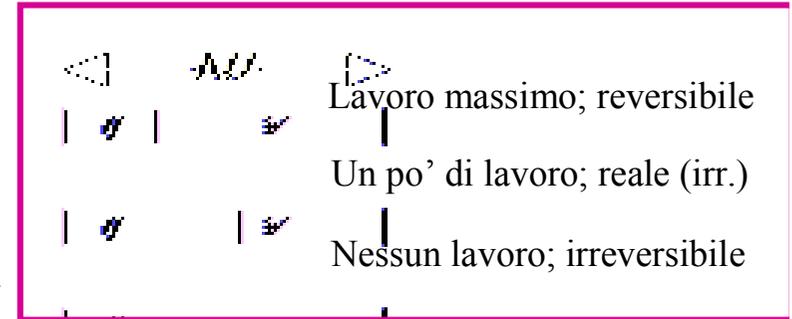
ATTENZIONE: se si combinano due semireazioni per ottenerne una Terza, i valori E° non sono additivi perché la terza semireazione non è a sua volta accompagnata da una semireazione che cancelli la carica; pertanto si sommano le energie libere e si utilizza $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ per trovare il potenziale di cella.

ES. Calcolare E° per l'elettrodo $Fe^{3+}/Fe(s)$ dai potenziali standard delle coppie Fe^{3+}/Fe^{2+} e $Fe^{2+}/Fe(s)$



Consideriamo l'espansione di un gas.
 il massimo lavoro si ottiene solo a condizione
 che la pressione esterna sia infinitesimamente
 più piccola di quella del gas.

Un gas che si espande contro il vuoto non compie nessun lavoro.



In una cella elettrochimica il lavoro è dovuto al flusso di elettroni che si muovono per la differenza di potenziale tra i due elettrodi all'aumentare della corrente (flusso di elettroni), la differenza di potenziale deve diminuire. Se si cortocircuita la cella con un conduttore di resistenza trascurabile, la differenza di potenziale si annulla e non viene fatto nessun lavoro.

Il lavoro massimo si ottiene solo se la cella lavora a velocità infinitesime, cioè reversibilmente.

La quantità totale di energia che una reazione può fornire a P e T costanti è ΔH° . Se la reazione avviene mescolando i reagenti o in una cella cortocircuitata, non viene fatto nessun lavoro e il calore rilasciato è ΔH . Se la reazione avviene in una cella che compie lavoro elettrico, il calore rilasciato diventa nel limite di reversibilità:

$$\Delta H = \Delta G^\circ + T \Delta S$$

Equazione di Nernst

I potenziali standard si riferiscono a celle in cui tutte le sostanze disciolte hanno attività unitaria, cioè una concentrazione effettiva 1M, o che i gas che prendono parte alle reazioni elettrodiche hanno una pressione effettiva (fugacità) di 1 atm.

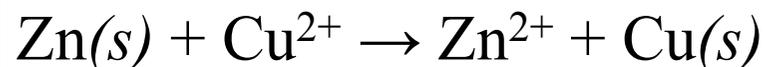
L'effetto sul potenziale di cella di una variazione di concentrazione o Pressione è prevedibile sulla base del principio di Le Chatelier.

Se ad esempio si riduce la concentrazione di ioni Zn^{2+}

Nella cella Zn/Cu:



Questo implica una diminuzione del valore Q per la reazione



Rendendola più spontanea, ovvero spostando l'equilibrio verso destra

E rendendo ΔG più negativo di ΔG° , ossia E più positivo di E° .

Relazione tra il potenziale di cella E e il potenziale standard E°

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Per analogia: $\Delta G = -nFE$

che esprime la variazione di energia libera per qualunque valore di Q .

Sostituendo nella relazione che lega ΔG e ΔG° ,

cioè $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$, si ottiene

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

che può essere riarrangiato in

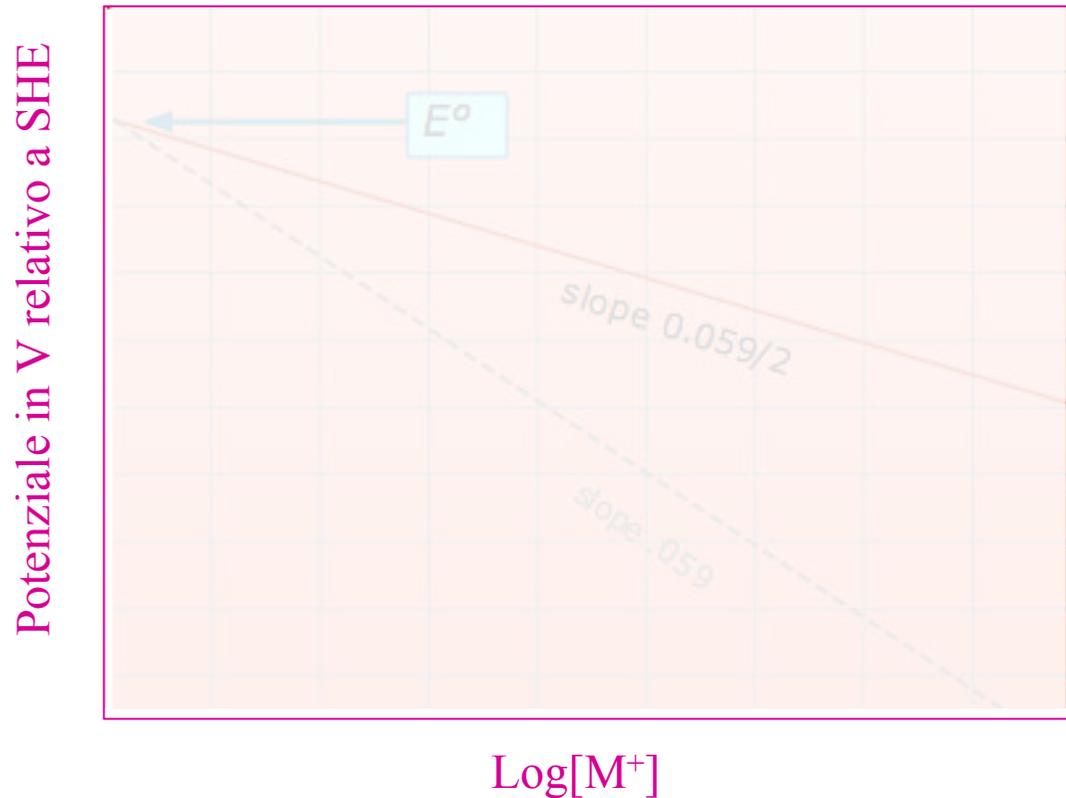
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Questa è l'equazione di **Nernst** che lega il potenziale al potenziale standard e alle attività della specie elettroattive.

Il potenziale e il potenziale standard coincidono solo se Q è unitario. L'equazione di Nernst viene comunemente scritta in forma logaritmica: 25°C:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log Q$$

L'equazione di Nernst dice che il potenziale di semicella cambia di 59 mV per una variazione di 10 volte della concentrazione della sostanza coinvolta in una riduzione/ossidazione monoelettronica; per un processo bielettronico la variazione è 28 mV, e così via.



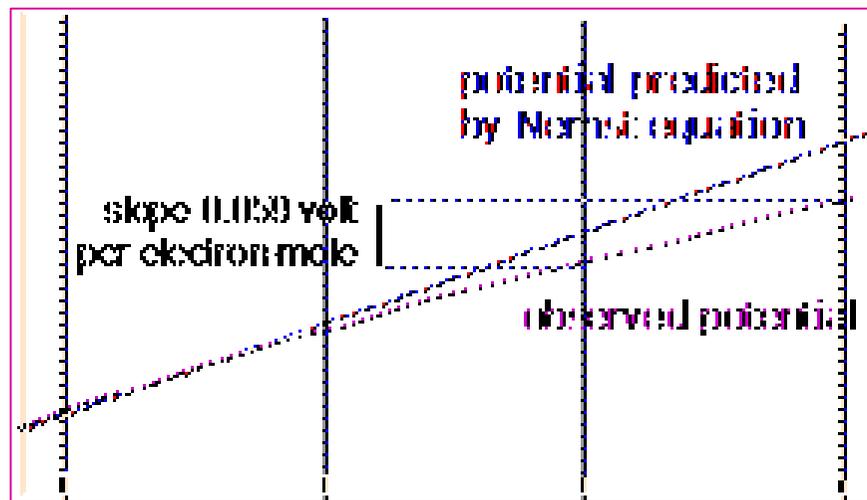
Questo è in accordo con il principio di Le Chatelier: più diluito è il prodotto, più la reazione si sposta a destra.

L'equazione di Nernst è valida solo in soluzioni diluite.

Gli ioni di carica opposta tendono ad associarsi; in tal modo diminuisce

Il numero di ioni capaci di donare/accettare elettroni all'elettrodo.

Per questo motivo l'equazione di Nernst può predire con accuratezza potenziali di semicella di soluzioni in cui la concentrazione ionica totale non supera 10^{-3} M.



L'equazione di Nernst predice in modo accurato i potenziali di cella quando solo quando Q è espresso in funzione delle attività. Le attività ioniche si differenziano in modo significativo dalle concentrazioni quando queste ultime superano 10^{-4} - 10^{-5} M, a seconda della dimensione e della carica degli ioni.

Tipi di elettrodi (2)

o elettrodo di 2^a specie metallo a contatto con un suo sale poco solubile e con una soluzione contenente un sale solubile avente lo stesso anione

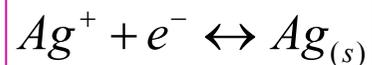


In questo elettrodo si ha la contemporanea presenza di due equilibri:

o equilibrio relativo al trasferimento elettronico

o equilibrio relativo alla solubilità del sale poco solubile, a sua volta dipendente dalla presenza del sale più solubile con l'anione in comune.

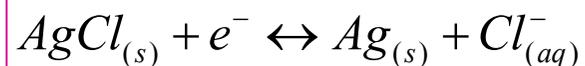
Il potenziale redox di un elettrodo di questo tipo può quindi essere collegato alla semireazione:



per cui

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

oppure alla semireazione



per cui

$$E = E^\circ_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Tenendo conto dell'equilibrio di solubilità del sale:

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_{PS}$$

E del fatto che i potenziali sopra espressi devono essere identici, in quanto si riferiscono allo stesso elettrodo, si ricava che:

$$E_{AgCl/Ag,Cl^-}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{PS}$$

Poiché il potenziale degli elettrodi di 2^a specie risulta dipendente dalla concentrazione dell'anione comune ad entrambi i sali, si parla comunemente di *elettrodi reversibili all'anione*.

Gli elettrodi di 2^a specie, ed in particolare quello a calomelano e quello ad argento-argento cloruro, sono spesso impiegati quali elettrodi di riferimento al posto di quello ad idrogeno, in quanto anch'essi impolarizzabili ma più maneggevoli.

In particolare, vengono utilizzati elettrodi con una ben definita concentrazione di KCl (ad esempio 1 M, o 0.1 M), oppure costituiti da una soluzione satura in KCl;

in tal caso si parla di elettrodi a calomelano, o ad argento-argento cloruro, saturi.

Tipi di elettrodi (3)

o *elettrodo di 3^a specie* Un terzo tipo di **elettrodo reversibile al catione** del metallo è quello definito di 3^a specie, utilizzabile in particolare quando non è possibile realizzare un elettrodo di 1^a specie, in quanto il metallo non è stabile in soluzione acquosa poiché viene ossidato velocemente dall'acqua con sviluppo di idrogeno (metallo molto elettronegativo). Tali elettrodi sono costituiti da due sali poco solubili aventi l'anione in comune, e da un sale solubile del catione del metallo.

Ad esempio, il seguente elettrodo:



è reversibile al catione Ba^{2+} in quanto il suo potenziale risulta dipendente dall'attività di tali ioni, come può essere facilmente verificato scrivendo l'equazione di Nernst relativa alla coppia Pb/Pb^{2+} , e sostituendo successivamente le due espressioni relative ai prodotti di solubilità dei sali PbSO_4 e BaSO_4 .

Tipi di elettrodi (4)

o elettrodo ione-ione

Molte reazioni elettrodiche coinvolgono solo specie ioniche, come Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Se nessuna delle specie elettroattive è un metallo, si deve utilizzare un altro metallo per fornire o sottrarre elettroni dal/al sistema. Per evitare complicazioni di reazioni elettrodiche indesiderate in genere si utilizza un metallo inerte come il platino.

La semicella viene così rappresentata:



e la reazione di semicella è



La reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo. Lo ione elettroattivo diffonde fino alla superficie di Pt e viene adsorbito grazie a interazioni coulombiane e di tipo van der Waals. Le molecole d'acqua di idratazione devono essere staccate e questo processo è in genere endotermico al punto che solo una piccola frazione di ioni raggiunge la superficie dell'elettrodo dove avviene il trasferimento elettronico per effetto tunnel.

Tipi di elettrodi (5)

o elettrodo a gas

Alcune reazioni elettrodiche coinvolgono specie gassose come H₂, O₂, o Cl₂. Queste reazioni devono avvenire sulla superficie di un conduttore elettrochimicamente inerte come il platino.

Una reazione tipica, che ha anche importanza commerciale, è



Altre reazioni che implicano l'ossidazione di Br₂ or I₂ avvengono su elettrodi di Pt.

oelettrodo a membrana

E' un tipo di elettrodo non caratterizzato da una semireazione di tipo redox, il cui potenziale dipende dal rapporto tra le attività di una stessa specie presente in due soluzioni separate dalla membrana. Tale elettrodo viene largamente utilizzati in chimica analitica, e il più noto è l'**elettrodo a vetro**.