

Elettrochimica

L'elettrochimica si occupa dei processi chimici che hanno a che fare con l'elettricità. Siccome i fenomeni elettrici sono dovuti alle cariche elettriche, l'oggetto principale dell'elettrochimica sono gli ioni, gli elettroni e le reazioni redox.

Definiamo “carica di prova” una **particella di massa trascurabile** dotata di una **carica elettrica positiva q_0** . Immaginiamo di spostare la carica di prova da un punto infinitamente lontano ad un certo punto dello spazio. Siccome la massa della carica di prova è trascurabile, il lavoro compiuto in questo spostamento è nullo.

Se però nelle vicinanze del punto in cui viene portata la carica di prova si trovano altre cariche elettriche, il lavoro da compiere non è più nullo, perché si deve interagire con le forze Coulombiane di attrazione o repulsione che si esercitano fra le cariche elettriche presenti e la carica di prova. Ricordiamo che la forza di Coulomb che si esercita fra una carica q e la carica di prova è data (in modulo) da:

$$F \propto \left| \frac{q \cdot q_0}{r^2} \right|$$

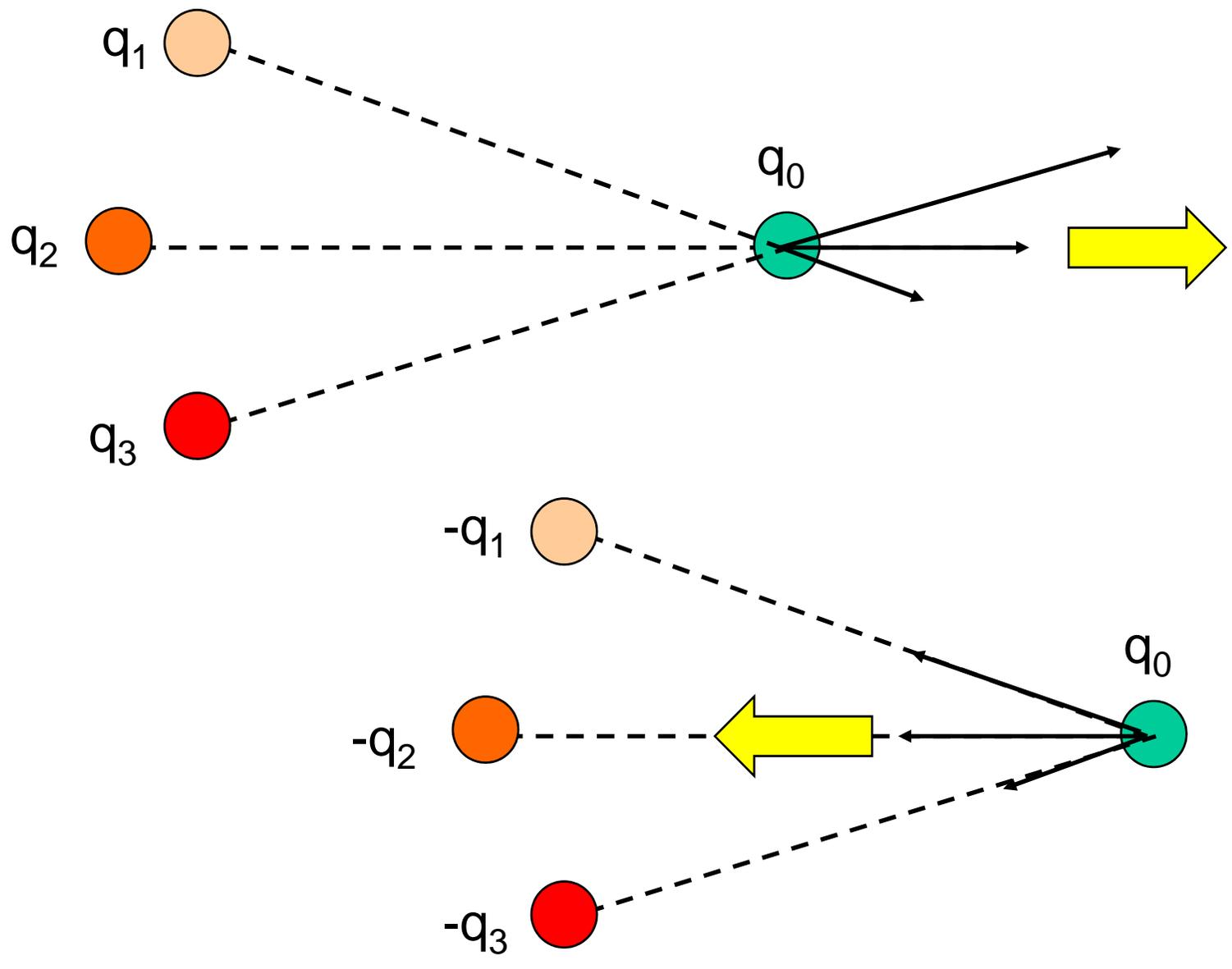
Potenziale elettrico

Le cariche elettriche hanno prodotto una perturbazione nello spazio circostante: in seguito a tale perturbazione è necessario compiere del lavoro per trasportare la carica di prova dall'infinito ad un certo punto. Diciamo allora che la distribuzione di cariche elettriche ha generato un **potenziale elettrico** in ogni punto dello spazio circostante: il potenziale elettrico in un punto è dato dal lavoro per unità di carica che si deve compiere per portare la carica di prova dall'infinito al punto in questione:

$$V = \frac{w}{q_0}$$

- L' unità di misura del potenziale elettrico è il Volt (V), $1V = 1J / C$

Potenziale elettrico



Potenziale elettrico

Per quello che diremo in seguito, è importante costruirsi un concetto “operativo” del potenziale elettrico ed essere in grado di sapere subito e con certezza come le cariche elettriche reagiscono alla presenza di un potenziale o di una differenza di potenziale.

Una distribuzione di cariche positive genera un potenziale positivo, perché è necessario “spingere” la carica di prova per portarla dall'infinito ad un certo punto e si compie così un lavoro positivo; una distribuzione di cariche negative genera un potenziale negativo, perché è necessario “frenare” la carica di prova lungo il percorso dall'infinito ad un certo punto e il lavoro compiuto risulta dunque negativo (forza e spostamento hanno direzioni opposte).

Siccome la carica di prova è sempre positiva per definizione, un punto a potenziale positivo è sempre associato con una forza repulsiva che deve essere vinta per portarvi la carica di prova; viceversa, un punto a potenziale negativo è sempre associato ad una forza attrattiva che tende a “risucchiare” la carica di prova. Chiaramente, se invece della carica di prova consideriamo una carica negativa, il discorso è esattamente rovesciato: un punto a potenziale positivo tende ad attrarre la carica negativa, mentre un punto a potenziale negativo tende a respingerla.

Potenziale elettrico

Se fra due punti esiste una **differenza di potenziale**, una carica positiva tenderà a muoversi dal punto a potenziale maggiore a quello a potenziale minore: essa viene infatti respinta maggiormente quando si trova nel punto a potenziale maggiore. Chiaramente, è vero il contrario per una carica negativa: essa verrà attratta maggiormente dal punto a potenziale maggiore.

Da quanto sopra segue che, in presenza di una differenza di potenziale, **le cariche positive si muovono nel verso in cui il potenziale diminuisce, mentre le cariche negative si muovono in direzione opposta.**

Un altro utile modo di vedere le differenze di potenziale è quello di associare al punto con potenziale maggiore delle cariche positive e al punto a potenziale minore delle cariche negative: in tal modo il verso in cui si muovono delle cariche elettriche sotto l'effetto della differenza di potenziale si ricava immediatamente sulla base del fatto che cariche dello stesso segno si respingono e cariche di segno opposto si attraggono.

Potenziale elettrico

Il potenziale elettrico per una carica positiva è analogo al potenziale gravitazionale per un corpo sulla terra. I corpi sulla terra tendono a muoversi nel verso in cui il potenziale gravitazionale è minore: questo è il motivo per cui i fiumi scorrono da monte a valle e gli oggetti sospesi lasciati a sé stessi cadono. Diversamente da quanto avviene per i corpi sulla terra, le interazioni di natura elettrica dipendono dal segno della carica e ciò fa sì che il comportamento delle cariche negative sia opposto a quello delle cariche positive: è come se sulla terra potessero esistere dei fiumi “negativi” che scorrono dal mare ai monti!

Elettrodi

Per i nostri scopi, possiamo definire **elettrodo** o **sistema elettrodico** o **semicella** un sistema costituito da **un metallo immerso in una soluzione**. Un filo di Ag immerso in una soluzione di AgNO_3 , una piastrina di Cu immersa in una soluzione di CuSO_4 , un filo di Zn immerso in una soluzione di ZnCl_2 , un filo di Pt immerso in una soluzione contenente FeCl_2 e FeCl_3 sono esempi di sistemi elettrodici.

Definiamo inoltre **interfaccia elettrodica** la **superficie di contatto fra metallo e soluzione nel sistema elettrodico**. In altre parole, l'interfaccia elettrodica è il confine che bisogna attraversare per passare dalla soluzione nel metallo e viceversa.

In un sistema elettrodico in condizioni di equilibrio esiste una differenza di potenziale fra il metallo e la soluzione. All'interno della fase metallica il potenziale elettrico è costante (si dice che la fase metallica è **equipotenziale**) e così pure nella fase liquida (la soluzione): tuttavia, in condizioni di equilibrio, **i due valori di potenziale sono in generale diversi**.

Elettrodi

La differenza di potenziale fra metallo e soluzione che si instaura in un sistema elettrodico all'equilibrio si chiama **potenziale elettrodico** e viene generalmente indicata con il simbolo E . Tale differenza di potenziale è definita come:

$$E = E_M - E_S$$

dove E_M è il potenziale elettrico della fase metallica ed E_S quello della soluzione.

NOTA: nonostante il suo nome e il suo simbolo, il potenziale elettrodico è una differenza fra due potenziali elettrici: quello (costante) della fase metallica **meno** quello (anch'esso costante) della fase liquida.

Elettrodi

Per comprendere come si originano i potenziali elettrodici, consideriamo un sistema elettrodico costituito da un filo di Ag immerso in una soluzione di AgNO_3 .

AgNO_3 è un elettrolita forte molto solubile, per cui la soluzione contiene quantità stechiometriche di ioni Ag^+ e ioni NO_3^- .

All'atto dell'immersione del filo metallico nella soluzione, iniziano ad avvenire due processi, uno l'inverso dell'altro:

Ioni Ag^+ abbandonano il filo metallico e vanno in soluzione:



Per ogni ione argento che va in soluzione, un elettrone viene lasciato sul filo metallico: questo processo tende quindi ad accumulare carica negativa nel filo e carica positiva nella soluzione. Per quanto detto sul potenziale elettrico, dovrebbe essere chiaro che questo processo tende a creare un potenziale elettrodico ($E_M - E_S$) negativo.

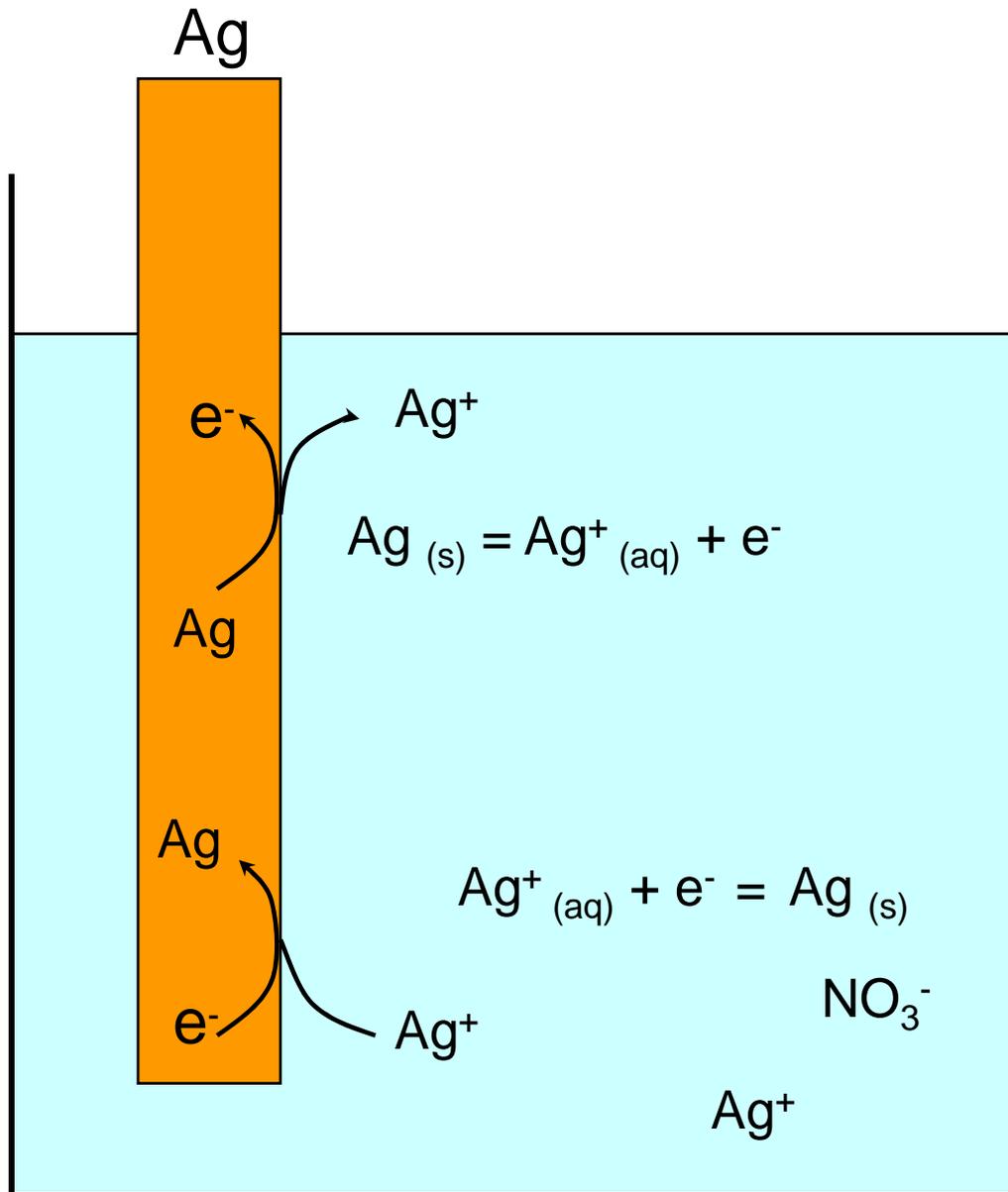
Elettrodi

ioni dalla soluzione si depositano sul filo metallico secondo:



Il passaggio di ioni Ag^+ dalla soluzione nel filo provoca un caricamento positivo del filo e un caricamento negativo della soluzione (dove rimangono ioni NO_3^- in eccesso). Quindi, questo processo tende a creare un potenziale elettrodico ($E_M - E_S$) positivo.

Elettrodi



Elettrodi

Vale la pena di osservare a questo punto che i due processi che stiamo considerando sono uno l'inverso dell'altro e rappresentano quella che è stata definita in precedenza una **semireazione**. Nel caso specifico, la semireazione riguarda la coppia redox Ag^+ / Ag :



Ag^+ è la forma ossidata e Ag è la forma ridotta della coppia redox.

In un sistema elettrodico, dunque, si può individuare una coppia redox che reagisce secondo la pertinente semireazione. Questa avviene sia nel verso della riduzione che in quello dell'ossidazione.

Più sopra si è visto che la semireazione di **riduzione** tende a caricare **positivamente** il metallo rispetto alla soluzione mentre la semireazione di **ossidazione** tende a caricare **negativamente** il metallo rispetto alla soluzione.

Elettrodi

Come in qualsiasi altro tipo di reazione chimica, anche in questo caso il sistema raggiunge uno stato di equilibrio dinamico, determinato dall'uguaglianza della velocità del processo di riduzione e di quello inverso di ossidazione.

La differenza di potenziale fra metallo e soluzione (cioè il potenziale elettrodico) che si ottiene all'equilibrio dipende da quanto l'equilibrio è spostato a destra o a sinistra.

Se la riduzione ha maggior tendenza ad avvenire dell'ossidazione, il potenziale elettrodico all'equilibrio sarà positivo e il suo valore sarà tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza ad avvenire della riduzione rispetto all'ossidazione.

Viceversa, se la reazione di ossidazione avviene di preferenza rispetto a quella di riduzione, si avrà un potenziale elettrodico di equilibrio negativo; tanto più negativo quanto più l'ossidazione è favorita rispetto alla riduzione.

Elettrodi

Da quanto detto risulta che **il valore algebrico del potenziale elettrodoico è una misura della tendenza di una semireazione a procedere nel verso della riduzione.**

Se una coppia redox determina un potenziale elettrodoico molto grande (positivo), significa che la forma ossidata della coppia redox ha grande tendenza a ridursi e trasformarsi nella forma ridotta.

Viceversa, se una coppia redox ha un potenziale elettrodoico algebricamente molto piccolo (cioè grande in valore assoluto, ma con segno negativo), significa che la forma ossidata ha scarsissima tendenza a ridursi, ovvero che la forma ridotta ha grandissima tendenza ad ossidarsi.

Elettrodi

Nell'esempio che abbiamo considerato il metallo partecipa attivamente al processo redox. Tuttavia, in altri sistemi elettrodici, la funzione del metallo è solo quella di acquistare/cedere elettroni dalle/alle specie in soluzione. Un esempio di questo tipo è un filo di Pt immerso in una soluzione contenente ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Come nel caso precedente, anche in questo caso le due forme della coppia redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ si interconvertono con la semireazione:

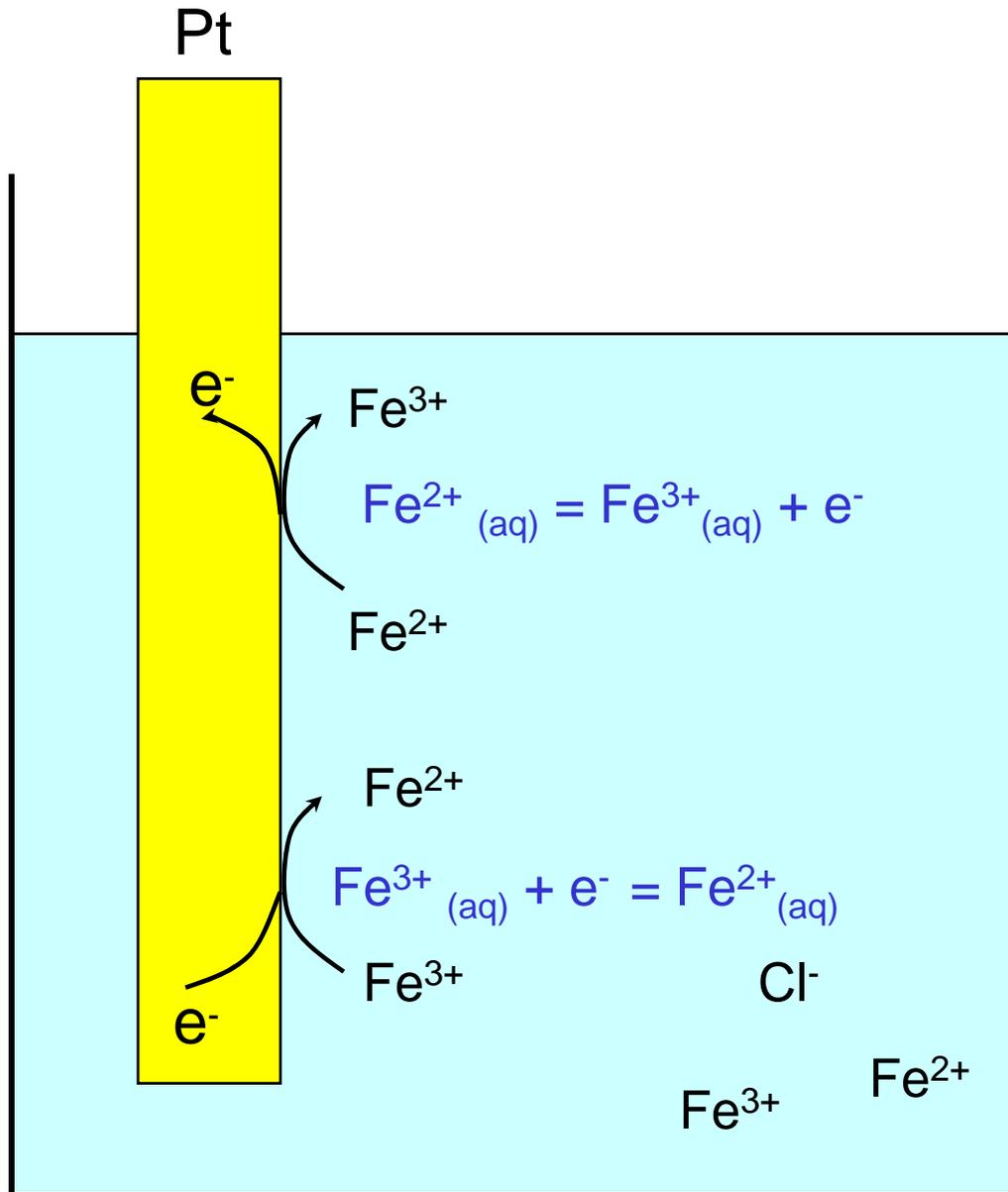


Gli elettroni coinvolti vengono dal filo di Pt mentre entrambe le forme della coppia redox si trovano in soluzione.

In modo identico a quanto visto nell'esempio del filo di argento, la riduzione del Fe^{3+} sottrae elettroni dal metallo e tende a creare un potenziale elettrodico positivo, mentre l'ossidazione del Fe^{2+} accumula elettroni sul metallo e tende a creare un potenziale elettrodico negativo.

Il potenziale elettrodico di equilibrio sarà determinato da quanto la semireazione è spostata a favore della forma ridotta (Fe^{2+}) o ossidata (Fe^{3+}).

Elettrodi



Equazione di Nernst

Come abbiamo detto, il potenziale elettrodico è il risultato dell'equilibrio della semireazione che caratterizza il sistema elettrodico. Esso deve essere quindi legato in qualche modo alle concentrazioni di equilibrio delle specie che prendono parte alla semireazione elettrodica.

L'equazione di Nernst esprime la relazione che lega il potenziale elettrodico alle concentrazioni delle specie che partecipano alla semireazione elettrodica in condizioni di equilibrio. La sua forma generale è la seguente:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Red|}$$

R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, n è il numero di elettroni scambiati nella semireazione elettrodica ed F è una costante detta costante di Faraday. F è la carica in Coulomb posseduta da una mole di elettroni. Il suo valore è 96486.7 C/mol.

Equazione di Nernst

Le due concentrazioni che compaiono nel termine logaritmico sono una notazione di comodo: I_{Ox} sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ossidata**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico; analogamente, I_{Red} sta ad indicare il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione elettrodica **dalla parte della forma ridotta**, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Come già visto nel caso delle costanti di equilibrio, per le specie in fase gassosa si usa la pressione parziale; inoltre, la concentrazione dei solidi e del solvente non compare nell'espressione.

Il termine E^0 che compare nell'equazione di Nernst si chiama **potenziale standard** ed è una caratteristica della coppia redox. Dall'equazione di Nernst si deduce che $E = E^0$ quando tutte le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione sono unitarie (in tal caso, infatti, il termine logaritmico è nullo). Quindi si può dire che è il potenziale di un sistema elettrodico in cui le concentrazioni di tutte le specie coinvolte nella semireazione elettrodica sono unitarie.

Equazione di Nernst

Per quanto detto in generale in precedenza, **il potenziale standard esprime numericamente la tendenza di una certa semireazione a procedere nel verso della riduzione quando le concentrazioni di tutti i partecipanti sono unitarie**. Per questo motivo, il potenziale standard viene spesso detto **potenziale standard di riduzione**. L'aggettivo “standard” significa che le concentrazioni di tutte le specie partecipanti alla semireazione sono unitarie.

Equazione di Nernst: esempi



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}$$



$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|\text{Sn}^{4+}|}{|\text{Sn}^{2+}|}$$



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln |\text{Ag}^+|$$



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{|\text{MnO}_4^-| \cdot |\text{H}^+|^8}{|\text{Mn}^{2+}|}$$

Differenza di potenziale

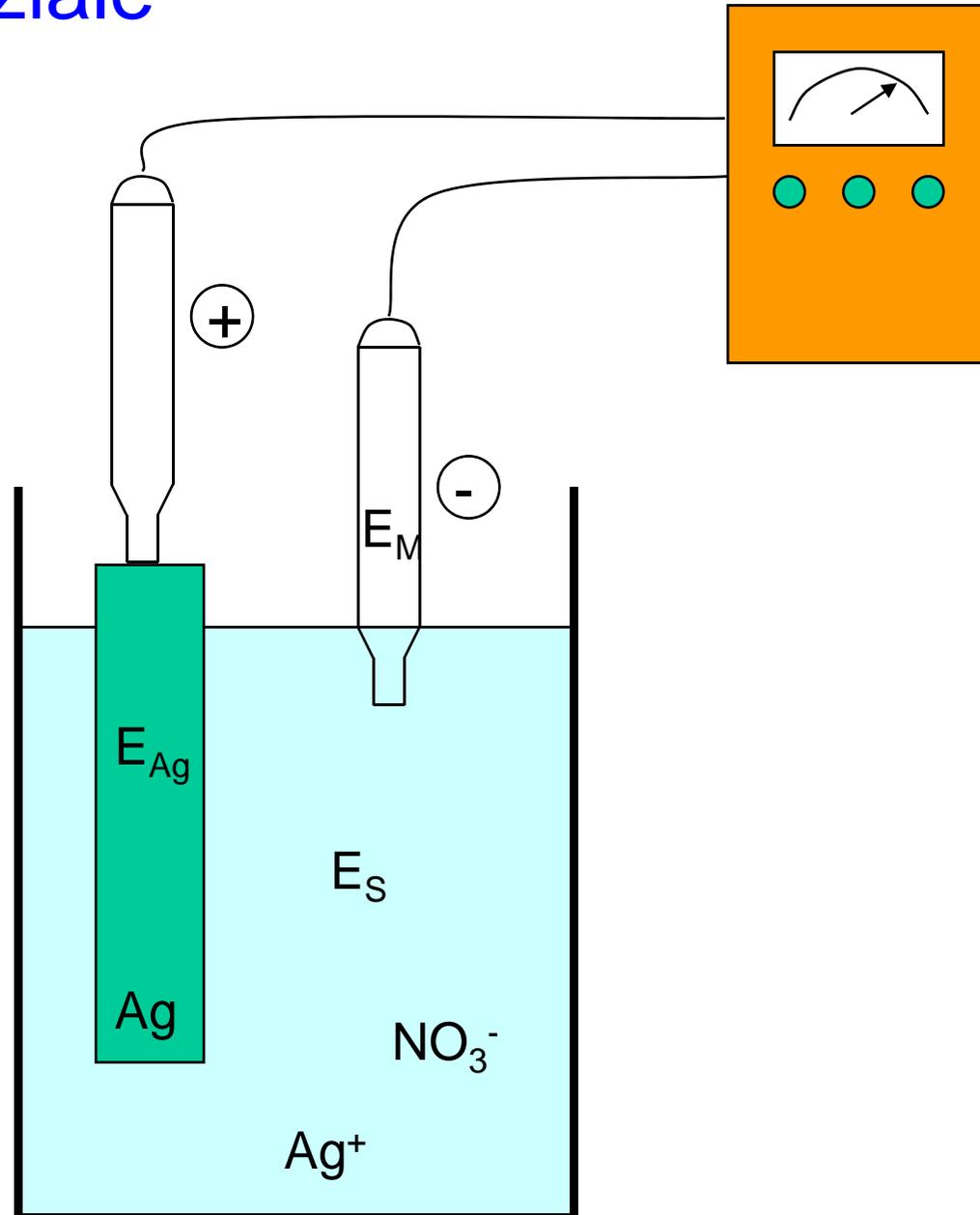
La misura di un singolo potenziale elettrodo non è possibile. Per convincersene in modo qualitativo, immaginiamo di voler misurare il potenziale elettrodo di una semicella Ag^+/Ag con un voltmetro. Un voltmetro è uno strumento per la misura di differenze di potenziale: è costituito da due puntali metallici contrassegnati generalmente con i simboli + e -, collegati allo strumento vero e proprio con dei fili conduttori. Ponendo in contatto i puntali con due punti di un circuito elettrico, lo strumento fornisce la differenza di potenziale fra i due punti. Tale differenza è letta dallo strumento come:

$$\text{ddp} = (\text{potenziale del puntale } +) - (\text{potenziale del puntale } -)$$

Quindi, scambiando i due puntali, si ottiene lo stesso valore della differenza di potenziale, ma cambiato di segno. Per misurare il potenziale elettrodo della semicella Ag^+/Ag , si dovrebbe porre in contatto il puntale + del voltmetro con il filo di Ag e il puntale - **con la soluzione**. Ma, quando si immerge il puntale - del voltmetro nella soluzione, si realizza inevitabilmente una seconda semicella, in cui la parte metallica è il puntale del voltmetro e la soluzione è la stessa della semicella Ag^+/Ag .

Differenza di potenziale

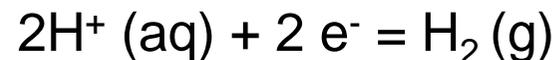
Ne segue che il voltmetro non misurerà il potenziale elettrodo della semicella Ag^+/Ag , ma quello della **cella elettrochimica** costituita dall'accoppiamento della **semicella** Ag^+/Ag con la **semicella** ottenuta all'atto dell'immersione del puntale - del voltmetro nella soluzione.



Elettrodo standard

Da quanto visto dovrebbe essere chiaro che solo la differenza fra due potenziali elettrodici può essere misurata, mentre il valore assoluto di un singolo potenziale elettrodico è sperimentalmente inaccessibile. Siccome ciò che interessa è quasi invariabilmente la differenza fra due potenziali elettrodici, **si è convenuto di assegnare arbitrariamente il valore nullo al potenziale elettrodico di una particolare semicella, determinando tutti gli altri potenziali elettrodici rispetto a tale sistema elettrodico di riferimento.**

La semicella di riferimento è il cosiddetto **elettrodo standard ad idrogeno**. Esso si basa sulla coppia redox H^+ / H_2 , che reagisce secondo la seguente semireazione:



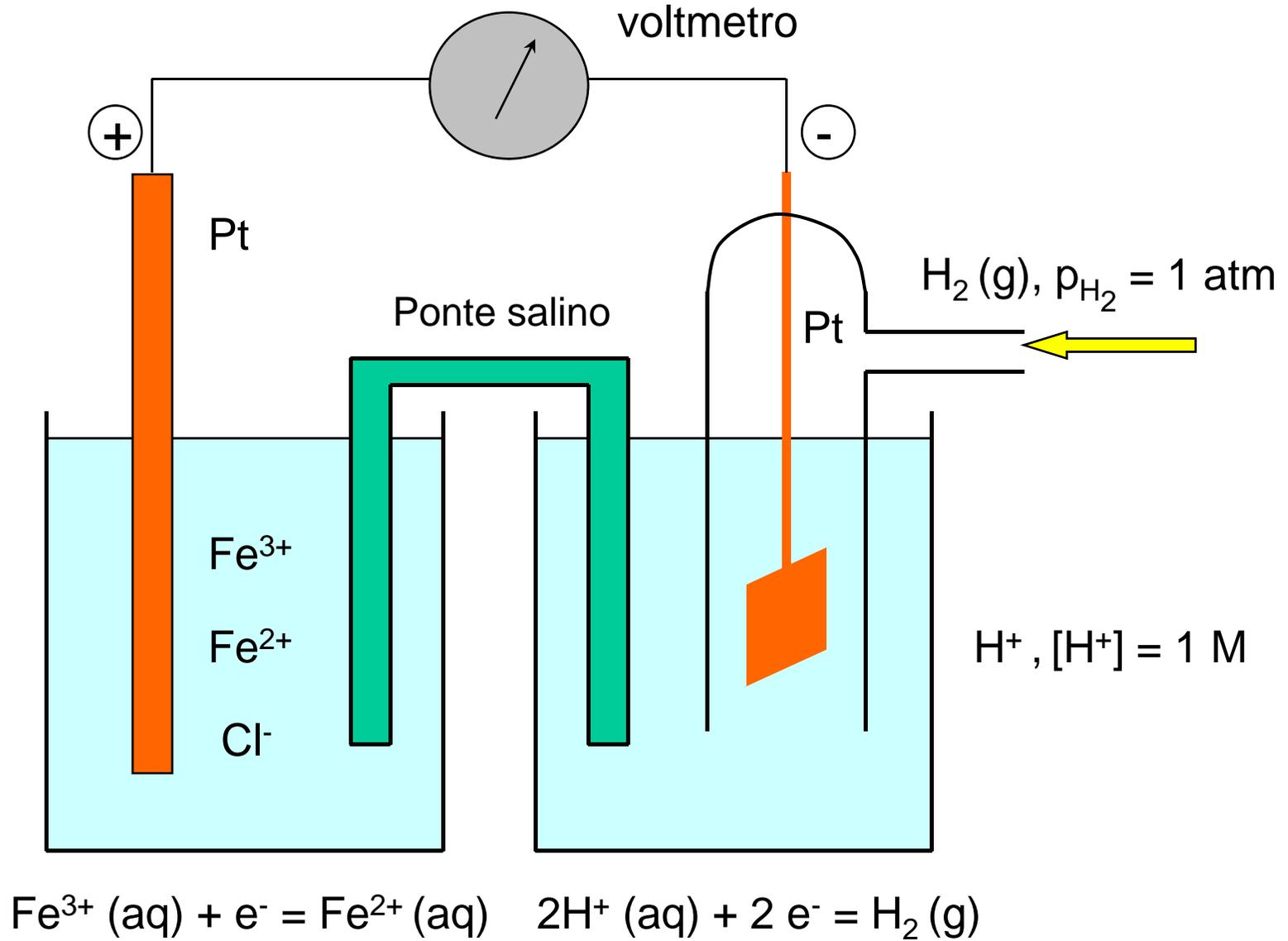
L'aggettivo “standard” significa che la concentrazione degli ioni H^+ è 1 M e che la pressione parziale di H_2 è pari a 1 atm.

Elettrodo standard

Dal punto di vista pratico, una semicella standard ad idrogeno è costituita da una soluzione a $\text{pH} = 0$ in cui è immerso un filo di Pt; quest'ultimo è contenuto in una campana di vetro all'interno della quale viene mantenuta una pressione parziale di H_2 di 1 atm. Il filo di Pt ha il compito di cedere o acquistare gli elettroni implicati nella semireazione su cui si basa la semicella:

Come detto prima, per convenzione il potenziale elettrodico della semicella standard ad idrogeno viene assunto pari a 0 V a qualsiasi temperatura.

Elettrodo standard



Elettrodo standard

Il potenziale standard di una semicella contenente la generica coppia redox Ox / Red **relativo** all'elettrodo standard ad idrogeno viene determinato accoppiando la semicella in questione alla semicella standard ad idrogeno e misurando la differenza di potenziale fra il metallo della semicella in questione e il filo di Pt della semicella standard ad idrogeno. Per quanto visto prima, la differenza di potenziale misurata è data da:

$$ddp = E^0_{\text{Ox/Red}} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{Ox/Red}}$$

essendo $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ in base alla convenzione stabilita. Naturalmente, affinché la misura fornisca $E^0_{\text{Ox/Red}}$, bisogna che la semicella oggetto della misura sia realizzata in condizioni standard, cioè con concentrazioni unitarie di tutte le specie partecipanti alla semireazione. L'accoppiamento della semicella di cui si vuole misurare il potenziale elettrodico standard con la semicella standard ad idrogeno viene effettuato tramite un cosiddetto **ponte salino**, cioè un tubo ad "U" contenente una soluzione elettrolitica molto concentrata e trattenuta da due tamponi di materiale finemente poroso. Il ponte salino viene sistemato capovolto con le due estremità ciascuna immersa in una delle due soluzioni delle semicelle da accoppiare. In tal modo, le due soluzioni sono in contatto elettrico senza però che ci sia un loro mescolamento diretto.

Elettrodo standard

Con la procedura illustrata si può determinare il potenziale standard relativo all'elettrodo standard ad idrogeno per qualsiasi semicella. I potenziali standard per moltissime semicelle sono tabulati. Nelle tabelle, ad ogni coppia redox è associato il corrispondente valore del potenziale standard.

Naturalmente, il potenziale di una data semicella in condizioni non standard si ottiene dall'equazione di Nernst, noto il potenziale standard, la temperatura e le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione.

Abbiamo visto che il potenziale elettrodico di una coppia redox indica la tendenza della corrispondente semireazione a procedere nel verso della riduzione. Ciò equivale a dire che il potenziale elettrodico è una misura di quanto la forma ossidata della coppia redox tende a ridursi.

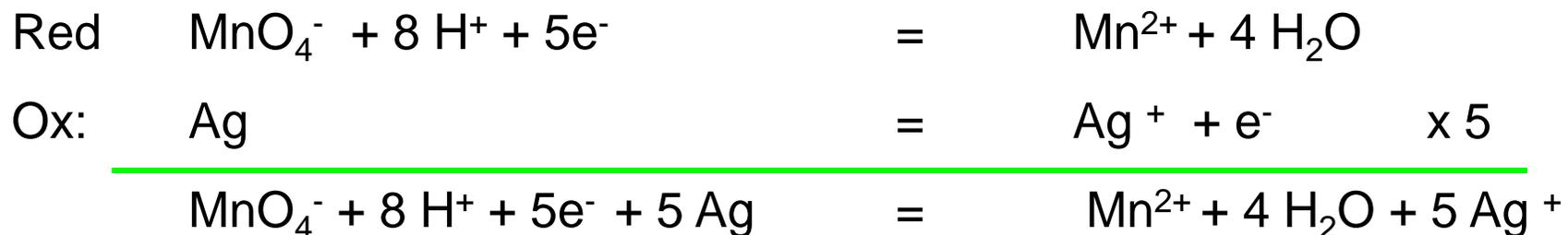
Questa informazione può essere utilizzata per prevedere il verso delle reazioni redox. Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:

Elettrodo standard



Ciò significa che lo ione MnO_4^- tende a ridursi a ione Mn^{2+} più di quanto lo ione Ag^+ tende a ridursi ad Ag . Da ciò segue che in una soluzione che contiene Ag metallico e concentrazioni unitarie di ioni MnO_4^- , H^+ , Mn^{2+} , e , gli ioni MnO_4^- tenderanno a ridursi a spese dell'argento metallico che si ossiderà a ione Ag^+ .

In tale soluzione si avrà dunque la reazione redox data dalla somma della semireazione relativa alla coppia $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ scritta come riduzione e della semireazione relativa alla coppia Ag^+ / Ag scritta come ossidazione:



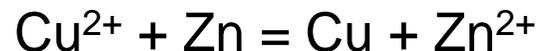
Elettrodo standard

In generale, date due coppie redox, si può scrivere una reazione redox completa. Il verso in cui tale reazione procede spontaneamente si desume dai potenziali elettrodici relativi alle due coppie redox implicate: **la forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore ossiderà la forma ridotta della coppia redox a potenziale minore.**

Ad esempio, dalla tabella dei potenziali standard si ha:



Da ciò si desume che una sbarretta di Zn (forma ridotta della coppia redox a potenziale minore) verrà attaccata da una soluzione contenente ioni Cu^{2+} (forma ossidata della coppia redox a potenziale maggiore) secondo:



Viceversa, una sbarretta di Cu è stabile in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} in concentrazione 1M.

Elettrodo standard

Si è già visto in precedenza che un criterio di spontaneità per una reazione qualsiasi in condizioni di temperatura e pressione costanti è basato sulla variazione di energia libera associata al processo. Ci si aspetta dunque che per una reazione redox esista una relazione fra la variazione di energia libera e i potenziali elettrodici delle due coppie redox che vi prendono parte. Per la generica reazione redox coinvolgente le coppie redox Ox_1/Red_1 e Ox_2/Red_2 :

$$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$$

la variazione di energia libera di Gibbs è legata ai potenziali elettrodici delle due coppie secondo:

$$\Delta G = - nF(E_1 - E_2)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione, F è la costante di Faraday introdotta in precedenza, E_1 è il potenziale elettrodico della coppia numero 1 ed E_2 quello della coppia numero 2.

Da notare: nella relazione su scritta, la differenza fra i potenziali elettrodici va presa come mostrato, cioè **(potenziale elettrodico della coppia che si riduce) meno (potenziale elettrodico della coppia che si ossida)**, e non viceversa.

Elettrodo standard

Questa relazione mostra quantitativamente che la differenza fra i potenziali elettrodi delle due coppie redox che reagiscono è un criterio di spontaneità del tutto equivalente a quello basato sulla variazione di energia libera di Gibbs.

Abbiamo già visto che se $E_1 > E_2$ allora Ox_1 tenderà ad ossidare spontaneamente Red_2 : la relazione su scritta mostra che in questo caso si ha $\Delta G < 0$, come ci si aspetta per una reazione spontanea.

Viceversa, se $E_1 < E_2$, allora l'ossidazione di Red_2 da parte di Ox_1 non è spontanea: in questo caso, la relazione mostra che si ha $\Delta G > 0$, in accordo con la previsione basata sui potenziali elettrodi.

Infine, se $E_1 = E_2$, nessuna delle due coppie ha maggior tendenza a ridursi dell'altra. Correttamente, in questo caso si ha $\Delta G = 0$, cioè la reazione si trova in condizioni di equilibrio.

Elettrodo standard

Se una reazione redox avviene in condizioni standard, allora i potenziali elettrodi avranno i valori standard e la variazione di energia libera di Gibbs sarà pure quella standard:

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E^0$$

(di nuovo: ΔE^0 è la differenza fra il potenziale standard della coppia che si riduce e quello della coppia che si ossida, e non viceversa)
Ricordando che per una reazione chimica qualunque vale $\Delta G^0 = -RT \ln K$, si ha:

$$RT \ln K = nF \Delta E^0$$

Questa relazione lega la costante di equilibrio della reazione redox globale alla differenza dei potenziali standard delle due coppie coinvolte.