

# **Note di Termodinamica elettrochimica**

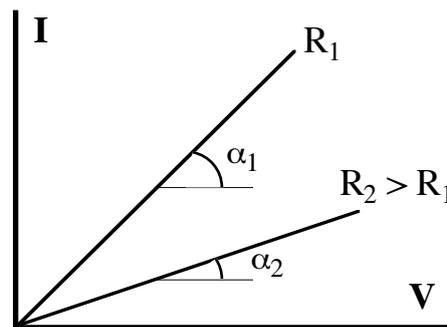
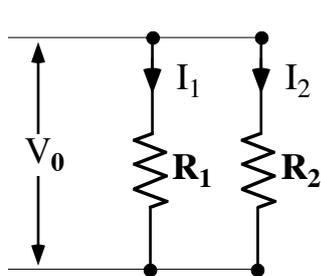
**(esercitazioni di Chimica Generale)**

## Elettroliti in soluzione

### GENERALITA' e definizioni

- Q**      Quantità di carica elettrica, misurata in Coulomb: **C**; ( $1\text{C} = \text{carica di } 6.2415093 \times 10^{18} \text{ elettroni; carica di un elettrone} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
- I = Q/t**    Intensità della corrente elettrica, misurata in Ampère (**A = C · sec<sup>-1</sup>**)
- V**      Differenza di potenziale elettrico misurato in Volt: **V**
- R**      Resistenza elettrica, misurata in Ohm: **Ω**

Secondo la prima legge di Ohm (1827), l'intensità della corrente elettrica che attraversa un conduttore (cioè la quantità di carica elettrica che attraversa una sua sezione in un secondo) è funzione diretta della differenza di potenziale (d.d.p.) applicata ai suoi capi e risulta inversamente proporzionale alla resistenza del conduttore stesso (equazione 1 nel grafico seguente).



$$1) \quad I = \frac{V}{R}$$

$$2) \quad G = \frac{1}{R} = \tan \alpha$$

$$3) \quad I = G \cdot V$$

In termini qualitativi, si può pensare alla resistenza elettrica come quella proprietà che esprime l'opposizione del materiale a farsi attraversare dalla corrente elettrica. La resistenza elettrica si misura in Ohm ( $\Omega$ ). Un conduttore presenta la resistenza di 1 Ohm quando permette il passaggio di 1 Ampere di corrente elettrica se si applica una d.d.p. di 1 Volt ai suoi capi ( $I = V/R$  segue  $R = V/I$   $1\Omega = 1\text{V}/1\text{A}$ ).

Si può definire un'altra grandezza: la **Conduttanza**. La conduttanza, usualmente indicata con la lettera C o G, equivale al reciproco della resistenza:

$$G = \frac{1}{R}$$

Questa grandezza esprime la capacità che ha un materiale, in virtù della sua costituzione interna, a farsi attraversare dalla corrente elettrica. La conduttanza viene espressa in Ohm reciproci o Siemens ( $\Omega^{-1} = \text{S}$ ).

Tipi di conduttori:

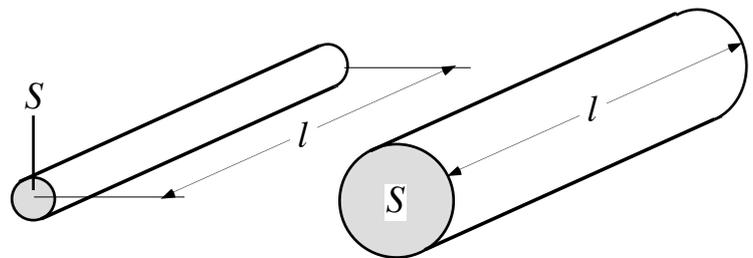
Definiamo due tipi di conduttori: quelli di **prima** e quelli di **seconda** specie. I conduttori di **prima** specie sono i metalli nei quali i portatori di carica sono gli elettroni. In essi la corrente elettrica si configura come un flusso ordinato di elettroni in senso opposto alla direzione del campo elettrico applicato (gli elettroni hanno carica negativa). A temperature ordinarie e costanti questo tipo di conduttori rispettano la prima legge di Ohm.

I conduttori di **seconda** specie sono le soluzioni elettrolitiche. In questo caso i portatori di carica sono gli ioni sufficientemente “liberi” rispetto alla posizione obbligata che hanno nei reticoli cristallini solidi; oltre alla carica (positiva o negativa) gli ioni hanno anche una massa considerevole. In questo tipo di conduttori la corrente elettrica si configura come un doppio movimento di ioni (spesso associati ad un certo numero di molecole di solvente) diretti con verso opposto in funzione del segno della carica da essi posseduta.

La seconda legge di Ohm

Esprime la **Resistenza** in funzione della geometria tridimensionale del materiale in uso. Afferma che la resistenza elettrica è proporzionale alla lunghezza ed inversamente proporzionale alla sezione del conduttore (paragone idraulico)

$$R = \rho \frac{l}{S}$$



La costante di proporzionalità ( $\rho$ ) è la resistenza dell'unità di materiale, ed è detta quindi *resistenza specifica* o *Resistività* del materiale. Per rapportarsi meglio alle dimensioni dei materiali usati, talvolta **non vengono** utilizzate le unità fondamentali per esprimere la lunghezza e la sezione, preferendo ad esempio il sottomultiplo **centimetro** al **metro**. In tal caso la resistenza specifica:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad \left[ \Omega \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}} \right] = [\Omega \cdot \text{cm}]$$

viene espressa in  $\Omega \cdot \text{cm}$  mentre nel Sistema Internazionale si usa  $\Omega \cdot \text{m}$ .

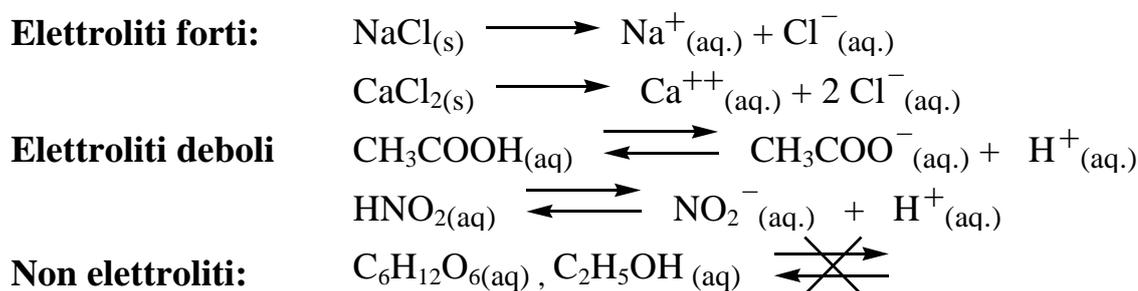
Spesso si preferisce utilizzare la *conduttanza* al posto della *resistenza* e, di conseguenza, la *conduttanza specifica* ( $\gamma$  o  $\kappa$ ) al posto della *resistenza specifica*:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \gamma \cdot \frac{S}{l}$$

La *conduttanza specifica*  $\gamma$ , detta anche *Conduttività* (o talvolta, impropriamente a mio parere, *Conducibilità*), è l'inverso della resistenza specifica e rappresenta quindi la conduttanza dell'unità di materiale. La sua unità di misura usualmente è  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  o  $S \cdot \text{cm}^{-1}$  (nel Sistema Internazionale:  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  o meglio  $S \cdot \text{m}^{-1}$ ).

## Soluzioni di elettroliti

Si definiscono elettroliti tutte quelle specie chimiche che in soluzione, per interazione con il solvente, portano alla formazione di entità dotate di carica elettrica, altrimenti definite come ioni (La dissociazione elettrolitica secondo Arrhenius). Ecco alcuni esempi di sostanze classificate in base alla capacità di produrre ioni in soluzione acquosa:



Una sostanza si “comporta” da elettrolita forte se, appena sciolta in soluzione, viene dissociata per interazione con il solvente quasi totalmente in ioni, moltiplicando per un coefficiente intero ( $\nu$ ) la concentrazione *in particelle* estranee al solvente rispetto a quella prevista nel caso non si verificasse la dissociazione. Con ( $\nu$ ) indichiamo pertanto il numero di particelle che si formano a partire da una molecola di elettrolita. Così, ad esempio, per  $\text{NaCl}$   $\nu = 2$  mentre per  $\text{CaCl}_2$   $\nu = 3$ . Nel caso di un elettrolita “debole”, la dissociazione parziale incrementa il numero di particelle presenti in soluzione ed estranee al solvente ma in quantità dipendente dal cosiddetto grado di dissociazione.

Per **grado di dissociazione** si intende la percentuale di molecole che vengono dissociate rispetto a quelle presenti nel caso in cui non si verificasse per nulla la

dissociazione (ovvero elettrolita formalmente non dissociato).

Il **grado di dissociazione**, usualmente indicato con la lettera greca  $\alpha$ , quando non viene espresso come percentuale, è inteso come il rapporto tra il numero di molecole dissociate e quelle presenti nel caso in cui non si verificasse dissociazione. In virtù di questa definizione  $\alpha$  può assumere valori nell'intervallo (0 ÷ 1); tale valore, se moltiplicato per 100 indica la “percentuale” di molecole dissociate e assume valori nell'intervallo (0 ÷ 100). Il valore nullo si riferisce ai non elettroliti. Valori via via crescenti di  $\alpha$  indicano elettroliti che si dissociano sempre di più fino al valore limite unitario che indica dissociazione totale.

Immaginiamo il caso in cui 200 molecole della specie AB vengono sciolte in soluzione (n.mol iniziali) e supponiamo che 40 molecole si dissociano (n.mol dissociate); ometto pedici perché il solvente non è definito:

	<b>AB</b>	$\rightleftharpoons$	<b>A<sup>+</sup></b>	+	<b>B<sup>-</sup></b>
n.mol iniz. immerse in soluzione	200		-		-
n.mol dissociate	40		-		-
n.mol formate	-		40		40
n.mol all'equilibrio	200 - 40		40		40

Se dividiamo tutti i valori per il “numero di molecole inizialmente disciolte in soluzione” si ottengono le frazioni di tutte le specie rispetto a tale valore. In queste condizioni con “1” viene indicata la totalità delle molecole inizialmente immerse in soluzione e con  $\alpha$ , che in questo caso vale 0.2, la frazione di molecole dissociate. Il processo di dissociazione può essere schematizzato nel modo seguente:

	<b>AB</b>	$\rightleftharpoons$	<b>A<sup>+</sup></b>	+	<b>B<sup>-</sup></b>
n.mol iniz./ <b>n.mol iniz.</b> (la totalità: 100%)	1		-		-
n.mol diss/ <b>n.mol iniz.</b> (fraz. dissociata)	$\alpha$		-		-
n.mol formate/ <b>n.mol iniz.</b> (fraz. formata)	-		$\alpha$		$\alpha$
n.mol all'eq./ <b>n.mol iniz.</b> (fraz. all'equil.)	1 - $\alpha$		$\alpha$		$\alpha$
<b>generica C<sub>0</sub></b> (moli per unità di volume)	<b>C<sub>0</sub> (1-<math>\alpha</math>)</b>		<b>C<sub>0</sub> <math>\alpha</math></b>		<b>C<sub>0</sub> <math>\alpha</math></b>

La relazione esistente tra il grado di dissociazione di un elettrolita binario AB e la costante di equilibrio, ricavabile mediante il consueto schema utilizzato per gli equilibri, è la seguente:

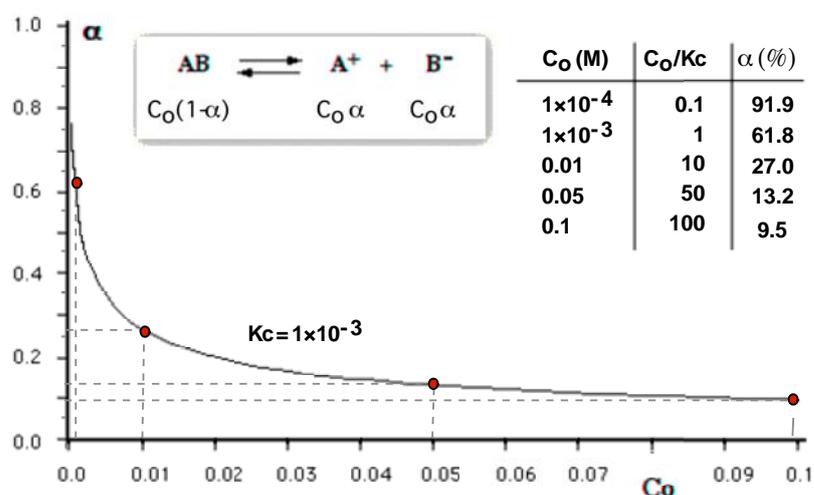
$$K_c = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{C_0 \alpha \cdot C_0 \alpha}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$



La relazione ottenuta stabilisce la relazione tra la  $K_c$ , la concentrazione dell'elettrolita e il grado di dissociazione. Risolvendo rispetto ad  $\alpha$  si può facilmente osservare che il grado di dissociazione tende ad aumentare per soluzioni via via meno concentrate, ovvero più diluite.

(legge di diluizione di Ostwald: *Friederich Wilhelm Ostwald, 2/9/1853 - 4/4/1932, Riga, Lituania. Premio Nobel per la chimica 1909*). Al limite, per diluizioni infinite, il grado di dissociazione degli elettroliti, “anche se deboli”, raggiunge il valore unitario (dissociazione completa).

Nel grafico accanto ho rappresentato la dipendenza del **grado di dissociazione** di un elettrolita binario AB dalla sua **concentrazione analitica**; il plotting si riferisce ad un elettrolita binario con  $K_c = 0.001$  (elettrolita debole ma non troppo) e la  $C_0$  estesa

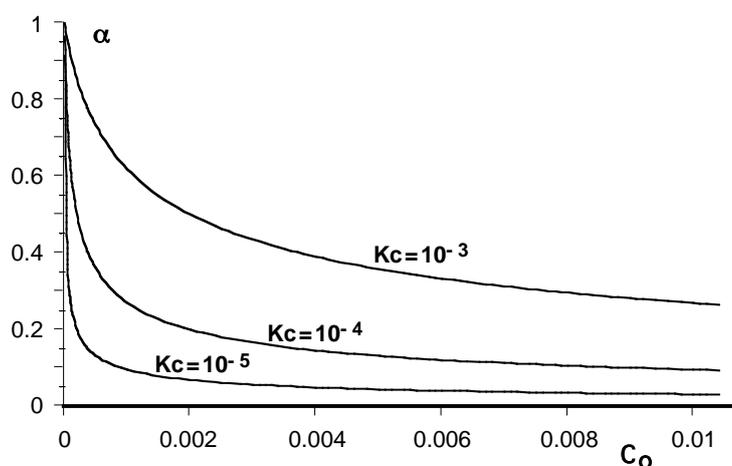


fino al valore 0.1 molare. La tabella sul lato destro del grafico indica il grado di dissociazione  $\alpha$  (espresso in termini percentuali) in funzione della concentrazione analitica dell'elettrolita  $C_0$  e con il valore di  $C_0$  rapportato al valore della  $K_c$  (con  $C_0/K_c$  ampiamente esteso tra 0.1 e 100)

Il grafico qui a destra ricalca esattamente quello precedente, ma illustra, su una scala di concentrazione diversa, la dipendenza del grado di dissociazione in funzione della concentrazione per tre diversi valori di costante di “dissociazione”.

Il grado di dissociazione assume, per qualunque valore di  $K_c$ , un valore pari

al 9.5% quando  $C_0 = 100 K_c$ , al 27% quando  $C_0 = 10 K_c$ , al 61% quando  $C_0 = K_c$  etc. etc.

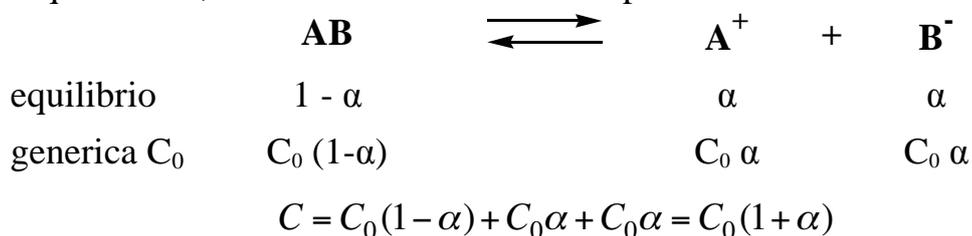


**La forza di un elettrolita**, in virtù del fatto che l'entità della dissociazione (rappresentata dal *grado di dissociazione*) dipende dalla sua concentrazione, allo scopo di poter fare confronti inequivocabili tra elettroliti diversi, viene espressa dalla **costante di dissociazione** dell'elettrolita nello specifico solvente.

**NOTA:** una sostanza, quando è "sciolta" in un solvente, subisce la sua aggressione chimica che induce, con modalità diverse per sostanze diverse, la separazione in ioni. In pratica non si tratta di semplice dissociazione ma di una reazione con il solvente che, solo per motivi di semplicità spesso non si trascrive nello schema. Si dovrebbe parlare di **grado di reazione** al posto di **grado di dissociazione**. La soluzione, anche se il soluto è presente in piccola quantità, assume proprietà differenti rispetto a quelle del solvente puro.

## Proprietà colligative ed elettroliti

Come è noto, le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle in soluzione e non dal loro tipo. Se una specie chimica posta in soluzione si dissocia o produce ioni (un elettrolita), si verifica un aumento della concentrazione in particelle. Questo fatto induce un'alterazione nel valore delle proprietà colligative rispetto al caso in cui non si ha il fenomeno *dissociativo*. Nel caso di una specie che si comporti da elettrolita forte, la concentrazione totale in particelle sarà data dalla concentrazione formale dell'elettrolita moltiplicata per il coefficiente  $v$  che rappresenta il numero di specie cariche che si formano per *dissociazione* di una. Se, invece, si tratta di un elettrolita debole, la concentrazione totale in particelle è data dalla somma della concentrazione di tutte le specie, compresa quella parte rimasta non dissociata. Per il semplice caso su riportato di un elettrolita binario AB, per il quale  $v = 2$ , la concentrazione totale in particelle sarà:



Per il generico elettrolita che produce  $v$  particelle ioniche, la concentrazione totale in particelle è data dall'espressione:  $C = C_0 \cdot [1 + (v - 1) \cdot \alpha]$

La precedente espressione ha un carattere generale ed è valida per elettroliti forti ( $\alpha = 1$ ), deboli ( $0 < \alpha < 1$ ) e per i non elettroliti ( $\alpha = 0$ ).

Alla luce di quanto detto le proprietà colligative vanno corrette con il cosiddetto coefficiente di van't Hoff ( $i$ ) nel modo seguente:

$$a) \quad \Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i = K_{cr} \cdot m \cdot [1 + (\nu - 1) \cdot \alpha]$$

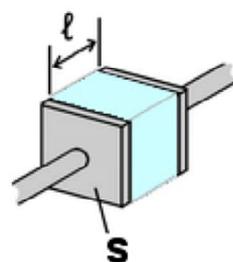
$$b) \quad \Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot i = K_{eb} \cdot m \cdot [1 + (\nu - 1) \cdot \alpha]$$

$$c) \quad \pi = i \cdot M \cdot R \cdot T = [1 + (\nu - 1) \cdot \alpha] \cdot M \cdot R \cdot T$$

Le precedenti espressioni forniscono l'opportunità, qualora sia misurata sperimentalmente una delle proprietà colligative indicate, di calcolare il grado di dissociazione dell'elettrolita.

## Conduttanza specifica

Quando si vuole determinare la conduttanza specifica dei conduttori di prima specie si impronta un particolare circuito funzionante con un tensione continua fornita da un generatore di tensione costante che viene applicata ai capi del conduttore stesso. Dal valore misurato della corrente elettrica che attraversa il conduttore si risale, mediante la prima legge di Ohm, alla resistenza e alla conduttanza del materiale in oggetto. Forgiando opportunamente i materiali da sottoporre a misura, sarà facile misurarne la sezione  $S$  e la lunghezza  $\ell$ ; applicando la seconda legge di Ohm risulterà altrettanto immediato il calcolo della conduttanza specifica alla temperatura dell'esperimento.



### Valori approssimati della Conduttanza specifica $\gamma$ di alcuni metalli e di alcune "acque" espresse in ( $S \cdot m^{-1} = \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ S.I.) e in $S \cdot cm^{-1} = \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Sostanza	Siemens / m	Siemens / cm
Argento (Ag)	$63 \times 10^6$	$63 \times 10^4$
Rame (Cu)	$58 \times 10^6$	$58 \times 10^4$
Oro (Au)	$41 \times 10^6$	$41 \times 10^4$
Alluminio (Al)	$35 \times 10^6$	$35 \times 10^4$
Mercurio (Hg)	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$
Acqua ultrapura (millipore)	$5.5 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-8}$
Acqua potabile	$5 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-4}$
Acqua di mare	5	$5 \times 10^{-2}$

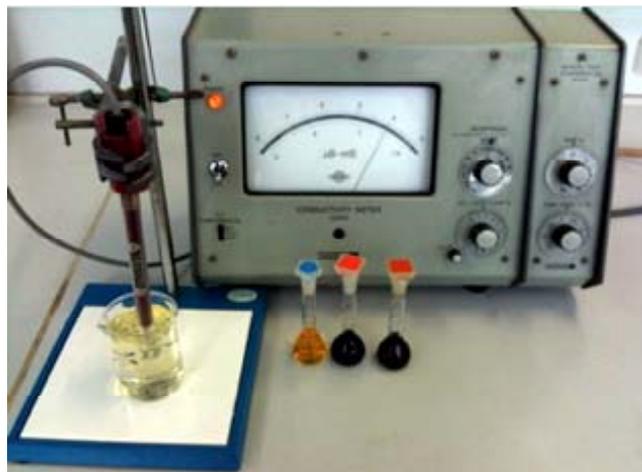
Material	Resistivity ( $\Omega \cdot m$ ) at 20 °C	Conductivity ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) at 20 °C	Temperature coefficient* (K <sup>-1</sup> )
Silver	$1.59 \times 10^{-8}$	$6.29 \times 10^7$	0.0038
Copper	$1.72 \times 10^{-8}$	$5.81 \times 10^7$	0.0039
Gold	$2.44 \times 10^{-8}$	$4.10 \times 10^7$	0.0034
Aluminium	$2.82 \times 10^{-8}$	$3.55 \times 10^7$	0.0039
Calcium	$3.36 \times 10^{-8}$	$2.98 \times 10^7$	
Tungsten	$5.60 \times 10^{-8}$	$1.79 \times 10^7$	0.0045
Zinc	$5.90 \times 10^{-8}$	$1.69 \times 10^7$	
Nickel	$6.99 \times 10^{-8}$	$1.43 \times 10^7$	
Iron	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^7$	0.005
Tin	$1.09 \times 10^{-7}$	$9.17 \times 10^6$	0.0045
Platinum	$1.06 \times 10^{-7}$	$9.43 \times 10^6$	0.00392
Lead	$2.2 \times 10^{-7}$	$4.55 \times 10^6$	0.0039
Manganin	$4.82 \times 10^{-7}$	$2.07 \times 10^6$	0.000002
Constantan	$4.9 \times 10^{-7}$	$2.04 \times 10^6$	0.00001
Mercury	$9.8 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^6$	0.0009
Nichrome	$1.10 \times 10^{-6}$	$9.09 \times 10^5$	0.0004
Carbon	$3.5 \times 10^{-5}$	$2.86 \times 10^4$	-0.0005
Germanium	$4.6 \times 10^{-1}$	2.17	-0.048
Silicon	$6.40 \times 10^2$	$1.56 \times 10^{-3}$	-0.075
Glass	$10^{10}$ to $10^{14}$	$10^{-10}$	
Hard rubber	approx. $10^{13}$	$10^{-13}$	
Sulfur	$10^{15}$	$10^{-15}$	
Paraffin	$10^{17}$	$10^{-17}$	
Quartz (fused)	$7.5 \times 10^{17}$	$1.33 \times 10^{-18}$	
PET	$10^{20}$	$10^{-20}$	
Teflon	$10^{22}$ to $10^{24}$	$10^{-22}$ to $10^{-24}$	



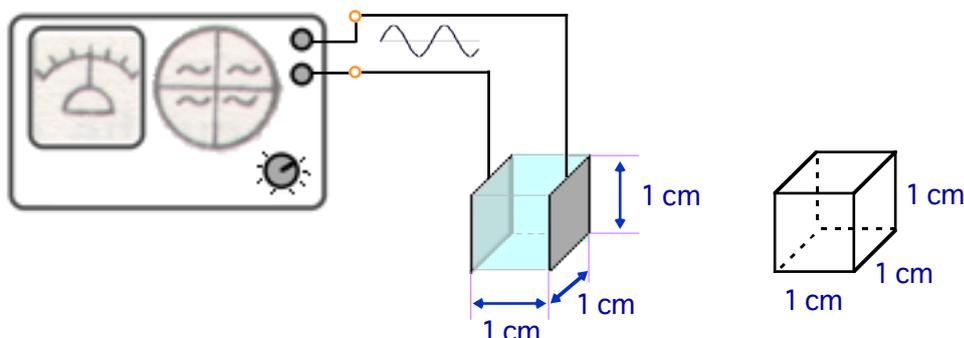
**A sinistra:** una cella per conduttometria (dimensioni quasi reali). Si notino, nella parte bassa e protette dal vetro, i due elettrodi neri di platino platinato che costituiscono la cella di misura;

**A destra:**

L'esecuzione di una misura. La cella, sostenuta da un supporto, è immersa in una soluzione. Lo strumento cui la cella è collegata si chiama "Conduttimetro".



Non essendo possibile forgiare un conduttore di seconda specie (o un liquido in genere), per ottenere una determinata forma si agisce sugli elettrodi di misura. In pratica si utilizzano le cosiddette "cellette per conduttometria" costituite da ottimo vetro che sostiene rigidamente e protegge due lamine di platino; queste ultime, *idealmente*, dovrebbero assumere la forma di un quadrato di lato pari a 1 cm, ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ) disposte parallelamente alla distanza di 1 cm e che quindi dovrebbero "contenere" teoricamente un volume di forma cubica pari a  $1 \text{ cm}^3$ . Queste cellette sono immerse nella soluzione di cui si vuole misurare la conduttanza specifica. Esistono cellette di varia forma e misura, forgiate in funzione dell'uso cui sono destinate, e spesso presentano la superficie metallica non lucida ma platinata (rivestite di platino spugnoso che appare nero) con lo scopo di incrementarne la superficie utile.



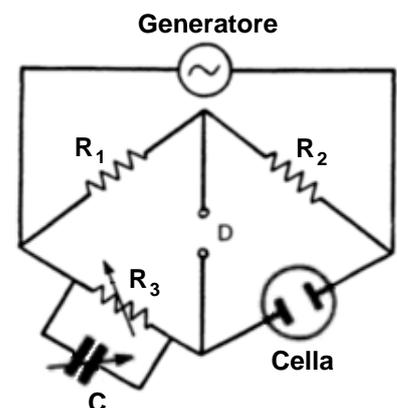
Nella figura mostrata sopra si può osservare una schematizzazione degli elettrodi

aventi la forma prima proposta in modo tale da poter supporre che la nostra celletta interessi il volume unitario di soluzione ( $1 \text{ cm}^3$ ). In queste condizioni, la conduttanza misurata dallo strumento è da considerarsi come la conduttanza specifica (o conduttività) della soluzione. Generalmente la celletta non è perfettamente dimensionata o comunque nel tempo modifica la sua forma originale. Di solito si deve procedere ad una correzione strumentale, se prevista dallo strumento a disposizione, o alla determinazione della cosiddetta **costante di cella** ( $k$  espressa in  $\text{cm}^{-1}$ ) che quantifica percentualmente la differenza dal valore unitario. La determinazione della costante di cella prevede la misurazione della conduttanza  $G$  di una soluzione di un elettrolita di cui si conosce la conduttanza specifica  $\gamma$  alla temperatura scelta.

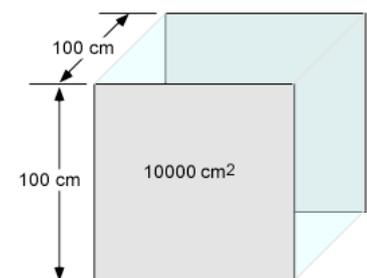
$$\gamma = G \cdot \frac{l}{S} = G \cdot k$$

Un normale strumento di misura ("Conduittometro") applica agli elettrodi una d.d.p. *alternata* a basso voltaggio (ad esempio  $\approx 200 \text{ mV}$  di picco) avente frequenza sufficientemente elevata da impedire possibili fenomeni di scarica (elettrolisi); tipicamente tale frequenza si aggira intorno ai  $1000 \text{ Hz}$ . Lo strumento, misurando la quantità di corrente che attraversa gli elettrodi, dopo opportune conversioni, restituisce un valore di conduttanza o di resistenza.

Il primo a misurare correttamente la conduttanza specifica degli elettroliti fu il tedesco Friedrich Kohlrausch nel periodo tra il 1869 e 1880, inventore dell'omonimo ponte funzionante in corrente alternata. In questo strumento, derivato dal ponte di Wheatstone, si tiene conto della capacità elettrica della cella bilanciandola mediante un condensatore variabile nel ramo adiacente del ponte. La compensazione della capacità della cella di misura diventa importante nel caso di particolari misure effettuate ad alta frequenza.



**NOTA:** I valori di conduttività espressi in ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) rispetto a quelli espressi in ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sono 100 volte maggiori. Nel primo caso, infatti, si fa riferimento ad un cubo di lato  $1 \text{ m}$ , pertanto la conduttanza risulta 10000 volte maggiore a causa della maggiore superficie dell'ipotetico elettrodo, e 100 volte minore a causa dell'altrettanto aumentata distanza; pertanto  $10000/100=100$ .



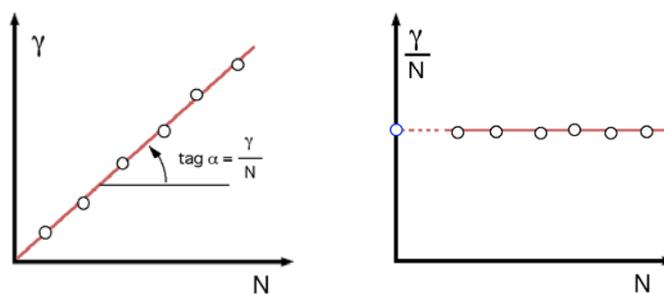
La conduttività  $\gamma$  (conduttanza specifica) di un conduttore di seconda specie, oltre che dalla **temperatura**, dipende anche dal **tipo di elettrolita** presente in soluzione e, in maniera molto sensibile, dalla sua **concentrazione**.

In particolare, a parità di concentrazione, si osserva una grossa differenza di conduttanza specifica nel caso in cui si confrontano sostanze che si comportano da elettroliti forti con altre che sono elettroliti deboli; questo risultato può essere attribuito alla differente capacità di produrre ioni in soluzione.

Un confronto tra elettroliti entrambi forti (teoricamente totalmente dissociati) può evidenziare delle differenze dovute alla diversa mobilità di alcuni tipi di ioni prodotti in soluzione. In acqua, per esempio, gli ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  si distinguono da tutti gli altri per la loro elevata mobilità.

### Elettroliti forti:

Si consideri il caso di un elettrolita forte. Raddoppiando la concentrazione ci si aspetta un raddoppio della conduttività per il fatto che dovrebbero raddoppiare i portatori di carica. In generale ci si aspetta una dipendenza lineare della conduttanza specifica in funzione della concentrazione. Riportando il rapporto conduttività/Normalità in funzione della Normalità, dovremmo così ottenere una linea orizzontale a pendenza nulla (grafico di destra).



Il rapporto tra la **conduttanza specifica** (conduttività) e la **concentrazione normale** (N) di un soluzione indica la conduttanza specifica che avrebbe la soluzione 1.0 Normale; “*potrebbe*” chiamarsi conduttanza specifica della soluzione Normale.

$$\gamma_{\text{della soluz. N}} = \Lambda_{\text{soluz. N}} = \frac{\gamma}{N}$$

Se  $\gamma$  è espressa in  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  il valore ottenuto in questo modo si riferisce ad un

volume unitario ( $1 \text{ cm}^3$ ) ma ovviamente ad un numero di equivalenti pari a  $1/1000 = 0.001$  (molarità e normalità si riferiscono al volume di  $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$ )

La **conduttanza specifica equivalente** ( $\gamma_{eq}$  indicata con la lettera lambda maiuscola  $\Lambda$ ) viene definita come la conduttanza del volume unitario di conduttore di seconda specie che contiene un equivalente di elettrolita (questa definizione rende la grandezza specifica sia nel **volume** che nel numero di **equivalenti**).

Pertanto, nel caso in cui si usa la celletta di un  $\text{cm}^3$ , per ottenere il valore della *conduttanza specifica equivalente* e necessario moltiplicare per mille il valore della *conduttanza specifica della soluzione 1 Normale* in modo da riferirsi ad un equivalente di elettrolita:

$$\gamma_{eq} = \Lambda = \frac{\gamma \cdot 1000}{N} \quad \frac{(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot 1000}{(\text{eq} \cdot \text{dm}^{-3})} = \frac{(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \cdot 1000}{(\text{eq} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot 1000} = [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}]$$

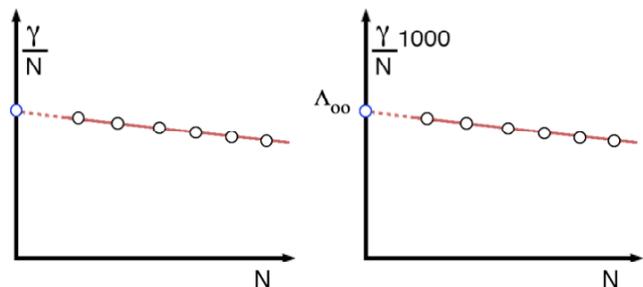
La formula non avrebbe bisogno del fattore moltiplicativo qualora si usasse, come misura della concentrazione, quella di **equivalenti per  $\text{cm}^3$**  invece della consueta Normalità:

$$\Lambda(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}) = \frac{\gamma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})}{C(\text{eq} \cdot \text{cm}^{-3})}$$

Facendo riferimento ad una cella di un metro cubo, l'unità di misura di  $\Lambda$  sarà  $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{eq}^{-1}$ : se si decide di usare questa unità di misura, i valori di conduttanza specifica equivalente già espressi in  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$  dovranno essere divisi per  $10^4$ .

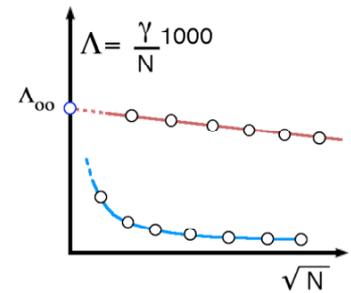
$$\Lambda(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{eq}^{-1}) = \frac{\gamma(\Omega^{-1} \text{m}^{-1})}{C(\text{eq} \cdot \text{m}^{-3})}$$

Nella pratica sperimentale si osservano incurvamenti nel caso del grafico ( $\gamma$  vs. N) e, la linea orizzontale teorica prevista per il secondo grafico presenta pendenze negative non nulle e per migliorare la linearizzazione è necessario riportare in ascissa la radice quadrata della concentrazione. La pendenza negativa indica che a concentrazioni elevate, la mobilità ionica risulta diminuita a causa di interferenze fra gli ioni con carica di segno opposto che migrano nella stessa direzione ma con verso opposto



**Elettroliti deboli:**

Quando si studia la conduttanza specifica di un elettrolita debole, prende il sopravvento, rispetto alle interazioni interioniche, la dissociazione parziale dell'elettrolita. In questi casi, infatti, la crescita della conduttività in funzione della concentrazione  $N$  si dimostra immediatamente non lineare. Così pure la conduttanza specifica equivalente ( $\Lambda$ ) in funzione della radice della concentrazione ha un andamento tutt'altro che lineare. Nel grafico schematizzato su a destra vengono confrontati un generico elettrolita binario forte, con un elettrolita binario debole. Per l'elettrolita forte (**linea retta rosso-mattone**) risulta agevole l'estrapolazione a concentrazione nulla (diluizione infinita), mentre nel caso dell'elettrolita debole (**linea curva azzurra**) tale operazione non è altrettanto sicura. Per un elettrolita debole con una  $K_c = 10^{-4}$  la curva procede bassa e comincia ad impennarsi per concentrazioni inferiori a  $10^{-4}$  M, valori di concentrazione che cominciano ad essere troppo piccoli per la sensibilità dei normali strumenti.



L'intercetta estrapolata conduce ad un valore noto con il nome di **Conduttanza specifica equivalente limite** (indicata con  $\Lambda_0$  [conc. nulla] o  $\Lambda_\infty$  [diluizione infinita]), rappresenta il valore che assumerebbe la conduttanza specifica equivalente in condizioni di diluizione infinita quando è sicuramente possibile ritenere trascurabili le interazioni tra gli ioni a causa della loro elevata distanza media.

**Legge di Kohlrausch (1879)** o della migrazione indipendente degli ioni

Elettrolita (a)	$\Lambda_\infty$ S cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup>	Elettrolita (b)	$\Lambda_\infty$ S cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup>	$\Delta \Lambda$
KCl	149.86	NaCl	126.45	23.41
KNO <sub>3</sub>	144.96	NaNO <sub>3</sub>	121.55	23.41
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	153.31	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	129.90	23.41

Esempio di alcuni elettroliti con anione in comune. La differenza di conduttività equivalente limite  $\Delta \Lambda$  è dovuta solo alla differente mobilità del catione.

"Ogni ione contribuisce in misura caratteristica e costante alla conduttanza specifica equivalente limite di un elettrolita, ed il suo contributo, pertanto, risulta indipendente dalla natura degli altri ioni derivanti dalla dissociazione

dell'elettrolita."

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty(+)} + \Lambda_{\infty(-)}$$

Come conseguenza della legge di Kohlrausch, a diluizione infinita, è possibile sommare e sottrarre gli opportuni contributi ottenuti sperimentalmente da elettroliti forti per calcolare la conduttività equivalente limite degli elettroliti deboli. Per questi ultimi, infatti, la dipendenza curvilinea rende piuttosto difficile e imprecisa la determinazione sperimentale della conduttività equivalente limite.

Ad esempio, la conduttività equivalente limite dell'acido acetico può essere calcolata dopo aver determinato sperimentalmente la conduttività equivalente limite dei seguenti elettroliti forti: HCl, NaCl, CH<sub>3</sub>COONa.

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl})$$

## Determinazione del grado di dissociazione da misure conduttometriche

Abbiamo precedentemente detto come la conduttanza specifica equivalente di un elettrolita debole sia notevolmente influenzata dal grado di dissociazione dell'elettrolita stesso. Infatti il numero di portatori di carica (ioni) è una funzione diretta del grado di dissociazione. Si può dimostrare che la conduttanza specifica equivalente è proporzionale alla somma della mobilità ( $\mu$ ) degli ioni derivanti dall'elettrolita:

$$\Lambda_{\infty} = K \cdot (\mu_{(+)} + \mu_{(-)})$$

Alla generica concentrazione (o generica diluizione), per un elettrolita debole, solo la frazione che risulta dissociata produce ioni, per cui la conduttanza specifica equivalente sarà dovuta a questa frazione:

$$\Lambda_V = \alpha \cdot K \cdot (\mu_{(+)} + \mu_{(-)})$$

Ammettendo che la mobilità sia sufficientemente costante, il grado di dissociazione risulta pari al rapporto tra la conduttanza specifica equivalente ad una certa concentrazione e la conduttanza specifica equivalente limite:

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

## ALCUNE NOTE SULLA CONDUTTANZA SPECIFICA DELLE SOLUZIONI DI ELETTROLITI

La conduttanza specifica di una soluzione di un elettrolita è dovuta al movimento degli ioni presenti in soluzione nell'unità di volume. Un uguale numero di ioni di specie diverse forniscono valori diversi di conduttività; questo risultato è da imputare alla diversa mobilità delle specie ioniche.

In primissima approssimazione possiamo considerare gli ioni come oggetti sferici che si muovono in un mezzo viscoso ed omogeneo. Gli ioni, sotto l'azione di un campo elettrico, vengono sospinti a muoversi da una forza che dipende dall'intensità del campo “**E**” e dalla carica elettrica “ $|z_i|e$ ” da essi posseduta:

$$\mathbf{F}_i = |z_i|e \mathbf{E}$$

Considerando il moto nel mezzo viscoso (**Stokes**), dopo una prima accelerazione e se “**E**” è costante gli ioni si muoveranno con una velocità costante che può essere espressa nel modo seguente:

$$v_i = \frac{|z_i|e \mathbf{E}}{6\pi\eta R_i}$$

in cui  $\eta$  è il coefficiente di viscosità della soluzione e  $R_i$  il raggio di solvatazione degli ioni. La loro mobilità, intesa come la velocità sotto l'azione di un campo elettrico uniforme di intensità unitaria sarà pertanto:

$$\mu_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i}$$

Ciascuna specie in soluzione contribuisce alla conduzione della corrente elettrica proporzionalmente alla sua mobilità ed alla quantità di carica con cui è presente; la quantità di carica viene espressa come prodotto della carica portata dal singolo ione  $|z_i|$  per la concentrazione  $C_i$  (numero di grammoioni per unità di volume) moltiplicato ancora per la carica specifica di un grammoione monovalente ( $F = \mathbf{Faraday}$ ):

$$\gamma_i = F|z_i|\mu_i C_i \quad \textit{singola specie}$$

La conduttanza specifica complessiva deve intendersi come la somma di quella dovuta a tutte le specie ioniche presenti in soluzione.

$$\gamma = F \sum_i (|z_i|\mu_i C_i) \quad \textit{tutte le specie}$$

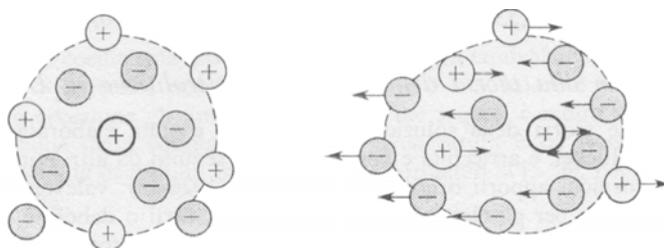
introducendo l'espressione della mobilità:

$$\gamma = F \sum_i \left( |z_i| \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} C_i \right)$$

Si noti che la carica dei singoli ioni interviene due volte: la prima volta perché determina la forza traente del campo elettrico che incide moltissimo sulla mobilità, e la seconda perché necessaria a calcolare, assieme alla concentrazione, la quantità di carica trasportata.

Il modello proposto è molto semplificato. Sebbene l'opposizione al moto degli ioni sia in gran parte dovuta all'attrito con il solvente, è difficile pensare che il solvente sia un mezzo continuo rispetto al soluto e pertanto **l'applicazione della legge Stokes non può essere ritenuta valida al 100%**. Sono stati trascurati, inoltre, importanti fattori che incidono sui valori di mobilità degli ioni, ma che si possono ricondurre essenzialmente alla presenza degli altri ioni in soluzione che possiedono carica elettrica di segno opposto. Gli effetti degli ioni di segno opposto, insieme alla loro sfera di solvatazione, sono messi in evidenza con misurazioni effettuate utilizzando campi elettrici alternati di intensità e frequenze sempre più elevate. Senza addentrarci nel modello utilizzato da Debye-Hukel, possiamo semplicemente dire che gli ioni che si muovono con verso opposto si rallentano gli uni con gli altri con due effetti concomitanti; il primo dovuto all'attrazione fra particelle di carica opposta (**effetto di asimmetria dell'atmosfera ionica di segno opposto**); il secondo dovuto alle molecole di solvente che accompagnano gli ioni che costringono gli altri (**e quindi tutti**) a nuotare contro corrente (**effetto elettroforetico**).

**Fig. 1** - La figura illustra il modello della nube ionica che, in presenza del campo elettrico diventa asimmetrica; il baricentro della nube attira lo ione nel verso opposto al suo moto, con la conseguenza di rallentarlo.

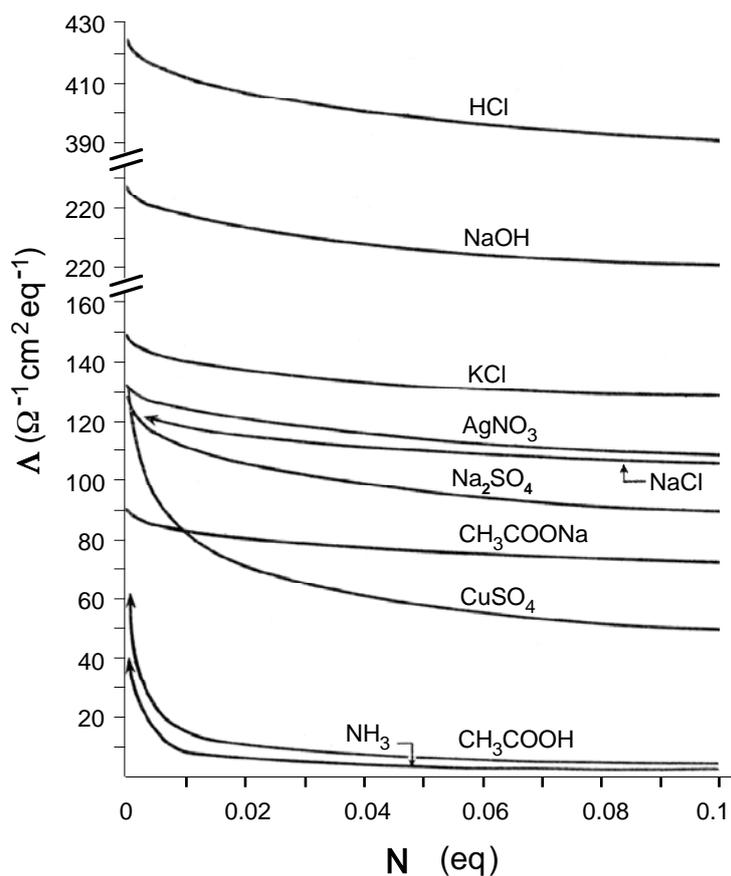


Nonostante la complessità delle relazioni matematiche ottenute da Debye-Huckel-Onsanger, la loro validità rimane limitata a soluzioni piuttosto diluite di elettroliti forti. L'espressione più semplice utilizzata per relazionare la conduttanza specifica equivalente alla concentrazione dell'elettrolita in forma parametrica è la seguente:

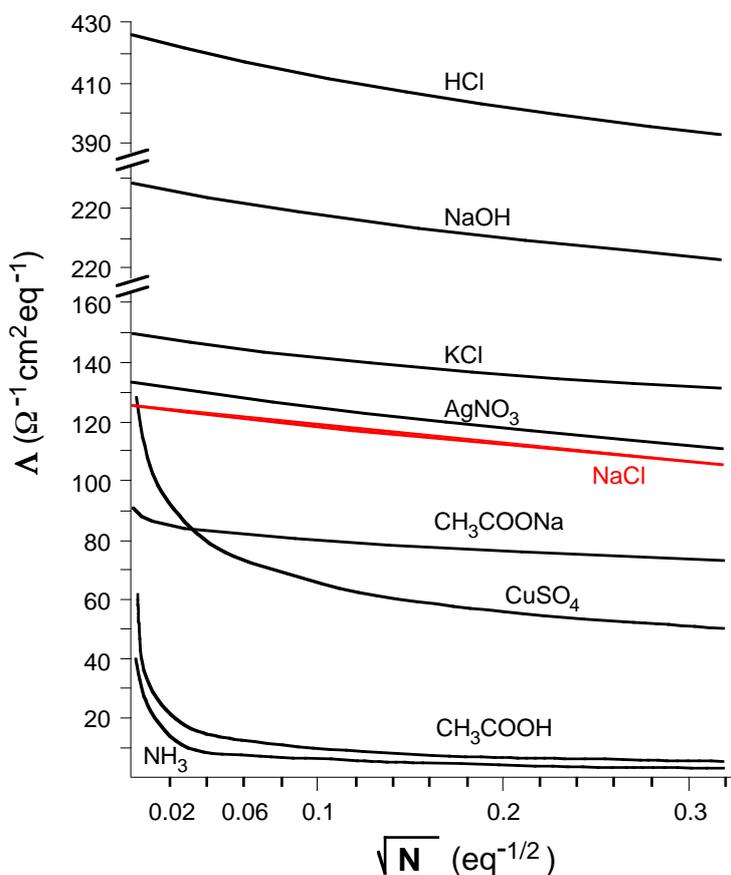
$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B \cdot \Lambda_0) \cdot \sqrt{N}$$

L'espressione definisce la conduttanza specifica equivalente in funzione della concentrazione;  $\Lambda_0$  indica il valore di  $\Lambda$  estrapolato a concentrazione nulla ( $\Lambda_\infty$  nei termini di volume) e  $N$  la concentrazione normale dell'elettrolita.

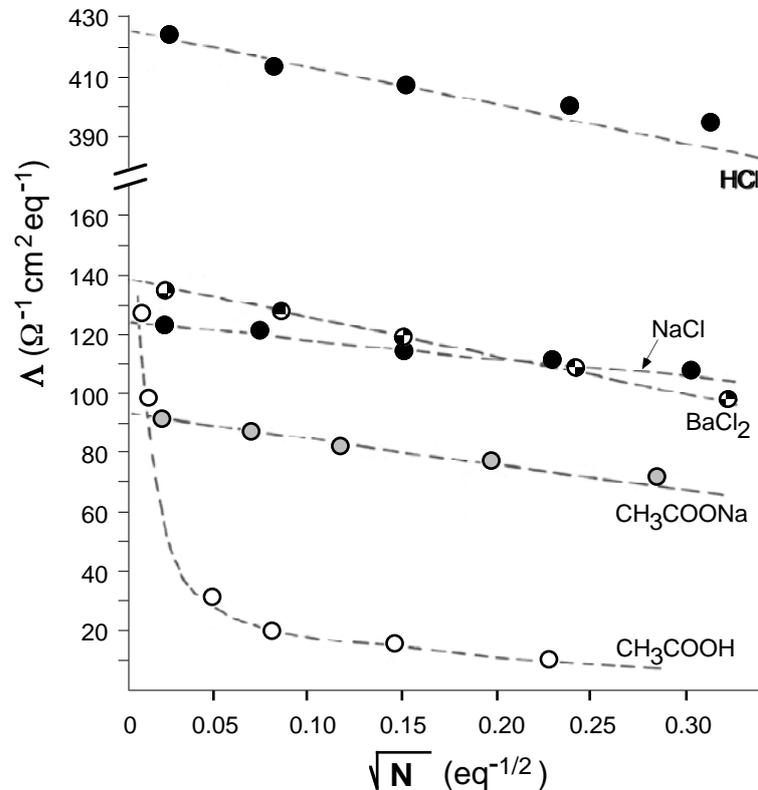
I Parametri **A** e **B** variano da solvente a solvente e dipendono dalla temperatura, soprattutto **B**. Alla temperatura di 25°C, per l'acqua **A** = 59.86 e **B** = 0.2277.



**Fig. 2** - Conduttanza specifica equivalente in funzione della concentrazione **normale** per una serie di elettroliti in soluzione acquosa a 25°C. I valori presentano due interruzioni di scala per far rientrare nel grafico NaOH e HCl. La linearità è scarsa per gli elettroliti forti, inesistente per quelli deboli, specie al di sotto di certe concentrazioni.



**Fig. 3** - Conduttanza specifica equivalente in funzione della radice quadrata della concentrazione **normale** per una serie di elettroliti in soluzione acquosa a 25°C (Debye-Huckel-Onsanger). I valori presentano due interruzioni di scala per far rientrare nel grafico NaOH e HCl. La linearità è buona per gli elettroliti forti, specie al di sotto di certe concentrazioni, mentre è inesistente per gli elettroliti deboli che quindi non seguono quasi mai la relazione di Debye-Huckel-Onsanger.

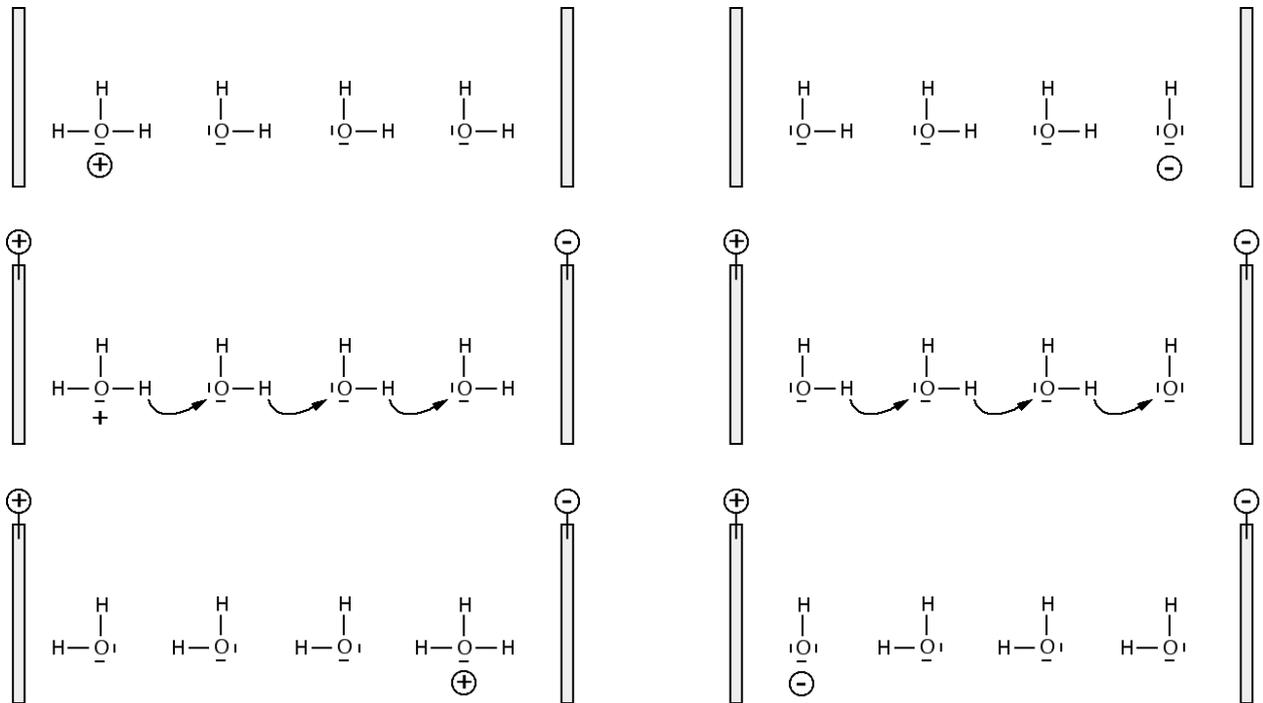


**Fig. 5** - Valori sperimentali di conduttanza specifica equivalente in funzione di  $\sqrt{N}$  per un numero limitato di elettroliti forti e per l'acido acetico.

La conduttanza specifica equivalente limite di ioni di diversa natura è stata sperimentalmente determinata per un grande numero di specie e regolarmente tabulata. In questo documento troverete una tabella abbastanza esauriente; in essa i valori sono espressi in  $[\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}]$  cioè riferiti alla concentrazione molare, pertanto, ad esempio, i valori tabulati per le specie ioniche con carica doppia (positiva o negativa) risultano doppi rispetto a quelli che si intendono riferiti alla concentrazione espressa in Normalità  $[\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}]$ .

Osservando una di queste tabelle si nota che, mentre per la gran parte degli ioni i valori oscillano tra 40 e 78  $[\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}]$ , per  $\text{H}^+$  ed  $\text{OH}^-$  si hanno valori di molto superiori (rispettivamente circa 350 e 200). I valori anomali delle specie  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  sono spiegati pensando anche ad un meccanismo a salti in cui il protone, oltre a trascinare la molecola d'acqua cui è legato, può anche "saltare" da una molecola all'altra e coinvolgere nel movimento un protone precedentemente legato all'atomo di ossigeno su cui il protone è "atterrato", ma tendenzialmente diretto nel

verso del movimento della carica positiva; a sua volta questo secondo protone può operare un analogo salto e così via.



**Fig. 6** - Nella figura si è tentato di illustrare la conduzione a salti del protone (colonna di sinistra) e degli ioni idrossido (colonna di destra).

*Conduttività molari limite in soluzione acquosa a 25°C di alcuni cationi e anioni*

CATIONE	$\Lambda_0$ (S cm <sup>2</sup> /mol)	ANIONE	$\Lambda_0$ (S cm <sup>2</sup> /mol)
H <sup>+</sup>	349.6	OH <sup>-</sup>	199.1
Li <sup>+</sup>	38.7	F <sup>-</sup>	55.4
Na <sup>+</sup>	50.10	Cl <sup>-</sup>	76.35
K <sup>+</sup>	73.50	Br <sup>-</sup>	78.1
Rb <sup>+</sup>	77.8	I <sup>-</sup>	76.8
Cs <sup>+</sup>	77.2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	71.8
Ag <sup>+</sup>	61.9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.46
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.6
Ethylammonium	47.2	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.3
Diethylammonium	42.0	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54.5
Triethylammonium	34.3	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5
Tetraethylammonium	32.6	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	57
Tetra-n-butylammonium	19.5	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50
Dimethylammonium	51.8	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50
Trimethylammonium	47.2	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40.2
Tetramethylammonium	44.9	HCOO <sup>-</sup>	54.6
Piperidinium	37.2	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32.4
Be <sup>2+</sup>	90		
Mg <sup>2+</sup>	106.0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	138.6
Ca <sup>2+</sup>	119.0	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	66
Sr <sup>2+</sup>	118.9	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	160.0
Ba <sup>2+</sup>	127.2	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	148.2
Fe <sup>2+</sup>	108.0		
Cu <sup>2+</sup>	107.2	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	207
Zn <sup>2+</sup>	105.6	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	302.7
Pb <sup>2+</sup>	142.0		
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	64	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	442.0
Al <sup>3+</sup>	183		
Fe <sup>3+</sup>	204		
La <sup>3+</sup>	209.1		
Ce <sup>3+</sup>	209.4		

1. G.J. Shugar and J.A. Dean, "The Chemist's Ready Reference Handbook," McGraw-Hill, New York, 1990, 20.10 - 20.17.

2. P.W. Atkins, "Physical Chemistry," Third Edition, W.H. Freeman and Co., New York, 1986, 663-671.

3. P. Berezanski in "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry," Chapter 39, F. Settle, Ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997, 749-764.

4. D.T. Sawyer, A. Sobkowiak and J.L. Roberts, "Electrochemistry for Chemists," 2nd Edition, Wiley, New York, 1995, 318.

5. F.J. Holler and C.G. Enke in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry," 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 8, P.T. Kissinger and W.R. Heineman, Eds., Dekker, New York, 1996, 237-265.

## Note di termodinamica Elettrochimica

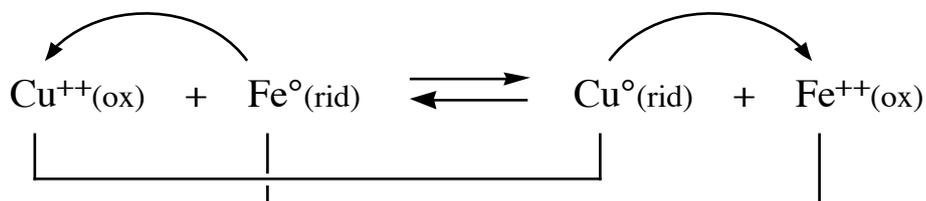
L'elettrochimica si occupa della relazione esistente tra l'energia elettrica e l'energia chimica, interessandosi delle trasformazioni energetiche nei due sensi.

Nei processi elettrochimici sono implicate reazioni di ossidoriduzione, reazioni nelle quali avvengono dei trasferimenti elettronici che producono variazioni dello stato di ossidazione di alcune sostanze che partecipano alla reazione stessa.

Se mescoliamo in un unico recipiente un ossidante (sostanza presente ad uno stato ossidato, indicata con **ox**) e un riducente (sostanza presente ad uno stato ridotto, indicata con **rid**) si verificherà la seguente reazione:



La freccia curva intende indicare il trasferimento di elettroni da una specie all'altra. La posizione dell'equilibrio dipenderà dal valore della costante di equilibrio. Ecco un esempio:



Il risultato della reazione, essendo il trasferimento degli elettroni del tutto disordinato all'interno del recipiente, avrà come conseguenza lo sviluppo di una certa quantità di calore e nessuna produzione di energia elettrica sfruttabile. Sia prima che dopo il raggiungimento dell'equilibrio, saranno presenti nel sistema le due **coppie redox coniugate**  $A(\text{ox})/A(\text{rid})$  e  $B(\text{ox})/B(\text{rid})$  (es.  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^{\circ}$  e  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{\circ}$ ) ed il rapporto delle attività tra forme ossidate e quelle ridotte varierà dal valore iniziale fino a quello compatibile con il sistema in equilibrio.

Per ottenere un flusso di elettroni ordinato in una certa direzione (corrente elettrica) è necessario assemblare un dispositivo che indichiamo con il nome di pila, elemento galvanico o cella galvanica (al termine galvanico si può sostituire il termine voltaico). Questo dispositivo, attraverso una opportuna organizzazione spaziale e le giuste connessioni, permette lo sfruttamento della diminuzione di energia libera del sistema ossidoriduttivo con lo sviluppo di una forza

elettromotrice. Uno dei primi studiosi dei fenomeni elettrici fu Giovanni Galvani, ma la prima pila venne descritta da un altro italiano: il conte Alessandro Antonio Volta (foto a destra).



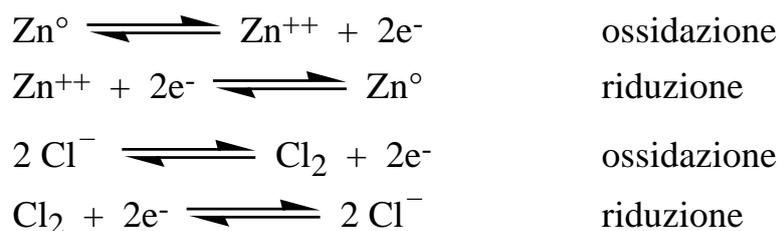
Lo scienziato, il 20 marzo del 1800 spedì al presidente della Royal Society, Sir Joseph Banks, una pubblicazione dal titolo:

**“On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds“**, dove descriveva, per la prima volta nella storia, un metodo per ottenere corrente continua. Per merito della pila di Volta, Davy riuscì ad isolare il litio, il sodio, il potassio, il magnesio, lo stronzio e il bario. Durante la prova della pila di Volta, William Nicholson scoprì l'elettrolisi.

La differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) che si può ottenere dopo il corretto assemblaggio della pila è, come vedremo, strettamente correlata alla differenza di energia libera e quindi alla costante di equilibrio della reazione redox che si prende in considerazione.

### Convenzione per la scrittura delle semireazioni

Durante lo studio del bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione avete notato che una semireazione può essere scritta nel verso della ossidazione o nel verso della riduzione. La scelta era definita in base allo schema di reazione fornito allo studente già nella corretta direzione prevista in conformità a determinate caratteristiche di forza ossidante o riducente dei composti interessati al processo.



Con lo scopo di ottenere confronti coerenti, il verso convenzionalmente adottato nella definizione e tabulazione dei potenziali elettrochimici è quello della **riduzione**.

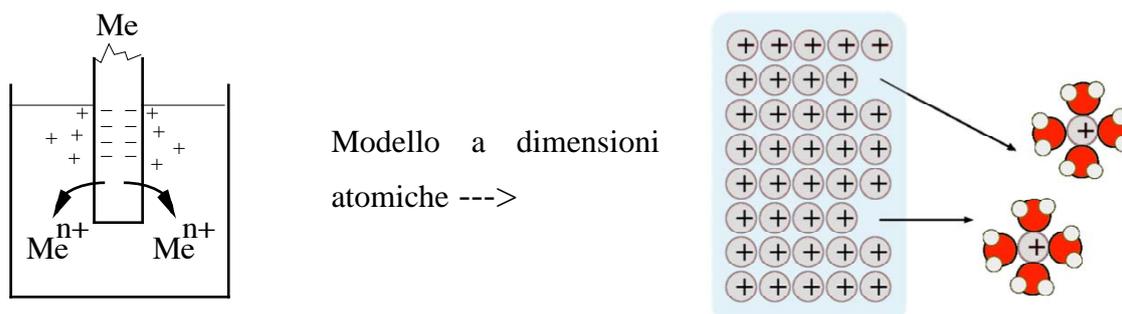
In seguito vedremo come sia possibile prevedere la direzione di un processo redox in base ai valori tabulati del potenziale di **riduzione** di moltissimi soggetti chimici e biochimici. Noteremo che il verso della riduzione è coerente con il segno assunto dal potenziale elettrodico se misurato contro l'elettrodo standard a idrogeno: un segno positivo, infatti, indica che all'elettrodo avviene una riduzione e viceversa per un segno negativo.

## LE PILE

Consideriamo un *terminale* metallico (diamo questo nome alla barra metallica) immerso in acqua distillata. Il sistema proposto tende al raggiungimento dell'equilibrio:



mediante il passaggio di ioni metallici in soluzione, e ciò dovrebbe avvenire finché la carica assunta dalla soluzione impedirà l'ulteriore dissoluzione del metallo.



Il processo tende a diventare un equilibrio dinamico ma, se realizzato come appena descritto, presenta un certo carattere di instabilità a causa dei normali modi diffusivi dovuti alla scarsa quantità di ioni presenti in soluzione.

Per minimizzare gli effetti dei moti diffusivi è necessario che in soluzione siano già presenti una buona quantità di ioni del metallo; questo fatto produrrà uno spostamento dell'equilibrio redox verso sinistra (si scioglierà meno metallo). Il doppio strato elettrico si creerà a seguito del doppio movimento di ioni dal metallo verso la soluzione e dalla soluzione verso il metallo. Nel momento in cui la velocità nei due sensi si uguaglierà si sarà raggiunto l'equilibrio.

La posizione dell'equilibrio dipenderà dal tipo di metallo utilizzato (maggiore o minore tendenza del metallo a passare in soluzione, ovvero a ossidarsi) e sarà anche funzione della concentrazione degli ioni metallici presenti in soluzione che, come già detto, spostano l'equilibrio verso sinistra. L'equilibrio della coppia redox coniugata “ $\text{Me}_{(ox)}^{n+} / \text{Me}_{(rid)}$ ” è rappresentabile, secondo uno schema di consueta convenzione, nel senso della riduzione:

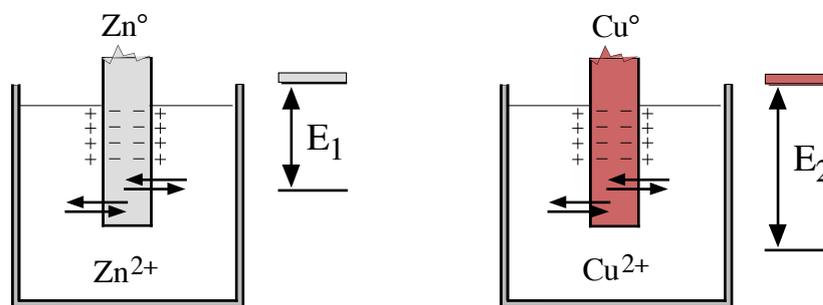


Se la concentrazione di  $\text{Me}^{n+}$  in soluzione è sufficientemente elevata potrebbe essere possibile un accumulo di carica positiva sul terminale metallico. Allo stato

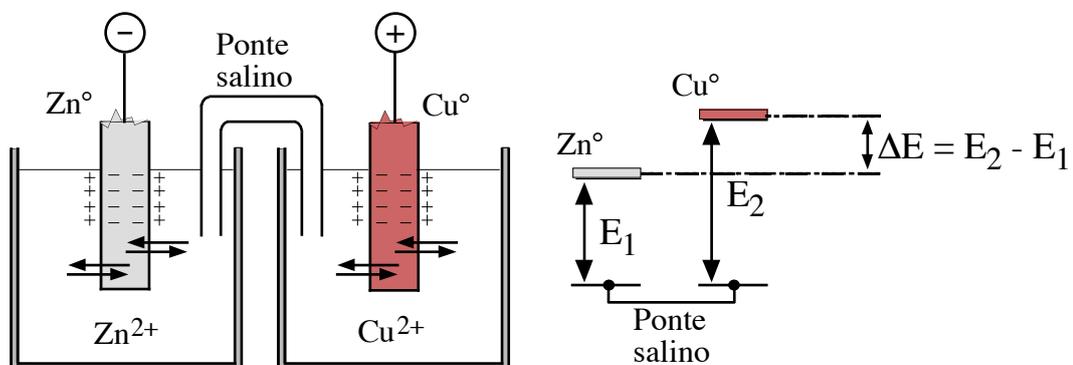
attuale non siamo in grado di misurare l'effettiva differenza di potenziale che si instaura fra la soluzione e la lastra metallica.

L'oggetto del nostro discorso fino a questo momento, costituito dalla coppia redox  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ , si chiama **elettrodo** o **semielemento galvanico** o **semipila**. Il dispositivo a cui si dà il nome di pila o elemento galvanico è costituito da due semielementi galvanici. Il secondo semielemento deve essere costituito da una coppia redox che completi uno schema di reazione corretto.

Come esempio consideriamo i due semielementi galvanici  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  e ipotizziamo, nelle condizioni di concentrazione definite, di conoscere la differenza di potenziale del doppio strato elettrico:



Affinché la pila che intendiamo costruire possa funzionare, e quindi fornire una differenza di potenziale elettrico misurabile tra i terminali elettrodici (forza elettromotrice della pila: f.e.m.), è necessario che le soluzioni dei due semielementi vengano poste allo stesso potenziale tramite un cortocircuito elettrolitico che in genere è costituito da un ponte salino. (Il termine *cortocircuito* ha come significato il fatto di mettere due parti di un circuito allo stesso potenziale. Si realizza mediante un collegamento elettrico con un materiale che ha la caratteristica di essere un buon conduttore. Il termine non va confuso con la scintilla provocata dall'eccessiva quantità di corrente nel tentativo di cortocircuitare due terminali di un generatore molto potente).



Nella parte destra della figura ho cercato di evidenziare che la differenza di

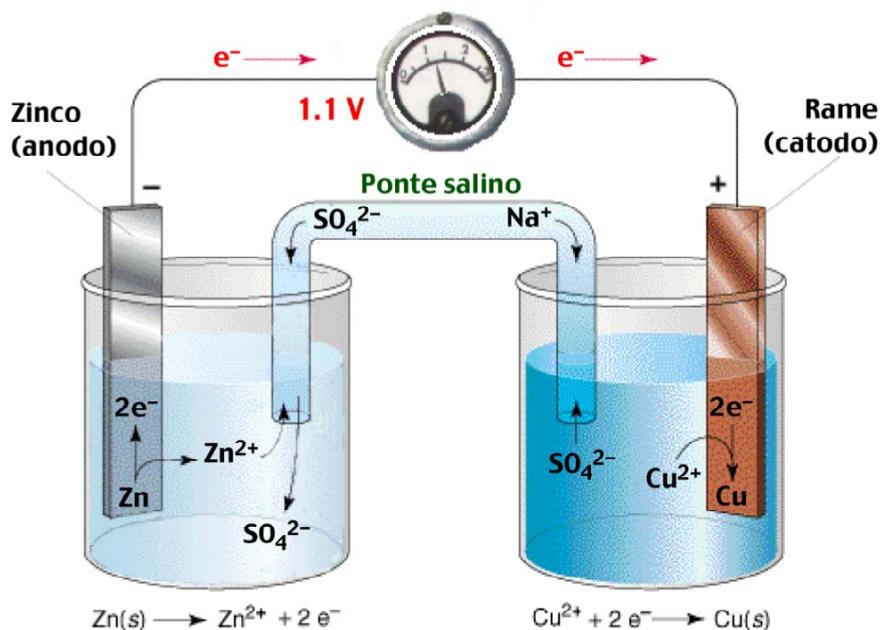
potenziale  $\Delta E$  che effettivamente si può misurare tra i terminali è dovuta alla differenza delle differenze di potenziale di ogni singolo elettrodo costituente la pila stessa. Se le concentrazioni delle soluzioni sono dello stesso ordine di grandezza, nella pila realizzata (detta pila Daniell) la differenza di potenziale (f.e.m.) assume segno positivo sull'elettrodo di rame.

Una pila viene rappresentata configurando schematicamente la sua composizione e, per convenzione si usa porre il polo negativo a sinistra:



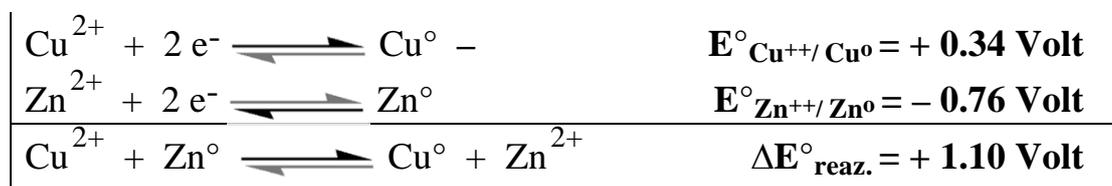
Sempre convenzionalmente si separano le coppie redox con una sola barra mentre le due coppie redox, collegate tramite il ponte salino, con una doppia barra. La regola vuole ancora che vengano specificate le concentrazioni delle specie in soluzione

Quando si collegano i due terminali elettrodici ad un voltmetro con elevata impedenza, la pila entra in funzione erogando una minima quantità di corrente attraverso il misuratore di tensione. In queste condizioni la d.d.p. misurata corrisponde in pratica alla forza elettromotrice generata dal sistema. Sostituendo il Voltmetro con un utilizzatore che assorbe una corrente consistentemente maggiore, si può osservare sperimentalmente che il processo evolve nel senso della riduzione del Rame (la lamina di Cu si ingrossa) e dell'ossidazione dello Zinco (la lamina di Zn tende a consumarsi). Quando la pila eroga corrente, la d.d.p. ai suoi capi si riduce a causa delle resistenze interne.



La pila di John Frederic  
**Daniell** (Londra 1836)

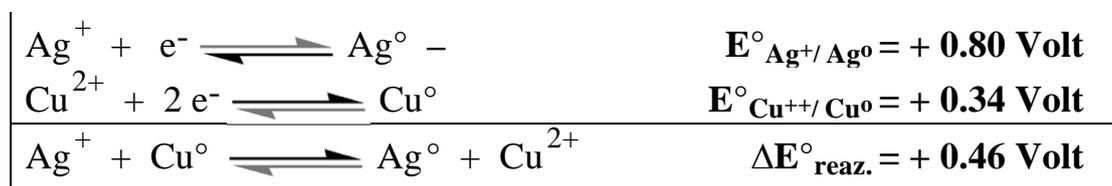
La coppia di elettrodi  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  da quindi luogo al seguente processo complessivo:



La reazione complessiva, nella direzione in cui è stata scritta, ha una elevata costante di equilibrio, talmente elevata che si potrebbe indicare con una sola freccia verso destra.

Qualora scrivessimo il processo in direzione opposta (la seconda semireazione meno la prima) avremmo avuto una costante di equilibrio molto piccola (la reazione procederebbe in senso inverso a quello della scrittura). I valori di potenziale di riduzione tabulati accanto alle due semireazioni, *di cui daremo conto appresso*, indicano la tendenza dei semiprocessi verso la riduzione delle specie chimiche interessate. Questi valori permettono di predire la direzione preferita dal processo globale. il semiprocesso che conduce alla riduzione del rame(II) ha un valore di potenziale superiore a quello che conduce alla riduzione dello zinco(II); questo significa che è favorita la riduzione del rame e pertanto il secondo processo sarà costretto a procedere in senso inverso, vale a dire verso l'ossidazione dello zinco.

Se l'elettrodo di rame  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  viene accoppiato ad un elettrodo ad argento  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$ , la reazione procede verso la riduzione dell'argento e l'ossidazione del rame, perchè il potenziale di riduzione dell'argento è superiore a quello del rame:



Per quanto un processo sia spostato verso destra o verso sinistra, in linea teorica è sempre possibile descriverlo come un equilibrio la cui costante assume valore rispettivamente molto grande o molto piccolo. In seguito illustreremo la relazione esistente tra la d.d.p. ( $\Delta E^\circ_{\text{reaz.}}$ ) e la costante di equilibrio di un processo redox.

## Equazione di Nernst

A temperatura e pressione costanti il lavoro extrameccanico compiuto da un sistema è minore, o al limite uguale se il processo è condotto reversibilmente, alla diminuzione di energia libera del sistema stesso:

$$|(\Delta G_{\text{sistema}})_{T,P}| \geq \text{Lavoro Extrameccanico}$$

Il lavoro che si compie su una carica elettrica  $dq$  è pari al prodotto della carica per la differenza di potenziale tra il punto di partenza e quello di arrivo. Questo lavoro viene fatto dal sistema, e, secondo la convenzione egoistica sarà negativo:

$$dG = dW' = - dq dV$$

Se si considera il movimento di un certo numero di moli  $n$  di elettroni, sottoposti alla differenza di potenziale finita  $\Delta V$ , avremo:

$$\Delta G = - n F \Delta V \quad (\text{scritta anche } \Delta G = - n F \Delta E)$$

ove  $F$  è il **Faraday**, cioè la carica, espressa in Coulomb, corrispondente ad un numero di Avogadro di elettroni ( $1 F = 6.022 \cdot 10^{23} * 1.602 \cdot 10^{-19} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ). Tenete bene in mente che il segno di  $\Delta E$  è sempre opposto a quello di  $\Delta G$ .

Consideriamo adesso **la più semplice schematizzazione** una generica semireazione (una semireazione non può avvenire da sola), scritta nel senso della riduzione:



per essa possiamo scrivere (**NOTA:**  $Q$  è il quoziente completo della semirazione) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

Indicando le attività delle specie chimiche mediante la parentesi tonda:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{(A_{RID})}{(A_{OX})}$$

dividendo per  $(- n F)$

$$\frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} + \frac{RT}{-nF} \ln \frac{(A_{RID})}{(A_{OX})}$$

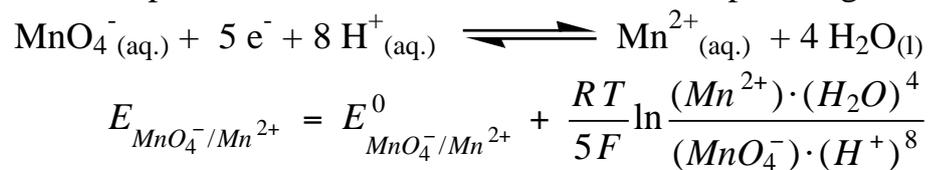
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A_{RID})}{(A_{OX})}$$

“ $E$ ” rappresenta la differenza di potenziale di un singolo elettrodo (definito come

potenziale della semireazione), mentre “ $E^\circ$ ” (*potenziale standard*) rappresenta la differenza di potenziale dell'elettrodo quando le attività di tutte le specie presente nella semireazione unitarie (pertanto il termine logaritmico sarà nullo).

Come già detto, il potenziale di un singolo elettrodo in pratica non è misurabile, in quanto l'utilizzo del terminale metallico di uno strumento di misura costituirebbe esso stesso un nuovo elettrodo sicché la misura effettuata risulta sempre una differenza dei potenziali dei due elettrodi così ottenuti.

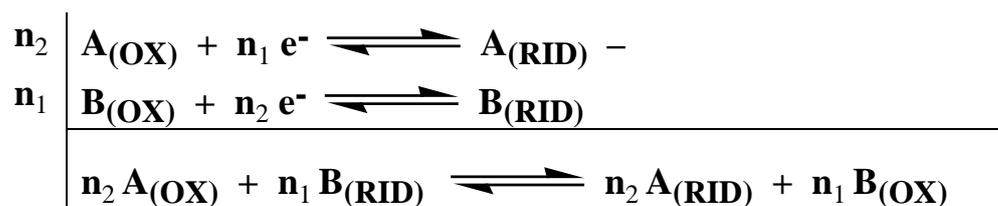
Così nel caso della specifica semireazione di riduzione del permanganato



Trattiamo ora il sistema “Pila” nel modo più generale supponendolo costituito dalle due seguenti coppie redox generiche:



Per questo sistema, con  $n_1 \neq n_2$ , si può scrivere una reazione globale sottraendo la seconda semireazione alla prima dopo avere moltiplicato le semireazioni stesse per i giusti coefficienti per realizzare il bilanciamento elettronico:



Per il processo globale vale ancora:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

cioè

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{(A_{RID})^{n_2} \cdot (B_{OX})^{n_1}}{(A_{OX})^{n_2} \cdot (B_{RID})^{n_1}}$$

nella quale

$$\Delta G^\circ = n_2 \Delta G_1^\circ - n_1 \Delta G_2^\circ$$

$\Delta G$  è una grandezza estensiva e segue il destino dei coefficienti moltiplicativi. Se  $\Delta G < 0$  la reazione, in quelle condizioni, avviene realmente verso destra; se  $\Delta G > 0$  la reazione avviene verso sinistra.

Dividendo la precedente relazione in riquadro per  $(-nF)$ , ove  $n$  è il numero di elettroni **globalmente** trasferito con la reazione perfettamente bilanciata, avremo:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A_{RID})^{n_2} \cdot (B_{OX})^{n_1}}{(A_{OX})^{n_2} \cdot (B_{RID})^{n_1}}$$

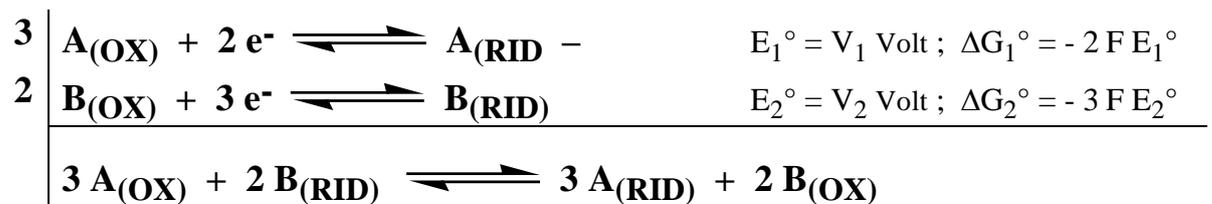
nella quale

$$\Delta E = E_1 - E_2 \qquad \Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

La differenza di potenziale (standard o meno), come per il  $\Delta G$ , segue il destino del verso con cui si scrive la reazione ma senza che si debba tenere conto dei coefficienti moltiplicativi. Ricordandoci che  $\Delta E$  ha sempre segno opposto a  $\Delta G$  possiamo dire che se, nelle condizioni attuali  $\Delta E > 0$  la reazione avviene realmente verso destra mentre se  $\Delta E < 0$  la reazione avviene verso sinistra.

Il seguente esempio numerico dovrebbe chiarire il motivo dell'assenza dei coefficienti nel calcolo della differenza di potenziale:

Si supponga che gli elettroni necessari nelle due semireazioni siano rispettivamente 2 e 3; allora per bilanciare la redox occorre moltiplicare la prima per 3 e la seconda per 2 prima di sottrarre la seconda reazione alla prima:



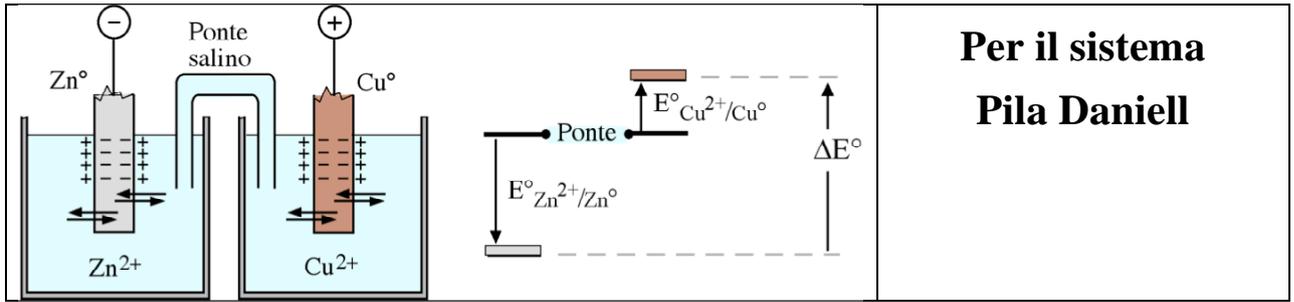
per essa il  $\Delta G^\circ$  sarà:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 3 \Delta G_1^\circ - 2 \Delta G_2^\circ = 3 (-2 F E_1^\circ) - 2 (-3 F E_2^\circ) \\ &= -6 F E_1^\circ + 6 F E_2^\circ = -6 F (E_1^\circ - E_2^\circ) \end{aligned}$$

per ottenere il  $\Delta E$  da un  $\Delta G$  occorre dividere per  $(-nF)$ . Nel nostro caso specifico  $n = 6$ , pertanto si deve dividere per  $(-6F)$ . Risulterà quindi:

$$\frac{\Delta G^\circ}{-6F} = \frac{-6F(E_1^\circ - E_2^\circ)}{-6F} \quad \text{ovvero} \quad \Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

come volevasi dimostrare.



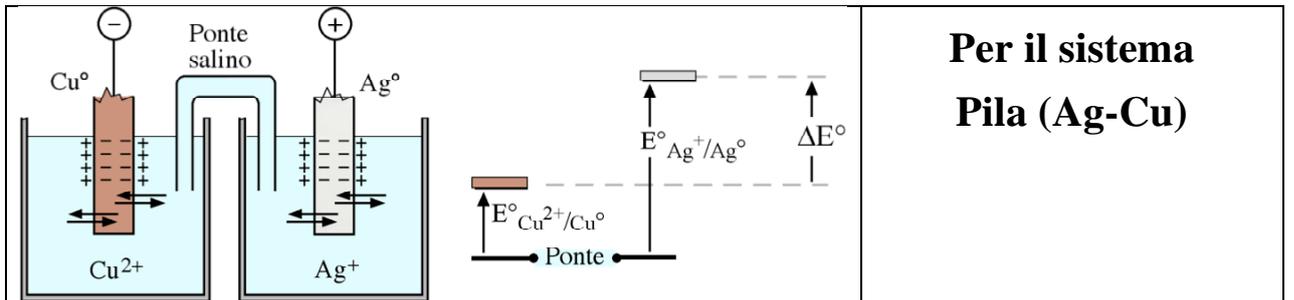
**Per il sistema  
Pila Daniell**

$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^\circ -$	$E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = +0.34 \text{ V}$	$G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = -2FE^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}$
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^\circ$	$E^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ} = -0.76 \text{ V}$	$G^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ} = -2FE^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ}$
$\text{Cu}^{++} + \text{Zn}^\circ \rightleftharpoons \text{Cu}^\circ + \text{Zn}^{++}$	$\Delta E^\circ = +1.10 \text{ V}$	$\Delta G^\circ_{\text{reaz.}} = G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} - G^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ}$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = \Delta G^\circ_{\text{reaz.}} + RT \ln \frac{(\cancel{\text{Cu}^\circ}) \cdot (\text{Zn}^{++})}{(\text{Cu}^{++}) \cdot (\cancel{\text{Zn}^\circ})} = \Delta G^\circ_{\text{reaz.}} + RT \ln \frac{(\text{Zn}^{++})}{(\text{Cu}^{++})}$$

$$\Delta E_{\text{reaz.}} = \Delta E^\circ_{\text{reaz.}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Zn}^{++})}{(\text{Cu}^{++})} \quad (\text{Abbiamo diviso per } -nF)$$

$$\Delta E^\circ_{\text{reaz.}} = \frac{\Delta G^\circ_{\text{reaz.}}}{-nF} = \frac{G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} - G^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ}}{-2F} = \frac{-2FE^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} + 2FE^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ}}{-2F} = E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} - E^\circ_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}^\circ}$$



**Per il sistema  
Pila (Ag-Cu)**

$2 \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^\circ -$	$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = +0.80 \text{ V}$	$G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = -FE^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ}$
$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^\circ$	$E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = +0.34 \text{ V}$	$G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ} = -2FE^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}$
$2\text{Ag}^+ + \text{Cu}^\circ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^\circ + \text{Cu}^{++}$	$\Delta E^\circ = +0.46 \text{ V}$	$\Delta G^\circ_{\text{reaz.}} = 2G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} - G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = \Delta G^\circ_{\text{reaz.}} + RT \ln \frac{(\cancel{\text{Ag}^\circ})^2 \cdot (\text{Cu}^{++})}{(\text{Ag}^+)^2 \cdot (\cancel{\text{Cu}^\circ})} = \Delta G^\circ_{\text{reaz.}} + RT \ln \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Ag}^+)^2}$$

$$\Delta E_{\text{reaz.}} = \Delta E^\circ_{\text{reaz.}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Cu}^{++})}{(\text{Ag}^+)^2} \quad (\text{Abbiamo diviso per } -nF)$$

$$\Delta E^\circ_{\text{reaz.}} = \frac{\Delta G^\circ_{\text{reaz.}}}{-nF} = \frac{2G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} - G^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}}{-2F} = \frac{-2FE^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} + 2FE^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}}{-2F} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} - E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^\circ}$$

## Relazione tra d.d.p. di una reazione e costante di equilibrio

Date le due seguenti relazioni:  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$      $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq})$

uguagliando i secondi membri

$$nF\Delta E^\circ = RT \ln(K_{eq})$$

da cui

$$\ln(K_{eq}) = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ$$

ed infine

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{nF}{RT} \Delta E^\circ\right)}$$

*La relazione ottenuta evidenzia che la costante di equilibrio di una reazione di ossidoriduzione dipende fortemente dal numero di elettroni trasferiti globalmente “n” e dalla differenza di potenziale standard “ΔE°”. Sia “n” che “ΔE°”, infatti, sono presenti come fattori esponenziali. Si deve pure notare che per differenze di potenziale dell’ordine di +0.2 volt, le costanti di equilibrio assumono valori molto elevati, mentre assumono valori molto bassi per valori negativi dello stesso ordine di grandezza.*

In altri termini, ad una semireazione o reazione redox è associato un potenziale elettrico ed a quest’ultimo è collegato al valore della costante di equilibrio. Tanto più elevato è il valore del potenziale, tanto più grande è il valore della costante di equilibrio della semireazione o reazione. Come abbiamo già detto, normalmente, e per uniformità di confronto tendiamo a riferirci al potenziale di riduzione, ma è ovvio che il potenziale della reazione vista come ossidazione è esattamente l’opposto al precedente, così come la costante di equilibrio risulta il valore inverso. A 25°C il termine F/(RT) risulta all’incirca:  $96500/(8.314 \cdot 298) = 38.9 \approx 39$ . La relazione tra Keq e la differenza di potenziale diventa

$$K_{eq} = e^{(n \cdot 39 \cdot \Delta E^\circ)}$$

Per esempio, supponendo  $n = 1$ :

$$\text{Per } \Delta E^\circ = 0.2\text{V} \quad K_{eq} \approx 2500$$

$$\text{Per } \Delta E^\circ = 0.4\text{V} \quad K_{eq} \approx 6 \times 10^6$$

Per la stessa reazione scritta in senso inverso

$$\text{Per } \Delta E^\circ = -0.2\text{V} \quad K_{eq} \approx 1/2500 \approx 0.0004$$

$$\text{Per } \Delta E^\circ = -0.4\text{V} \quad K_{eq} \approx 1/6 \times 10^6 \approx 1.7 \times 10^{-7}$$

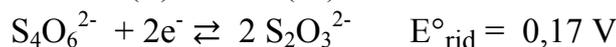
**Attenzione:** quando si utilizzano le semireazioni a mio avviso sarebbe utile, conveniente e forse più chiaro, specificare la tipologia del potenziale almeno con un semplice pedice tipo “ox.” o “rid.” anche se è presente la reazione cui lo stesso si riferisce. Ecco un esempio:

$\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^\circ_{\text{rid}} = +1.23\text{V}$
<b>Riferimento</b>	$2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^\circ_{\text{rid}} = 0.0\text{V}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g})$	$6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$E^\circ_{\text{ox}} = -1.23\text{V}$

Vi ricordo ancora che i potenziali tabulati nei libri o nei manuali si riferiscono in ogni modo alla semireazione di riduzione.

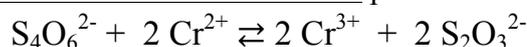
### DUE SEMPLICI ESERCIZI:

1) Il tetrionato ossida il cromo(II) a cromo(III) riducendosi a tiosolfato. Sapendo che:



Bilanciare la redox in forma ionica e calcolare la costante di equilibrio della reazione.

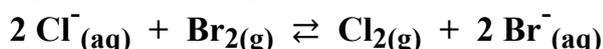
**Soluzione:** (la prima meno due volte la seconda per uno scambio di 2 elettroni):



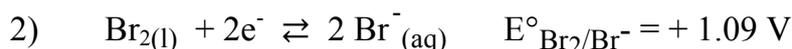
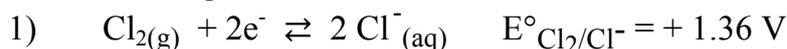
Il  $\Delta E^\circ$  sarà quello della prima semireazione meno quello della seconda senza dover tenere conto che la seconda è stata moltiplicata per due.

$$\ln(K_{eq}) = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ = \frac{2 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298.15} \cdot 0.67 = 52.2; \quad K_{eq} = e^{52.2} = 4.7 \times 10^{22}$$

2) Calcolare la costante di equilibrio della seguente reazione dai dati tabulati:



**Soluzione:** I dati tabulati da prendere in considerazione sono



La reazione globale risulta essere la seconda meno la prima semireazione con  $\Delta E^\circ$  che segue lo stesso destino ( $\Delta E^\circ_{\text{reaz.}} = -0.27 \text{ V}$ ). L'esercizio ora si svolge come il precedente:

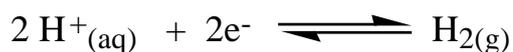
$$\ln(K_{eq}) = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ = \frac{2 \cdot 96485}{8.314 \cdot 298.15} \cdot (-0.27) = -21.02; \quad K_{eq} = e^{-21.02} = 7.4 \times 10^{-10}$$

## Un cenno sui diversi tipi di elettrodi

Il potenziale di un elettrodo differisce da quello standard come funzione delle attività di tutte le specie implicate nell'equilibrio, nel senso che una variazione della differenza di potenziale è legata alla variazione dell'attività di una qualunque delle specie chimiche presenti nell'equazione chimica.

Gli elettrodi nei quali un metallo allo stato di ossidazione zero fa parte della coppia redox vengono detti *elettrodi di prima specie*. Per le coppie redox che non contengono metalli si ricorre a terminali conduttori inerti, di solito platino o grafite.

Le coppie redox che presentano un gas allo stato di ossidazione zero costituiscono i cosiddetti *elettrodi a gas*. Per assemblare un elettrodo a gas bisognerebbe avere una “barra di gas” immersa in una soluzione dei suoi ioni. Come realizzare, ad esempio, gli elettrodi per le seguenti coppie redox ?



elettrodo a idrogeno (Arrhenius)



elettrodo a idrogeno (Broensted)

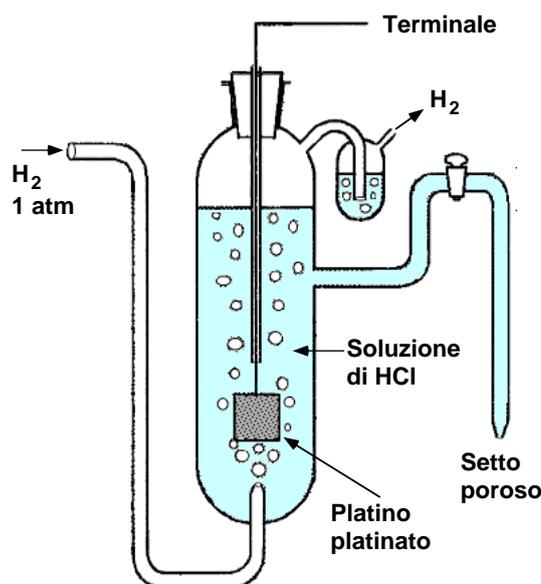
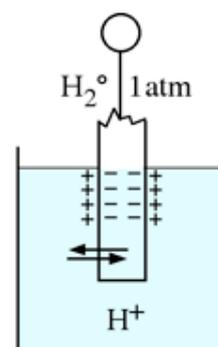


elettrodo a cloro

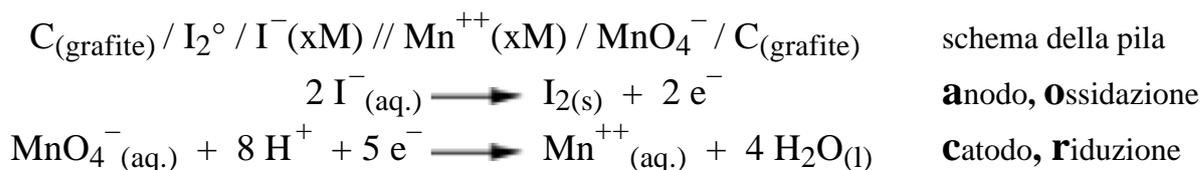
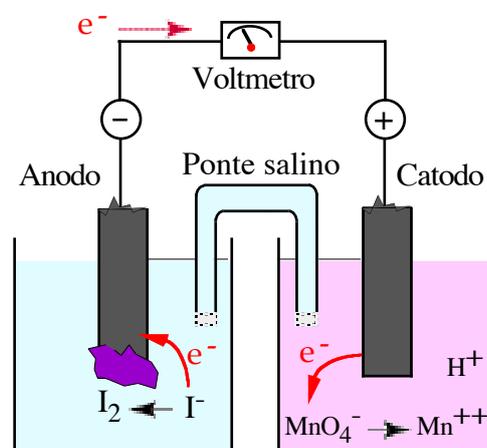


elettrodo a ossigeno

Non è possibile realizzare una barra di gas ma è possibile, utilizzando un terminale metallico di platino platinato su cui si gorgoglia il gas, mimare una situazione nella quale un sottile strato di gas adsorbito sul metallo è a contatto con la soluzione. Il metallo ha la funzione di trasportatore di elettroni fungendo da terminale. Gli elettrodi a gas sono poco maneggevoli e utilizzabili solo in laboratori ben attrezzati (necessità di mantenere rigorosamente costante la pressione del gas, pericolo per alcuni gas pericolosi etc.). Nella figura ho rappresentato un elettrodo a idrogeno.

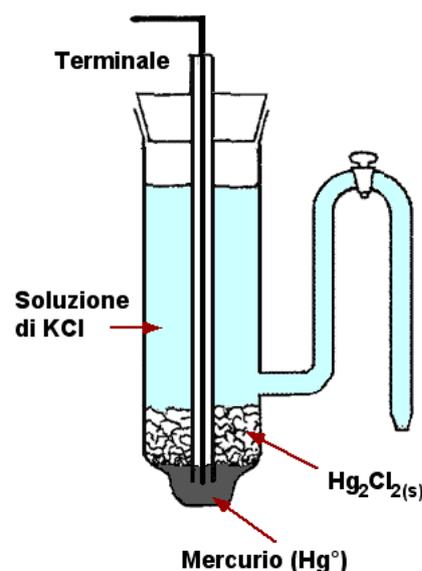


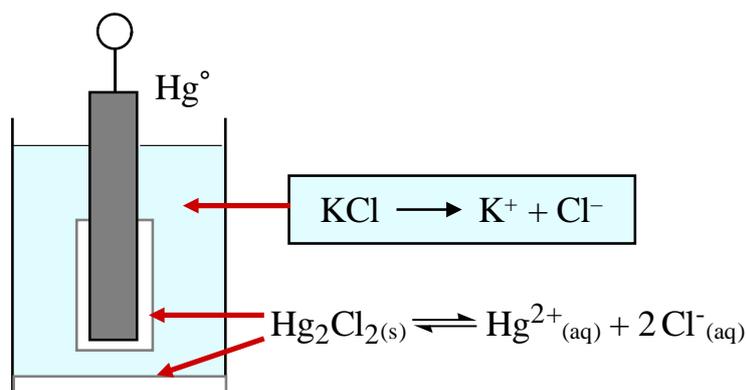
Un'altra tipologia di elettrodi nei quali si deve utilizzare un materiale conduttore inerte come terminale per trasportare gli elettroni sono quelli definiti “*semielementi redox*”. In questi elettrodi, le coppie redox sono due sostanze entrambe in soluzione o una di esse è un materiale non conduttore e pertanto non possono funzionare da terminali elettrodi. La pila illustrata nella figura accanto ne è un esempio. I due terminali elettrodi inerti sono di grafite. Durante il suo funzionamento, il permanganato si riduce a  $Mn^{2+}$  acquistando elettroni dal terminale e la soluzione si arricchisce di tali ioni, mentre lo ioduro si ossida a iodio cedendo elettroni e depositandosi sul terminale inerte. Ecco la schematizzazione della pila e le semireazioni principali agli elettrodi:



Per finire la rapida carrellata sui tipi di elettrodi esaminiamo quelli detti di *seconda specie*. Questi ultimi sono costituiti da un metallo ricoperto da un suo sale poco solubile a contatto con la soluzione contenente l'anione del sale medesimo. Il potenziale dell'elettrodo varia al variare dell'attività dell'anione. Un elettrodo che veniva utilizzato come riferimento appartiene proprio a questa categoria; si tratta dell'elettrodo a calomelano.

L'elettrodo a calomelano ha un terminale di connessione di metallo solido (Pt), ma il metallo in forma ridotta è il mercurio che è ricoperto da cloruro mercurioso ( $Hg_2Cl_2$  detto calomelano) che è a contatto con una soluzione acquosa di KCl.





L'elettrodo a calomelano può essere rappresentato, in forma puramente schematica, come una "barretta ideale" del metallo immerso in una soluzione satura di cloruro mercurioso e può stare anche a

contatto diretto con la parte solida del sale. L'aggiunta alla soluzione di una quantità rilevante di KCl retrocede l'equilibrio di solubilità di  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  per effetto dello ione a comune ( $\text{Cl}^-$ ) producendo, di fatto, una diminuzione dello ione  $\text{Hg}_2^{2+}$  in soluzione. Questo fatto spiega la dipendenza del potenziale dell'elettrodo dalla concentrazione di KCl.

L'equilibrio "complessivo" relativo alla coppia redox risulta il seguente:



L'unica specie ad attività variabile è l'anione cloruro mentre tutte le altre specie hanno attività unitaria, pertanto il potenziale dell'elettrodo sarà espresso come segue:

$$E_{cal} = E^\circ_{cal} - \frac{RT}{nF} \ln(\text{Cl}^-)^2 \quad \text{ma essendo } n = 2$$

$$E_{cal} = E^\circ_{cal} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

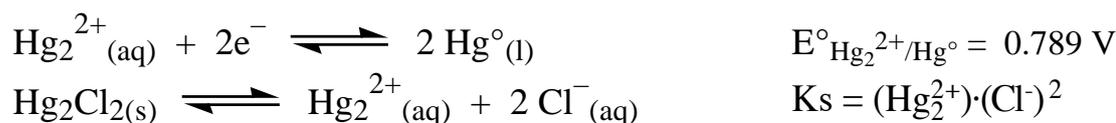
A 25°C il potenziale dell'elettrodo a calomelano assume i seguenti valori indicati secondo il valore crescente della concentrazione dell'anione cloruro:

$E_{cal}$	= + 0.3337 V	per $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$
$E_{cal}$	= + 0.2810 V	per $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$
$E^\circ_{cal}$	= + 0.2681 V	attività tutte unitarie (standard)
$E_{cal(sat)}$	= + 0.2415 V	soluz. satura di KCl (SCE)

Notate che il valore del potenziale standard differisce dal valore assunto quando la concentrazione è 1.0 molare di KCl, ciò è dovuto al fatto che in queste condizioni l'attività dell'anione ( $\text{Cl}^-$ ) = 0.606 (con  $\gamma = 0.606$ ), mentre quando  $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$  il valore dell'attività di ( $\text{Cl}^-$ ) = 0.078 (con  $\gamma = 0.78$ ).

La reazione complessiva descritta per l'elettrodo a calomelano può essere

considerata come l'insieme dei due seguenti equilibri:



Il potenziale attuale dell'elettrodo è dovuto alla prima semireazione, ma la concentrazione di  $\text{Hg}_2^{2+}$  è dipendente dalla posizione del secondo equilibrio. L'equazione di Nernst per l'equilibrio relativo alla riduzione di  $\text{Hg}_2^{2+}$  sarà

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(\text{Hg}_2^{2+})}; \quad \text{essendo} \quad (\text{Hg}_2^{2+}) = \frac{K_s}{(\text{Cl}^-)^2}$$

sarà

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Cl}^-)^2}{K_s}$$

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K_s} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

ponendo

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^\circ} = E^\circ_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{K_s}$$

ritroviamo l'equazione già descritta prima

$$E_{\text{cal}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^\circ} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

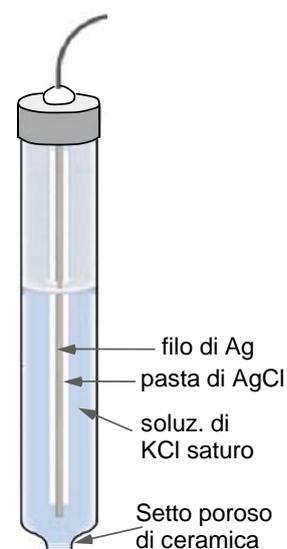
**NOTA:**  $E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^\circ}$  ricavato dalla penultima equazione non risulta perfetto a causa del basso valore della costante di solubilità del cloruro mercurioso.

All'elettrodo a calomelano, per motivi sia pratici sia per le problematiche di smaltimento del mercurio, spesso si preferisce l'elettrodo di seconda specie ad argento/cloruro di argento, costituito da un filo di argento rivestito da un impasto di  $\text{AgCl}$  (sale poco solubile), immerso in una soluzione di  $\text{KCl}$ . La reazione complessiva per questo tipo di elettrodo è la seguente



Pertanto l'equazione di Nernst per questo elettrodo sarà

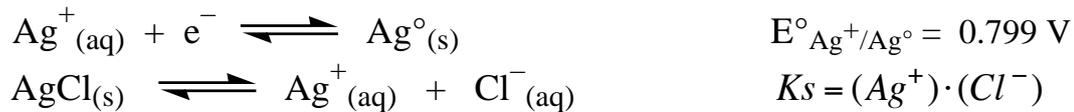
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$



A 25°C il potenziale dell'elettrodo "argento/cloruro di argento" assume i seguenti valori indicati secondo il valore crescente della concentrazione dell'anione cloruro:

$E_{\text{cal}}$	$= + 0.2901 \text{ V}$	per $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$
$E_{\text{cal}}$	$= + 0.2272 \text{ V}$	per $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$
$E_{\text{cal}}^{\circ}$	$= + 0.2220 \text{ V}$	attività tutte unitarie (standard)
$E_{\text{cal(sat)}}$	$= + 0.1989 \text{ V}$	soluz. satura di KCl

La reazione complessiva può essere considerata come l'insieme dei due seguenti equilibri:



L'equazione di Nernst per l'equilibrio relativo alla riduzione di  $\text{Ag}^+$  sarà

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(\text{Ag}^+)} \quad \text{essendo} \quad (\text{Ag}^+) = \frac{K_s}{(\text{Cl}^-)}$$

sarà

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Cl}^-)}{K_s}$$

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_s} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

ponendo

$$E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_s}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}} - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

**NOTA:**  $E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}}$  ricavato dalla penultima equazione risulta coerente con quello dichiarato standard usando il valore di  $K_s = 1.7 \times 10^{-10}$  per il cloruro di argento.

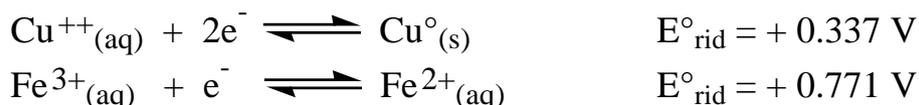
## Note illustrative sulla direzione di un processo Redox

Consideriamo il semplice processo ossidoriduttivo:



e per semplicità supponiamo di trovarci nelle **condizioni standard**, cioè supponiamo che le attività di tutte le specie sia unitaria (certamente è così per  $\text{Cu}^{\circ}$ ). Quale sarà la direzione del processo nell'intento, da parte del sistema chimico, di raggiungere l'equilibrio ?

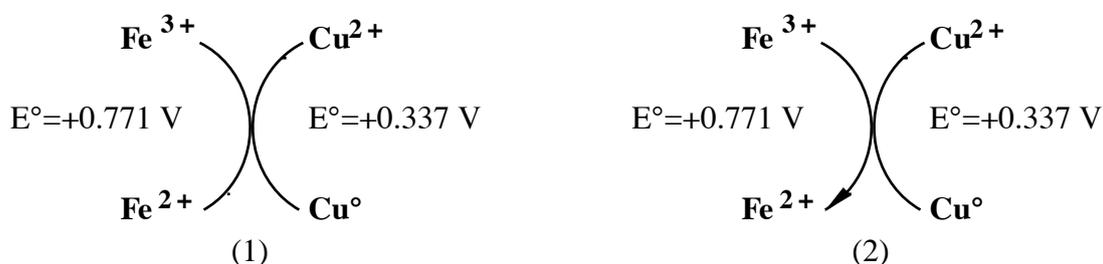
Ricordiamoci che i potenziali elettrochimici sono convenzionalmente intesi nel senso della riduzione, quindi, il loro valore espresso in Volt, indica la tendenza della specie a ridursi e cioè la sua capacità a comportandosi da agente ossidante.



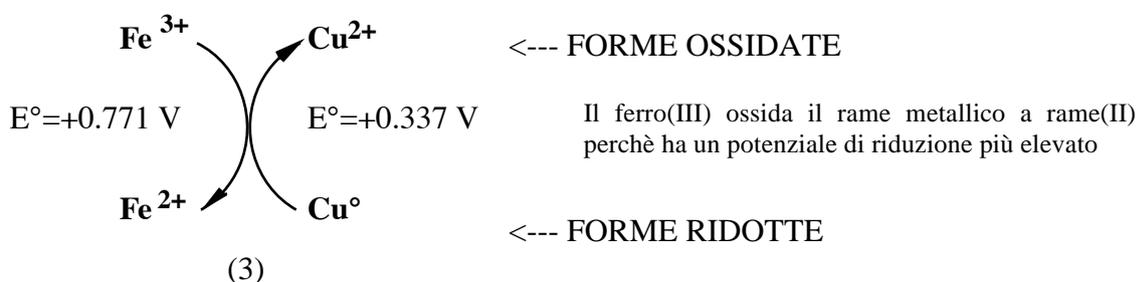
Dai valori di potenziale di riduzione di letteratura si capisce che il ferro(3+) tende a ridursi meglio del rame(2+), pertanto il processo evolverà in tal senso, con la riduzione del ferro e l'ossidazione del rame (direzione opposta a quella proposta nello schema iniziale). Se poi la differenza di potenziale ha valori sufficientemente elevati, il processo tende ad assumere carattere di completezza.

Per visualizzare in modo coreografico il verso che può avere la reazione di ossidoriduzione occorre scrivere le forme ossidate in alto e le rispettive forme ridotte in basso (potrebbe andare bene anche sinistra e destra, l'importante è che le forme ridotte e ossidate stiano dalla stessa parte). **La miscela può avere come reagenti e prodotti i composti chimici in croce.**

A questo punto, per non doversi ricordare nulla a memoria, scrivete i rispettivi potenziali di riduzione e tracciate due linee curve che congiungano forme ossidate e ridotte (1).



Chi ha il potenziale più elevato vince, e in tal senso si individuerà la prima freccia (2): la seconda direzione sarà ovviamente opposta (3).



La pila equivalente sarà si schematizza nel modo seguente:



## Potenziali normali e potenziali standard

I potenziali elettrodi, come abbiamo già detto, non sono direttamente misurabili. Ci chiediamo allora che cosa sono i valori tabulati su tutti i libri che sono dichiarati come potenziali di riduzione di una coppia redox ?

Si tratta in realtà di valori relativi e non assoluti, riferiti ad un elettrodo preso come riferimento, qualcosa di simile a quanto fatto da Pauling nel definire l'elettronegatività degli elementi. In pratica nessun valore è corretto, ma sono tutti "sbagliati" della stessa quantità pari al valore del potenziale dell'elettrodo di riferimento. L'assegnazione del valore 0.0 V al potenziale standard dell'elettrodo standard a idrogeno è arbitraria, ma consente di definire una serie elettrochimica di potenziali elettrodi standard relativi. Dato che l'errore è costante e che i dati sono sommabili, i valori sono correttamente utilizzabili per definire la **forza ossidante** di una coppia redox, necessaria per predire la forza elettromotrice di una pila e l'effettivo valore della costante di equilibrio della reazione che la determina.

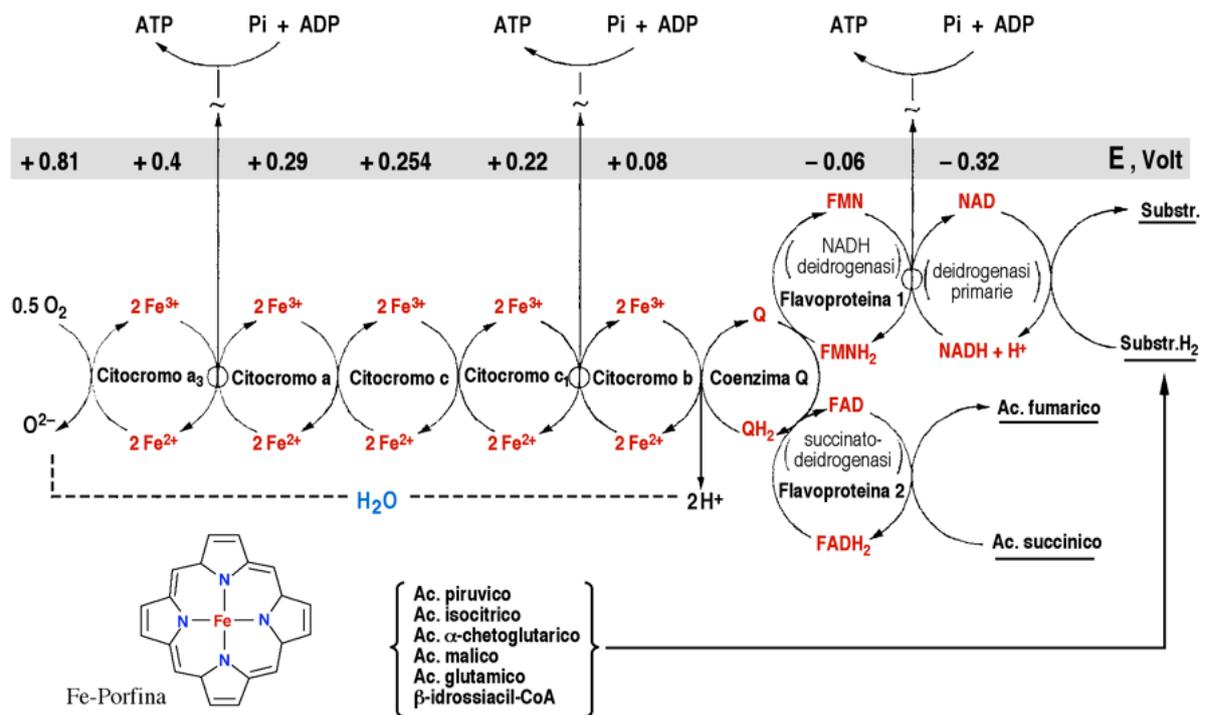
L'elettrodo che si prende come riferimento per la determinazione dei potenziali standard, anche in conseguenza di altre definizioni riguardanti i potenziali termodinamici dello ione  $H^+$ , è l'elettrodo standard ad idrogeno: **Standard Hydrogen Electrode (SHE)**.

I valori tabulati e definiti come standard (attività unitarie) non sono ottenuti per semplice misurazione rispetto all'elettrodo di riferimento, ma sono determinati mediante particolari estrapolazioni a concentrazione nulla dopo successive misurazioni effettuate a concentrazioni decrescenti di forza ionica. Questo argomento esula dalla nostra trattazione elementare.

Le misurazioni dirette di f.e.m. di pile con elettrodi non standard, ma con soluzioni con concentrazioni 1 M, forniscono dei risultati approssimati rispetto ai valori standard, ma permettono di costruire una scala di valori soddisfacente per scopi qualitativi. Facciamo ad esempio, un rapido calcolo con l'equazione di Nernst a 25°C. Per una coppia redox che scambia un elettrone, quando  $[Z]=1M$  si ha  $(Z) = 0.37$  (pertanto una differenza rilevante tra attività e concentrazione), si calcola un errore di 0.025V; l'errore scende a 0.013V per  $(Z) = 0.6$  (caso reale per l'elettrodo a calomelano). Se poi gli elettroni raddoppiano, l'errore si dimezza in entrambi i casi.

Potenziali standard a pH=7 per alcune semireazioni di interesse biologico

Reazione	$E^{\circ}_{rid}$ , Volt
$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 0.815
$Fe^{3+}(cit a) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit a)$	+ 0.29
$Fe^{3+}(cit c) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit c)$	+ 0.254
$Fe^{3+}(cit c1) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit c1)$	+ 0.22
$Fe^{3+}(cit b) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(cit b)$	+ 0.08
$Fumarato^{--} + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Succinato^{--}$	+ 0.01
$Piruvato^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons lattato^-$	- 0.19
$NAD^+ + H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons NADH$	- 0.32
$Ac.a\text{-chetoglutamico} + CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Ac.Isocitrico$	- 0.38
$Ac. Acetico + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons Acetaldeide + H_2O$	- 0.60

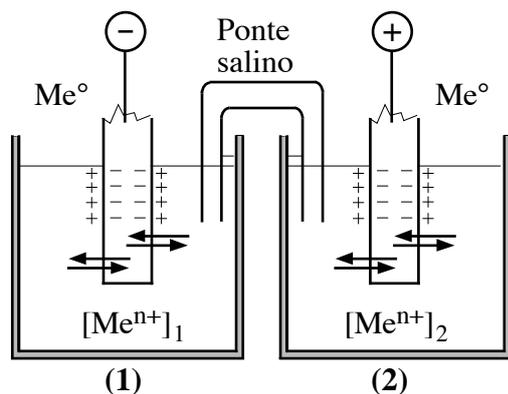


Nella catena respiratoria, come nelle normali pile, gli elettroni (carica negativa) fluiscono dal punto potenziale minore verso il potenziale maggiore (la specie che ha il potenziale di riduzione maggiore tende a ridursi acquistando elettroni).

## Le pile a concentrazione

Una pila a concentrazione è composta da due elettrodi costituiti dalla medesima coppia redox coniugata. La forza elettromotrice ottenibile da una tale pila è dovuta al diverso quoziente di semireazione per il semplice fatto che il potenziale standard è lo stesso.

Facciamo riferimento ad un elettrodo di prima specie per il quale, come sappiamo, il potenziale può variare al variare della concentrazione della specie presente in soluzione in forma ossidata. Il polo positivo della pila a concentrazione sarà il terminale dell'elettrodo avente la concentrazione della forma ossidata con valore maggiore ( $[Me^{n+}]_2$  in figura) e la sua f.e.m. sarà funzione del rapporto delle due attività:



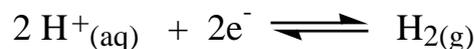
$$E_2 = E_{Me^{n+}/Me^{\circ}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Me^{\circ})_2}{(Me^{n+})_2}$$

$$E_1 = E_{Me^{n+}/Me^{\circ}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Me^{\circ})_1}{(Me^{n+})_1}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Me^{n+})_2}{(Me^{n+})_1}$$

## Principio di base del piaccmetro

Un elettrodo a idrogeno realizza la seguente semireazione:



per essa

$$E_1 = E_{H^{+}/H_2}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H_2^{\circ})}{(H^{+})^2}$$

se la pressione del gas è unitaria

$$E_1 = E_{H^{+}/H_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(H^{+})^2}$$

per la proprietà dei logaritmi

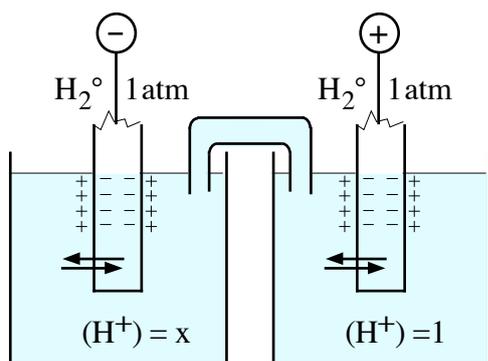
$$E_1 = E_{H^{+}/H_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln (H^{+})^2$$

ed ancora

$$E_1 = E_{H^{+}/H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (H^{+})$$

Il risultato ottenuto conferma che il potenziale di un elettrodo ad idrogeno dipende dalla concentrazione idrogenionica della soluzione.

Pensiamo una pila schematizzata nella figura seguente. L'elettrodo di destra (right) è quello standard a idrogeno, quello di sinistra (left) è un elettrodo a idrogeno con l'attività di  $H^{+}$  incognita ma supposta minore di 1.



### Schema di principio di un piaccametro.

L'elettrodo di sinistra è quello di misura, quello di destra è quello di riferimento per completare la pila.

Nell'ipotesi che l'attività incognita sia inferiore a 1, l'elettrodo positivo risulterà quello standard posto a destra e il valore della differenza di potenziale della pila sarà:

$$\Delta E = E_{catodo} - E_{anodo} = E_{right} - E_{left}$$

ovvero

$$\Delta E = E_{H^+/H_2}^o + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_{right} - E_{H^+/H_2}^o + \frac{RT}{F} \ln(H^+)_{left}$$

semplificando il potenziale standard e mettendo in evidenza  $RT/F$

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)_{right}}{(H^+)_{left}}$$

se l'attività protonica del semielemento di destra è unitaria

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(H^+)_{left}}$$

per la ben nota proprietà dei logaritmi

$$\Delta E = -\frac{RT}{F} \ln(H^+)_{left}$$

trasformando in log decimale

$$\Delta E = -\frac{RT}{F} 2.303 \cdot \log(H^+)_{left}$$

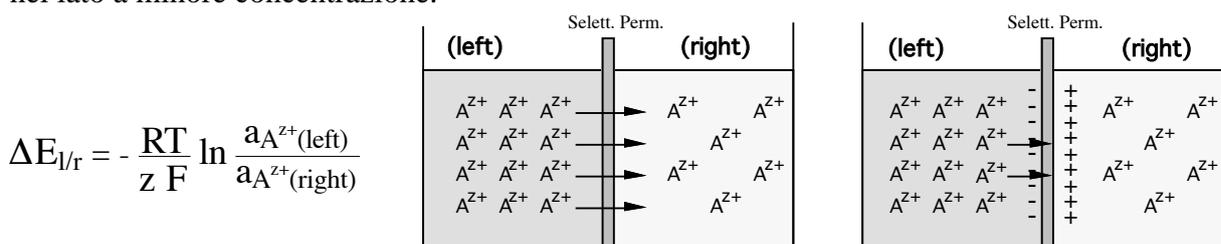
ovvero

$$\Delta E = \frac{RT}{F} 2.303 \cdot pH$$

Tarando opportunamente un Voltmetro elettronico, si può ottenere direttamente la lettura del pH su un display. Un moderno Piaccametro non utilizza l'elettrodo a idrogeno perchè troppo ingombrante, poco pratico (richiede molta attenzione da parte dell'operatore) e anche pericoloso (bombole di idrogeno). In pratica si utilizzano elettrodi sensibili alla concentrazione protonica (elettrodo a vetro) e la pila viene completata con altri elettrodi usati come riferimento (es. calomelano saturo o argento/cloruro di argento); spetta al sistema elettronico con opportuni amplificatori e offset gestire la taratura ottenuta mediante tamponi di precisione preparati a particolari valori di pH (tra i più gettonati ci sono i valori 4.0, 7.0 e 10.0). Gli elettrodi moderni sono ormai piuttosto miniaturizzati e talvolta sono assemblati in un unico ditale da introdurre nella soluzione in esame.

## Un cenno sui potenziali di membrana

Consideriamo un semplice sistema **ideale** costituito da due soluzioni di un soluto **ionico** poste a contatto attraverso una **membrana selettivamente permeabile**. Se supponiamo, per semplicità, che l'unico ione diffusibile sia quello con carica positiva, si innesca il processo di diffusione passiva dello ione verso lo scomparto in cui è presente a concentrazione minore. La diffusione tosto si arresta perchè contrastata da una differenza di potenziale elettrico che si viene a creare. Senza voler entrare nel dettaglio del processo, la differenza di potenziale sulle facce della membrana assumerà un valore dipendente dal rapporto di concentrazione e con il valore positivo nel lato a minore concentrazione.



Nelle reali membrane cellulari la formazione del potenziale di membrana deriva da un complesso sistema di diffusione attiva e passiva che in ogni modo induce una differente concentrazione ionica che, in modo simile a quanto detto, produce una differenza di potenziale elettrico. L'equazione utilizzata per calcolare la differenza di potenziale elettrico è la consueta equazione di Nernst opportunamente modificata.

## UN CENNO SULLE PILE COMMERCIALI

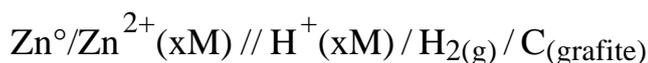
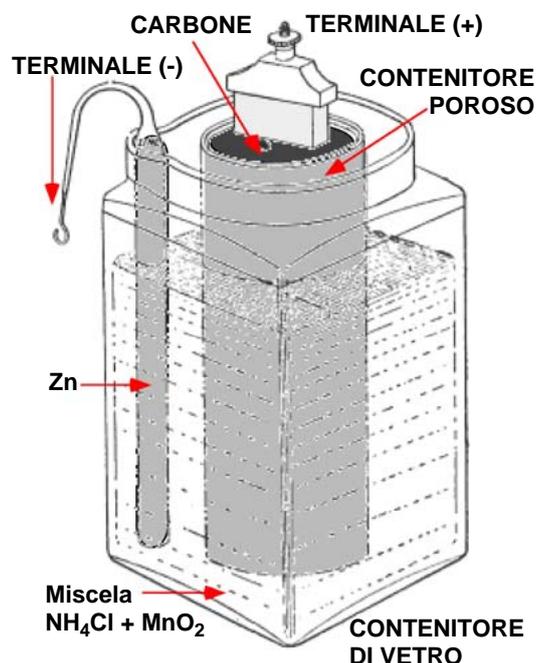
Le pile commerciali hanno avuto nel tempo notevoli sviluppi e altrettante variazioni costruttive. Questi oggetti, infatti, devono possedere particolari requisiti come la trasportabilità, la maneggevolezza, la durata e la sicurezza durante il loro uso. Alcune pile commerciali hanno prodotto un notevole inquinamento sia a causa delle sostanze tossiche in esse contenute (es. mercurio) che a causa del poco adeguato sistema di smaltimento dei materiali ormai deteriorati o non più funzionanti. Da più parti viene richiesto a gran voce l'uso di materiali poco inquinanti, ma il problema, ancora oggi, non è del tutto risolto.

Le pile commerciali sono classificate in due grandi categorie: **Celle voltaiche primarie e secondarie** (ovvero non ricaricabili e ricaricabili). Se si applica ad una pila una differenza di potenziale di segno opposto a quella da essa fornita ma di valore leggermente superiore, si inverte il processo reattivo. In linea teorica, pertanto, tutte le pile dovrebbero essere ricaricabili. In pratica si hanno mescolamenti delle sostanze chimiche e reazioni indesiderate che rendono

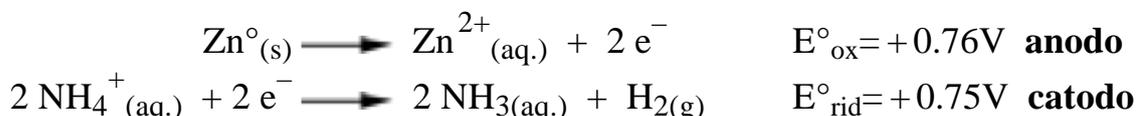
impossibile un ritorno alla condizione di partenza a meno di costruire sistemi espressamente progettati per funzionare da batterie ricaricabili.

Il prototipo delle pile commerciali primarie è la cella Leclanché costruita da George Leclanché e brevettata nel lontano 1866.

Essa era costituita da un contenitore di vetro dentro cui veniva posta una soluzione dell'elettrolita cloruro di ammonio, un terminale catodico di carbone pressato sostenuto da un contenitore poroso e un terminale anodico di zinco. Nella soluzione era disperso del diossido di manganese che serviva da depolarizzante. La pila può essere schematizzata nel modo seguente:



Durante il funzionamento reazioni all'anodo e al catodo sono rispettivamente:



La produzione di idrogeno tende a polarizzare l'elettrodo di carbone, si riduce la superficie di scambio per gli elettroni e come conseguenza aumenta la resistenza interna. Nel caso in cui è richiesta una corrente elettrica elevata questo fatto riduce la differenza di potenziale fornita dalla pila. Per correnti non troppo elevate l'idrogeno prodotto viene eliminato dal diossido di manganese mediante la seguente reazione:

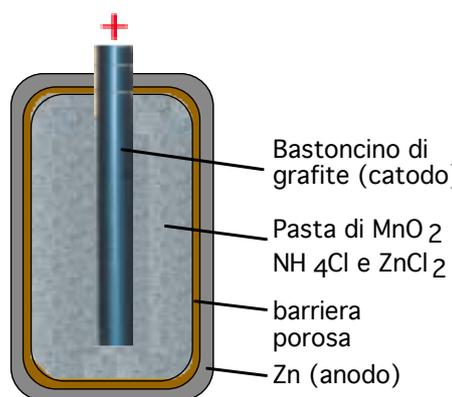


Il processo globale, pertanto, può ritenersi il seguente:

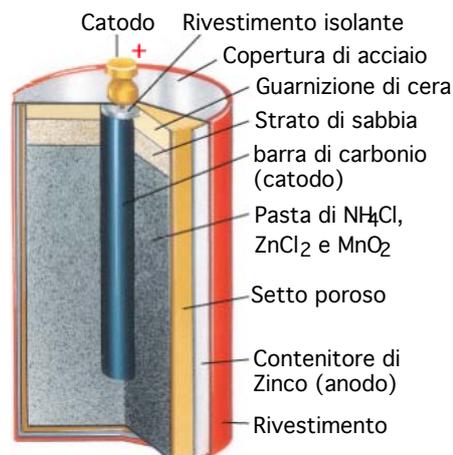


**NOTA:** Il potenziale tabulato per la riduzione dello zinco e  $\text{Zn}^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$  si riferisce alla riduzione. Nel nostro caso il potenziale si riferisce alla ossidazione dello zinco ( $E^{\circ}_{\text{ox}} = +0.76\text{V}$ ).

## PILE A SECCO E BATTERIE ALCALINE

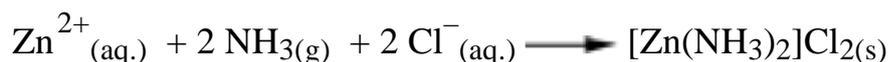


Rappresentazione molto schematica



Rappresentazione 3D più dettagliata

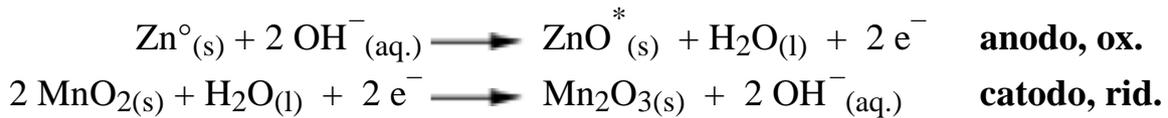
La prima pila a secco commerciale è una variante della cella Leclanchè. La soluzione acquosa viene sostituita da una pasta umida molto compatta contenente le stesse sostanze della cella Leclanchè più del cloruro di zinco; il catodo di carbone viene sostituito con un bastoncino di grafite e il contenitore risulta essere lo stesso anodo di zinco foggato come un contenitore cilindrico. Tutto il sistema viene quindi racchiuso ermeticamente con un involucro di acciaio. Le reazioni sono praticamente le stesse: l'idrogeno sviluppato al catodo viene eliminato dal diossido di manganese, e l'ammoniaca, questa volta gassosa perchè non c'è molta acqua per scioglierla va a complessare lo zinco presente in soluzione:



Se non avvenisse questa reazione la pila potrebbe rompersi sotto la pressione esercitata dai gas che si sviluppano.

Il cloruro di ammonio presente in soluzione produce una certa acidità che lentamente scioglie lo zinco anche quando la pila non è in funzione.

Le pile alcaline non hanno il precedente inconveniente e possono essere conservate più a lungo. Dal punto di vista dei materiali, **le batterie alcaline** si differenziano principalmente da quelle acide per la sostituzione del cloruro di ammonio con KOH o NaOH. Le celle alcaline producono pressappoco la stessa f.e.m. di quelle acide (1.54 V contro 1.5 V) e pertanto possono sostituirle senza modificare gli apparecchi utilizzatori. Le reazioni che si verificano rispettivamente all'anodo e al catodo sono le seguenti

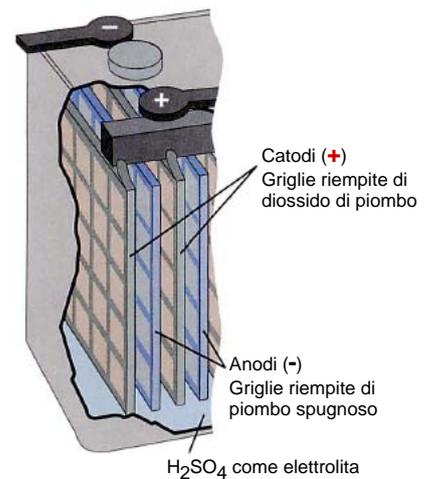


La mancata produzione di gas ( $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$ ) permette a questo tipo di celle di mantenere abbastanza costante la f.e.m. al variare della corrente erogata.

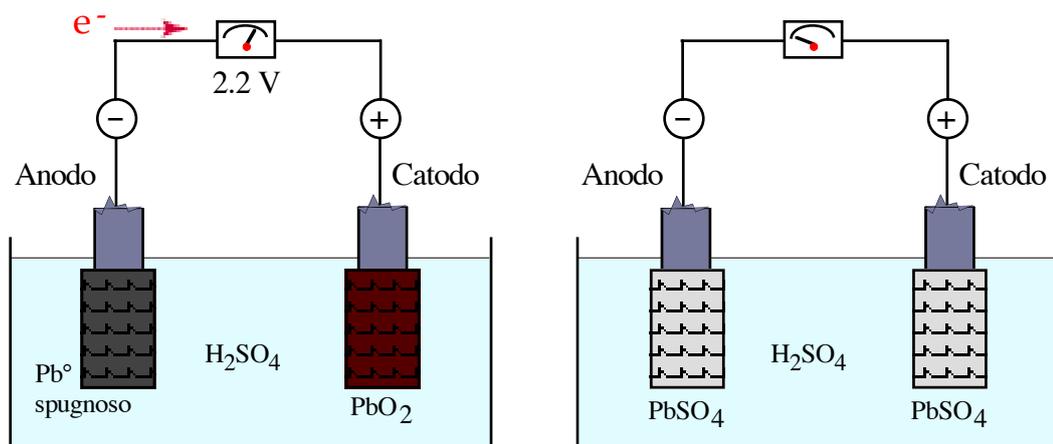
\* In umido può formarsi idrossido di zinco solido.

## ACCUMULATORI AL PIOMBO

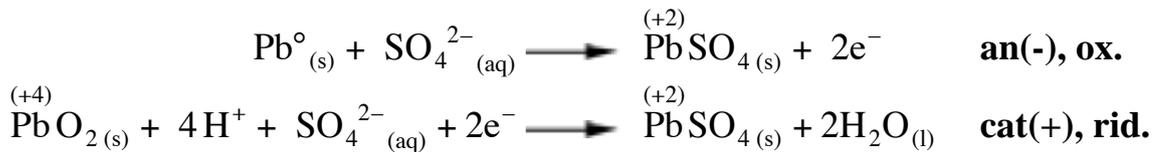
Sono le comuni batterie utilizzate nelle autovetture, nei giocattoli a trazione elettrica e nei comuni gruppi di continuità. Ciascun elemento riesce a fornire una f.e.m. pari a 2.2 V max. Sia il catodo che l'anodo sono costituiti da un supporto di piombo a forma di griglia. Nella griglia anodica (polo negativo) viene pressato del **piombo spugnoso** mentre nella griglia catodica (polo positivo) viene pressato del **diossido di piombo** pochissimo solubile. Entrambi gli elettrodi sono immersi in una soluzione concentrata di acido solforico (circa 4 moli/Litro).



Durante il funzionamento, all'anodo avviene l'ossidazione del piombo(0) a piombo(II) che precipita direttamente in loco come solfato di piombo(II). Nella zona catodica avviene la riduzione del piombo(IV) a piombo(II) che precipita anch'esso sotto forma di solfato di piombo(II).



Le reazioni che si verificano rispettivamente all'anodo e al catodo sono pertanto le seguenti



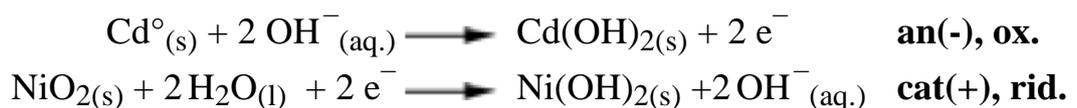
Durante il processo di scarica nella soluzione si consuma Acido solforico e si forma acqua con diminuzione della densità della soluzione (in passato si poteva controllare la densità per verificare lo stato di carica, oggi non è più possibile perché le batterie sono perfettamente sigillate). Se un elemento viene scaricato completamente, si possono formare grossi granuli di  $\text{PbSO}_4$  e la loro parte più interna non viene più ripristinata durante il processo di ricarica, e ciò riduce la capacità di accumulo.

Durante il processo di ricarica le reazioni avvengono al contrario, la corrente fluisce in senso inverso con l'inversione anche di anodo e catodo. Se si prolunga la ricarica, quando il sistema non può più convertire  $\text{PbSO}_4$  in  $\text{Pb}^\circ$  e  $\text{PbO}_2$  si verifica l'elettrolisi dell'acqua, la tensione ai capi di ogni cella supera i 2.2 V, si producono i gas  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  che per azione meccanica danneggiano la consistenza degli elettrodi.

### [Celle secondarie al Nichel/Cadmio e Nichel/MH]

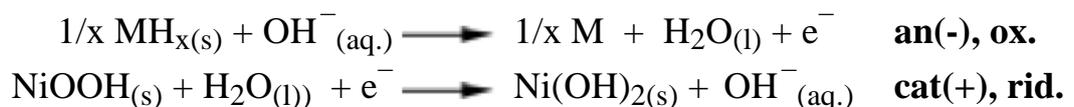
In queste batterie ricaricabili l'anodo(-) è il cadmio e il catodo(+) è l'ossido di nichel(IV), mentre l'elettrolita è una pasta basica di idrossido di potassio. Si tratta di un elemento di più elevata capacità rispetto alle comuni pile alcaline. La differenza di potenziale ai poli è di 1.2 Volt.

Le reazioni che si verificano rispettivamente all'anodo e al catodo sono pertanto le seguenti



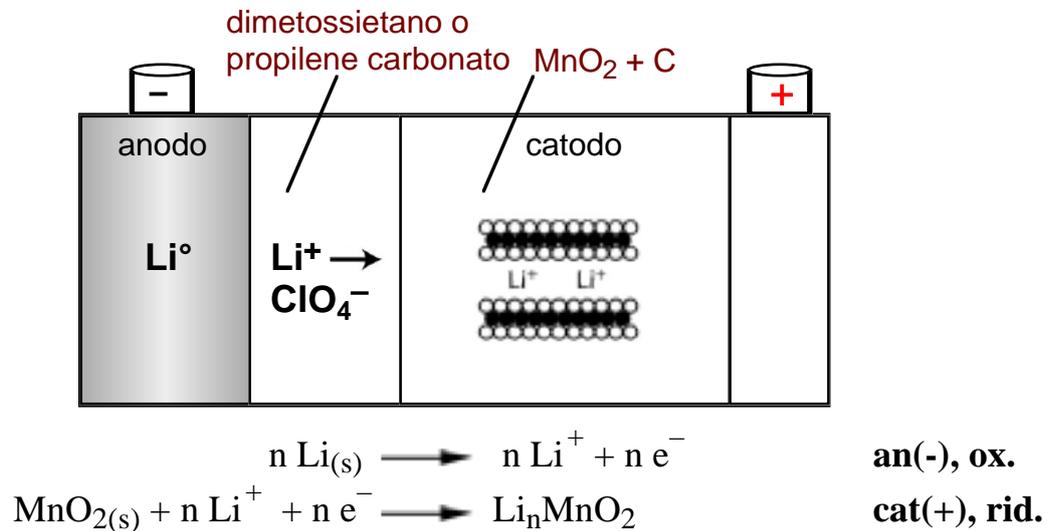
I prodotti solidi che si formano aderiscono alla superficie degli elettrodi, pertanto la pila può essere ricaricata applicando un differenza di potenziale di segno opposto a quella dovuta alla pila durante il periodo di erogazione di corrente. Queste pile possono essere sigillate perchè durante il funzionamento non si svolgono gas.

Le attuali pile commerciali non usano più il cadmio perchè fortemente inquinante. Al suo posto si usano degli idruri metallici meno inquinanti.



### [Celle secondarie al Litio e derivate]

Il litio è un metallo bianco argenteo che presenta una densità molto bassa, quasi la metà di quella dell'acqua ( $0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Le celle voltaiche al litio consentono di ottenere elevati voltaggi a seconda del tipo di assemblaggio e, vista la loro leggerezza sono sembrate ideali per i dispositivi elettronici portatili.



All'anodo il litio metallico viene ossidato a  $\text{Li}^{+}$  che migra nel solvente organico verso il catodo. Qui gli ioni vengono inseriti in strati di diossido di manganese e carbonio. Durante il funzionamento gli elettroni arrivano al catodo, per mantenere l'elettroneutralità, attraverso il circuito esterno.

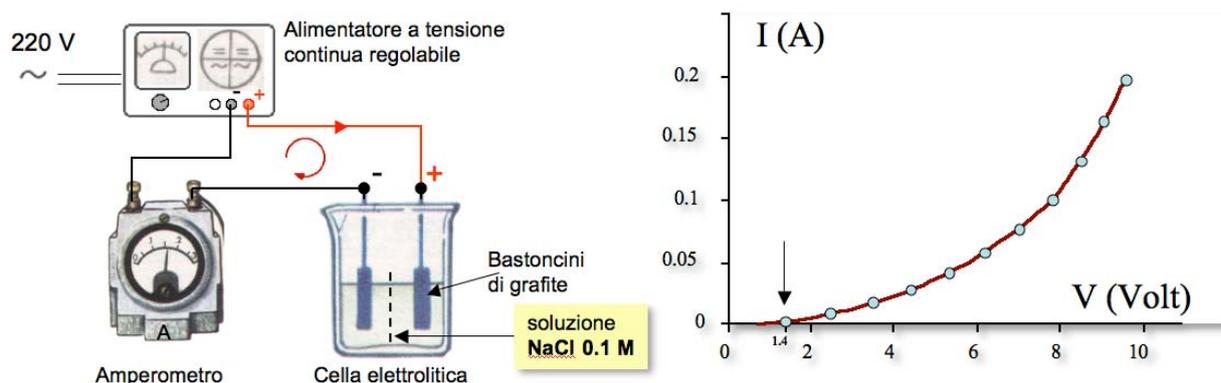
Le pile con litio metallico (elemento molto reattivo) a contatto con i solventi organici può produrre vigorose esplosioni e incendi. Per questo motivo sono state proposte in molte varianti fino all'abbandono, almeno per i dispositivi elettronici portatili più comuni, a favore di elementi galvanici detti agli **ioni di litio** ed, in ultimo ai **polimeri di litio**.

Le batterie al litio, in genere, non soffrono dei problemi del tipo "effetto memoria", ma presentano altri problemi. Se non sono utilizzate per un lungo periodo di tempo, infatti, perdono la mobilità degli ioni e questo fatto si traduce in un deterioramento dovuto all'aumento della resistenza elettrica interna. Inoltre, alcuni tipi di batterie al litio (e anche quelle ai polimeri di litio) soffrono l'alta temperatura.

## ELETTROLISI

L'elettrolisi è un modo di utilizzare l'energia elettrica per fare avvenire reazioni che in quelle condizioni non sono spontanee (tendono ad avvenire in senso contrario). Se si applica ad una pila una differenza di potenziale di segno opposto a quella da essa fornita ma di valore leggermente superiore, si inverte il processo reattivo.

Usualmente l'elettrolisi viene fatta immergendo due terminali di materiale conduttore, collegati ai poli di un alimentatore capace di erogare tensione continua regolabile, dentro un contenitore in cui è presente il cosiddetto bagno elettrolitico. Il bagno elettrolitico e i terminali variano in funzione dello scopo che ci si prefigge; ad esempio il bagno può essere una soluzione acquosa di opportune sostanze oppure un sale fuso. Nella pratica quotidiana il modo più semplice *per condurre un processo di elettrolisi* consiste nell'utilizzare due terminali metallici inerti (platino) o alle volte dei bastoncini di grafite immersi in una soluzione acquosa di un sale (es. NaCl, prodotto chimico di facile ritrovamento) e di collegarli ai capi di una batteria o alimentatore. Se nel contenitore è presente solo acqua distillata, nel circuito non si manifesta alcuna corrente elettrica apprezzabile perché l'acqua è un isolante ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 5.5 \mu\text{S m}^{-1} = 0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Se nel contenitore è presente una soluzione acquosa di NaCl o KCl intorno a 0.1M, si osserva una corrente elettrica misurabile quando la tensione applicata ai terminali supera circa 1.4 Volt. La corrente elettrica aumenta in modo non lineare ed il circuito non rispetta la legge di Ohm, nel senso che il nostro sistema elettrolitico non è un conduttore lineare.



I risultati visualizzati in figura sono stati ottenuti con due cilindri di grafite del diametro di 0.5 cm posti alla distanza di circa 4 cm ed immerse per 4 cm in una soluzione di KCl 0.1 molare. All'aumentare della differenza di potenziale applicata corrisponde un aumento della corrente e visivamente si osserva lo sviluppo di

bollicine di gas in entrambi gli elettrodi.

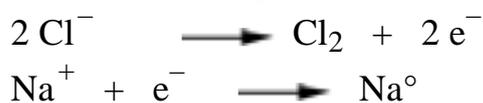
La corrente elettrica nel “circuito” è costituita da un flusso statisticamente ordinato di elettroni nei conduttori di prima specie mentre si ha un doppio movimento di cariche elettriche (gli ioni con la loro ragguardevole massa) nella soluzione elettrolitica. Nella figura sulla destra viene schematizzato il fenomeno. Nel sistema è presenta una doppia interfase solido-liquido ai due terminali elettrodici. Il terminale collegato al polo positivo si chiama **Anodo**

(luogo in cui si verifica l'**O**ssidazione), mentre quello collegato al polo negativo dell'alimentatore si chiama **Catodo** (luogo in cui si verifica la **R**iduzione). Gli ioni positivi si dirigono verso il polo negativo (cationi-->catodo) mentre gli ioni negativi si dirigono verso il polo positivo (anioni-->anodo).

Che cosa succede quando vengono raggiunte le relative interfasse? Quello che avviene dipende dal **tipo di elettrolita, dal solvente e dal materiale di cui sono costituiti i due terminali elettrodici**. Studiamo a tal proposito alcuni esempi esplicativi.

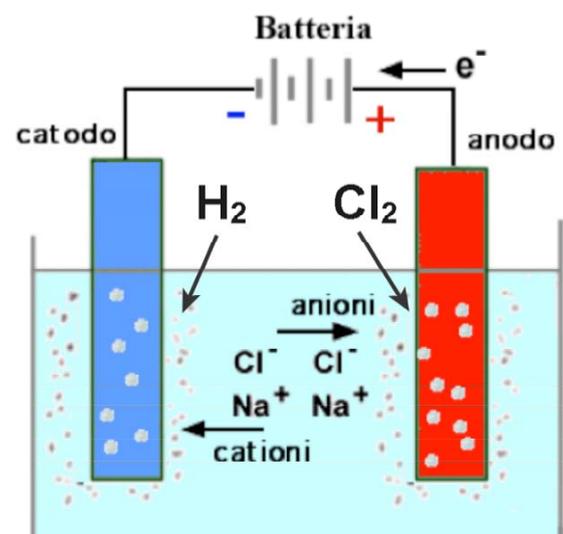
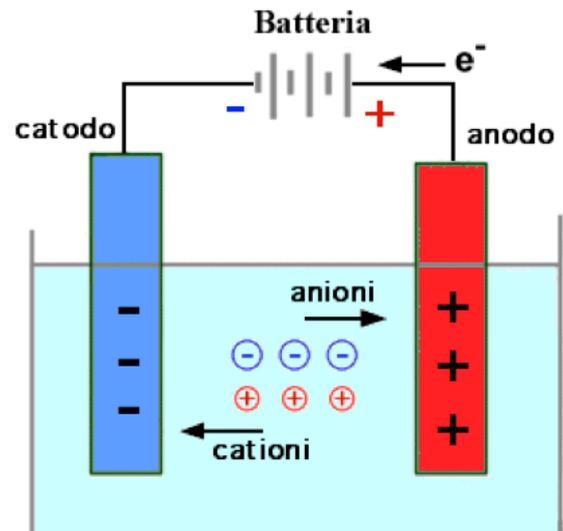
Cominciamo con un sistema costituito da una soluzione acquosa di cloruro di sodio e due elettrodi inerti di grafite o di platino.

Seguendo una logica non molto ferrea saremmo portati a pensare che all'anodo si possa formare del cloro e al catodo del sodio, secondo le seguenti semireazioni:

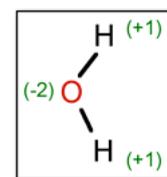


La prima parte della deduzione è vera mentre la seconda parte risulta sbagliata,

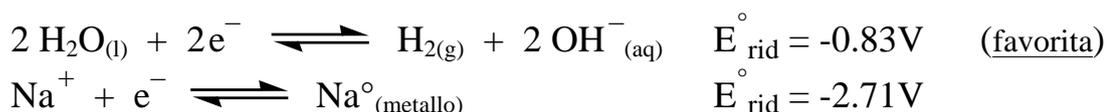
perché al catodo si svolge idrogeno; se comunque si formasse  $\text{Na}^\circ$ , questo reagendo con acqua produrrebbe un analogo risultato ma con una piccola differenza: la produzione di una grande quantità di calore:



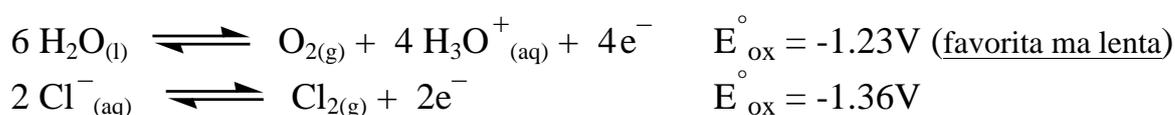
L'assenza del fenomeno termico porta ad escludere la produzione di idrogeno a carico della precedente reazione. Quello che succede in realtà è la riduzione dell'idrogeno contenuto nell'acqua. L'acqua può essere ossidata o ridotta. La sua ossidazione conduce alla produzione di ossigeno, mentre la riduzione conduce alla formazione di idrogeno.



Le reazioni di riduzione che possono avvenire al **catodo(-)** sono le seguenti:



Le reazioni di ossidazione che possono avvenire all'**anodo(+)** sono le seguenti:



Al catodo le cose vanno secondo le previsioni. La reazione che avviene massicciamente è quella con il potenziale più elevato perché ha la costante di equilibrio più elevata (ovvero meno piccola). Si noti come la zona adiacente al catodo diventa sempre più basica per l'accumulo di ioni  $\text{OH}^-$ .

All'anodo, nonostante la reazione favorita dal punto di vista termodinamico sia la ossidazione dell'acqua, per motivi cinetici di sovratensione si svolge in maniera preponderante il gas cloro.

La morale di quanto detto è la seguente: non è conveniente quasi mai fare previsioni categoriche, mentre è giusto adattare il proprio pensiero basandosi sui risultati sperimentali.

## Potenziale di scarica e sovratensione

In precedenza abbiamo detto che la corrente attraversa il circuito in maniera apprezzabile solo quando si supera un valore particolare, detto **potenziale termodinamico di scarica**. Infatti, appena si applica una tensione alla cella descritta prima, inizialmente si formano idrogeno e cloro che vanno a costituire una pila con una forza elettromotrice di verso contrario a quella applicata. La corrente che attraversa la cella finché non si raggiunge il potenziale di scarica è molto piccola, detta corrente di diffusione, e serve per ripristinare il gas sfuggito dagli elettrodi. L'alimentatore esterno deve erogare una differenza di potenziale superiore al valore della forza contro-elettromotrice massima affinché nel circuito si possa avere corrente elettrica apprezzabile. Ma c'è ancora una resistenza che

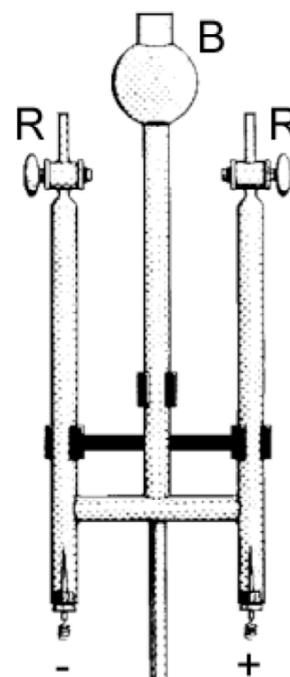
affligge il fenomeno dell'elettrolisi: **la sovratensione**. In molti casi l'effettivo potenziale di scarica supera quello termodinamico anche di parecchio. Questa sovratensione necessaria affinché il fenomeno dell'elettrolisi sia evidente è dovuta principalmente alla barriera di potenziale che riguarda il trasferimento di elettroni tra le fasi diverse. In realtà possono intervenire anche altri fenomeni, soprattutto nei casi in cui si sviluppa gas, che sono in relazione alla natura chimica e superficiale del terminale elettrodico.

### Elettrolisi nel solvente acqua (esempi)

La verifica di quanto affermato nella precedente pagina si ottiene realizzando l'elettrolisi in uno strumento idoneo, un **elettrolizzatore** o **voltmetro**.

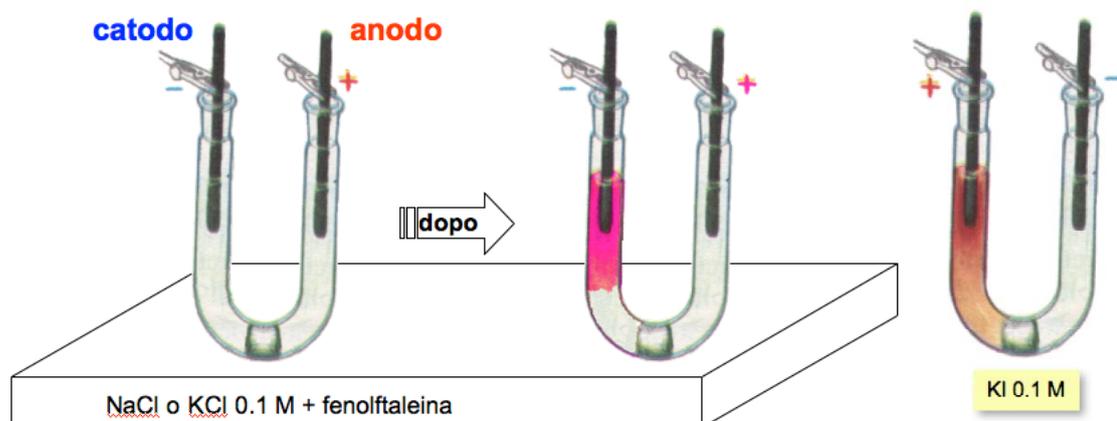
Il tipico strumento utilizzato è il voltmetro di Hoffman, un antico e semplice oggetto realizzato in vetro (ancora venduto per scopi didattici).

Il voltmetro di Hoffman, oltre a separare la zona anodica dalla zona catodica, permette di prelevare ed analizzare i gas eventualmente prodotti mediante l'apertura di opportuni rubinetti (R). La bolla contenitrice (B), posta leggermente più in alto, permette di spingere i gas prodotti verso l'esterno quando si aprono i rubinetti (R) e convogliarli, verso un altro recipiente per l'analisi.



Anche semplici oggettini assemblati in casa possono darci qualche risposta. Pensiamo ad un tubo a forma di U riempito con una soluzione di NaCl, KCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alla concentrazione di circa 0.2 molare (vedi figura successiva). È consigliabile separare i due lati del tubo con un "batuffolino" di cotone usandone la giusta quantità evitando di forzarne l'inserimento che ne renderebbe difficile la successiva rimozione. Nel caso dei primi due sali, se si attiva l'elettrolisi si ottiene lo sviluppo di idrogeno al catodo e di cloro all'anodo sotto forma di bollicine (il cloro si scioglie abbastanza in acqua). Se preventivamente avevamo aggiunto una o due gocce di fenolftaleina nella soluzione, noteremo che la zona catodica si colorerà di rosso (formazione di OH<sup>-</sup>). Se si utilizza Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> all'anodo si svolge ossigeno invece di cloro ed invertendo la polarità (non presente in figura), si osserverà la scolorazione da una parte e la colorazione dall'altra. L'inversione crea qualche

problema di scolorazione nel caso si usi KCl e NaCl a causa della formazione del cloro che rimane in parte disciolto.



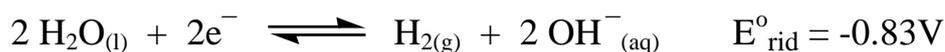
### Applicazione industriale dell'elettrolisi acquosa del cloruro di sodio (con elettrodi inerti di grafite):

L'elettrolisi industriale di soluzioni acquose concentrate di NaCl (salamoie) permette di produrre Idrogeno, Cloro e idrossido di sodio.

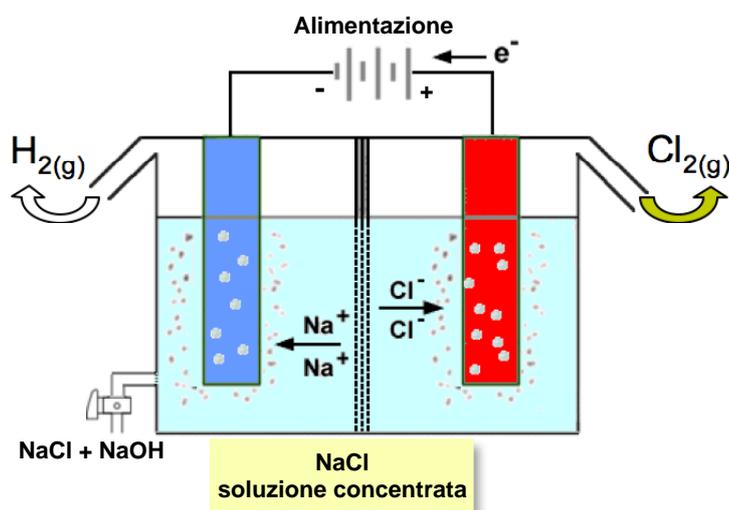
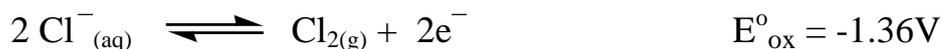
I due comparti sono separati da un setto poroso e la salamoia scorre lentamente. L'elettrolisi produce cloro all'anodo e idrogeno al catodo sotto forma,

ma, nel contempo, si verifica un grosso accumulo di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  al catodo. Dal liquido catodico spillato si riesce a separare NaOH sfruttando la sua grande solubilità.

La principale reazione di riduzione al **catodo(-)** :



La principale reazione di ossidazione all'**anodo(+)**:

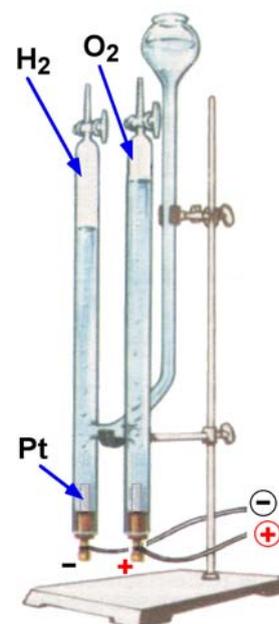


## Elettrolisi dell'acqua

Per ottenere la decomposizione dell'acqua negli elementi (reazione molto sfavorita) è necessario:

- Un elettrolita che funge da conduttore (l'acqua distillata è un buon isolante). A questo scopo vanno bene ad es.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- l'elettrolita deve essere un acido o un sale con un catione difficile da ridurre (primo e secondo gruppo: potenziale di riduzione molto basso);
- l'anione deve essere difficile da ossidare (potenziale di riduzione molto alto, di ossidazione molto basso (solfato, nitrato).
- La somministrazione di energia per spingere la reazione nella direzione che la vede sfavorita.

E' consigliabile l'uso di elettrodi di platino, quelli di grafite vengono rovinati dallo sviluppo di ossigeno all'anodo(+) ed il rapporto volumetrico non viene rispettato.

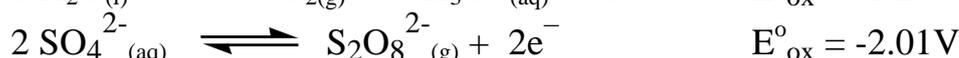
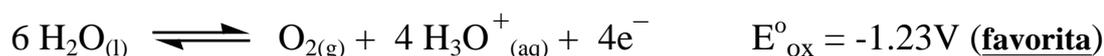


## Elettrolisi del solfato di sodio in acqua (elettrolisi dell'acqua)

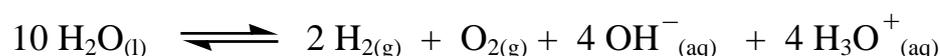
Le principali reazioni di riduzione che possono avvenire al **catodo(-)**:



Le principali reazioni di ossidazione che possono avvenire all'**anodo(+)**:



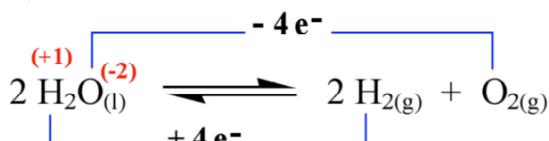
Compiessivamente



Se anodo e catodo non sono isolati e la soluzione viene resa omogenea mediante agitazione, il risultato netto è



ovvero



## Leggi di Faraday (1791-1867)

1) La massa di sostanza ridotta al catodo oppure ossidata all'anodo di una cella elettrolitica è direttamente proporzionale alla quantità di carica elettrica  $Q$ , espressa in coulomb, che è passata attraverso la cella.

Sapendo che  $Q = I \cdot t$ , ne risulta che la quantità di sostanza ridotta oppure ossidata agli elettrodi è proporzionale al prodotto dell'intensità di corrente elettrica che ha attraversato la cella, per il tempo  $t$  (sec) di durata dell'elettrolisi.

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$$

2) Per una stessa quantità di corrente, le quantità di sostanze formate o decomposte agli elettrodi sono proporzionali ai rispettivi pesi equivalenti

Il passaggio di circa 96485 Coulomb attraverso un elettrolizzatore, corrispondenti ad una mole di elettroni, conduce alla formazione di un equivalente di sostanza.



## Altri esempi di elettrolisi di soluzioni acquose con elettrodi di Pt:

KI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
CuSO <sub>4</sub>	Cu	O <sub>2</sub>
AgNO <sub>3</sub>	Ag	O <sub>2</sub>
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Hg	O <sub>2</sub>

## Applicazioni commerciali delle celle elettrolitiche

Molti elementi e alcune sostanze chimiche vengono preparate o purificate per via elettrolitica, ad esempio:

ALLUMINIO	LITIO	MAGNESIO
SODIO	POTASSIO	CALCIO
CLORO	FLUORO	RAME (purificazione)
IDROGENO	Idrossido di sodio	ZINCO      NIKEL

## Galvanostegia o Galvanotecnica (*galvano + stego dal greco ricoprire*)

Da Wikipedia si legge all'incirca:

*La galvanostegia è una tecnica, usata per lo più in ambito industriale, che permette di ricoprire un metallo non prezioso con uno prezioso o più nobile (o passivabile) sfruttando la deposizione elettrolitica (es. oro, argento, rame, nickel, zinco). Questo processo viene solitamente sfruttato per proteggere strutture metalliche dalla corrosione, ma può anche avere scopo decorativo.*

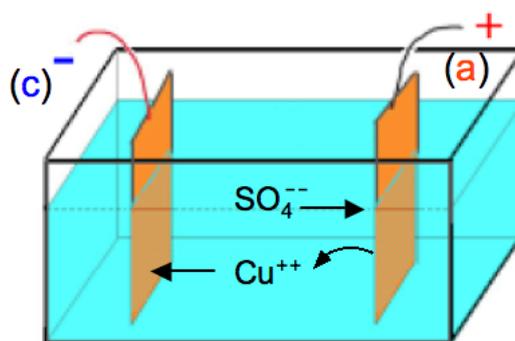
Si tratta di una elettrolisi con elettrodi non inerti. L'oggetto da ricoprire (talvolta si usa il termine **PLACCATURA**) deve essere sottoposto preventivamente a finitura meccanica se si vuole ottenere un deposito elettrolitico regolare e compatto:

- 1) Pulitura e sgrassatura (azione meccanica + solventi + acidi e/o basi)
- 2) Spazzolatura (spazzole metalliche)
- 3) lucidatura con abrasivi
- 4) Elettrodeposizione per elettrolisi.

Potete, se volete, argentare un cucchiaio, o altro oggetto metallico, ma ricordatevi che si tratta solo di una esercitazione didattica e non di una operazione perfetta, soprattutto perché dovete evitare di utilizzare reagenti pericolosi.

### Ramatura del rame (ovvero raffinazione elettrolitica del rame)

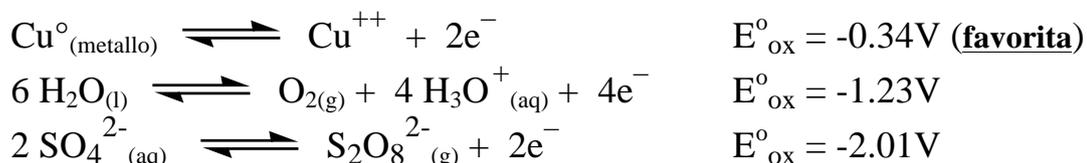
Il rame da raffinare si trova a destra, come anodo. A sinistra, come catodo, è presente una barretta di rame purissimo. La soluzione deve contenere un sale di rame(II) ( $\text{CuSO}_4$ ). Quando si fornisce la giusta tensione di alimentazione continua, si possono verificare le seguenti reazioni:



Le principali reazioni di riduzione che possono avvenire al **catodo(-)**:



Le principali reazioni di ossidazione che possono avvenire all'**anodo(+)**:



All'anodo si verifica il passaggio in soluzione del metallo, mentre al catodo si ha la elettrodeposizione del rame (una sorta di placcatura di rame su rame). Come risultato l'anodo (rame non purissimo) si assottiglia passando in soluzione e il catodo si ingrossa per deposizione di rame purissimo. Nel reticolo cristallino del

rame non puro all'anodo sono presenti sostanze che non partecipano al processo e, durante lo sgretolamento del cristallo si depositano sotto la lastra sotto forma di fanghi anodici (in questi ultimi spesso sono presenti anche metalli rari).

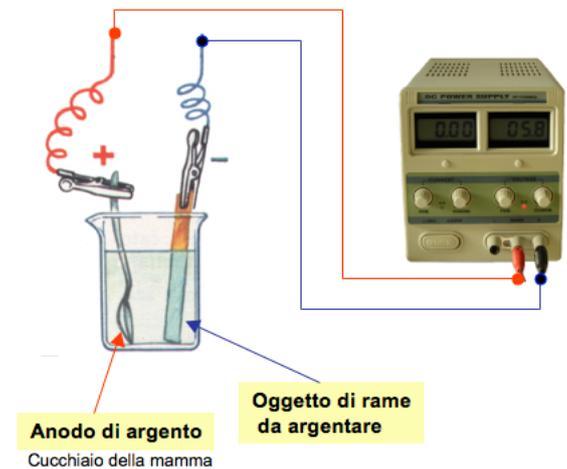
### Argentatura o doratura di un oggetto di metallo non pregiato.

Si effettua in un bagno galvanico sfruttando il passaggio di una corrente continua a basso voltaggio con densità di corrente opportuna.

L'oggetto, ben pulito, funge da **catodo** e su di esso si ha la riduzione del metallo pregiato, mentre per **anodo** si utilizza una lamina di metallo pregiato che, ovviamente, si ossida.

Nei processo di elettrodeposizione galvanica casalinghi si consiglia di procedere il più lentamente possibile.

Il *bagno galvanico* nei casi più banali è una soluzione di un sale del metallo pregiato, nei processi industriali si usano miscele di sali spesso assai tossici come i cianuri per migliorare la bontà ed il rendimento del processo.



### Nichelatura

Processo con cui si realizza un rivestimento protettivo in nichel su prodotti metallici per preservarli dalla corrosione o per motivi estetici.

Lo strato di nichel dello spessore di alcuni micron, viene realizzato per deposizione da elettroliti contenenti sali di nichel, con l'aggiunta di opportune sostanze lucidanti.

Per aumentare il grado di protezione del deposito galvanico, prima della nichelatura può essere applicato un substrato di rame



### Ramatura

Tecnica di deposizione di uno strato protettivo di rame metallico sulla superficie di un oggetto.

La ramatura, applicata per via galvanica, si ottiene grazie a bagni elettrolitici a base di  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nei quali l'oggetto da ramare funge da catodo, mentre l'anodo è costituito da lastre di rame puro.

La ramatura viene utilizzata come protezione contro la corrosione atmosferica, sia per migliorare l'aderenza e il valore protettivo di una nichelatura successiva.



### Ottonatura

Il rivestimento di ottone ha scopo essenzialmente decorativo.

L'ottonatura si ottiene per elettrodeposizione impiegando anodi solubili di ottone in bagni cianurati di rame, zinco, più altre sostanze livellanti e brillantanti.

Per ottenere una adeguata aderenza dello strato di ottone sul pezzo da rivestire, si realizza preliminarmente un substrato di nichel.



### Zincatura alcalina

Rivestimento protettivo che si effettua generalmente su minuterie metalliche, lamiere, tubi, fili di acciaio, per proteggerli dalla corrosione atmosferica.

Per ottenere spessori elevati di rivestimento (50/60  $\mu\text{m}$ ) viene utilizzata la tecnica ad immersione in zinco fuso. Mentre per spessori inferiori (2/10  $\mu\text{m}$ ) si effettua la elettrodeposizione in bagni galvanici.

La zincatura elettrolitica può essere ottenuta con bagni acidi oppure alcalini con **cianuro** o **senza cianuro**. La sostituzione del cianuro con zinco elimina la tossicità dei bagni con qualità inferiori ma soddisfacenti.

Perché lo zinco, metallo non nobile, protegge così bene il ferro dagli agenti



atmosferici ?

Lo zinco ha un alto grado di resistenza agli agenti atmosferici per la formazione di un sottile film di carbonato basico insolubile che impedisce ulteriori attacchi.

La principale caratteristica dello zinco nei confronti del ferro, la protezione contro la corrosione atmosferica, nasce dalla serie elettrochimica dei metalli.

E' noto con il termine di "corrosione galvanica", quel tipo di corrosione che compare tra le facce di accoppiamento di metalli diversi in presenza di un elettrolito. Essa intacca solitamente il metallo meno nobile perché meno elettropositivo. Questa gerarchia tra metalli diversi viene determinata dal loro potenziale elettrochimico classificandoli così dai meno elettropositivi (meno nobili) ai più elettropositivi (più nobili).

Nel caso della protezione del ferro, se si sceglie un rivestimento più nobile del metallo rivestito, ad esempio stagno su ferro, la protezione è dovuta esclusivamente alla resistenza contro la corrosione presentata dalla barriera del rivestimento stesso, che deve essere assolutamente continuo e privo di pori. Quando per una qualsiasi ragione il rivestimento viene ad essere interrotto in un punto in modo che resti scoperta la superficie del metallo sottostante, in quel punto si viene a formare un elemento galvanico locale che corrode il ferro molto più energicamente che non in assenza del rivestimento.

Se invece il metallo rivestente è meno nobile del metallo rivestito, ad esempio zinco su ferro, esso funziona nello stesso modo finché il rivestimento resta continuo, cioè per resistenza propria agli agenti corrodenti. Nel caso che si formi una soluzione di continuità, ad esempio un'incisione, nel rivestimento con scoperta del metallo sottostante, il rivestimento continua ad esplicare la sua azione protettiva per effetto elettrochimico perché nell'elemento galvanico che si viene a formare, è adesso il metallo del rivestimento che, essendo meno nobile, subisce la corrosione mentre il metallo sottostante resta intaccato e perciò protetto.

## Doratura

L'aderenza dell'oro è buona su oggetti di argento e rame mentre è scarsa su altri metalli. Ciò significa che se si vuole ricoprire un oggetto di ferro o acciaio con oro, sarà prima necessaria una preventiva deposizione di rame, che ha una buona aderenza sul ferro, e solo in seguito procedere con la doratura.

La doratura si effettua sempre con galvanostegia, utilizzando soluzioni del complesso di oro(+1)  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  o il meno tossico di oro(+3)  $\text{H}[\text{Au}(\text{Cl})_4]$ . Il primo anione  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  produce cianuro in fase di riduzione al catodo, il secondo solamente del cloruro. Se si usa il complesso di oro con cianuro è importante che la soluzione non diventi acida, per evitare lo sviluppo di  $\text{HCN}$  gassoso (p.e. 25.6°).



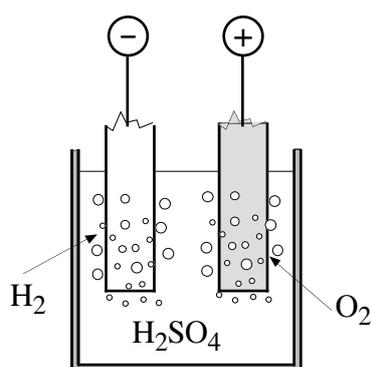
## ANODIZZAZIONE

Si tratta di una passivazione indotta per via elettrolitica. Con questo procedimento si ispessisce lo strato di ossido esistente su alcuni metalli. Come risultato si ottiene una migliore resistenza alla corrosione, una maggiore adesione di coloranti e colle.

Se il processo avviene in presenza di opportuni coloranti questi si agganciano all'interno dello strato di ossido aggiuntivo fornendo risultati molto gradevoli dovuti a fenomeni di interferenza. I metalli più utilizzati sono **l'alluminio** (e **leghe**) e il **titanio**, più raramente lo zinco, il magnesio ed il niobio. Come è noto, invece, l'ossido di ferro si stacca ed espone continuamente il metallo puro alla successiva ossidazione.



**Ganci di alluminio anodizzato e colorato**



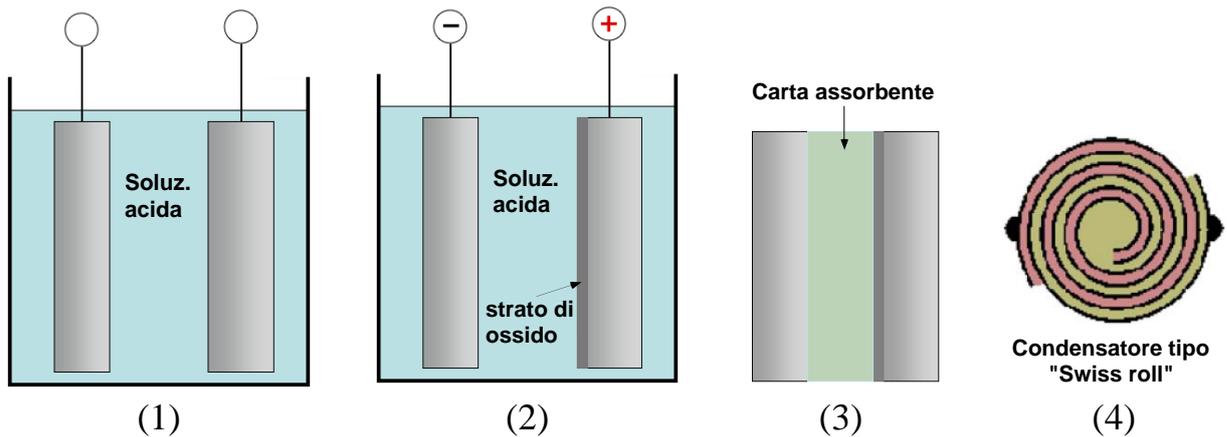
L'anodizzazione avviene ponendo il metallo o la lega all'anodo di una cella elettrolitica contenente acido (spesso  $H_2SO_4$ ) che permette la permeazione nello strato di ossido superficiale già formato. L'ossigeno nascente che si svolge, grazie all'azione dell'acido, aumenta lo spessore dell'ossido protettivo.

**NOTA:** L'alluminio, se esposto all'aria si **autoprottegge** con uno strato di ossido spesso circa 2-3 nm. L'anodizzazione può aver luogo anche a tensioni elevate per ottenere spessori maggiori.

### [I condensatori elettrolitici]

Per produrre un condensatore elettrolitico, un elettrodo costituito da un foglio di alluminio ad elevato grado di purezza viene polarizzato facendolo funzionare da anodo in una cella elettrolitica. La cella contiene una soluzione appropriata (es. soluzione **calda** di acido bórico al 10%). In queste condizioni si forma uno strato di ossido il cui spessore dipende dalla differenza di potenziale utilizzata 8nell'ordine di  $0.001 \mu m$  in funzione della tensione di lavoro (fig 1 e 2).

Successivamente (fig.3) l'elettrolita può essere immobilizzato usando un foglio di carta assorbente imbevuto di glicoborato d'ammonio su cui è applicato un sottile foglio di alluminio. Il tutto si arrotola con un materiale plastico isolante (fig.4).



Una “armatura” è costituita dall'alluminio trattato, l'altra dalla carta assorbente imbevuta di elettrolita: il foglio di alluminio ad essa sovrapposto garantisce semplicemente il collegamento terminale a bassa resistenza con tutta la superficie affacciata. A parità di dimensioni del condensatore, si riesce ad aumentare la capacità se la superficie dell'elettrodo polarizzato, invece di essere liscia, è resa ruvida con microscopiche rugosità mediante opportuni trattamenti chimici e meccanici, in modo da aumentare notevolmente la superficie attiva.

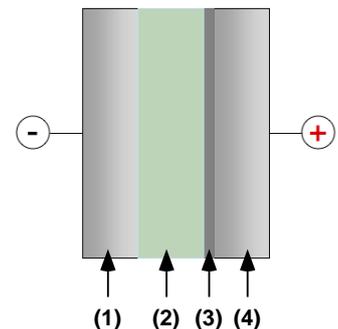
### Struttura di un condensatore elettrolitico

- 1) Lastra di **alluminio** con superficie non ossidata
- 2) Carta o materiale polimerico molle imbevuto di elettrolita conduttore (acidi deboli e loro sali) che funge anche da separatore di irregolarità delle lastre di Al.
- 3) Strato di ossido molto sottile. Questo è il dielettrico.

Il suo spessore è la distanza vera tra i materiali conduttori (armature).

il suo piccolo spessore che permetta la elevata capacità dei condensatori elettrolitici.

- 4) Lastra di alluminio con superficie ossidata mediante anodizzazione (prodotta alla tensione di lavoro prevista per il condensatore maggiorata di circa il 25%).



I condensatori elettrolitici vanno polarizzati con il positivo nella parte dell'alluminio ossidato. Una polarizzazione inversa produce la riduzione sia chimica che fisica dello strato di ossido distruggendolo o comunque danneggiandolo. Anche una lunga mancata polarizzazione indebolisce lo strato di ossido (invecchiano più rapidamente).

Utilizzando il **tantalio** (estratto dal minerale **coltan**) si riesce ad ottenere, sempre mediante anodizzazione, uno strato di ossido più regolare e stabile. Anche il valore della capacità dei condensatori risulta più stabile. ( $\epsilon_r=25$  contro 8 di Al). Il difetto risiede nel costo.