

ELEMENTI DI TERMODINAMICA ELETTROCHIMICA

(“elettrico” dal greco ἤλεκτρον *élektron*, “ambra”)

Quindi l’aggettivo “elettrico” significa letteralmente “avente le proprietà dell’ambra”.

La proprietà dell’ambra strofinata di attirare oggetti leggeri era probabilmente già nota al filosofo greco Talete di Mileto, intorno al 600 a.C.

Negli scritti di Teofrasto, che risalgono a tre secoli dopo, vengono citati altri materiali che godono della stessa proprietà.

Il primo studio scientifico dei fenomeni elettrici e magnetici, tuttavia, apparve solo nel 1600 d.C.,
quando furono pubblicate le ricerche del fisico britannico William Gilbert.

Fissata la distinzione elettricità e magnetismo, questi chiamò *elettrica* la forza che si esercita tra cariche.

SISTEMI ELETTROCHIMICI : GENERATORE ED ELETTROLIZZATORE

Pila

Volta:
la
prima
pila

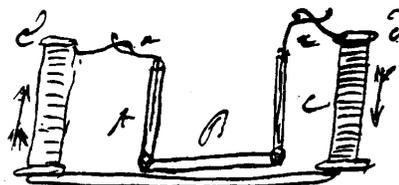


Ossidoriduzione spontanea

Elettricità

Elettrolizzatore

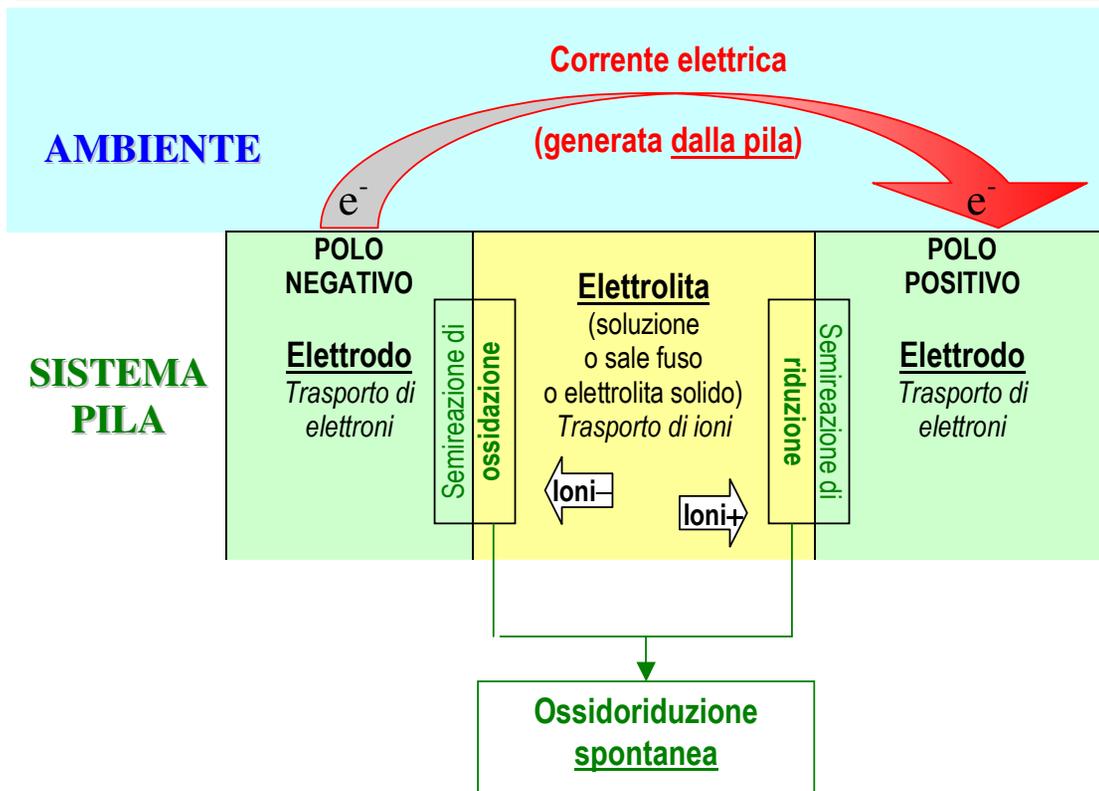
Volta: la
prima
elettrolisi
dell’acqua



Elettricità

Ossidoriduzione non spontanea

1. PILA (O GENERATORE DI CORRENTE ELETTRICA)



Da un punto di vista pratico applicativo, una **pila** è un **sistema capace di convertire energia chimica in energia elettrica**. Infatti, realizzando una catena galvanica, ovvero una alternanza di **conduttori di I specie (elettronici, gli elettrodi** [“strada di elettricità” dal greco ὁδός, *odós*, strada]) e **di II specie (ionici, gli elettroliti** [da elettrolisi, “separazione per mezzo dell’elettricità”, dal greco λύσις, *lýsis*, scioglimento, soluzione]), si ottiene il “trucco” elettrochimico di suddividere quella che in chimica sarebbe una ossidoriduzione in fase omogenea in **due semireazioni localizzate** alle interfasi elettrodo/soluzione, nelle quali compaiono esplicitamente elettroni come reagenti (riduzione, al **polo positivo**) o come prodotti (ossidazione, al **polo negativo**); collegando i due poli questi elettroni vengono rilasciati da un elettrodo e ripresi

dall’altro: si ha cioè una corrente elettrica che può essere sfruttata a piacere. Quindi il trasformarsi dei reagenti nei prodotti, purché si localizzino ossidazione e riduzione in due aree distinte, si risolve nella produzione di corrente elettrica. La relazione fondamentale

$$\Delta G \text{ (J/mol)} = -n(\text{mol elettroni/mol})F(\text{C/mol elettroni})E(\text{V}) \quad (\text{equazione di Nernst}) \quad (1)$$

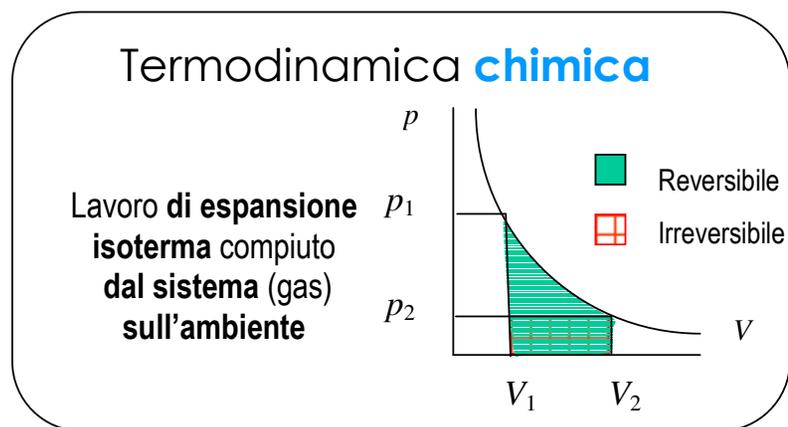
$$[F = \text{costante di Faraday} = N (6.022137 \times 10^{23} \text{ elettroni/mol elettroni}) \times q_e (1.602177 \times 10^{-19} \text{ C/elettrone}) = 96485.31 \text{ C/eq}]$$

collega il ΔG di reazione con E , ovvero la **differenza di potenziale tra i due poli della pila, misurata in condizioni reversibili**¹, a

¹ Anche se la IUPAC ne ha recentemente deciso l’abolizione, è tuttora popolarissima per questa quantità la denominazione “forza elettromotrice”, abbreviata in f.e.m. o in inglese e.m.f., che vale esclusivamente per il caso della pila (non per quello simmetrico dell’elettrolizzatore)

circuito aperto, cioè quando non circola corrente; invece **quanto più alta è la corrente** (o meglio la *densità di corrente*, che rappresenta in elettrochimica la velocità con la quale decorre la reazione) che passa, **tanto più si manifestano effetti dissipativi**, le *sovratensioni*, che fanno **calare** la differenza di potenziale e quindi l'energia effettivamente utilizzabile.

Questo comportamento è **del tutto coerente con la termodinamica chimica in generale**; si pensi ad esempio al **lavoro compiuto dal sistema gas perfetto nella espansione a temperatura costante**:



Come sappiamo bene, se è il sistema a compiere lavoro sull'ambiente, tale lavoro è **MASSIMO** in condizioni reversibili (equilibrio, $v_{\text{netta}} = 0$), mentre cala al crescere della irreversibilità del processo; al limite risulta 0 per l'espansione contro il vuoto.

Analogamente, **in termodinamica elettrochimica**, se è il sistema (pila) a compiere lavoro (elettrico) sull'ambiente, tale lavoro è massimo in **condizioni reversibili** (equilibrio, $v_{\text{netta}} / (\text{mol s}^{-1}) = 0$ che in elettrochimica corrisponde² a $i_{\text{netta}} = 0$), e si ha

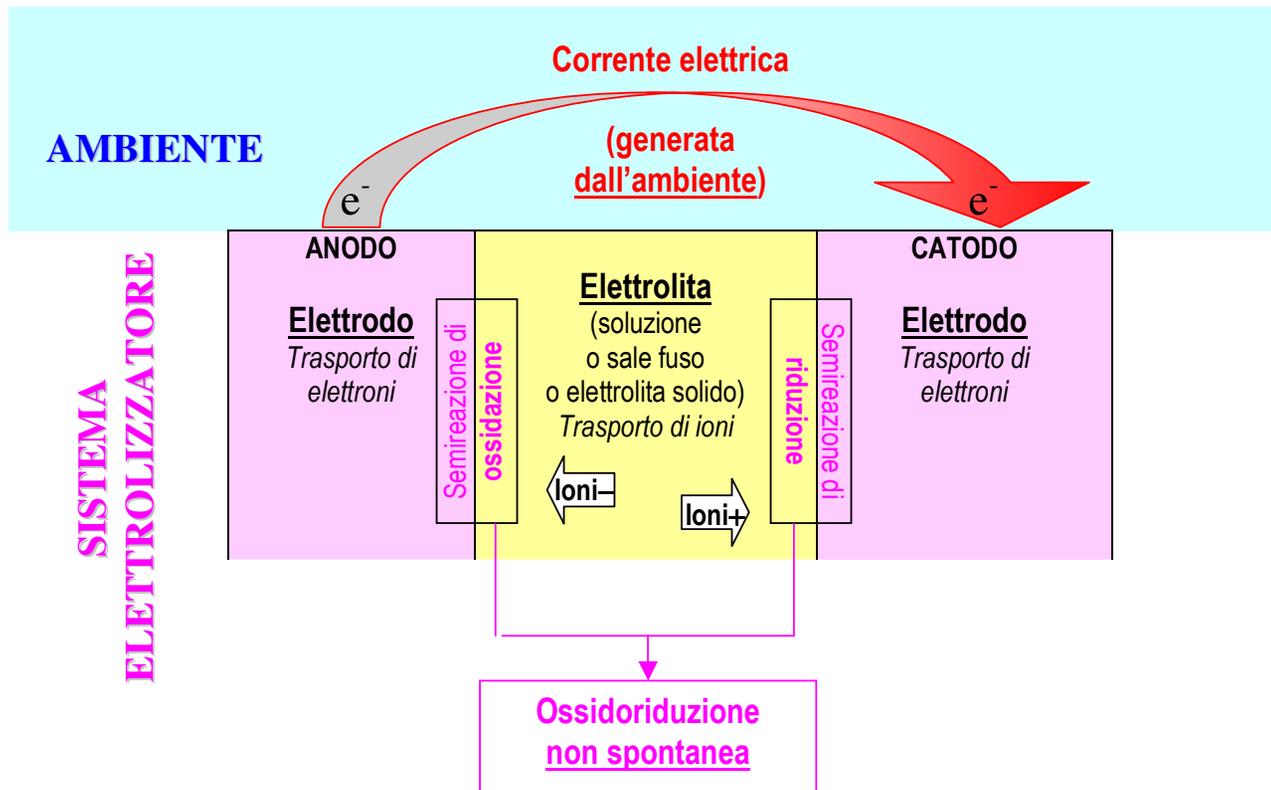
$$\Delta G = -nFE_{\text{MAX}}$$

Si noti che **ΔG ed E hanno segno opposto: una f.e.m. positiva corrisponde ad una reazione spontanea (ΔG negativo).**

$$^2 \quad i = \text{densità di corrente elettrica} = \frac{I}{S} = \frac{\text{intensità di corrente elettrica, A}}{\text{superficie elettrodica, cm}^2};$$

$$\text{infatti } \frac{i}{nF} = \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \frac{\text{mol e}^-}{\text{mol}} \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}} = \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} = \text{velocità specifica in cinetica chimica}$$

2. ELETTROLIZZATORE



La pila è dunque un sistema elettrochimico che attraverso una reazione chimica spontanea compie lavoro elettrico sull'ambiente. Simmetricamente opposto è il caso dell'**elettrolizzatore**, sistema elettrochimico sul quale **viene compiuto lavoro elettrico dall'ambiente provocando una ossidoriduzione chimica non spontanea**, sempre suddivisa in due semireazioni localizzate alle interfasi elettrodo/soluzione (questa volta denominate **anodo**, [da ἀνά, *aná*, “in su” e ὁδός, *odós*, “strada”] sede di ossidazione (estrazione di elettroni), e **catodo**, [da κατά, *katá*, “in giù” e ὁδός, *odós*, “strada”] sede di riduzione (immissione di elettroni).

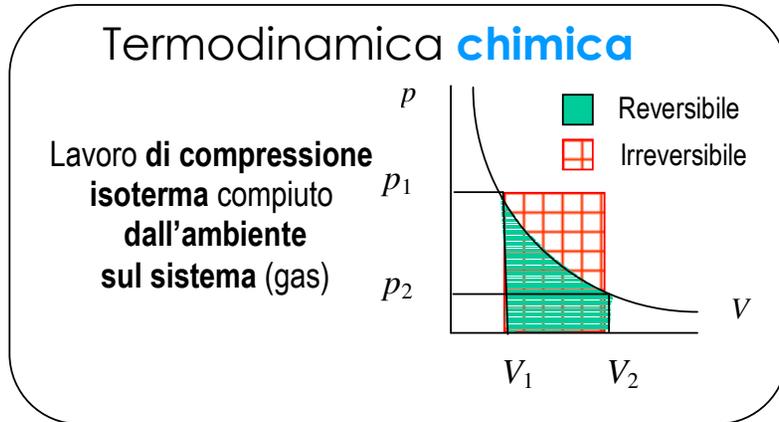
Anche qui la relazione fondamentale

$$\Delta G \text{ (J/mol)} = -n(\text{eq/mol})F(\text{C/eq})E(\text{V})$$

collega il ΔG di reazione con E , ovvero la

differenza di potenziale a circuito aperto, cioè quando non circola corrente. Anche qui **quanto più alta è la corrente** (o meglio la *densità di corrente*, che rappresenta in elettrochimica la velocità con la quale decorre la reazione) che passa, **tanto più si manifestano effetti dissipativi**, le *sovratensioni*. Però in questo caso **tali effetti fanno crescere** la differenza di potenziale e quindi l'energia da fornire per fare avvenire il processo.

Anche questo comportamento è **del tutto coerente con la termodinamica chimica in generale**; si pensi ad esempio al **lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema gas perfetto nella compressione a temperatura costante**:



Come sappiamo bene, se è l'ambiente a compiere lavoro sul sistema, tale lavoro è **MASSIMO** in condizioni reversibili (equilibrio, $v_{\text{netta}} = 0$), mentre cresce al crescere della irreversibilità del processo; al limite risulta 0 per l'espansione contro il vuoto. 4

Analogamente, in **termodinamica elettrochimica**, se è l'ambiente a compiere lavoro (elettrico) sul sistema (elettrolizzatore), tale lavoro è **minimo in condizioni reversibili** (equilibrio, $v_{\text{netta}} = 0$ che in elettrochimica corrisponde a $i_{\text{netta}} = 0$), e si ha

$$\Delta G = -nFE_{\text{MIN}}$$

Condizioni per misurare correttamente E_{rev}

1. La catena galvanica deve essere “regolarmente aperta”, cioè deve avere agli estremi lo stesso metallo.

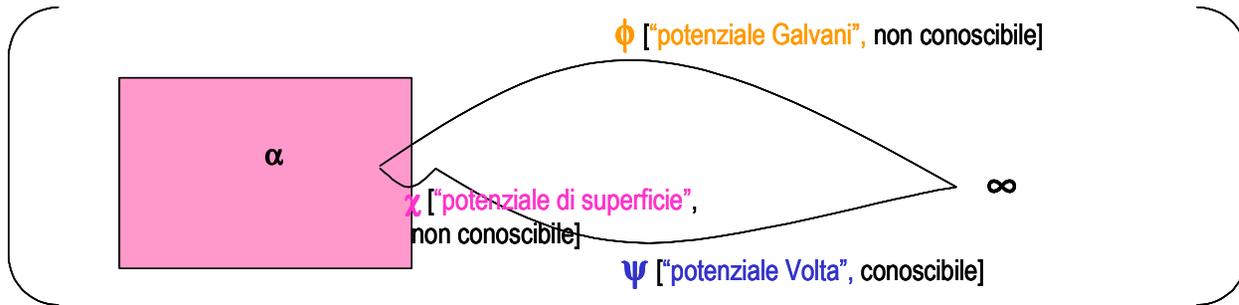
Questo perché la ddp, che consiste in una $\Delta\Phi$ (“differenza di potenziale Galvani”), non misurabile, coincida con una $\Delta\Psi$ (“differenza di potenziale Volta”), misurabile.

Il lavoro totale w per portare 1 mole di particelle di carica z (col segno) dall’infinito in una fase α carica è il potenziale elettrochimico $\tilde{\mu}$

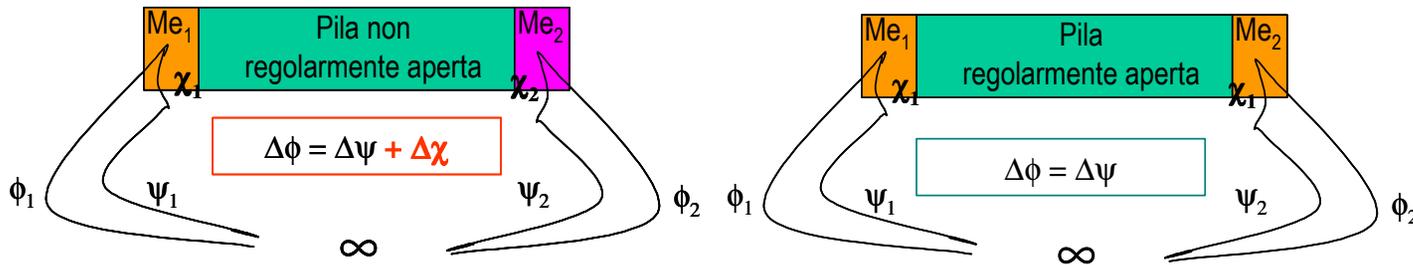
Potenziale chimico: $\mu = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j}$

Potenziale elettrochimico: $w_{chimico} + w_{elettrico} = \tilde{\mu}$

Carica x Potenziale elettrico: $Fz\phi = Fz(\psi + \chi)$



Come vediamo, la componente elettrica di tale lavoro è data dal prodotto della carica
 $(= z \text{ (mol } e^-/\text{mol)} \cdot q \text{ (C}/e^-) \cdot N \text{ (} e^-/\text{mol } e^-))$
 $= z \text{ (mol } e^-/\text{mol)} \cdot F \text{ (C/ mol } e^-)$
 per il potenziale che va superato per portare la carica in questione all’interno della fase carica a partire da distanza infinita. Questo è il potenziale Galvani ϕ che è costituito dalla somma del “potenziale Volta” ψ (che corrisponde a portare la particella dall’infinito fino ad un punto molto vicino alla superficie della fase α) e del “potenziale di superficie” χ (che corrisponde ad attraversare la superficie ed entrare all’interno della fase). In particolare, ψ è conoscibile, χ no, e quindi non lo è neppure ϕ .



Ora, quando dobbiamo misurare E_{rev} di un sistema elettrochimico ad es. una pila, si tratta di una $\Delta\phi$; quindi, teoricamente, non sarebbe conoscibile perché contiene un contributo $\Delta\chi$. Se però la facciamo terminare ai due estremi con il medesimo metallo (“pila regolarmente aperta”) allora tale contributo si azzerà e $\Delta\phi = \Delta\psi$ (misurabile) [vedi figura a lato].

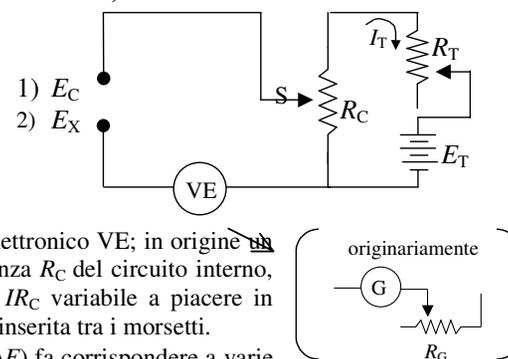
2. La misura va fatta “a circuito aperto” cioè senza passaggio di corrente.

Infatti, in caso contrario si misura una ΔE che, in una pila, è inferiore alla ΔE_{rev} . Lo strumento storico per questa misura è il “potenziometro” (una sorta di bilancia di differenze di potenziale); oggi tuttavia comunemente s’impiega il voltmetro elettronico ad altissima impedenza d’ingresso (invece ad esempio NON va bene un tester, che non ha questa caratteristica).

1. Potenzimetro

È il metodo classico, precisissimo (legge con la precisione del centesimo e anche del millesimo di mV anche f.e.m. dell’ordine di 1–2 V); è assimilabile ad una bilancia di forza elettromotrice. Il circuito base è quello mostrato in figura. Consta di

- un CIRCUITO INTERNO percorso da corrente I_T (aratura), alimentato da una f.e.m. non precisa, E_T (ad esempio i circa 2 V erogati da un elemento di accumulatore al piombo) e contenente una resistenza molto precisa, R_C (campione) ed una resistenza variabile non particolarmente precisa, R_T (aratura).
- un CIRCUITO ESTERNO in cui non deve circolare corrente, che si chiude o [aratura] su una f.e.m. standard (E_C ; ad esempio una pila Weston insatura, 1.0192 V) o [misura] sulla f.e.m. incognita (E_X); esso comprende inoltre uno strumento di zero (un voltmetro elettronico VE; in origine un galvanometro G con in serie una resistenza di protezione, R_G , da annullare raggiungendo l’equilibrio) ed una porzione della resistenza R_C del circuito interno, selezionabile a piacere con il selettore S; ciò corrisponde, visto che la resistenza è percorsa dalla corrente I , a porre una f.e.m. IR_C variabile a piacere in opposizione alla f.e.m. inserita ai morsetti. In particolare, un segnale di 0 sul rivelatore indica che la IR_C selezionata è uguale alla f.e.m. inserita tra i morsetti.



Il costruttore stabilisce qual è la corrente I_T del circuito interno a cui deve funzionare il potenziometro, e tramite la legge di Ohm ($I_T R = \Delta E$) fa corrispondere a varie porzioni della resistenza variabile R_C una scala graduata in f.e.m.

Taratura. Poiché R_T e E_T non sono precise né costanti, prima di misurare occorre compiere un’operazione di taratura perché I_T operativa sia quella stabilita dal costruttore e quindi valga la taratura in f.e.m. di R_C . Inserisco quindi la f.e.m. standard E_C e sposto il selettore sul valore corrispondente sulla scala in f.e.m. di R_C . Se la corrente non è già quella giusta I ma I' , E_C non sarà bilanciata da $I'R_C$ e il rivelatore non segnerà 0. In tal caso vario R_T , modificando così la corrente finché leggo 0 sul rivelatore. Ora la corrente è I e posso procedere alla misura.

Misura. Inserisco la f.e.m. incognita E_X e, mantenendo costante R_T e quindi I , sposto il selettore S, variando così la f.e.m. in opposizione a E_X , finché il rivelatore segna 0. Allora leggo il valore di f.e.m. selezionato in quel momento su R_C ; esso corrisponde a E_X .

Questo metodo è di eccezionale precisione, essendo basato su un confronto con resistenze campione, che possono essere fabbricate con grande accuratezza; però richiede un certo tempo per effettuare la misura (un operatore esperto può impiegare ~30–60 secondi, uno inesperto molto di più), soprattutto perché I non è molto stabile, e quindi la taratura va rifatta in concomitanza di ogni misura, anche a distanza di pochi minuti.

2. Voltmetro elettronico [digitale]

Quando è possibile si usano perciò i (più moderni) voltmetri elettrometri digitali, che in un tempo trascurabile forniscono direttamente sul display la lettura della f.e.m.

[N.B. invece un voltmetro elettronico con display analogico, cioè ad ago su scala graduata, va bene solo come strumento di 0 del potenziometro o per leggere f.e.m. molto piccole, perché ad occhio si riesce a leggere con la precisione del centesimo di mV solo sul fondo scala più basso, generalmente di 1 mV]

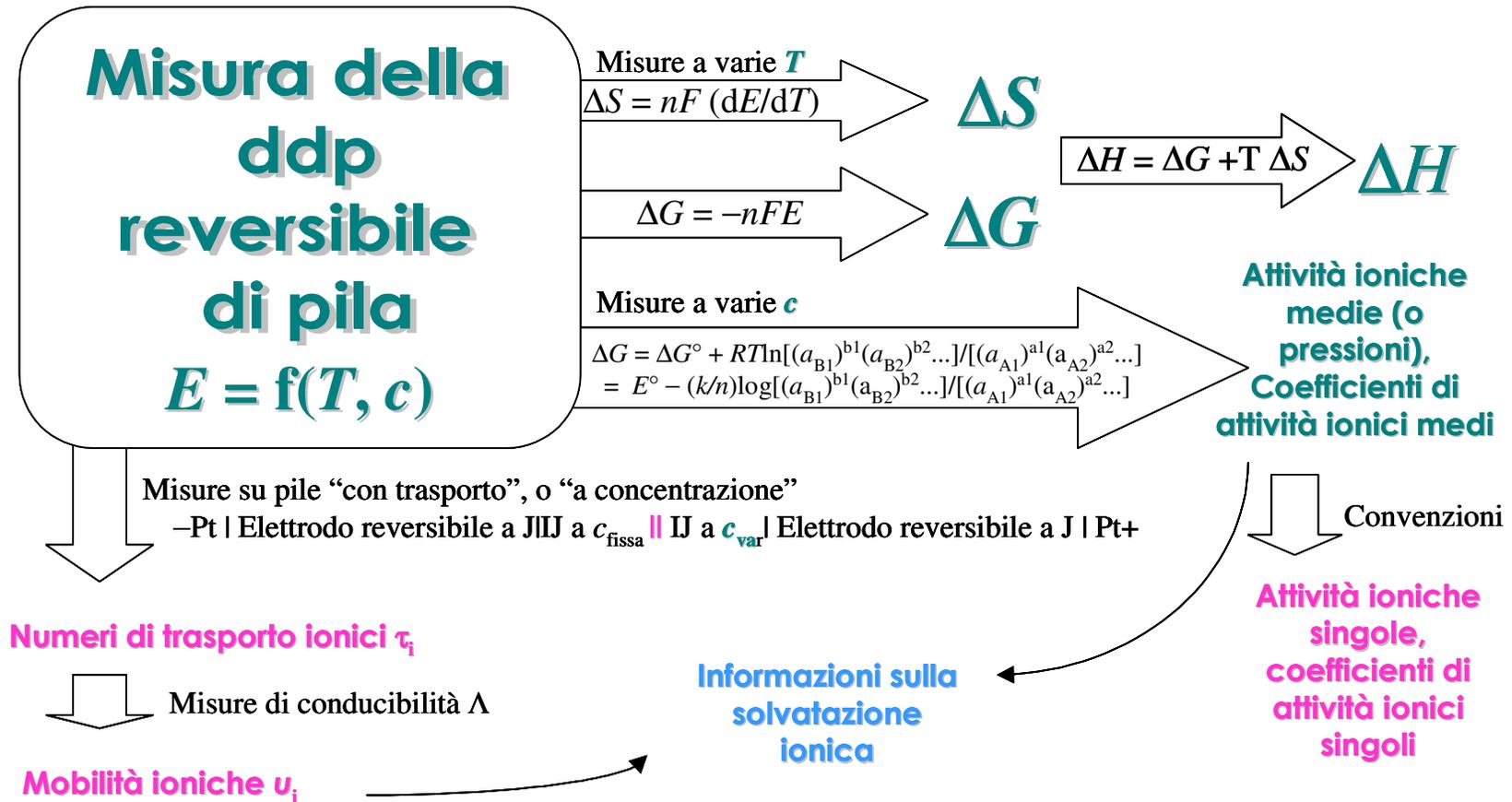
Il componente base di un voltmetro elettronico è un amplificatore operazionale; che, nel nostro caso, possiamo considerare una “scatola nera” che converte una tensione E in ingresso (la f.e.m. di pila) in una corrente I in uscita (che va al rivelatore), ad essa proporzionale tramite un guadagno g :

$$I = g E$$

Perché la misura di f.e.m. sia corretta, il voltmetro deve avere un’impedenza d’ingresso R_i molto più elevata della resistenza interna R_p della pila di cui si vuole misurare la f.e.m., in quanto %errore = $R_p/(R_p + R_i)$ %. Quindi, per mantenere questo errore sotto lo 0.1%, l’impedenza d’ingresso dello strumento deve essere maggiore della resistenza della sorgente di un fattore ≥ 1000 . Ad esempio, i mVmetri/pHmetri di routine per elettroanalisi, che devono funzionare con gli elettrodi a vetro la cui resistenza è $\sim 10^9 \Omega$, devono avere R_i almeno di $10^{12} \Omega$. Per misure fini di termodinamica occorrono strumenti di qualità ancora superiore (tipicamente 10^{14} – $10^{15} \Omega$), molto costosi e difficilmente reperibili, specie se insieme all’altissima impedenza si pretende anche una elevata precisione (ad esempio i centesimi di mV) su un fondo scala molto ampio (ad esempio 2 V).

Determinazione di grandezze termodinamiche da misure di E_{REV} di pila

L'elettrochimica costituisce uno dei mezzi più affidabili e precisi (un altro è la calorimetria) per la determinazione sperimentale delle grandezze termodinamiche. Infatti la equazione di Nernst può essere sfruttata non solo per calcolare la E_{REV} di un generatore conoscendo il ΔG della reazione di pila, ma anche all'opposto, per **determinare il ΔG di una reazione (e molte altre grandezze correlate) misurando la E_{REV} di una pila ove sia realizzata tale reazione.** Ecco un quadro sinottico delle grandezze che si possono ricavare a partire da misure di E_{REV} di pila, eventualmente variando la temperatura o la concentrazione:



Collegamento di E_{REV} con ΔS e ΔH

$$(\partial\Delta G/\partial T)_p = -\Delta S \rightarrow \Delta S = nF (dE_{\text{REV}}/dT)$$

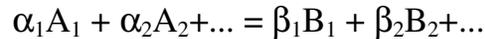
Quindi il ΔS può essere determinato da misure del *coefficiente di temperatura* della f.em. di pila.

$$E_{\text{REV}} = -\Delta G/nF = -(\Delta H - T\Delta S)/nF$$

$$\rightarrow \Delta H = \Delta G - T\Delta S = -nFE_{\text{REV}} + nF T(dE_{\text{REV}}/dT)$$

Collegamento di E_{REV} con le attività delle specie in soluzione

Come abbiamo visto nel capitolo dedicato alla termodinamica chimica, data la reazione seguente



si ha

$$\Delta G = \Sigma(\beta_i \mu_{B_i}) - \Sigma(\alpha_i \mu_{A_i}) \quad (\text{dove } \mu_i = \text{potenziale chimico della specie } i = (\partial G/\partial n_i)_{n, T, P})$$

da cui si ricava

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln[(a_{B_1})^{\beta_1} (a_{B_2})^{\beta_2} \dots] / [(a_{A_1})^{\alpha_1} (a_{A_2})^{\alpha_2} \dots]$$

Combinando tale equazione con la equazione di Nernst [N.B. d'ora in avanti trascuriamo il pedice REV]

$$E = -\Delta G/nF \quad (\text{e } E^\circ = -\Delta G^\circ/nF)$$

Otteniamo

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - (RT/nF) \ln[(a_{B_1})^{\beta_1} (a_{B_2})^{\beta_2} \dots] / [(a_{A_1})^{\alpha_1} (a_{A_2})^{\alpha_2} \dots] = \\ &= E^\circ - (\ln(10)RT/nF) \log[(a_{B_1})^{\beta_1} (a_{B_2})^{\beta_2} \dots] / [(a_{A_1})^{\alpha_1} (a_{A_2})^{\alpha_2} \dots] = \\ &= E^\circ - (k/n) \log[(a_{B_1})^{\beta_1} (a_{B_2})^{\beta_2} \dots] / [(a_{A_1})^{\alpha_1} (a_{A_2})^{\alpha_2} \dots] \end{aligned}$$

con k = costante di Nernst, per la quale, a 25°C e con $n = 1$ si ha

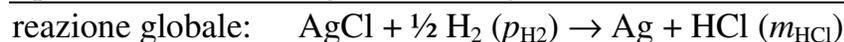
$$(k/n) = 2.302585 \times 8.31451 \text{ J/(mol K)} \times 298.15 \text{ K} / (1 \text{ eq/mol} \times 96485.31 \text{ C/eq}) = 0.0591597 \text{ V}$$

Un esempio di pila con E_{rev} dipendente dall'attività del soluto: la fondamentale pila a idrogeno e cloruro d'argento

Consideriamo la pila fondamentale



Le semireazioni sono:



$$\rightarrow \Delta G = \Sigma(\beta_i \mu_{\text{Bi}}) - \Sigma(\alpha_i \mu_{\text{Ai}}) = 0 + \mu_{\text{HCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{HCl}}) - \mu_{\text{AgCl}}^0 - RT/2 \ln(p_{\text{H}_2})$$

$$= \Delta G^\circ - RT/2 \ln(p_{\text{H}_2}) + RT \ln(a_{\text{HCl}})$$

$$\rightarrow E = E^\circ + k/2 \log(p_{\text{H}_2}) - k \log(a_{\text{HCl}})$$

supponendo di normalizzare E a pressione di idrogeno unitaria (sostituendo a p_{H_2} il suo valore), abbiamo

$$E' = E^\circ - k \log(a_{\text{HCl}}) = 2k \log(m \gamma_{\pm})_{\text{HCl}}$$

Quindi misure di E di questa pila eseguite a concentrazioni note dell'elettrolita HCl, permettono di ricavare, separatamente o anche contemporaneamente (per la trattazione completa si rimanda al corso base di Elettrochimica)

- la differenza di potenziale reversibile standard di pila E° (che coincide con E° convenzionale per l'elettrodo ad AgCl, poichè $E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{destra}} - E^\circ_{\text{sinistra}} = E^\circ_{\text{AgCl}} - E^\circ_{\text{H}_2}$, e per convenzione $E^\circ_{\text{H}_2} = 0$,
- le attività e i coefficienti di attività dell'elettrolita nell'intervallo di concentrazioni studiato.

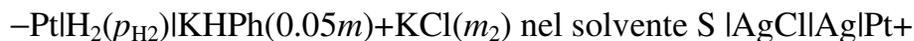
Data l'espressione della sua f.e.m. questa pila, noto il suo potenziale standard, può essere applicata a determinazioni di attività di H^+ in situazioni complesse, mantenendo i medesimi elettrodi e cambiando l'elettrolita.

Ad esempio, (per la trattazione completa si rimanda al corso base di Elettrochimica)



serve per determinare la costante di dissociazione di un acido debole HA

mentre ad esempio



serve per determinare in molti solventi il valore del pH del tampone ftalato acido di potassio KHPH 0.05 *m*, standard primario per la pH-metria.

I due esempi considerati mostrano che **per la determinazione dei coefficienti di attività ionici medi γ_{\pm} di un sale CA occorrono misure di f.e.m. di una pila che abbia un elettrodo reversibile al catione C e l'altro reversibile all'anione A, e quale elettrolita una soluzione di CA.** A causa dell'inconoscibilità di μ_e **non è invece possibile determinare termodinamicamente un coefficiente di attività singolo γ , come non è possibile determinare potenziali assoluti per elettrodi singoli.**

Si noti che in **elettroanalisi**, in cui si trattano attività e concentrazioni di singole speci ioniche ed è dunque necessario quantificare i γ singoli, si fa necessariamente uso di convenzioni *ad hoc*. Riassumendo:

Determinabili termodinamicamente: $E_{\text{pila}}, E^{\circ}_{\text{pila}} \Leftrightarrow \gamma_{\pm}$

Non determinabili termodinamicamente: $E_{\text{elettrodo}}, E^{\circ}_{\text{elettrodo}} \Leftrightarrow \gamma$

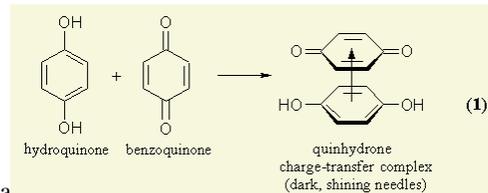
Altre grandezze determinabili da misure di f.e.m. di pila sono pressioni di gas e mobilità di specie in soluzione ed in membrana (per questi argomenti si rimanda al corso base di Elettrochimica).

La possibilità di determinare grandezze termodinamiche con metodo di f.e.m. è naturalmente limitata dagli elettrodi a disposizione. Ecco un breve **elenco dei principali elettrodi disponibili per la costruzione di pile per misure termodinamiche**:

Reversibile a...	Nome e classificazione	Semielemento	Reazione ³	Tipo di elettrodo	Potenziale del semielemento	Potenziale standard del semielemento ⁴
H⁺ / OH⁻	elettrodo a idrogeno (redox a gas)	Pt H ₂ (p _{H2}) H ⁺ (a _{H+})	H ⁺ + e ⁻ → ½H ₂	redox a gas	$E = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + k \log a_{\text{H}^+}$ (-k/2 log p _{H2})	$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$
	elettrodo a chinidrone ⁵ (chinone Q + idrochinone H ₂ Q 1:1 = complesso "chinidrone")	Pt Q+H ₂ Q 1:1 H ⁺ (a _{H+})	½ Q + e ⁻ + H ⁺ → ½H ₂ Q	redox	$E = E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} + k \log a_{\text{H}^+}$ +k/2 log(a _Q /a _{H2Q}) = = E ^o _{Q/H2Q} + k log a _{H+}	$E^\circ_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}} = 0.699 \text{ V}$
	elettrodo a ossido di mercurio	Pt Hg HgO OH ⁻	½ HgO + e ⁻ + ½ H ₂ O → ½ Hg + OH ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{HgO}/\text{Hg}} - k \log a_{\text{OH}^-}$	$E^\circ_{\text{HgO}/\text{Hg}} = 0.098 \text{ V}$
cationi alcalini e alcalino terrosi	elettrodi ad amalgama (soluzione diluita del metallo prescelto in mercurio) fluente [Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba]	Pt Me(Hg) Me ^{z+}	1/z ₊ Me ^{z+} + e ⁻ + Hg → 1/z ₊ Me(Hg)	di I specie ⁶	$E = E^\circ_{\text{Me}^z/\text{Me(Hg)}} + k/z_+ \log a_{\text{Me}^z}$	$E^\circ_{\text{Li}^+/\text{HgLi}} = -2.195 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{HgNa}} = -1.959 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{K}^+/\text{HgK}} = -1.975 \text{ V}$
Cl⁻	elettrodo a cloruro d'argento	Pt Ag AgCl Cl ⁻	AgCl + e ⁻ → Ag + Cl ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - k \log a_{\text{Cl}^-}$	$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0.222 \text{ V}$
	elettrodo a calomelano	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	½ Hg ₂ Cl ₂ + e ⁻ → ½ Hg + Cl ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - k \log a_{\text{Cl}^-}$	$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0.268 \text{ V}$
	elettrodo a tallio cloruro/amalgama di tallio	Pt Tl(Hg) TlCl Cl ⁻	TlCl + e ⁻ → Tl(Hg) + Cl ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{TlCl}/\text{Tl(Hg)}} - k \log a_{\text{Cl}^-}$	$E^\circ_{\text{TlCl}/\text{Tl(Hg)}} = -0.577 \text{ V}$
	elettrodo a cloro	Pt Cl ₂ Cl ⁻	½ Cl ₂ + e ⁻ → Cl ⁻	redox a gas	$E = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - k \log a_{\text{Cl}^-}$ (+k/2 log p _{Cl2})	$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.358 \text{ V}$
Br⁻	elettrodo a bromuro d'argento	Pt Ag AgBr Br ⁻	AgBr + e ⁻ → Ag + Br ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}} - k \log a_{\text{Br}^-}$	$E^\circ_{\text{AgBr}/\text{Ag}} = +0.071 \text{ V}$
I⁻	elettrodo a ioduro d'argento	Pt Ag AgI I ⁻	AgI + e ⁻ → Ag + I ⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{AgI}/\text{Ag}} - k \log a_{\text{I}^-}$	$E^\circ_{\text{AgI}/\text{Ag}} = -0.152 \text{ V}$
SO₄⁼	elettrodo a solfato mercurioso	Pt Hg Hg ₂ SO ₄ SO ₄ ⁼	½ Hg ₂ SO ₄ + e ⁻ → Hg + ½SO ₄ ²⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} - k/2 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$	$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}} = +0.614 \text{ V}$
	elettrodo a piombo solfato/amalgama di piombo	Pt Pb(Hg) PbSO ₄ SO ₄ ⁼	½ PbSO ₄ + e ⁻ → ½Pb + ½SO ₄ ²⁻	di II specie	$E = E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} - k/2 \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$	$E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0.352 \text{ V}$

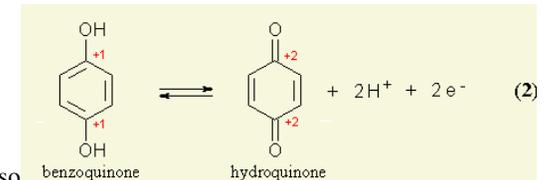
³ Scritta nel senso della riduzione come prescrive la convenzione di Stoccolma, e con 1 elettrone

⁴ secondo la convenzione di Stoccolma



⁵ formazione del complesso a trasferimento di carica

⁶ la diluizione del Me(0) nel mercurio (con x_{Me} ~ 0.001) serve per renderne meno esplosiva la reazione con acqua (1/z₊ Me + H₂O = 1/z₊ Me(OH)_{z+} + 1/2 H₂). Poiché l'amalgama viene fatta scendere con continuità nella soluzione di misura lungo uno stretto capillare, si decompone subito a contatto con la soluzione ma viene immediatamente rimpiazzata → la misura è stabile.



equilibrio redox nel complesso

Nota. E' d'uso distinguere tra:

- **Elettrodi di prima specie**, formati da un metallo in equilibrio con il suo ione, ad esempio $\text{Ag}|\text{Ag}^+$, con potenziale

$$E = E^\circ_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}} + (k/n) \log a_{\text{Me}^{n+}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + (k/n) \log a_{\text{Ag}^+}$$

Appartengono a questa classe anche gli elettrodi ad amalgama di metalli alcalini.

- **Elettrodi di seconda specie**, formati da un metallo, un suo sale poco solubile, ed un anione di questo, ad esempio $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$, con potenziale:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} + k \log a_{\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} + k \log K_{s, \text{AgCl}} - k \log a_{\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-} - k \log a_{\text{Cl}^-}$$

Dove K_s è il prodotto di solubilità di AgCl . Appartengono a questa classe tutti gli elettrodi ad alogenuri d'argento, l'elettrodo a calomelano e affini, gli elettrodi a ossido e gli elettrodi a solfato

- **Elettrodi redox**, formati da un metallo inerte (Pt, Au...) in contatto con una coppia redox, ad esempio $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+} (m_R) + \text{Fe}^{3+} (m_O)$, con potenziale:

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}} + k \log (a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}})$$

Appartengono a questa classe anche l'elettrodo a chinidrone e gli elettrodi a gas, incluso il fondamentale elettrodo a idrogeno.

Il sensore primario di ioni H^+ è l'elettrodo ad idrogeno, che si può considerare l'elettrodo fondamentale, in quanto costituisce il riferimento della scala relativa di tutti i potenziali di elettrodo.

Come si è detto, **è possibile determinare termodinamicamente solo f.e.m. di pile, cioè differenze di potenziali elettrodi; quindi, per poter assegnare ai singoli elettrodi valori, sia pur convenzionali, di potenziale, si è stabilito internazionalmente (convenzione di Stoccolma 1953):**

- di paragonare gli elettrodi tra loro considerando le corrispondenti semireazioni di elettrodo scritte nel senso della riduzione;
- di porre = 0 il potenziale standard del semielemento a idrogeno.

Così facendo si ottiene una **scala di potenziali standard di semielementi** in cui tra due elettrodi quello che sta più in alto è quello la cui semireazione tende a decorrere nel senso della riduzione; dunque, accoppiandoli a formare una pila,

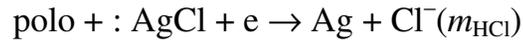
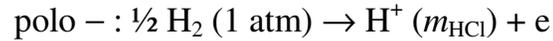
- **quello che ha il potenziale più alto fungerà da polo positivo (in cui ha sede la riduzione)** scritto convenzionalmente come **polo di destra** della pila;
- **quello che ha il potenziale più basso da polo negativo (in cui ha sede la ossidazione)**, scritto convenzionalmente come **polo di sinistra** della pila;
- **la f.e.m. standard della pila sarà così data da $E^\circ_{\text{destra}} - E^\circ_{\text{sinistra}}$ e sarà positiva.**

Quindi per calcolare una reazione di pila e la f.e.m. corrispondente si può procedere in due modi. Consideriamo ad esempio la pila $-\text{Pt}|\text{H}_2(p)|\text{HCl}(m)|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}+$.

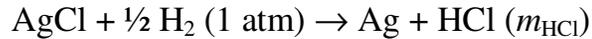
Guardando alla pila intera, con le polarità già assegnate:



scrivo le semireazioni nel senso in cui decorrono



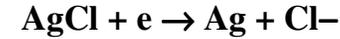
sommo le semireazioni per avere la reazione globale



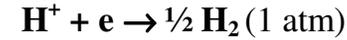
$$\rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(a_{\text{HCl}})$$

$$\rightarrow E = E^\circ - k \log(a_{\text{HCl}})$$

Considerando i due semielementi componenti, ambedue scritti nel senso della riduzione, sulla scala convenzionale dei potenziali:



$$E = E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}} - k \log a_{\text{Cl}} \quad E^\circ = 0.22234 \text{ V}$$



$$E = E^\circ_{\text{H}^+|\text{H}_2} + k \log a_{\text{H}} \quad E^\circ = 0 \text{ V}$$

La prima semireazione, avendo E° più alto, sarà il polo + (destra), la seconda, avendo E° più basso, sarà il polo - (sinistra).

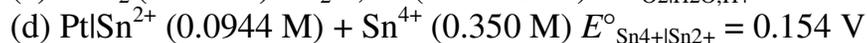
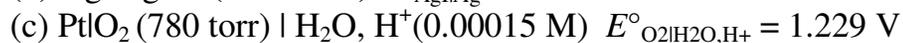
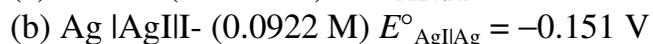
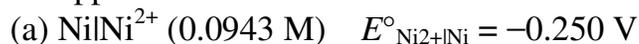
E_{pila} risulta dalla **sottrazione delle due semireazioni**

$$E = E_{\text{D}} - E_{\text{S}} = E^\circ_{\text{D}} - E^\circ_{\text{S}} - k \log a_{\text{HCl}} = E^\circ - k \log(a_{\text{HCl}})$$

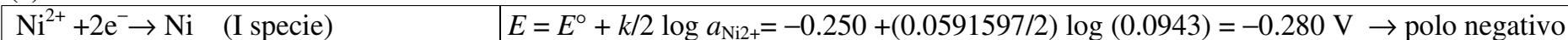
Il risultato è identico a quello a fianco.

ESEMPIO 42

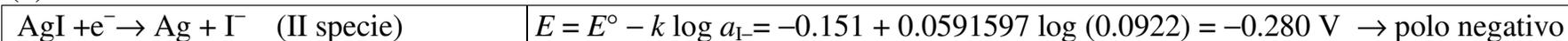
Approssimando le attività con le concentrazioni, indicate se le seguenti semicelle funzionerebbero da polo + o da polo – ipotizzando di accoppiarle con un elettrodo standard a idrogeno, e specificate anche di che tipo di elettrodo si tratti:



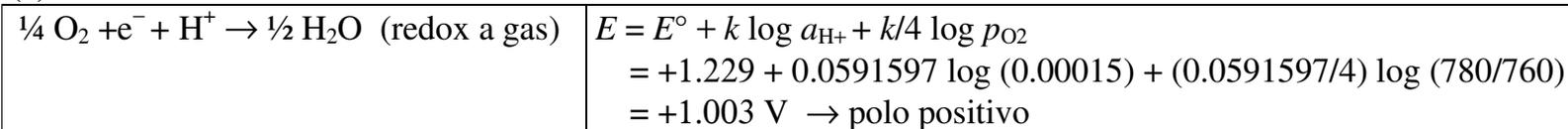
(a)



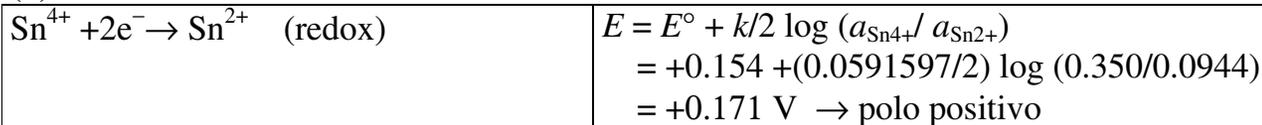
(b)



(c)



(d)



ESEMPIO 43

Scrivete pile la cui E_{rev} sia funzione dell'attività degli elettroliti (1) HBr (2) NaI (3) Na₂SO₄ (4) BaCl₂, e ricavatene (a) la reazione di pila; (b) il corrispondente ΔG di reazione; (c) la corrispondente differenza di potenziale reversibile E_{rev} .

<p>(a) $-\text{Pt} \text{H}_2 (p_{\text{H}_2}) \text{HBr}(a_{\text{HBr}}) \text{AgBr} \text{Ag} \text{Pt}+$ polo - $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ polo + $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + \text{e}^-$</p> <hr/> <p style="text-align: center;">$\text{Ag} + \text{HBr} \rightarrow \text{AgBr} + \frac{1}{2} \text{H}_2$</p> <p>$\Delta G = \mu^\circ_{\text{AgBr}} + \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{H}_2} - \mu^\circ_{\text{HBr}} - RT \ln a_{\text{HBr}}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + \frac{1}{2} RT \ln p_{\text{H}_2} - RT \ln a_{\text{HBr}}$ $E = E^\circ (-k/2 \log p_{\text{H}_2}) + k \log a_{\text{HBr}}$</p>	<p>(b) $-\text{Pt}(\text{Hg})\text{Na}(a_{\text{HgNa}}) \text{NaI} (a_{\text{NaI}}) \text{AgI} \text{Ag} \text{Pt}+$ polo - $\text{Na}^+ + \text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$ polo + $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$</p> <hr/> <p style="text-align: center;">$\text{Ag} + \text{NaI} \rightarrow \text{AgI} + \text{Na}(\text{Hg})$</p> <p>$\Delta G = \mu^\circ_{\text{AgI}} + \mu^\circ_{\text{Na}(\text{Hg})} + RT \ln a_{\text{Na}(\text{Hg})} - \mu^\circ_{\text{NaI}} - RT \ln a_{\text{NaI}}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{Na}(\text{Hg})} - RT \ln a_{\text{NaI}}$ $E = E^\circ (-k \log a_{\text{Na}(\text{Hg})}) + k \log a_{\text{NaI}}$</p>
---	--

<p>(c) $-\text{Pt}(\text{Hg})\text{Na}(a_{\text{HgNa}}) \text{Na}_2\text{SO}_4(a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{Hg} \text{Pt}+$ polo - $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$ polo + $\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{e}^-$</p> <hr/> <p style="text-align: center;">$\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}(\text{Hg}) + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{SO}_4$</p> <p>$\Delta G = \mu^\circ_{\text{Na}(\text{Hg})} + RT \ln a_{\text{Na}(\text{Hg})} + \frac{1}{2} \mu^\circ_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} - \frac{1}{2} \mu^\circ_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - \frac{1}{2} RT \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{Na}(\text{Hg})} - \frac{1}{2} RT \ln a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ $E = E^\circ (-k \log a_{\text{Na}(\text{Hg})}) + \frac{1}{2} k \log a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$</p>	<p>(c) $-\text{Pt}(\text{Hg})\text{Ba}(a_{\text{HgBa}}) \text{BaCl}_2 (a_{\text{BaCl}_2}) \text{AgCl} \text{Ag} \text{Pt}+$ polo - $\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+} + \text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ba}(\text{Hg})$ polo + $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$</p> <hr/> <p style="text-align: center;">$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{Ba}(\text{Hg})$</p> <p>$\Delta G = \mu^\circ_{\text{AgCl}} + \frac{1}{2} \mu^\circ_{\text{Ba}(\text{Hg})} + \frac{1}{2} RT \log a_{\text{Ba}(\text{Hg})} - \frac{1}{2} \mu^\circ_{\text{BaCl}_2} - \frac{1}{2} RT \ln a_{\text{BaCl}_2}$ $\Delta G = \Delta G^\circ + \frac{1}{2} RT \log a_{\text{Ba}(\text{Hg})} - \frac{1}{2} RT \ln a_{\text{BaCl}_2}$ $E = E^\circ (-k/2 \log a_{\text{Ba}(\text{Hg})}) + k/2 \log a_{\text{BaCl}_2}$</p>
---	---

ESEMPIO 44

Se l'elettrodo di prima specie ad $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, con reazione $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, ha $E^\circ = 0.800 \text{ V}$, e

(a) $K_{\text{S AgCl}} = 1.8 \cdot 10^{-10}$, (b) $K_{\text{S AgBr}} = 5.2 \cdot 10^{-13}$, (c) $K_{\text{S AgI}} = 8.32 \cdot 10^{-17}$,

quanto valgono gli E° per gli elettrodi di II specie ad AgCl , AgBr e AgI ?

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} \quad (\text{I}) \\ \text{Ag}^+ + \text{X}^- \xrightleftharpoons{K_s} \text{AgX} \end{array} \right. \rightarrow \text{AgX} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{X}^- \quad (\text{II})$	$\begin{aligned} E_{\text{I}} &= E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + k \log a_{\text{Ag}^+} \\ E_{\text{II}} &= (\text{considerando la reazione di pila}) E^\circ_{\text{AgX} \text{Ag}} - k \log a_{\text{X}^-} \\ &= (\text{considerando l'elettrodo come l'elettrodo di I specie con l'attività di } \text{Ag}^+ \text{ legata all'attività di } \text{X}^- \text{ tramite il prodotto di solubilità}) \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + k \log(K_{\text{S,AgX}}/a_{\text{X}^-}) = \\ &= E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + k \log K_{\text{S,AgX}} - k \log a_{\text{X}^-}. \end{aligned}$
---	---

$$\rightarrow E^\circ_{\text{AgX}|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + k \log K_{\text{S,AgX}}$$

$$\rightarrow E^\circ_{\text{AgCl}|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + k \log K_{\text{S,AgCl}} = 0.800 + 0.0591597 \log(1.8 \cdot 10^{-10}) = 0.223 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{AgBr}|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + k \log K_{\text{S,AgBr}} = 0.800 + 0.0591597 \log(5.2 \cdot 10^{-13}) = 0.073 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{AgI}|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + k \log K_{\text{S,AgI}} = 0.800 + 0.0591597 \log(8.32 \cdot 10^{-17}) = -0.191 \text{ V}$$

Notiamo che all'aumentare dell'insolubilità del sale AgX il potenziale standard della coppia $\text{AgX}|\text{Ag}$ cala, cioè è sempre meno facile ridurre Ag^+ ad Ag dalla vantaggiosa condizione AgX , che stabilizza il catione.

ESEMPIO 45

Se l'elettrodo di prima specie ad $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, con reazione $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, ha $E^\circ = 0.800 \text{ V}$,
 e l'elettrodo di seconda specie ad $\text{Ag}_2\text{S}|\text{Ag}$, con reazione $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{S} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{S}^{2-}$, ha $E^\circ = -0.710 \text{ V}$,
 quanto vale il prodotto di solubilità del solfuro d'argento?

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} \quad (\text{I}) \\ \text{Ag}_2\text{S} \xrightleftharpoons{K_s} 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{S} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{S}^{2-} \quad (\text{II}) \end{array} \right.$ $K_s = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}}$ $a_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{K_s}{a_{\text{S}^{2-}}}}$	$E_{\text{I}} = E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + k \log a_{\text{Ag}^+}$ $E_{\text{II}} = (\text{considerando la reazione di pila}) E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S} \text{Ag}} - \frac{1}{2} k \log a_{\text{S}^{2-}}$ $= (\text{considerando l'elettrodo come l'elettrodo di I specie con l'attività di } \text{Ag}^+ \text{ legata all'attività di } \text{S}^{2-} \text{ tramite il prodotto di solubilità})$ $= E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + k \log \sqrt{\frac{K_s}{a_{\text{S}^{2-}}}} =$ $= E^\circ_{\text{Ag}^+ \text{Ag}} + \frac{k}{2} \log K_{\text{S,Ag}_2\text{S}} - \frac{k}{2} \log a_{\text{S}^{2-}}$
---	--

$$\rightarrow E^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}|\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} + \frac{k}{2} \log K_{\text{S,Ag}_2\text{S}}$$

$$\rightarrow -0.710 = 0.800 + (0.0591597 / 2) \log K_{\text{S,Ag}_2\text{S}}$$

$$\rightarrow K_{\text{S,Ag}_2\text{S}} = 8.95 \cdot 10^{-52}$$