

## ELETTOCHIMICA

- L'*elettrochimica* ha per oggetto di studio la conversione dell'energia chimica in energia elettrica e dell'energia elettrica in energia chimica.

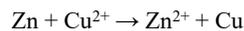
- Le trasformazioni elettrochimiche riguardano le *reazioni di ossidoriduzione*, che avvengono tramite il *trasferimento di elettroni* da una specie chimica, che si ossida (il *riducente*; il suo numero di ossidazione aumenta), ad un'altra, che si riduce (l'*ossidante*; il suo numero di ossidazione diminuisce) (**Capitolo 4**).

- Le reazioni di ossidoriduzione possono avvenire secondo due diverse modalità:

- a) per *via chimica*, cioè mediante il contatto diretto dei reagenti;
- b) per *via elettrochimica*, cioè tenendo separati l'ossidante ed il riducente e permettendo il trasferimento di elettroni tramite un conduttore metallico.

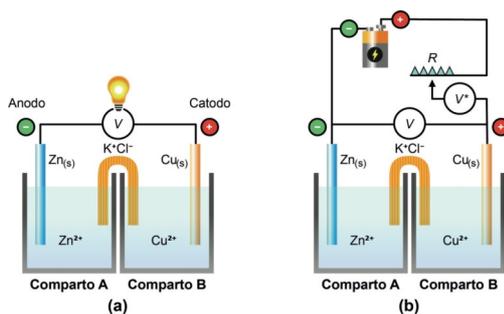
\*\*\*\*\*

Per esempio, una lamina di zinco, immersa in una soluzione acquosa contenente un sale di rame(II) (ad esempio,  $\text{CuCl}_2$ ) si ricopre di una patina rossastra, costituita da un deposito di rame elementare finemente suddiviso, mentre la soluzione da blu, il caratteristico colore impartito dagli ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , diventa incolore

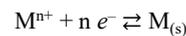


## ELETTOCHIMICA

- Un modo alternativo per ottenere lo stesso risultato è quello di costruire un dispositivo, chiamato *cella galvanica* o *pila*, in cui la specie che si riduce ( $\text{Cu}^{2+}$ ) è contenuta in un comparto fisicamente separato da quello che contiene la specie che si ossida (Zn).



- In ciascuno dei due comparti, chiamati *semipile* o *semielementi* o *semicelle* o anche, per estensione, *elettrodi*, può aver luogo il trasferimento di elettroni (*semireazione*):

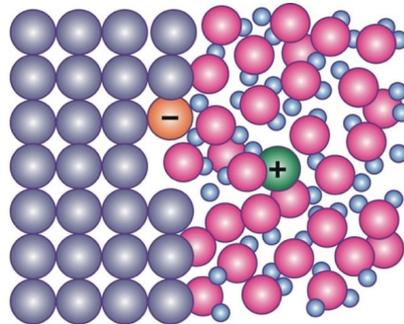
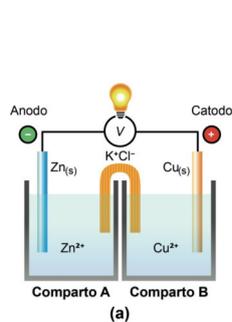


(a) La reazione di ossidoriduzione che avviene *spontaneamente* in una pila determina un flusso di elettroni fra i due elettrodi (*corrente elettrica*), per cui l'energia chimica liberata dalla reazione può essere trasformata in energia elettrica.

(b) opponendo un potenziale  $V^*$  a quello generato dalla cella galvanica ( $V$ ) la reazione elettrochimica può essere fermata ( $V = V^*$ ) o addirittura invertita ( $V < V^*$ ), realizzando così il processo *non spontaneo* (la reazione inversa) a spese dell'energia elettrica fornita dall'ambiente esterno (*elettrolisi*).

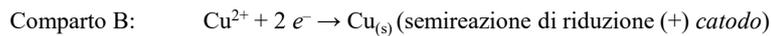
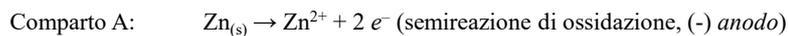
## ELETTOCHIMICA

- Quando una lamina di un qualsiasi metallo Me viene posta a contatto con l'acqua si stabilisce il seguente equilibrio, fortemente spostato verso sinistra:  $Me_{(s)} \rightleftharpoons Me^{n+}_{(aq)} + n e^-$



- La differenza di potenziale elettrico metallo-soluzione non è misurabile in pratica, tuttavia si può facilmente misurare la *differenza di potenziale tra i due elettrodi* immersi nelle soluzioni contenute nei due compartimenti A e B (a).

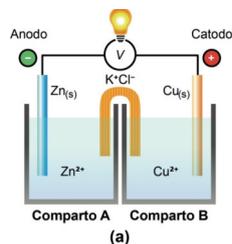
Il risultato sarà la combinazione dei due potenziali elettrodi, in virtù dei quali si realizza la reazione *redox*, con le *semireazioni* di ossidazione e di riduzione che avvengono separatamente nello spazio



## ELETTOCHIMICA

- Affinché il processo di ossidoriduzione proceda spontaneamente nella cella (a) bisogna considerare che la reazione prevede: nel comparto A lo sviluppo di un eccesso di cariche positive (in forma di  $Zn^{2+}$ ), mentre nel comparto B si avrebbe un difetto di cariche positive (dovuto alla riduzione dello ione  $Cu^{2+}$  a rame metallico):  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

- Per mantenere il decorso della reazione in cella, il trasporto di elettroni lungo il circuito esterno deve essere accompagnato dalla compensazione dell'eccesso di carica tra i due compartimenti della cella stessa.



- Ciò si ottiene tramite un *ponte salino* che è costituito da un tubicino riempito di una soluzione concentrata di un opportuno sale chiuso alle estremità da setti porosi che lasciano passare i relativi ioni, così da collegare elettricamente le due semicelle.

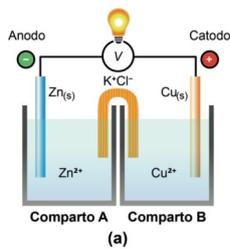
- Quindi, il contatto elettrico fra le sue soluzioni in (a) si realizza attraverso la migrazione di ioni  $Cl^-$  dal ponte salino alla soluzione in A in ragione di 2 ioni  $Cl^-$  per ogni ione  $Zn^{2+}$  formato, e di ioni  $K^+$  dal ponte salino alla soluzione in B in ragione di due ioni  $K^+$  per ogni ione  $Cu^{2+}$  ridotto.

- Per descrivere una pila si usa una particolare simbologia:  $Zn_{(s)} | Zn^{2+}_{(aq)} || Cu^{2+}_{(aq)} | Cu_{(s)}$  in cui una barra verticale indica il confine fra differenti fasi, mentre la doppia barra verticale indica i confini fra le soluzioni e il ponte salino.

## ELETTOCHIMICA

Altre convenzioni:

- il comparto sede della *semireazione di ossidazione* si chiama **anodo**; è il polo (-) della pila;
- il comparto sede della *semireazione di riduzione* si chiama **catodo**; è il polo (+) della pila



Durante la reazione spontanea di ossidoriduzione, nella soluzione anodica si creerà un eccesso di elettroni e in quella catodica un difetto di elettroni. Pertanto, *gli elettroni migrano dall'anodo* (l'elettrodo a potenziale più basso) *al catodo* (l'elettrodo a potenziale più alto) attraverso il circuito esterno:

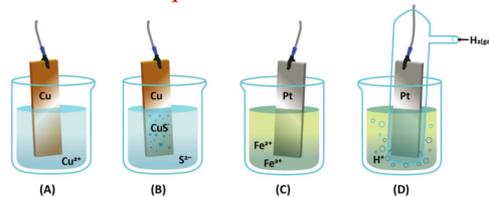


Tuttavia, per ragioni storiche, si è convenuto di descrivere il flusso di una corrente elettrica come se avvenisse in senso opposto, *dal polo positivo a quello negativo*.

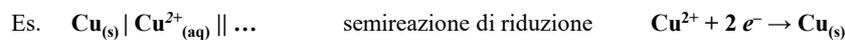
**N.B.** La reazione di ossidoriduzione spontanea che avviene in una cella galvanica si può indurre o fermare connettendo e sconnettendo elettricamente i due elettrodi.

## ELETTRODI (SEMICELLE) E REAZIONI ELETTRODICHE

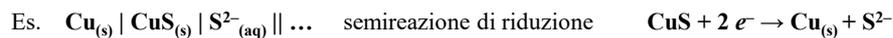
### *Tipi di elettrodi*



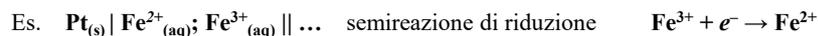
(A) *Elettrodo di prima specie (metallo/ione metallico)*



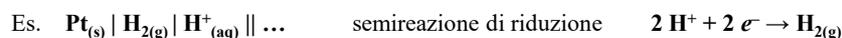
(B) *Elettrodo di seconda specie (con sale poco solubile)*



(C) *Elettrodo di terza specie (ione-ione)*

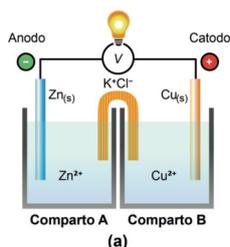


(C) *Elettrodo di quarta specie (a gas)*



## POTENZIALI STANDARD DELLE SEMICELLE

Quando due semicelle sono collegate fra loro (circuitto elettrico esterno e ponte salino) fra i due elettrodi si stabilisce una *differenza di potenziale* ( $E_{cella}$ ), detta anche *forza elettromotrice della cella* (*f.e.m.*) pari alla differenza (*sempre positiva*) fra il potenziale più alto (del catodo) e quello più basso (dell'anodo):



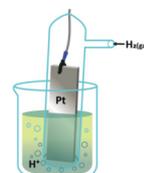
$$E_{cella} = E_{Cu^{2+}/Cu_{(s)}} - E_{Zn^{2+}/Zn_{(s)}} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

Allo scopo di stabilire una *scala relativa dei potenziali elettrodi in acqua*, si è deciso di utilizzare un elettrodo di riferimento a cui assegnare un potenziale convenzionale.

La scelta è caduta sulla semicella a idrogeno  $Pt_{(s)} | H_{2(g)} | H^{+}_{(aq)}$

la cui semireazione di riduzione è  $H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} H_{2(g)}$

Quando opera in *condizioni standard* ( $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ;  $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $[H^{+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) questo elettrodo è definito come *elettrodo standard a idrogeno* o *elettrodo normale a idrogeno* ed al suo potenziale ( $E^{\circ}$ ) è assegnato per convenzione il valore di zero volt.



## POTENZIALI STANDARD DELLE SEMICELLE

- Per misurare il *potenziale standard di altre coppie ossidoriduttive* (**N.B.** condizioni standard: attività unitaria delle specie elettroattive), si costruisce una cella in cui un elettrodo è quello standard a idrogeno e l'altro è quello di cui si vuole misurare il potenziale elettrodo standard.

- La misura della f.e.m. fornisce immediatamente (a meno del segno) il valore del potenziale standard cercato, in quanto  $E^{\circ}_{H^{+}/H_{2(g)}} = 0 \text{ volt}$

$$f.e.m. = E^{\circ} - E^{\circ}_{H^{+}/H_{2(g)}} \quad \text{oppure} \quad f.e.m. = E^{\circ}_{H^{+}/H_{2(g)}} - E^{\circ}$$

- Spontaneamente, nel primo caso, l'idrogeno si ossida (anodo), mentre nel secondo caso si riduce (catodo).

- Per riconoscere se un elettrodo funge da catodo o da anodo rispetto all'elettrodo di riferimento si lascia funzionare la pila per un tempo opportuno osservando l'esito della reazione spontanea (sviluppo di gas, deposito di metallo, formazione di precipitati, variazioni di pH, etc).

**N.B.** Nonostante l'elettrodo a idrogeno conservi la sua importanza storica, nella pratica è stato sostituito da *altri elettrodi di riferimento*, più facili da maneggiare e più stabili nel tempo, come quello ad **argento-cloruro d'argento**, oppure quello a **calomelano**.

## POTENZIALI STANDARD DELLE SEMICELLE

- Maggiore è il *potenziale standard di riduzione* ( $E^\circ$ ) di una coppia ossidoriduttiva e maggiore è la sua tendenza a ridursi (acquistare elettroni).

- Si noti che il litio è il più "attivo" tra gli elementi metallici nel senso che  $\text{Li}^+$  ha la tendenza minima a subire il processo di riduzione (indicata dal suo potenziale normale di riduzione altamente negativo).

- Per contro, il fluoro è invece l'elemento che tende a subire più facilmente il processo di riduzione (indicata dal suo potenziale normale di riduzione altamente positivo).

- Si dice pertanto che il litio ha il massimo *potere riducente* (perché è quello che si ossida più facilmente), mentre il fluoro ha il massimo *potere ossidante* (perché è quello che si riduce più facilmente).

Ogni coppia di ossidoriduzione è in grado di ossidare tutte le coppie con  $E^\circ$  minore e di ridurre tutte quelle con  $E^\circ$  maggiore.

Semicella di riduzione	$E^\circ (V)$
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.92
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.90
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.41
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.16
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.35
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0.50
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54
$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.65
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0.68
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.78
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.78
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{NO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.86
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	0.86
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
$\text{CrO}_5 + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.44
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{MnO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.82
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.01
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87

## TERMODINAMICA DELLE CELLE GALVANICHE

- Nel **Capitolo 6** abbiamo stabilito che, per una reazione condotta *reversibilmente*

$$\Delta G = -L_{\text{utile}}$$

Nel caso di una cella elettrochimica,  $L_{\text{utile}}$  è il lavoro elettrico espresso dal prodotto della carica trasportata dal flusso di elettroni per la differenza di potenziale fra i due elettrodi.

La quantità totale di energia che una reazione può fornire in *condizioni standard a pressione e temperatura costanti* è data da  $\Delta H^\circ$ . Se la reazione avviene combinando direttamente i reagenti (senza utilizzare una cella) o in una cella cortocircuitata,  $L_{\text{utile}} = 0$  pertanto

$$\Delta H^\circ = Q \quad (\text{calore rilasciato dalla reazione})$$

Se invece la reazione (*sempre in condizioni standard*) avviene in una cella che produce lavoro elettrico ( $L_{\text{utile}} = -\Delta G^\circ$ ), il calore rilasciato durante la reazione sarà diminuito della quantità di lavoro elettrico. Nel caso limite di una reazione condotta *reversibilmente a pressione e temperatura costanti*, il calore rilasciato diventa  $Q = T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ$

con 
$$L_{\text{utile}} = -\Delta G^\circ = nFE^\circ_{\text{cella}}$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati durante il processo ossidoriduttivo (come risulta dalla reazione bilanciata),  $F$  è il *faraday*, corrispondente alla carica di una mole di elettroni (circa  $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $E^\circ_{\text{cella}}$  è la differenza di potenziale fra gli elettrodi *standard* della cella.

Se  $F$  si esprime in coulomb per mole, il lavoro elettrico viene espresso in joule per mole

$$(1 \text{ J} = 1 \text{ W s} = 1 \text{ A V s})$$

## L'EQUAZIONE DI NERNST

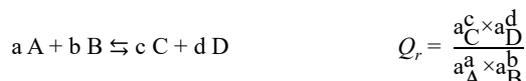
$$L_{\text{utile}} = -\Delta G^\circ = nFE_{\text{cella}}^\circ$$

- I potenziali  $E_{\text{cella}}^\circ$  si riferiscono a celle in cui tutte le sostanze elettroattive hanno **attività unitaria** (N.B. quando applicabile, concentrazioni molari (soluzioni) o le pressioni parziali espresse in atmosfere (gas) unitarie (**Capitolo 6**)).

La relazione che lega  $\Delta G^\circ$  al potenziale standard  $E_{\text{cella}}^\circ$  è la stessa che lega  $\Delta G$  al potenziale di cella  $E_{\text{cella}}$ , *quando le attività delle sostanze in gioco non sono unitarie*:

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

Questa relazione esprime la variazione di energia libera per *qualsunque* valore del quoziente  $Q_r$  di reazione (**Capitoli 6 e 9**). Infatti considerando la generica *reazione di ossidoriduzione*:



Nel **Capitolo 9** sugli equilibri chimici abbiamo visto che  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_r$

quindi 
$$-nFE_{\text{cella}} = -nFE_{\text{cella}}^\circ + RT \ln Q_r$$

da cui l'equazione di Nernst: 
$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

che correla il potenziale di cella  $E_{\text{cella}}$  al potenziale standard  $E_{\text{cella}}^\circ$  ed alle attività delle specie elettroattive. **Da notare che  $E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ$  quando  $Q_r = 1$**

## L'EQUAZIONE DI NERNST

*Equazione di Nernst:*

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

Se i logaritmi neperiani vengono convertiti in quelli decimali e assumendo  $t = 25^\circ\text{C}$

$$2.303 \frac{RT}{nF} = 2.303 \frac{(8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}{n (96500 \text{ C mol}^{-1})} = \frac{0.0592 \text{ J C}^{-1}}{n} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n}$$

quindi 
$$E_{\text{cella}} = E_{\text{cella}}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q_r$$

\*\*\*\*\*

- Il potenziale di una cella ( $E_{\text{cella}}$ ) si ottiene dalla differenza dei *potenziali di riduzione* dei due elettrodi combinati nella pila.

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

- Nella condizione in cui le attività delle specie elettroattive sia rappresentabile dalle loro concentrazioni molari, la formulazione più comune di tali potenziali *in acqua e a 25 °C* è

$$E_{\text{elettrodo}} = E_{\text{elettrodo}}^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

### L'EQUAZIONE DI NERNST

$$E_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log Q_r \quad E_{\text{elettrodo}} = E^{\circ}_{\text{elettrodo}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

$E_{\text{elettrodo}}$  per gli elettrodi metallo-ione metallico ( $\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(s)}$ ):  $\text{Me}^{n+} + n e^- \rightleftharpoons \text{Me}_{(s)}$

$$E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(s)})} = E^{\circ}_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(s)})} + \frac{0.0592}{n} \log [\text{Me}^{n+}]$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ :  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$

$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

\*\*\*\*\*

$E_{\text{elettrodo}}$  per gli elettrodi ione-ione ( $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}$ ):  $\text{Me}^{n+} + (n-m) e^- \rightleftharpoons \text{Me}^{m+}$  (N.B.  $n > m$ )

$$E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+})} = E^{\circ}_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+})} + \frac{0.0592}{n-m} \log \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}^{m+}]}$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

### L'EQUAZIONE DI NERNST

$$E_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log Q_r \quad E_{\text{elettrodo}} = E^{\circ}_{\text{elettrodo}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

$E_{\text{elettrodo}}$  per gli elettrodi ione-ione ( $\text{X}^{n-}/\text{X}^{m-}$ ):  $\text{X}^{n-} + (m-n) e^- \rightleftharpoons \text{X}^{m-}$  (N.B.  $m > n$ )

$$E_{(\text{X}^{n-}/\text{X}^{m-})} = E^{\circ}_{(\text{X}^{n-}/\text{X}^{m-})} + \frac{0.0592}{m-n} \log \frac{[\text{X}^{n-}]}{[\text{X}^{m-}]}$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ :  $\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$

$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})} = E^{\circ}_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})} + 0.0592 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}$$

\*\*\*\*\*

$E_{\text{elettrodo}}$  per gli elettrodi a gas:

$$E_{(\text{G}^{n+}/\text{G}_{(g)})} = E^{\circ}_{(\text{G}^{n+}/\text{G}_{(g)})} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{G}^{n+}]}{P_{(\text{G}_{(g)})}}$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ :  $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)})} = E^{\circ}_{(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)})} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{(\text{H}_{2(g)})}}$$

### L'EQUAZIONE DI NERNST

$$E_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log Q_r \qquad E_{\text{elettrodo}} = E^{\circ}_{\text{elettrodo}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

$E_{\text{elettrodo}}$  per gli elettrodi a gas (altra possibilità):

$$E_{(\text{G}_{(\text{g})}/\text{G}^{n-})} = E^{\circ}_{(\text{G}_{(\text{g})}/\text{G}^{n-})} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{P_{(\text{G}_{(\text{g})})}}{[\text{G}^{n-}]}$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{OH}^-$ :  $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 e^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$

$$E_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{OH}^-)} = E^{\circ}_{(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{OH}^-)} + \frac{0.0592}{4} \log \frac{P_{(\text{O}_{2(\text{g})})}}{[\text{OH}^-]^4}$$

\*\*\*\*\*

Per gli elettrodi con sali poco solubili:  $E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} = E^{\circ}_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} + \frac{0.0592}{n} \log [\text{Me}^{n+}]$

Ma essendo il sale  $\text{MeX}_n$  poco solubile risulta  $K_s = [\text{Me}^{n+}] [\text{X}^-]^n$

quindi  $E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} = E^{\circ}_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{K_s}{[\text{X}^-]^n}$

ovvero  $E_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} = E^{\circ}_{(\text{Me}^{n+}/\text{Me}_{(\text{s})})} + \frac{0.0592}{n} \log K_s - 0.0592 \log [\text{X}^-]$

### L'EQUAZIONE DI NERNST

$$E_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log Q_r \qquad E_{\text{elettrodo}} = E^{\circ}_{\text{elettrodo}} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{specie ossidata}]}{[\text{specie ridotta}]}$$

Per esempio per l'elettrodo  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ :  $\text{AgCl}_{(\text{s})} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$

$$E_{(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})})} = E^{\circ}_{(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})})} + 0.0592 \log K_s - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$

\*\*\*\*\*

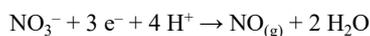
Quindi accoppiando due elettrodi ed usando un ponte salino si ottiene una pila per la quale

$$f.e.m. = E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

## POTENZIALI DI CELLA E pH

Molte reazioni di ossidoriduzione coinvolgono ioni idrogeno o ioni idrossido. Per reazioni di questo tipo, i potenziali standard si riferiscono alle condizioni secondo cui le corrispondenti attività sono unitarie, cioè a pH = 0, nel primo caso, e pH = 14, nel secondo.

Un esempio è la riduzione dell'anione nitrato ad ossido di azoto:



il cui potenziale standard richiede:  $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$ ,  $P_{\text{NO}} = 1 \text{ atm}$ , e  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

\*\*\*\*\*

Poiché la stechiometria di tali reazioni coinvolge spesso *un certo numero* di ioni  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  (ad esempio, 4  $\text{H}^+$  per la riduzione di  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}$ ) i relativi potenziali sono *molto sensibili ai valori di pH*.

Si può sfruttare tale influenza per favorire o inibire il processo ossidoriduttivo, a seconda delle esigenze del caso, modificando il potenziale attraverso la variazione del pH della soluzione.

Infatti, considerando ancora l'esempio della riduzione di  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}$ , dall'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{0.0592}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4}{P_{\text{NO}}} = E^\circ + \frac{0.0592}{3} \left( \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{P_{\text{NO}}} - 4 \text{pH} \right)$$

è evidente come il potenziale dipenda fortemente dal pH

## CELLE A CONCENTRAZIONE

(a)  $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{CuNO}_3(1.0 \text{ M}) || \text{CuNO}_3(1.0 \text{ M}) | \text{Cu}_{(\text{s})}$   $E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0 \text{ volt}$

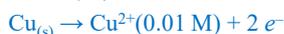
(b)  $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{CuNO}_3(0.01 \text{ M}) || \text{CuNO}_3(0.1 \text{ M}) | \text{Cu}_{(\text{s})}$   $E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} > 0$

(b) Le reazioni elettrodiche sono

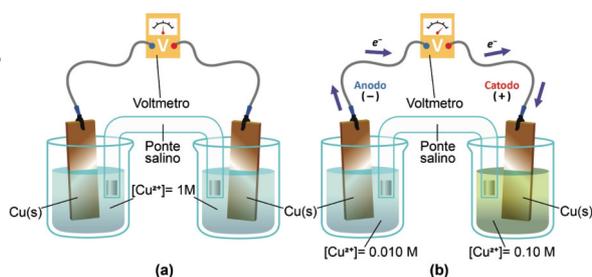
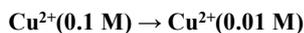
*catodo* ( $\oplus$ )



*anodo* ( $\ominus$ )



**Reazione netta:**



La reazione netta (*spontanea*) rappresenta il trasporto dello ione rameico da una regione a concentrazione maggiore ad un'altra a concentrazione minore.

La spontaneità del processo è legata alla variazione negativa di energia libera  $\Delta G$  di diluizione da 0.1 M *verso* 0.01 M (come dire, la diluizione è un processo spontaneo):

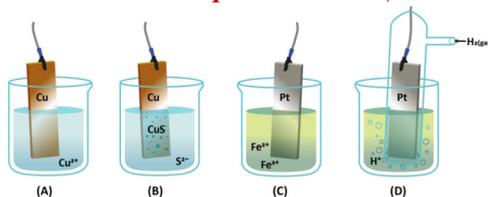
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

ed essendo  $\Delta G^\circ = 0$  si ha  $\Delta G_{\text{diluizione}} = RT \ln(0.01 \text{ M}/0.1 \text{ M}) < 0$

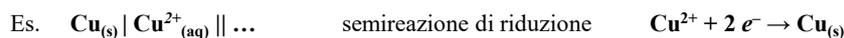
$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - (0.0592/n) \log Q_r = 0 - 0.0296 \log(0.01 \text{ M}/0.1 \text{ M}) = 0.0296 \text{ V}$$

## CELLE A CONCENTRAZIONE

*Si possono formare con tutti i tipi di elettrodi (vedi esempi sul testo)*



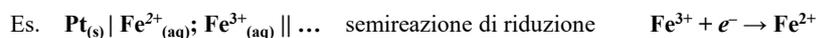
(A) *Elettrodo di prima specie (metallo/ione metallico)*



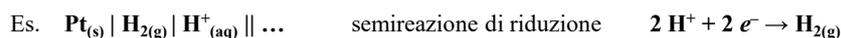
(B) *Elettrodo di seconda specie (con sale poco solubile)*



(C) *Elettrodo di terza specie (ione-ione)*



(D) *Elettrodo di quarta specie (a gas)*



## APPLICAZIONI ANALITICHE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

### *Determinazione della costante di equilibrio*

Per una generica cella galvanica in condizioni standard:  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$

La variazione di energia libera standard  $\Delta G^\circ$  è correlata alla costante termodinamica di equilibrio  $K^*$  attraverso l'isoterma di van't Hoff:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K^*$

Ne consegue che:  $RT \ln K^* = nFE^\circ_{\text{cella}}$  da cui:  $\ln K^* = \frac{nFE^\circ_{\text{cella}}}{RT}$

In particolare, alla temperatura di 25 °C:  $\log K^* = \frac{nE^\circ_{\text{cella}}}{0.0592}$

**N.B.** La stessa relazione si può ottenere partendo dall'equazione di Nernst (a 25 °C):

$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log Q_r$$

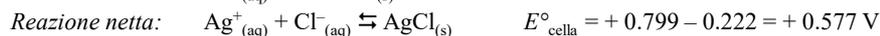
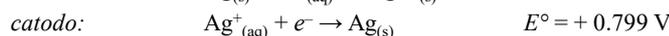
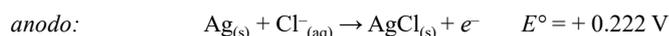
Al procedere della reazione elettrodica spontanea di ossidoriduzione,  $Q_r$  aumenta e  $E_{\text{cella}}$  diminuisce fino a raggiungere l'equilibrio, quando  $E_{\text{cella}}$  diventa uguale a zero (la pila è "scarica"), allorché

$$0 = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{n} \log K^* \quad \text{ovvero} \quad \log K^* = \frac{nE^\circ_{\text{cella}}}{0.0592}$$

## APPLICAZIONI ANALITICHE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

### *Determinazione del prodotto di solubilità di sali poco solubili*

Ad esempio, per determinare il  $K_s$  del cloruro d'argento, si può usare la seguente cella in cui nel semielemento di sinistra la concentrazione di  $\text{Ag}^+$  ( $[\text{Ag}^+]_{\text{anodo}}$ ) è regolata dalla concentrazione di  $\text{Cl}^-$  tramite l'equilibrio di solubilità di  $\text{AgCl}$  ( $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ), in modo che  $[\text{Ag}^+]_{\text{anodo}} < [\text{Ag}^+]_{\text{catodo}}$ :



- Potenziale del catodo:  $E_{\text{catodo}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} + 0.0592 \log[\text{Ag}^+]_{\text{catodo}}$

- Potenziale dell'anodo:  $E_{\text{anodo}} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} + 0.0592 \log[\text{Ag}^+]_{\text{anodo}} =$

$= E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} + 0.0592 \log(K_s/[\text{Cl}^-]_{\text{anodo}}) = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})} - 0.0592 (\text{p}K_s + \log[\text{Cl}^-]_{\text{anodo}})$

Da cui:  $E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.0592 (\log[\text{Ag}^+]_{\text{catodo}} + \text{p}K_s + \log[\text{Cl}^-]_{\text{anodo}}) =$   
 $= 0.0592 (\text{p}K_s + \log([\text{Ag}^+]_{\text{catodo}} [\text{Cl}^-]_{\text{anodo}}))$

infine:  $\text{p}K_s = \frac{E_{\text{cella}}}{0.0592} - \log([\text{Ag}^+]_{\text{catodo}} [\text{Cl}^-]_{\text{anodo}})$

## APPLICAZIONI ANALITICHE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

### *Titolazioni potenziometriche*

- E' possibile determinare la concentrazione di uno ione per titolazione con altri ioni.

- Ad esempio, la concentrazione di uno ione come  $\text{Fe}^{2+}$  può essere determinata titolando la soluzione con un opportuno agente ossidante, come  $\text{Ce}^{4+}$ .

- La titolazione è eseguita in una semicella, mentre l'altra è l'elettrodo di riferimento:



- Inizialmente, la semicella di sinistra contiene solo  $\text{Fe}^{2+}$ . Per aggiunta del titolante, lo ione ferroso si ossida a  $\text{Fe}^{3+}$  integralmente:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

- Si segue l'andamento del potenziale di cella per aggiunta di piccole quantità di  $\text{Ce}^{4+}$ .

- Già dopo l'aggiunta della prima goccia di titolante,  $E_{\text{cella}}$  è controllato dal rapporto di concentrazione  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  in accordo con l'equazione di Nernst:

$$E_{\text{cella}} = 0.77 - 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

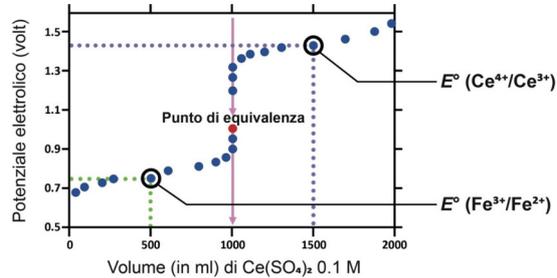
- Quando si raggiunge l'equivalenza, il  $\text{Fe}^{2+}$  sarà praticamente tutto consumato (la costante di equilibrio del processo è grande) e da qui in poi il potenziale di cella sarà quindi controllato dal rapporto di concentrazione  $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ .

## APPLICAZIONI ANALITICHE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

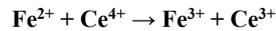
### Titolazioni potenziometriche

- Se si traccia il potenziale di cella in funzione del volume di titolante aggiunto, la curva risultante assomiglia molto a quella di una tipica titolazione acido-base.

- Il punto di equivalenza si ottiene identificando a quale volume di titolante corrisponde il punto di flesso della curva, cioè il salto di potenziale fra



$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0.77 \text{ V} \quad \text{e} \quad E^{\circ}_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = 1.44 \text{ V}$$



**DOMANDA:** Quale è l'errore nel grafico qui sopra?

## APPLICAZIONI ANALITICHE DELL'EQUAZIONE DI NERNST

### Misura del pH

- Ricordando che il pH è definito in termini di attività degli ioni idrogeno e non in termini di concentrazione, un elettrodo ad idrogeno permette la misura diretta di  $a_{\text{H}^+}$  e quindi del pH della soluzione ( $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ ).

- Si tratta di misurare  $E_{\text{cella}}$  della pila  $\text{Pt} | \text{H}_{2(\text{g}, 1 \text{ atm})} | \text{H}^+(\text{? M}) || \text{elettrodo di riferimento}$

**N.B.** a causa della sua instabilità, l'elettrodo a idrogeno è in pratica sostituito da un **elettrodo a vetro**, il cui potenziale dipende dalla  $a_{\text{H}^+}$  allo stesso modo di un elettrodo ad idrogeno.

\*\*\*\*\*

### ARGOMENTI CORRELATI

BATTERIE E ACCUMULATORI, FENOMENI DI CORROSIONE

## ELETTROLISI

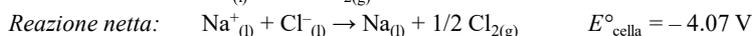
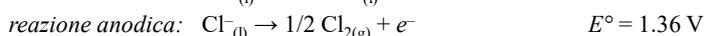
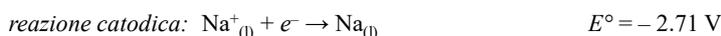
- In una *cella galvanica* l'energia libera fornita da una trasformazione ossidoriduttiva spontanea ( $E^\circ_{\text{cella}} > 0$ ) viene ceduta come *lavoro elettrico dal sistema all'ambiente*.

- L'*elettrolisi* consiste nella trasformazione ossidoriduttiva non spontanea ( $E^\circ_{\text{cella}} < 0$ ) di una sostanza mediante il passaggio di corrente elettrica fornita da una sorgente esterna (energia libera fornita come *lavoro elettrico fatto sul sistema da parte dell'ambiente esterno*).

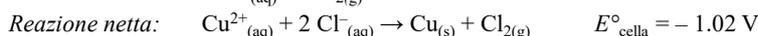
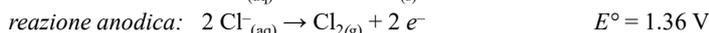
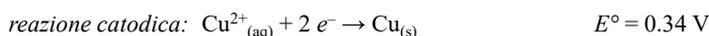
- L'*elettrolisi* di una sostanza avviene in una *cella elettrochimica*.

\*\*\*\*\*

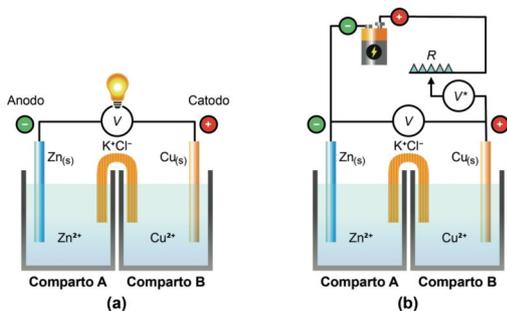
- L'elettrolisi di metalli alcalini *fusi* è un metodo industriale utilizzato nella preparazione dei metalli alcalini. Es. per il cloruro di sodio:



- Gli ioni in soluzione possono reagire in modo simile. Es. l'elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro rameico su elettrodi costituiti da materiali chimicamente inerti (es. Pt):



## POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE DI UNA SOLUZIONE



- La cella (a) funziona come una *cella galvanica* con una differenza di potenziale pari a:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Se si interpone tra i due elettrodi una sorgente di corrente continua (b) e si applica alla cella un potenziale  $E_{\text{appl}}$  in opposizione e superiore a quello della pila ( $V^* > V$ , ovvero  $E_{\text{appl}} > E_{\text{cella}}$ ), la cella funziona come una *cella elettrolitica*.

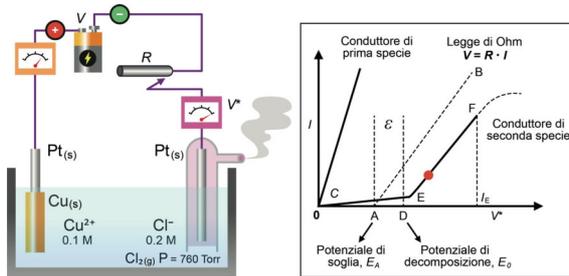
La pila *reversibile*, illustrata in (a)  $\ominus \text{Zn}_{(s)} | \text{ZnCl}_2 \text{ (1M)} || \text{CuCl}_2 \text{ (1M)} | \text{Cu}_{(s)} \oplus$

perché funzioni come cella elettrolitica si deve avere che  $E_{\text{appl}} > E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

ossia, nel caso particolare  $E_{\text{appl}} > E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$

**DOMANDA: ma quanto maggiore?**

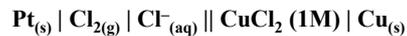
## POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE DI UNA SOLUZIONE



Per la cella elettrolitica qui a sinistra è rappresentato il grafico che riporta la curva teorica AB e le curve sperimentali CEF dell'intensità della corrente (I) che attraversa la cella in funzione della tensione  $V^*$  applicata per incrementi infinitesimi agli elettrodi.

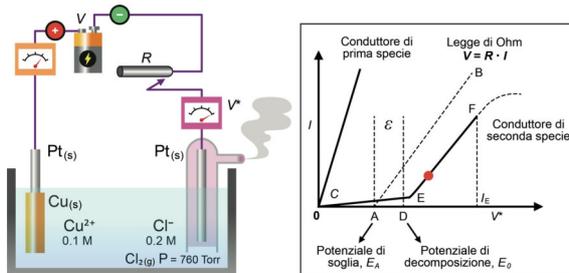
- All'aumentare del potenziale applicato  $V^*$  si osserva una corrente di bassa intensità (tratto CE), detta *corrente residua*, dovuta al processo di ricopertura dell'elettrodo di platino con uno strato di rame e allo sviluppo di  $\text{Cl}_2$  gassoso sull'altro elettrodo.

- Si genera cioè una pila con un **catodo a  $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$**  ed un **anodo a  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$**  la cui forza elettromotrice si oppone al potenziale applicato  $V^*$ :



$$E_A = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E^\circ_{\text{catodo}} + 0.0296 \log \left\{ \frac{P_{\text{Cl}_2(\text{g})}}{[\text{Cl}^-]^2} \right\} - E^\circ_{\text{anodo}} - 0.0296 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

## POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE DI UNA SOLUZIONE



- Teoricamente, al punto A, quando il potenziale applicato  $V^*$  è pari al *massimo valore della forza elettromotrice della pila indotta* (ad esempio, quando  $P_{\text{Cl}_2(\text{g})}$  raggiunge il valore della pressione esterna e quindi si libera dalla cella), si dovrebbe osservare l'inizio dell'elettrolisi, e, in base alla

legge di Ohm, continuando ad aumentare il potenziale applicato  $V^*$  l'intensità di corrente dovrebbe crescere in maniera lineare secondo la retta AB.

- Il punto A, dove *teoricamente* inizia l'elettrolisi, si chiama *tensione di soglia*  $E_A$

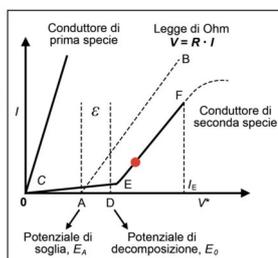
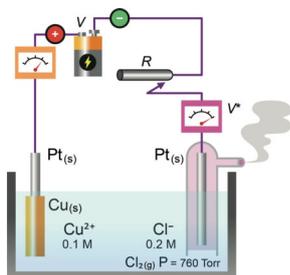
- Invece, si osserva che *l'elettrolisi ha inizio solamente per un valore della tensione applicata  $E_D$  (tensione di decomposizione) superiore alla tensione di soglia  $E_A$ .*

Ciò è dovuto principalmente alla *cinetica* del processo di trasferimento elettronico (o più in generale *di scarica*) tra le diverse specie in soluzione e la superficie degli elettrodi.

- La differenza tra la tensione di decomposizione sperimentale ( $E_D$ ) e quella termodinamica ( $E_A$ ) prende il nome di *sovratensione*  $\varepsilon$ , distinguendo fra sovratensione anodica ( $\varepsilon_a$ ) e sovratensione catodica ( $\varepsilon_c$ ):

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_c = E_D - E_A$$

## POTENZIALE DI DECOMPOSIZIONE DI UNA SOLUZIONE



- Tenendo conto di queste osservazioni, la tensione pratica di elettrolisi si esprime come segue:

$$E_{\text{appl}} > (E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}) + \varepsilon + IR$$

- La sovratensione è in sostanza la somma delle tensioni supplementari che è necessario applicare per vincere la resistenza

ohmica della soluzione ( $IR$ ) e la tensione inversa che si crea a causa della polarizzazione degli elettrodi ( $E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$ ).

- Si distingue, di norma, tra polarizzazione di *concentrazione* e polarizzazione di *attivazione*.
- Nel primo caso, il fenomeno è dovuto al fatto che la velocità di scarica degli ioni, in prossimità degli elettrodi, è molto più elevata della velocità con cui essi migrano dall'interno della soluzione verso gli elettrodi, per cui si verifica una sensibile riduzione di concentrazione all'interfaccia fra elettrodo e soluzione (si attenua con l'aumento della temperatura, l'agitazione della soluzione e l'incremento dell'area superficiale degli elettrodi).
- La polarizzazione di attivazione è, invece, legata ad un fattore cinetico e si manifesta quando gli ioni interagiscono direttamente con la superficie degli elettrodi (dipende dalla natura e dalle caratteristiche superficiali degli elettrodi e diminuisce all'aumentare della temperatura).

## ORDINE DI SCARICA ANIONICA E CATIONICA

Applicando una differenza di potenziale via via crescente, in presenza di più specie che possono dar luogo al processo ossidoriduttivo, sarà favorita per prima la reazione elettrolitica che comporta la *minore* lavoro elettrico. Pertanto, a meno di impedimenti di natura cinetica:

- al *catodo*, sede della reazione di riduzione, è favorita la semireazione col valore del potenziale *più positivo* (o *meno negativo*) (più facilmente riducibile)
- all'*anodo*, sede della reazione di ossidazione, è favorita la semireazione col valore del potenziale *più negativo* (o *meno positivo*) (più facilmente ossidabile)

**N.B.** La sovratensione anodica ( $\varepsilon_a$ ) e catodica ( $\varepsilon_c$ ) possono rendere, rispettivamente, più positivo il potenziale della coppia coinvolta nel processo anodico e più negativo il potenziale della coppia coinvolta nel processo catodico, alterando l'ordine termodinamico di scarica delle specie interessate all'elettrolisi.

### LEGGI DI FARADAY

- Nei processi elettrolitici le reazioni avvengono grazie alla *corrente elettrica* che viene prodotta da un apposito generatore.
- La corrente elettrica esprime la quantità di carica elettrica che si muove lungo un circuito nell'unità di tempo.
- Una corrente di un *ampère* (A) corrisponde ad un flusso di carica pari a un coulomb per secondo. Pertanto, vale la relazione:

$$\text{quantità di carica (C)} = \text{intensità di corrente (A)} \times \text{tempo (s)}$$

\*\*\*\*\*

- Per le reazioni di ossidoriduzione, il *peso equivalente* di una sostanza è definito come la sua massa molecolare divisa per il numero di elettroni necessari per ossidare o ridurre ogni unità della sostanza (atomo o molecola).
- Peso equivalente e peso atomico (peso molecolare, per specie poliatomiche) coincidono solo nel caso in cui il numero di elettroni in gioco per atomo (molecola) sia pari ad uno.
- Ciò avviene, ad esempio, nella riduzione di  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ).
- Il peso equivalente dello stesso  $\text{Fe}^{3+}$  è, invece, pari ad un terzo del peso atomico del ferro se esso si riduce a  $\text{Fe}^0$  (semireazione  $\text{Fe}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Fe}^0$ ).

### LEGGI DI FARADAY

- Ne consegue che *una mole di carica elettrica* (1 faraday (F) = 96500 coulomb (C)), che passa attraverso una cella elettrolitica, permette la scarica di un equivalente di una qualsiasi sostanza, ad esempio, mezza mole (un equivalente) di uno ione metallico bivalente come  $\text{Cu}^{2+}$  che si riduce a rame metallico (semireazione  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ ).

- Quindi vale la relazione:

$$\text{massa di sostanza (g)} = \frac{\text{quantità di carica (C)} \times \text{peso equivalente}}{96500 \text{ C}}$$

\*\*\*\*\*

- Le relazioni quantitative fra la corrente elettrica che passa attraverso una cella elettrolitica e la massa delle sostanze scaricate agli elettrodi furono formulate da *Michael Faraday* (1832).

**Prima legge:** le masse delle sostanze scaricate ad un elettrodo durante l'elettrolisi sono direttamente proporzionali alla quantità di carica elettrica che passa attraverso la soluzione dell'elettrolita.

**Seconda legge:** le masse di sostanze diverse scaricate dal passaggio della stessa quantità di carica elettrica sono proporzionali al peso equivalente di ciascuna sostanza (ovvero, una determinata quantità di carica scarica un *uguale numero di equivalenti* di sostanze diverse).