

Capitolo n° 3

ELETTROCHIMICA

1. Conversione dell'energia chimica in energia elettrica

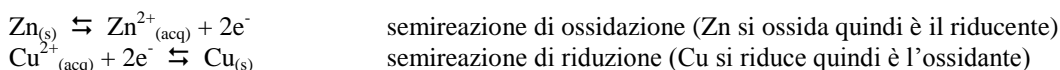
L'Elettrochimica studia le **relazioni tra energia chimica ed energia elettrica**; in particolare si studiano i processi di trasformazione energia chimica \rightarrow energia elettrica ed energia elettrica \rightarrow energia chimica. Si tratta di processi chimici che avvengono nelle reazioni redox, sia spontanei che indotti dall'esterno. Le applicazioni dell'Elettrochimica sono numerose:

- metodi analitici: potenziometria, conduttimetria, elettrolisi, metodi voltammetrici, ecc.
- metallurgia e raffinazione dei metalli
- produzione di energia: pile di vario genere e tecnologie innovative più compatibili con l'ambiente (pannelli fotovoltaici, celle a combustibile, ecc.)
- corrosione dei metalli e relativi metodi di prevenzione

E' un campo molto vasto in cui sono presenti argomenti che si sovrappongono in parte con Analisi chimica

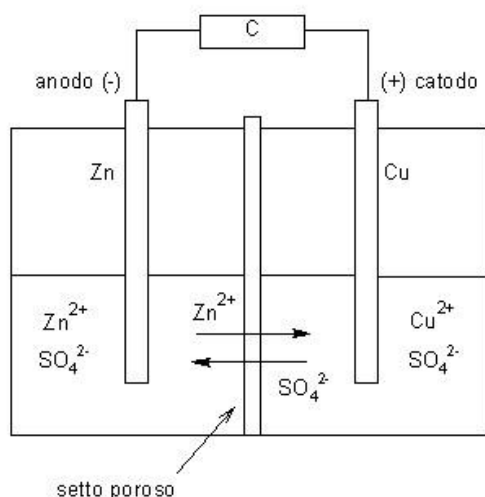
1.1 La pila Daniell

E' uno dei primi dispositivi realizzati per la produzione di energia elettrica. Immergendo una lamina di Zn (grigia) in una soluzione di ioni Cu^{2+} si nota che immediatamente la lamina stessa si ricopre, nella parte immersa nella soluzione, di un sottile strato di Cu metallico (rosso bruno) ed inoltre la soluzione si arricchisce di ioni Zn^{2+} . Questo processo si verifica perché avviene spontaneamente la seguente redox: $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(acq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(acq)} + \text{Cu}_{(s)}$ che si può considerare la somma di due semireazioni:



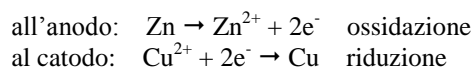
Poiché la reazione complessiva è spontanea essa ha un $\Delta G < 0$. In questo processo avviene una trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica ma gli elettroni prodotti vengono scambiati direttamente in soluzione tra l'ossidante ed il riducente e quindi non si produce una corrente elettrica.

Se al contrario le due semireazioni vengono fatte avvenire in due scomparti separati ma collegati da un circuito esterno metallico che assicuri il contatto elettrico, allora l'energia chimica si converte in energia elettrica generando un flusso di elettroni (corrente elettrica) che passa tra i due scomparti e che può essere utilizzato da un dispositivo elettrico utilizzatore (lampadina, motore elettrico, ecc.). Tale struttura, nel suo complesso, è una pila (o cella galvanica), precisamente la pila Daniell, ed i singoli scomparti sono detti elettrodi (o semicelle galvaniche); una pila è quindi un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica attraverso un processo redox spontaneo:



Lo schema a fianco rappresenta una pila Daniell, dove C indica il circuito utilizzatore esterno.

A causa dei relativi potenziali standard E^0 , che esprimono la tendenza di un elemento ad ossidarsi o a ridursi, ai due elettrodi avvengono le seguenti reazioni redox:



A circuito chiuso, cioè durante il funzionamento della pila e l'erogazione di corrente elettrica, i due elettrodi tendono a polarizzarsi: al catodo si formerà un eccesso di SO_4^{2-} mentre al catodo si formerà un eccesso di Zn^{2+} , cioè nelle due soluzioni elettrodiche non si avrebbe più l'elettroneutralità, condizione essenziale per il funzionamento della pila stessa.

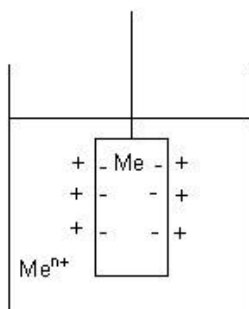
Per questo i due elettrodi sono separati da un setto poroso, che impedisce il mescolamento delle due soluzioni ma permette una lenta migrazione degli ioni, allo scopo di impedire la polarizzazione degli elettrodi e quindi evitare che la pila cessi di funzionare. Infatti tramite il setto poroso, l'eccesso di ioni Zn^{2+} migra al catodo mentre l'eccesso di ioni SO_4^{2-} migra all'anodo, ristabilendo l'elettroneutralità del sistema.

In alternativa al setto poroso si può utilizzare un ponte salino: un tubo ripiegato ad U, immerso nei due scomparti elettrodici, contenente gelatina satura con KCl o KNO_3 ; in questo caso è la migrazione attraverso la gelatina degli ioni

K^+ e Cl^- o NO_3^- a mantenere l'elettroneutralità. Si deve usare un elettrolita con velocità di migrazione del catione molto simile alla velocità di migrazione dell'anione.

1.2 Equazione di Nernst

Nel linguaggio dell'Elettrochimica un **elettrodo** è una qualsiasi coppia redox in equilibrio. Consideriamo un semplice elettrodo: una lamina di metallo Me immerso in una soluzione dei suoi ioni Me^{n+} :



Spontaneamente si stabilisce il seguente equilibrio: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$ cioè alcuni atomi di metallo si ossidano, abbandonano il reticolo cristallino e passano in soluzione come ioni; rapidamente il processo raggiunge l'equilibrio perché subito dopo alcuni ioni si riducono e si depositano sulla lamina, attraverso un continuo processo dinamico di scambio.

Di conseguenza la lamina si carica (-) mentre la soluzione attorno ad essa si carica (+); si è formato un **doppio strato elettrico** all'interfaccia (o interfase) metallo-soluzione. Tale doppio strato genera una **differenza di potenziale elettrico** tra le due fasi, che viene detta potenziale di elettrodo o potenziale elettrochimico e viene indicata con E. Da notare che si tratta in realtà di una d.d.p. elettrico che per semplicità viene chiamata potenziale elettrico

Poiché si tratta di un processo di equilibrio potrà essere considerato nei due sensi:

Semireazione di ossidazione: $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^-$

Applicando l'isoterma di van't Hoff per gli equilibri chimici si può scrivere:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]}$$

dove: ΔG è la variazione di energia libera del processo elettrochimico e ΔG^0 è la variazione di energia libera standard (quando la concentrazione è 1 M). Nei processi elettrochimici non si ha lavoro meccanico ma solo lavoro utile L_u cioè il lavoro elettrico che il sistema compie per trasportare gli elettroni che vengono scambiati durante la redox; in questo caso si ha:

$$\Delta G = -L_u$$

Poiché $L_u = n \cdot F \cdot E$ dove n è il numero di elettroni scambiati nella redox, F è il Faraday cioè una quantità di carica pari a 96.500 Coulomb ed E è il potenziale dell'elettrodo, si ha sostituendo nella relazione precedente:

$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ e quindi, sostituendo nell'isoterma di van't Hoff, si ricava:

$$-n \cdot F \cdot E = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]}$$

moltiplicando tutto per -1 in modo da cambiare di segno si ottiene:

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta G^0 - RT \cdot \ln \frac{[Me^{n+}]}{[Me]}$$

poiché $[Me]$ è un solido puro la sua attività è unitaria (cioè uguale a 1), ovvero la sua concentrazione è costante e quindi si può eliminare dal rapporto all'interno del logaritmo, ottenendo:

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta G^0 - RT \cdot \ln[Me^{n+}]$$

Dividendo tutto per $n \cdot F$ si ricava

$$E = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln[Me^{n+}]$$

Poiché ΔG^0 è costante a temperatura costante, si pone $E^0 = -\Delta G^0/nF$ definendolo come potenziale standard di ossidazione della coppia redox. Si ricava infine:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln[Me^{n+}]$$

equazione di Nernst per la semireazione di ossidazione. Da notare che non è la consueta equazione in quanto nella formula compare il segno (-) prima del secondo termine!

Semireazione di riduzione: $Me^{n+} + ne^- \rightleftharpoons Me$

Si considera il caso opposto al precedente. Anche in questo caso, applicando l'isoterma di van't Hoff per gli equilibri chimici si può scrivere:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[Me]}{[Me^{n+}]}$$

Le restanti considerazioni sono del tutto analoghe al caso precedente:

$$\Delta G = -Lu \quad Lu = n \cdot F \cdot E \quad \Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

$$-n \cdot F \cdot E = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[Me]}{[Me^{n+}]} \quad n \cdot F \cdot E = -\Delta G^0 - RT \cdot \ln \frac{[Me]}{[Me^{n+}]}$$

$$n \cdot F \cdot E = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{1}{[Me^{n+}]} \quad E = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{[Me^{n+}]}$$

Si pone $E^0 = -\Delta G^0/nF$ definendolo come potenziale standard di riduzione della coppia redox. Si ricava infine:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{[Me^{n+}]} \quad E = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln[Me^{n+}]$$

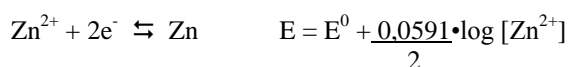
equazione di Nernst per la semireazione di riduzione.

Ovviamente la differenza con il caso precedente è costituita dal diverso segno davanti al secondo termine: pertanto, per evitare confusioni, la IUPAC impone di **scrivere le semireazioni sempre nel senso della riduzione**, indipendentemente dal senso in cui avverranno in pratica. Infatti la tabella della serie elettrochimica degli elementi comprende gli E^0 di riduzione ed è proprio grazie a questi valori, determinati sperimentalmente rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno, che è possibile prevedere il senso di una redox, introducendo i concetti di potere ossidante e potere riducente.

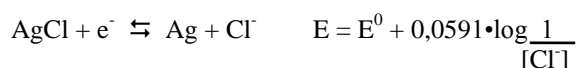
1.3 Tipi di elettrodo

Gli elettrodi, o interfacce, si possono classificare in:

- elettrodo di prima specie: si tratta di un metallo immerso in una soluzione dei suoi ioni. Per esempio la coppia Zn^{2+}/Zn



- elettrodo di seconda specie: si tratta di un metallo in equilibrio con una soluzione satura di un suo sale poco solubile; per esempio Ag a contatto con AgCl, cioè: AgCl/Ag



come si vede in questo caso il E dipende dalla specie anionica del sale e non da quella direttamente coinvolta nella redox.

- elettrodo di terza specie: è un metallo inerte (di solito Pt) a contatto con due specie ioniche dello stesso elemento a diverso stato di ossidazione, in questo caso il Pt serve solo a rilevare il E della coppia; per esempio: $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Pt$

$$E = E^0 + 0,0591 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- elettrodo di quarta specie: sono gli elettrodi a gas, in cui un metallo inerte e poroso (di solito il Pt) , saturato con una specie gassosa, viene messo a contatto con una soluzione contenente una forma ionica dell'elemento gassoso; tipico esempio è l'elettrodo ad idrogeno, formato dalla coppia H^+/H_2 :



1.4 Elettrodi di riferimento e di misura

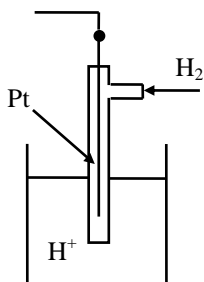
La misura assoluta del potenziale di elettrodo è impossibile, in quanto l'introduzione di una nuova superficie metallica (l'elemento sensibile di misura) comporterebbe la formazione di nuove interfacce e quindi di nuovi potenziali. La misura del E di un elettrodo viene fatta indirettamente, costruendo una **pila o cella elettrochimica** in cui uno degli elettrodi ha potenziale costante (elettrodo di riferimento), mentre l'altro ha un potenziale che dipende dalla specie chimica che si vuole studiare (elettrodo di misura). In questo caso la pila non ha lo scopo di produrre corrente elettrica ma solo quello di permettere la misura del potenziale di elettrodo. E' noto che:

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

Se uno dei due potenziali è costante, è evidente che l'E cella misurato dipende solo dalla variazione del potenziale dell'altro elettrodo. Vi sono vari tipi di elettrodi a potenziale costante, tra cui quelli trattati di seguito.

1.4.1 Elettrodi di riferimento

1.4.1.1 - Elettrodo a idrogeno: è l'elettrodo di riferimento per eccellenza, quello utilizzato per costruire la serie elettrochimica degli elementi, dove viene abbinato agli elementi di cui si vuole misurare il potenziale normale E^0 . E' anche indicato con la sigla SHE (Standard Hydrogen Electrode). E' schematizzato da: $H^+|H_2|Pt$ (catena galvanica, cioè successione di conduttori a contatto)



E' formato da un filo di Pt immerso in una soluzione acida con attività unitaria degli ioni H^+ , cioè in pratica una concentrazione 1 M in cui gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di 1 atm; la redox è la seguente:



dove S^* è pari a $(0,1984 \cdot 10^{-3})T$, a cui viene attribuito, in queste condizioni e convenzionalmente, un potenziale zero, cioè $E = E^0 = 0$

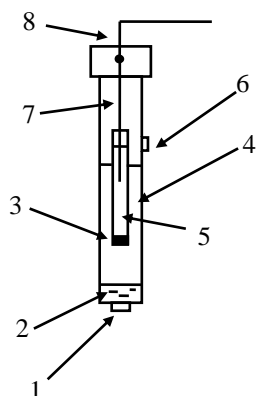
Nella serie elettrochimica, che comprende tutti i potenziali standard E^0 di riduzione, tutti quelli con potenziale (+) saranno ossidanti rispetto all' H , cioè tendono più di lui a ridursi e quindi ad acquistare elettroni; al contrario quelli con potenziali (-) saranno riducenti cioè tenderanno ad ossidarsi e quindi più dell' H tenderanno a cedere elettroni.

Reazione	E^0 (Volt)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04
...	...
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,00
...	..
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,87

Si può quindi affermare che il **potere ossidante** (cioè la capacità di ridursi) aumenta dall'alto verso il basso, mentre il **potere riducente** (cioè la capacità di ossidarsi), aumenta dal basso verso l'alto. Quindi il F_2 è l'ossidante più forte, il Li è il riducente più forte. La serie elettrochimica permette di prevedere la spontaneità di una redox, cioè il senso in cui avverrà spontaneamente; sarà importante ad esempio per capire i processi di corrosione

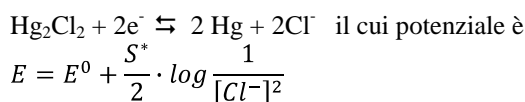
Questo tipo di elettrodo è poco pratico da usare a scopi analitici, perché occorre controllare con grande precisione, e non è facile, la P di afflusso dell' H_2 , per cui ad esso si preferiscono normalmente altri elettrodi.

1.4.1.2 - Elettrodo a calomelano: è costituito da mercurio, cloruro mercurioso poco solubile (calomelano) e cloruro di potassio ed è quindi schematizzabile mediante la seguente catena galvanica: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{KCl}$. Il tipo più usato è quello a calomelano saturo SCE (Saturated Calomel Electrode)



- | | |
|----------------------|--|
| 1 = setto poroso | 5 = pasta di Hg e Hg_2Cl_2 |
| 2 = cristalli di KCl | 6 = bocchetta |
| 3 = sostegno poroso | 7 = filo di platino |
| 4 = soluzione di KCl | 8 = cavo schermato |

In questo elettrodo l'interfaccia è costituita da una pasta di Hg e Hg_2Cl_2 a contatto con una soluzione saturo di KCl, in presenza di corpo di fondo; un filo di Pt garantisce il contatto elettrico con l'esterno; un setto poroso mette l'ambiente dell'elettrodo in contatto con la soluzione in cui sarà immerso. La reazione all'interfaccia è:

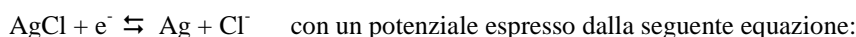


dato che il calomelano ed il mercurio solidi insolubili e quindi hanno attività unitaria ovvero concentrazione costante. Il potenziale dell'elettrodo dipende pertanto solo dalla concentrazione degli ioni Cl^- , che essendo in soluzione saturo si può ritenere costante, come l'E totale, che risulta essere di $E = 0,246 \text{ V}$.

Vi sono anche varianti in cui la soluzione di KCl non è saturo ma per es. 1 M o 3 M, con potenziali diversi; non sono molto usate perché periodicamente occorrerebbe compensare l'evaporazione del solvente introducendo altra soluzione. E' da notare una cosa importante: in teoria questo elettrodo potrebbe essere usato anche per misurare la concentrazione degli ioni cloruro di una soluzione, poiché il suo E dipende da questo parametro, anche se ovviamente si usano altri elettrodi indicatori.

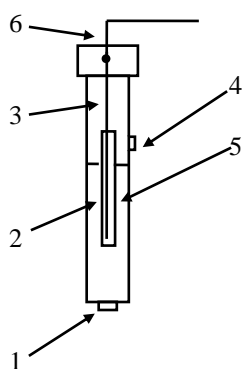
1.4.1.3 - Elettrodo a cloruro d'argento: è costituito da un filo di Ag rivestito da un deposito insolubile di AgCl, il tutto immerso in una soluzione di KCl saturo oppure 1 N. Nella sua versione con la soluzione saturo di KCl viene indicato con la sigla SSC (Saturated Silver-Silver Chloride Electrode). Questo elettrodo è descritto dalla seguente catena galvanica: $\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{KCl}$.

La reazione all'interfaccia è:



$$E = E^0 + S^* \cdot \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

Come nel caso precedente, anche in questo elettrodo il potenziale dipende dalla specie anionica che si trova a concentrazione costante (saturo o 1 N, periodicamente rinnovata tramite la bocchetta di aggiunta laterale dell'elettrodo). Un elettrodo a cloruro d'argento 1 N in KCl ha un potenziale pari a $E = 0,239 \text{ V}$.



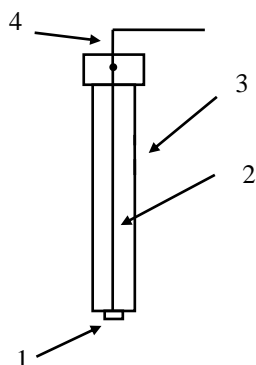
- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1 = setto poroso | 4 = bocchetta |
| 2 = rivestimento di AgCl | 5 = soluzione di KCl 1 N |
| 3 = filo di Ag | 6 = cavo schermato |

Questo tipo elettrodo, poiché viene immerso nella soluzione dove si troverà anche quello di misura, potrebbe anche servire per la misura degli ioni Cl^- , come quello a calomelano.

Inoltre, poiché contiene Ag, è sensibile alla presenza di eventuali complessanti in soluzione, che potrebbero penetrare attraverso il setto poroso e quindi varierebbero l'equilibrio all'interfaccia e perciò il potenziale.

1.4.2 Elettrodi di misura

1.4.2.1 - Elettrodo di platino: è costituito da un filo di Pt, inerte verso la maggior parte dei reattivi chimici, terminante con una placchetta di Pt, a contatto con la soluzione.

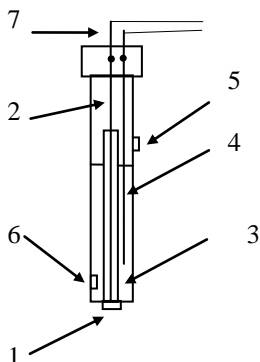


- 1 = placchetta di Pt 2 = filo di Pt
3 = tubo di vetro 4 = cavo schermato

Un elettrodo di questo genere ha un potenziale che è sensibile a qualsiasi coppia ox/red in soluzione; è quindi utilizzabile per seguire la variazione del potenziale E in una titolazione redox (per es. nella permanganometria, iodometria, ecc.). Accoppiando un tale elettrodo ad uno di riferimento (calomelano, AgCl, ecc.), si costituisce la cella (pila):

$E_{\text{cella}} = |E_{\text{riferimento}} - E_{\text{misura}}|$, per cui misurando l'E della cella, si risale all'E dell'elettrodo di misura

Esiste anche una versione compatta dello stesso elettrodo (e ciò si verifica anche per gli altri tipi di elettrodi di misura), detto elettrodo combinato, che contiene al suo interno anche un elettrodo di riferimento:



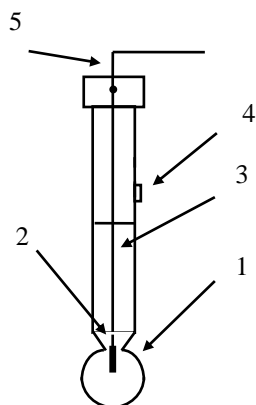
- 1 = placchetta di Pt 2 = filo di Pt
3 = soluzione di KCl 4 = filo di Ag ricoperto di AgCl
5 = bocchetta 6 = setto poroso
7 = cavo coassiale schermato

In questo elettrodo la catena galvanica si può così schematizzare:



Ha il vantaggio di essere più compatto costruttivamente e di avere un unico spinotto, comprendente il cavo coassiale, da inserire nell'apparecchio di misura. Occupa quindi meno spazio nella cella di misura.

1.4.2.2 – Elettrodo a vetro: è il tipo più diffuso di elettrodo a membrana; è idoneo alla misura del pH.



- 1 = membrana di vetro 2 = elettrodo di riferimento interno Ag|AgCl
3 = soluzione tampone 4 = bocchetta
5 = cavo schermato

E' costituito da un tubo di vetro che termina con una sottile membrana di vetro speciale, avente la forma di un bulbo, che ha la proprietà di scambiare gli ioni H^+ con la soluzione in cui è immersa; all'interno vi è una soluzione tampone (di solito a pH 7). All'interno vi è un elettrodo di riferimento ad AgCl.

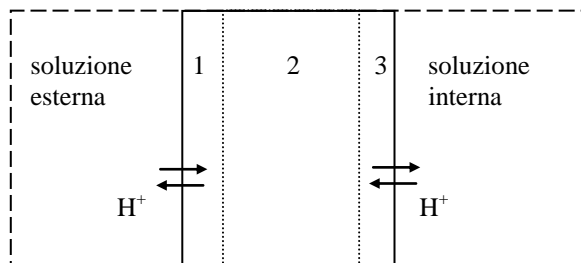
A causa della particolare struttura della membrana (un vetro a base di silicati di Ca e Na, oppure Ba e Li, con spessore inferiore ai 100 μm), che è poroso, si forma una d.d.p all'interfaccia con la soluzione, causa della diversa concentrazione degli H^+ tra la parte interna e quella esterna della membrana, che viene detta **potenziale di membrana**, esprimibile con l'equazione di Nernst:

$$E_m = k + S^* \cdot \log \frac{[\text{H}^+]_{\text{esterno}}}{[\text{H}^+]_{\text{interno}}}$$

il potenziale di membrana (E_m) dipende quindi da k, detto potenziale di asimmetria della membrana, dovuto alle differenze strutturali tra le due facce della membrana di vetro (è un parametro che dipende dalle caratteristiche costruttive dell'elettrodo), mentre $[\text{H}^+]_{\text{interno}}$ è la concentrazione della soluzione tampone interna e $[\text{H}^+]_{\text{esterno}}$ è la concentrazione della soluzione esterna. Il potenziale di asimmetria k esiste anche quando le due soluzioni, interna ed esterna, hanno lo stesso pH e varia nel tempo e con lo stato di usura dell'elettrodo. Occorre precisare, a rigore, che si

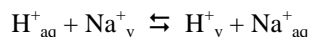
dovrebbero utilizzare le attività al posto delle concentrazioni ioniche ma essendo in soluzione diluita l'approssimazione è senz'altro corretta.

In realtà il meccanismo che provoca questo potenziale non è del tutto chiaro: si pensa che quando la membrana viene immersa in soluzione le due superfici si idratano e si rigonfiano, anche se in misura minima, formando un sottile strato di gel (per questo motivo un elettrodo a vetro va mantenuto sempre immerso in una soluzione acquosa di composizione analoga all'elettrolita presente al suo interno).



- 1: strato idratato esterno (circa 0,1 µm)
- 2: strato anidro interno (50-100 µm)
- 3: strato idratato interno (circa 0,1 µm)

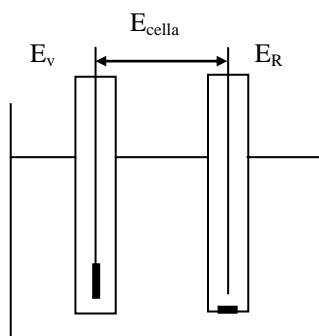
Gli ioni H^+ penetrano nei due sottili strati idratati; lo strato centrale rimane anidro ed assicura il contatto elettrico tra le due soluzioni grazie a movimenti degli ioni più piccoli presenti nel vetro (Na^+ o Li^+) che si spostano tra le lacune anioniche presenti nella struttura del vetro:



In questo modo gli H^+ non attraversano la membrana di vetro (è stato dimostrato usando una delle due soluzioni marcata con ioni trizio ($^3H^+$) radioattivi: l'altra non diventa radioattiva) ma il meccanismo interno di migrazione provoca una variazione nella distribuzione di carica che è all'origine del potenziale E_m . Inoltre si è visto che l'entità di questa migrazione ionica è legata all'idratazione della membrana ed alla differenza di concentrazione in H^+ delle due soluzioni a contatto con la membrana.

Il valore di E_m non sarebbe misurabile e perciò l'elettrodo contiene al suo interno un elettrodo di riferimento interno ($Ag/AgCl$ oppure a calomelano), avente un suo potenziale costante, immerso nella soluzione tampone. Pertanto ciò che si misura con un elettrodo a vetro è la d.d.p. tra il riferimento interno e la membrana ma siccome il primo ha potenziale costante, di fatto si misura il potenziale E_m che dipende solo dal pH della soluzione esterna, in cui l'elettrodo a vetro è immerso.

Naturalmente, come in tutte le misure potenziometriche, occorre costituire una cella elettrochimica (pila) nella soluzione analitica: per questo motivo un elettrodo a vetro viene sempre accoppiato con un secondo elettrodo di riferimento esterno, per esempio un elettrodo a calomelano a potenziale costante (E_R). In questo modo la d.d.p. misurata con un apposito apparecchio risulta essere: $E_{cella} = E_v - E_R$ e poiché il potenziale dell'elettrodo di riferimento esterno E_R è costante, la misura del potenziale di cella equivale alla misura del potenziale E_v dell'elettrodo a vetro. In un sistema di misura completo (elettrodo a vetro + elettrodo di riferimento esterno) la d.d.p. complessiva misurata ai capi della catena elettrodica (E_{cella}) risulta essere la somma algebrica di tutte le cadute di tensione che la caratterizzano:



$$E_{cella} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

- ◆ E_1 è il potenziale dell'elettrodo di riferimento interno dell'elettrodo a vetro
- ◆ E_2 è il potenziale dell'elettrodo di riferimento esterno
- ◆ E_3 è il potenziale di giunzione liquida dovuto al setto poroso presente nell'elettrodo di riferimento esterno
- ◆ E_4 è la d.d.p. tra la membrana e la soluzione interna al bulbo
- ◆ E_5 è la d.d.p. tra la membrana e la soluzione esterna al bulbo

I due termini $(E_4 + E_5) = E_m$ per cui tenendo presente l'equazione scritta in precedenza e sostituendo:

$$E_{\text{cella}} = E_1 + E_2 + E_3 + k - S^* \cdot \log[H^+_{\text{interno}}] + S^* \cdot \log[H^+_{\text{esterno}}]$$

A temperatura costante, i primi 5 termini dell'equazione risultano costanti e perciò riunendo tutti i termini costanti in: $E^* = E_1 + E_2 + E_3 + k - S^* \cdot \log[H^+_{\text{interno}}]$ si ricava:

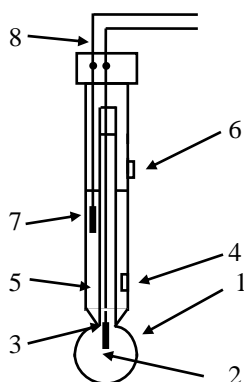
$$E_{\text{cella}} = E^* + S^* \cdot \log[H^+_{\text{esterno}}]$$

Dato che: $S = (0,1984 \cdot 10^{-3})T$ e che $\text{pH} = -\log[H^+]$, a 25°C si ottiene:

$$E_{\text{cella}} = E^* - 0,0591 \cdot \text{pH}$$

dove E^* è una costante che dipende da tutta la catena elettrochimica di misura. Questa equazione dimostra che la risposta dell'elettrodo a vetro sia direttamente proporzionale al pH della soluzione in cui è immerso: pertanto l' E_{cella} è direttamente correlato al valore del pH della soluzione sottoposta ad analisi.

Nella pratica, ormai, si usano elettrodi combinati, che contengono già al proprio interno un secondo elettrodo di riferimento (calomelano oppure Ag/AgCl), che permettono di effettuare la misura del pH con un solo elettrodo immerso nella soluzione ed in cui cavo coassiale viene inserito nell'apposito strumento di misura. In tal modo si aumenta la semplicità dell'apparecchiatura e si riducono i rischi di rottura durante la misura o la titolazione.



- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 = membrana | 2 = soluzione tampone |
| 3 = riferimento interno | 4 = setto poroso |
| 5 = soluzione di KCl | 6 = bocchetta |
| 7 = elettrodo Ag/AgCl | 8 = cavo coassiale |

Come si vede, la presenza del riferimento interno (Ag/AgCl) consente di misurare il potenziale di membrana E_m ; un secondo elettrodo di riferimento, non comunicante con la soluzione tampone, ma comunicante con l'esterno mediante un setto poroso (necessario per stabilire il contatto elettrico e chiudere il circuito), a potenziale costante, permette di misurare il potenziale dell'elettrodo a vetro E_v senza ricorrere ad un elettrodo esterno di riferimento. Da notare la presenza della bocchetta di rabbocco periodico della soluzione di KCl.

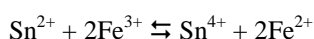
L'equazione citata in precedenza per la valutazione del pH attraverso la misura del potenziale E_{cella} è in effetti solo teorica, perché non sono del tutto noti i vari potenziali all'interfaccia. Per tale motivo l'elettrodo richiede una periodica taratura mediante soluzioni a pH noto, come sarà meglio specificato in seguito.

La qualità di un elettrodo a vetro dipende soprattutto dalle caratteristiche della membrana, che deve avere i seguenti requisiti:

- ◆ buona stabilità chimica
- ◆ robustezza e praticità d'uso
- ◆ tempi di risposta brevi: al variare netto del pH in cui è immerso possono occorrere da circa 30 s a 2' per la sua stabilizzazione
- ◆ minimo errore alcalino. Infatti la risposta dell'elettrodo a vetro non è del tutto lineare in ogni zona del pH: in particolare a pH molto basici compare un errore alcalino (anche mezza unità di pH) dovuto probabilmente alla competizione a livello di membrana tra gli H^+ e gli Na^+ nei fenomeni di scambio in presenza di grandi concentrazioni di Na^+ esterni (per es. dovuti a NaOH). In genere gli elettrodi comuni non dovrebbero essere usati in soluzioni con pH superiore a 10; per pH maggiori si devono utilizzare elettrodi particolari.

1.5 Costante di equilibrio di una reazione redox

Utilizzando i potenziali standard di riduzione E^0 tabellati nella serie elettrochimica è possibile calcolare la costante di equilibrio di una redox, per valutare quantitativamente lo spostamento dell'equilibrio. Consideriamo un esempio specifico:



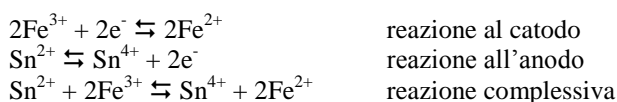
Supponiamo di costruire una pila collegando con un circuito elettrico esterno i seguenti due elettrodi:

- lamina di Pt immersa in una soluzione di $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ (il Pt inerte è necessario perché nessuno degli elementi è in forma solida); indichiamo con E_{Sn} il potenziale di questo elettrodo
- lamina di Pt immersa in una soluzione di $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; indichiamo con E_{Fe} il potenziale di questo elettrodo

Chiudendo il circuito la pila inizierà ad erogare corrente, perché il potenziale dei due elettrodi è diverso, cioè E_{Sn} diverso da E_{Fe} . In base ai potenziali standard E^0 tabellati per le due coppie redox possiamo prevedere quale elettrodo farà da anodo e quale farà da catodo:

$$E^0_{\text{Fe}} = 0,77 \text{ V} \quad E^0_{\text{Sn}} = 0,14 \text{ V}$$

Ricorrendo al concetto di potere ossidante si può dire che il Fe è un ossidante più forte e quindi più dello Sn avrà tendenza a ridursi: ne consegue che l'elettrodo contenente la coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ farà da catodo (riduzione) mentre l'elettrodo che contiene la coppia $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ farà da anodo (ossidazione). Si avranno agli elettrodi le due semireazioni seguenti:



Pertanto, sulla base dei valori di E^0 , la reazione dovrebbe avvenire spontaneamente nel senso in cui è scritta e quindi avere una costante di equilibrio elevata.

Durante il suo funzionamento la pila descritta in precedenza si scarica progressivamente, fino a quando la corrente erogata è nulla: a questo punto il potenziale di cella $E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0$ quindi $E_{\text{catodo}} = E_{\text{anodo}}$. Il sistema ha raggiunto l'equilibrio termodinamico cioè è reversibile:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{cella}} \quad \text{ma } E_{\text{cella}} = 0 \quad \text{e quindi } \Delta G = 0 \quad \text{come previsto all'equilibrio termodinamico}$$

Durante il funzionamento della pila, avviene una trasformazione spontanea cioè irreversibile in quanto $\Delta G < 0$: infatti E_{cella} è diverso da zero (ha sempre un valore positivo) e quindi ΔG è sempre negativo.

All'equilibrio si può applicare l'equazione di Nernst ai due elettrodi per esprimerne il potenziale:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{rid}]^b}$$

Per il catodo:

$$E_{\text{Fe}} = E^0_{\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Per l'anodo:

$$E_{\text{Sn}} = E^0_{\text{Sn}} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

All'equilibrio $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Sn}}$ e pertanto si ottiene:

$$E^0_{\text{Fe}} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E^0_{\text{Sn}} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Indicando con E^0_1 il potenziale standard dell'ossidante (in questo caso E^0_{Fe}), con E^0_2 il potenziale standard del riducente (in questo caso E^0_{Sn}) e riarrangiando l'equazione precedente si ottiene:

$$E^0_1 - E^0_2 = \frac{0,059}{2} \cdot \left(\log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} \right)$$

$$E^0_1 - E^0_2 = \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2}$$

ma il termine dentro al logaritmo è la K di equilibrio e quindi:

$$E^0_1 - E^0_2 = \frac{0,059}{2} \cdot \log K$$

Da cui si ricava $\log K$:

$$\log K = \frac{2 \cdot (E^0_1 - E^0_2)}{0,059}$$

ed infine, sostituendo i valori numerici, si ricava:

$$\log K = \frac{2 \cdot (0,77 - 0,14)}{0,059} = 21$$

da cui $K = 10^{21}$ Il valore ottenuto, molto grande, conferma la spontaneità della reazione nel senso in cui è scritta, cioè il totale spostamento verso i prodotti.

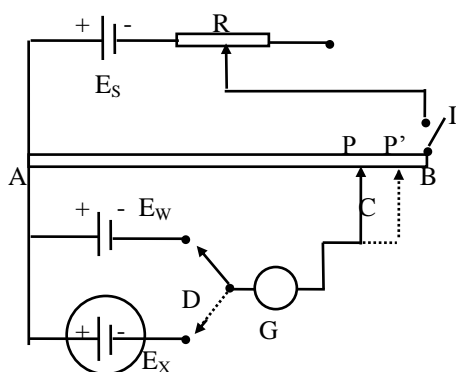
Si può generalizzare quanto detto ricavando una relazione che permette di calcolare la **K di equilibrio per un qualsiasi processo redox**:

$$\log K = \frac{n \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$

dove: n è il numero di elettroni scambiati nella redox, E_1^0 è il potenziale standard delle coppia redox che si comporta da ossidante, E_2^0 è il potenziale standard della coppia redox che si comporta da riducente. E' evidente che la K di equilibrio sarà tanto più elevata quanto più i suddetti potenziali sono diversi, cioè le relative coppie redox sono lontane nella serie elettrochimica degli elementi.

1.6 Misura della f.e.m. di una pila

L'apparecchio per la misura del potenziale elettrochimico è detto **potenziometro**; quello classico, su cui si basano in linea di principio ancora oggi anche gli strumenti moderni, è il potenziometro di Poggendorf, basato sul principio di opposizione della f.e.m. di due pile:



- E_S = alimentazione in corr. continua
- E_W = pila Weston (a E costante)
- E_X = cella di misura
- R = resistenza variabile di taratura
- AB = filo a sezione costante
- I = interruttore
- C = cursore mobile
- G = galvanometro
- D = commutatore

Ai capi della resistenza AB , costituita da un filo calibrato a sezione costante ed alta resistenza ohmica, viene applicata una tensione stabile, fornita dall'alimentazione continua E_S (per es. la rete elettrica resa continua) che viene opposta, tramite il commutatore D ad una pila campione (generalmente una pila Weston), che produce un E rigorosamente costante: si muove il cursore C su AB fino a che il G segnala zero (punto P); la corrente nelle due maglie è nulla quando i due potenziali opposti sono uguali e vale la relazione:

$$E_W = E_{AP} = \rho \cdot \frac{\overline{AP}}{S}$$

dove ρ è la resistività del filo ed S è la sua sezione. Tramite la resistenza ausiliaria R , si fa in modo che il cursore non esca dalla scala di AB ; questa è la situazione di azzeramento.

Quindi si procede alla misura: tramite il commutatore D si collega ora al circuito la cella di misura, costituita da un elettrodo a potenziale costante (riferimento) ed uno sensibile alla specie chimica da dosare, oppure un unico elettrodo combinato; nuovamente si muove il cursore C fino a trovare una nuova posizione di zero del galvanometro (punto P'), in cui il potenziale di cella E_X sarà uguale a quello della sorgente E_S ; vale la relazione:

$$E_X = E_{AP'} = \rho \cdot \frac{\overline{AP'}}{S}$$

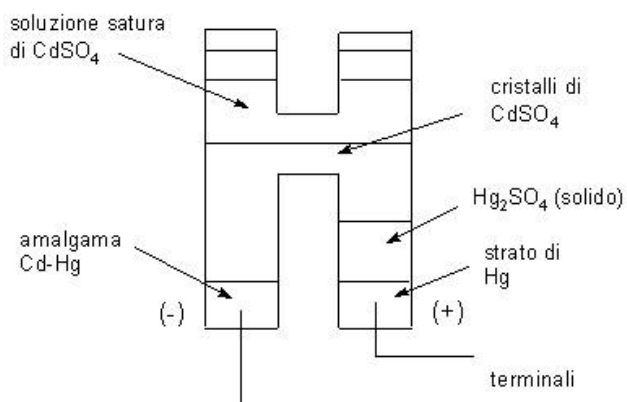
dividendo membro a membro le due equazioni si ricava:

$$\frac{E_X}{E_W} = \frac{\overline{AP'}}{\overline{AP}} \quad E_X = E_W \cdot \frac{\overline{AP'}}{\overline{AP}}$$

che consente di calcolare il potenziale incognito E_X ; in realtà il filo calibro è già stato tarato per cui l'apparecchio fornisce direttamente una risposta in valori di E (mV), ricordando che: $E_{\text{cella}} = |E_{\text{indicatore}} - E_{\text{riferimento}}|$ e quindi si misurerà di fatto il potenziale dell'elettrodo indicatore e quindi quello della specie chimica incognita.

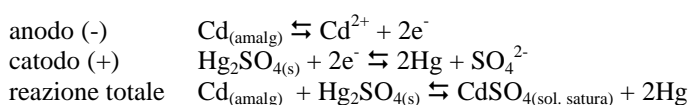
Gli strumenti più moderni utilizzano altri dispositivi, come il voltmetro elettronico, un insieme di circuiti (amplificatore operazionale) che elabora in modo opportuno i segnali provenienti dalla cella di misura; ha il vantaggio di fornire

risposte più rapide e precise e poiché ha un sistema di amplificazione, riesce a rilevare anche correnti molto deboli, come quelle provenienti dagli elettrodi a vetro che hanno elevate resistenze interne.



Nel potenziometro è presente una pila campione, detta **pila Weston**, che possiede un potenziale E costante. Lo schema della pila Weston è riportato a fianco. L'anodo (-) della pila è costituito da una amalgama Cd-Hg al 12,5% di Cd, mentre il catodo (+) è costituito da una pasta di solfato mercurioso Hg_2SO_4 solido stratificata su mercurio metallico. L'elettrolita comune alle due semicelle è una soluzione saturata di $CdSO_4$ contenente cristalli del sale.

Quando la pila Weston eroga corrente avvengono ai due elettrodi le seguenti reazioni reversibili:



E' evidente che il potenziale E di tale pila non varia nel tempo in quanto tutte le specie chimiche coinvolte nel processo di scarica sono solidi o liquidi puri, oppure fanno parte di una soluzione saturata: di conseguenza tutte le concentrazioni rimangono costanti. Infatti il potenziale della pila Weston è uguale a 1,0183 V a 20°C e varia pochissimo con la temperatura. Per questo è ideale come pila standard, cioè come confronto con altre pile nella misura di potenziali incogniti.

1.7 Titolazioni potenziometriche

La potenziometria può essere utilizzata per due scopi:

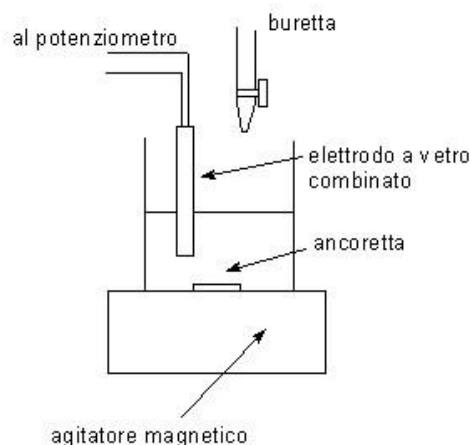
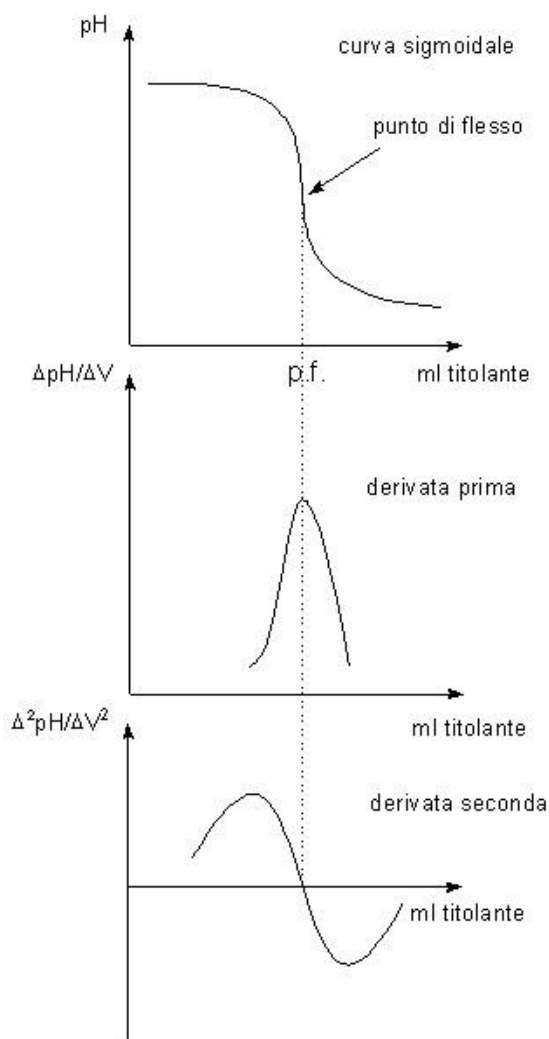
- misura diretta del potenziale (potenziometria diretta): la misura del potenziale di un elettrodo viene utilizzata per ricavare la concentrazione della specie chimica analizzata. Esempi: misura del pH utilizzando un elettrodo a vetro (taratura preliminare del potenziometro con tamponi); misura del potenziale di elettrodi a membrana per determinare la concentrazione dell'analita per il quale sono specifici (costruzione preliminare della retta di taratura)
- titolazioni potenziometriche: in questo caso, tramite l'uso di un elettrodo specifico per l'analita e di un elettrodo di riferimento (eventualmente un singolo elettrodo combinato), viene costruita per punti la curva di titolazione; dalla curva sigmoideale è possibile ottenere la curva in derivata prima o derivata seconda e quindi si determina il punto finale della titolazione, mediante il quale si risale alla concentrazione incognita di analita. In questo caso la tecnica potenziometrica viene utilizzata al posto di un indicatore (perché ad esempio la soluzione analitica è colorata), con i vantaggi legati ad una minore soggettività della misura.

Una titolazione potenziometrica fornisce risultati attendibili quando sono verificate le seguenti condizioni:

- il titolante ed il titolato si combinano secondo un rapporto stechiometrico fisso e noto
- il potenziale dell'elettrodo di misura dipende solo dalla concentrazione dell'analita
- la reazione deve essere praticamente completa
- la reazione deve avvenire con velocità elevata, in modo che dopo ogni aggiunta di un piccolo volume di titolante l'elettrodo raggiunga rapidamente l'equilibrio
- il titolante deve essere molto più concentrato dell'analita, in modo che la variazione di concentrazione della sostanza da titolare non sia provocata dalla diluizione

Ad esempio in una titolazione base forte-acido forte si ha la situazione mostrata nel grafico seguente. Si ottiene una curva sigmoideale che parte da pH nettamente basico per finire a pH nettamente acido, con una netta variazione di pH in corrispondenza del punto finale della titolazione.

Tale punto corrisponde al punto di flesso della curva sigmoideale e può essere individuato mediante una costruzione grafica (metodo delle tangenti o metodo dei prolungamenti) oppure elaborando i dati della titolazione costruendo una curva in derivata prima e/o in derivata seconda, per migliorare l'individuazione del punto di flesso.



La derivazione della curva fornisce risultati nettamente migliori rispetto ai metodi grafici quando il salto di pH o di potenziale è molto basso, come ad esempio nella titolazione di una base debole con un acido debole.

L'elaborazione dei dati per costruire le derivate viene fatta mediante un foglio di calcolo, per esempio Excel, utilizzando il metodo del rapporto incrementale, calcolato nei dintorni del punto di flesso stimato della curva. Tale metodo fornisce risultati approssimati ma comunque di notevole precisione.

Lo stesso procedimento può essere applicato per qualsiasi titolazione, a condizione di poter disporre di un elettrodo indicatore, rilevando la variazione del potenziale E del suddetto elettrodo in funzione del volume di titolante.

1.8 Pile a secco

Vengono utilizzate per alimentare dispositivi elettronici e per far funzionare piccoli motori elettrici. Sono dette pile a secco perché la soluzione acquosa di elettrolita è adsorbita su materiale poroso inerte oppure gelificata (cioè trasformata in gel) ad esempio con amido, in modo che non possa scorrere liberamente all'interno della cella.

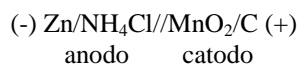
Il capostipite di tutte le pile a secco è la **pila Léclanché**, detta anche pila Zn-C, anche se oggi è stata rimpiazzata da pile diverse di concezione più avanzate.

La pila è costituita da due cilindri concentrici:

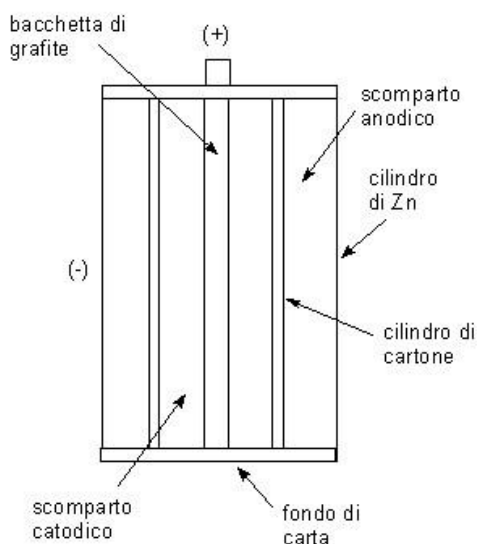
- uno esterno di Zn (scomparto anodico)
- uno interno più piccolo costituito da un materiale poroso come ad esempio cartone (scomparto catodico)

I due cilindri sono separati da una soluzione elettrolitica gelificata con amido contenente il 1% di NH_4Cl presente all'interno dello scomparto anodico più esterno. All'interno del cilindro più piccolo di cartone è presente una bacchetta di grafite immersa in un miscuglio umido di polvere di grafite e MnO_2 polverizzato.

La pila può essere schematizzata con la seguente catena galvanica (serie di conduttori a contatto):

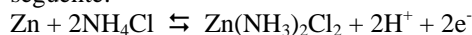


Quando la pila funziona ed eroga corrente elettrica vengono messi in cortocircuito i due poli tramite il circuito utilizzatore esterno ed avvengono le seguenti reazioni di scarica:



ossidazione anodica $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

Il cilindro esterno si consuma progressivamente e gli ioni Zn^{2+} prodotti all'anodo vengono consumati dal cloruro di ammonio mediante: $Zn^{2+} + 2NH_4Cl \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H^+$
 Pertanto la reazione complessiva che avviene all'anodo è la seguente:



Gli elettroni prodotti all'anodo si trasferiscono dalla superficie dello Zn, tramite il circuito utilizzatore esterno (dove possono far funzionare un qualsiasi dispositivo elettrico) alla bacchetta di grafite che costituisce il catodo, mentre contemporaneamente gli H^+ prodotti all'anodo migrano attraverso il cartone nello scomparto catodico dove si riducono a contatto con la bacchetta di grafite:

riduzione catodica $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

e tale reazione chiude il circuito.

La formazione di H_2 gassoso polarizzerebbe la pila: il velo di gas H_2 che circonda la bacchetta di grafite impedisce in breve tempo l'arrivo e quindi la scarica degli H^+ e quindi la pila cesserebbe di erogare corrente.

Per evitare la polarizzazione ed in conseguente arresto del funzionamento della pila nello scomparto catodico è presente il depolarizzante MnO_2 che impedisce la formazione dell'idrogeno perché, in sua presenza, la riduzione catodica diventa la seguente:

riduzione catodica $2MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2MnO(OH)$ ossido basico di Mn

Sommando la reazione di scarica agli elettrodi, la reazione complessiva della pila Léclanché risulta essere la seguente:



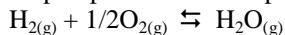
La f.e.m. generata da questa pila è di circa 1,5 V ma non si mantiene costante durante la scarica e ciò costituisce un inconveniente. Inoltre l'involucro di Zn si consuma e quindi, al termine della vita della pila, tende a forarsi rilasciando l'elettrolita acido prodotto durante la scarica, che può danneggiare l'apparecchio in cui la pila era inserita.

Oggi questa pila è stata sostituita da altri dispositivi a secco molto più efficienti e duraturi (pile alcaline, ecc.)

1.9 Pile a combustibile

Sono oggetto di molti studi perché possono produrre energia "pulita" come ad esempio alimentare motori elettrici per gli autoveicoli di prossima generazione. Le pile a combustibile trasformano l'energia chimica prodotta da una reazione di combustione (che è comunque una particolare reazione redox dove il combustibile è il riducente e il comburente è l'ossidante) in energia elettrica.

La pila più studiata è la pila "idrogeno-ossigeno", basata sulla "combustione fredda" (cioè senza fiamma) seguente:



Esistono vari tipi di pile di questo genere.

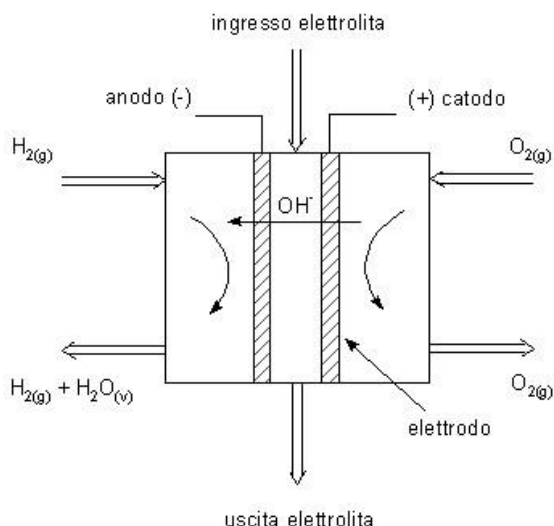
1.9.1 Pila Bacon

E' stata la prima ad essere commercializzata nel 1959 ed ha conosciuto un largo sviluppo anche grazie alle missioni spaziali in cui, oltre a produrre energia elettrica, produceva anche H_2O (prodotto di combustione) per gli astronauti.

E' costituita da una cella contenente due elettrodi, formati da due dischi affacciati di rete a maglie fittissime di Ni, in grado di farsi attraversare solo dagli ioni e non dai gas. I due dischi affacciati sono molto vicini, ad una distanza di circa 3 mm, per ridurre la resistenza interna della cella; nello spazio interno tra i due elettrodi viene fatta circolare la soluzione di elettrolita, costituita da KOH al 35-50%. Nella maglie di ogni elettrodo vengono immessi sotto pressione (20-40 atm) H_2 e O_2 , costituendo quindi due veri e propri elettrodi a gas.

La pila funziona a circa 200°C con un sistema di raffreddamento per asportare il calore in eccesso prodotto dalla reazione di combustione. L'elettrolita viene continuamente rinnovato mediante una pompa di circolazione.

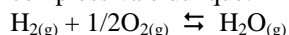
Agli elettrodi avvengono le seguenti reazioni:



riduzione catodica:
 $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$

ossidazione anodica:
 $H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$
 $2H^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(v)}$

Quando il circuito viene chiuso al catodo si ha la riduzione dell'ossigeno con formazione di OH^- che migrano attraverso l'elettrolita all'anodo dove si combinano con gli H^+ prodotti dall'ossidazione anodica per formare H_2O sotto forma di vapore, vista la temperatura di esercizio. Il vapor d'acqua che esce dall'anodo può essere separato dall'eccesso di H_2 per raffreddamento e condensazione e produce acqua distillata purissima che, opportunamente integrata con sali, può essere utilizzata per l'alimentazione umana. La reazione complessiva è dunque:



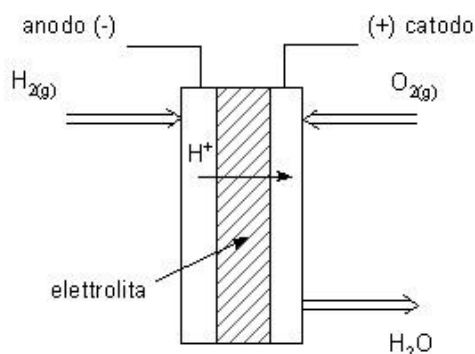
L'elettrolita alcalino che circola nella pila serve quindi al trasporto degli ioni OH^- . La f.e.m. generata dalla pila Bacon varia da 0,58 V a 1,02 V. Questa pila presenta notevoli vantaggi:

- ha una potenza elevata (centinaia di Watt)
- può funzionare ininterrottamente per centinaia di ore
- non richiede manutenzione, non emette scarichi inquinanti, non produce rumore (utilizzata in campo militare per alimentare dispositivi elettronici portatili come i radar)
- può produrre acqua pulita e quindi è stata utilizzata nelle missioni spaziali

1.9.2 Celle a combustibile

Negli ultimi decenni sono state studiate pile a combustibile più avanzate, in grado di funzionare anche a temperatura ambiente, da utilizzare come generatori portatili di corrente elettrica. Sono dette **celle a combustibile o FC (Fuel Cell)**. Recentemente si sono avuti moltissimi studi sulle FC come generatori di energia "pulita" anche in relazione all'uso di fonti energetiche rinnovabili. Da qui l'interesse per l' H_2 come vettore energetico e quindi come combustibile, diretto (nei motori a combustione interna) o indiretto (nei motori elettrici alimentati con FC) per autoveicoli, a condizione di poterlo produrre in modo alternativo ai derivati petroliferi.

Sono state studiate molte FC: una delle più promettenti è la cella di Grove, ad elettrolita acido, che utilizza un elettrolita polimerico contenente H^+ mobili. Per tale motivo la cella viene denominata **PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)**, cioè "cella a combustibile a membrane a scambio protonico". Lo schema di una PEMFC è il seguente:



ossidazione anodica $2H_{2(g)} \rightleftharpoons 4H^+ + 4e^-$

riduzione catodica $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$

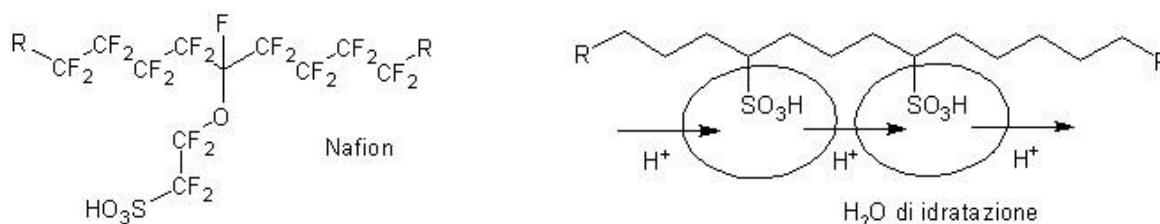
Quando il circuito è chiuso e la pila è in funzione gli elettroni liberati all'anodo attraversano il circuito esterno con produzione di corrente elettrica. Giunti al catodo gli elettroni provocano la riduzione di O_2 con formazione di H_2O . La reazione è possibile grazie alla migrazione degli H^+ prodotti all'anodo attraverso l'elettrolita che in questo caso deve essere di tipo acido.

La cella lavora a bassa temperatura, tra 30°C e 80°C e quindi è adatta anche ad un avviamento rapido, come richiesto ad esempio da un motore elettrico per autotrazione. Non vi sono fluidi corrosivi perché l'elettrolita acido si trova allo stato solido. La PEMFC è quindi adatta ad un uso portatile: cellulari, PC portatili, piccoli sistemi domestici, ecc.; sono state anche utilizzate nello Space Shuttle.

L'elettrolita più utilizzato in questo tipo di FC è un polimero detto Nafion: si tratta di politetrafluoroetilene solfonato, idrofobo nel suo complesso ma dotato di gruppi solfonici acidi $-SO_3H$ idrofilici, in grado di scambiare ioni H^+ :

$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ tetrafluoroetilene - $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ politetrafluoroetilene (Teflon)

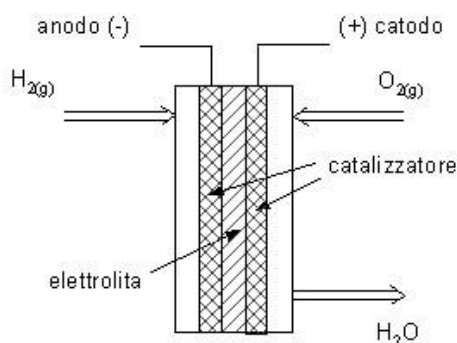
Tramite la solfonazione si introducono nella catena di polimero dei gruppi solfonici, formando delle ramificazioni laterali a cui sono collegati i suddetti gruppi, con formazione del Nafion:



Le regioni idrofile sono limitate e separate tra loro ma, data la vicinanza, possono scambiare agevolmente ioni H^+ che possono migrare tra un gruppo e quello vicino, garantendo il flusso di protoni tra anodo e catodo necessario al funzionamento della cella. A causa di questa caratteristica le membrane di una PEMFC devono sempre essere idratate, cioè avere una umidità adeguata.

La PEMFC presenta un inconveniente: le reazioni agli elettrodi sono lente, in quanto sono coinvolte più fasi: per esempio all'anodo deve reagire l' $\text{H}_{2(\text{g})}$ su di una superficie solida che deve accettare gli elettroni liberati. Per accelerare le reazioni di scarica agli elettrodi, anche rimanendo a temperatura ambiente, si utilizza un catalizzatore finemente suddiviso in modo da aumentare il più possibile la superficie di contatto tra le fasi in reazione.

Il catalizzatore utilizzato è il Pt. Gli elettrodi sono costituiti da un materiale poroso e conduttore, come stoffa di carbone o carta di carbone (materiali ottenuti agglomerando sotto forma di strato sottile piccoli granuli di grafite); il Pt viene fissato sugli elettrodi sotto forma di polvere finissima e depositato sui granuli di carbonio. I gas H_2 e O_2 introdotti agli elettrodi diffondono nel materiale poroso vengono a contatto con il Pt e qui reagiscono.



Quindi una PEMFC ha una struttura a strati e forma una piastra dipolare, con il catodo e l'anodo separati dalla membrana elettrolitica interna che, scambiando gli H^+ tra i due elettrodi, permette il funzionamento della cella.

Ogni singola cella produce, al passaggio di corrente elettrica, una d.d.p. piuttosto bassa, di circa 0,7 V. per aumentare la d.d.p. prodotta di possono collegare più celle, mantenendo separati i diversi scomparti elettrodi, alimentati separatamente con H_2 e O_2 . Questa struttura è detta "stack" e permette di raggiungere tensioni molto più elevate, in grado di far funzionare un motore elettrico.

Le PEMFC hanno certamente un futuro interessante nella produzione di energia "pulita", a condizione di produrre l' H_2 che viene utilizzato come vettore energetico in modo alternativo ai processi attuali:

1. elettrolisi dell'acqua: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ E' un processo costoso perché sono necessari grandi quantità di energia elettrica
2. reforming di idrocarburi: $\text{CH}_{4(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})}$ $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ e quindi come reazione complessiva $\text{CH}_{4(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})}$ E' un processo che parte comunque da combustibili fossili, quindi non rinnovabili, anche se le riserve stimate di gas naturale sono sufficienti probabilmente per vari secoli. Inoltre la CO_2 e le tracce di CO residue devono essere eliminati accuratamente per non avvelenare il Pt utilizzato come catalizzatore nella PEMFC
3. gassificazione del carbone: $\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ e quindi come reazione complessiva: $\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$ E' un processo interessante viste le grandi riserve di carbone ma presenta gli stessi inconvenienti del processo precedente
4. tecnologie fotobiologiche: alcune alghe e batteri, in presenza di luce solare, sono in grado di scindere l'acqua e di produrre H_2 . Sono allo studio modifiche genetiche di questi organismi per aumentare la loro capacità. In alternativa vi sono batteri che, al buio, catalizzano la reazione: $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$

2. Conversione dell'energia elettrica in energia chimica

2.1 Elettrolisi

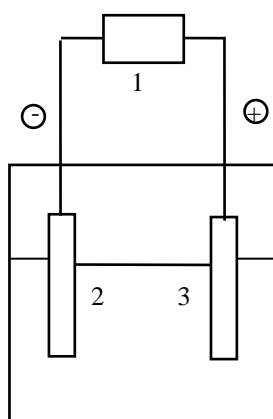
L'elettrolisi è un fenomeno non spontaneo nel quale viene fatta avvenire una reazione redox non spontanea mediante il passaggio di una corrente elettrica. Il dispositivo utilizzato è detto **cella elettrolitica**: è costituito da un recipiente contenente l'elettrolita (una soluzione acquosa o allo stato fuso) in cui sono immersi due conduttori di 1^a specie (ad esempio due elettrodi metallici) collegati ai poli di un generatore di corrente continua (ad esempio una pila).

Agli elettrodi avvengono reazioni di ossidoriduzione non spontanee e gli elettrodi stessi vengono denominati catodo e anodo, con le seguenti convenzioni rispetto alle pile:

- cella galvanica (pila): processi redox spontanei
 - o catodo (+), reazioni di riduzione
 - o anodo (-), reazioni di ossidazione
- cella elettrolitica: processi redox non spontanei ma indotti dall'esterno
 - o catodo (-), reazioni di riduzione
 - o anodo (+), reazioni di ossidazione

In pratica cambia solo il segno attribuito all'elettrodo ma non cambia il tipo di redox.

Come esempio di elettrolisi si può considerare una soluzione di HCl in cui viene fatta passare corrente mediante due elettrodi inerti di grafite immersi nella soluzione: per effetto del campo elettrico gli ioni migrano all'elettrodo di segno opposto (i cationi al catodo e gli anioni all'anodo) e qui si scaricano:



- 1: sorgente di corrente continua (pila o accumulatore)
- 2: catodo (per esempio di grafite)
- 3: anodo (per esempio di grafite)

Anche se i segni sono opposti a quelli della pila occorre sottolineare che i processi elettrochimici sono gli stessi: al catodo avvengono sempre riduzioni mentre all'anodo avvengono sempre ossidazioni. Ad esempio nella soluzione di HCl avvengono le seguenti reazioni



con sviluppo di H₂ gassoso al catodo e di Cl₂ gassoso all'anodo. Da notare che se i due elettrodi fossero stati collegati sotto forma di pila le due semireazioni sarebbero avvenute spontaneamente in senso opposto.

Il Cl₂ si sarebbe ridotto a Cl⁻ (avendo un maggiore potere ossidante con un E° = 1,36 V) ed avrebbe costituito il catodo (+) mentre l'H₂ si sarebbe ossidato ad H⁺ (avendo un E° = 0,00 V), costituendo l'anodo (-), a conferma che pila ed elettrolisi sono due fenomeni opposti.

2.2 Leggi di Faraday

Il fenomeno dell'elettrolisi è regolato dalle due leggi di Faraday, dedotte nel 1833:

- **prima legge**: la massa di sostanza ridotta al catodo o ossidata all'anodo è proporzionale alla quantità di carica Q che è passata attraverso la cella, dove: $Q = i \cdot t$ essendo i la corrente elettrica (Ampere) e t il tempo (secondi)
- **seconda legge**: la medesima quantità di carica elettrica fatta passare in soluzioni di elettroliti diversi scarica un ugual numero di equivalenti elettrochimici. La quantità di carica necessaria per la scarica di 1 g equivalente, cioè una quantità in g numericamente uguale al peso equivalente di una sostanza, è pari ad 1 Faraday, ovvero a circa 96.500 Coulomb.

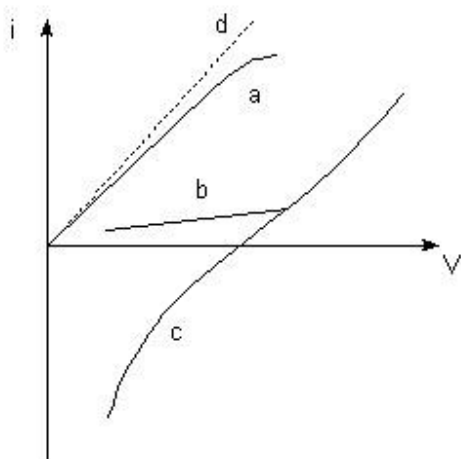
Per esempio facendo passare 1 Faraday in altrettante celle contenenti le seguenti soluzioni:

- soluzione di Ag⁺ (P.M. di Ag = 107,8 uma) che si riduce ad Ag: si ridurrà al catodo 1 equivalente elettrochimico di Ag cioè una massa di Ag pari a 107,8 g in quanto il peso equivalente in questo caso è pari a 107,8
- soluzione di Cu²⁺ (P.M. di Cu = 63,54 uma) che si riduce a Cu: si ridurrà al catodo 1 equivalente elettrochimico di Cu cioè una massa di Cu pari a $63,54/2 = 31,77$ g di Cu in quanto il peso equivalente in questo caso è pari a $63,54/2$

In altre parole la stessa quantità di carica produce la riduzione o l'ossidazione dello stesso numero di equivalenti elettrochimici ma di masse diverse di sostanza, in quanto diverse sono le reazioni di scarica. Utilizzando le due leggi di Faraday si possono effettuare calcoli quantitativi sui processi di scarica agli elettrodi.

2.3 Tensione di elettrolisi

Se si applica una d.d.p. (o tensione) ad un conduttore si registra un passaggio di corrente. Aumentando progressivamente la tensione applicata V si registra una corrispondente variazione della corrente i che attraversa il circuito e tale variazione cambia a seconda del tipo di conduttore, come mostrato nel grafico seguente, dove sono riportati i vari tipi di curve tensione-corrente:



Nei conduttori di 1^a specie (metalli, leghe, ecc.) l'andamento tensione-corrente è espresso dalla prima legge di Ohm: $V = R \cdot i$ cioè $i = V/R$ che nel grafico è rappresentato dalla retta d.

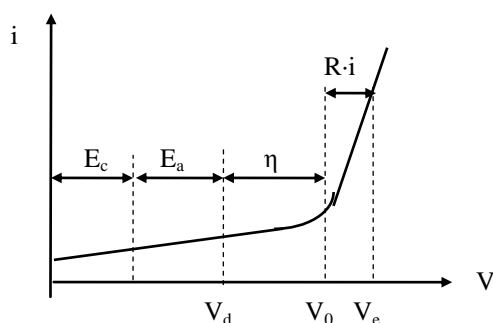
Se invece si immergono due lamine di un metallo (conduttore di 1^a specie) all'interno di una soluzione di elettrolita o di sale fuso, dove sono presenti ioni (conduttore di 2^a specie) e si collegano i due elettrodi ai morsetti di un generatore di corrente continua, all'aumentare della tensione applicata V si notano comportamenti diversi dalla linearità prevista dalla legge di Ohm. Le curve ottenute variano a seconda dell'interazione tra i due diversi tipi di conduttore, in relazione alla diversa natura degli elettrodi metallici e delle soluzioni elettrolitiche in cui sono immersi.

In particolare si possono avere tre diversi casi:

- curva a: si ha quando i due elettrodi sono costituiti dallo stesso metallo presente come ione nella soluzione elettrolitica; per esempio due lamine di Cu immerse in una soluzione di Cu^{2+} . In questo caso, prima di collegare i morsetti del generatore, i due elettrodi costituiscono due semicelle galvaniche che hanno però lo stesso potenziale in quanto la concentrazione di Cu^{2+} è la stessa attorno alle due lamine; quindi la pila formata dall'unione delle due semicelle ha un $E_{\text{cella}} = 0$. Collegando il generatore di corrente continua ed aumentando la tensione V applicata nel primissimo tratto si segue ancora la legge di Ohm ma rapidamente si forma in soluzione una pila indotta che genera una forza contro-elettromotrice. Infatti, avvenendo l'elettrolisi, uno dei due elettrodi farà da catodo mentre l'altro farà da anodo: intorno al catodo $[\text{Cu}^{2+}]$ diminuisce a causa della riduzione mentre attorno all'anodo $[\text{Cu}^{2+}]$ aumenta a causa dell'ossidazione. Pertanto il potenziale dei due elettrodi, espresso dall'equazione di Nernst, ora sarà diverso e quindi $E_{\text{cella}} > 0$. La forza contro-elettromotrice indotta è tale da opporsi alla tensione applicata dall'esterno e quindi la corrente che passa nel circuito sarà inferiore a quella prevista dalla legge di Ohm, con conseguente deviazione dall'andamento rettilineo teorico. Questo fenomeno è detto polarizzazione e, dato che è causato dai gradienti di concentrazione che si producono intorno agli elettrodi, è detto più propriamente polarizzazione di concentrazione
- curva b: è il caso più generale dell'elettrolisi. Si ha quando vengono immersi in soluzione due elettrodi inerti (o indifferenti) come ad esempio due lamine di Pt o due bacchette di grafite. Inizialmente la tensione applicata non è tale da provocare l'elettrolisi e la corrente misurata è quasi nulla. L'elettrolisi inizia ad una determinata tensione, detta tensione di decomposizione e solo da questo momento si ha un netto aumento della corrente elettrica che attraversa il circuito
- curva c: si ha quando i poli di una cella galvanica (pila) vengono collegati in opposizione con i poli di un generatore di corrente continua. In questo caso, finché la tensione applicata dall'esterno è inferiore alla f.e.m. generata dalla pila il sistema si comporta da cella galvanica (ramo con i negativa della curva c); quando la tensione esterna è uguale alla f.e.m. della pila allora $i = 0$; quando infine la tensione esterna è maggiore della f.e.m. allora il sistema si comporta da cella elettrolitica (ramo con i positiva della curva c) e si ha lo stesso comportamento descritto dalla curva b

Il caso più comune per i processi elettrolitici è quello rappresentato dalla curva b: infatti generalmente si usano elettrodi indifferenti.

Riportando su di un diagramma come varia l'intensità di corrente nella cella elettrolitica in funzione della tensione applicata agli elettrodi (V), si ottiene la suddetta curva tensione-corrente, che si può distinguere in varie zone:



E_c : potenziale assunto dal catodo
 E_a : potenziale assunto dall'anodo
 η : sovratensione totale
 $R \cdot i$: caduta ohmica della cella
 V_d : tensione di decomposizione
 V_0 : tensione teorica di scarica
 V_e : tensione effettiva di scarica

Inizialmente la corrente è molto bassa (corrente non faradica) perché non avvengono reazioni di scarica agli elettrodi (in realtà si possono scaricare le impurezze presenti in soluzione anche se non si scaricano le specie chimiche principali). Aumentando la tensione applicata agli elettrodi l'elettrolisi dovrebbe iniziare alla tensione pari a V_d detta tensione di decomposizione, determinata dai potenziali assunti dagli elettrodi, catodo (E_c) ed anodo (E_a), calcolabili con l'equazione di Nerst, in base alle specie chimiche presenti ed alla loro concentrazione, cioè:

$$V_d = E_a - E_c = E_a + E_c \quad \text{tenendo conto del segno (-) assunto dal catodo}$$

Nel diagramma si nota che V_d è la somma grafica dei due segmenti che corrispondono a E_a e a E_c . Sperimentalmente, tuttavia, non si vedrebbe un apprezzabile passaggio di corrente. Infatti la scarica degli ioni agli elettrodi richiede un'energia supplementare più o meno grande, detta sovratensione η (eta), che dipende sia dalla natura dell'elettrodo su cui avviene la scarica, che può facilitarla o renderla più difficile, sia da particolari fenomeni legati alla scarica dell'elemento che si scarica:

$$\eta = \eta_c + \eta_a \quad \text{relative cioè sia all'anodo che al catodo, si ottiene quindi:}$$

$$V_0 = E_a + E_c + \eta \quad \text{dove } V_0 \text{ è la tensione teorica di scarica.}$$

La **sovratensione di scarica** dipende da numerosi fattori, cioè vi sono vari tipi di sovratensione:

- sovratensione da trasferimento di massa; è detta anche sovratensione (o polarizzazione) di concentrazione o anche di diffusione. Vicino all'elettrodo si ha la scarica delle specie elettroattive, che vengono solo in parte compensate da altri ioni che giungono dal corpo della soluzione mediante diffusione, causata dal gradiente di concentrazione che si ha intorno all'elettrodo. Poiché la velocità di diffusione è di solito bassa, il processo diffusivo non riesce a "rimpiazzare" completamente gli ioni scaricati. La tensione "in più" da applicare serve per aumentare la velocità di diffusione. Si può limitare la polarizzazione dell'elettrodo agitando energicamente la soluzione e scaldando
- sovratensione da trasferimento di carica: è detta anche di attivazione perché dipende dalla velocità con cui avviene il trasferimento di elettroni tra elettrodo e soluzione. Dipende dalla natura chimica delle specie che si scaricano e dal loro stato fisico; dipende inoltre dalla natura dell'elettrodo e dalla sua geometria. E' di solito proporzionale alla densità di corrente J : $J = i/S$ dove i è l'intensità di corrente (A) ed S la superficie dell'elettrodo (m^2 o cm^2). All'aumentare di J l'elettrodo è saturo di elettroni per cui diventa più difficile il loro scambio con gli ioni della soluzione e quindi la sovratensione di attivazione aumenta
- sovratensione chimica: dipende da processi elettrochimici secondari che si possono verificare sull'elettrodo; per es. se durante la deposizione di un metallo sulla grafite si libera anche H_2 derivante dalla scarica dell'acqua utilizzata come solvente, si forma una guaina gassosa che ostacola la deposizione del metallo sull'elettrodo e quindi crea una sovratensione
- sovratensione ohmica: è dovuta al deposito sull'elettrodo; per es. se si scarica un metallo, il film depositato, che tende a crescere di spessore col tempo, offre una resistenza elettrica diversa dalla soluzione per cui questa sovratensione tende a crescere nel tempo, mano a mano che procede il processo di scarica.

Se venisse applicata la tensione teorica di elettrolisi V_0 come d.d.p. agli elettrodi, la corrente circolante sarebbe molto piccola e ciò comporterebbe tempi di idrolisi molto lunghi. In pratica si utilizza la tensione effettiva V_e :

$$V_e = E_a + E_c + \eta + R \cdot i$$

essendo $R \cdot i$ la caduta ohmica della cella. In effetti, applicando questa tensione agli elettrodi, si completa l'elettrolisi in tempi ragionevoli.

Il valore di tensione da applicare agli elettrodi deve essere calcolato per impedire fenomeni parassiti che abbasserebbero il rendimento del processo come:

- scarica di altri elementi metallici presenti in soluzione che produrrebbero un fenomeno di codeposizione, cioè di deposizione contemporanea
- scarica di elementi gassosi indesiderati che, producendo bolle gassose sulla superficie su cui si sta scaricando l'elemento voluto, ne rendono spugnosa e quindi poco aderente la struttura

I processi elettrolitici hanno una notevole importanza:

- sono utilizzati in campo analitico (elettrogravimetria) per la determinazione quantitativa di metalli
- si impiegano in alcuni processi di raffinazione di metalli, come ad esempio la raffinazione del rame
- servono a preparare alcune importanti materie prime di largo uso in campo chimico, come l'NaOH ed il Cl₂
- si utilizzano nei processi di ricoprimento di metalli per proteggerli dalla corrosione

2.4 Elettrogravimetria

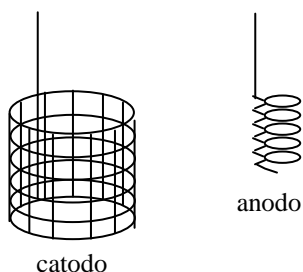
L'elettrogravimetria (o elettrodeposizione) è il più vecchio dei metodi elettrolitici; risale infatti al 1864 ma ancora oggi trova alcune applicazioni, anche se non molto vaste, soprattutto in alcuni tipi di analisi (metalli e leghe).

Il principio è quello di realizzare delle riduzioni catodiche (molto raramente delle ossidazioni anodiche), provocando cioè la scarica quantitativa di un elemento metallico su di un catodo metallico inerte a peso noto: dall'incremento di peso del catodo, al termine del processo, si risale alla quantità di elemento scaricato e quindi alla concentrazione della soluzione analitica di partenza. Si tratta quindi di un metodo di analisi gravimetrico in cui l'elettrolita è il reattivo precipitante, che ha il vantaggio, rispetto ai tradizionali metodi gravimetrici, di non introdurre elementi contaminanti nella soluzione in esame.

Questo metodo può essere applicato vantaggiosamente a numerosi metalli, come Cu, Ag, Zn, Sn, ecc. anche se la determinazione del Cu nelle sue leghe è una delle poche (se non l'unica) ancora in uso per analisi industriali di routine, caratterizzate da una buona sensibilità ed accuratezza.

L'elettrogravimetria permette, in alcuni casi, di realizzare delle separazioni tra metalli, depositando in modo selettivo e successivo vari elementi sullo stesso catodo. E' adatta all'analisi di soluzioni non molto diluite (provenienti per es. dall'attacco di leghe metalliche); non è invece adatta all'analisi di elementi in tracce. Richiede generalmente tempi di analisi medio-lunghi.

La d.d.p. da applicare agli elettrodi, cioè la tensione di scarica effettiva V_e può essere valutata sulla base del potenziale dell'elemento da scaricare (utilizzando la serie elettrochimica e l'equazione di Nerst), tenendo conto delle possibili sovratensioni.



4.6.1 - Tipi di elettrodo

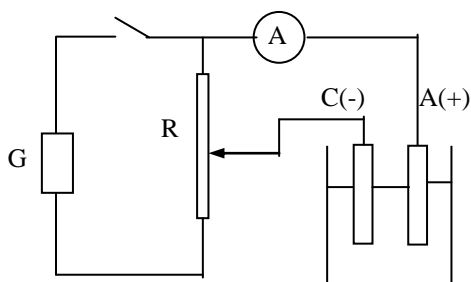
Gli elettrodi più utilizzati sono la coppia di elettrodi di Winkler: si tratta di una coppia di elettrodi di Pt: il catodo a forma di cilindro con le pareti costituite da una reticella di Pt; l'anodo, a spirale, ruota all'interno del catodo

L'anodo rotante, posto all'interno del catodo, garantisce un adeguato mescolamento alla soluzione sottoposta ad elettrolisi, in cui i due elettrodi sono immersi, aumentando la velocità di diffusione degli ioni al catodo e riducendo quindi i tempi di esecuzione del processo. L'apparecchio che viene utilizzato, detto banco elettrolitico, permette anche il riscaldamento della soluzione, sempre per ridurre i tempi dell'analisi.

Si pesa inizialmente il catodo; quindi si immergono gli elettrodi nella soluzione e si collegano al banco elettrolitico, facendo passare corrente per un tempo opportuno: l'analita da dosare (per esempio il Cu contenuto in una soluzione derivante dall'attacco chimico di una lega di Cu, come bronzo o ottone) si riduce al catodo e si deposita sull'elettrodo. Al termine si pesa nuovamente il catodo e dall'incremento di peso si risale alla quantità di analita scaricato. Dopo lavaggio con HNO₃ concentrato, che rimuove il deposito elettrolitico, il catodo è pronto per una nuova determinazione quantitativa.

2.4.1 - Elettrolisi a corrente costante

Applicando la tensione di scarica effettiva V_e , che tiene conto di tutti i fattori che intervengono nell'elettrolisi, il processo inizia con una adeguata velocità ma successivamente la velocità di scarica diminuisce, perché la scarica impoverisce la soluzione della specie elettroattiva; ciò allungherebbe eccessivamente il tempo necessario per completare la scarica.



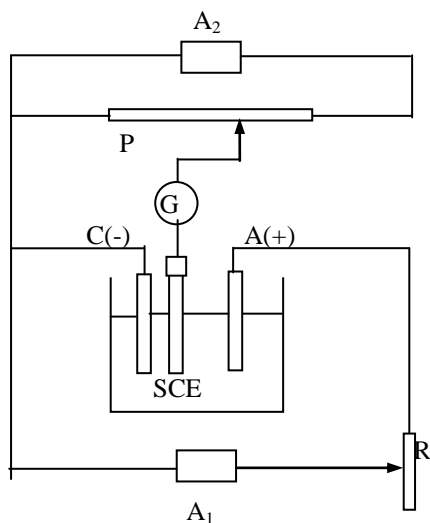
G: generatore di corrente continua
 A: amperometro
 R: reostato
 C: catodo
 A: anodo

Per ovviare a questo inconveniente si può operare a $i = \text{costante}$, aumentando progressivamente nel corso dell'elettrolisi (specie nella parte finale), il potenziale applicato V , utilizzando l'apparecchio

schematizzato a fianco, dove per mezzo del reostato R si può aumentare la d.d.p. agli elettrodi. L'aumento di V compensa la diminuzione della velocità di scarica e quindi i tempi di elettrolisi rimangono contenuti a valori accettabili. Vi è un inconveniente: occorre fare attenzione che il potenziale applicato non cresca fino a scaricare altri elementi presenti in soluzione, che potrebbero dare codeposizione, cioè scaricarsi insieme all'analita. Al termine del processo di elettrolisi, occorre sollevare gli elettrodi dal beker in cui sono immersi, sostituire la soluzione con acqua distillata e solo a questo punto eliminare la d.d.p. applicata. Se l'interruzione di corrente si verificasse quando gli elettrodi sono ancora immersi nella soluzione analitica, si formerebbe una pila opposta e la sua forza controelettromotrice provocherebbe la ridissoluzione o il distacco del deposito dall'elettrodo.

2.4.2 - Elettrolisi a potenziale controllato

E' la tecnica più usata perché evita il rischio di codeposizioni di elementi indesiderati. In questo caso la cella elettrolitica contiene 3 elettrodi: l'anodo, il catodo su cui si avrà il deposito ed un terzo elettrodo di riferimento (a potenziale costante), posto vicino al catodo, che ha lo scopo di controllarne accuratamente il potenziale.



A₁: alimentatore della cella elettrolitica
 A₂: alimentatore del potenziostato
 G: galvanometro
 P: potenziometro
 C: catodo
 A: anodo
 SCE: elettrodo a calomelano saturo
 R: reostato

L'apparecchio che consente di realizzare una elettrolisi a potenziale controllato è detto potenziostato ed è schematizzato a fianco; si tratta di un banco elettrolitico abbinato ad un potenziometro, per il controllo del potenziale assunto dal catodo.

Quando l'apparecchio è in funzione, tramite G si legge il valore della corrente i che attraversa la cella elettrolitica, che deve rimanere superiore ad un valore prefissato, mentre ovviamente tenderebbe a diminuire nel tempo. Quando i scende al di sotto del valore minimo, tramite il reostato R viene aumentata la d.d.p. agli elettrodi ma agendo solo sul potenziale dell'anodo; il potenziale del catodo rimane costante e viene controllato in un campo di pochi mV tramite il potenziometro, la cui cella di misura è costituita dal catodo e da un elettrodo a potenziale costante (per esempio l'elettrodo SCE). Il continuo controllo esercitato sul potenziale assunto dal catodo permette di evitare fenomeni di scarica di elementi indesiderati e di codeposizione.

3. Fenomeni di corrosione

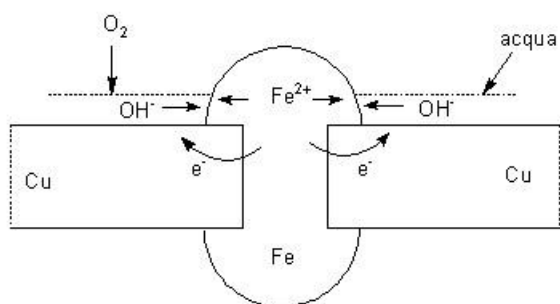
La corrosione è un fenomeno di natura elettrochimica, causato cioè da reazioni redox che avvengono spontaneamente, che interessa i materiali metallici. La corrosione provoca danni gravissimi: i materiali metallici nel tempo perdono le loro proprietà di resistenza meccanica e/o chimica e quindi richiedono continui e costosi interventi di manutenzione, sostituzione e prevenzione.

Inoltre a causa della corrosione si possono avere gravi fattori di rischio in seguito a esplosioni o fuoruscite di sostanza chimiche aggressive o tossiche (ad esempio da un serbatoio, da una conduttura o da un reattore chimico in pressione). Sono soggetti alla corrosione tutti i manufatti metallici: strutture di ponti, ferrovie, macchine, conduttori, tralicci, caldaie, serbatoi, ecc. e quindi la corrosione è un fenomeno che incide notevolmente sui costi di produzione e di esercizio dei diversi impianti.

3.1 Corrosione galvanica

È dovuta alla formazione sulla superficie del metallo soggetto a corrosione di minuscole celle galvaniche (pile) cortocircuitate. Una microcella galvanica, in pratica una pila microscopica, si forma quando due zone adiacenti del metallo assumono un potenziale elettrochimico diverso; ciò può avvenire in presenza di un elettrolita (di solito acqua, anche sotto forma di umidità atmosferica) che permette il flusso degli ioni. In questo caso una delle due zone fa da catodo, l'altra fa da anodo: nella zona anodica, sede di ossidazioni, si ha la corrosione del materiale perché una parte del metallo si ossida e passa in soluzione, in seguito al passaggio spontaneo di una piccola corrente elettrica tra la zona anodica e la zona catodica, conseguente alla formazione della micropila.

La corrosione galvanica è tipica quando si mettono a contatto due metalli diversi. Ad esempio si ha la seguente situazione: una lastra di Cu in cui sono inseriti dei chiodi di Fe, in presenza di aria (O₂) e di umidità atmosferica che può condensare sulla lastra metallica formando un sottile velo di acqua liquida:



Dalla tabella dei potenziali standard:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$$

Gli ioni Cu²⁺ ed Fe²⁺ necessari per costituire gli elettrodi, cioè le coppie redox in equilibrio, si formano, seppure in quantità minima, a contatto col velo di acqua liquida che deriva dalla condensazione dell'umidità atmosferica sui materiali metallici. Anche tali minime quantità di ioni sono sufficienti per costituire la micropila cortocircuitata.

Dall'esame dei potenziali standard si nota che le due coppie redox hanno potenziali diversi e quindi avranno tendenza a scambiarsi elettroni. Si deduce che il maggior potere ossidante compete al Cu che di conseguenza tenderà a ridursi facendo da catodo nella pila mentre il Fe tenderà ad ossidarsi assumendo il ruolo di anodo. Nella zona di contatto Cu-Fe si forma la microcella galvanica cortocircuitata, nel senso che avverrà direttamente uno scambio di elettroni tra i due elettrodi tramite le seguenti redox spontanee:

- zona anodica: è costituita dal Fe che si ossida: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ Gli elettroni fluiscono dal Fe al Cu e gli ioni Fe²⁺ passano in soluzione
- zona catodica: è costituita dal Cu che si riduce: $\text{Cu} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2-}$

In realtà il Cu fa solo da trasportatore di elettroni perché, a contatto con l'acqua in cui sono disciolte piccole quantità di O₂, avviene la seguente reazione: $\text{Cu}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$ Il velo di acqua che ricopre il metallo diventa quindi rapidamente molto basico e quindi reagisce con gli ioni Fe²⁺ presenti in soluzione:

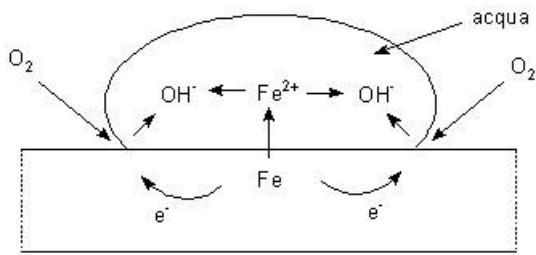
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ ruggine. L'idrossido ferroso è poco solubile ($K_{\text{ps}} = 8 \cdot 10^{-16}$) e ciò favorisce lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione dell'idrossido, che si deposita sotto forma di ruggine nella zona di contatto con il Fe. L'ossidazione anodica del Fe produce quindi gli elettroni che fluendo al catodo (Cu) provocano, in presenza di acqua e di ossigeno, la formazione della ruggine. Il processo dura nel tempo e produce la completa corrosione della parte in Fe: infatti a corrodersi è sempre la zona anodica della microcella galvanica.

È evidente che il fenomeno corrosivo, in ultima analisi, è causato dalla diversità dei potenziali standard E⁰ dei due metalli a contatto e si può limitare mettendo a contatto solo metalli con natura elettrochimica simile.

3.5 Corrosione per aerazione differenziale

Al contrario del caso precedente, questa corrosione si manifesta in zone specifiche di uno stesso metallo quando le zone sono sottoposte ad aerazione differenziale, cioè sono esposte ad una diversa concentrazione di O₂. Anche in questo caso si forma una micropila cortocircuitata in cui la zona anodica è soggetta ad ossidazione e quindi a corrosione.

Si consideri il seguente esempio: una lastra di Fe ricoperta da goccioline di H₂O derivanti dalla condensazione dell'umidità atmosferica:



- zona anodica: è la zona meno ossigenata; è costituita dal Fe ricoperto dalla goccia di acqua, dove avviene l'ossidazione: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Gli ioni Fe^{2+} passano in soluzione nella goccia e gli elettroni fluiscono alla zona catodica
- zona catodica: è la zona più ossigenata dove gli elettroni che giungono dalla zona anodica provocano la seguente riduzione: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

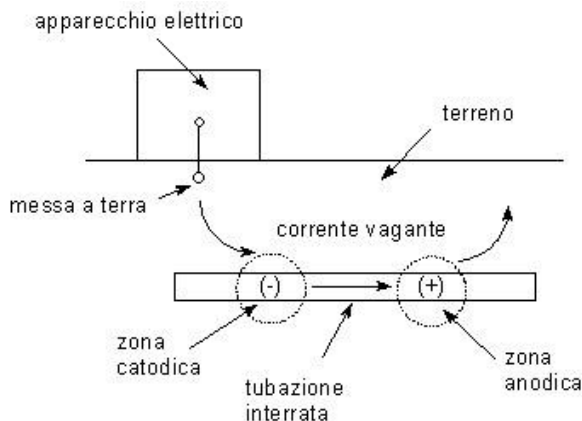
Gli OH^- formati nella goccia per riduzione dei O_2 nella zona catodica reagiscono con gli ioni Fe^{2+} e provocano la precipitazione della ruggine, costituita da idrossido ferroso: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

Si verifica quindi un fenomeno curioso: la corrosione del metallo e la deposizione di ruggine si ha nella zona più povera di ossigeno, cioè al di sotto delle goccioline di acqua e non nelle zone più ossigenate, come si potrebbe pensare inizialmente.

Anche in questo caso si ha un fenomeno di corrosione galvanica dovuto alla formazione di una microcella galvanica cortocircuitata: per effetto del passaggio di corrente elettrica (flusso di elettroni) dalla zona anodica a quella catodica si ha la corrosione dell'oggetto metallico proprio dove è presente la minore quantità di ossigeno.

3.5 Corrosione elettrolitica

Interessa le strutture metalliche interrate (tubazioni, serbatoi, oleodotti e gasdotti, armature del cemento armato, ecc.) in quanto il terreno è un buon conduttore di elettricità dato che contiene umidità permanente e sali disciolti nell'acqua stessa. La corrosione elettrolitica è provocata dalle correnti vaganti che circolano nel terreno provenienti a loro volta dalla messa a terra degli apparecchi elettrici (elettrodomestici, motori elettrici, tram, treni, ecc.):



La corrente vagante proveniente dalla messa a terra entra nel terreno, lo percorre per un tratto fino ad incontrare un migliore conduttore, come una tubatura metallica (ad esempio una lega ferrosa) interrata: la zona dove la corrente vagante entra è la zona catodica e non è soggetta a corrosione. La corrente percorre un tratto di tubatura fino a trovare un punto dove esce per ritornare nel terreno: la zona di uscita è la zona anodica ed è soggetta a corrosione in seguito alla seguente ossidazione:



In seguito gli ioni ferrosi reagiscono con l'umidità del terreno e formano la ruggine nella zona anodica.

In questo caso si è formata una cella elettrolitica attraversata dalla corrente vagante proveniente dal terreno: all'anodo di tale cella avviene l'ossidazione del Fe ed è quindi la zona interessata dal fenomeno corrosivo. Le correnti vaganti possono diventare molto intense in zone particolari del terreno: in vicinanza a ferrovie, linee tramviarie, tralicci dell'alta tensione; in dette zone i manufatti metallici interrati richiedono particolari sistemi di protezione.

3.5 Corrosione chimica

Si manifesta solo in casi particolari, quando un metallo o una sua lega viene a contatto con fluidi corrosivi, in grado di provocare ossidoriduzioni. I casi più importanti sono:

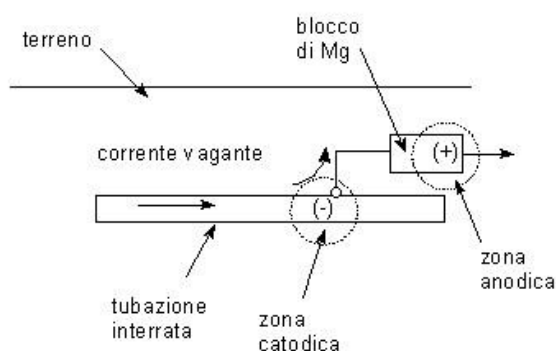
- contatto con fluidi acidi: ad esempio i metalli come lo Zn, che precedono l'H nella serie elettrochimica e quindi hanno un maggior potere riducente, tendono ad ossidarsi secondo la seguente reazione:
 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- decarburazione di ghise e acciai: si ha in presenza di H_2 a temperature elevate:
 $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$

3.5 Protezione dalla corrosione

Considerato che i danni provocati dalla corrosione, sia a livello domestico che negli impianti industriali sono molto rilevanti, sono stati sviluppati numerosi metodi per prevenire e/o limitare i fenomeni di corrosione, anche se in realtà non è possibile eliminarli completamente, perché la maggior parte dei materiali metallici sono a contatto durante la loro vita con l'O₂ e con l'umidità atmosferici.

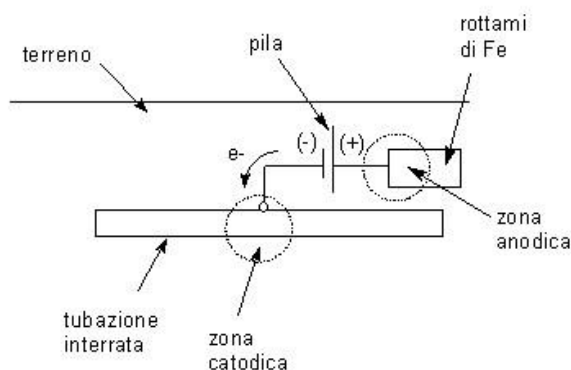
I principali metodi di protezione dalla corrosione sono i seguenti:

1. utilizzo di materiali metallici resistenti alla corrosione: ad esempio gli acciai al Cr ed al Ni-Cr sono inossidabili perché piccole quantità di questi elementi leganti modificano la struttura cristallina dell'acciaio e la rendono inattaccabile dall'ossigeno
2. ricoprimento della superficie metallica con un film protettivo: in questo modo si elimina il contatto con l'umidità atmosferica e con l'aria, che sono i principali fattori scatenanti la corrosione galvanica. Tuttavia se per cause meccaniche il film viene asportato anche in zone limitate, la corrosione procede anche al di sotto del film protettivo, a causa dell'aerazione differenziale. I principali tipi di rivestimento sono:
 - a. metallo "più nobile" di quello da proteggere, cioè con un potenziale standard E⁰ più ossidante. Si hanno i processi di ramatura, argentatura, stagnatura. Ad esempio il Fe (E⁰ = -0,44 V) può essere ricoperto con il Cu (E⁰ = 0,34 V)
 - b. metallo "meno nobile" ma con tendenza a passivazione, cioè a ricoprirsi di uno strato di ossido compatto protettivo. Un esempio è la cromatura, dove il Fe (E⁰ = -0,44 V) viene ricoperto con il Cr (E⁰ = -0,74 V) perché il Cr si passiva facilmente
 - c. smalti e vernici protettive, come ad esempio il minio (PbO + PbO₂) che protegge i manufatti in Fe
 - d. film polimerici di vario genere
3. passivazione: alcuni metalli come Cr e Al, pur avendo elevato potere riducente, cioè facilità ad ossidarsi, tendono a ricoprirsi di uno strato di ossido compatto e molto aderente alla superficie metallica (Cr₂O₃ ed Al₂O₃), che protegge la parte interna del metallo da ulteriore corrosione. L'oggetto da proteggere viene sottoposto ad elettrolisi facendogli fare da anodo della cella: si ricopre in modo controllato di uno strato uniforme di ossido protettivo. Un esempio è l'anodizzazione degli oggetti di Al (cancellate, ecc.). Anche il Fe si ossida facilmente ma il suo ossido non è né compatto né aderente ed anzi, disgregandosi con facilità, espone sempre nuova superficie metallica alla corrosione
4. protezione anodica: è adatta per proteggere tubazioni metalliche interrati ed in genere grossi manufatti metallici, anche fuori terra (tralicci, ecc.). La struttura metallica da proteggere viene collegata ad un blocco di metallo con un E⁰ nettamente riducente (come ad esempio il Mg):

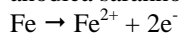


Il Mg protegge la tubazione dalla corrente vaganti: infatti la corrente vagante che attraversa la tubazione esce in corrispondenza del collegamento con il Mg (zona catodica), penetra nel blocco di Mg ed esce da questo ritornando nel terreno (zona anodica, soggetta a corrosione). Da notare che se non ci fosse il Mg la zona di uscita della corrente dalla tubazione sarebbe quella anodica, con relativa corrosione. Il Mg protegge quindi la tubazione corrodendosi al suo posto e perciò il metodo è detto "anodo sacrificale". Poiché si costituisce spontaneamente una pila si tratta di un metodo di protezione galvanico.

5. protezione catodica: è anch'essa adatta per oggetti metallici interrati o grossi manufatti fuori terra. La struttura metallica da proteggere viene direttamente collegata al catodo di una pila, mentre l'anodo è costituita da una grossa massa di rottami di Fe:



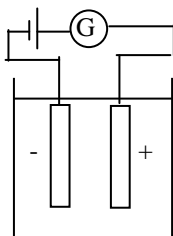
Poiché i rottami di Fe costituiscono la zona anodica saranno soggetti a corrosione:



La debole corrente elettrica prodotta dalla pila provoca la corrosione dei rottami di Fe e nel contempo protegge l'oggetto metallico interrato, nel quale la corrente entra e quindi costituisce il catodo del circuito. Poiché la corrente viene fornita dall'esterno si tratta di un metodo di protezione elettrolitico.

4. Conducibilità elettrica delle soluzioni

La conduttimetria è una tecnica analitica basata sulla misura della conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche (cioè contenenti elettroliti, ovvero soluti dissociati in ioni). Non offre una grande gamma di applicazioni analitiche, ma è usata in campo industriale (per es. controllo della purezza dell'acqua demineralizzata) e per studi teorici (ad es. la determinazione delle K di dissociazione).



Le soluzioni di elettroliti conducono la corrente elettrica: immergendo due elettrodi inerti in una soluzione elettrolitica e sottoponendoli ad una opportuna d.d.p. si nota nel galvanometro G passaggio di corrente; mentre nei conduttori solidi come i metalli (conduttori di 1^a classe) la corrente viene trasportata dagli elettroni che fluiscono liberamente nel materiale, nelle soluzioni elettrolitiche (conduttori di 2^a classe) sono gli ioni che, migrando all'elettrodo di segno opposto, trasferiscono la carica in soluzione, chiudendo di fatto il circuito elettrico. Infatti al catodo (-) migrano i cationi, mentre all'anodo (+) migrano gli anioni.

Ricordiamo che l'elevata conducibilità elettrica dei metalli è dovuta al legame metallico presente in tali materiali: gli elettroni di legame non sono vincolati in legami direzionali tra due atomi ma sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino, costituendo una specie di "gas di elettroni" che può facilmente migrare in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale elettrico.

Vi sono varie differenze tra i conduttori di 1^a e di 2^a classe:

- la legge di Ohm $V = R \cdot i$ vale in modo rigoroso solo per i metalli (detti anche conduttori a conduzione elettronica) mentre non vale completamente per le soluzioni di elettroliti (dette anche conduttori a conduzione ionica)
- nei conduttori metallici all'aumentare della temperatura di solito diminuisce la capacità di condurre la corrente elettrica: infatti cresce l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi attorno al punto in cui sono collocati nel reticolo cristallino del metallo e quindi diventano più probabili le collisioni col "gas di elettroni" che fluisce al loro interno
- nei conduttori elettrolitici all'aumentare della temperatura di solito aumenta la capacità di condurre la corrente elettrica perché aumenta l'energia cinetica degli ioni e quindi la loro mobilità all'interno della soluzione

Si possono definire vari tipi di conducibilità elettrica delle soluzioni, descritte di seguito.

4.1 Tipi di conducibilità elettrica

Esistono vari tipi di conducibilità elettrica, ognuno dei quali ha un particolare significato ed applicazioni

4.1.1 - Conducibilità (o conduttanza)

La conducibilità (o conduttanza) di una soluzione di elettroliti viene indicata con C ed è l'inverso della sua resistenza elettrica R :

$$C = \frac{1}{R} \quad \text{dove } C \text{ è espressa in } \text{ohm}^{-1} (\Omega^{-1}), \text{ detti Siemens (S), essendo } 1\text{S} = 1 \Omega^{-1}.$$

Spesso si usano i sottomultipli come il milliSiemens ($1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$) ed il microSiemens ($1 \mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$)

4.1.2 - Conducibilità specifica

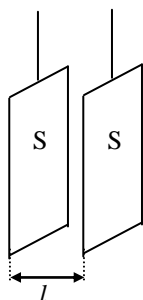
La seconda legge di Ohm afferma che la resistenza di un conduttore dipende dalla sua geometria, secondo la seguente relazione:

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

dove ρ è la resistività ($\Omega \cdot \text{cm}$), l è la lunghezza del conduttore (cm) ed S è la sua sezione (cm^2); sostituendo questa relazione nell'equazione precedente si ottiene:

$$C = \frac{1}{\rho \cdot \frac{l}{S}} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$$

L'inverso della resistività ($1/\rho$) viene detta conduttività (o conducibilità specifica o conduttanza specifica) e nel caso di soluzioni elettrolitiche viene indicata con la lettera χ (chi). Di solito la conducibilità C delle soluzioni di elettroliti viene misurata con un apposito apparecchio (il conducimetro o conduttimetro), che sarà descritto in seguito: l'elemento sensibile è costituito da una coppia di elettrodi piani paralleli, di sezione S e distanti l , costituenti la cella di misura:



tra i due elettrodi viene applicata la d.d.p. che causa il passaggio di corrente tra i due elettrodi, a causa della migrazione degli ioni che si trovano nel volume di liquido racchiuso tra gli stessi. In pratica la misura della conducibilità è riferita al "tubo" di liquido delimitato dalla superficie degli elettrodi, un tubo di sezione S e di lunghezza l . Poiché la geometria di ogni coppia di elettrodi è definita al momento della loro costruzione, il rapporto l/S è costante e viene definito come costante di cella K . Si ha quindi:

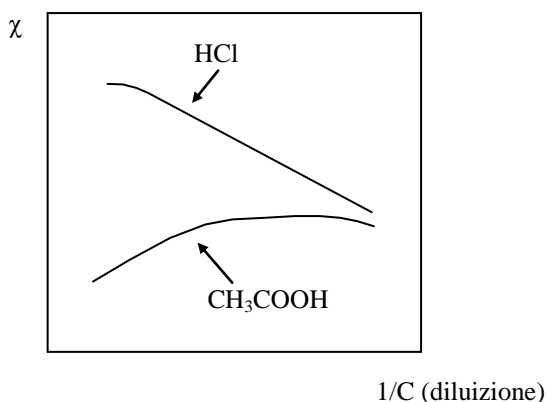
$$C = \chi \cdot \frac{S}{l} \quad \chi = C \cdot \frac{l}{S} \quad \chi = C \cdot K$$

Tale relazione costituisce la legge fondamentale della conduttimetria e che evidenzia la diretta proporzionalità tra i due tipi di conducibilità.

Le dimensioni dei vari termini sono le seguenti: C (S), χ (S/cm), K (cm^{-1}). Utilizzando una cella di misura con $S = 1 \text{ cm}^2$ e con elettrodi distanti $l = 1 \text{ cm}$, è evidente che $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ e quindi la conducibilità C e la conducibilità specifica χ coincidono numericamente, per cui i fattori che ne influenzano una, agiranno anche sull'altra.

I fattori che agiscono sui meccanismi di conduzione sono numerosi:

1. Concentrazione ionica della soluzione: il trasporto di carica in soluzione è dovuta alla migrazione degli ioni dell'elettrolita all'elettrodo di segno opposto; è proprio questo trasporto che chiude il circuito e consente il passaggio di corrente. E' quindi evidente che al diminuire della concentrazione ionica (cioè all'aumentare della diluizione $1/C$) si registrerà una proporzionale diminuzione di conducibilità, come mostrato di seguito:



negli elettroliti forti ($\alpha = 1$ fin da subito) la conducibilità specifica diminuisce quasi linearmente in funzione della diluizione; perché diminuisce il numero di ioni per unità di volume

Gli elettroliti deboli hanno inizialmente $\alpha < 1$ e quindi la diluizione li dissocia, aumentando il numero di ioni e quindi anche χ . In seguito χ rimane pressochè costante perchè solo a diluizioni molto elevate α diventa uguale a 1 e quindi solo per C bassissime, cioè valori di $1/C$ molto elevati, si avrebbe diminuzione di χ

2. Cariche ioniche: a parità di concentrazione, uno ione bivalente trasporta una carica doppia rispetto ad uno monovalente, per cui χ aumenta all'aumentare della carica ionica
3. Velocità di migrazione: a parità del campo elettrico applicato, la velocità di migrazione di uno ione dipende anche dal rapporto carica/raggio, dalla sua massa, dalle interazioni con gli altri ioni e con il solvente e dalle viscosità del solvente.

Le interazioni ione-ione sono descritte dalla **teoria di Debye-Hückel**, che riguarda proprio la migrazione degli ioni in soluzione per effetto di un campo elettrico. In particolare la teoria mette in rilievo due effetti:

- ♦ Effetto di asimmetria: gli ioni in soluzione sono solvatati, cioè circondati da molecole di solvente e da ioni di carica opposta (atmosfera ionica); quando lo ione migra per effetto del campo elettrico la sua atmosfera ionica si dissolve in coda allo ione e si riforma davanti ad esso. Il tempo necessario per la riformazione dell'atmosfera ionica è detto tempo di rilassamento ed ha l'effetto di rallentare il moto dello ione: infatti la soluzione deve essere sempre elettricamente neutra per cui lo ione non può muoversi liberamente ma sempre circondato dalla sua atmosfera ionica
 - ♦ Effetto elettroforetico: gli ioni, quando migrano in soluzione, subiscono un attrito, dovuto all'atmosfera ionica, di carica opposta, che tende a migrare in senso opposto. Il moto in controcorrente di ogni ione rispetto all'ambiente che lo circonda è detto effetto elettroforetico e ne provoca un ulteriore rallentamento. Tali effetti hanno una diversa influenza per i vari ioni, che quindi migrano con velocità diverse: ioni come H^+ ed OH^- hanno le maggiori velocità di migrazione perché risentono di meno degli effetti di asimmetria ed elettroforetico
4. Temperatura: la variazione di temperatura agisce sia sulla dissociazione degli elettroliti deboli sia sulla loro velocità di migrazione; di solito χ cresce al crescere della temperatura.

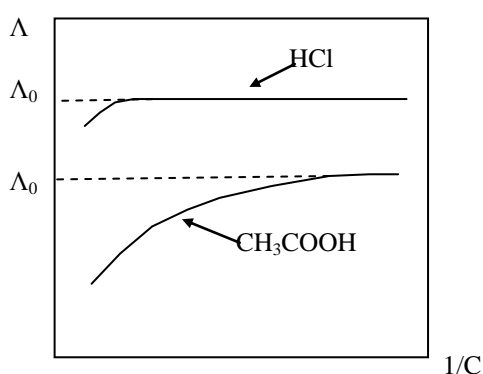
4.1.3 - Conducibilità equivalente

La conducibilità specifica χ è molto utile in conduttimetria perché il suo valore è indipendente dal tipo di cella utilizzato nella misura; tuttavia dipende dal tipo di elettrolita (dalla carica ionica, ecc.) e dalla sua concentrazione e quindi non è adatta per effettuare confronti tra elettroliti diversi.

Si definisce quindi la conducibilità equivalente Λ come prodotto tra la conducibilità specifica χ ed il volume equivalente V_e , cioè il volume di soluzione che contiene 1 grammo equivalente di elettrolita; V_e è dato dal rapporto $1000/N$ dove N è la normalità della soluzione:

$$\Lambda = \chi \cdot V_e = \frac{\chi \cdot 1000}{N}$$

In questa relazione si ha che: Λ (S-cm²). Per esempio per una soluzione 1 N il volume equivalente V_e è pari ad 1 l (cioè 1.000 ml), per una soluzione 0,1 N è pari a 10 l (cioè 10.000 ml), ecc. In definitiva quindi la conducibilità equivalente è definita come la conducibilità di una soluzione in cui è sciolto 1 equivalente di elettrolita, compreso interamente tra due elettrodi alla distanza di 1 cm. Per valutare Λ si misura C , quindi si calcola χ nota la costante di cella K dell'apparecchio di misura ed infine si calcola V_e nota la N della soluzione.

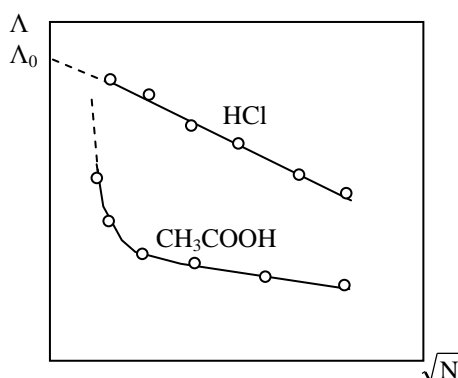


La conducibilità equivalente Λ è in effetti la conducibilità di una soluzione che contiene 1 mole di cariche elettriche; non dipende dalla carica degli ioni e quindi consente di fare confronti tra elettroliti diversi.

È interessante vedere cosa accade a Λ in funzione della diluizione $1/C$, cioè al diminuire della concentrazione. Per gli elettroliti forti dopo un piccolo incremento iniziale rimane costante perché χ diminuisce ma V_e aumenta e i due effetti si compensano. Per gli elettroliti deboli la diluizione provoca inizialmente la dissociazione con forte aumento del numero di ioni e quindi Λ inizialmente cresce a causa del forte incremento di χ ; solo a diluizioni elevate si raggiunge lo stesso comportamento degli elettroliti forti.

In tutti i casi si tende ad un valore limite, a diluizione infinita, detto conducibilità equivalente limite (a diluizione infinita) Λ_0 , caratteristico per ogni elettrolita, che viene espresso con la stessa unità di Λ , cioè in S-cm². Questo ultimo parametro è molto importante perché dipende solo dalla mobilità degli ioni dell'elettrolita, cioè dalla loro velocità di migrazione, in quanto è definito a diluizione infinita (e quindi per V_e infinito), condizione alla quale le interazioni tra gli ioni sono trascurabili. In altre parole lo stesso ione, presente in elettroliti diversi, a diluizione infinita migra con la stessa velocità.

I valori numerici di Λ_0 per gli elettroliti forti possono essere determinati sperimentalmente per estrapolazione grafica come mostrato di seguito:



Si producono vari standard dell'elettrolita a concentrazione nota, per ognuno si misura C , quindi si calcola Λ ed infine si riportano i dati nel grafico a fianco. Prolungando la retta si trova il valore di conducibilità equivalente limite Λ_0 .

Lo stesso procedimento non fornisce risultati soddisfacenti per gli elettroliti deboli, in quanto essi sono caratterizzati da forti variazioni di conducibilità anche ad elevate diluizioni (in seguito alla progressiva dissociazione). In questo caso si può applicare la **legge di Kohlrausch** "della indipendente mobilità degli ioni"

legge di Kohlrausch:

$$\Lambda_0 = l_0^+ + l_0^-$$

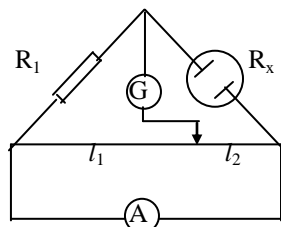
Questa legge, che vale a diluizione infinita dove le interazioni tra gli ioni sono trascurabili, afferma che la conducibilità equivalente limite di un elettrolita è la somma della mobilità a diluizione infinita del catione (l_{0+}) e la mobilità a diluizione infinita dell'anione (l_{0-}). Tali valori di mobilità sono stati determinati sperimentalmente e sono tabellati.

Consultando tali tabelle si può vedere che gli ioni più mobili, che quindi forniscono il maggior contributo alla conducibilità complessiva della soluzione, sono l'H⁺ tra i cationi e l'OH⁻ tra gli anioni. Infatti:

- mobilità dei cationi: 50-70 S-cm²; mobilità di H⁺: 350 S-cm²
- mobilità degli anioni: 40-80 S-cm²; mobilità di OH⁻: 198 S-cm²

4.2 - Conduttmetro

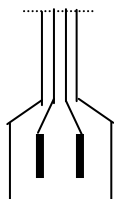
Lo schema classico del conduttmetro è basato su di un circuito elettrico detto **ponte di Kohlrausch**, schematizzato di seguito:



si tratta di una versione modificata del ponte di Wheatstone, alimentato in corrente alternata (a circa 1.000 Hz) e ad una tensione di 200 V, prodotti dall'alimentatore A; si utilizza una tensione alternata per non provocare elettrolisi sugli elettrodi, ma semplice migrazione degli ioni, che modifica continuamente il senso a causa dell'alternanza di polarità degli elettrodi. Sono presenti nel circuito una resistenza nota R₁ e la cella di misura, avente resistenza incognita R_x; mediante un cursore mobile che scorre su di un filo a sezione costante, si cerca la posizione che annulla il passaggio di corrente sul galvanometro G. In questa situazione vale la relazione:

$$\frac{R_1}{l_1} = \frac{R_x}{l_2} \quad R_x = R_1 \cdot \frac{l_2}{l_1}$$

misurando quindi le due lunghezze l_1 ed l_2 del filo a sezione costante su cui si sposta il cursore, nota R₁, si può valutare la resistenza della cella di misura e quindi le varie conducibilità. La cella conduttometrica può avere forme diverse a seconda delle soluzioni che si vogliono analizzare; di solito è formata da un tubo di vetro, aperto nella parte inferiore, in cui sono posizionati 2 elettrodi di Pt platinato, ricoperti cioè di Pt spugnoso, per avere una grande superficie di contatto con la soluzione:



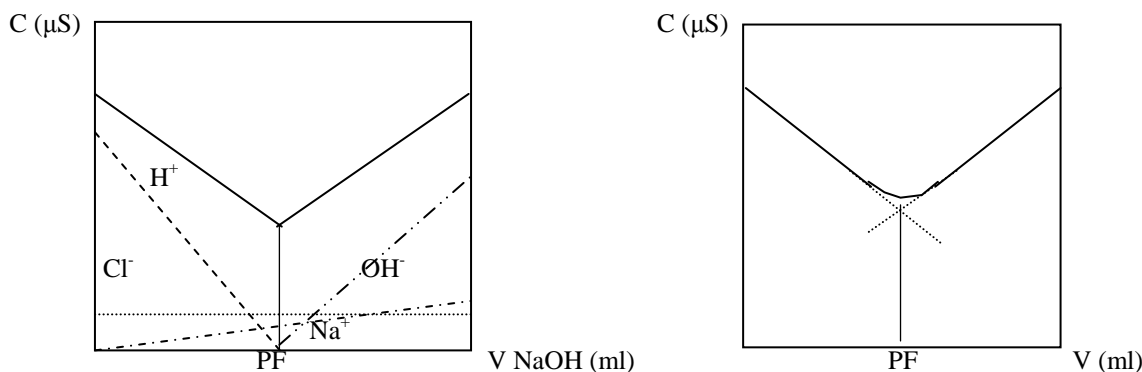
i due elettrodi hanno una sezione di 1 cm² e sono distanti 1 cm, anche se col tempo tendono a deformarsi; il rapporto l/S è detto costante di cella K (dove S è la sezione ed l la distanza) e deve essere controllato periodicamente, poiché $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ solo in teoria. E' molto importante la manutenzione della cella: lo strato di Pt non deve staccarsi né incrostarsi; di solito la cella viene conservata immersa in acqua semplicemente per garantire una adeguata bagnabilità dello strato di Pt; eventuali depositi di grasso possono essere rimossi con etere. Dopo ogni utilizzo è buona norma lavarli con etanolo o acetone ed acqua.

4.3 – Titolazioni conduttimetriche

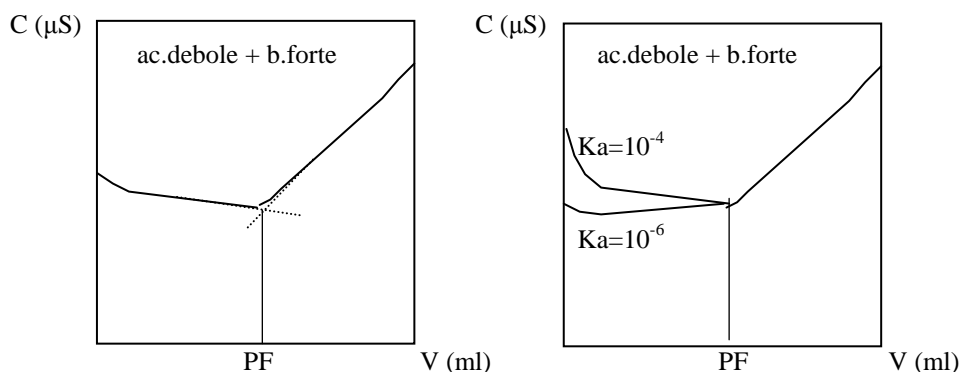
La conduttimetria può essere utilizzata per misure dirette di conducibilità: in tal caso è necessario controllare preliminarmente il valore della K di cella (utilizzando una soluzione di KCl a titolo noto e quindi a conducibilità nota a temperatura costante); un esempio di misura diretta è il controllo di qualità su acqua proveniente da processi di deionizzazione mediante resine scambio-ioniche: quando la conducibilità supera un certo valore, le resine sono esaurite e quindi si deve procedere alla loro rigenerazione.

In campo analitico, di solito si effettuano misure relative, cioè la conduttimetria è utilizzata come sistema indicatore strumentale per la rilevazione del PF di una titolazione, detta in tal caso **titolazione conduttimetrica**. Si può applicare a tutte quelle analisi volumetriche che producono variazione del numero complessivo di ioni o che provocano una variazione di mobilità degli stessi. La conduttimetria è adatta quando nella titolazione sono coinvolti poche specie ioniche; quando sono presenti molte specie ioniche è preferibile seguire la titolazione per via potenziometrica con elettrodi specifici.

Un esempio tipico e molto comune è la titolazione acido-base: ad esempio una titolazione acido forte-base forte ha il seguente andamento



Supponendo di titolare HCl con NaOH, si ha inizialmente una diminuzione di conducibilità, perché viene eliminato lo ione H^+ , che ha la maggiore mobilità; dopo il PF la conducibilità aumenta perché vi è un eccesso di OH^- , che ha egualmente una notevole mobilità. La conducibilità totale, misurata dall'apparecchio, è la somma dei contributi dei singoli ioni, come mostrato nel diagramma precedente. In realtà non vi è una variazione così netta nella pendenza, ma la curva risulta arrotondata; il PF della titolazione può essere ricavato per estrapolazione grafica. Simili sono gli andamenti per le altre titolazioni acido-base:



Come si vede, nel caso di un acido debole titolato con una base forte, la variazione di pendenza è meno netta e quindi è più difficile individuare graficamente il PF. Questo fenomeno si accentua al diminuire della forza dell'acido oppure, a parità di acido, al diminuire della sua concentrazione.

4.4 –Dissociazione degli elettroliti deboli e conducibilità

Sfruttando misure conduttimetriche è possibile valutare il grado di dissociazione α di un elettrolita debole. Infatti la conducibilità equivalente Λ dipende dal n° di ioni liberi contenuti nel volume di soluzione che contiene 1 grammo equivalente di elettrolita. Ovviamente il n° di ioni liberi dipende dal grado di dissociazione e quindi si può scrivere:

$\Lambda = K \cdot \alpha$ dove K è una costante di proporzionalità.

A diluizione infinita la conducibilità equivalente diventa la conducibilità equivalente limite Λ_0 ed in questa situazione l'elettrolita è totalmente dissociato, cioè $\alpha = 1$. Pertanto si ha: $\Lambda_0 = K$.

Facendo il rapporto tra le due equazioni si ottiene:

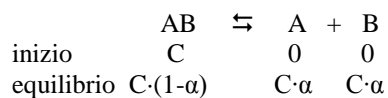
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

detta **equazione di Arrhenius**, che permette di valutare sperimentalmente α .

Infatti ad una certa temperatura:

- si misura la conducibilità C della soluzione
- dopo aver determinato la costante di cella mediante una soluzione di KCl a titolo noto (la sua conducibilità specifica è tabellata) si calcola la conducibilità specifica mediante $\chi = C \cdot K$
- si calcola la conducibilità equivalente mediante: $\Lambda = \chi \cdot V_e = \frac{\chi \cdot 1000}{N}$
- si calcola la conducibilità equivalente limite mediante la legge di Kohlrausch: $\Lambda_0 = l_0^+ + l_0^-$
- si determina infine α mediante l'equazione di Arrhenius

Mediante misure di conducibilità è anche possibile determinare ad una certa temperatura la costante di dissociazione dell'elettrolita debole. Consideriamo la dissociazione del seguente elettrolita debole, indicando con C la concentrazione molare dell'elettrolita e con α il grado di dissociazione:



Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio nella costante di equilibrio si ottiene:

$$K = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot C$$

Sostituendo in tale espressione l'equazione di Arrhenius $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ si ottiene:

$$K = \frac{\frac{\Lambda^2}{\Lambda_0^2}}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} \cdot C = \frac{\frac{\Lambda^2}{\Lambda_0^2}}{\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0}} \cdot C = \frac{\Lambda^2 \cdot \Lambda_0}{\Lambda_0^2 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda)} \cdot C$$

$$K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda)} \cdot C$$

Tale relazione è detta **equazione di Ostwald** e permette di calcolare la costante di dissociazione dell'elettrolita noti i valori di conducibilità equivalente e di conducibilità equivalente limite.