

INTERFASI ED ELETTRODI

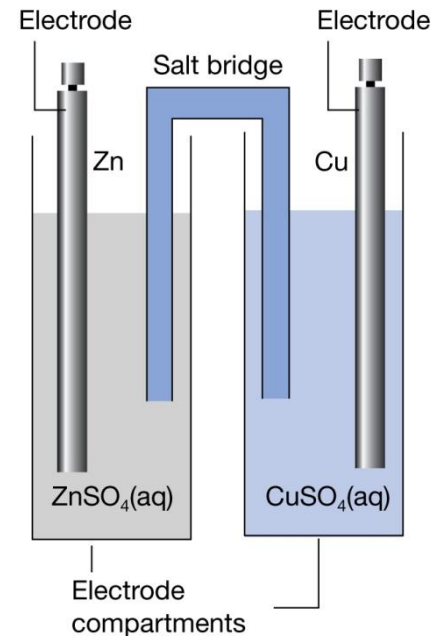
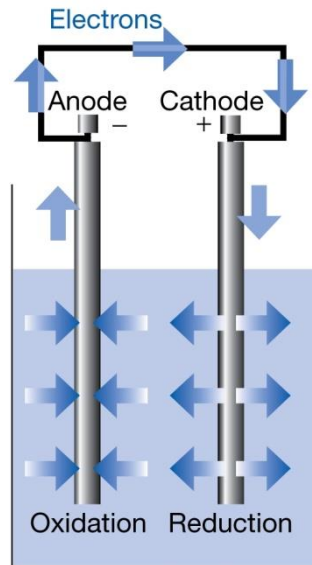
23.05.19

Celle elettrochimiche

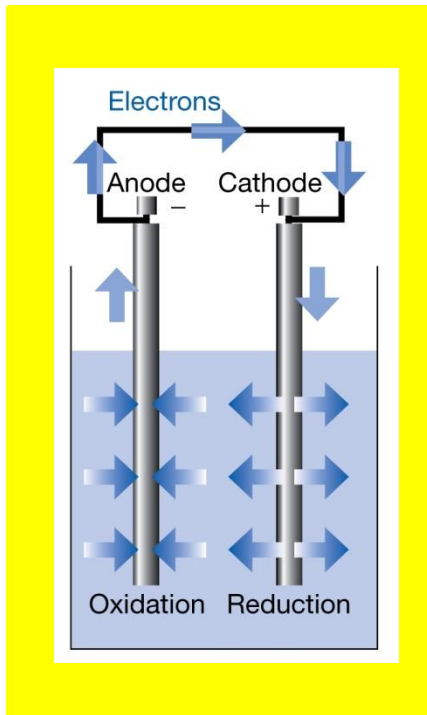
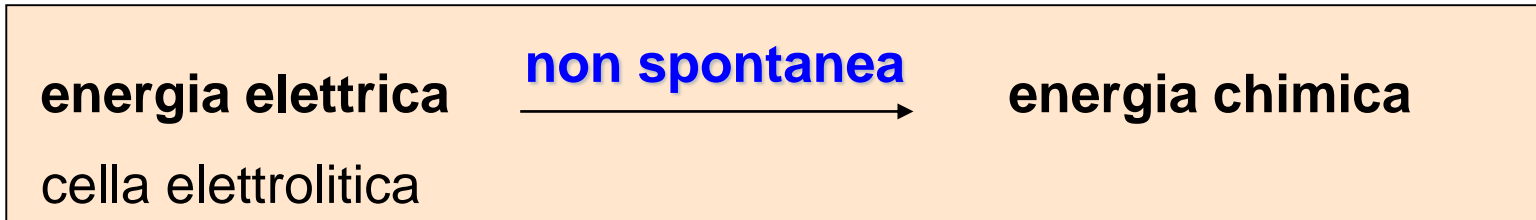
sistemi fatti di 2 conduttori metallici → **elettrodi**

in contatto con un conduttore ionico **solido** o **liquido** → **elettrolita**

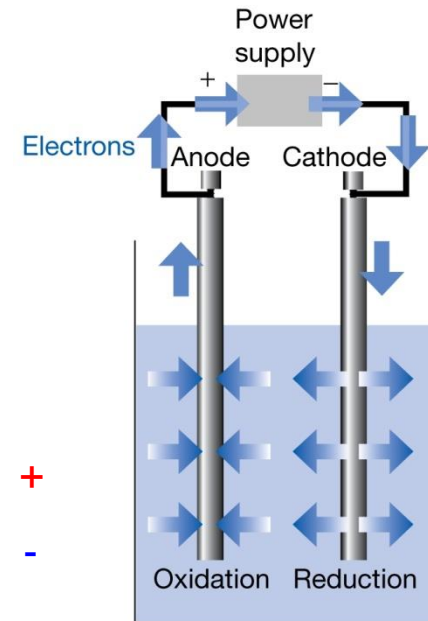
gli elettrodi possono stare nello stesso recipiente o in recipienti separati



2 casi

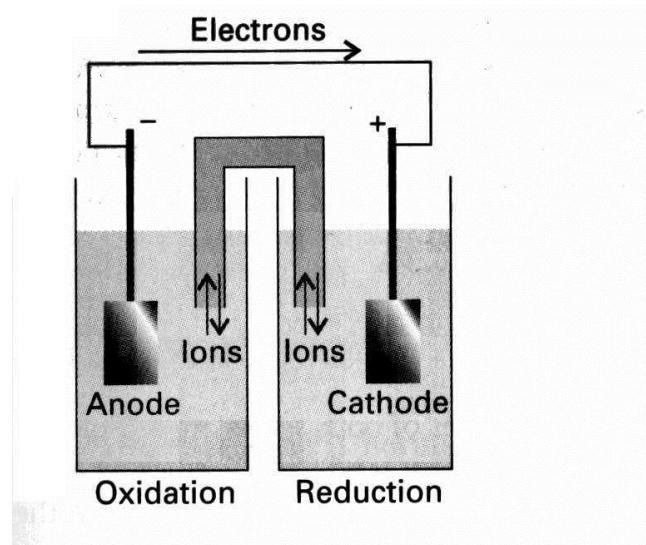
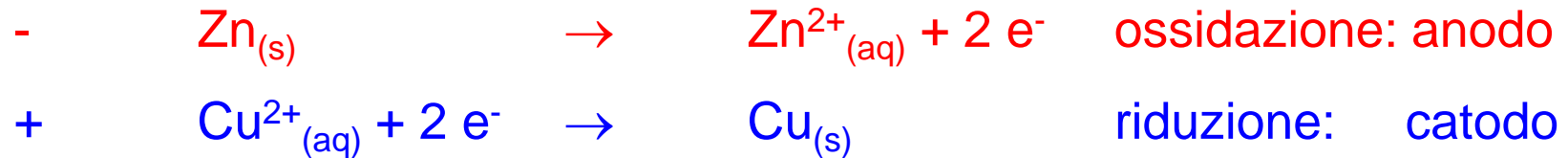
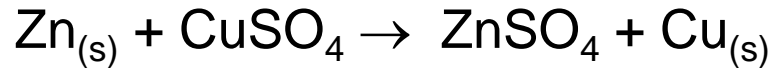


- **anodo ossidazione** +
+ **catodo riduzione** -



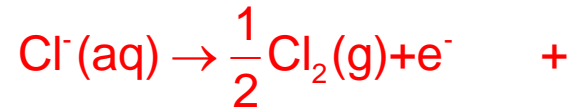
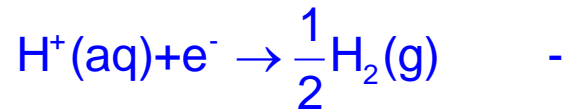
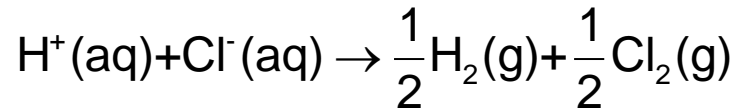
si considerano sempre casi in cui $I = 0 \rightarrow$ **sistema all'equilibrio**

esempio di cella galvanica: reazione spontanea



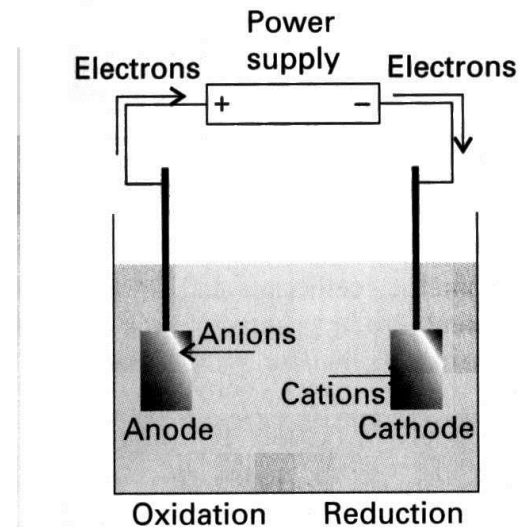
en. chimica → en. elettrica

esempio di cella elettrolitica: reazione non spontanea



riduzione: **catodo** -

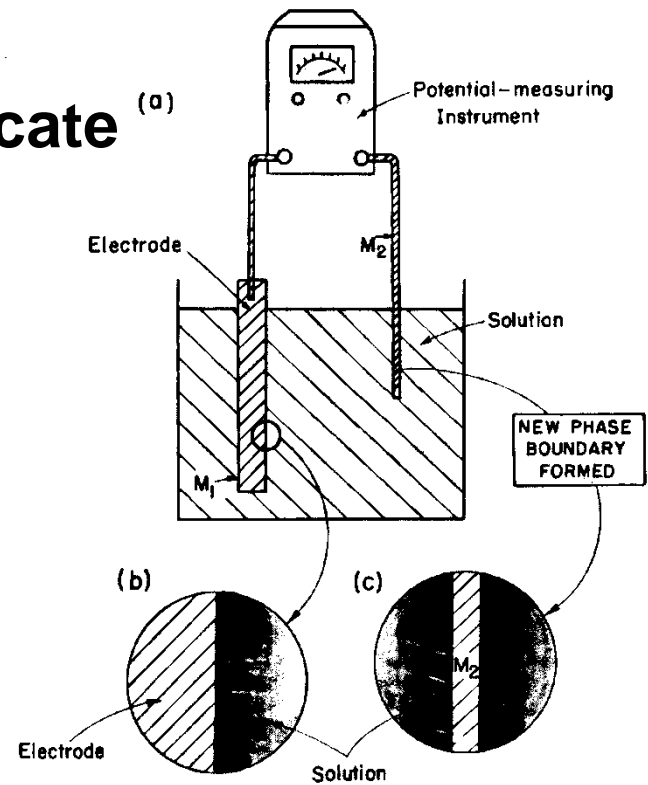
ossidazione: **anodo** +



Perché un'interfase è sede di fenomeni elettrici ?

Cosa avviene nell'interfase elettrodo-soluzione ?

Bisogna studiare le **interfasi elettrificate**



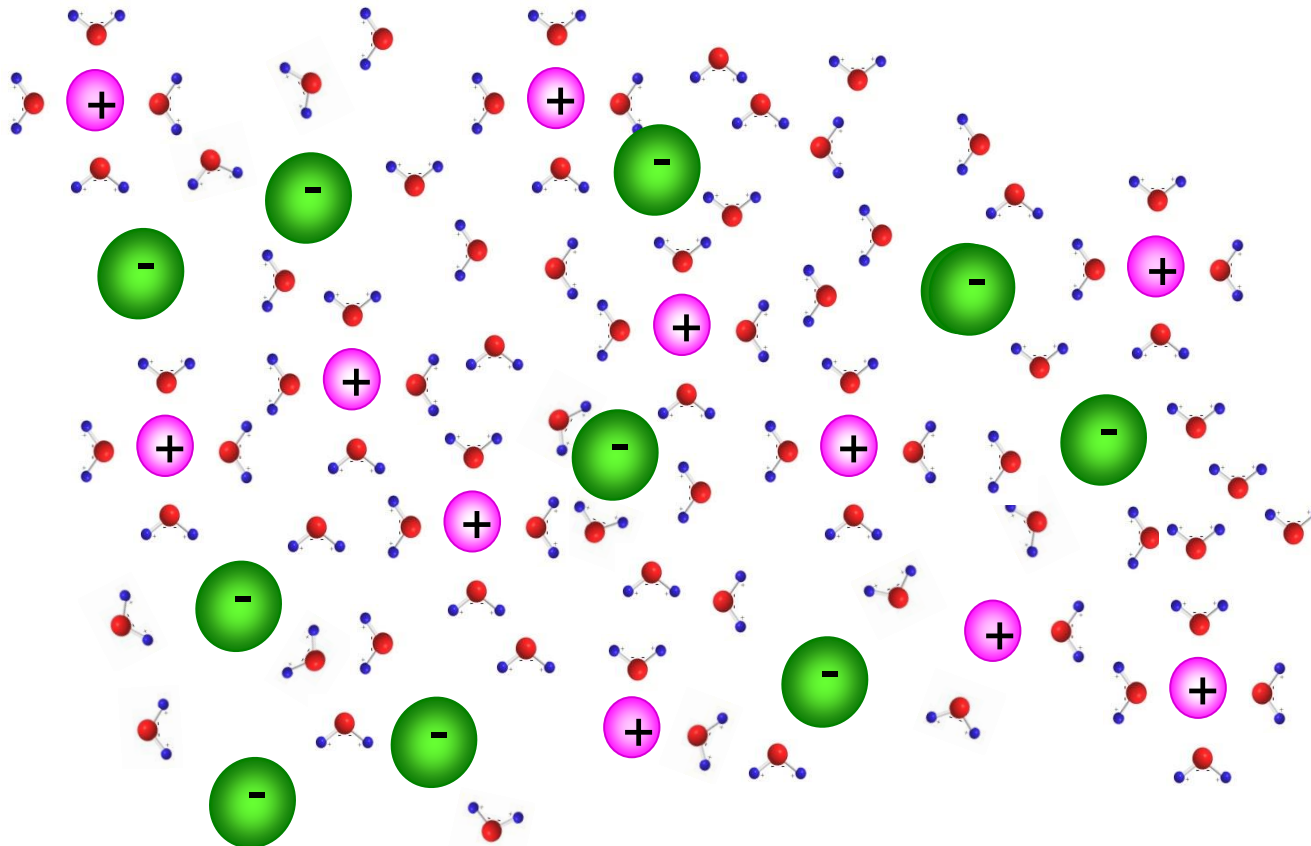
INTERFASI ELETTRIFICATE

24.05.18

IN SOLUZIONE QUIESCENTE, ASSENZA DI GRADIENTI

NON CI SONO FORZE APPARENTI

IONI + E – SONO DISTRIBUITI EQUAMENTE



SE SOLUZIONE IONICA



FENOMENI ELETTRICI

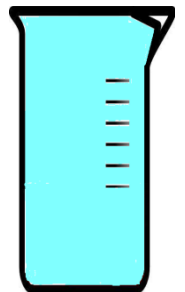
Ma se il sistema è all'equilibrio non ci sono campi elettrici preferenziali

sistema omogeneo e isotropo

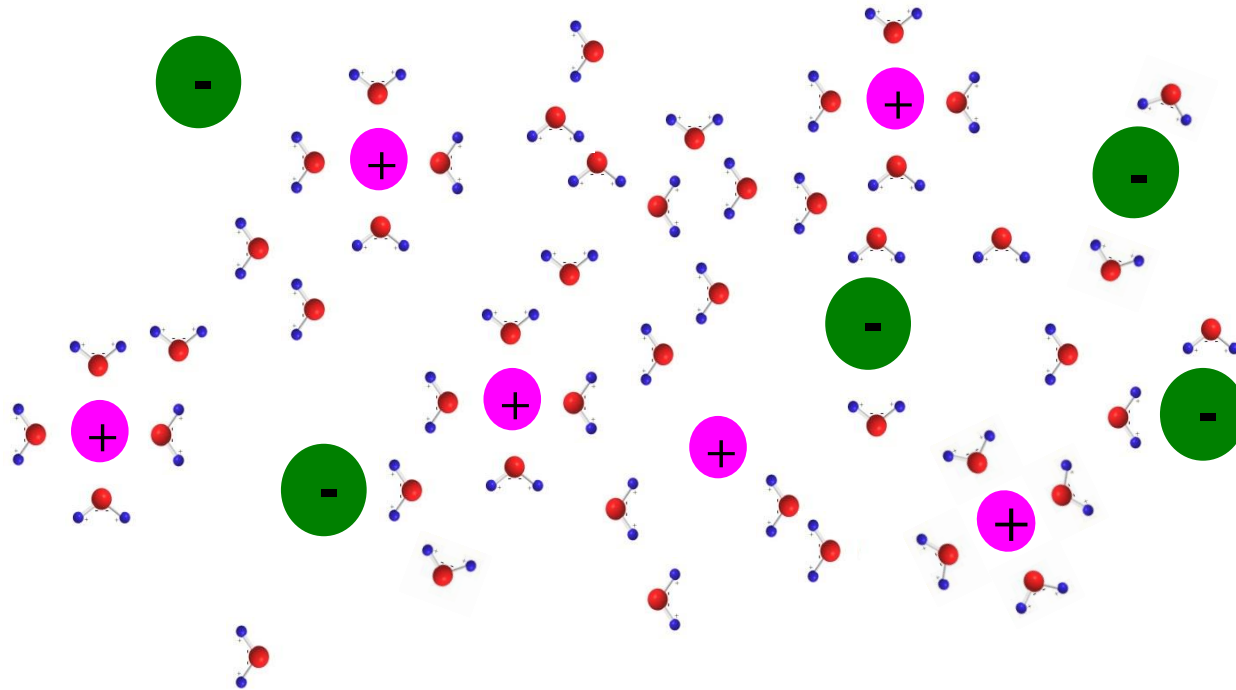
PERO'

ESISTE SEMPRE UNA PARETE CONFINANTE UNA SOLUZIONE

COSA SUCCEDA ALL'INTERFASE ?



COSA SUCCEDE ALL'INTERFASE ?



Nell'interfase le proprietà variano da una fase all'altra.

introdurre una lamina metallica  grande varietà di condizioni sperimentali applicabili

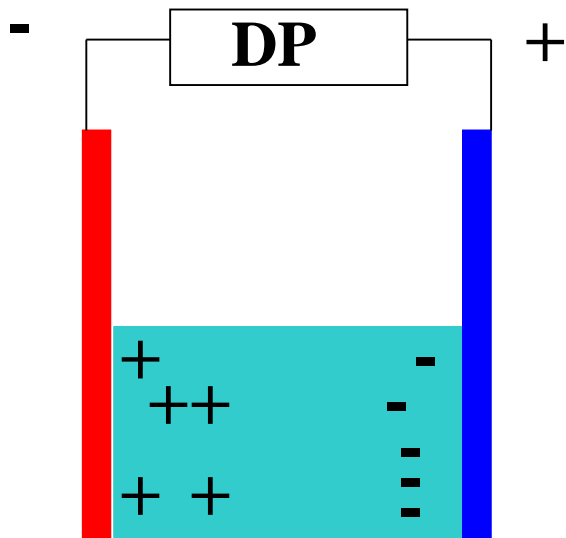
forze anisotrope sugli ioni e sul solvente

gli ioni non sono più distribuiti a caso

si rompe l'elettroneutralità

si genera una zona carica o elettrificata

Si può anche caricare dall'esterno la lamina metallica
il flusso di elettroni carica la lamina -
dalla soluzione vengono attratti ioni +
si genera una DP interfasale



**L'introduzione di una lamina genera un'interfase
gli ioni sentono forze anisotrope e si muovono
l'interfase non è neutra
ci può essere eccesso + o -
la lamina si carica di segno opposto
si genera una DP**

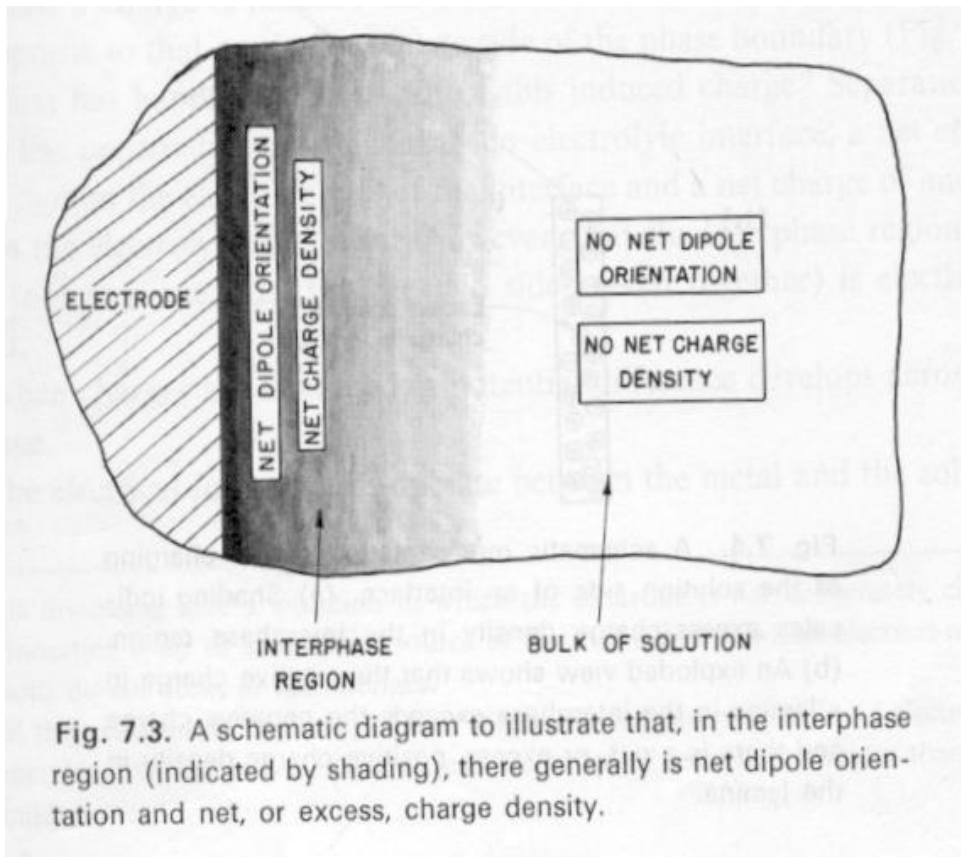
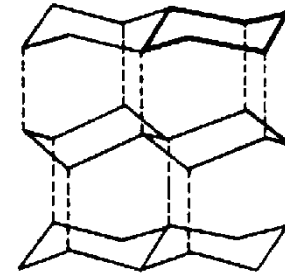
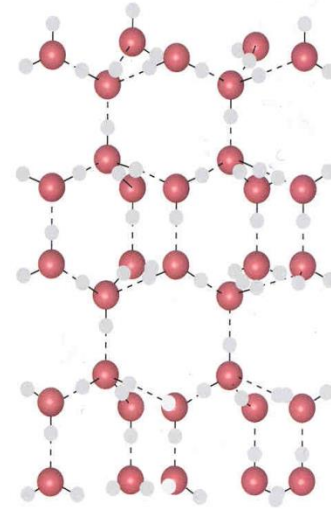
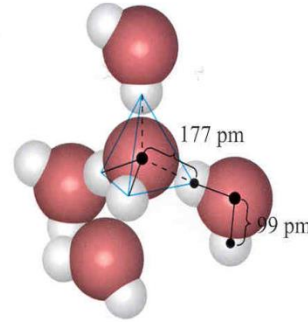
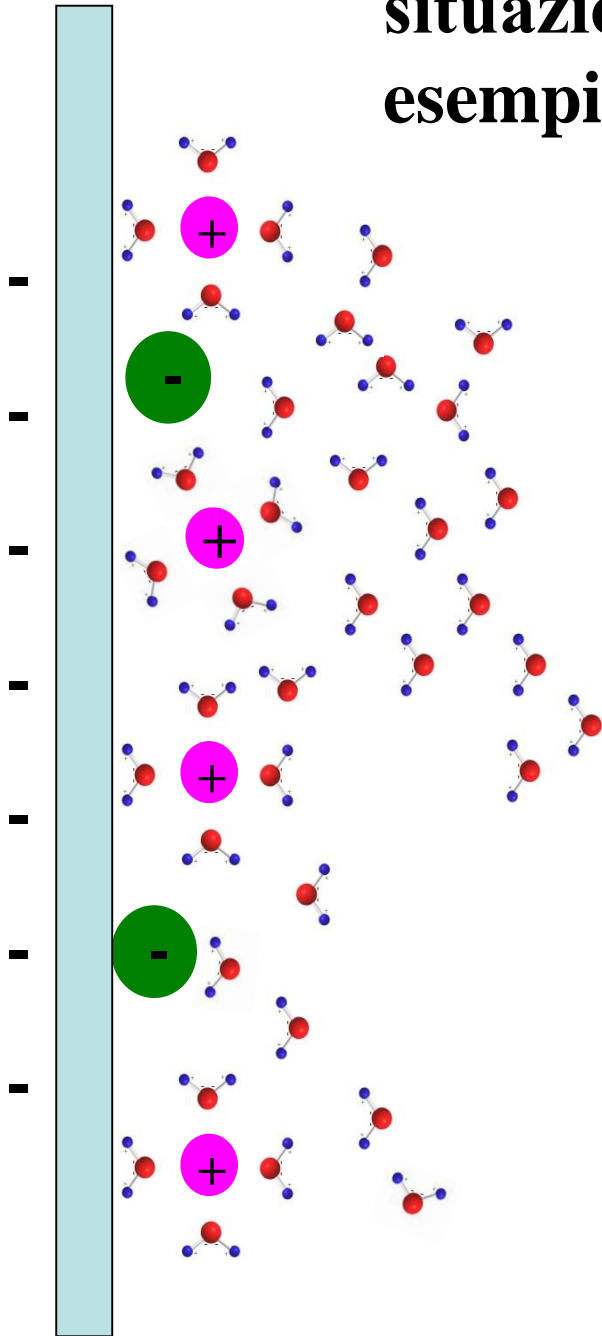


Fig. 7.3. A schematic diagram to illustrate that, in the interphase region (indicated by shading), there generally is net dipole orientation and net, or excess, charge density.

**situazione: eccesso di carica all'elettrodo,
esempio +**



**nel bulk H_2O
ordinata**

L'ELETTROLITA INDUCE UNA SEPARAZIONE DI CARICHE SUL METALLO

METALLO È FATTO DI

+ IMMOBILIZZATE

- ELETTRONI MOBILI

PER INDUZIONE SI GENERA Q SU Metallo.

$$Q_M = -Q_E$$

TRA DUE CARICHE SEPARATE SI GENERA UNA DP E
QUINDI UN E

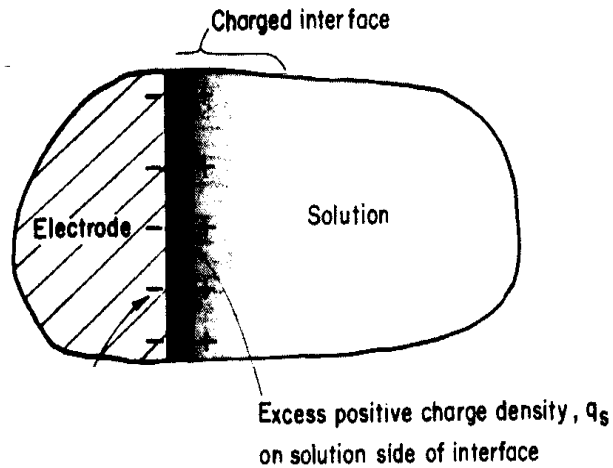
SI FORMA

DOPPIO STRATO ELETTRICO o **INTERFASE ELETTRIFICATA**

PER DP = 1 V e SPESSORE 10 Å

$$E = V/d$$

$$E = 10^7 \text{V cm}^{-1}$$



Excess negative charge density, q_M , on metal

Excess positive charge density, q_S on solution side of interface

Fig. 7.5. The electrified interface. The excess-charge density q_S on the solution side of the interface is equal and opposite to that on the metal q_M .

la **DP** E SI GENERA SEMPRE SE È PRESENTE UN'INTERFASE

LA PRESENZA DI QUALUNQUE INTERFASE ELETTRIFICATA GENERA SEMPRE UNA DP

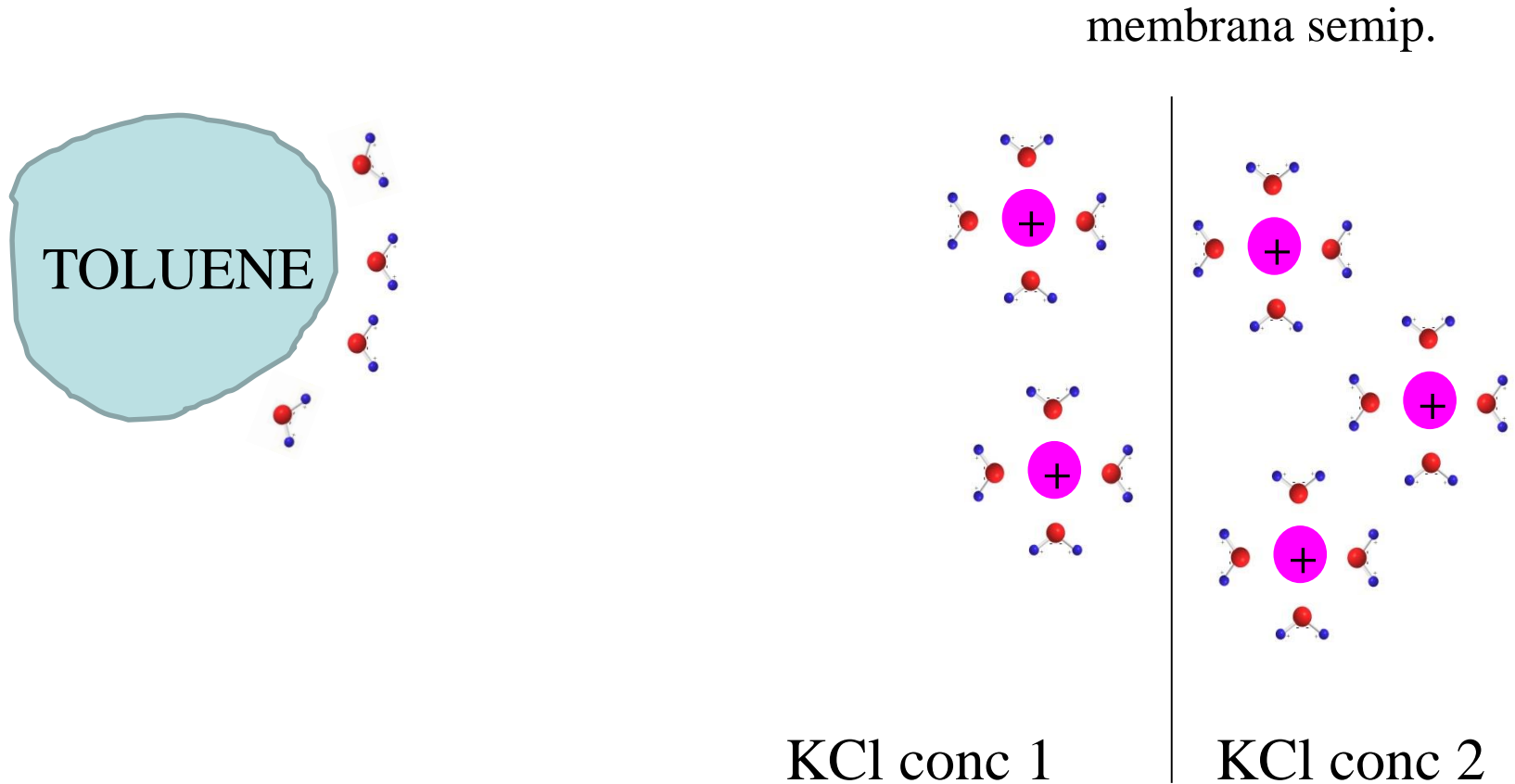
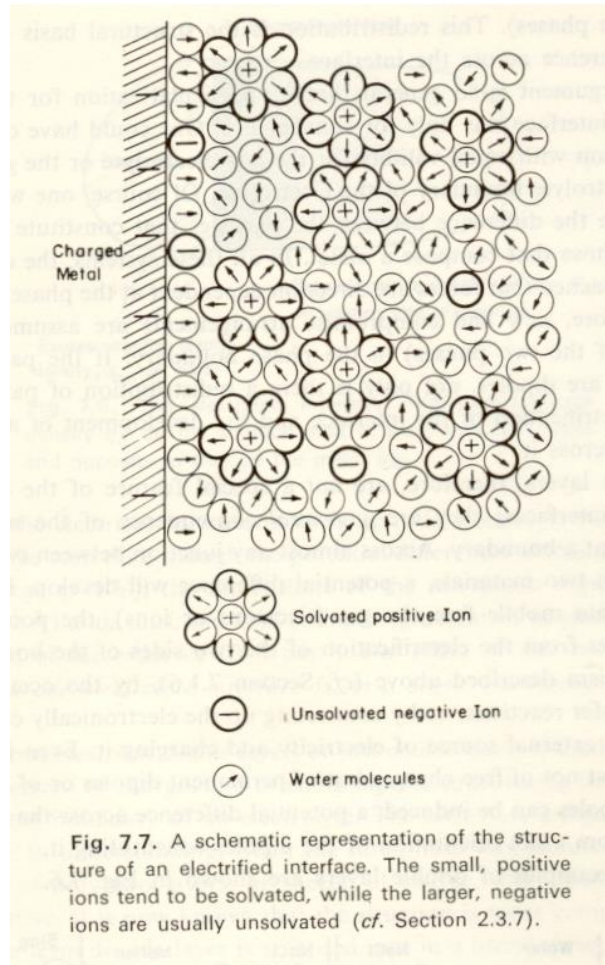


FIG. 7.7

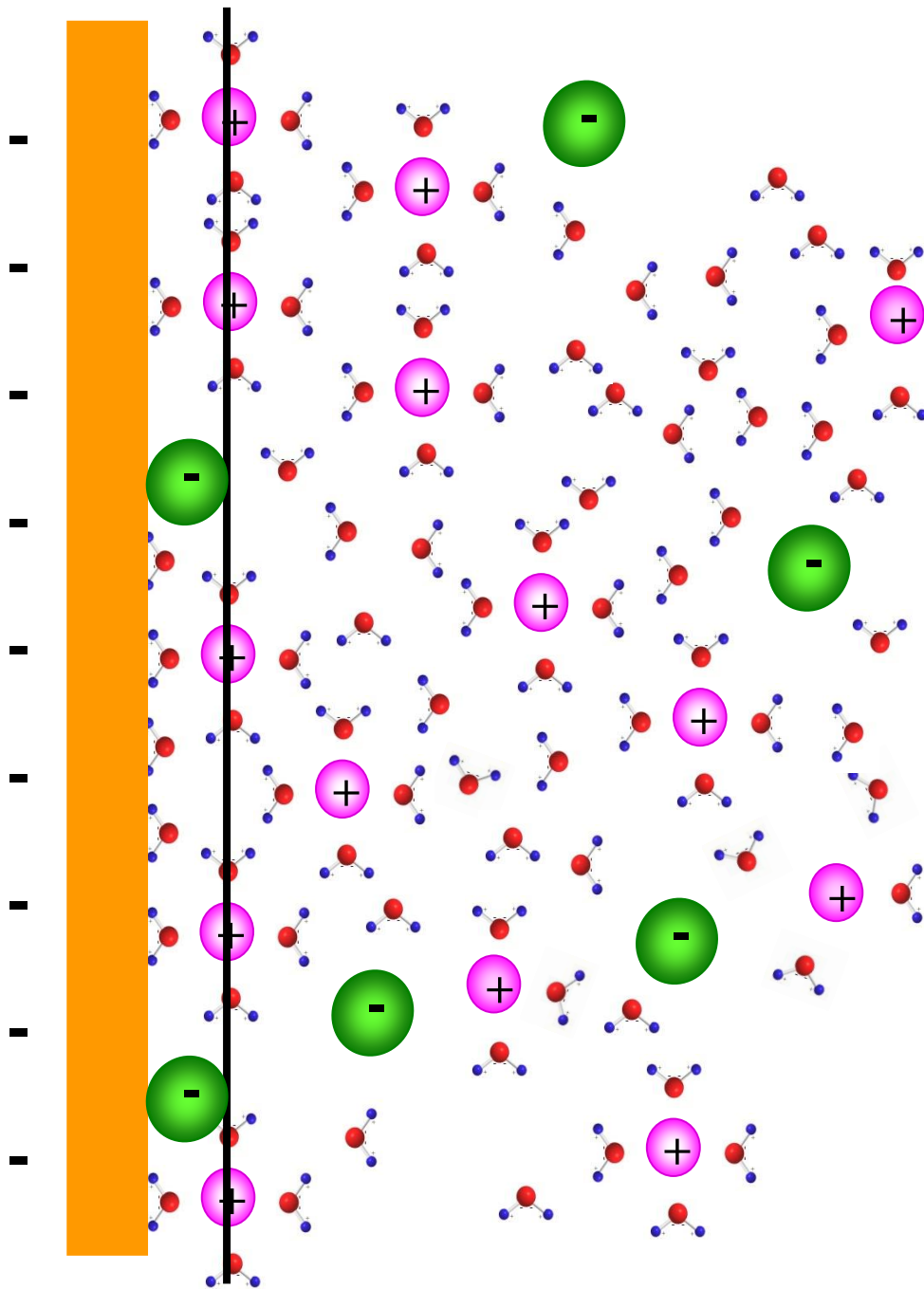


I STRATO:

H₂O

II STARTO

IONI SOLVATATI



**Outer
Helmoltz
Plane**

OHP

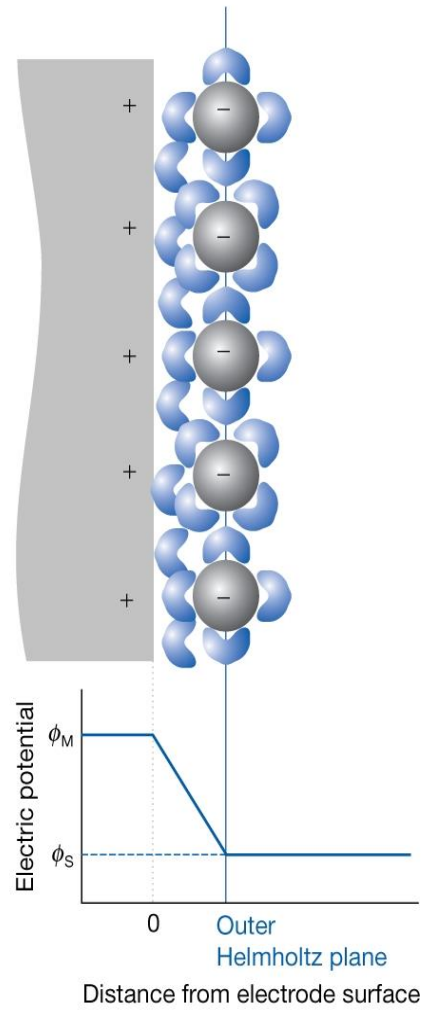
I STRATO:

**H₂O e qualche
IONE-**

II STARTO

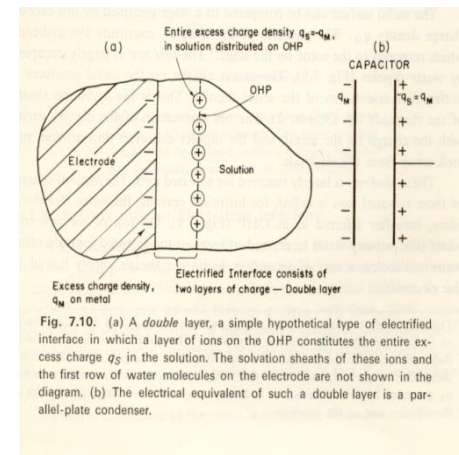
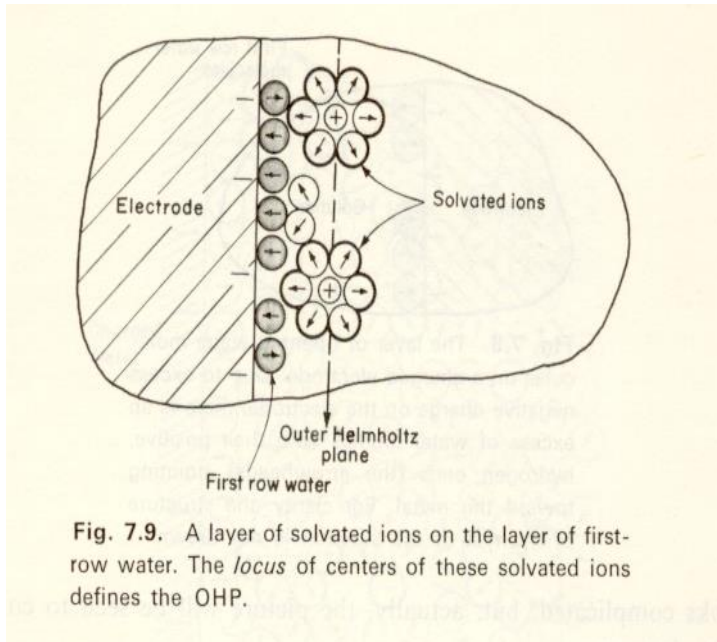
IONI SOLVATATI +

da Atkins pag 1021

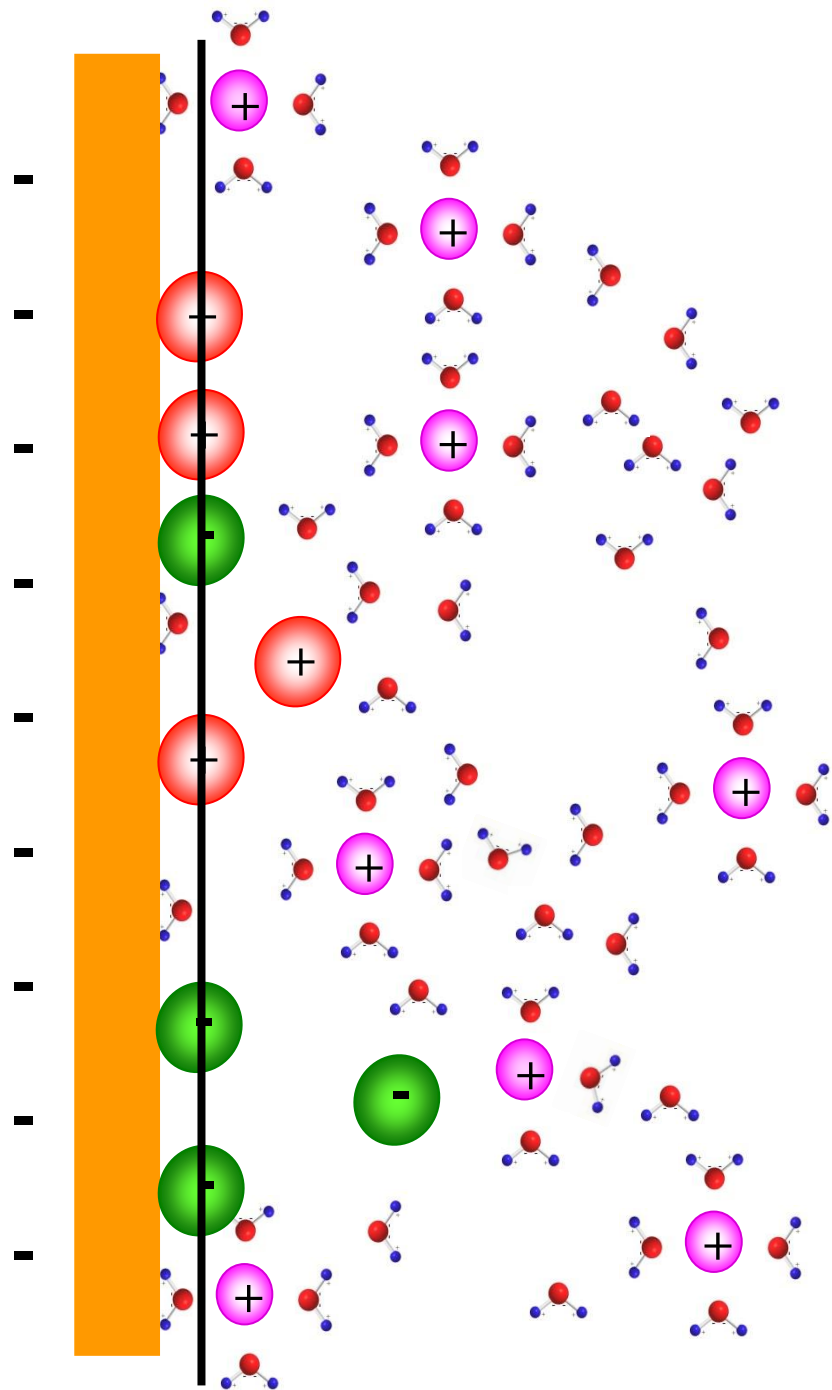


L'INTERFASE È UN CONDENSATORE

**modello semplice:
eccesso di carica è
tutto in OHP**

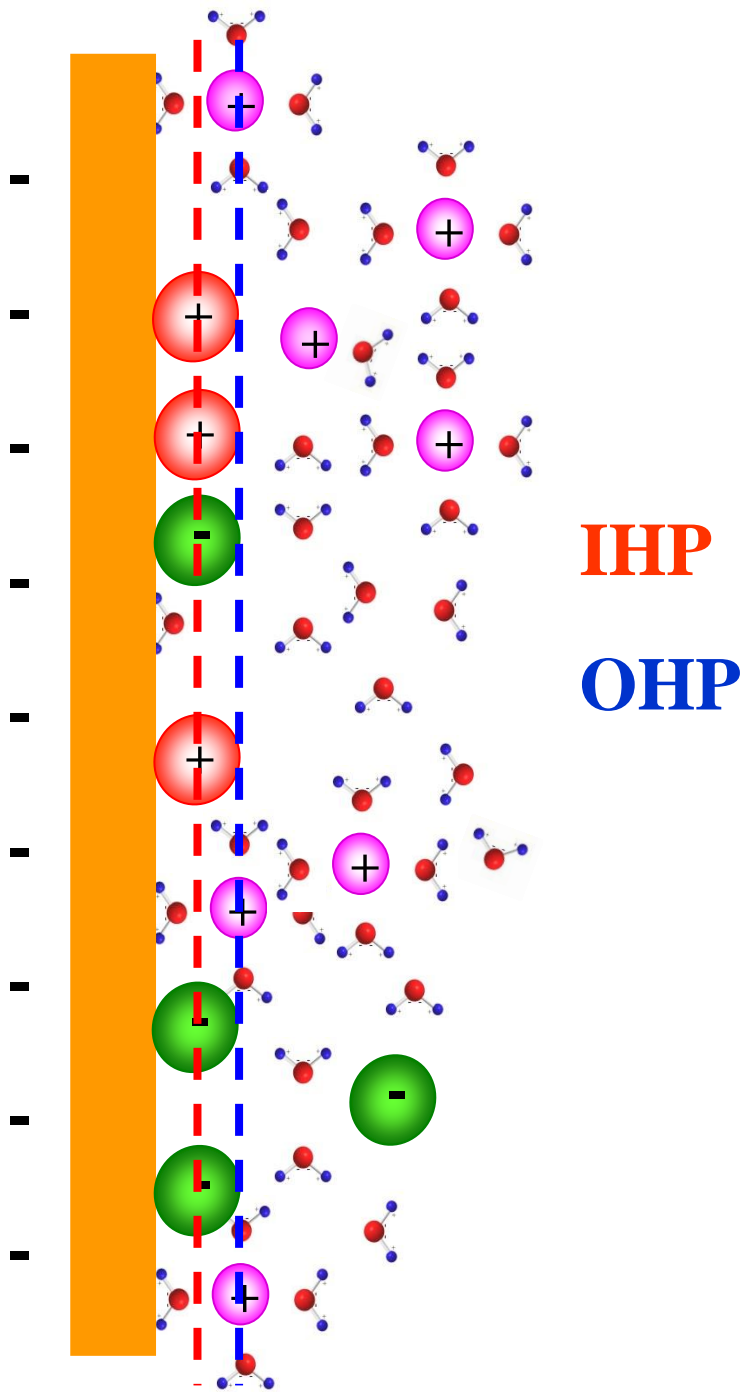


**PIANO PASSANTE PER IL CENTRO DEGLI IONI
OUTER HELMHOLTZ PLANE OHP**



**INNER
Helmholtz
Plane**

IHP



tra due cariche separate si genera una ddp e quindi un E

SI FORMA

DOPPIO STRATO ELETTRICO

O

INTERFASE ELETTRIFICATA

SE È PRESENTE UN'INTERFASE SI GENERA SEMPRE

E

FORMAZIONE DI UN'INTERFASE ELETTRIFICATA NELLA PILA: NESSUN GENERATORE DI CORRENTE ESTERNO

ridistribuzione degli ioni elettrolitici



carica della fase dalla parte della soluzione elettrolitica



induzione di carica sul metallo di segno opposto



separazione di cariche all'interfase



generazione di differenza di potenziale interfasele

Si può misurare il valore della ddp di una singola interfase?

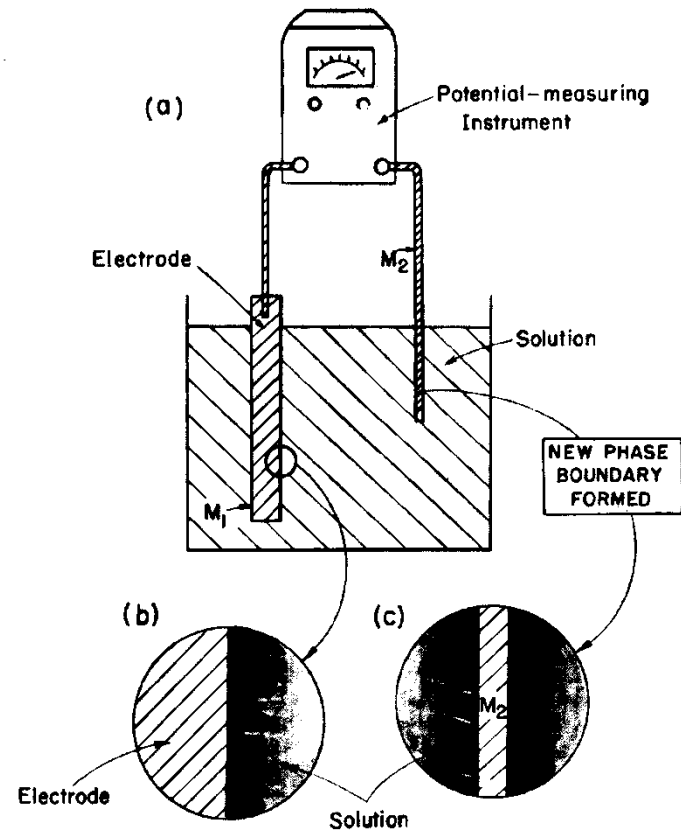
Ad es. dell'interfase 1

NON SI PUO'

ogni strumento possiede 2 terminali di misura: 1 e 2

1 sia un interfase di cui si vuole misurare la ddp.

Bisogna comunque generare una seconda interfase 2



Problema

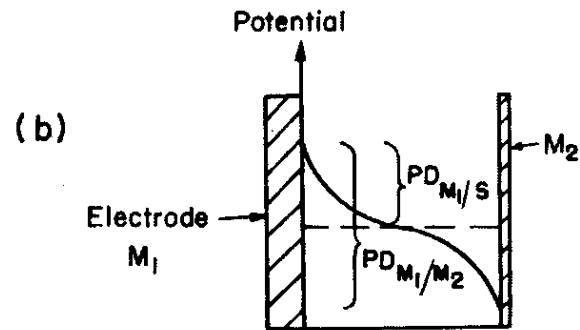
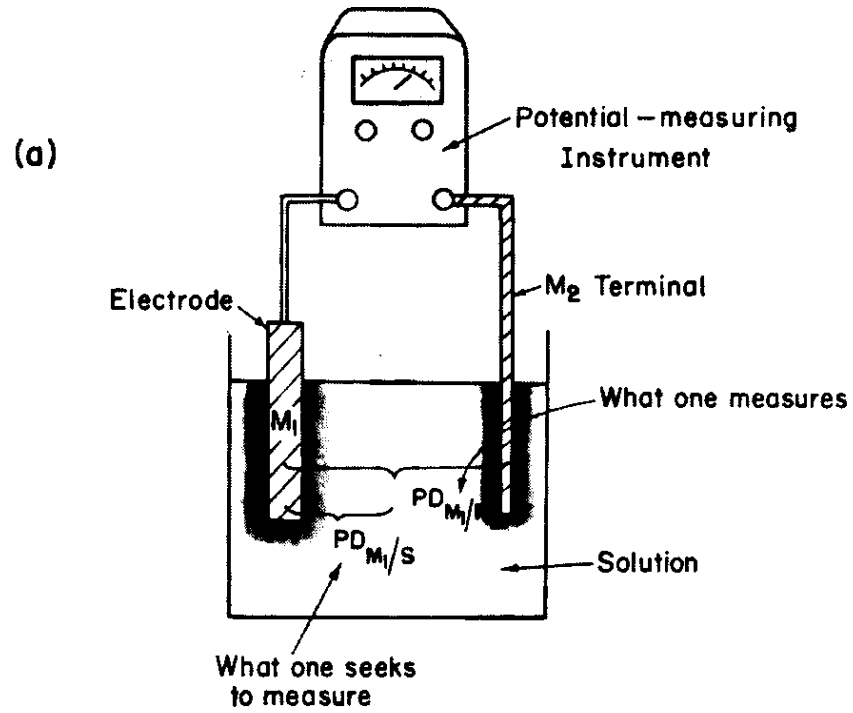
si genera una seconda interfase e quindi:



si può solo misurare ddp attraverso un sistema di interfaci e mai ddp di una singola interfase

$$\text{ddp}_{\text{misurata}} = \text{ddp}_{\text{interfase1}} + x \text{ ddp}_{\text{di svariate interfaci anche non note}}$$

QUINDI È NECESSARIO SVILUPPARE UNA SCALA RELATIVA PER DDP



Responsabile dei fenomeni elettrici è l'intera interfase elettrica

In genere per semplicità si parla di

elettrodo

al posto di

interfase elettrica o interfase elettrificata o semielemento

Esistono 2 tipi principali di INTERFASI (o elettrodi)

Elettrodi **POLARIZZABILI**:

Assumono qualunque variazione di potenziale imposta dall'esterno

Basta una piccola variazione di concentrazione della soluzione per ottenere variazioni di potenziale apprezzabili

Se tra essi passa corrente anche piccola cambiano potenziale

SPESSO USATI COME ELETTRODI DI MISURA:

- Es: $\text{Hg}|\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}|\text{Ag}^+$

Elettrodi **IMPOLARIZZABILI**:

E' difficile fare variare il loro potenziale

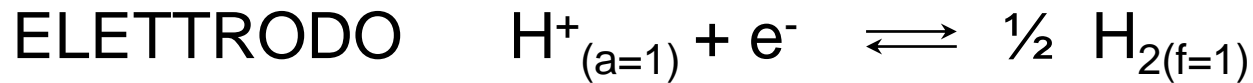
Piccole variazioni di concentrazione della soluzione non hanno praticamente influenza sulla variazione di potenziale

Anche se tra essi passa corrente (modesta) non cambiano di potenziale

SPESSO USATI COME ELETTRODI DI RIFERIMENTO

- Es: $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$

SCELTA DI UN ELETTRODO DI RIFERIMENTO



Perché questo è scelto come elettrodo di riferimento standard?

1) è altamente impolarizzabile

2) il valore del suo E° è circa a metà tra quelli delle varie specie redox più comuni.

Elettrodo standard $\text{Pt}|\text{H}^+_{(a=1)} | \text{H}_{2(f=1)}$

Filo di Pt con placchetta di Pt platinizzato (= coperto di nero di Pt cioè di Pt finemente suddiviso x aumentare la superficie di contatto) in soluzione di H^+ .

H_2 in flusso continuo

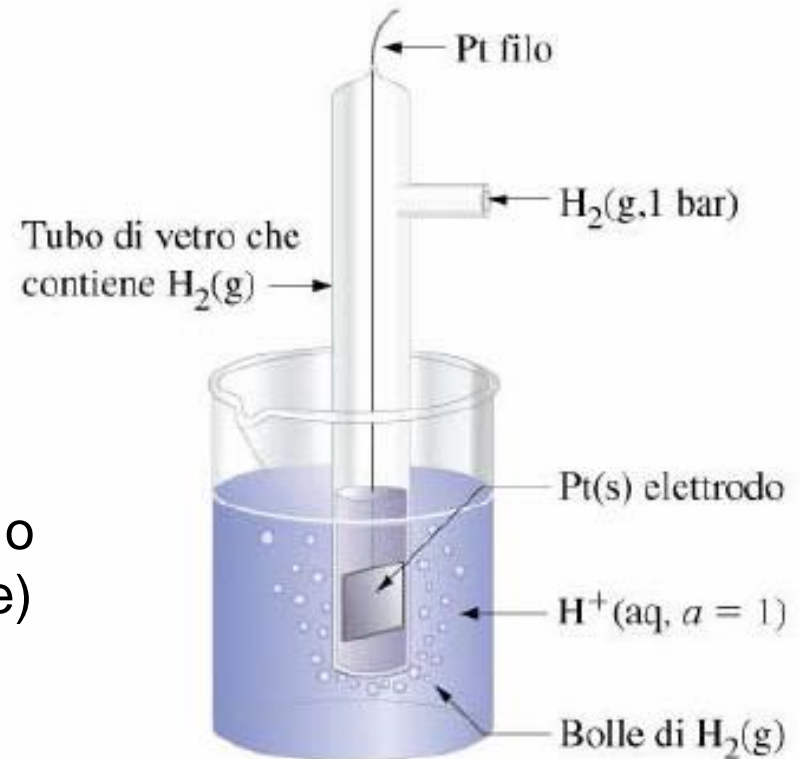
condizioni: $a_{\text{H}^+} = 1$, $f_{\text{H}_2} = 1$,

x convenzione $E^\circ = 0,000 \text{ V}$
a qualsiasi T

comunemente chiamato

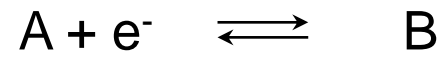
NHE (normal hydrogen electrode) o

SHE (standard hydrogen electrode)



Classificazione degli elettrodi o semielementi

data la reazione di riduzione



$$Q = \frac{aB}{aA}$$

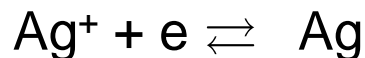
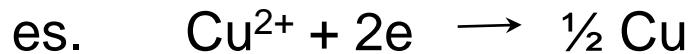
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Nernst

Esistono vari tipi di semielementi o elettrodi così classificati:

semielementi di I specie: $M|M^+$

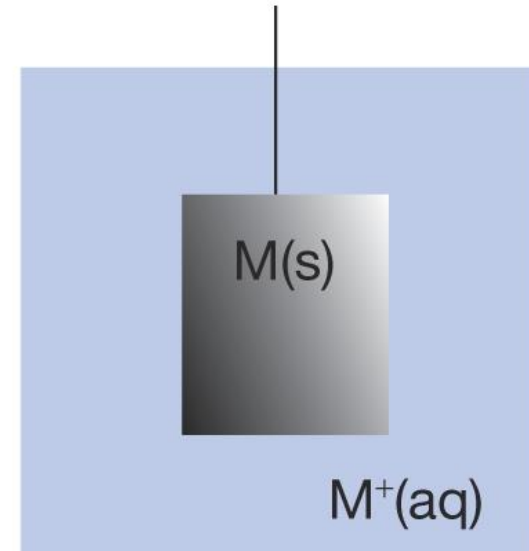
Metallo immerso in soluzione
contenente lo stesso ione metallico



Sono elettrodi molto polarizzabili

Il potenziale dell'elettrodo = $f(a_{M^+})$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^+}}$$



a_{Ag^+}	E / V vs NHE
0.01	0.682
0.1	0.741
1.0	0.800

Es. per $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ a 25.0 °C

Nella tabella della pag precedente a dx in fondo, di quanto dovrebbe variare teoricamente E per la variazione di una decade di attività ionica a $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ se $n = 1$?

Per motivi di semplificazione di calcolo si usa sostituire il ln con log

$$R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298.15 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$F = 96485 \text{ Coulombs}$$

Fattore di conversione da ln a log 2.3023

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{aM^+}$$

a $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ variazione di 59 mV
per decade di attività

Valori che assume $\frac{RT}{F}$

$R = 8.314 \text{ J/mol K}$, $F = 96485 \text{ coulombs}$

$\log = 2.3023 \ln$

T (°C)	RT/F (V) \ln	RT/F (V) \log
0	0.0235	0.054206
20	0.0253	0.058175
25	0.0257	0.059167
100	0.0321	0.07405

Le attività che compaiono nelle formule sono **quelle sulla superficie elettrodica o meglio nell'interfase elettrica.**

Se il sistema è all'equilibrio e la corrente $I = 0$ allora si assume che le attività sulla superficie elettrodica sia quella della soluzione

Questo però non è assolutamente vero nel caso in cui passi corrente

L'elettrodo deve essere facilmente pulibile e difficilmente ossidabile

La superficie deve essere perlomeno **pulibile in modo riproducibile**

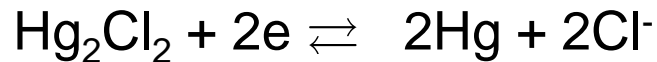
Ad es. non si possono usare elettrodi di Fe, Al, Cr,...



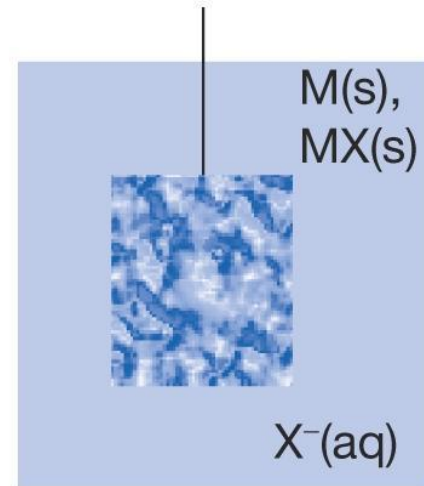
es. di kit di pulizia per elettrodi comprendente polveri abrasive a base di diamante e Al_2O_3 di diversa granulometria

semielementi di II specie:

metallo ricoperto da un suo sale poco solubile e immerso in una soluzione dell'anione del sale



Il potenziale dell'elettrodo = $f(a_{X^-})$

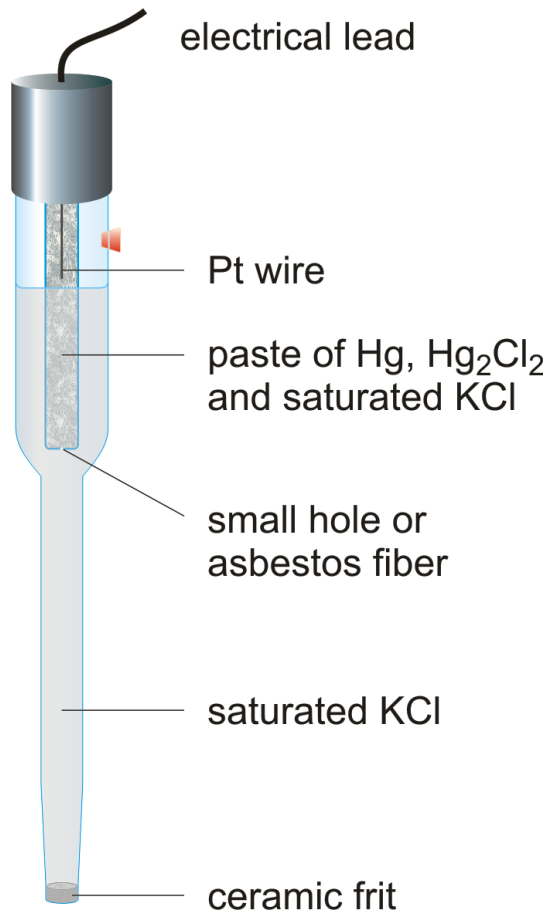


$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{X^-}$$

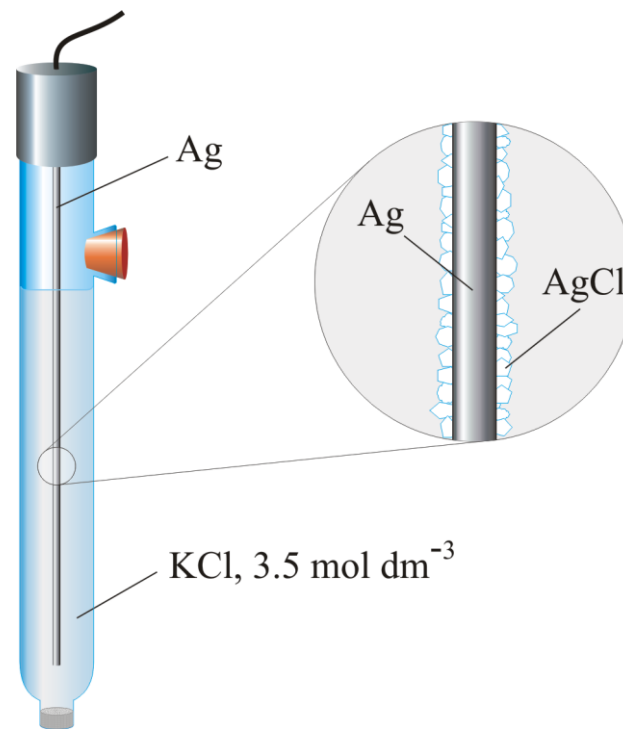
sono largamente usati come **elettrodi di riferimento perché sono pratici e molto impolarizzabili**

$a \text{ Cl}^-$	Ag/AgCl/Cl^-	$\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$
E°	0.2224	0.268
0.1	0.2881	0.3337
1.0	0.235	0.280
saturo	0.199	0.241

V vs NHE per i due elettrodi a 25 °C
in funzione delle attività di Cl^-



elettrodo di riferimento
 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$



elettrodo di riferimento
 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

Perché l'elettrodo $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ non è di uso comune come riferimento e si preferisce adoperare invece elettrodi di II specie?

(F.Scholz, Electroanalytical methods, Springer, p 263)

1) H_2 è molto pericoloso perché altamente infiammabile

(finestra di infiammabilità 4 - 76%, T autoaccensione 560 °C)

2) H_2 deve essere estremamente puro da H_2S , AsH_3 , SO_2 , CO e HCN , gas che "avvelenano" il Pt e modificano il valore di E°

Si scelgono la sicurezza e la praticità a scapito della accuratezza

Domanda da porsi: quante cifre significative potrei/vorrei avere?

Elettrodi di riferimento più comuni

Name	<u>Nernst Equation</u>	Potential	T coefficient
	(V vs. SHE)	(V vs. SHE)	(mV °C ⁻¹)
<u>Hydrogen (SHE)</u>	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00	..
<u>Silver chloride</u>	$E^0 - 0.059 \log a_{\text{chloride}}$	0.2224	-0.6
	0.1 M KCl	0.2881	..
	1.0 M KCl	0.235	..
	saturated (KCl)	0.199	..
	seawater	~-0.250	..
Calomel	$E^0 - 0.059 \log a_{\text{chloride}}$	0.268	..
	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
	1.0 M KCl	0.280	-0.24
(SCE)	saturated (KCl)	0.241	-0.65
Mercurous sulfate	$E^0 - 0.0295 \log a_{\text{sulfate}}$	0.6151	..
Mercuric	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.926	..
<u>Copper sulfate</u>	$E^0 + 0.0295 \log a_{\text{copper}}$	0.340	..
	saturated	0.318	..

Riassunto delle scale di riferimento più comuni

Scale di riferimento

	V vs. NHE	V vs. SCE
Hg/HgO, NaOH(0.1 M)	0.926	0.685
Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ (0.5 M)	0.68	
Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (sat'd)	0.64	0.40
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(0.1 M)	0.3337	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(1 M) NCE	0.2801	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl(sat'd) SCE	0.2412	0.0000
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , NaCl(sat'd) SSCE	0.2360	
Ag/AgCl, KCl(sat'd)	0.197	-0.045
NHE	0.0000	-0.2412

es. per passare da SCE a NHE

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.2412 \text{ V}$$

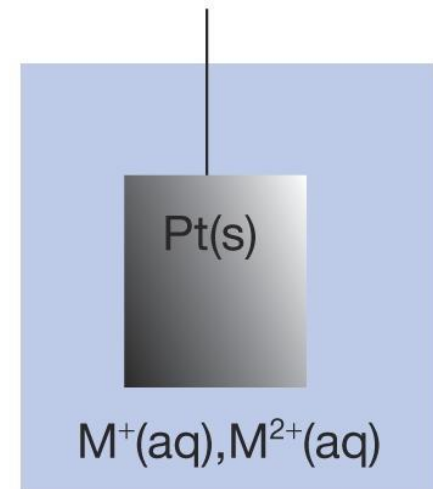
es. per passare da NHE a SCE

$$E_{\text{SCE}} = E_{\text{NHE}} - 0.2412 \text{ V}$$

semielementi di III specie o di ossidoriduzione: $\text{Pt}|\text{M}^+, \text{M}^{n+}$

es. elettrodo in Pt o glassy carbon (inerte alla redox) immerso in una soluz contenente sia Fe^{3+} che Fe^{2+}

La reazione è

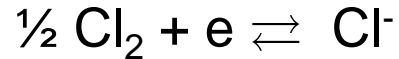
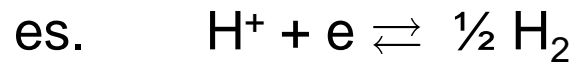


Il potenziale dell'elettrodo = $f(a_{\text{M}^+}, a_{\text{M}^{n+}})$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

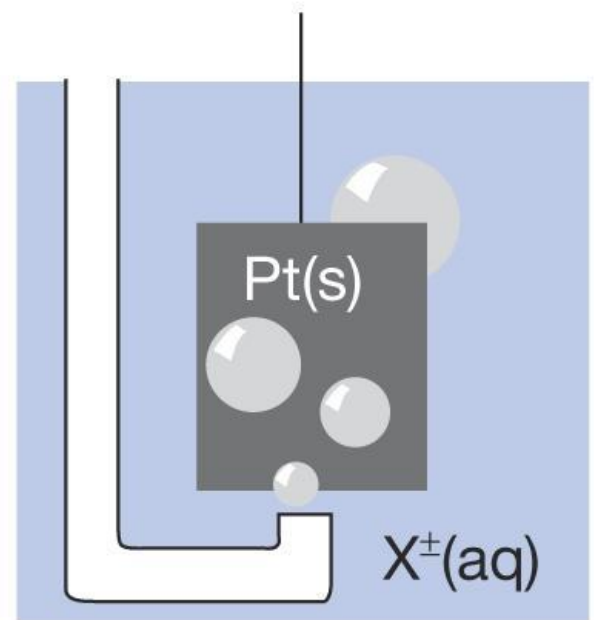
semielementi a gas: Pt|A(gas)|A⁺(aq)

un metallo non reattivo es. Pt sul quale viene fatto gorgogliare un gas e il tutto immerso in una soluzione dello ione del gas

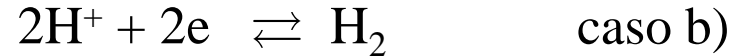
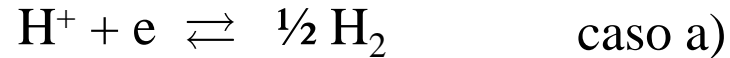


Il potenziale dell'elettrodo = f(fugacità A, a_{A^+})

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(f_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}}$$



si considerino i due casi



scrivere la reazione di riduzione bilanciata in un modo o nell'altro (con 1 o 2 e⁻), fornisce lo stesso risultato in termini di E ?

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(f_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{caso a)}$$

$$E' = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(f_{\text{H}_2})}{(a_{\text{H}^+})^2} \quad \text{caso b)}$$

$$E = E' ?$$

se si suppone $E = E'$

$$E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(f_{H_2})}{(a_{H^+})^2} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(f_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}}$$

$$\frac{1}{2} \ln \frac{(f_{H_2})}{(a_{H^+})^2} = \ln \frac{(f_{H_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}}$$

$$\frac{1}{2} (\ln(f_{H_2}) - 2 \ln(a_{H^+})) = \frac{1}{2} \ln(f_{H_2}) - \ln(a_{H^+})$$

$$\frac{1}{2} \ln(f_{H_2}) - \ln(a_{H^+}) = \frac{1}{2} \ln(f_{H_2}) - \ln(a_{H^+})$$

la risposta è **sì**

Nota

L'elettrodo a idrogeno $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$ ha potenziale 0.000 V solo in condizioni standard, cioè $f \text{H}_2 = 1$ e $a\text{H}^+ = 1$

altrimenti è da considerarsi come un qualsiasi altro elettrodo a gas

riassunto classificazione elettrodi Atkins pag 262

Tipo	schema	coppia redox	semireazione
Metallo ione	$M(s) M^+(aq)$	$M^+ M$	$M^+(aq) + e \rightarrow M(s)$
M sale insol anione com.	$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX M, X^-$	$MX + e \rightarrow M(s)+X^-(aq)$
Redox	$Pt(s) M^+(aq),M^{2+}(aq)$	$M^+ M^{2+}$	$M^{2+}(aq) + e \rightarrow M^+(aq)$
Elettrodo a gas	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$	$X^+ X_2$	$X^+(aq) + e \rightarrow \frac{1}{2} X_2(g)$
	$Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$	$X_2 X^-$	$\frac{1}{2} X_2(g) + e \rightarrow X^-(aq)$