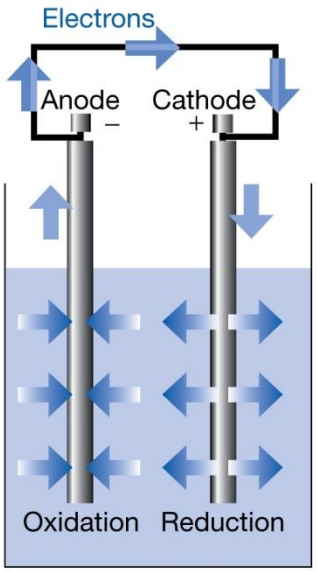
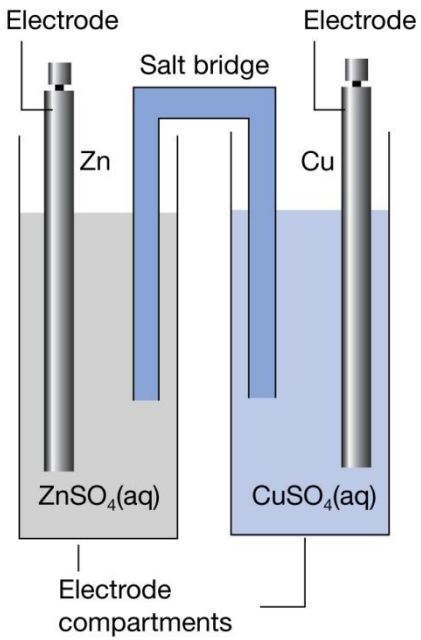
CELLE GALVANICHE

ver 23.05.19

2 tipi di celle galvaniche



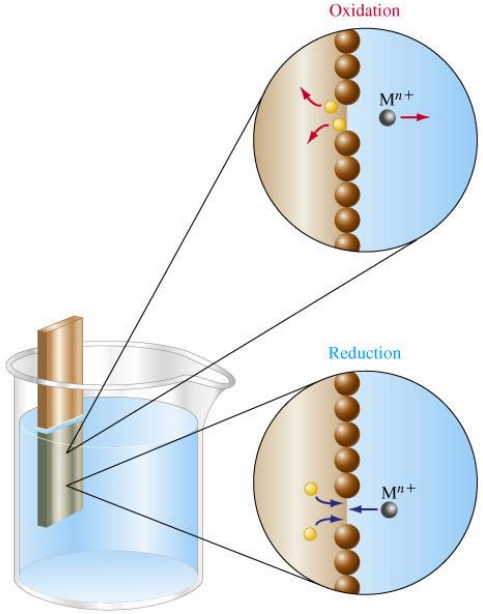


La reazione è spontanea e può essere divisa in 2 semireazioni

es. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq, a1) \rightarrow Zn^{2+}(aq, a2) + Cu(s)$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$ reazione di ossidazione all'anodo -

$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$ reazione di riduzione al catodo +



Anode

Catodo

notazione $Zn(s)|ZnSO_4(aq, a1)||CuSO_4(aq, a2)|Cu(s)$

| separazione tra due fasi

: giunto liquido

|| giunto liquido con potenziale elettrico minimizzato

Conviene schematizzare la cella nel seguente modo

anodo - a sin

catodo + a dx.

$-Zn(s)|ZnSO_4(aq, a1)||CuSO_4(aq, a2)|Cu(s)+$

In tal modo è spontanea la reazione in cui

ossidazione avviene nel comparto sin

riduzione avviene nel comparto dx.

es. $Zn(s)|ZnSO_4(aq, a1)||CuSO_4(aq, a2)|Cu(s)$

se è scritta correttamente allora

significa immediatamente poter affermare:

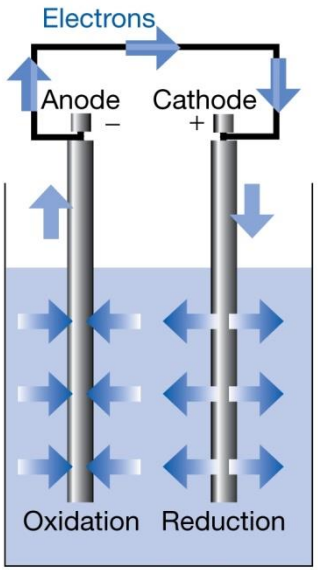
a sin avviene l'ossidazione di Zn:
$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, a1) + 2e$ anodo -

a dx avviene la riduzione di Cu^{2+}:
$Cu^{2+}(aq, a2) + 2e \rightarrow Cu(s)$ catodo +

reazione spontanea:

$Zn(s) + CuSO_4(aq, a2) \rightarrow ZnSO_4(aq, a1) + Cu(s)$

$Pt(s)|H_2(g, f)|HCl(aq, a1)|AgCl(s)|Ag(s)$



Pt Ag

a sin ossidazione di H_2:

$\frac{1}{2} H_2(g, f) \rightarrow H^+(aq, a1) + e$

anodo -

a dx riduzione di AgCl:

$AgCl(s) + e \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq, a2)$

catodo +

reazione spontanea:

$\frac{1}{2} H_2(g, f) + AgCl(s) \rightarrow H^+(aq, a1) + Ag(s) + Cl^-(aq, a2)$

Tutta la parte successiva è già stata ampiamente tratta nel corso di chimica fisica 1 con lab. e quindi non viene riproposta.

Da ricordare

$$\Delta_r G = -\nu F E$$

formula che lega elettrochimica e termodinamica

Una reazione è spontanea così come è scritta

solo se il suo E > 0
perché in tal caso $\Delta_r G < 0$

Da ricordare

$$E = E° - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Equazione di Nernst valida per I = 0

Significato delle tabelle di potenziali standard di riduzione

su tutti i libri di chimica, chimica fisica, elettrochimica

Relazione tra potenziale E e ΔG di una reazione

$$H = U + pV$$

$$\begin{cases} dH = dU + d(pV) \\ dU = dq + dw \end{cases}$$

$$\begin{cases} dH = dq + dw + d(pV) \\ dG = dH - TdS - SdT \end{cases}$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT$$

Si consideri un caso reversibile

$$dw = dw_{rev}$$

$$\begin{cases} dq = dq_{rev} = TdS \\ dG = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT \end{cases}$$

$$dG = \cancel{TdS} + dw_{rev} + d(pV) - \cancel{TdS} - SdT$$

se T è costante $\qquad dG = dw_{rev} + d(pV)$

ma dw_{rev} può essere datto da + contributi, ad esempio

la parte espansiva $-pdV$

e la parte non espansiva $dw_{extra,\ rev}$

$$dG = dW_{rev} + d(pV) = dW_{extra,\ rev} \cancel{-pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

se p costante

$$\boxed{dG = dw_{extra,rev}}$$

quindi

a T e p costanti

$$dG = dw_{extra,\ rev}$$

nel caso di una pila, w_{extra} è W elettrico

poiché si opera in condizioni di reversibilità w è anche il massimo e si può anche scrivere

$$dG = dw_{el,\ rev} = dw_{el,\ max}$$

$w_{e,max} = \Delta G$ (T e P costanti) e condizioni di reversibilità

w e ΔG entrambi < 0 per processi spontanei

Se condizioni di reversibilità

→ $I = 0$

→ nessun flusso **netto** di corrente

→ concentrazioni delle specie nella cella sono costanti

In tali condizioni il potenziale elettrico = fem

Si consideri una reazione con coeff. stechiom. intrinseci (con segno - per reattivi e + per prodotti) ν_J

se la reazione avanza di $d\xi$ le moli di reattivi e prodotti cambiano di

$dn_J = \nu_J d\xi$

il cambio infinitesimale dell'energia di Gibbs =

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J d\xi$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_J \upsilon_J \mu_J$$

$\Rightarrow$ $dG = \Delta_r G \, d\xi$

poiché $dw_{el,max} = dG \quad \rightarrow dw_{e,max} = \Delta_r G \, d\xi$

dw è un lavoro infinitesimo e la composizione del sistema è virtualmente costante

durante la variazione $d\xi$

passano dall'anodo al catodo $\nu d\xi$ elettroni con carica totale

$-e_0 N_A \nu d\xi = -\nu F d\xi$

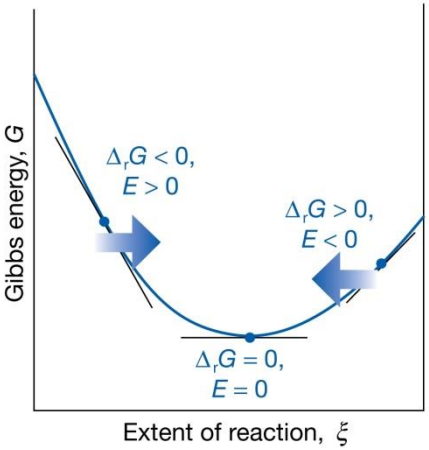
w fatto quando la carica infinitesima $-\nu F d\xi$ fluisce dall' anodo al catodo = carica x potenziale

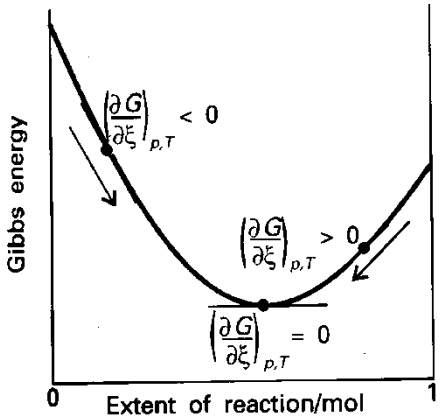
$\rightarrow dw_{el,max} = -\nu F E d\xi$

$$\begin{cases} dw_{el,max} = -\nu F E d\xi \\ dw_{el,max} = dG \end{cases}$$

$$\boxed{\Delta_r G = -\nu F E}$$

formula che lega elettrochimica e termodinamica





Una reazione è spontanea così come è scritta

solo se E >0
perché in tal caso $\Delta_r G < 0$

Se E < 0 allora $\Delta_r G > 0$ e quindi la reazione non è spontanea

Se una reazione è spontanea allora non è spontanea la reazione opposta e viceversa

Se una reazione è spontanea e il valore della fem = E, allora la reazione opposta non è spontanea e il valore della fem = -E

Se nel calcolo di E di una cella il valore è < 0
significa che il catodo e l'anodo sono scambiati di posto e
che la reazione spontanea va scritta al contrario.

$Zn^{2+}(a=1) + Cu(s) \rightarrow Zn(s) + Cu^{2+}(a=1)$ E = -1.10 V

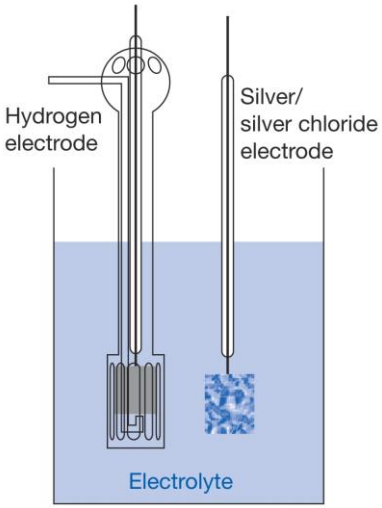
$Zn(s) + Cu^{2+}(a=1) \rightarrow Zn^{2+}(a=1) + Cu(s)$ E = +1.10 V

reazione spontanea

Grandezze termodinamiche da misure di fem

$\Delta_r G = -\nu F E$

$\Delta_r G° = -\nu F E°$



dalla dG = Vdp - SdT

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

in celle senza giunto liquido

cioè celle in cui entrambi gli elettrodi pescano nella stessa soluzione

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \\ \Delta_r G° = -\nu F E° \end{cases} \longrightarrow \frac{dE°}{dT} = \frac{\Delta_r S°}{\nu F}$$

derivata totale perché E° è indipendente dalla p

dalla $\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$

$$\Downarrow$$

$$\Delta_r H° = -\nu F\left(E° - T\frac{dE°}{dT}\right)$$

La misura di E è un metodo non calorimetrico per la determinazione di parametri termodinamici

rigoroso se celle senza giunto liquido

$\Delta_r G°$ si ricava da una misura di E°

$\Delta_r S°$ si ricava dalla variazione di E° con T

$\Delta_r H° = \Delta_r G° + T\Delta_r S°$

Esercizio Atkins, ed VII inglese, esempio 10.5, pag 281

Le misure di fem sulla cella $Pt(s)|H_2(g)|HBr(aq)|AgBr(s)|Ag(s)$

effettuate al <u>variare di T</u>, sono in accordo col seguente polinomio

$$E° = 0.07131 - 4.99x10^{-4}(T(K) - 298) - 3.45x10^{-6}(T(K) - 298)^2$$

Determinare i valori di E°, $\Delta_r G°$, $\Delta_r H°$ e $\Delta_r S°$ a 25 °C

$$E° = +0.07131 \text{ V}$$

$$\Delta_r G° = -\nu FE° = -(1)x(96485 \text{ Couls/mol})x(+0.07131 \text{ V})$$

$$= -6880 \text{ V Couls mol}^{-1} = -6.880 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{dE°}{dT} = -4.99\text{x}10^{-4}\ \text{V K}^{-1} - 2(3.45\text{x}10^{-6})(T(K) - 298)\ \text{V K}^{-1}$$

a 25 °C

$$\begin{cases} \dfrac{dE°}{dT} = -4.99\text{x}10^{-4}\ \text{V K}^{-1} \\ \dfrac{dE°}{dT} = \dfrac{\Delta_r S°}{vF} \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$\Delta_r S°$ = 1 x (96485 couls mol^{-1}) x ($-4.99\text{x}10^{-4}$ V K^{-1})

= -48.2 J K^{-1} mol^{-1}

$\Delta_r H° = \Delta_r G° + T\Delta_r S° =$

$-6880\ kJ\ mol^{-1} + (298\ K) \times (-0.00482\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}) =$

$-21.2\ kJ\ mol^{-1}$

Difficoltà sperimentali in questo caso:

il coeff. di temperatura è piuttosto piccolo e quindi sono possibili grandi errori sperimentali che si ripercuotono sulla precisione e accuratezza della misura.

EQUAZIONE DI NERNST

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = -\nu F E$$

$$\Delta_r G° = -\nu F E°$$

$$-\nu F E = -\nu F E° + RT \ln Q$$

$$E = E° - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

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

R = 8.314 J/mol K, F = 96485 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

se. ν = 1, a T = 25.0 °C, E diminuisce al crescere di Q di:

0.0592 V se Q incrementa di 10 x

0.1184 V 100 x

$$E = E° - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Esempi di applicazioni della Nernst

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq, a_{Cu2+}) \rightarrow Zn^{2+}(aq, a_{Zn2+}) + Cu(s)$$

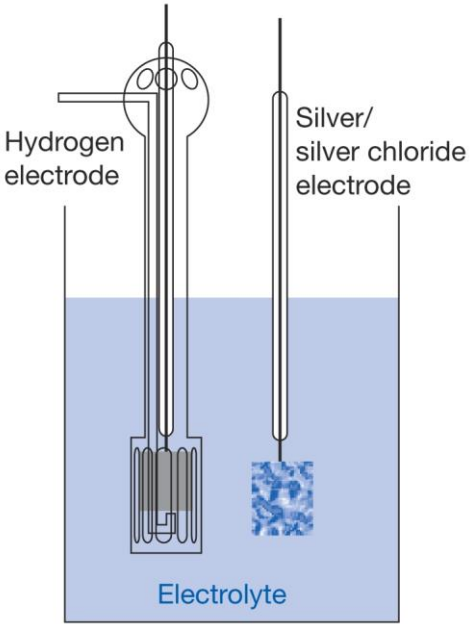
$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln Q = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$\tfrac{1}{2} H_2(g, f_{H2}) + AgCl(s) \rightarrow H^+(aq, a_{H+}) + Ag(s) + Cl^-(aq, a_{Cl-})$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln Q = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{\left(f_{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

Celle senza giunto liquido

entrambi gli elettrodi nello stesso elettrolita

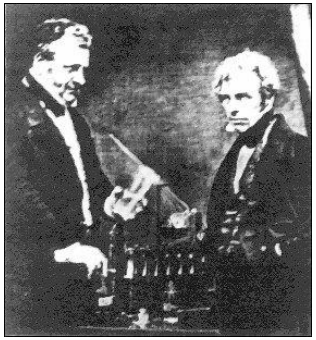


es. Cella Harned

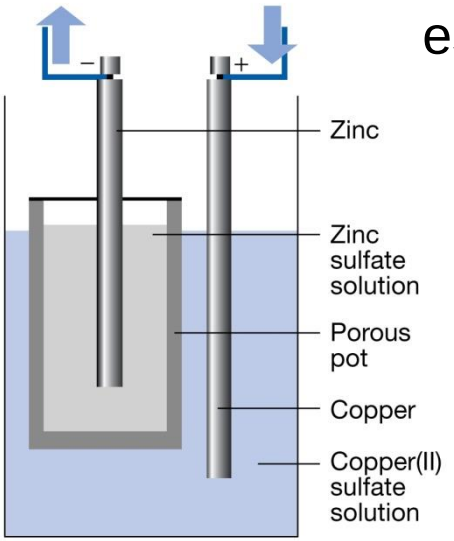
$$Pt(s)\left|H_2(g)\right|HCl(aq)\left|AgCl(s)\right|Ag(s)$$

Celle con giunto liquido

Daniell e Faraday

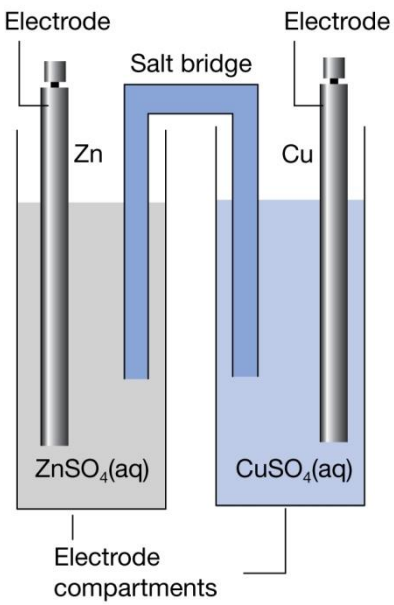


esempio: pile Daniell



senza ponte salino → senza minimizzazione di Ej

$$Zn(s)\left|ZnSO_4(aq,m_1):CuSO_4(aq,m_2)\right|Cu(s)$$



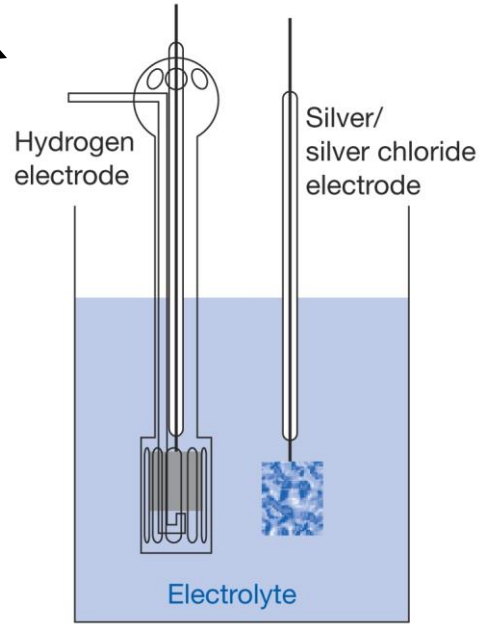
con ponte salino → con minimizzazione di Ej

$$Zn(s)\left|ZnSO_4(aq,m_1)\right|\left|CuSO_4(aq,m_2)\right|Cu(s)$$

Potenziali standard E°

Per convenzione è stato scelto come riferimento l'elettrodo ad H standard (SHE),

$Pt(s)|H_2(g, f = 1)|H^+(aq, a = 1)$



E° = 0.000 V

ad ogni T

è poco polarizzabile

è molto riproducibile

E° intermedio

Affermare che per la cella

$Pt(s)|H_2(g,f=1)|H^+(aq,a=1)||Ag^+(aq,a=1)|Ag(s)$ $E° = +0.80$ V

permette di attribuire +0.80 V alla semireazione

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$

$$E°_{cella} = E°_{rid\ cat} - E°_{rid\ anodo} = E°_{dx} - E°_{sin}$$

$$\begin{aligned} E°_{cella} &= E°_{Ag^+|Ag} - E°_{H^+|H_2} \\ &= E°_{Ag^+|Ag} \\ &= +0.80V \end{aligned}$$

$Pt(s)|H_2(g,1bar)|H^+(aq,a=1)||Zn^{2+}(aq,a=1)|Zn(s)$

$$E^\circ_{cella} = E^\circ_{Zn^{+2}|Zn}$$

$$= -0.76V$$

in generale

$$\begin{cases} Pt(s)|H_2(g,f=1)|H^+(aq,a=1)||M^{+n}(aq,a=1)|M(s) \\ E°_{cella} = E°_{catodo} - E°_{anodo} \\ \Delta G° = -\nu F E° \end{cases}$$

se $E_{cella} > 0 \rightarrow \Delta G < 0 \longrightarrow$ reazione spontanea

H_2 si ossida all'anodo (-)

M^{+n} si riduce al catodo (+)

se $E° < 0 \longrightarrow \Delta G > 0 \longrightarrow$ reazione **non spontanea** a va invertita

Tabelle di potenziali standard di riduzione

su tutti i libri di chimica, chimica fisica, elettrochimica

su internet:

ad esempio

http://www.chim1.unifi.it/dida/tabelle/e0s.htm

E° di riduzione per alcune semireazioni comuni

capacità riducente

il più ossidante

	E° (V)
$F_2(g) + 2e \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.866
$Ce^{4+}(aq) + e \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.610
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.229
$Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag(s)$	+0.799
$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$	+0.340
$AgCl(s) + e \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.268
$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$	**0.000**
$Pb^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Pb(s)$	-0.126
$Fe^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Fe(s)$	-0.447
$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Zn(s)$	-0.762
$Mn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Mn(s)$	-1.185
$Na^+(aq) + e \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e \rightarrow Li(s)$	-3.05

capacità ossidante

il più riducente

$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.866 V
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.337 V
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000 V
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	-0.563 V
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3.040 V

regola nordovest - sudest

Nella reazione scritta in modo corretto l'ossidante sta a nordovest e il riducente a sudest

Nello scrivere una pila conviene mettere

al catodo + a dx

la specie con E° > ossida la specie con E° <

all’anodo - a sin

Es. Quali sono l'anodo ed il catodo per questa cella?

Quale reazione è spontanea?

$$Ag(s)\,|\,Ag^+(aq,a=1)\;\|\;Cl^-(aq,a=1)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$$

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$ $\qquad E° = +0.80$ V

$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$ $\qquad E° = +0.22$ V

se fosse corretta così, con anodo a sin:

$Ag \rightarrow Ag^+ + e$ anodo

$AgCl + e \longrightarrow Ag + Cl^-$ catodo

$\cancel{Ag} + AgCl \rightarrow \cancel{Ag} + Ag^+ + Cl^-$

$AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-$

$E°_{cella}$ = 0.22 - 0.80 = **-0.58 V** ***(ΔG° > 0)***

↓

invertire le 2 semireazioni

$$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^{-}(aq,a=1)\|Ag^{+}(aq,a=1)|Ag(s)$$

se fosse corretta così, con anodo a sin:

$$Ag + Cl^{-} \longrightarrow AgCl + e$$

$$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag$$

$$\cancel{Ag} + Ag^{+} + Cl^{-} \longrightarrow \cancel{Ag} + AgCl$$

E° = +0.58 V

Celle a concentrazione

Si possono classificare in due tipi

1) a **concentrazione elettrodica**:
gli elettrodi sono caratterizzati da diversa concentrazione: ad es. elettrodi a gas con diversa pressione o amalgame con diversa conc. di metallo attivo.

2) **a concentrazione elettrolitica**:
i compartimenti anodico a catodico sono uguali eccetto che per la concentrazione dell’elettrolita.

Esempi di cella a concentrazione elettrodica (o di elettrodo)

$Pt|H_2(g, f1)|H^+(aq, a1)|H_2(g, f2)|Pt$

elettrodo a gas

$Na(Hg, a1)|NaOH(aq, a1)|(Hg, a2)Na$

elettrodo ad amalgama

Esempi di cella a concentrazione elettrolitica (o di elettrolita)

stesse specie anodo e catodo ma a diversa conc (attività)

$$M|M^+X^-(aq,a1)||M^+X^-(aq,a2)|M$$

catodo: $M^+(aq,a2) + e \rightarrow M$

anodo: $M \rightarrow M^+(aq,a1) + e$

$$M^+X^-(aq,a2) \rightarrow M^+X^-(aq,a1)$$

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{M^+,1}a_{X^-,1}}{a_{M^+,2}a_{X^-,2}} \approx -\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$E \approx -\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$E > 0$ se $a_{\pm,2} > a_{\pm,1}$

la cella è scritta in modo corretto se

il catodo è + concentrato dell'anodo

tendenza alla stessa concentrazione nei due compartimenti

Molti sistemi biologici sono celle a concentrazione
ad esempio la **membrana cellulare**

La differenza di potenziale si genera a causa della differenza di conc. di ioni Na^+, K^+ e Cl^- tra interno ed esterno, mantenuta dall'effetto del ATP e di altri enzimi.

L'invio di impulsi elettrici causa la variazione delle concentrazioni e la trasmissione di segnali tra nervi adiacenti

Esempio: all'interno delle cellule la $[K^+]$ è 20 volte quella esterna. [ ] =a

Determinare;

a) la variazione di ddp tra le pareti cellulari se T cambia da 25 a 37 °C;

b) quali delle due pareti cellulari ha potenziale maggiore.

a 25 °C $\quad E = -0.0257 \ \ln \frac{1}{20} \quad E = 77$ mV

a 37 °C $\quad E = -0.0267 \ \ln \frac{1}{20} \quad E = 80$ mV

ddp varia di 3 mV

catodo + è la parte interna della membrana cellulare

EQUILIBRIO CHIMICO

$$E = E° - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

All'equilibrio chimico Q = K inoltre E = 0

$$0 = E° - \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

$$\downarrow$$

$$\ln K = \frac{\nu F E°}{RT}$$

Esercizio: determinare K per la cella Daniell a 25°C

$E° = 1.10\ V$

$Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$

$$\ln K = \frac{2 \times 96485 \times 1.10}{8.314 \times 298.15}$$

$K = 1.6 \times 10^{37}$

la reazione va praticamente a completezza!!!

Es. di dipendenza dei potenziali dalla attività

determinare la ΔE (variazione di potenziale) di un elettrodo $Ag|AgCl_{(sat)}$ per aggiunta di 0.010 mol kg^{-1} di KCl a 298 K

$a_{Cl-} = 1.3 \times 10^{-5}$ nella soluzione satura di AgCl

$\gamma_{Cl-} = 0.906$ quando la sua conc. = 0.010 mol kg^{-1}

$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$

$Q = a_{Cl-}$ $\qquad$ $E = E° - RT/nF \ln Q$

$E1 = E° - RT/F \ln a1_{Cl-} = E° - RT/F \ln (1.3 \times 10^{-5})$

$E2 = E° - RT/F \ln a2_{Cl-} = E° - RT/F \ln (0.906 \times 0.01)$

$\Delta E = - RT/F \ln (0.00906 / 1.3 \times 10^{-5}) = - 0.17$ V

Determinare la ΔE quando si fa gorgogliare Cl_2 su una soluzione contenente Cl^- ad attività costante a 25 °C e la pressione del gas passa da 1.0 a 2.0 atm.

$$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-(aq)$$

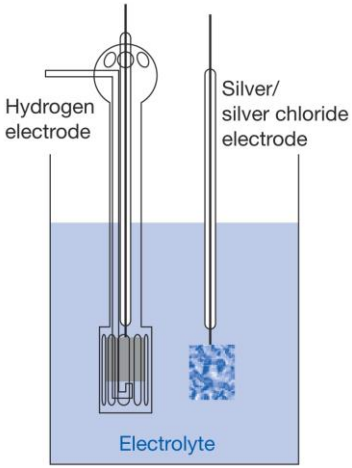
$$Q = \frac{(a_{Cl^-})^2}{p_{Cl_2}}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2 Cl^-}{pCl_2}$$

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{2}{1} = +8.9 mV$$

Determinazione dei potenziali standard E°

e dei coeff. di attività $\gamma_{\pm}$

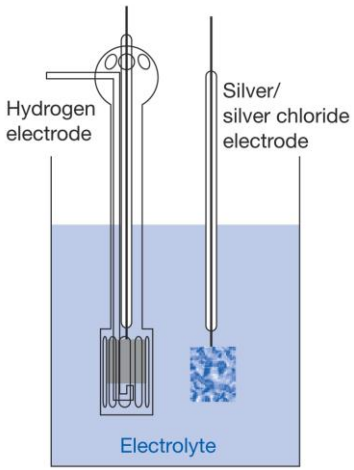


esempio con la pila di Harned

Determinazione rigorosa di E° e di $\gamma_{\pm}$ per Ag|AgCl|Cl^-

Bianchi Mussini pg 148

Si consideri la pila già scritta correttamente



anodo oss catodo rid

$$- \mathrm{Pt(s)} \left| \mathrm{H_2(g,1atm)} \right| \mathrm{HCl(aq,m)} \left| \mathrm{AgCl(s)} \right| \mathrm{Ag(s)} +$$

già scritta in modo corretto, quindi

sin anodo - $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+_{(mH+)} + e$

dx catodo + $AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-_{(mCl-)}$

$$\frac{1}{2}H_{2(g,1atm)} + AgCl(s) \rightarrow H^+_{(mH+)} + Cl^-_{(mCl-)} + Ag(s)$$

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

$$E_{catodo} = E^\circ_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

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

$$E_{catodo} = E°_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{anodo} = E°_{H_2/H^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(f_{H_2}/p°)^{1/2}}$$

$$E° \; H_2/H^+ = 0$$

$$E = E°_{AgCl/Ag,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} a_{Cl^-}}{(f_{H_2}/p°)^{1/2}}$$

se f_{H2} si approssima a P°,

attività = m × γ

E° dipende solo dalla reazione catodica

$$E = E° - \frac{RT}{F}\ln m_{HCl}^2 - \frac{RT}{F}\ln \gamma_{\pm HCl}^2 = E° - \frac{2RT}{F}\ln m_{HCl} - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm HCL}$$

si può riscrivere isolando a sin i termini noti e a dx quelli incogniti

$$E + \frac{2RT}{F}\ln m_{HCl} = E° - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm HCl}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m_{HCl} = E° - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm HCl}$$

Dalla Debye-Hückel limite per un elettrolita 1:1

$$\ln \gamma_{\pm} = -Am^{1/2}$$

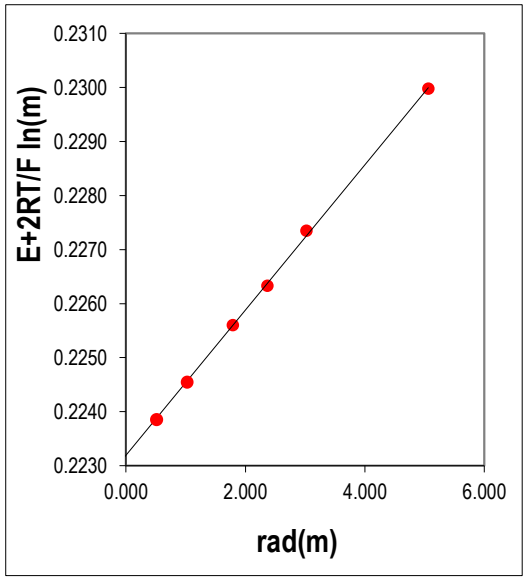
quindi

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m_{HCl} = E° + \frac{2RT}{F} A\, m_{HCl}^{1/2}$$

si riporta in grafico

$$\underbrace{E + \frac{2RT}{F}\ln m_{HCl}}_{y} = \underbrace{E°}_{q} + \boxed{\frac{2RT}{F}A}\, \underbrace{m_{HCl}^{1/2}}_{x}$$

pendenza a



Si ottiene una retta di pendenza $a = \frac{2RT}{F}A$

L'intercetta rappresenta E° quando x = 0: infatti

$$\lim_{m \to 0}\left[E + \left(\frac{2RT}{F}\right)\ln m_{HCl}\right] = E°$$

Se HCl manifestasse sempre comportamento ideale ($\gamma_{\pm} = 1$) il grafico sarebbe sempre una retta.

La linearità si manifesta solo per concentrazioni < 0.005 m circa

Si ottiene E° = +0.2223 V e la pendenza a della retta = 0.060 a 25 °C

dalla espressione

$$-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm HCl} = a\, m^{1/2}$$

$$-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm HCl} = 0.060\, m^{1/2}$$

$$\log\gamma_{\pm} = -0.51\, m^{1/2}$$

E' la legge limite di Debye Hückel

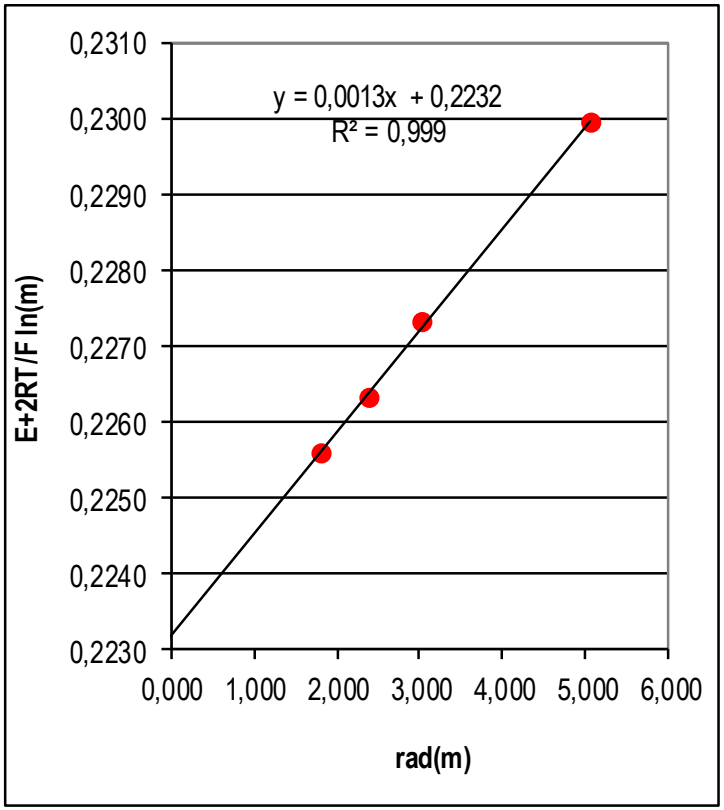
Il valore di **A** fu trovato prima dello sviluppo della teoria !!!

Infatti: come esempio dall'Atkins pag 273

determinare E° per la cella precedente dai dati seguenti:

mCl^{-}*	3.215	5.619	9.138	25.63
E/V	0.52053	0.49057	0.46860	0.41824

(* × 10^{-3})



E° = +0.2232 V

I risultati migliorano e si può apprezzare ancora una cifra significativa se si introducono equazioni di **D-H estese** o **di Guggenheim** o di **Bronsted-Hitchcock**

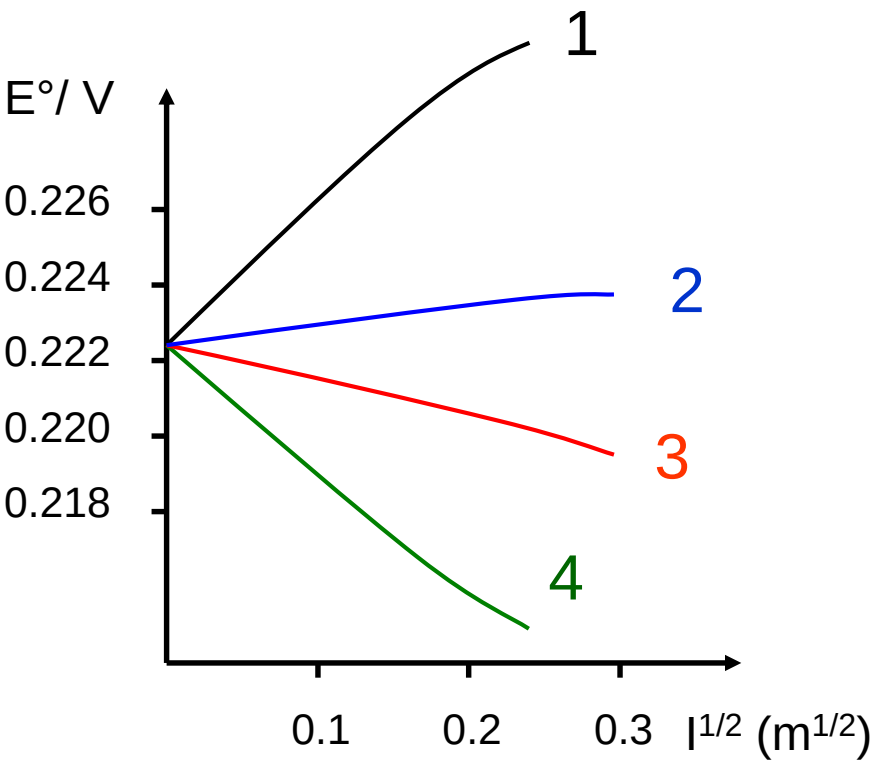
E° = +0.22234 V

Per determinare i valori di $\gamma_{\pm}$

1) si determina prima il valore di E° per estrapolazione

2) si usa l'equazione $$E + \frac{2RT}{F}\ln m_{HCl} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_{\pm HCl}$$

si calcola $\gamma_{\pm}$ per ogni concentrazione m misurando il relativo valore di E



A conc > si osserva un andamento non lineare di E° vs $I^{1/2}$

Grafico comparativo tra varie funzioni di $\gamma_{\pm}$

1 D-H limite

2, 3, 4 D-H modificate

Esempio: determinazione di E° per $Cl_2|Cl^-$

Si costruisce una cella senza giunto liquido

$$Hg|Hg_2Cl_2(s)|Cl_2(g)N_2(g)|HCl(aq,m)|Pt$$

già scritta in modo corretto, quindi

sin anodo - $2Hg(s) + 2Cl^-(g) \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e$

dx catodo + $Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-(aq)$

$$2Hg(s) + Cl_2(g) \rightarrow Hg_2Cl_2(s)$$

$$E = E° - RT/2F \ln(1/p_{(Cl2)})$$

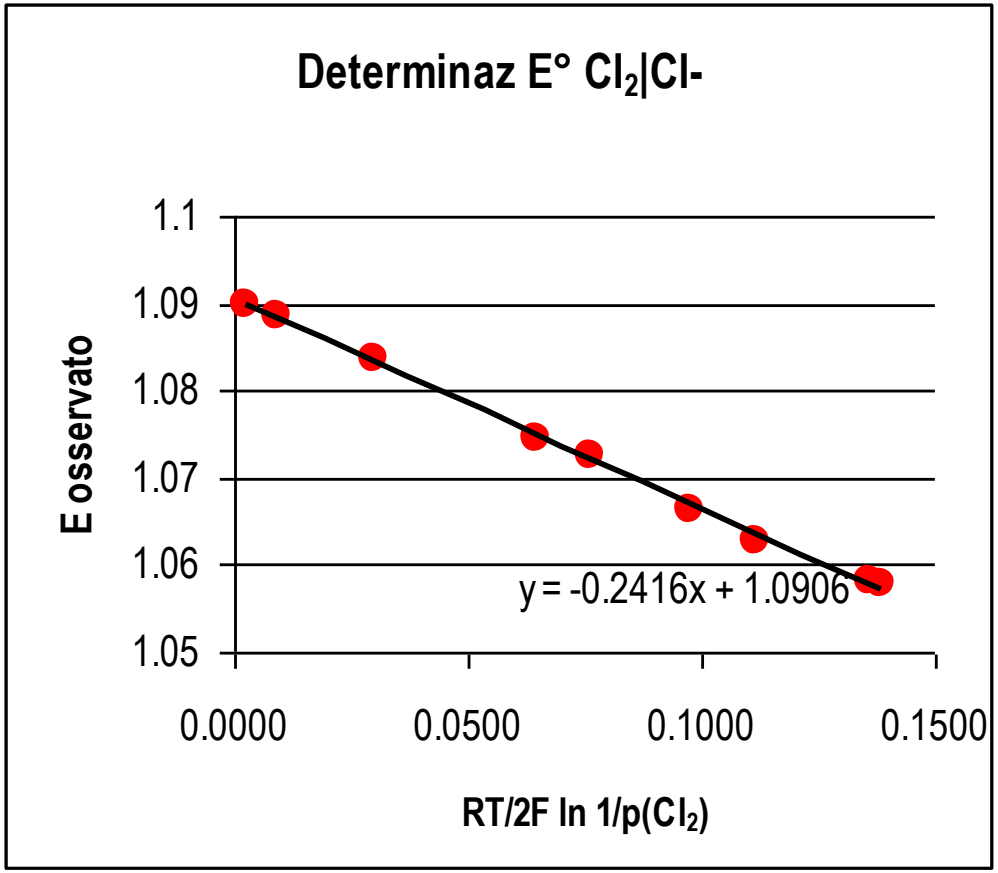
$$E = E° - \underbrace{RT/2F \ln(1/p_{(Cl2)})}_{X}$$

Y

intercetta

Sperimentalmente si misurano E al variare della p di Cl_2

p Cl_2	E misurato
0.0675	1.0578
0.0712	1.0583
0.1140	1.0626
0.1495	1.0662
0.2280	1.0726
0.2830	1.0746
0.5600	1.0838
0.8330	1.0885
0.9560	1.0899



per la cella E° = +1.0906 V rispetto Hg_2Cl_2

Poiché E° per Hg_2Cl_2 = +0.2680 rispetto NHE

E° della cella rispetto NHE = +1.3586 V

Prodotto ionico dell'acqua K_w per via potenziometrica

Bianchi Mussini pg 157

Anche McInnes pg 211

per determinare le K di dissociazione si usa la cella di Harned

- Pt|H_2(1atm)|NaOH(m)|NaCl(m1)|AgCl|Ag +

per questa cella vale:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Cl^-}) = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln(m_{H^+}\gamma_{H^+}m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-})$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_W = \frac{m_{H^+}\gamma_{H^+} m_{OH^-}\gamma_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

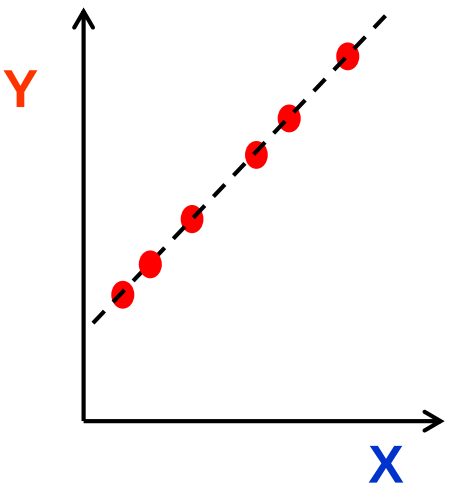
$$m a\, a_{H2O} = 1 \longrightarrow \begin{cases} K_w = m_{H+}\,\gamma_{H+}\,m_{OH-}\,\gamma_{OH-} \\ E = E° - \frac{RT}{F}\ln(m_{H^+}\gamma_{H^+} m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-}) \end{cases}$$

$$E = E° - \frac{RT}{F}\ln K_w - \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-}}{m_{OH^-}\gamma_{OH-}}$$

$$E - E° + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = \frac{RT}{F}\ln K_w - \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

si fa una serie di misure a varie conc. di Cl^- e OH^-
si fa un grafico

$$\underbrace{E - E° + \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}}}_{Y} = \underbrace{-\frac{RT}{F}\ln K_w}_{\text{intercetta}} - \underbrace{I}_{X}$$



I è la forza ionica: al tendere di I a 0, γ tende a 1, il suo ln tende a 0 e quindi l'intercetta della retta sull'asse Y rappresenta RT/F ln Kw

$K_w = 1.0083 \times 10^{14}$ a 25 °C

da confrontare con

$K_w = 1.1 \times 10^{-14}$ a 25 °C da misure di conducibilità

E° PER METALLI ALCALINI

solo da accennare

reagiscono violentemente con H_2O

$$K + H_2O \rightarrow K^+ + OH^- + H_2 + Q$$

Bisogna adoperare un trucco inventato da Lewis nel 1912 (Lewis et al, J.Am.Chem.Soc., 34,119, 1912)

Si adoperano 2 celle, una delle quali senza acqua: esempio per K

1) K|KCl(in etilanammina)|K(amalgama 0.2216%) → E = 1.0478 V

2) K(amalgama 0.2216%)|KCl(1.0168m)|AgCl|Ag → E = 2.1236 V

Si dimostra che questo sistema è equivalente a una pila
K|KCl(1.0168m)|AgCl|Ag E = 3.1714 V

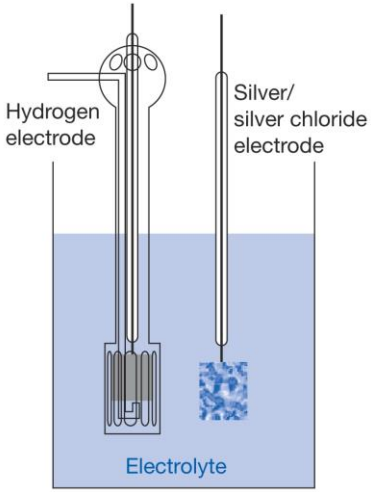
$$E = E° - \frac{RT}{F}\ln(m^2\gamma_\pm^2)$$

m e $\gamma_\pm$ sono relaviti al KCl

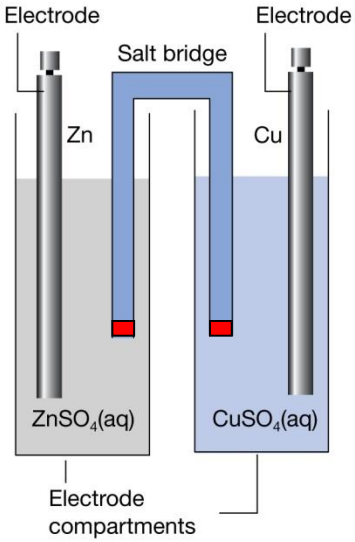
adoperando $\gamma_\pm$ = 0.605 che vale per KCl a conc 1.0168m si ottiene E° = 3.1464 V

POTENZIALI INTERLIQUIDI O

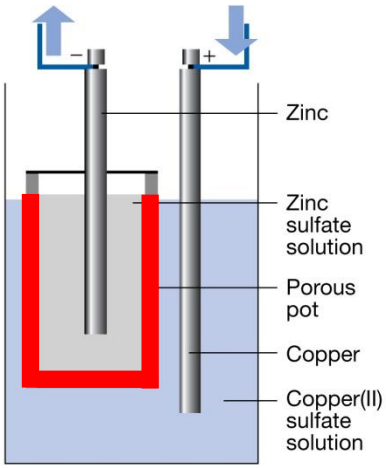
POTENZIALI DI GIUNTO LIQUIDO



pila senza giunto interliquido



pila con 2 giunti interliquidi e ponte salino



pila con giunto interliquido

A causa della diffusione si generano potenziali interliquidi $\mathbf{E_L}$

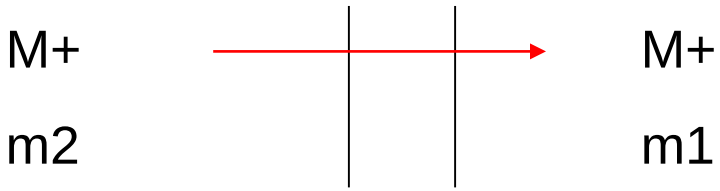
caso1) stesse specie ma ≠ concentrazione

caso2) specie diverse

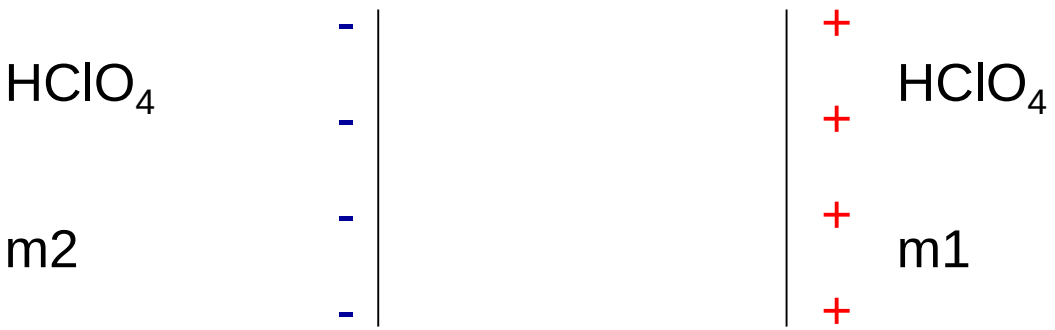
stesse specie a ≠ concentrazione

gli ioni della specie + concentrata diffondono verso la soluzione + diluita

se m2 > m1

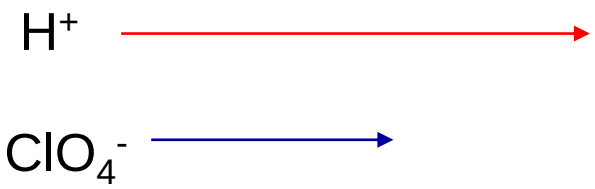


in realtà ci sono sempre almeno 2 ioni con diversa u (mobilità)



ad es. sia m2 > m1

inoltre sia **D** H^+ > **D** ClO_4^-



intuitivamente E_L dipende da D_i o u_i

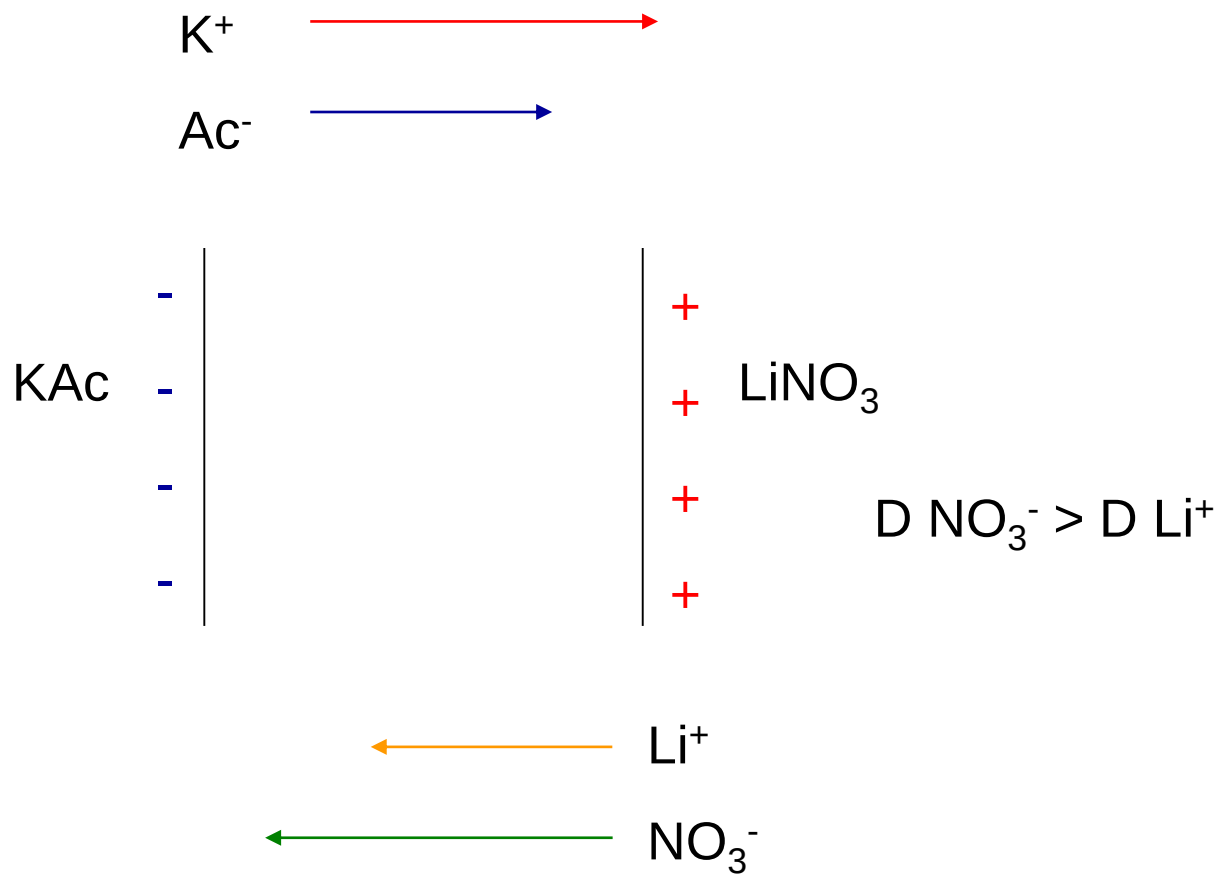
E_L tende ad annullarsi per sali in cui $u_+ = u_-$ ovvero $t_+ = t_-$

CsCl, CsBr, CsI, RbCl, RbBr, **KCl**, KBr, KI, KNO_3, NH_4Cl, ...

CO-PRESENZA DI SPECIE DIVERSE

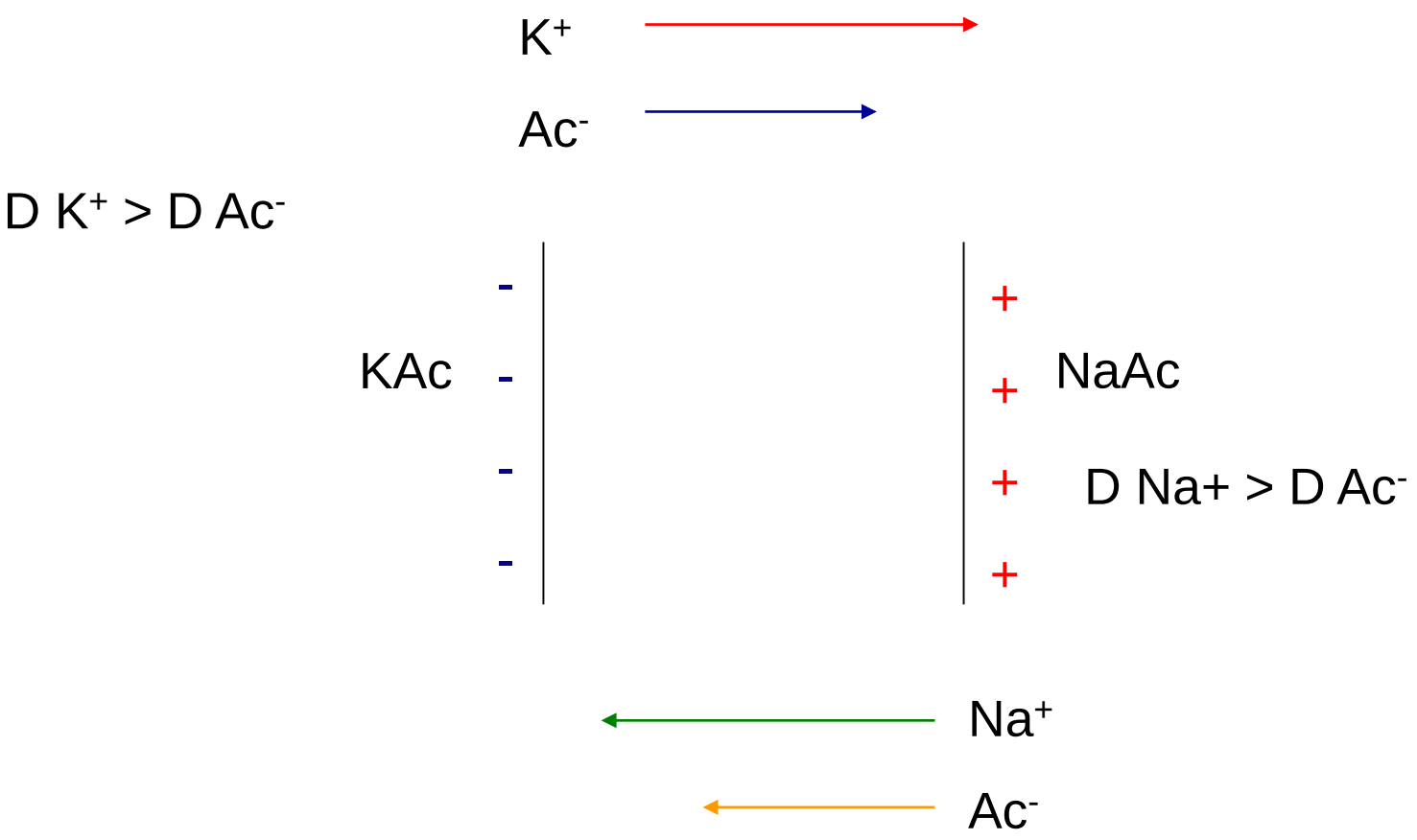
gli effetti possono sommarsi o compensarsi

caso somma es. siano presenti: KAc + $LiNO_3$



caso compensazione

es. siano presenti: KAc + NaAc



E_L inevitabilmente presente in ogni catena in cui ci sia separazione di liquidi

convenzione IUPAC 1953

Per una pila scritta col polo + a dx, $E_L > 0$ se soluzione dx è carica positivamente rispetto a quella di sinistra

Date 2 soluzioni di vari ioni con molalità m_i e $m_i + dm_i$ in contatto attraverso una superficie

m_1	$m_1 + dm_1$
m_2	$m_2 + dm_2$
...	.....
m_z	$m_z + dm_z$

Siano z_1, z_2,... le cariche e t_1, t_2,... i numeri di trasporto

Se passa 1 F di carica allora t_i / z_i cariche si muovono attraverso la sup di contatto

si considerino i potenziali chimici di uno ione i

μ_i a sin

$\mu_i + d\mu_i$ a dx

La differenza di G connessa col trasferimento di 1 mol di specie i da $m_i + dm_i$ a m_i

$$d\Delta G = \mu_i - (\mu_i + d\mu_i) = -d\mu_i$$

per 1 F di carica

$$d\Delta G = -\sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, d\mu_i]$$

poiché $\mu_i = \mu°_i + RT \ln a_i$

$$d\Delta G = -\sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, d\mu_i^0] - \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, RT\, d \ln a_i]$$

$$d\Delta G = -\sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, d\mu_i^0] - \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, RT\, d \ln a_i]$$

$\mu°_i$ è costante e se a anche T costante

$$d\Delta G = -\sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, RT\, d \ln a_i]$$

ma $dE_L = -d\Delta G/F$

$$dE_L = \frac{RT}{F} \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\, d \ln a_i]$$

Passando dagli infinitesimi ai finiti e quindi le due concentrazioni siano m_1 e m_2, le attività corrispondenti a_1 e a_2 e i coeff. di attività γ_1 e γ_2

$$E_L = \frac{RT}{F} \int_{a1}^{a2} \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\ \ d \ln a_i]$$

$$E_L = \frac{RT}{F} \int_{m1}^{m2} \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\ \ d \ln m_i] + \frac{RT}{F} \int_{\gamma 1}^{\gamma 2} \sum_i [(\frac{t_i}{z_i})\ \ d \ln \gamma_i]$$

parte ideale di E_L

parte non ideale di E_L

a e t possono variare tra le due concentrazioni ma nel caso di specie 1:1 e approssimando t indipendente dalla variazione di a

$$E_L = \frac{RT}{F} t_+ \ln\left(\frac{a_{+,2}}{a_{+,1}}\right) - \frac{RT}{F} t_- \ln\left(\frac{a_{-,2}}{a_{-,1}}\right)$$

dalla $t_- = 1 - t_+$

$$E_L = \frac{RT}{F}\, t_+ \ln\left(\frac{(a_+ a_-)_2}{(a_+ a_-)_1}\right) - \frac{RT}{F}\, \ln\left(\frac{a_{-,2}}{a_{-,1}}\right)$$

$$E_L = \frac{2RT}{F}\, t_+ \ln\left(\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}\right) - \frac{RT}{F}\, \ln\left(\frac{a_{-,2}}{a_{-,1}}\right)$$

se $a_\pm = a_+ = a_-$

$$E_L = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}\right)$$

$$E_L = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}\right)$$

$\downarrow$

$\downarrow$

E_L cresce al crescere della differenza tra t_+ e t_-

$\downarrow$

si raggiunge un E_L limite se una membrana impedisce la diffusione di uno dei 2 ioni

Casi + complessi portano ad equazioni più complesse

Nel caso di elettroliti univalenti con uno ione a comune e stessa concentrazione es: NaCl e KCl

$$\downarrow$$

$$E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{anodo}}{\Lambda_{catodo}}$$

equazione di Lewis-Sargent

Esempio:

Determinare come variano i valori di E_L per 2 soluzioni a contatto, rispettivamente di NaCl e HCl, dai dati seguenti:

c = 0.01 M: Λ HCl =412.00 Λ NaCl =118,51 Ω^{-1} cm^2 $equiv^{-1}$

c = 0.1 M: Λ HCl =391.32 Λ NaCl =106.74

$$E_{L1}=0.059159 \log \frac{412}{118.51} = 0.032 \text{ V}$$

$$E_{L2} = 0.033 \text{ V}$$

PONTE SALINO

Per minimizzare E_L si interpone tra le due soluzioni un ponte contenente un sale 1:1 equitrasferente.

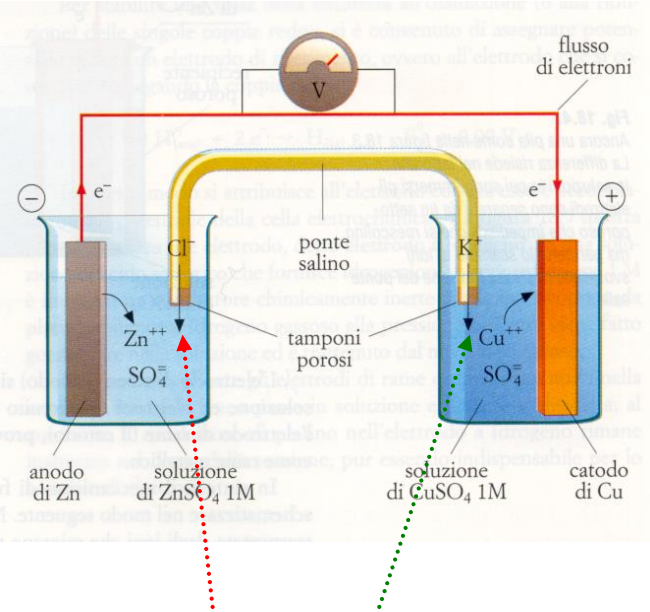
sale migliore CsCl che fornisce soluzioni fino a 11.3 m

$t_+ = 0.502$ $t_- = 0.498$

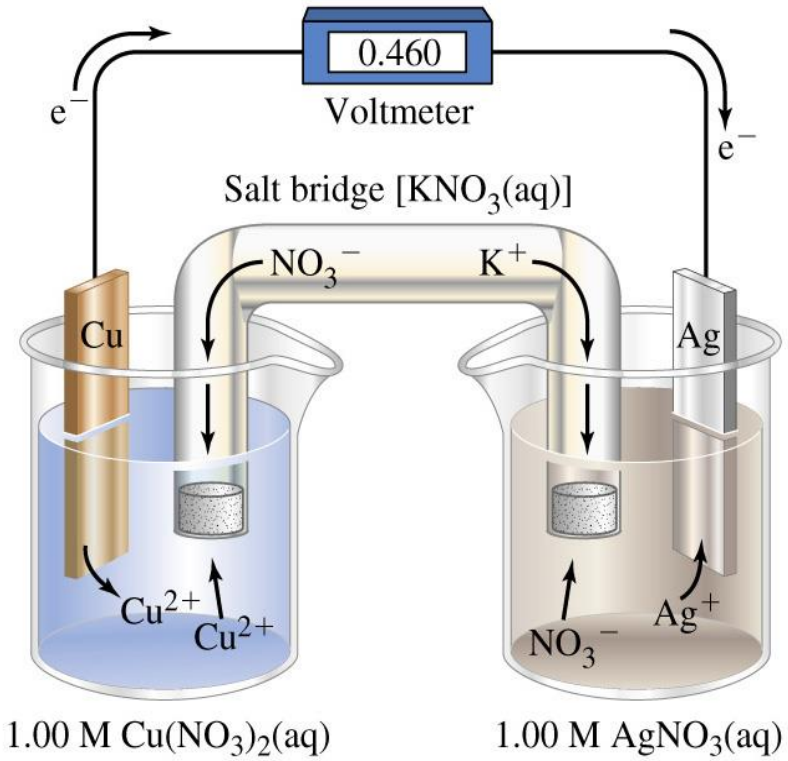
problema: costo elevato: 5g 100 euro

sale più usato KCl

$t_+ = 0.490$ $t_- = 0.510$



si costruiscono 2 giunzioni



In questo caso non si può usare KCl! Perché?

Con la pila di Guggenheim si misurano E_L per KCl

-Ag|AgCl|HCl(m = 0.1)||KCl(m = x)||KCl(m = 0.1)|AgCl|Ag+

x (m)	E mV 25°C
0.1	28
0.2	20
0.5	12
1.0	8
1.75	5
2.5	3
3.5	1

E_L dipende

1) dalla differenza di t: diminuisce se $t_+/t_- \rightarrow 1$

2) dalla concentrazione del sale: diminuisce al crescere della conc

Nota: non sempre si riesce a fare questa parte per motivi di tempo

Determinazione di $\mathbf{t_{\pm}}$ mediante **pile con trasporto**

Bianchi Mussini pag 167

È praticamente impossibile descrivere rigorosamente la termodinamica dell'interfase tra due soluzioni di diversa natura a contato attraverso una giunzione interliquida.

È possibile invece fare una trattazione rigorosa se le due soluzioni contengono lo stesso soluto a diversa concentrazione.

Esempio: si considera la pila di **Helmholtz con trasporto** in cui le conc di HCl differiscono di un infinitesimo dm

- $Pt|H_2(1atm)|HCl(m)$ || $HCl(m+dm)|H_2(1atm)|Pt$ +

Si considera il passaggio di 1 F di carica:

polo -

reaz. elettr. $1/2\ H_2(1atm) - e \rightarrow H^+(m)$

trasporto ionico nella giunzione

$t_+H^+(m) \rightarrow t_+H^+(m+dm)$

$t_-Cl^-(m+dm) \rightarrow t_-Cl^-(m)$

bilancio - scompare $1/2\ H_2(1atm)$ per reaz. elettrodica

si formano per migrazione

$1-t_+ (= t_-)H^+(m)$ e $t_-Cl^-(m)$

polo +

reaz. elettr. $H^+(m+dm) + e \rightarrow 1/2\ H_2(1atm)$

trasporto ionico nella giunzione

$t_+H^+(m) \rightarrow t_+H^+(m+dm)$

$t_-Cl^-(m+dm) \rightarrow t_-Cl^-(m)$

---

bilancio +

formazione $1/2\ H_2(1atm)$

scompaiono per migrazione

$1-t_+(= t_-)H^+(m+dm)$ e $t_-Cl^-(m+dm)$

reazione globale della pila

$$t_- H^+(m+dm) + t_- Cl^-(m+dm) \rightarrow t_- H^+(m) + t_- Cl^-(m)$$

se la diff di conc. è infinitesima allora anche la diff di potenziale chimico e di potenziale elettrico E_t sono infinitesime

$$d\Delta G = t_- [\mu_{H+}(m) - \mu_{H+}(m+dm)] + t_- [\mu_{Cl-}(m) - \mu_{Cl-}(m+dm)]$$

$$= t_- [-d\mu_{H+} - \mu_{Cl-}] = -t_- [RT\ d\ \ln a_{H+} + RT\ d\ \ln a_{Cl-}]$$

$$= t_- RT\ d\ \ln(m_{H+}\gamma_{H+}\ m_{Cl-}\gamma_{Cl-}) = -2t_- RT\ d\ \ln (m\ \gamma_{\pm})_{HCl}$$

$$= -2t_- RT\ d\ \ln (a_{\pm})_{HCl}$$

Poiché $-d\Delta G / F = dE_t$

$$dE_t = 2t_- \frac{RT}{F} d\ln(a_\pm)_{HCl} = 2t_- \frac{RT}{F} d\ln(m\gamma_\pm)_{HCl}$$

Si considera ora una pila doppia detta

pila di Helmholtz senza trasporto

- Pt|H_2|HCl(m)|AgCl|Ag|Pt--Pt|Ag|AgCl|HCl(m+dm)H_2|Pt +

p di H_2 = 1 atm

è costituita da 2 pile di Harned collegate in opposizione

$$E1 = E^\circ - \frac{2RT}{F}\ln(a_\pm) \qquad E2 = E^\circ - \frac{2RT}{F}\ln(a_\pm + da_\pm)$$

se $(a_\pm + d\,a_\pm) > a_\pm \Rightarrow$ E1 > E2

E1 - E2 = dE $$dE = \frac{2RT}{F} d\ln(a_{\pm})_{HCl} = \frac{2RT}{F} d\ln(m\gamma_{\pm})_{HCl}$$

$$\begin{cases} dE_t = 2t_- \frac{RT}{F} d\ln(m\gamma_{\pm})_{HCl} \\ dE = \frac{2RT}{F} d\ln(m\gamma_{\pm})_{HCl} \end{cases}$$

$$\frac{dE_t}{dE} = t_-$$

In pratica si misurano E ed E_t **finite** e si fanno soluzioni a conc molto vicine ma comunque che differiscono di una quantità finita e non infinitesima

bisogna integrare le 2 espressioni e dato che $t_- = f(a)_{HCl}$

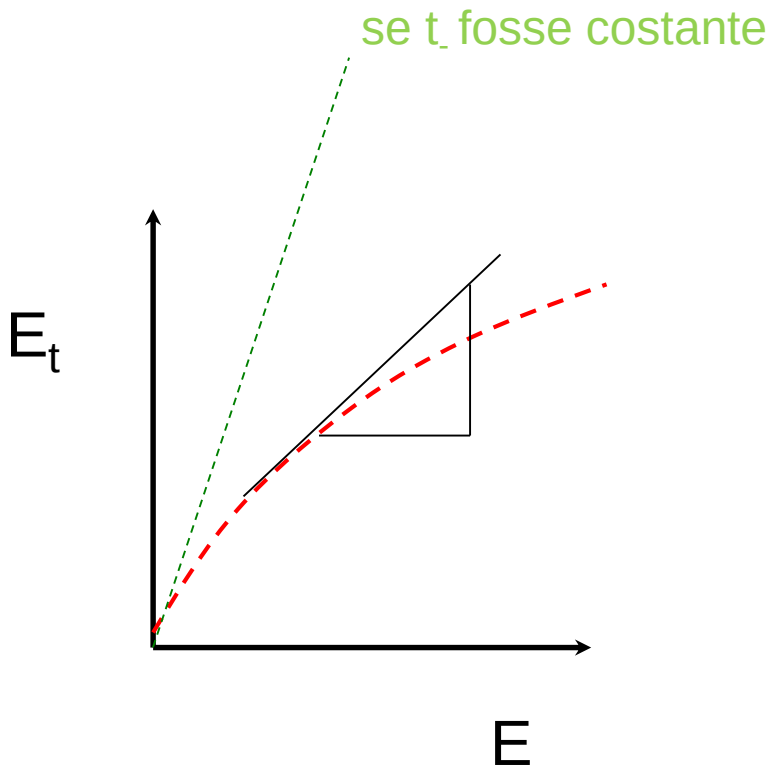
$$E_t = \frac{2RT}{F}\int_{(a_\pm)_1}^{(a_\pm)_2} t_- \, d\ln(a_\pm)_{HCl}$$

$$E = \frac{2RT}{F}\int_{(a_\pm)_1}^{(a_\pm)_2} d\ln(a_\pm)_{HCl} = \frac{2RT}{F}\ln\frac{(m\gamma_\pm)_2}{(m\gamma_\pm)_1}$$

Poiché $t_- < 0$, per lo stesso intervallo di concentrazioni $E_t < E$

Il grafico $E_t = f(E)$ è una curva perché t dipende dal valore di $a_{\pm}$

t_- è il coef angolare della tangente alla curva in ogni punto al quale corrisponde una certo valore di $a_{\pm}$.



Alcuni sali come CsCl, CsBr, CsI,…KCl,…presentano $t_+ \approx t_- \approx 0.5$ indipendente dalla concentrazione e sono adoperati per i ponti salini.

Col metodo appena visto si è usata una pila reversibile agli ioni H^+ e **si è determinato t_-:**

Per determinare t_+, in modo del tutto analogo, occorre una pila con trasporto reversibile agli ioni Cl^- del tipo:

- Pt|Ag|AgClHCl(m+dm) || HCl(m)|AgCl|Ag|Pt +

Si può dimostrare che per essa vale
$dE_t = 2t_+ (RT/F) d \ln(a_\pm)_{HCl} = 2t_+ (RT/F) d \ln(m\gamma_\pm)_{HCl}$

La pila senza trasporto da considerare è quella sotto riportata: $P_{H2} = 1$ atm

- Pt|Ag|AgCl|HCl(m+dm)|H_2|Pt--Pt|H_2|HCl(m)|AgCl|Ag|Pt +

Quindi riassumendo

Per pile con trasporto reversibili ai cationi si ottiene t_-

$dE_t^+/dE = t_-$

Per pile con trasporto reversibili agli anioni si ottiene t_+

$dE_t^-/dE = t_+$

Le misure da effettuare sono molto delicate e impegnative e vanno effettuate con particolare attenzione: si devono usare concentrazioni molto vicine tra loro che implicano piccole differenze di potenziale

Basterebbe misurare t_+ per avere t_- o viceversa.

Spesso vengono fatte entrambe per aumentare la sensibilità e l'accuratezza del sistema.