

Proprietà termodinamiche delle soluzioni di elettroliti

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche
- 2 Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche
- 3 Celle elettrochimiche
- 4 Misure di pH

- 1 Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche
- 2 Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche
- 3 Celle elettrochimiche
- 4 Misure di pH

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Caratteristiche delle soluzioni di elettroliti

- Proprietà **peculiari** rispetto alle soluzioni di non elettroliti:
 - **forti interazioni** (di natura Coulombiana) tra gli ioni
 - **forti deviazioni** dalla idealità anche per soluzioni diluite ($\sim 10^{-3}\text{M}$): i coefficienti di attività si discostano fortemente dall'unità.
- Molte reazioni coinvolgono il **trasferimento di elettroni** (celle elettrochimiche)
- Solo alcune (numeri di trasporto) proprietà individuali degli ioni possono essere misurate
 - soluzioni di elettroliti contengono sia cationi che anioni (elettroneutralità)

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Funzioni termodinamiche di formazione degli ioni

entalpie ed energie libere di Gibbs di formazione

- Per la reazione: $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$,
 $\Delta_r H^0 = -61.58 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] + \Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f H^0[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ e $\Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$ **non sono** determinabili separatamente
- **Convenzione:** per la reazione $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, p=p^0) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}, a=1)$
 - $\Delta_f H^0[\text{H}^+(\text{aq}, m^0)] = 0$ (a tutte le T)
 - $\Delta_f G^0[\text{H}^+(\text{aq}, m^0)] = 0$ (a tutte le T)
 - **stato standard:** soluzione ipotetica ideale a molalità unitaria

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Funzioni termodinamiche di formazione degli ioni

entalpie ed energie libere di Gibbs di formazione

- Per la reazione: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$,
 $\Delta_r G^0 = -131.23 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0[\text{H}^+(\text{aq})] + \Delta_f G^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = \Delta_f G^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f G^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = -131.23 \text{ kJ/mol}$
- Per la reazione: $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$,
 $\Delta_r G^0 = -54.12 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] + \Delta_f G^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] \implies \Delta_f G^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] = \Delta_r G^0 - \Delta_f G^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f G^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 77.11 \text{ kJ/mol}$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Funzioni termodinamiche di formazione degli ioni

entalpie ed energie libere di Gibbs di formazione

- Per la reazione: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 $\Delta_r H^0 = -167.16 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0[\text{H}^+(\text{aq})] + \Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = \Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = -167.16 \text{ kJ/mol}$
- Per la reazione: $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 $\Delta_r H^0 = -61.58 \text{ kJ/mol}$
 - $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] + \Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f H^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] = \Delta_r H^0 - \Delta_f H^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]$
 - $\Delta_f H^0[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 105.58 \text{ kJ/mol}$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Funzioni termodinamiche di formazione degli ioni

entropie parziali molari

- Per la reazione: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$,

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = -120.7 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$
- A $T=298.16 \text{ K}$, $S^0[\text{Cl}_2(\text{g})]=223.07 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$, $S^0[\text{H}_2(\text{g})]=130.57 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- $\Delta_r S^0 = S^0[\text{H}^+(\text{aq})] + S^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] - \frac{1}{2}S^0[\text{Cl}_2(\text{g})] - \frac{1}{2}S^0[\text{H}_2(\text{g})]$
- **Convenzione:** $S^0[\text{H}^+(\text{aq}), a=1]=0.00 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$ a tutte le T
 - scala **termodinamica**
 - $S^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = \Delta_r S^0 + \frac{1}{2}S^0[\text{Cl}_2(\text{g})] + \frac{1}{2}S^0[\text{H}_2(\text{g})] = 56.5 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
- Le entropie parziali molari degli ioni possono anche essere **negative**
 - relative allo ione H^+ in acqua
 - $S^0[\text{Cl}^-(\text{aq})]=56.5 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$, $S^0[\text{Mg}^{2+}(\text{aq})]=-128 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$
 - ioni con raggi ionici piccoli ed altamente carichi inducono una struttura locale ordinata delle molecole d'acqua circostanti

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Funzioni termodinamiche di formazione degli ioni

formazione di $\text{H}^+(\text{aq})$ in condizioni standard: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$

- $\Delta_f S^0 = S^0[\text{H}^+(\text{aq})] - \frac{1}{2} S^0[\text{H}_2(\text{g})] = -65.287 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$ a $T = 298.16 \text{ K}$
- scala **elettrochimica**: $\Delta_f S^0 = 0.00 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$ a $T = 298.16 \text{ K}$

$\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

- $\Delta_r H^0 = -16.7 \text{ kcal/mol}$ (da misure calorimetriche)
- $\Delta_r G^0 = -18.6 \text{ kcal/mol}$ (da misure di FEM)
- $\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = 6.22 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}$
- $\Delta_r S^0 = S^0[\text{H}_2(\text{g})] + S^0[\text{Cd}^{2+}(\text{aq})] - 2S^0[\text{H}^+(\text{aq})] - S^0[\text{Cd}(\text{s})]$
 - $S^0[\text{Cd}(\text{s})] = 12.3 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}$ a $T = 298.16 \text{ K}$
 - $S^0[\text{H}_2(\text{g})] = 31.23 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}$ a $T = 298.16 \text{ K}$
- $S^0[\text{Cd}^{2+}(\text{aq})] = \Delta_r S^0 - S^0[\text{H}_2(\text{g})] + S^0[\text{Cd}(\text{s})] = -12.7 \frac{\text{cal}}{\text{Kmol}}$ a $T = 298.16 \text{ K}$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Attività ioniche

- Soluti non elettrolita: $\mu = \underbrace{\mu^0 + RT \ln \left(\frac{m}{m^0} \right)}_{\mu^{ideal}} + RT \ln(\gamma)$
 - $\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1$ valida per soluzioni moderatamente diluite ($\sim 0.1m$)
- Soluti elettrolita: **deviazioni** dalla idealità anche per soluzioni diluite
 - anche per concentrazioni $\sim 10^{-3}m$
 - in lavori precisi si usano le attività
- Elettrolita 1:1 che dissocia: $MX(aq) \longrightarrow M^+(aq) + X^-(aq)$
- $G_m = \mu_+ + \mu_- = (\mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal}) + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_-$
 - $G_m = G_m^{ideal} + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-)$
 - G_m^{ideal} : energia libera di Gibbs molare per una soluzione ideale
 - $RT \ln(\gamma_+ \gamma_-)$: contiene le deviazioni dalla idealità

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Attività ioniche

coefficiente di attività medio: γ_{\pm}

- Elettrolita 1:1 che dissocia: $\text{MX}(\text{aq}) \longrightarrow \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$
- $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$
 - media **geometrica** dei coefficienti di attività individuali (non misurabili)
 - deviazioni dalla idealità **egualmente** distribuite tra cationi ed anioni
- Per un generico elettrolita: $\text{M}_p\text{X}_q(\text{aq}) \longrightarrow p\text{M}^{\nu+}(\text{aq}) + q\text{X}^{\nu-}(\text{aq})$:
- $G_m = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln(\gamma_{\pm}^{p+q})$
- $G_m = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln(\gamma_+^p \gamma_-^q)$
- $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Attività ioniche

coefficiente di attività medio: γ_{\pm}

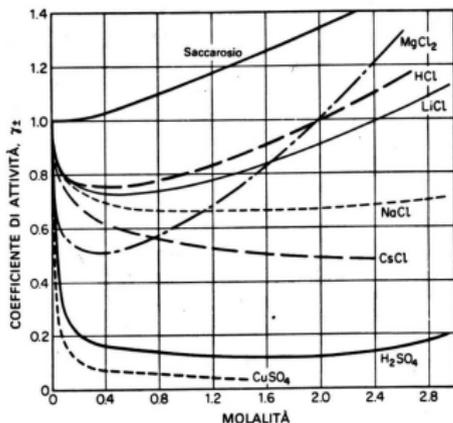


FIG. 10.6 Coefficienti medi di attività molali di elettroliti, con quelli del saccarosio a scopo di confronto.

<i>m</i>	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.875	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809	1.01	1.76
HNO ₃	0.965	0.951	0.927	0.902	0.871	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.783	0.982
H ₂ SO ₄	0.830	0.757	0.639	0.544	0.453	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130	0.124	0.171
NaOH						0.82		0.73	0.69	0.68	0.70	0.89
AgNO ₃			0.92	0.90	0.86	0.79	0.72	0.64	0.51	0.40	0.28	
CaCl ₂	0.89	0.85	0.785	0.725	0.66	0.57	0.515	0.48	0.52	0.71		
CuSO ₄	0.74	0.53	0.41	0.31	0.21	0.16	0.11	0.068	0.047			
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901		0.815	0.769	0.719	0.651	0.606	0.576	0.579
KBr	0.965	0.952	0.927	0.903	0.872	0.822	0.777	0.728	0.665	0.625	0.602	0.622
KI	0.965	0.951	0.927	0.905	0.88	0.84	0.80	0.76	0.71	0.68	0.69	0.75
LiCl	0.963	0.948	0.921	0.89	0.86	0.82	0.78	0.75	0.73	0.76	0.91	1.46
NaCl	0.966	0.953	0.929	0.904	0.875	0.823	0.780	0.730	0.68	0.66	0.67	0.78

● Comportamento generale di γ_{\pm} :

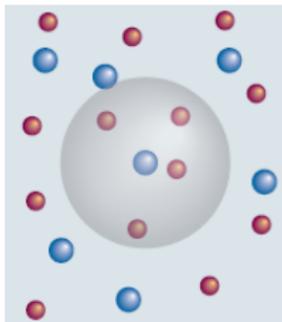
- $\gamma_{\pm} < 1$ per basse concentrazioni
- presenta un minimo a concentrazioni intermedie
- $\gamma_{\pm} > 1$ per alte concentrazioni

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

atmosfera ionica

- Natura a lungo raggio delle interazioni Coulombiane
- **Atmosfera ionica**: probabilità maggiore di trovare ioni di carica opposta nelle vicinanze di uno ione di una data carica
 - interazione di natura elettrostatica di natura **stabilizzante**
 - abbassamento del potenziale chimico dello ione (termine $\ln \gamma_{\pm}$)

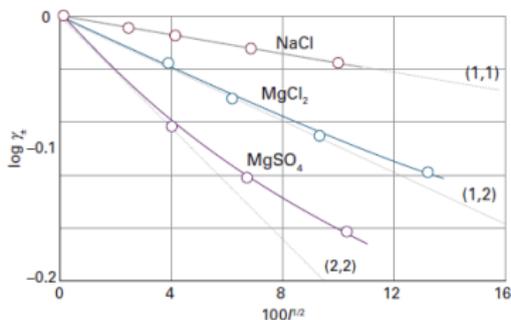


atmosfera ionica positiva attorno ad uno ione negativo in soluzione

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

- **Legge limite:** $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\left(\frac{I}{m^0}\right)}$
 - $A=0.509$ per H_2O a $T=25\text{ }^\circ\text{C}$
 - **forza ionica** della soluzione: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i$, la somma corre su tutte le specie ioniche presenti
 - z_+ e z_- : cariche del catione e dell'anione
- $\log \gamma_{\pm}$ dipende dalla **stechiometria** dell'elettrolita



legge limite di Debye-Hückel per vari tipi di elettroliti

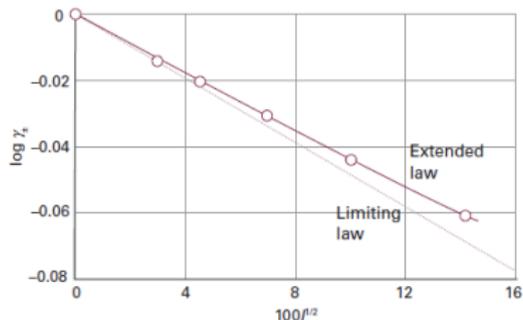
Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

legge estesa di Debye-Hückel

- Legge estesa:
$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+z_-|A\sqrt{\left(\frac{I}{m^0}\right)}}{1+B\sqrt{\left(\frac{I}{m^0}\right)}}$$

- **B**: parametro empirico adimensionale
- Estende l'accuratezza della legge limite
- Più moderne teorie vengono usate per descrivere $\log \gamma_{\pm}$ in soluzioni concentrate



Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

esempio

- Calcolare γ_{\pm} per una soluzione acquosa di KCl $5 \times 10^{-3}m$ alla $T=25^{\circ}C$

- Usiamo la legge limite di Debye-Hückel: $\log \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|A\sqrt{\left(\frac{I}{m^0}\right)}$ con $A=0.509$.
- $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i = \frac{1}{2}(m_{K^+}(1)^2 + m_{Cl^-}(-1)^2) = m_{KCl} = 5 \times 10^{-3}m$
- $\log \gamma_{\pm} = -|1 \times (-1)| \times 0.509 \sqrt{\left(\frac{5 \times 10^{-3}m}{1.00m}\right)} = -0.036$
- $\gamma_{\pm} = 0.920$
- Il valore sperimentale è $\gamma_{\pm} = 0.927$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

esempio

- La solubilità di AgCl in acqua a $T=25^{\circ}\text{C}$ è $s=1.274 \times 10^{-5}\text{m}$.
Calcolare la solubilità di AgCl in una soluzione di K_2SO_4 0.02m .
- $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$:
- $K = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{s}{m^0}\right)^2$
- $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i = \frac{1}{2}(m_{\text{Ag}^+} + m_{\text{Cl}^-}) = s = 1.274 \times 10^{-5}\text{m}$
- $\log \gamma_{\pm} = -|1 \times (-1)| \times 0.509 \sqrt{\left(\frac{1.274 \times 10^{-5}\text{m}}{1.00\text{m}}\right)} = -1.82 \times 10^{-3} \implies$
 $\gamma_{\pm} = 0.996$
- $K = (0.996)^2 \times \left(\frac{1.274 \times 10^{-5}\text{m}}{1.00\text{m}}\right)^2 = 1.61 \times 10^{-10}$
- In presenza di K_2SO_4 0.02m , la forza ionica della soluzione cambia:
- $\text{K}_2\text{SO}_4(s) \longrightarrow 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche

Legge limite di Debye-Hückel

esempio

- $$I = \frac{1}{2}(m_{K^+}z_{K^+}^2 + m_{SO_4^{2-}}z_{SO_4^{2-}}^2 + m_{Ag^+}z_{Ag^+}^2 + m_{Cl^-}z_{Cl^-}^2) \sim$$

$$\frac{1}{2}(m_{K^+}z_{K^+}^2 + m_{SO_4^{2-}}z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2}(2 \times 0.02m + 0.08m) = 0.06m$$
- $$\log \gamma_{\pm} = -|1 \times 1| \times 0.509 \sqrt{\left(\frac{6.0 \times 10^{-2}m}{1.00m}\right)} = -0.12$$
- $$\gamma_{\pm} = 0.76$$
- $$\text{La nuova solubilità è } \frac{s}{m^0} = \frac{\sqrt{1.61 \times 10^{-10}}}{0.76} = 1.7 \times 10^{-5}$$

- 1 Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche
- 2 Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche**
- 3 Celle elettrochimiche
- 4 Misure di pH

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conduttanza e conducibilità specifica

conduttori di I specie

- Trasporto di carica con trascurabile trasporto di materia
 - portatori di carica: e^-
- **I legge di Ohm:** $\Delta\Phi = RI$
 - $\Delta\Phi$: differenza di potenziale elettrico (Volt, $1V = 1\frac{J}{C}$)
 - I : intensità di corrente (Ampere, $1A = 1\frac{C}{s}$)
 - R : resistenza (Ohm, $1\Omega = 1\frac{Vs}{C}$)
- **II legge di Ohm:** $R = \rho\frac{l}{A}$
 - ρ : resistenza specifica, dipende da T , tipo di materiale
 - A : sezione del filo conduttore
 - l : lunghezza del filo

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conduttanza e conducibilità specifica

conduttori di II specie: soluzioni elettrolitiche

- Applicazione di un $\Delta\Phi$ tra due elettrodi causa il moto delle specie cariche in soluzione
- Trasporto di carica avviene con trasporto di materia
 - portatori di carica: ioni positivi (cationi) e negativi (anioni)
- **Conduttanza:** $G = \frac{1}{R}$
 - **R:** resistenza della soluzione elettrolitica
 - $[G] = \frac{C}{Vs} = S$ (Siemens)

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conduttanza e conducibilità specifica

conduttori di II specie: soluzioni elettrolitiche

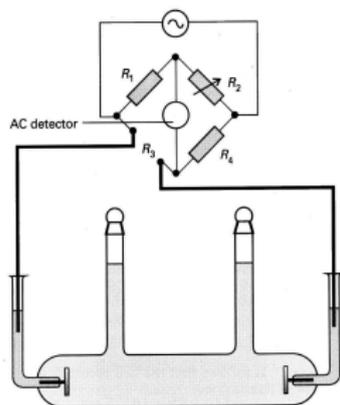
- Sperimentalmente: $G = \frac{\kappa}{\theta}$
 - κ : conducibilità specifica
 - θ : costante di cella
- $\theta = \frac{l}{A}$, dipende da:
 - area degli elettrodi, A , e la loro distanza, l
 - fornita dal costruttore (specifica per una data cella conduttimetrica)
 - determinata prima di ogni misura (soluzione a conducibilità nota di KCl)
 - $[\theta]$: m^{-1} (comunemente in cm^{-1})
- κ dipende da:
 - temperatura, T , e natura del solvente
 - tipo di elettrolita, e sua concentrazione
 - $[\kappa] = \text{Sm}^{-1}$, e usualmente misurata in mScm^{-1}

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conduttanza e conducibilità specifica

misura della conducibilità: ponte di Kohlrausch

- Corrente alternata (AC): evita fenomeni di polarizzazione
- Si regola R_2 finchè non passa corrente nel ramo centrale: $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$
 - $R_1 i_1 = R_3 i_3$, $R_2 i_2 = R_4 i_4$
 - $i_1 = i_2$, $i_3 = i_4$



Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conduttanza e conducibilità specifica

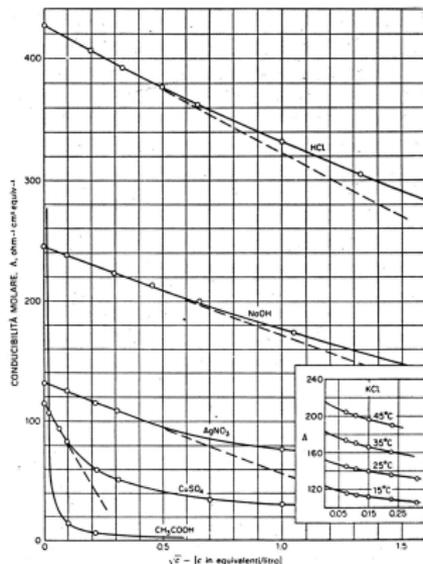
conducibilità molare, Λ_m

- $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$
 - c : concentrazione **molare**
 - $[\Lambda_m] = \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$ (valori tipici $\sim 10\text{mSm}^2\text{mol}^{-1}$)
- $\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{c}$ se $[\kappa] = \text{Scm}^{-1}$, $[c] = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
- **Elettroliti forti**: andamento lineare di Λ_m per basse c .
 - totalmente dissociati (solidi ionici) o ionizzati (acidi forti)
 - forti interazioni di tipo Coulombiano tra ioni (forze a lungo raggio)
- **Elettroliti deboli**: forte variazione di Λ_m con c per $\lim_{c \rightarrow 0}$. Bassi valori a concentrazioni intermedie
 - parzialmente dissociati in soluzione, acidi deboli (i.e. CH_3COOH), basi deboli (i.e. NH_3) ...
 - concentrazione degli ioni dipende in maniera complicata dalla concentrazione dell'elettrolita

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conducibilità molare, Λ_m

dipendenza di Λ_m da \sqrt{c}



Conducibilità molari a 298.15 K di alcuni elettroliti in soluzione acquosa in funzione della radice quadrata della concentrazione. L'insero mostra la dipendenza dalla temperatura di Λ per KCl.

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Dipendenza di Λ_m da \sqrt{c}

legge di Kohlrausch

- Legge empirica: $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A\sqrt{c}$
 - valida per soluzioni diluite di elettroliti forti
 - A dipende essenzialmente dalla stechiometria (1:1, 1:2, ...)
dell'elettrolita
 - Λ_m^0 : Conducibilità molare a diluizione infinita ($\Lambda_m^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m$)
 - Λ_m^0 ottenuto per **estrapolazione**
- Dipendenza $\sim \sqrt{c}$: effetto **ritardante** dell'atmosfera ionica

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conducibilità molare a diluizione infinita, Λ_m^0

legge della migrazione indipendente degli ioni: $\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

- Espressa come somma di contributi ionici **individuali**: $\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$
 - in generale: $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$
- Uniche proprietà ioniche individuali misurabili

$\Lambda_m^0(\text{NaCl})$	128.1	$\Lambda_m^0(\text{NaNO}_3)$	123.0	$\Lambda_m^0(\text{NaOH})$	246.5
$\Lambda_m^0(\text{KCl})$	149.8	$\Lambda_m^0(\text{KNO}_3)$	145.5	$\Lambda_m^0(\text{KOH})$	271.0
diff.	21.7		22.5		24.5

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Legge della diluizione di Ostwald

elettroliti deboli

- **Elettroliti deboli:** parzialmente dissociati in H_2O
 - acidi deboli (i.e. CH_3COOH), basi deboli (i.e. NH_3), ...
- Marcata dipendenza di Λ_m da c
 - Λ_m aumenta sensibilmente nel $\lim_{c \rightarrow 0}$
 - **grado di dissociazione**, α aumenta con la diluizione
- $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$
- $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\text{HA}}} = K_c K_\gamma$
 - Soluzioni diluite: $K \sim K_c$ ($K_\gamma \sim 1$)
- $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$
- $K_c = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}$
 - all'equilibrio, $[\text{HA}] = c(1 - \alpha)$, $[\text{A}^-] \sim [\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha$

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Legge della diluizione di Ostwald



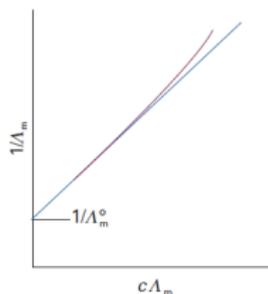
$$\bullet \quad \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c\Lambda_m}{K_c(\Lambda_m^0)^2}$$

• $\frac{1}{\Lambda_m}$ vs $c\Lambda_m$ approssima una retta per $\lim_{c \rightarrow 0}$, con intercetta $\frac{1}{\Lambda_m^0}$

• Valori più accurati di Λ_m^0 :

$$\bullet \quad \Lambda_m^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \Lambda_{\text{Ac}^-}^0 = (34.96 + 4.09) = 39.05 \text{ mSm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$\bullet \quad \Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \Lambda_m^0(\text{HCl}) - \Lambda_m^0(\text{NaCl})$$



Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Mobilità ioniche

velocità di deriva, v_d

- Campo elettrico \mathbf{E} genera una risultante non nulla di \mathbf{v} nella direzione del campo
- Moto accelerato degli ioni di carica q : $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$
- $E = \frac{\Delta\Phi}{l}$
 - $\Delta\Phi$: differenza di potenziale tra gli elettrodi
 - l : distanza tra gli elettrodi
- Forza di attrito (Formola di Stokes) $\mathbf{F}_{fric} = -6\pi\eta a\mathbf{v}$
 - a : raggio idrodinamico dello ione
 - η : viscosità del mezzo
 - \mathbf{F}_{fric} aumenta all'aumentare di v
- Velocità costante quando $qE = 6\pi\eta a v_d \implies v_d = \frac{q}{6\pi\eta a} E$
 - v_d : velocità di deriva

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Mobilità ioniche

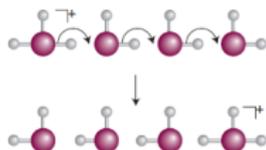
velocità di deriva, v_d

- **Mobilità ionica:** $u = \frac{q}{6\pi\eta a}$
 - velocità di deriva per campo elettrico unitario (modulo)
 - dipende da: T , tipo di solvente (η dipende dal solvente e da T), carica dello ione, q , raggio idrodinamico dello ione, a
- u aumenta all'aumentare di q e al diminuire del raggio idrodinamico a
 - ioni piccoli e di elevata carica hanno grande a
 - spiega il trend riscontrato negli ioni dei metalli alcalini
- Elevata mobilità di H^+ dovuto a un meccanismo di **hopping**

Table 19B.2* Ionic mobilities in water at 298 K, $u/(10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1})$

	$u/(10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1})$		$u/(10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1})$
H^+	36.23	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

* More values are given in the Resource section.

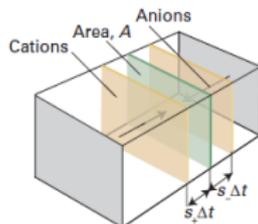


Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Mobilità e conducibilità

derivazione di $\lambda_i = z_i u F$

- Elettrolita forte a concentrazione c (M) che dissocia (o ionizza)
 - ν_+ cationi e ν_- anioni per unità formula
- $N_a \nu c$ ioni per **unità di volume**
 - $N_a \nu_+ c$ cationi e $N_a \nu_- c$ anioni
- $J = \frac{(ze) N_a \nu c v_d A \Delta t}{A \Delta t} = z F \nu c u E$
 - F : Faraday, q di 1 mol di e^- ($1F = N_A e = 9.64853 \times 10^3 C$)
 - J : q che attraversa una superficie unitaria nell'unità di tempo (flusso)



Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Mobilità e conducibilità

derivazione di $\lambda_j = z_j u F$

- $I = JA = zF \nu c u \frac{A}{l} \Delta \Phi$
- $k = zF \nu c u \implies \lambda = zuF$ ($\lambda^0 = zu^0 F$)
- $\Lambda_m^0 = F \sum_j \nu_j u_j^0 z_j$
- Uniche proprietà ioniche individuali misurabili

Table 19B.2* Ionic mobilities in water at 298 K, $u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$

	$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$		$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$
H ⁺	36.23	OH ⁻	20.64
Na ⁺	5.19	Cl ⁻	7.91
K ⁺	7.62	Br ⁻	8.09
Zn ²⁺	5.47	SO ₄ ²⁻	8.29

* More values are given in the *Resource section*.

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Mobilità e conducibilità

numeri di trasporto, t_i

- **Frazione** della corrente totale trasportata da un particolare tipo di ione

$$\bullet t_i = \frac{I_i}{\sum_{j=1}^N I_j} \implies \sum_{i=1}^N t_i = 1$$

$$\bullet t_i = \frac{z_i u_i \nu_i}{\sum_{j=1}^N z_j u_j \nu_j}$$

$$\bullet I_i = z_i F \nu_i c u_i \frac{A}{l} \Delta \Phi$$

- $t_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}}$ per un elettrolita simmetrico ($\nu_{+} = \nu_{-}$)

- a diluizione infinita: $t_{\pm}^0 = \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_{+}^0 + \lambda_{-}^0}$

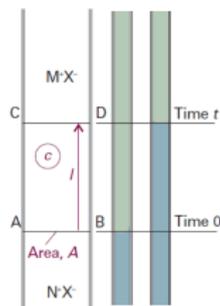
- ponti salini usano elettroliti per i quali $t_{+} \sim t_{-}$
- unica proprietà ionica individuale misurabile

Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Misura dei numeri di trasporto

Metodo del confine mobile

- Soln. di NX più **densa** di MX ($u_{M+} > u_{N+}$)
 - MX: soluzione **guida**
 - NX: soluzione **indicatrice**
- Corrente I per un tempo Δt : confine si muove di l
 - $l_+ = t_+ l$ e $l_+ \Delta t = t_+ I \Delta t$
 - $l_+ \Delta t = (c/AN_A)z_+ e = c/Az_+ F \implies t_+ = \frac{z_+ c/A F}{I \Delta t}$

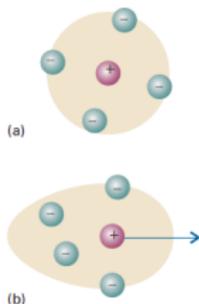


Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

Conducibilità e interazioni ione-ione

teoria di Debye-Hückel-Onsager

- **Effetto di rilassamento:** **asimmetria** dell'atmosfera ionica:
 - si forma solo parzialmente
 - baricentro della carica non coincide con lo ione centrale
 - u_i aumentano all'aumentare della ν della AC
- **Effetto elettroforetico:** **moto relativo** dell'atmosfera e dello ione
 - sotto \mathbf{E} si muovono in direzioni opposte (η apparente maggiore)



- 1 Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche
- 2 Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche
- 3 Celle elettrochimiche**
- 4 Misure di pH

Celle Elettrochimiche

Classificazione

- **Cella elettrochimica:** due **elettrodi** (o conduttori metallici) in contatto con un **elettrolita**
 - soluzione, liquido o solido
- **Comparto elettrodico:** elettrodo e il suo elettrolita
- I due elettrodi possono avere in comune lo stesso comparto
- Se i comparti sono separati, possono essere connessi con un **ponte salino**
 - tubo a forma di U, contenente una soluzione elettrolitica concentrata in agar, che completa il circuito elettrico
- **Celle galvaniche:** celle elettrochimiche che producono elettricità come risultato di una reazione **spontanea** che avviene al loro interno
- **Celle elettrolitiche:** celle elettrochimiche dove una reazione **non spontanea** è fatta avvenire da una sorgente esterna di corrente

Celle Elettrochimiche

Classificazione degli elettrodi

elettrodi di I specie

- Elettrodo metallico immerso in una soluzione di un suo ione
- Notazione: $M(s) | M^{n+}(aq)$
 - |: interfase (elettrodo/soluzione in questo caso)
 - i.e. Zn(s) immerso in una soluzione di $ZnSO_4(aq)$ ($Zn(s) | Zn^{2+}(aq)$)
- Semireazione: $M^{n+}(aq) + ne^- \longrightarrow M(s)$
 - $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$

Celle Elettrochimiche

Classificazione degli elettrodi

elettrodi a gas

- Sono considerati elettrodi di I specie
- Elettrodo di metallo inerte (conduttore) come Pt
 - assiste il trasporto elettronico
- Elettrodo a H_2 : $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g,p}) \mid \text{H}^+(\text{aq, m})$
 - semireazione: $\text{H}^+(\text{aq, m}) + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$
- Elettrodo a O_2 : $\text{Pt(s)} \mid \text{O}_2(\text{g,p}) \mid \text{OH}^-(\text{aq, m})$
 - semireazione: $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq, m})$

Celle Elettrochimiche

Classificazione degli elettrodi

elettrodi di II specie

- Elettrodo di metallo, **ricoperto** di un suo sale poco solubile, e **immerso** in una soluzione dell'anione del sale
 - soluzione satura (di solito)
- Elettrodo a **calomelano saturo**: $\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq, sat.})$
 - elettrodo **SCE**
 - semireazione: $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq, sat.})$
- Elettrodo a **Ag/AgCl**: $\text{Ag}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq, sat.})$
 - semireazione: $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq, sat.})$
- Simbologgiati come: $\text{M}(\text{s}) \mid \text{MX}(\text{s}) \mid \text{X}^-(\text{aq})$

Celle Elettrochimiche

Classificazione degli elettrodi

elettrodi di III specie

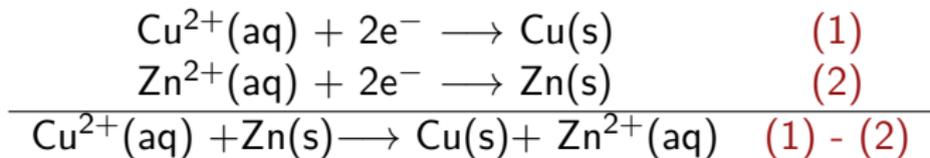
- Elettrodo di metallo nobile (i.e. Pt) immerso in una soluzione contenente una specie in due diversi stati di ossidazione
 - elettrodi **redox**
- Simboleggiati come: $\text{Pt(s)}|\text{Ox(aq)},\text{Red(aq)}$
- Esempio: $\text{Pt(s)}|\text{Fe}^{3+}(\text{aq},m_1),\text{Fe}^{2+}(\text{aq},m_2)$
 - semireazione: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq},m_1) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq},m_2)$

Celle Elettrochimiche

Semireazioni ed elettrodi

reazioni redox

- Reazioni con **trasferimento** di elettroni dall' **agente riducente** (che si ossida) all' **agente ossidante** (che si riduce)
 - **ossidazione**: rimozione di elettroni
 - **riduzione**: addizione di elettroni
- Espressa come differenza di due **semi-reazioni** di riduzione
 - reazioni concettuali che mostrano il guadagno di elettroni



Celle Elettrochimiche

Semireazioni ed elettrodi

reazioni redox

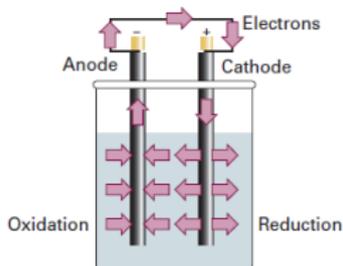
- **Coppie RedOx:** specie ridotta e ossidata di una semireazione
 - Cu^{2+}/Cu
 - Zn^{2+}/Zn
 - **Ox/Red** per la semireazione: $\text{Ox} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Red}$
 - **Quoziente di reazione** della semireazione: esprime la composizione del compartimento elettrodico:
 - $Q = \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$ per $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
 - $Q = \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^0}\right)^{1/2}} \sim \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)^{1/2}}$ per $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$
- m)

Celle Elettrochimiche

Reazioni agli elettrodi

ossidazione e riduzione separati nello spazio

- **Anodo:** ossidazione, $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \nu e^-$
 - elettroni rilasciati all'anodo
- **Catodo:** riduzione, $\text{Ox}_2 + \nu e^- \rightarrow \text{Red}_2$
 - elettroni consumati al catodo
- **Cella galvanica:** Anodo (-), Catodo (+)
- **Cella elettrolitica:** Anodo (+), Catodo (-)

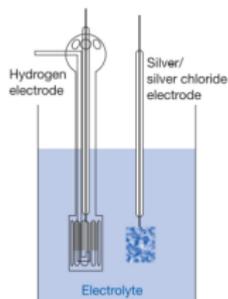


Celle Elettrochimiche

Varietà di celle

celle senza giunto liquido

- Elettrolita comune a entrambi gli elettrodi
 - cella Harned: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g},p)|\text{HCl}(\text{aq},m) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$



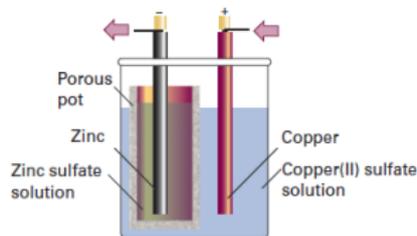
- Cella a concentrazione di elettrodo
 - elettrodi a gas operanti a differenti p
 - $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g},p_1)|\text{HCl}(\text{aq},m) | \text{H}_2(\text{g},p_2) | \text{Pt(s)}$
 - amalgame (soln. in Hg) a differenti concentrazioni
 - $\text{Cd(Hg)}(a_1)|\text{CdSO}_4(\text{aq},a)| \text{Cd(Hg)}(a_2)$

Celle Elettrochimiche

Varietà di celle

celle con giunto liquido

- Diversa concentrazione dello stesso elettrolita nei due compartimenti elettrodi
 - Cella a **concentrazione** di **elettrolita**
 - $M(s) | M^+X^-(aq, a_1) || M^+X^-(aq, a_2) | M(s)$
- Soluzioni di differenti elettroliti nei due comparti
 - **cella Daniell**: $Zn(s) | ZnSO_4(aq, m_1) : CuSO_4(aq, m_2) | Cu(s)$
 - : setto poroso o **giunto liquido**
- Fonte aggiuntiva di ddp (potenziale di giunto liquido)



Celle Elettrochimiche

Potenziale di giunto liquido

esempio: soluzioni di KCl e HCl in contatto

- Differenza di potenziale dovuta alla diversa mobilità di H^+ e K^+
 - separazione di carica all'interfase (stato stazionario)

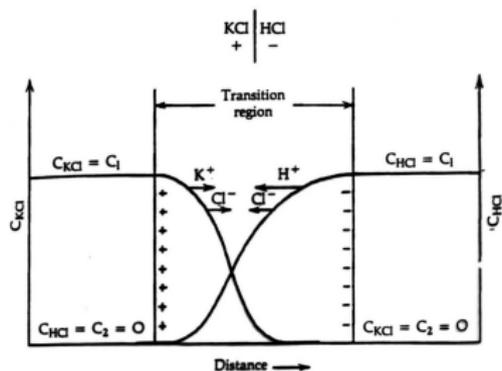


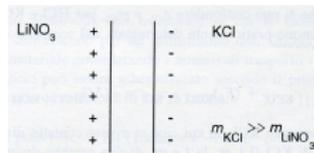
Figure 5.3 Junction between two electrolyte solutions, one containing KCl and the other HCl. The concentration profiles indicate the higher mobility of H^+ ions relative to K^+ ions.

Celle Elettrochimiche

Potenziale di giunto liquido

esempio: soluzioni di LiNO_3 e KCl in contatto

- K^+ e Cl^- hanno mobilità simili ($u_{\text{K}^+} \sim u_{\text{Cl}^-}$)
- Stato stazionario raggiunto per piccole ddp (cortocircuito elettrolitico)
- **Ponte salino**: soluzione concentrata di ioni con mobilità simile (in agar-agar)
 - due potenziali di giunto alle estremità
 - indipendenti dalla concentrazione delle soluzioni elettrolitiche
 - cancellazione parziale



$m(\text{KCl})$	0.1	0.2	0.5	1.00	1.75	2.50	3.50
E (mV, 25°C)	28	20	12	8	5	3	1

Celle Elettrochimiche

Notazione di cella

diagramma di cella

- **Interfasi:** denotate con |
- **Giunto liquido:** denotato con :
- **Interfase tra soluzioni** con potenziale di giunto **eliminato:** ||
- Cella Harned: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g,p})|\text{HCl}(\text{aq},m)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$
- Cella Daniell (setto poroso): $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq},m_1):\text{CuSO}_4(\text{aq},m_2)|\text{Cu(s)}$
- Cella Daniell (ponte salino): $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq},m_1)||\text{CuSO}_4(\text{aq},m_2)|\text{Cu(s)}$
- Cella a concentrazione di elettrolita:
 - $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g,p})|\text{HCl}(\text{aq},m_1)||\text{HCl}(\text{aq},m_2)|\text{H}_2(\text{g,p})|\text{Pt(s)}$

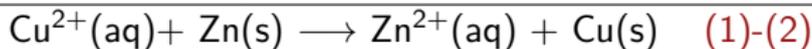
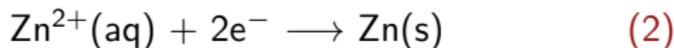
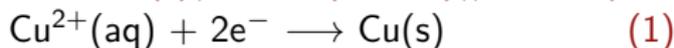
Celle Elettrochimiche

Notazione di cella

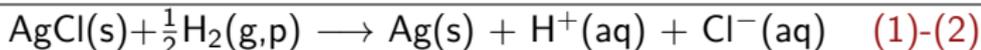
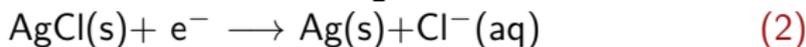
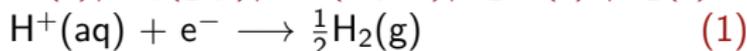
reazione di cella

- Per **convenzione**, nel diagramma:
 - **anodo**: elettrodo a sinistra (ossidazione)
 - **catodo**: elettrodo a destra (riduzione)
 - semireazioni al catodo e anodo scritte come **riduzione**
 - semireazione all'anodo **sottratta** a quella del catodo

- Per la cella: $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq}, m_1)||\text{CuSO}_4(\text{aq}, m_2)|\text{Cu(s)}$



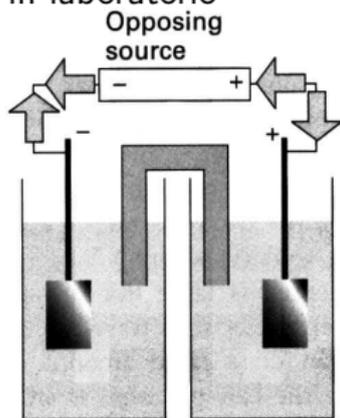
- Per la cella: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p)|\text{HCl}(\text{aq}, m)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$



Celle Elettrochimiche

Potenziale di cella

- Lavoro elettrico (w_{el}) dalla reazione di cella
 - se non ha raggiunto l'equilibrio
- w_{el} dipende dal **potenziale di cella** (o **forza elettromotrice**, f.e.m.), E
 - ddp tra catodo e anodo
- $\Delta G = w_{el,max}$ in condizioni di **reversibilità**
 - la composizione non cambia (assenza di corrente o circuito aperto)
 - ottenuta facilmente in laboratorio

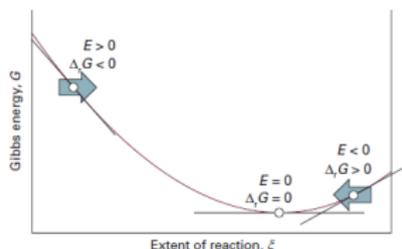


Celle Elettrochimiche

Potenziale di cella

connessione tra proprietà elettriche e misure termodinamiche

- Dalla relazione: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i$
 - $dG = \Delta_r G d\xi$ (T e p costanti)
- $dG = dw_{el} = Edq$ (processo reversibile)
- $dq = -eN_A \nu d\xi = -\nu F d\xi$ nel processo $\xi \rightarrow \xi + d\xi$
 - ν : numero di e^- scambiati nella reazione di cella
- $dG = \Delta_r G d\xi = -E \nu F d\xi \implies \Delta_r G = -\nu FE$



Celle Elettrochimiche

Equazione di Nernst

connessione tra proprietà elettriche e misure termodinamiche

- Dalla relazione: $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
 - $\Delta_r G^0$: potenziale standard di reazione
 - Q : quoziente di reazione
- $-\nu FE = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$
- $E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$
 - $E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{\nu F}$
 - $\frac{RT}{F} \sim 25.7 \text{ mV}$ a $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$
 - determina la dipendenza di E dalla composizione
 - all'equilibrio: $E = 0$
- E^0 : potenziale **standard** di cella
 - tutte le specie chimiche nel rispettivo stato standard ($Q = 1$)

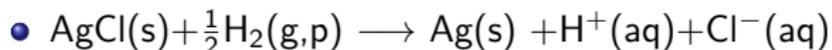
Celle Elettrochimiche

Equazione di Nernst

esempi



- $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$



- $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{\left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}}$

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

potenziali elettrodi standard

- Non è possibile misurare il potenziale di un singolo elettrodo
- **Convenzionalmente:** $E^0(\text{SHE})=0.000\text{V}$ a tutte le T
 - **SHE:** Standard Hydrogen Electrode (elettrodo standard ad H_2)
 - corrisponde a $\Delta_f G^0[\text{H}^+(\text{aq}), a = 1]=0.000\text{V}$
- **Potenziale standard di elettrodo:** **fem standard** della cella:
 - **catodo:** elettrodo in questione
 - **anodo:** SHE
- $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=0.80\text{ V}$ corrisponde alla fem standard della cella:
 - $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})$

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

potenziali elettrodi standard

- $E^0_{AgCl/Ag, Cl^-} = 0.22 \text{ V}$ corrisponde alla fem standard della cella:
 - $Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
 - nelle tabelle è riferita alla reazione: $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$
 - $\Delta_r G^0 < 0$ per la reazione: $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g,p) \rightarrow Ag(s) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$
 - la reazione di cella è spontanea in condizioni standard

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

potenziali elettrodi standard

- I potenziali elettrodi dipendono dalla T

Table 6D.1* Standard potentials at 298 K, E^\ominus/V

Couple	E^\ominus/V
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71

*More values are given in the *Resource section*.

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

fem dai potenziali elettrodi

- E^0 di una cella può essere scritta come **differenza** di potenziali elettrodi
- $E^0 = E^0(\text{catodo}) - E^0(\text{anodo}) = E^0(\text{dx.}) - E^0(\text{sx.})$
- La cella $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(\text{aq})||\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$ è equivalente alle celle in serie:

 $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(\text{aq})||\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt(s)}-\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$
 - $E^0 = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.22\text{V} - 0.80\text{V} = -0.58\text{V}$
- Per la cella $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p=p^0)||\text{H}^+(\text{aq}, a=1)||\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, a=1)|\text{Zn(s)}$:
 - $E^0 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$
 - l'elettrodo Zn^{2+}/Zn funziona da anodo
 - reazione **spontanea** (in condizioni standard): $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

determinazione sperimentale dei potenziali standard

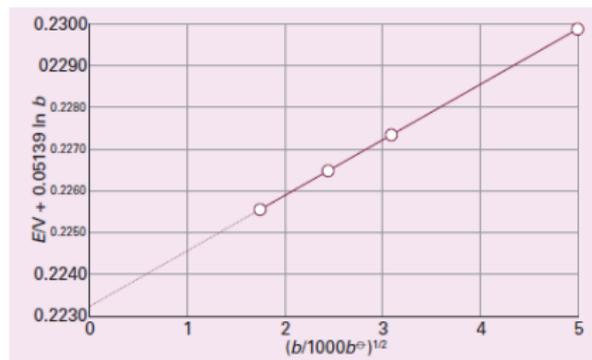
- Cella Harned: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{aq}, m)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$
- $\text{AgCl(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g,p}) \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}) - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$
 - $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m$
 - $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2$
 - elettrodo SHE: riferimento **primario** (difficile da usare)
 - elettrodo AgCl/Ag, Cl⁻: riferimento **secondario** (riproducibile)
- $E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$
- $-\frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = C \sqrt{\frac{m}{m^0}}$
 - $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{\frac{m}{m^0}}$ (legge limite di Debye-Hückel)
 - $I = m_{\text{HCl}}$
 - $C = \frac{2RT}{F} \times 2.303 \times A$

Celle Elettrochimiche

Potenziali di elettrodo

determinazione sperimentale dei potenziali standard

- $E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 + C \sqrt{\frac{m}{m^0}}$
 - dalla intercetta: $E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.2233\text{V}$ a $T = 298.15\text{K}$
 - molto preciso: cella senza giunto liquido
 - elettrodo **reversibile** agli ioni Cl^- : $\ln \gamma_{\pm} = \frac{E - E^0}{\frac{2RT}{F}} - \ln m$



Celle Elettrochimiche

Celle all'equilibrio

determinazione di costanti di equilibrio termodinamiche

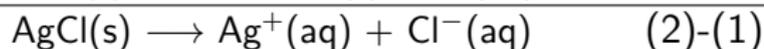
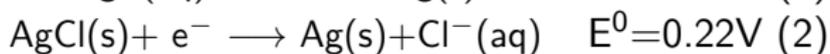
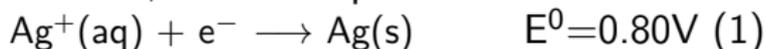
- $E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$
 - all'equilibrio: $Q = K, E = 0.00V$
- $\ln K = \frac{\nu FE^0}{RT}$ o $K = e^{\frac{\nu FE^0}{RT}}$
 - $E^0 = 0 \implies K = 1; E^0 > 0 \implies K > 1$

Celle Elettrochimiche

Determinazione di costanti di equilibrio termodinamiche

esempio

- Calcolare la costante di solubilità di AgCl(s) in H_2O a $T=25^\circ\text{C}$, e la sua solubilità, da dati di potenziali di cella.



- Reazione della cella: $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$
- $E^0 = E^0(\text{catodo}) - E^0(\text{anodo}) = -0.58\text{V}$

$$K = e^{\frac{\nu FE^0}{RT}} = e^{\frac{1 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times (-0.58\text{V})}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \times 298.15\text{K}}} = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$s \sim \sqrt{K} = 1.3 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$$

Celle Elettrochimiche

Grandezze termodinamiche

determinazione di grandezze termodinamiche da misure di fem

- Da E^0 si ricava $\Delta_r G^0$ per la reazione di cella
- Si possono ricavare $\Delta_f G^0$ degli ioni in soluzione
 - convenzione: $\Delta_f G^0[H^+, aq] = 0$
- **Coefficiente di temperatura** della fem standard: $\frac{dE^0}{dT}$
 - legato a $\Delta_r S^0$ della reazione di cella
- $\frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta_r S^0}{\nu F}$
- $\Delta_r H^0 = -\nu F \left[E^0 - T \frac{dE^0}{dT} \right]$
 - metodo non calorimetrico di determinazione di $\Delta_r H^0$
- Da misure elettriche si calcolano tutte le proprietà termodinamiche delle soluzioni elettrolitiche

Celle Elettrochimiche

Determinazione di costanti di equilibrio termodinamiche

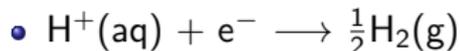
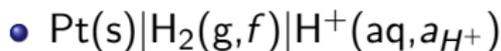
esempio

- Per la cella elettrochimica $\text{Pb(s)} | \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{KCl(aq)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$, $E^0 = 0.5237\text{V}$ e $\frac{dE^0}{dT} = 1.45 \times 10^{-4} \text{VK}^{-1}$. Calcolare $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ e $\Delta_r S^0$ per la reazione di cella: $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg(l)} + \text{PbCl}_2(\text{s})$
- La reazione avviene tra fasi pure, $Q = 1$, bisogna lavorare a $p = p^0$
- $\Delta_r G^0 = -\nu F E^0 = -2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 0.5237\text{V} = -102.8 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_r S^0 = \nu F \frac{dE^0}{dT} = 2 \times 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 1.45 \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K}} = 27.89 \text{ J/Kmol}$
- $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = -94.5 \text{ kJ/mol}$

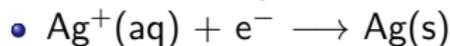
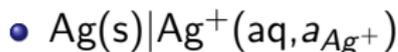
Celle Elettrochimiche

Dipendenza dei potenziali elettrodi dalla concentrazione

elettrodi di I specie



- $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln Q = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}}$



- $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}\right)$

- Elettrodi **indicatori**: E è determinato dalla concentrazione degli ioni a cui sono reversibili

Celle Elettrochimiche

Dipendenza dei potenziali elettrodi dalla concentrazione

elettrodi di II specie

- $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$: $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-(\text{aq}, a_{\text{Cl}^-})$
 - $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 - $E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$
- SCE (elettrodo a calomelano saturo): $\text{Hg}(\text{l})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Cl}^-(\text{aq}, \text{sat.})$
 - $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 - $E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$
- Usati come elettrodi di **riferimento**

elettrodi di III specie

- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Pt}(\text{s})|\text{Fe}^{3+}(\text{aq}, a_{\text{Fe}^{3+}}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq}, a_{\text{Fe}^{2+}})$
 - $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
 - $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right)$

Celle Elettrochimiche

Dipendenza dei potenziali elettrodi dalla concentrazione

celle a concentrazione di elettrodo

- $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, p_1)|\text{HCl}(\text{aq}, m) | \text{H}_2(\text{g}, p_2) | \text{Pt(s)}$
 - reazione di cella: $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, p_1) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, p_2)$
 - $E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1} \implies E > 0$ se $p_2 < p_1$
- $\text{Cd(Hg)}(a_1)|\text{CdSO}_4(\text{aq}, a)| \text{Cd(Hg)}(a_2)$
 - reazione di cella: $\text{Cd(Hg)}(a_1) \rightarrow \text{Cd(Hg)}(a_2)$
 - $E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \implies E > 0$ se $a_2 < a_1$

celle a concentrazione di elettrolita

- $\text{M(s)}| \text{M}^+\text{X}^-(\text{aq}, a_1)||\text{M}^+\text{X}^-(\text{aq}, a_2)|\text{M(s)}$
 - reazione di cella: $\text{M}^+\text{X}^-(\text{aq}, a_2) \rightarrow \text{M}^+\text{X}^-(\text{aq}, a_1)$
 - $E = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_{1\pm}}{m_2 \gamma_{2\pm}} \implies E > 0$ se $a_1 < a_2$

- 1 Funzioni termodinamiche di formazione e attività ioniche
- 2 Conducibilità delle soluzioni elettrolitiche
- 3 Celle elettrochimiche
- 4 Misure di pH**

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

- Definizione formale: $pH = -\log(a_{H^+})$
 - non si possono determinare proprietà individuali degli ioni
 - definizione **notazionale**

metodo primario per la determinazione del valore assoluto di pH

- Pt | H₂(g, p=1.00 bar) | **soln. tampone**, Cl⁻(m)|AgCl(s)|Ag(s)
 - cella Harned, senza giunto liquido
 - soln. tampone: NaH₂PO₄ (0.02m), Na₂HPO₄ (0.02m)
- Reazione di cella: $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Ag(s) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$
- $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} a_{Cl^-}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-})$
 - per comportamento ideale di H₂(g)
- Usando log. in base 10: $\frac{E-E^0}{k} + \log m_{Cl^-} = \underbrace{p(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})}_{\text{funzione di acidità}}$
 - $k = \frac{RT}{F} \times 2.303$

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

metodo primario per la determinazione del valore assoluto di pH

- A diluizione infinita:

$$\lim_{m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0} p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}) = p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^0 = p(a_{\text{H}^+}) + p\gamma_{\text{Cl}^-}^0$$

- $\lim_{m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0} \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-}^0 \neq 1$
- dovuto agli altri ioni presenti

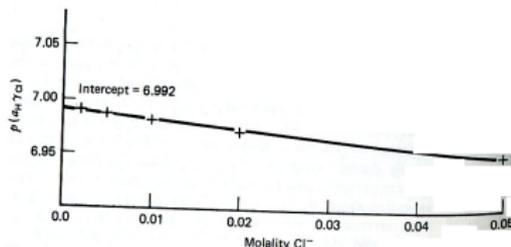


Figure 4.1. Extrapolation of the function $p(a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$ for 0.02 m equimolar phosphate solutions containing chloride ion.

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

metodo primario per la determinazione del valore assoluto di pH

- Assunzione non termodinamica per $\log \gamma_{Cl^-}^0$ (convenzione di Bates-Guggenheim): $\log \gamma_{Cl^-}^0 = -\frac{A\sqrt{I}}{1+1.5\times\sqrt{I}}$
 - basata sulla teoria di Debye-Hückel
 - I : forza ionica della soluzione tampone
 - $I = \frac{1}{2} \times [m_{Na^+} + 2m_{Na^+} + m_{H_2PO_4^-} + (-2)^2 m_{HPO_4^{2-}}] = 0.08m$
 - Valore intercetta (6.992) corretto per $\gamma_{Cl^-}^0$: 6.891

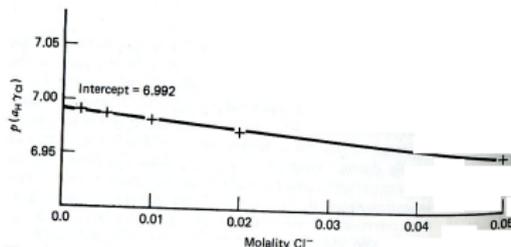


Figure 4.1. Extrapolation of the function $p(a_{H^+}\gamma_{Cl^-})$ for 0.02 m equimolar phosphate solutions containing chloride ion.

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

metodo primario per la determinazione del valore assoluto di pH

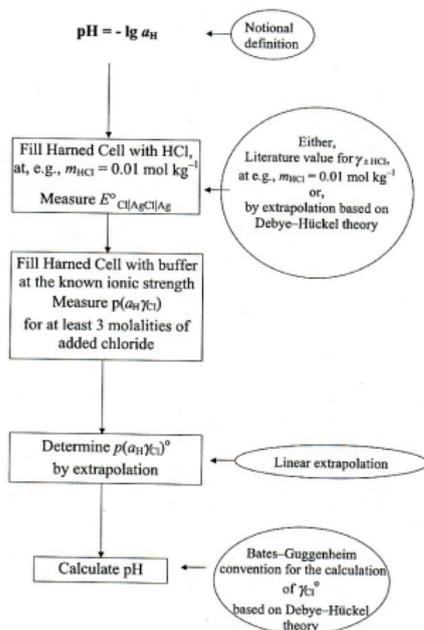


Fig. 1 Operation of the Harned cell as a primary method for the measurement of absolute pH.

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

definizione operativa di pH

- Pt | H₂(g, p) | pH_x || KCl(aq, ≥ 3.5m)|AgCl(s)|Ag(s)
- Pt | H₂(g, p) | pH_S || KCl(aq, ≥ 3.5m)|AgCl(s)|Ag(s)
 - S: soln. standard (da tabella, *vide infra*)
 - x: soln. di cui si vuole determinare il pH
- Reazione di cella: $\text{AgCl(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{H}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$
- Per entrambe le celle: $E = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} + E_j$
 - E_j: potenziale di giunto liquido

- $$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{1/2} - k\text{pH}$$
 - $k = -2.303 \frac{RT}{F} = 59.16 \text{ mV}$ a $T = 298.15 \text{ K}$

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

definizione operativa di pH

- Se per entrambe le celle p , T , e m_{Cl^-} sono le stesse:

$$pH_x = pH_S + \frac{E_x - E_S}{k}$$

- assumendo E_j lo stesso per le due celle (errore ~ 0.007 unità di pH)

Table 4.1. U.S. National Bureau of Standards
pH Reference Solutions

Solution Composition (molality)	pH(S) at 25°C
Primary reference solutions	
KH tartrate (satd at 25°C)	3.557
0.5 m KH ₂ citrate	3.776
0.05 m KH phthalate	4.004
0.025 m KH ₂ PO ₄ + 0.025 m Na ₂ HPO ₄	6.863
0.008695 m KH ₂ PO ₄ + 0.03043 m Na ₂ HPO ₄	7.415
0.01 m Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	9.183
0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.014
Secondary reference solutions	
0.05 m K tetroxalate · 2H ₂ O	1.679
0.01667 m Tris + 0.05 m Tris · HCl	7.699
Ca(OH) ₂ (satd at 25°C)	12.454

Source: Reference 6.

Misure di pH

Determinazione del valore assoluto di pH

metodo indiretto di misura del pH: elettrodo a vetro

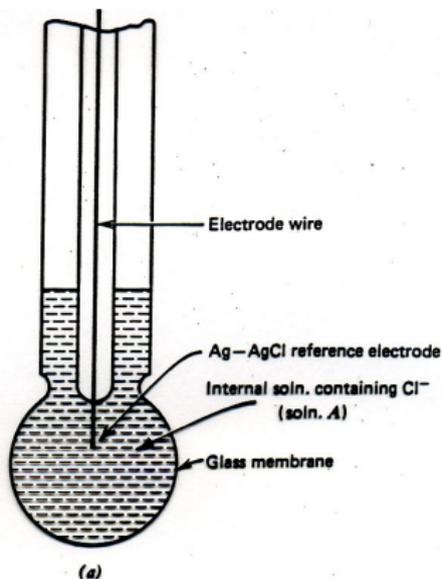


Figure 3.6. (a) The glass electrode. (b) The notation of a cell containing this electrode used in conjunction with a calomel reference half-cell:

