### **Elettrochimica**

L'**elettrochimica** è la branca della chimica che studia l'impiego di reazioni chimiche spontanee per produrre elettricità e l'impiego di elettricità per produrre reazioni chimiche non spontanee.

Le **tecniche elettrochimiche** sono tutti i procedimenti basati sull'elettrochimica, ci consentono di utilizzare dispositivi elettronici per misurare la concentrazione degli ioni nelle soluzioni ecc...

#### Le reazioni di Ossidoriduzione

Sono reazioni come la combustione, la corrosione, il metabolismo dei cibi...

Sono le reazioni in cui reagenti e prodotti cambiano il loro **numero di ossidazione**.

Il concetto di numero di ossidazione è strettamente connesso all'elettronegatività e può essere definito come la carica che un dato atomo assumerebbe in un composto se tutti i legami che lo coinvolgono fossero completamente ionici.

Un atomo isolato è elettricamente neutro, quindi il suo numero di ossidazione è 0. Tutti gli elementi hanno quindi numero di ossidazione 0. In qualsiasi molecola omonucleare non ci sono differenze ad attrarre elettroni, ciascun atomo si trova come se fosse isolato. Quindi il numero di ossidazione delle molecole omonucleari è sempre 0. Il numero di ossidazione di uno ione è sempre uguale alla sua carica netta

Il numero di ossidazione è tipicamente indicato con il suo segno sopra l'atomo a cui si riferisce. Esempi:

Idrogeno. Quando è legato ad un non metallo, questo è solitamente più elettronegativo dell'idrogeno che quindi assume un numero di ossidazione +1. Quando invece l'idrogeno è legato ad un metallo diventa un idruro e ha un numero di ossidazione -1

Ossigeno. Solitamente ha un numero di ossidazione di -2 perché tende ad acquistare 2 elettroni. Quando si trova in composti del tipo –O-O- (perossidi), ha numero di ossidazione -1. Quando si trova nei superossidi, ha un numero di ossidazione di -1/2. Nel caso si trovi combinato con il fluoro, ad esempio in OF<sub>2</sub>, allora ha un numero di ossidazione di +2.

$$H_2O$$
  $H_2O_2$   $-1$   $-1/2$   $KO_2$ 

La somma algebrica dei numeri di ossidazione degli elementi costituenti una data specie chimica (molecola o ione) deve essere uguale alla carica netta della specie stessa

# Esempi

$$\stackrel{+7}{MnO_4^-}\stackrel{-2}{MgO}\stackrel{+2}{NaCl}\stackrel{-2}{NaCl}$$

Posso avere due processi che comportano la variazione del numero di ossidazione:

Ossidazione: comporta l'aumento del numero di ossidazione, cioè la cessione di elettroni

Riduzione: comporta l'diminuzione del numero di ossidazione, cioè l'acquisizione di elettroni

Una **ossidoriduzione** è una reazione in cui ho la variazione dei numeri di ossidazione. Nelle ossidoriduzioni, il numero di elettroni scambiati nel processo di ossidazione deve essere uguale al numero di elettroni scambiati dal processo di riduzione.

Consideriamo la reazione

$$2 Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2 NaCl_{(s)}$$

Il Na passa da un numero di ossidazione 0 nei reagenti a + 1 nei prodotti, quindi si ossida. E' l'agente riducente.

Il CI passa da un numero di ossidazione 0 nei reagenti a -1 nei prodotti, quindi **si riduce**. E' l'**agente ossidante**.

Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione (redox).

Gli elementi essenziali del bilanciamento delle soluzioni redox sono che:

- 1) Identificare gli atomi che subiscono la riduzione e l'ossidazione
- 2) Gli elettroni scambiati nel processo di riduzione devono essere uguali in numero a quelli scambiati ne processo di ossidazione
- 3) Devo sempre verificare il bilanciamento delle cariche
- 4) Verificare il bilanciamento delle masse.

Il bilanciamento può avvenire sia attraverso il metodo delle semireazioni che attraverso il metodo degli archi.

Vediamo il metodo delle semireazioni. Separo la reazione di ossidazione dalla reazione di riduzione. Per ciascuna reazione vedo gli elettroni scambiati e bilancio le cariche. Poi utilizzo moltiplicatori per far si che gli elettroni scambiati nel processo di ossidazione e in quello di riduzione siano uguali.

Consideriamo la reazione

$$Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$$

Consideriamo le semireazioni in cui possiamo suddividere la reazione complessiva

$$Na_{(s)} \rightarrow Na^+ + 1e^-$$

$$Cl_{2(g)} + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$$

In entrambi i casi le semirazioni sono ilanciate dal punto di vista della carica. Ora faccio in modo che il numero di elettroni scambiati nella ossidazione e nella riduzione sia lo stesso.

$$Na_{(s)} \rightarrow Na^+ + 1e^- \times 2$$

$$Cl_{2(g)} + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$$
 X 1

$$2 Na_{(s)} \rightarrow 2 Na^{+} + 2e^{-}$$

$$Cl_{2(q)} + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$$

Ora posso riunire le due semireazioni nella reazione complessiva

$$2 Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2 NaCl_{(s)}$$

Consideriamo ora la seguente reazione (in forma ionica) che deve essere bilanciata in ambiente acido (H+)

$$MnO_{4(aq)}^{-} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + CO_{2(g)}$$

Semireazione di ossidazione

$$C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 2CO_{2(q)} + 2e^ MnO_4^-$$

Semireazione di riduzione  $MnO_{4(aa)}^{-} + 5 e^{-} \rightarrow Mn_{(aa)}^{2+}$ 

Bilancio ora le cariche con H<sup>+</sup> (ambiente acido, se fosse stato ambiente basico avrei utilizzato OH<sup>-</sup>)

$$C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 2 CO_{2(g)} + 2 e^- + 2 H_{(aq)}^+$$
  $MnO_{4(aq)}^- + 5 e^- + 8 H_{(aq)}^+ \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+}$ 

Bilancio le masse di H e O aggiungendo dove serve molecole d'acqua

$$C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 2\ CO_{2(g)} + 2\ e^- + 2\ H_{(aq)}^+ \qquad MnO_{4(aq)}^- + 5\ e^- + 8\ H_{(aq)}^+ \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4\ H_2O_{(l)}$$

Eguaglio gli elettroni scambiati nella riduzione e nell'ossidazione

$$C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 2\ CO_{2(g)} + 2\ e^- + 2\ H_{(aq)}^+ \ X5$$
  $X2\ MnO_{4(aq)}^- + 5\ e^- + 8\ H_{(aq)}^+ \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4\ H_2O_{(l)}$ 

$$5C_2H_2O_{4(aq)} \rightarrow 10\ CO_{2(g)} + 10\ e^- + 10H_{(aq)}^+ \ 2MnO_{4(aq)}^- + 10\ e^- + 16\ H_{(aq)}^+ \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 8\ H_2O_{(l)}$$

Sommo nuovamente le due semireazioni

$$5C_2H_2O_{4\,(aq)} + 2MnO_{4\,(aq)}^- + 10e^- + 16H_{(aq)}^+ \rightarrow 10CO_{2\,(g)} + 10e^- + 10H_{(aq)}^+ + 2Mn_{(aq)}^{2+} + 8H_2O_{(l)}$$

## Semplificando

$$2MnO_{4(aq)}^{-} + 5C_2H_2O_{4(aq)} + 6H_{(aq)}^{+} \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 10CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$$

Proviamo ora a bilanciare la redox attraverso il metodo degli archi. Disegno degli archi e riporto gli elettroni scambiati nel processo di riduzione e di ossidazione e i coefficienti per renderli uguali

red 
$$+7$$
  $+7$   $+1$   $+3$   $+3$   $+4$   $+4$   $+4$   $+5$   $+5$   $+5$   $+5$   $+5$   $+10$   $+5$   $+10$   $+1$ 

Verde: coefficiente moltiplicativo in modo che gli elettroni scambiati nell'ossidazione siano uguali a quelli scambiati nella riduzione.

Arancio: coefficiente perché i carboni che subiscono la cessione di 1 elettrone sono 2.

Utilizzo ora i coefficienti verde come coefficienti stechiometrici per le specie coinvolte nei processi redox

$$2MnO_{4\,(aq)}^{-}$$
 +  $5H_{2}C_{2}O_{4\,(aq)} \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+}$  +  $10CO_{2\,(g)}$ 

Adesso procedo con il bilanciamento delle cariche utilizzando H<sup>+</sup> perché sono in ambiente acido

$$2MnO_{4(aq)}^{-}$$
 +  $5H_{2}C_{2}O_{4(aq)} \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+}$  +  $10CO_{2(g)}$ 

A sinistra ho una carica nella di 2- mentre a destra la carica + 4+. Devo aggiungere 6 H+ a sinistra.

$$2MnO_{4(aq)}^{-}$$
 +  $5H_2C_2O_{4(aq)} + 6H_{(aq)}^{+}$   $\rightarrow$   $2Mn_{(aq)}^{2+}$  +  $10CO_{2(g)}$ 

Da ultimo bilancio le masse di H e O aggiungendo, dove serve, acqua.

$$2MnO_{4(aq)}^{-} + 5H_2C_2O_{4(aq)} + 6H_{(aq)}^{+} \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 10CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$$

### Le celle galvaniche o celle elettrochimiche

La **cella galvanica** è una cella elettrochimica che sfrutta una reazione chimica spontanea per produrre energia elettrica.

Un esempio di cella elettrochimica o cella galvanica è la batteria, dove una reazione chimica produce un flusso di elettroni. Al contrario, posso anche avere una cella elettrochimica che, attraverso l'applicazione di una corrente, fa avvenire un processo altrimenti non spontaneo (cella elettrolitica).

La cella galvanica è costituita da due **elettrodi**, ossia due conduttori metallici, che assicurano il contatto elettrico con il contenuto della cella, l'**elettrolita**, cioè il mezzo capace di conduzione elettrica.

Il processo di ossidazione avviene ad un elettrodo, la riduzione all'altro. La reazione complessiva può essere vista come un flusso di elettroni da un elettrodo all'altro attraverso un circuito. L'energia della reazione spontanea può servire a eseguire del lavoro o a liberare calore.

L'anodo è l'elettrodo a cui avviene la reazione di ossidazione.

Il catodo è l'elettrodo a cui avviene la reazione di riduzione.

Gli elettroni accedono al circuito tramite l'anodo e vengono consumati al catodo. In questo caso, l'anodo è l'elettrodo carico negativamente (-), il catodo quello carico positivamente (+).

Un esempio di cella galvanica è la pila Daniell. La reazione di ossidoriduzione è la seguente

$$Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \to Zn_{(aq)}^{2+} + Cu_{(s)}$$

Se aggiungo Zn metallico ad una soluzione di Cu<sup>2+</sup>, lo Zn si consuma portando a Zn<sup>2+</sup> in soluzione e precipita Cu solido.

Se realizzo una cella galvanica e faccio avvenire le semireazioni separatamente posso, nel procedere della reazione di ossidoriduzione, ottenere la produzione di energia elettrica dal flusso di elettroni dall'anodo al catodo. Nei due elettrodi della cella avverranno reazioni diverse. All'anodo ci sarà la reazione di ossidazione

$$Zn_{(s)} \to Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$$

Al catodo avrò la reazione di riduzione

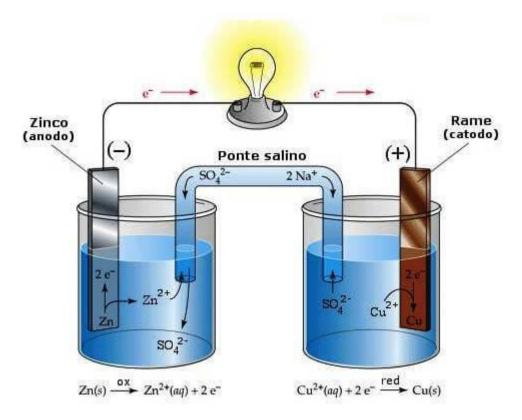
$$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

Nella cella galvanica, faccio avvenire le due reazioni in due becker separati e così genero una corrente che posso utilizzare per ottenere un lavoro.

Per descrivere le celle galvaniche posso utilizzare una notazione abbreviata che si chiama diagramma di cella. Per esempio la pila di Daniell può essere rappresentata nella seguente maniera:

$$Zn_{(s)}/Zn_{(aq)}^{2+}$$
 //  $Cu_{(aq)}^{2+}$  / $Cu_{(s)}$ 

Si scrive a sinistra la reazione che avviene all'anodo (ossidazione), poi la reazione al catodo (riduzione). Il simbolo // indica il ponte salino. In questo caso, l'elettrodo all'anodo è il metallo che subisce l'ossidazione (Zn) così come l'elettrodo al catodo è il metallo che subirà la riduzione.



Posso anche avere una semireazione ad un elettrodo che coinvolge specie gassose, ad esempio.

$$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$$

in questo caso l'elettrodo è fornito da un metallo inerte come Pt. Nel caso di un elettrodo che si basa su di una specie gassosa, quando funge da catodo lo scrivo così

$$H^+(aq)/H_2(g)/Pt$$

Quando funge da anodo

$$Pt/H_2(g)/H^+(aq)$$

La struttura della cella si riporta formulando il diagramma di cella.

# Il potenziale di cella

Il **potenziale di cella** (o forza elettromotrice), indicato con **E**, misura la capacità della cella di far fluire gli elettroni in un circuito esterno.

Potenziale alto = alta capacità di far fluire elettroni

Potenziale basso = bassa capacità

Alla base di questo si trova il funzionamento della batteria, quando è scarica il potenziale è nullo. Il potenziale si misura in volt, definito in modo che una carica di 1 coulomb che fluisce in una ddp di 1 V genera 1 J.

Per calcolare i potenziale di cella si deve prima rappresentare il diagramma della cella. Si scrive l'anodo a sinistra e il catodo a destra. Nel caso della pila di Daniell

Anodo (-) Catodo (+) 
$$Zn_{(s)}/Zn_{(aq)}^{2+} \ // \ Cu_{(aq)}^{2+} \ / Cu_{(s)}$$

Potenziale di cella E = 1.1 V

Il potenziale di cella è legato al lavoro elettrico ottenibile dalla pila. Calcoliamo il lavoro, w<sub>e</sub>, fatto nello spostare n moli di elettroni (carica – e) sotto la differenza di potenziale E.

$$w_e = q \cdot E$$
 (carica totale per potenziale)  $w_e = -n \cdot e \cdot N_A \cdot E$ 

Definiamo la costante di Faraday, F, come la quantità di carica di una mole di elettroni.

$$F = e \cdot N_A \qquad F = 96500 \; \frac{C}{mol}$$

Posso quindi calcolare il lavoro e quindi l'energia libera associata al flusso di elettroni,  $\Delta G_e$ , come:

$$w_e = \Delta G_e = -n \cdot F \cdot E$$

La stessa espressione posso riferirla alle condizioni standard, calcolando l'energia libera standard,

$$\Delta G_e^{\circ} = -n \cdot F \cdot E$$
 Quindi dai valori di potenziale standard posso ricavarmi il valore della costante di equilibrio

E° è il potenziale di cella standard, quello misurato quando tutte le specie si trovano nelle condizioni standard (1 bar per i gas, 1 M per le soluzioni). Il potenziale di cella è indipendente da come si scrive l'equazione chimica, mentre l'energia libera dipende dai coefficienti stechiometrici.

Definiamo il potenziale standard di cella e di ciascuna semireazione (reazione che avviene a ciascun elettrodo). Per quel che riguarda il potenziale standard di cella, questo può essere calcolato dalla differenza tra I potenziale standard della reazione che avviene al catodo e la reazione che avviene all'anodo.

$$E^{\circ} = E^{\circ}(catodo) - E^{\circ}(anodo)$$

Quindi tutto si riduce a valutare il potenziale standard di ogni singolo elettrodo nelle sue condizioni standard. Questo però è un problema, noi possiamo conoscere solo differenze di potenziale tra ossidazione e reazione, non valori assoluti per una semireazione.

Costruisco quindi una scala arbitraria: impongo un potenziale di una semireazione uguale a 0. In questo caso impongo che il potenziale di riduzione dell'elettrodo a idrogeno è 0 (per ogni temperatura).

$$2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(q)}$$
  $E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0$ 

Sulla base di questa scala arbitraria, posso stabilire il potenziale di ogni semireazione considerandola accoppiata a quella dell'elettrodo a idrogeno. Costruisco delle pile in cui la semireazione di cui voglio il potenziale standard la faccio avvenire all'anodo utilizzando come catodo l'elettrodo ad idrogeno.

Ad esempio, per conoscere il potenziale standard dell'elettrodo a zinco (Zn²+/Zn) costruisco la seguente cella galvanica:

$$Zn_{(s)}/Zn_{(aq)}^{2+}$$
 (1M)// $H_{(aq)}^{+}\frac{1M}{H_{2(q)}}$  (1 bar)/Pt

Misuro il potenziale di cella per questa pila con un voltmetro. Trovo che, in condizioni standard,  $E^{\circ} = 0.76$  V. Questo vuol dire che:

$$0.76 V = E^{\circ}(Catodo) - E^{\circ}(Anodo) = E^{\circ}(H_{(aq)}^{+}/H_{2(g)}) - E^{\circ}(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) = 0 - E^{\circ}(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)})$$

Quindi

$$E^{\circ}(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) = -0.76 \text{ V}$$

I potenziali standard hanno quindi un segno, sono positivi o negativi. La determinazione dei potenziali di elettrodo permettono di definire la **serie elettrochimica**. Questo è un elenco delle semireazioni, scritte sempre come riduzioni, con i relativi potenziali di elettrodo. Permettono di definire la capacità riducente od ossidante di ogni coppia elettrochimica.

## La serie elettrochimica

Tanto più è negativo il potenziale standard di una coppia, tanto maggiore è il suo potere riducente;

Tanto più positivo è il potenziale standard di una coppia, tanto più è ossidante.

Reazioni di elettrodo	E° (V vs. SHE)*	Reazioni di elettrodo	Eo (V vs. SHE)*
F <sub>2</sub> +2H++2e-⇔2HF	+3,03	2H++2e-←+H <sub>2</sub>	0
$O_3+2H^++2e^- \leftrightarrow O_2+H_2O$	+2,07	2D*+2e-↔D <sub>2</sub>	-0,0034
Co3++3e-←+Co	+1,842	Fe <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> ← Fe	-0,036
Au++e-←*Au	+1,68	Pb <sup>2+</sup> +2e-←*Pb	-0,1263
Au <sup>3</sup> ++3e- <i>←</i> *Au	+1,50	Sn <sup>2+</sup> +2e-↔Sn	-0,1364
MnO <sub>4</sub> +8H++5e-←Mn <sup>2+</sup> +4H,O	+1,491	Ge⁴++4e-⇔Ge	-0,15
PbO,+4H++2e-↔Pb2++2H,O	+1,467	Mo <sup>3</sup> ++3e-↔Mo	-0,20
Cl,+2e-⇌2Cl-	+1,3583	Ni <sup>2+</sup> +2e-⇔Ni	-0,25
Cr,O <sup>2</sup> -+14H++6e-→2Cr <sup>3+</sup> +7H,O	+1,33	Co²++2e-⇔Co	-0,28
O <sub>2</sub> +4H++4e-≠2H <sub>2</sub> O	+1,23	Mn <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> ← Mn	-0,283
CrO <sub>4</sub> <sup>2</sup> +8H <sup>+</sup> +3e <sup>-</sup> <2*Cr <sup>3+</sup> +4H <sub>2</sub> O	+1,195	In <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> ⇔In	-0,342
$Pt^{2+}+2e^{-} \leftrightarrow Pt$	+1,19	Cd <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	-0,40
Br <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup> ←*2Br <sup>-</sup>	+1,087	Cr <sup>3+</sup> +e <sup>-</sup> ← Cr <sup>2+</sup>	-0,41
HNO <sub>3</sub> +3H++3e-↔NO+2H <sub>2</sub> O	+0,96	Fe <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> ← Fe	-0,44
2Hg <sup>2+</sup> +2e-← Hg <sup>2</sup> +	+0,92	Cr³++3e-←Cr	-0,74
Hg <sup>2+</sup> +2e- <i>←</i> Hg	+0,851	Zn <sup>2+</sup> +2e-← <sup>+</sup> Zn	-0,76
Ag++e-⇔Ag	+0,7996	V <sup>3</sup> ++3e-←+V	-0,876
Hg <sub>2</sub> ++2e-↔2Hg	+0,7961	Cr <sup>2+</sup> +2e-← Cr	-0,913
Fe <sup>5+</sup> +e-⇔Fe <sup>2+</sup>	+0,770	Nb³++3e-⇔Nb	-1,10
O,+2H++2€-⇔H,O,	+0,682	Mn <sup>2+</sup> +2e-⇔Mn	-1,18
Hg <sub>7</sub> SO <sub>4</sub> +2e <sup>-</sup> ⇔2Hg+SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> -	+0,62	V <sup>2+</sup> +2e~←V	-1,18
MnO <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O+3e-→MnO <sub>2</sub> +4OH-	+0,588	Ti <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup> ← <sup>+</sup> Ti	-1,21
I <sub>2</sub> +2e-↔2I-	+0,534	$Zr^{4+}+4e^{-} \rightleftharpoons Zr$	-1,53
Ĉu++e-←+Cu	+0,522	Ti <sup>2+</sup> +2e-← <sup>2</sup> Ti	-1,63
Cu <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> ← Cu	+0,34	Al3++3e-←Al	-1,66
AgCl+e-←Ag+Cl-	+0,22	Mg <sup>2+</sup> +2e-← Mg	-2,36
Cu²++e-←*Cu+	+0,158	Na++e-↔Na	-2,71
$Sn^{4+}+2e^{-} \Leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15	Ca <sup>2+</sup> +2e-4+Ca	-2,86
2H++2e-↔H,	0	Li++e-⇔Li	-3,05

L'utilizzo della serie elettrochimica permette di prevedere, in una pila, quale processo avviene spontaneamente, cioè quale specie si ossida e quale specie si riduce per avere un guadagno di energia libera. Affinché un processo sia spontaneo,  $\Delta G^{\circ} < 0$  quindi  $E^{\circ} > 0$ . Guardando la serie elettrochimica posso predire chi si ossida e chi si riduce.

#### Potenziale standard e costante di equilibrio

$$\Delta G^{\circ} = -RT lnK$$
  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$   $lnK = \frac{nFE^{\circ}}{RT}$ 

#### Potenziale di cella in condizioni non standard

Sino a questo momento abbiamo considerato il potenziale di cella in cui entrambe le semierazioni (ossidazione e riduzione) sono in condizioni standard. Per trovare una espressione del potenziale di cella in condizioni non standard, quindi a concentrazione delle specie diversa da 1 M o pressione diversa da 1 bar, devo utilizzare l'equazione di Nernst. Ripartiamo dalla definizione dell'energia libera in funzione dell'energia libera standard e del quoziente di reazione:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot ln(Q)$$

Consideriamo ora che, come già derivato:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$
  $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}$ 

L'espressione dell'energia libera diventa ora:

$$-n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E^{\circ} + R \cdot T \cdot ln(Q)$$

Infine, riarrangiando

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot ln(Q)$$

Q è il quoziente di reazione.

Se siamo a 25 °C, la relazione precedente può essere espressa come:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \cdot log(Q)$$

L'equazione di Nernst si utilizza molto anche per calcolare i potenziali di membrana in ambito biologico.

#### Elettrodo a vetro

E' un elettrodo ione-selettivo per determinare la concentrazione di ioni H<sup>+</sup> in soluzione. E' il sistema che viene comunemente utilizzato per misurare il pH di una soluzione. L'elettrodo è composto da un elettrodo ad idrogeno collegato tramite un ponte salino ad un elettrodo a calomelano (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le due semireazioni che avvengono nel sistema sono le seguenti:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cl_{(aq)}^ E^\circ = +0.27V$$
 riduzione  $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$   $E^\circ = 0V$  ossidazione

Il diagramma di cella è il seguente

$$Pt/H_{2(g)}(1 \ bar)/H^{+}//Cl_{(aq)}^{-}/Hg_{2}Cl_{2(s)}/Pt$$

La reazione di cella è la seguente:

$$Hg_2Cl_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2 Hg_{(l)} + 2 Cl_{(aq)}^- + 2 H_{(aq)}^+$$

Considerando che la pressione dell'idrogeno è standard (1 bar) e che l'attività delle specie solide e liquide è unitaria, l'equazione di Nernst è la seguente (valida per sistemi che non sono obbligatoriamente in condizioni standard).

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \cdot Log([Cl^{-}]^{2} \cdot [H^{+}]^{2})$$

Posso riarrangiarla come

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \cdot Log([Cl^{-}]^{2}) - \frac{0.059}{2} \cdot Log([H^{+}]^{2})$$

Utilizzo una soluzione satura di NaCl in modo che la concentrazione in soluzione di ioni Cl<sup>-</sup> sia costante. In questo modo posso definre il valore constante E' come:

$$E' = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \cdot Log([Cl^{-}]^{2})$$

L'equazione di Nernst diventa quindi

$$E = E' - \frac{0.059}{2} \cdot Log([H^+]^2) = E' - 0.059 \cdot Log([H^+]) = E' - 0.059 \cdot pH$$

Una misura del potenziale di una soluzione a una specifica concentrazione di H<sup>+</sup> mi permette di avere il pH.

#### **Elettrolisi**

L'elettrolisi è il processo con il quale si promuove una reazione nel verso non spontaneo con l'ausilio della corrente elettrica.

La **cella elettrolitica** è una cella elettrochimica nella quale si fa svolgere l'elettrolisi.

Nella cella elettrolitica la corrente fornita da una sorgente esterna serve a promuovere una reazione non spontanea.

Nella cella elettrolitica, all'anodo avviene sempre la reazione di ossidazione, ma l'elettrodo ha carica positiva. Il catodo è sempre l'elettrodo in cui avviene la riduzione, ma il segno dell'elettrodo è negativo.

Prendiamo la reazione:

$$2 H_{2(q)} + O_{2(q)} \rightarrow 2 H_2 O_{(l)} \qquad \Delta E^{\circ} = +1.23 V$$

Questo processo è spontaneo. Se voglio far avvenire il processo opposto

$$2 H_2 O_{(l)} \rightarrow 2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad \Delta E^{\circ} = -1.23 V$$

Questo secondo processo non è spontaneo. Per far avvenire la seconda reazione devo fornire dall'esterno non meno di 1.23V. In realtà deve essere un po' di più, l'eccesso si dice sovrapotenziale, questo per permettere di far avvenire la reazione ad una velocità accettabile.

La quantità di elettricità (carica) fornita, Q, passata attraverso una cella elettrolitica si determina misurando l'intensità della corrente, i, e il tempo per il quale la corrente è fluita, t.

$$Q = i \cdot t$$

Posso calcolare le moli di elettroni, n<sub>e-</sub>, forniti attraverso la quantità di carica fornita Q.

$$n_{e^-} = \frac{Q}{F}$$

Con F = costante di Faraday, quantità di carica corrispondente a 1 mole di elettroni.