

Approfondimenti e suggerimenti didattici relativi alle celle galvaniche.

Parte prima: il funzionamento degli elettrodi.

Ermanno Niccoli

niccoliermanno@alice.it

Riassunto

L'articolo inizia con l'esposizione di alcuni problemi relativi all'insegnamento dell'Elettrochimica a livello di scuola secondaria superiore non specialistica, prosegue con alcune osservazioni a carattere generale sul funzionamento delle celle elettrochimiche e sulle convenzioni I.U.P.A.C. L'articolo illustra quindi i potenziali di contatto, introduce l'equazione di Nernst relativa ai singoli elettrodi ed esamina il funzionamento dei principali tipi di elettrodi. A conclusione vengono fatte alcune considerazioni relative a possibili fonti bibliografiche funzionali all'attività didattica.

Premessa.

Le conoscenze didattiche relative a una disciplina stentano a tenere il passo con le corrispondenti conoscenze scientifiche, essendo queste ultime in continua, esponenziale espansione; inoltre, a causa del carattere spesso ripetitivo dell'insegnamento le conoscenze didattiche, che il singolo insegnante padroneggia, sono soggette a usura e a obsolescenza.

È indispensabile tuttavia per evidenti ragioni culturali che ricerca e didattica delle scienze rimangano connesse, anche se talvolta in maniera remota. Si richiede quindi da parte degli insegnanti un continuo lavoro di aggiornamento, di approfondimento e di rielaborazione.

Il presente lavoro, fatto di due parti, aspira a incentivare, o comunque a rinverdire, le conoscenze di Elettrochimica dei docenti, a questo scopo oltre a illustrare dei contenuti disciplinari, suggerisce un uso più intensivo del laboratorio e, seppure in filigrana, un possibile approccio didattico. Questi suggerimenti valgono soprattutto per un insegnamento dell'Elettrochimica a livello non specialistico della scuola secondaria superiore.

Nel presente articolo, prima parte del lavoro complessivo, a partire da alcuni cenni formali relativi ai fondamenti dell'Elettrochimica e alle convenzioni I.U.P.A.C., si affronta un argomento di solito tenuto in ombra quale la formazione dei potenziali di contatto connessi a loro volta con l'equazione di Nernst e si conclude passando in rassegna la natura e il funzionamento di alcuni, importanti tipi di elettrodi.

Le semicelle non sono state quindi introdotte, come spesso si usa, esclusivamente nel contesto dell'ossidazione o a partire da alcuni grossolani dati sperimentali, viceversa si allarga lo sguardo a concetti indispensabili per comprendere il funzionamento dei vari tipi di elettrodi e i problemi della corrosione elettrochimica.

Alcuni argomenti, come ad esempio gli elettrodi a membrana, possono apparire eccessivi per un normale corso di Chimica, ma si deve considerare che una attrezzatura di laboratorio di uso comune, destinata ad esempio a semplici misurazioni di pH o a indagini ambientali, prevede questo tipo di elettrodi peraltro commercializzati a costi contenuti.

Qualunque sia la soluzione che l'insegnante vorrà imboccare, egli dovrà comunque ampliare o semplicemente rinverdire le sue conoscenze per meglio impostare il lavoro di programmazione e non sarebbe funzionale invitare l'insegnante a leggersi gli articoli di Elettrochimica più aggiornati o ponderosi volumi specialistici.

Quali contenuti utilizzare tra quelli esposti? Questa è una decisione che spetta al singolo insegnante in sede di programmazione scolastica, tanto più che l'insegnamento della chimica è variamente articolato secondo i differenti indirizzi.

Per alcuni insegnanti i contenuti di questi articoli costituiranno una occasione di approfondimento, per altri saranno fonte di ispirazione ma per altri ancora potranno rappresentare solamente una utile sottolineatura.

Generalità sul funzionamento delle celle elettrochimiche.

Prima di esaminare con maggiore dettaglio le singole parti che compongono le *celle elettrochimiche*, è opportuno tracciare un quadro generale del loro funzionamento.

I fenomeni elettrochimici consistono nella conversione dell'energia chimica in energia elettrica e dell'energia elettrica in energia chimica. Queste trasformazioni, l'una inversa di quell'altra, avvengono nelle celle elettrochimiche ma mentre la trasformazione di energia chimica in energia elettrica è spontanea, la trasformazione inversa ovviamente non è spontanea ma comporta un lavoro sul sistema stesso.

In ogni caso guardare ai due modi come se si trattasse semplicemente di due processi l'uno inverso dell'altro, rischia di essere semplicistico, infatti la perfetta reversibilità si realizza solamente in ben determinate condizioni. Immaginiamo di collegare la cella ad una sorgente di forza elettromotrice uguale e contraria a quella generata dalla cella stessa, possiamo osservare che nella cella non passa corrente alcuna; se la forza elettromotrice esterna viene diminuita di una quantità

Il funzionamento degli elettrodi

infinitesima rispetto alla f.e.m. della cella, una quantità infinitesima di corrente fluisce spontaneamente tra i due poli della cella e avviene una ben determinata trasformazione spontanea del sistema (generazione di corrente elettrica); se viceversa la forza elettromotrice esterna viene aumentata di un infinitesimo, una quantità infinitesima di corrente fluisce in senso inverso a quello precedente e nella pila avviene la trasformazione inversa rispetto alla precedente (elettrolisi).

Su queste modalità consistenti, come vedremo, nell'operare in condizioni molto vicine a quelle di equilibrio, si basa la misura della forza elettromotrice di una cella, modalità che peraltro non sempre si realizzano, a causa dei fenomeni di polarizzazione e di sovratensione; questi fenomeni comportano che la cella non sempre sia reversibile e che la trasformazione durante l'elettrolisi non sempre corrisponda alla trasformazione inversa di quella spontanea.

Per queste e altre ragioni è utile fare una distinzione dividendo le *celle elettrochimiche* in *celle galvaniche* o *pile* e *celle elettrolitiche* o *bagni elettrolitici*. In questo articolo non vengono affrontati i problemi relativi al funzionamento delle celle elettrolitiche e alla loro utilizzazione, aspetti peraltro didatticamente interessanti.

Ferme restando queste distinzioni, alcune caratteristiche sono comuni a tutte le celle elettrochimiche, ad esempio tutte consistono in *circuiti dove si alternano conduttori di prima e seconda classe* ossia metalli e soluzioni ioniche¹.

Il trasporto di corrente elettrica da parte degli elettroni nei metalli e degli ioni positivi e negativi nelle soluzioni elettrolitiche avviene con moto relativamente uniforme. Nelle soluzioni il trasporto di energia elettrica avviene in una direzione da parte dei cationi e nella direzione opposta da parte degli anioni. La velocità con cui si muovono cationi e anioni in un campo elettrico di norma non è la stessa in quanto ioni differenti hanno quasi sempre diverse velocità².

Il moto disordinato delle molecole nella soluzione, le interazioni con le particelle di carica opposta e i processi di solvatazione e desolvatazione, oltre alle oscillazioni degli ioni nei reticoli metallici, producono una resistenza (elettrica) che si oppone rispettivamente al moto degli ioni e degli elettroni, una sorta di attrito che comporta una perdita di energia sotto forma di calore.

Le trasformazioni che avvengono globalmente nelle celle elettrochimiche sono, eccetto che nelle pile a concentrazione, reazioni di ossidoriduzione ma da queste differiscono per molti aspetti infatti le reazioni chimiche hanno luogo quando le particelle dei reagenti e dei prodotti, nel loro moto disordinato collidono con sufficiente energia e secondo una geometria adeguata; in realtà nelle reazioni ioniche la geometria dell'urto ha una limitata importanza e l'energia di attivazione è piuttosto ridotta; i fenomeni di polarizzazione e di sovratensione, che si verificano soprattutto all'interfaccia elettrodo/soluzione, fanno sentire il loro effetto soprattutto nell'elettrolisi.

Nei processi elettrochimici, dove il moto degli ioni è tendenzialmente direzionale, le reazioni *avvengono alla superficie di contatto tra le soluzioni e gli elettrodi, quindi ha una importanza particolare la natura e lo stato della superficie dell'elettrodo*.

Le due semireazioni che nelle reazioni chimiche di ossidoriduzione erano un utile formalismo, *nei processi elettrochimici avvengono realmente e separatamente sulla superficie dei due elettrodi*.

Per un inquadramento di partenza dell'argomento esaminiamo ora per sommi capi il funzionamento delle celle elettrochimiche.

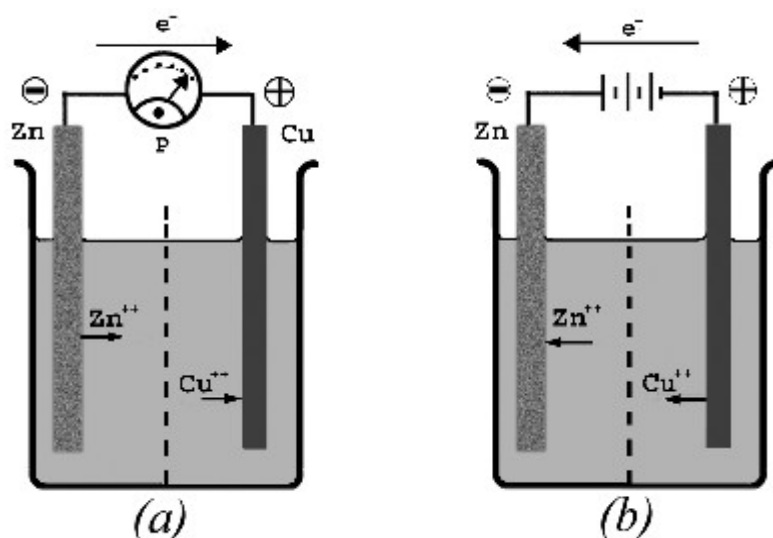
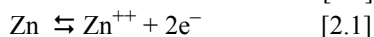


Figura 1

1. Oltre ai metalli possiamo avere altri tipi di conduttori quale la grafite e i semiconduttori, inoltre funzionano in modo simile alle soluzioni elettrolitiche i sali fusi e i gas parzialmente ionizzati.

2. Non si deve confondere la velocità di migrazione dei vari tipi di ioni che si muovono in un campo elettrico (mobilità) con la velocità di diffusione dovuta alle differenze di concentrazione.

Prendiamo a titolo di esempio³ la cella reversibile schematizzata in figura 1a (pila Daniell), nella quale avvengono le seguenti semireazioni reversibili:



La figura 1a rappresenta schematicamente una pila dove si verifica un processo in base al quale i cationi rameici si legano spontaneamente all'elettrodo di destra, che in questo modo si polarizza positivamente, e gli ioni zinco si staccano spontaneamente dall'elettrodo di sinistra che si polarizza negativamente, a seguito di ciò tra i due poli si instaura una differenza di potenziale che a *circuito aperto*, dove lo strumento di misura P (voltmetro) comporta un passaggio di corrente trascurabile, viene detta anche *forza elettromotrice (f.e.m.)*.

Quando si chiude il circuito si genera una corrente di elettroni che va dall'elettrodo di sinistra a quello di destra e in soluzione una corrente di anioni che si muove dalla semicella di destra a quella di sinistra e una corrente di cationi che si muove in senso inverso. Con il procedere della reazione elettrochimica la concentrazione della soluzione rameica diminuisce, quella della soluzione di zinco aumenta mentre la differenza di potenziale diminuisce e tende a zero.

L'elettrodo dove si verifica l'ossidazione viene convenzionalmente denominato *anodo* e la semipila corrispondente *semipila anodica*, l'elettrodo, dove avviene la riduzione, viene convenzionalmente denominato *catodo* e la semipila corrispondente *semipila catodica*.

Queste e altre convenzioni che seguiranno sono state adottate in sede europea, a Stoccolma, nel 1953 nel corso della 17° Conferenza dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.).

Come verrà dettagliato più avanti in base a tali convenzioni la pila Daniell viene rappresentata simbolicamente nel seguente modo:



dove con $a_{\text{Zn}^{++}}$ e con $a_{\text{Cu}^{++}}$ vengono indicate rispettivamente le attività degli ioni zinco e degli ioni rameici⁴, la barra intera viene usata per indicare la separazione tra fasi diverse e la barra tratteggiata simboleggia un setto poroso che tiene separate le due soluzioni ma permette il passaggio della corrente ionica. Convenzionalmente l'anodo si pone a sinistra e il catodo a destra. La forza elettromotrice è data da:

$$\Delta E = E_c - E_a \quad [3.1]$$

ovvero:

$$\Delta E = E_D - E_S$$

dove E_c e E_a indicano i potenziali del catodo e dell'anodo mentre E_D e E_S indicano i potenziali degli stessi elettrodi convenzionalmente riportati a destra e a sinistra.

Nella figura 1b viene descritta la possibilità di invertire il processo della pila Daniell, in quanto reversibile, collegandola a un generatore di corrente continua (batteria) con una differenza di potenziale esterna superiore e con polarità inversa rispetto a quella della pila stessa.

Nella cella elettrolitica gli elettroni circoleranno in senso inverso rispetto a quanto visto prima, tuttavia l'elettrodo di destra sarà ancora polarizzato positivamente, cioè impoverito di elettroni, ma non per effetto di un processo spontaneo interno alla pila bensì per effetto della forza elettromotrice esterna e gli ioni Cu^{++} si staccheranno dall'elettrodo ossidandosi, questo elettrodo dove avviene l'ossidazione è ancora per definizione l'*anodo*, gli ioni Zn^{++} verranno richiamati sull'elettrodo di sinistra polarizzato negativamente, riducendosi e quindi l'elettrodo funziona da *catodo*.

Riassumendo: con l'inversione del senso della corrente le polarità degli elettrodi non cambiano però il catodo e l'anodo della pila si convertono rispettivamente nell'anodo e nel catodo della cella elettrolitica.

I paragrafi che seguiranno, cercheranno di fornire una spiegazione la più corretta possibile, anche se inevitabilmente approssimata, della formazione dei potenziali presenti in una pila.

I potenziali di contatto

La prima domanda che sorge spontanea circa il funzionamento delle pile è la seguente: da dove scaturisce il potenziale degli elettrodi e quindi la differenza di potenziale tra gli elettrodi stessi?

La prima considerazione che si può fare è la seguente: esistono numerosi tipi di elettrodi ma tutti hanno in comune una caratteristica cioè la presenza di una o più superfici di separazione tra fasi diverse ossia di superfici di contatto tra conduttori. In prima istanza possiamo supporre che i fenomeni, responsabili della formazione dei potenziali, avvengono alle suddette superfici.

Per quanto concerne il contatto tra due metalli diversi, che si trovano alla stessa temperatura, è stato dimostrato che alla superficie di separazione si forma un doppio strato elettrico e quindi una differenza di potenziale (*1ª legge di Volta*).

3. Come vedremo, le trasformazioni che avvengono alla superficie degli elettrodi possono essere le più disparate, ma l'esempio della pila Daniell serve per un inquadramento generale, anche formale, del funzionamento delle celle elettrochimiche.

4. Come verrà discusso successivamente, i potenziali degli elettrodi in base all'equazione di Nernst variano, oltre che al variare della temperatura anche al variare delle attività ioniche (in prima approssimazione delle concentrazioni).

Il funzionamento degli elettrodi

Si noti per inciso che la differenza di potenziale osservata, detta *effetto Volta*, è indipendente dalla forma dei due conduttori e dall'estensione della superficie di contatto, viceversa dipende dalla natura chimica dei metalli stessi e dalle loro condizioni fisiche. Da un punto di vista tecnico il potenziale dipende drasticamente da come sono state preparate le due superfici prima di essere messe a contatto.

La spiegazione è la seguente: dati due metalli diversi, poiché gli elettroni sono sottoposti a campi elettrici di diversa intensità a causa della diversa natura del reticolo metallico una piccola parte di essi, quando i due metalli vengono a contatto, tendono a spostarsi dal reticolo dove sono sottoposti una forza di attrazione minore a quello dove sono sottoposti ad una forza di attrazione maggiore⁵; tale spostamento si verifica alla superficie di contatto ma non può proseguire più di tanto perché le cariche positive di un reticolo impoverito di elettroni e le cariche sull'altro reticolo di segno negativo bloccano il processo (fig. 2).

In altre parole nelle immediate vicinanze della superficie di contatto di metalli diversi si forma un doppio strato elettrico, una specie di *condensatore carico che comporta un salto di potenziale*.

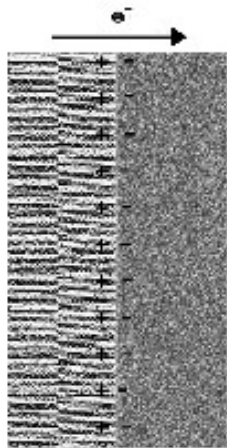


Figura 2

Per inciso notiamo che una misura dell'attrazione esercitata dal reticolo metallico sugli elettroni di superficie è dato dal cosiddetto *lavoro di estrazione*, indicato con il simbolo W (*Work Function*). Questa grandezza, generalmente espressa in eV ($1 \text{ eV} = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), corrisponde al lavoro necessario per portare un elettrone dalle immediate vicinanze della superficie limite all'infinito, dove l'attrazione è nulla.

Come si rileva dalla Tabella 1 il lavoro di estrazione può differire notevolmente da metallo a metallo, quindi nel caso di un contatto tra Mg e Pt, ad esempio, il potenziale di contatto non può essere trascurato rispetto ad altri potenziali presenti nella pila, viceversa nel caso di un contatto tra Pb e Cd la differenza è quindi l'effetto Volta è praticamente nullo⁶.

Teniamo presente a questo punto che alla superficie di contatto tra due conduttori, ma non solo⁷, si generano sempre, seppure con differenti meccanismi, dei doppi strati elettrici, quindi anche nel caso di un *elettrodo in contatto con una soluzione dei suoi ioni avverrà lo stesso fenomeno per cui l'elettrolita e il metallo assumeranno potenziali di segno opposto*.

Supponiamo di avere un metallo bivalente tipo rame o zinco in equilibrio con i suoi ioni, in questo caso la formazione di un doppio strato elettrico e perciò di una differenza di potenziale è dovuta allo spostamento di ioni positivi dalla soluzione verso il metallo oppure dal metallo verso la soluzione *a seconda dell'attività degli ioni in soluzione*⁸. Se prevale il primo processo, all'equilibrio avremo uno strato di ioni positivi sul metallo (fig. 3a) a cui fa equilibrio lo strato elettrico negativo dovuto agli anioni che si affollano nelle immediate vicinanze della superficie, se prevale il secondo processo avremo lo strato di ioni positivi dal lato della soluzione e gli elettroni rimasti in eccesso dal lato del metallo (fig. 3b).

Come appare intuitivo, si può individuare una soluzione con attività intermedia tale per cui i potenziali chimici degli ioni nella soluzione e nel metallo siano uguali. Questa soluzione si chiama *soluzione zero*, in questo caso non si osserva formazione di doppio strato elettrico, variando le attività ioniche le polarità del metallo e della soluzione si possono invertire.

Tabella 1
Lavoro di estrazione

Tipo di metallo	W espresso in eV
K	2,2
Na	2,3
Mg	3,6
Mn	3,8
Cd	4,0
Pb	4,0
Zn	4,2
Cu	4,5
C (grafite)	4,7
Pt	4,9

5. Si noti che le forze esercitate dal reticolo metallico, costituito da ioni positivi, sugli elettroni che si trovano all'interno del reticolo stesso (livello di Fermi) sono di diversa intensità, come intuibile, rispetto alle forze esercitate sugli elettroni che si trovano nelle immediate vicinanze delle superfici stesse.

6. In realtà il salto di potenziale attraverso l'interfaccia (potenziale di Volta) differisce dal salto di potenziale derivabile dal lavoro di estrazione, ma tale distinzione va molto oltre gli obiettivi di approfondimento del presente lavoro.

7. Ad esempio, se abbiamo un liquido polare come l'acqua a contatto con un metallo o con un dielettrico come il vuoto le molecole d'acqua, che si trovano sulla superficie di separazione, si dispongono ordinatamente con gli atomi di idrogeno rivolti dalla stessa parte rispetto al metallo o al vuoto, generando con i suoi dipoli un doppio strato elettrico.

8. È concettualmente corretto parlare di attività la quale peraltro risulta essere un concetto problematico. Sul piano pratico, accettando una certa approssimazione, viene sostituita almeno per le soluzioni diluite dalla concentrazione.

La spontaneità di un processo chimico è sempre determinata da una diminuzione di energia libera del sistema, nel contatto tra due metalli il fenomeno è determinato dalla diminuzione del potenziale elettrico del sistema ma nel contatto tra il metallo e la soluzione gli ioni sono soggetti oltre che ai campi elettrici anche a interazioni chimiche di vario genere (legami metallici nel reticolo, legami ionici e interazioni con il solvente nelle soluzioni) per di più legate alla concentrazione, di conseguenza dovremo considerare sia il potenziale elettrico che il potenziale chimico.

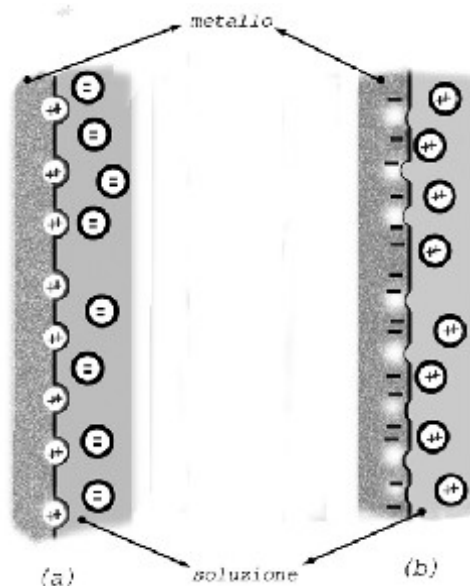
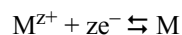


Figura 3

Con riferimento alla figura 3, diciamo che i potenziali chimici ossia l'energia libera molare parziale degli ioni nella soluzione e nel reticolo sono diversi; gli ioni tenderanno perciò a spostarsi spontaneamente dalla zona con potenziale chimico maggiore a quella con potenziale chimico minore, però in questo modo si genera anche un potenziale elettrico. Quando la variazione di potenziale chimico e la variazione di potenziale elettrico saranno uguali ma di segno contrario il processo si ferma con formazione del doppio strato elettrico. Per tradurre questo ragionamento in formule, se m_M e m_S sono i potenziali chimici di una mole di ioni rispettivamente del reticolo e della soluzione e se supponiamo che il passaggio dello ione avvenga dalla soluzione al metallo cioè nel verso della riduzione:



la variazione del potenziale chimico con formazione del doppio strato sarà:

$$\mu = \mu_M - \mu_S$$

Se indichiamo ora con β_M e β_S i potenziali elettrici a cui sono sottoposti gli ioni nel reticolo metallico e nella soluzione,

la variazione del potenziale elettrico ossia il lavoro elettrico per il passaggio di una mole di ioni dalla soluzione al reticolo sarà dato da:

$$L_{\text{elett.}} = zF (\beta_M - \beta_S)$$

dove z è la carica dello ione e F è il Faraday pari a 96493 coulomb, vale a dire la carica elettrica di una mole di elettroni. Come si è detto all'equilibrio avremo:

$$\mu = -L_{\text{elett.}}$$

quindi:

$$\mu_M - \mu_S = zF (\beta_S - \beta_M) \quad [4.1]$$

che può essere scritta nella forma:

$$\mu_M + zF\beta_M = \mu_S + zF\beta_S \quad [5.1]$$

dove $(\mu_M + zF\beta_M)$ e $(\mu_S + zF\beta_S)$ rappresentano rispettivamente il *potenziale elettrochimico*⁹ della specie M nelle due fasi, quindi la [5.1] può essere riassunta dicendo che *all'equilibrio i potenziali elettrochimici di un componente nelle due fasi che formano il doppio strato sono uguali*.

Dalla termodinamica sappiamo che il potenziale chimico (energia libera molare parziale), a temperatura e pressione costante, della specie ionica nelle due fasi è rispettivamente:

$$m_M = k_M + RT \ln a_M$$

$$m_S = k_S + RT \ln a_S$$

dove con a_M e a_S indichiamo le attività dello ione nel metallo e nella soluzione. Sostituendo nella [4.1] si ottiene la relazione:

$$\beta_M - \beta_S = \frac{k_S - k_M}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_S}{a_M}$$

In questo caso essendo il metallo ossia la forma ridotta una sostanza a composizione costante, per convenzione si pone $a_M=1$ per cui $\ln a_M=0$ e la relazione precedente può essere scritta:

$$\beta_M - \beta_S = K + \frac{RT}{zF} \ln a_S \quad [6.1]$$

9. Concetto introdotto da Butler e Guggenheim.

Il funzionamento degli elettrodi

A questo punto però si richiede un chiarimento, il valore:

$$\Delta\beta = \beta_M - \beta_S$$

rappresenta la differenza di potenziale elettrico, tra il metallo e la soluzione ossia il salto di potenziale attraverso l'interfaccia elettrodo/soluzione (come se l'elettrodo fosse un condensatore) viceversa quando in Elettrochimica si parla di potenziale di un elettrodo, si intende parlare della sua forza elettromotrice rispetto a una scala il cui zero, rappresentato dal potenziale di un elettrodo di confronto, è arbitrariamente assunto. Inoltre il valore assoluto del potenziale di un singolo elettrodo non può essere misurato e l'unica misura possibile è quella del suo potenziale relativo a un valore di riferimento. Il problema che si pone a questo punto è il seguente: *il valore del potenziale relativo di per se non coinciderebbe numericamente con il potenziale elettrico di cui sopra quindi, per evitare le difficoltà che ne derivano, nel corso della 17^a conferenza I.U.P.A.C. sono state adottate convenzioni tali per cui la f.e.m. della semipila coincide nel valore e nel segno con il salto di potenziale all'interfaccia elettrodo/soluzione.*

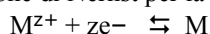
Di conseguenza, se indichiamo con ΔE_M il potenziale dell'elettrodo, la [6.1] si traduce nella seguente relazione:

$$\Delta E_M = \Delta E_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_S \quad [7.1]$$

dove ΔE_M^0 è un valore costante che indica il potenziale dell'elettrodo quando $a_S=1$.

La [7.1] è riferita alla semireazione di riduzione e viene detta equazione di Nernst.

Per l'equazione [7.1] nei ragionamenti che seguono, specialmente in quelle espressioni dove ricorre il calcolo del pH, si può assumere una temperatura di riferimento di 25°C ovvero 298,16 K e passare ai logaritmi decimali. In questo caso tenuto conto che $F = 96493$ coulomb, corrispondente alla carica elettrica di una mole di elettroni, ed R cioè la costante dei gas è uguale a $8,3143$ Joule/mol \times K, l'equazione di Nernst per la semireazione:



prende la forma:

$$\Delta E_M = \Delta E_M^0 + \frac{0,059}{z} \log a_S \quad [8.1]$$

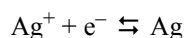
Sulla base degli esempi che seguiranno, vedremo come l'equazione di Nernst possa assumere una forma un poco più complicata.

Differenti tipi di elettrodi.

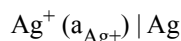
Elettrodi di prima specie.- In base a quanto è stato detto sui potenziali di contatto, è evidente che l'elettrodo più semplice è costituito da un metallo immerso in una soluzione di un suo sale: questo è un *elettrodo di prima specie*. Gli elettrodi della pila Daniell, della quale si è parlato nel secondo paragrafo, sono esempi di questo tipo.

Facciamo ancora un esempio: se immergiamo una lamina di argento in una soluzione acquosa di nitrato di argento, alla superficie di contatto si stabilisce un equilibrio tra gli ioni argento che si trovano sulla superficie del reticolo metallico e quelli che si trovano in soluzione, idratati e interagenti con gli altri ioni presenti. Come è stato descritto, in questo caso si forma un potenziale di contatto.

Osserviamo intanto che *convenzionalmente l'equilibrio di un singolo elettrodo è sempre scritto nel verso della riduzione:*



La rappresentazione simbolica dell'elettrodo prevede che si scriva a sinistra, la parte ossidata in questo caso lo ione argento, seguita dalla barra che separa la soluzione dall'elettrodo e quindi l'elettrodo stesso che in questo caso rappresenta la parte ridotta:



dove la barra verticale posta tra l'elettrodo e la soluzione simboleggia la superficie di contatto. L'equazione di Nernst a 298,16 K, dove $Z=1$, prende in questo caso la forma:

$$\Delta E_{Ag} = \Delta E_{Ag}^0 + 0,059 \log \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

ma essendo l'elettrodo costituito da argento puro, gli viene convenzionalmente attribuita $a_{Ag} = 1$, per cui¹⁰:

10. Come vedremo questa affermazione vale per tutte le sostanze a composizione costante che partecipano all'equilibrio.

$$\Delta E = \Delta E^0_{Ag} + 0,059 \log a_{Ag^+} \quad [9.1]$$

dove ΔE^0 è il potenziale standard, misurato rispetto all'elettrodo di riferimento¹¹, ossia il potenziale dell'elettrodo a 298,16 K quando $a_{Ag^+} = 1$.

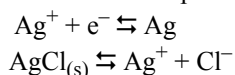
Come verrà approfondito in seguito, se l'elettrodo fosse costituito ad esempio da una lega argento/oro, dove l'oro nelle condizioni operative non è elettroattivo, si avrebbe una relazione simile alla [9.1] cioè del tipo:

$$\Delta E_{Ag(Au)} = \Delta E^0_{Ag(Au)} + 0,059 \log \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag(Au)}} \quad [10.1]$$

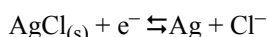
Il potenziale standard nella [10.1] non sarà in linea di massima lo stesso che compare nella [9.1] infatti nelle leghe con la composizione può variare la struttura cristallina della superficie e si possono formare composti intermetallici, quindi si può modificare profondamente la natura della superficie di contatto. Lo stesso ragionamento vale nel caso di una *amalgama del metallo* elettroattivo, anche in questo caso si possono formare composti intermetallici con il mercurio e con l'aumento della percentuale di questo l'amalgama può risultare liquida.

È evidente che non si possono concepire elettrodi di prima specie costituiti da metalli del primo e, in gran parte, del secondo gruppo del Sistema Periodico in quanto reagirebbero con l'acqua e con gli altri eventuali componenti delle soluzioni.

Elettrodi di seconda specie. - Se l'elettrodo d'argento sopra descritto si trova a contatto con un suo sale poco solubile, ad esempio se l'argento dell'elettrodo è ricoperto da un sottile strato di cloruro di argento, la situazione si modifica radicalmente e l'equilibrio complessivo dell'elettrodo comprenderà i due seguenti equilibri:



che sommati membro a membro danno:



Questo è l'equilibrio dell'*elettrodo a cloruro di argento* la cui rappresentazione simbolica, secondo le regole prima enunciate, è:



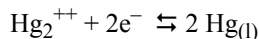
Cioè si scrive prima la parte elettroattiva ossidata, in questo caso Ag^+ (ossia $AgCl$), seguita dalla parte ridotta, inoltre *ogni fase eterogenea e quindi ogni superficie di contatto dove si stabilisce un equilibrio chimico o elettrochimico, è indicata da una barra verticale*.

Il potenziale di Nernst, tenuto conto che anche al corpo di fondo $AgCl_{(s)}$, oltre che all'elettrodo, per convenzione in quanto sostanza pura si attribuisce attività unitaria, risulta essere:

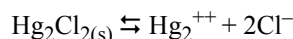
$$\Delta E_{AgCl} = \Delta E^0_{AgCl} - 0,059 \log a_{Ag^+} \quad [11.1]$$

In altre parole il potenziale di questo elettrodo invece di dipendere esclusivamente dall'attività degli ioni argento, come indicato nella [9.1], dipende indirettamente dall'attività degli ioni cloruro secondo la [11.1]. Questo tipo di elettrodo (fig. 4) viene classificato come *elettrodo di seconda specie*, ha un potenziale stabile ed è facile da assemblare e in caso di necessità può essere usato come elettrodo di confronto in sostituzione dell'elettrodo standard a idrogeno.

Un altro elettrodo di seconda specie che, assieme all'elettrodo a cloruro di argento, trova applicazioni come elettrodo di riferimento, è l'*elettrodo a calomelano* (Hg_2Cl_2). Anche in questo caso l'equilibrio complessivo è dato dalla somma membro a membro della semireazione redox:



e dell'equilibrio di solubilità:



vale a dire:

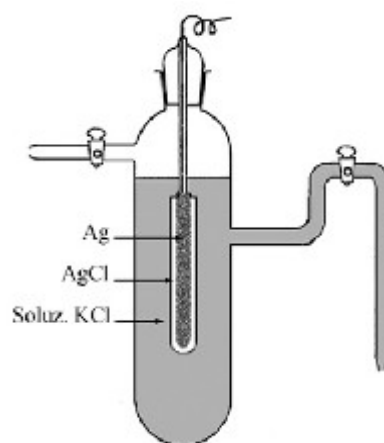
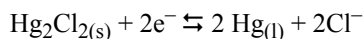


Figura 4

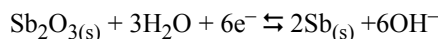
11. Trattasi, come vedremo, dell'elettrodo normale a idrogeno.

Il funzionamento degli elettrodi

Il suo potenziale di Nernst a 298 K è:

$$\Delta E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \Delta E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-}$$

L'elettrodo a calomelano meglio ancora dell'elettrodo a cloruro di argento può essere usato come elettrodo di confronto in sostituzione dell'elettrodo standard a idrogeno il cui uso è problematico. Interessante tra gli elettrodi di seconda specie è l'*elettrodo ad antimonio*. In questo caso il composto insolubile non è un sale ma un ossido; funziona in base all'equilibrio:



Come si può facilmente comprendere il suo potenziale dipende dalla concentrazione degli ioni ossidrile ossia dal pOH e quindi indirettamente dal pH:

$$\Delta E_{\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})} = \Delta E^0_{\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})} - 0,0591 \log a_{\text{OH}^-}$$

ossia

$$\Delta E_{\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})} = \Delta E^0_{\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})} + 0,059 \text{pOH}$$

Come si vede questo tipo di elettrodo è uno dei tanti utilizzabili nella misura del pH. L'elettrodo viene così rappresentato:



Scheda n. 1 – Costruzione di un elettrodo a cloruro di argento ad uso didattico.

Si prepara una lamina di argento puro fissata come indicato in figura 5a ad un tubo di vetro mediante un filo di argento.

La lamina viene rivestita di una sottile patina di AgCl, usandola come anodo in una elettrolisi di soluzione di HCl 1N, con una corrente di 4-6 mA. La lamina così preparata viene assemblata ad un recipiente del tipo indicato nella figura 5b, munito tra l'altro di ponte salino (vedere scheda n. 2). Il recipiente viene riempito con soluzione satura di KCl in modo da coprire l'elettrodo.

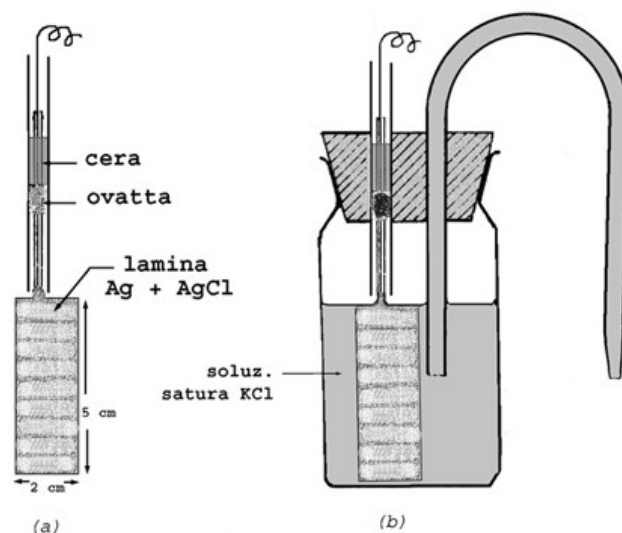
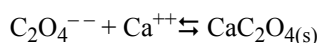
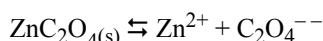
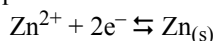


Figura 5

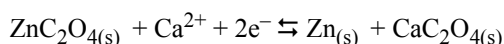
Elettrodi di terza specie.- È questo un elettrodo un poco più complesso dei precedenti infatti esso è del tipo:



dove X è un anione e MX e NX sono sali poco solubili formati dall'anione stesso con i cationi M e N, il potenziale è quindi legato alla attività del catione N⁺. Un esempio, che permette di meglio comprendere il funzionamento di questo tipo di elettrodo, è dato dall'elettrodo di zinco in presenza di ossalato di zinco (ZnC₂O₄), di ossalato di calcio (CaC₂O₄) e di ioni calcio. Si instaurano i seguenti equilibri:



che sommati membro a membro ci danno l'equilibrio complessivo:

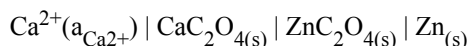


L'equazione di Nernst in questo caso prende la forma:

$$\Delta E_{\text{oxal}} = \Delta E_{\text{oxal}}^0 + 0,029 \log a_{\text{Ca}^{2+}}$$

in quanto all'attività dei due corpi di fondo viene convenzionalmente assegnato un valore unitario. Abbiamo quindi un elettrodo il cui potenziale dipende dall'attività degli ioni calcio, elettrodo che, come si è detto, non potrebbe essere realizzato come elettrodo di prima specie in quanto il calcio metallico reagirebbe con l'acqua della soluzione con sviluppo di idrogeno.

Lo schema dell'elettrodo è un poco più complesso di quelli precedenti:



*Elettrodi di ossidoriduzione*¹².– Non sempre la forma ridotta è rappresentata dal metallo dell'elettrodo. Forma ridotta e forma ossidata possono trovarsi ambedue in soluzione o in fase eterogenea, senza coinvolgere direttamente il metallo dell'elettrodo che si limita ad assicurare il contatto elettrico.

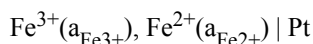
Un tipico esempio è dato da una lamina di platino immersa in una soluzione di sali ferrosi e di sali ferrici. L'equilibrio della semireazione è il seguente:



Avremo ancora la formazione di un doppio strato, e quindi di un potenziale di contatto, che avrà una struttura un poco più complessa rispetto a quella degli elettrodi di prima e seconda specie. L'equazione di Nernst prenderà la forma:

$$\Delta E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \Delta E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Questo tipo di elettrodo viene detto *elettrodo di ossidoriduzione*. L'equilibrio [12.1] è particolarmente semplice ma negli equilibri relativi agli elettrodi di ossidoriduzione possono essere presenti anche ioni ossonio oppure ioni idrossido oltre naturalmente a molecole d'acqua che possono prendere parte alla semireazione stessa; naturalmente l'attività dell'acqua è assunta come unitaria in quanto praticamente costante. La rappresentazione simbolica è:

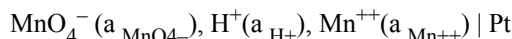


Prendiamo come esempio la seguente semireazione:



dove per semplicità di scrittura lo ione ossonio viene indicato con H^+ .

Se nella soluzione contenente queste specie ioniche per stabilire il contatto elettrico immergo una lamina di platino, ottengo un elettrodo del seguente tipo:



è evidente che in un simile caso è un poco più complesso suggerire la struttura del doppio strato, tuttavia il potenziale è sempre dato dall'equazione di Nernst:

$$\Delta E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = \Delta E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}$$

che può essere anche scritta:

$$\Delta E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = \Delta E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^0 - 0,0121 \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-}} - 0,059 \text{pH}$$

come si può vedere e come già si poteva capire dalla [13.1], il potenziale, oltre che dalle concentrazioni delle forme ridotte e delle forme ossidate dipende anche dal pH.

Elettrodi a gas.- Negli elettrodi a gas abbiamo una situazione particolare. Vediamo il caso di un elettrodo a idrogeno. Data una semireazione del tipo: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$ come avviene negli elettrodi di ossidoriduzione e come indicato in figura 6, il contatto elettrico è assicurato da una lamina di platino ricoperta di nero di platino, cioè un platino spugnoso,

12. La denominazione continua a essere usata anche se sotto certi aspetti è impropria in quanto alla base del funzionamento di tutti gli elettrodi c'è il passaggio da una forma ossidata ad una forma ridotta e viceversa. In alcuni testi gli elettrodi di questo tipo vengono indicati come elettrodi di terza specie per cui sono possibili confusioni.

Il funzionamento degli elettrodi

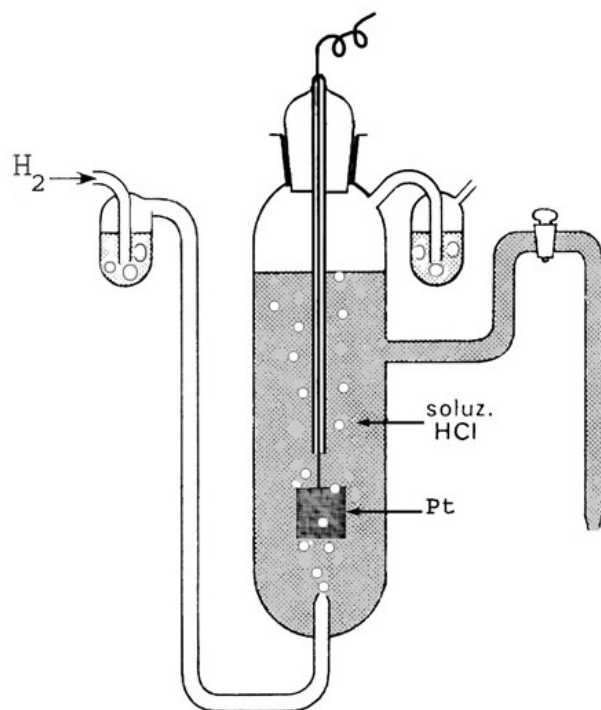
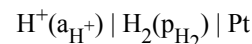


Figura 6

capace di adsorbire alla sua superficie l'idrogeno, l'elettrodo opera come se fossimo in presenza di "idrogeno metallico".

L'adsorbimento dell'idrogeno dipende dalla pressione dell'idrogeno stesso e, come si può intuire, il platino non assicura solamente il contatto elettrico ma svolge anche una funzione catalitica.

La rappresentazione dell'elettrodo è la seguente:



il potenziale dell'elettrodo a 298K sarebbe dato da:

$$\Delta E_{H^+,H_2} = \Delta E_{H^+,H_2}^0 + 0,0291 \log \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

$$\Delta E_{H^+,H_2} = \Delta E_{H^+,H_2}^0 - 0,0291 \log p_{H_2} + 0,0591 \log a_{H^+}$$

quindi l'elettrodo a idrogeno è un elettrodo a gas che formalmente *si comporta come un elettrodo di prima specie*; convenzionalmente il potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno è $\Delta E_{H^+,H_2}^0 = 0$, quindi abbiamo:

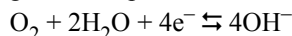
$$\Delta E_{H^+,H_2} = -0,0291 \log p_{H_2} - 0,059 pH$$

se si pone $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ la relazione diviene:

$$\Delta E_{H^+,H_2} = -0,059 pH$$

Quindi l'elettrodo a idrogeno oltre che come elettrodo di confronto può essere usato anche per misurare il pH tuttavia, qualsiasi sia l'uso che si vuole fare dell'elettrodo a idrogeno, dobbiamo tenere presente che esso pone dei notevoli problemi pratici per la sua difficoltà ad essere standardizzato, per la sua stabilità, per la necessità di usare idrogeno e per la sua sensibilità agli agenti ossidanti e riducenti eventualmente presenti.

Un altro elettrodo a gas è l'elettrodo a ossigeno corrispondente alla semireazione:



Questo è un elettrodo a gas che formalmente *si comporta come un elettrodo di seconda specie* e viene così rappresentato:



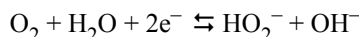
ed al potenziale:

$$\Delta E_{OH^-,O_2} = \Delta E_{OH^-,O_2}^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

$$\Delta E_{OH^-,O_2} = \Delta E_{OH^-,O_2}^0 + 0,015 \log p_{O_2} + 0,059 pOH$$

come si può vedere il potenziale in questo caso è legato al pOH e quindi al pH.

L'equilibrio dell'elettrodo però è complicato dal fatto che al catodo parte dell'ossigeno viene ridotto a ione perossido:

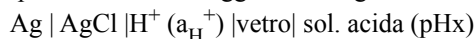


Elettrodi a membrana.- Rimangono da considerare gli elettrodi a membrana che per la loro struttura particolare e per il loro funzionamento piuttosto complesso a rigore potrebbero non rientrare in questa breve rassegna che non guarda specificatamente alle applicazioni analitiche. Almeno uno degli elettrodi di questo tipo tuttavia deve essere nominato cioè l'*elettrodo a membrana di vetro* che serve a misurare il pH, può sostituire in questa funzione l'elettrodo a idrogeno ed è largamente commercializzato a prezzi contenuti, quindi spesso fa parte di un corredo scolastico di base.

Altri elettrodi a membrana, nel cui merito peraltro non entreremo, servono per condurre analisi ambientali (misura dell'ossigeno disciolto) per questa ragione, nonostante che il loro uso non sia semplicissimo, possono rivestire un certo

interesse didattico¹³.

La catena elettroica dell'elettrodo a vetro comprende un elettrodo di riferimento cosiddetto interno, ad esempio un elettrodo a cloruro di argento in equilibrio con una soluzione di acido cloridrico a pH noto e costante, separato dalla soluzione a pH incognito (pH_x) dalla membrana di vetro cioè da una parete di vetro di opportuna composizione, estremamente sottile. La catena elettroica può essere simboleggiata nel seguente modo¹⁴:



La membrana di vetro, la cui superficie è formata essenzialmente di silicato di sodio, deve prima essere accuratamente idratata con formazione di un gel superficiale e quindi, posta a contatto con le due soluzioni interna ed esterna, scambia ioni sodio con ioni idrogeno, stabilendo un equilibrio del tipo:

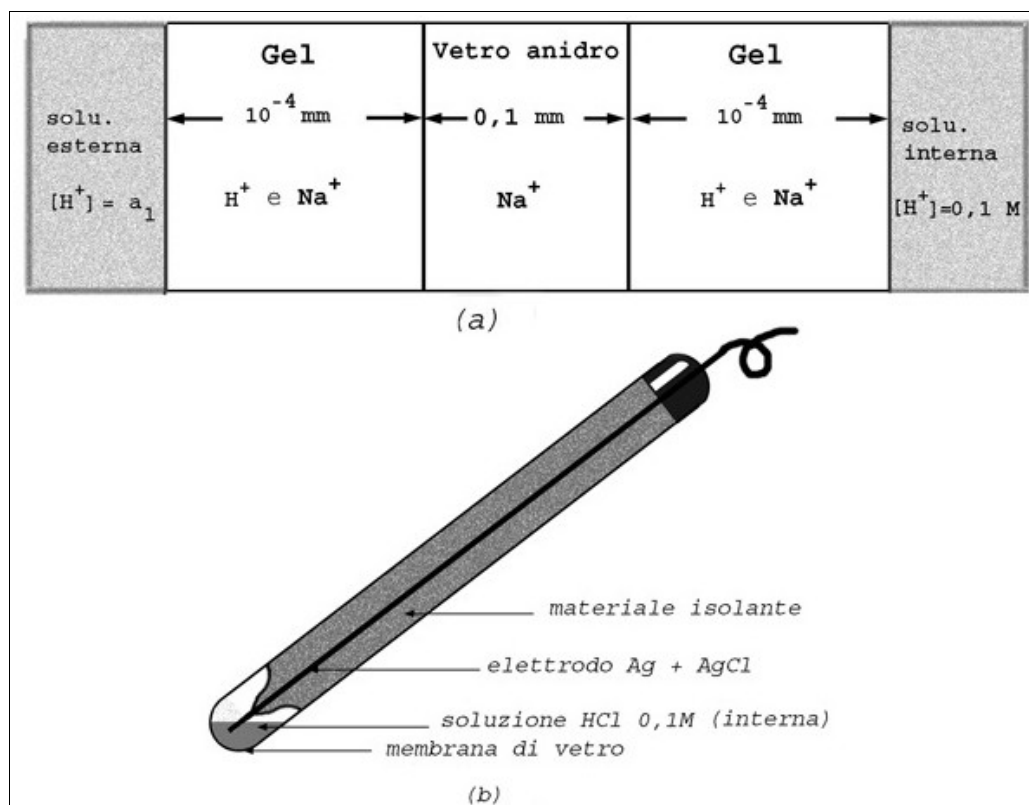
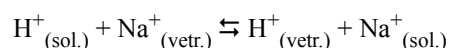


Figura 7



cioè formando su ambedue le facce un sottile strato di acido silicico, come indicato in figura 7a.

Sulle due superfici di contatto, interna ed esterna, per interazione dell'acido silicico con le soluzioni acide si formano due doppi strati elettrici cioè *due potenziali di contatto contrapposti* mentre la conducibilità elettrica attraverso la parte non idratata della membrana sembra che sia assicurata dagli spostamenti degli ioni sodio.

La struttura dell'elettrodo a vetro è approssimativamente quella indicata in figura 7b.

Questo elettrodo, pur avendo una struttura particolare, anomala rispetto agli altri tipi di elettrodi, dà complessivamente una risposta di tipo nernstiano cioè:

$$\Delta E_{\text{vetro}} = k + 0,059 \text{ pH}$$

Tale risposta non è più lineare per pH molto elevati (*errore basico*) o per pH molto bassi (*errore acido*) inoltre non essendo i potenziali di contatto delle due superfici, interna ed esterna, identici, la loro differenza, chiamata *potenziale di asimmetria*, viene inglobata nella costante k.

13. Esistono inoltre elettrodi a membrana di vetro ione-selettivi cioè sensibili agli ioni alcalini o agli ioni alcalinoterrosi, elettrodi a membrana solida, elettrodi a membrana liquida, elettrodi enzimatici ecc.

14. Per compiere la misura l'elettrodo a vetro dovrà essere contrapposto ad un elettrodo di riferimento esterno, per esempio immergendo nella soluzione a pH incognito un secondo elettrodo a cloruro di argento.

Il funzionamento degli elettrodi

Una bibliografia, didatticamente utile, che viene dal passato.

Se il problema fosse stato esclusivamente quello di disporre di buoni contenuti relativi al capitolo dell'Elettrochimica sarebbe bastato stendere un compendio a partire uno o due testi universitari di Chimica Fisica senza spendere tempo e fatica a scrivere articoli tutto sommato laboriosi. Tuttavia l'aggiornamento dei docenti è un capitolo che non appartiene tanto all'ambito disciplinare quanto alla didattica della disciplina.

L'esperienza insegna che molte teorie storicamente "superate", apparentemente obsolete, grazie alla loro maggiore semplicità (semplificazione), conservano una loro efficacia in campo didattico; lo stesso dicasi per l'impostazione, da un punto di vista espositivo, di determinati argomenti e per alcune procedure di laboratorio.

Qualcuno sostiene che il fatto è imputabile ad un certo isomorfismo tra sviluppo ontogenetico e sviluppo filogenetico, ma senza volere improvvisare improbabili teorie epistemologiche, possiamo ricorrere a qualche esempio.

Tutti sappiamo come a determinati livelli scolastici, invece di introdurre l'argomento degli acidi e delle basi attraverso le teorie di Brønsted e Lowry, torni agevole affrontare l'argomento tramite le teorie di Arrhenius, pur essendo queste sotto molti aspetti di limitato potere esplicativo oppure come a determinati livelli scolastici possa tornare utile iniziare a parlare della struttura degli atomi a partire da modelli molto semplificati dove gli elettroni sono disposti attorno al nucleo su "orbite" o semplicemente come doppietti distribuiti secondo determinati criteri.

Questi modelli apparentemente rudimentali o sorpassati o addirittura "sbagliati", in una visione rigorista di stampo accademico, servono ad aprire un indispensabile varco verso argomenti complessi che tuttavia ricorrono frequentemente in una società ipercomunicativa.

Quindi certi sforzi dei docenti vanno visti come un rito di iniziazione dei nostri giovani alunni ai misteri eleusini della chimica.

Questo tipo di operazione non è priva di rischi in quanto, nello sforzo di avvicinare le giovani menti alla chimica, si corre il rischio di utilizzare affermazioni arbitrarie, di cadere in eccessive semplificazioni o per il troppo entusiasmo di produrre svolazzi immaginifici. Per evitare questi inconvenienti è consigliabile leggere con attenzione critica anche testi decisamente datati.

Con questo spirito, durante la stesura dei due articoli, sono stati consultati alcuni testi universitari non di recente edizione i quali tuttavia conservano una loro sorprendente vitalità da un punto di vista didattico. Con opportuno discernimento, sono stati consultati anche testi di Chimica Fisica e di Analisi Chimica Strumentale destinati a corsi per periti chimici, utili per alcune loro intelligenti puntualizzazioni didattiche, infine non poteva mancare del materiale informativo tratto da Internet, accolto s'intende con la dovuta cautela.

Si potrebbe fare un lungo elenco di indirizzi relativo agli argomenti affrontati, ma si è preferito limitare le citazioni ad alcune voci che ci sono parse particolarmente interessanti.

Testi Universitari consultati:

- 1) E. Perucca, *Fisica Generale e Sperimentale*, UTET, Torino, 1942.
- 2) *Esercitazioni di Chimica Fisica (appunti)*, a cura dell'Istituto "Ciamician", Università di Bologna. Anno accademico 1954-55
- 3) S. Glasstone, *Trattato di Chimica Fisica*, C. Manfredi Ed., Milano, 1956.
- 4) A. Skoog, D. M. West, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Holt Rinehart & Winston Ed., London, 1969.
- 5) L. I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1972.
- 6) Y. A. Gerasimov et al., *Physical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1974.
- 7) V. Kiriéev, *Cours de Chimie Physique*, Editions MIR, Moscou, 1975.
- 8) P. Chiorboli, *Fondamenti di Chimica*, UTET, Torino, 1975.
- 9) G. D. Christian, *Chimica Analitica*, Piccin Ed., Padova, 1986.

Testi di scuola secondaria consultati:

- 1) L. Solli, V. Aloia, M. Cioffi, M. L. Solli Alfarano, *Elementi di Chimica Fisica*, Loffredo Napoli Ed., Milano, 1971.
- 2) R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, *Analisi Chimica Strumentale per le Scuole Superiori (vol. 1)*, Zanichelli, Bologna, 1997.

Indirizzi Internet:

<http://it.wikipedia.org/wiki/Elettrochimica>

<http://venus.unive.it/chem2000/>

<http://www.tannerm.com/>

<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/elechem.htm>

<http://www.minerva.unito.it/Chimica&Industria/IUPACHTML/ManualeIUPAC0.htm>