



Bruno Mazza

Lezioni di Elettrochimica

A cura di:

Massimiliano **Bestetti**

Luciano **Lazzari**

Bruno Mazza

Lezioni di Elettrochimica

■ *A cura di:*

Massimiliano Bestetti

■ Luciano Lazzari



Bruno Mazza
Lezioni di Elettrochimica
Copyright © 2019, Edises Università S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1
2023 2022 2021 2020 2019

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

*A norma di legge è vietata la riproduzione,
anche parziale, del presente volume o parte
di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

*L'Editore ha effettuato quanto in suo po-
tere per richiedere il permesso di riprodu-
zione del materiale di cui non è titolare del
copyright e resta comunque a disposizione
di tutti gli eventuali aventi diritto.*

In copertina:

Elaborazione da “Movimenti su titanio” – serigrafia di Pietro Pedeferra (1984)

Fotografie fuori testo:

Riproduzione di una pagina di appunti di Bruno Mazza pag. 64

Primo potenziostato italiano (1955) pag. 172

Esperimento di sviluppo di idrogeno su platino pag. 190

Potenziostato per prove di corrosione (1966) pag. 206

Stampato presso:

Printsprint S.r.l. – Napoli

per conto della

Edises Università S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

<http://www.edisesuniversita.it> e-mail: info@edisesuniversita.it

ISBN 978-88-3319-063-1

BRUNO MAZZA

LEZIONI DI ElettROCHIMICA

TENUTE AL
POLITECNICO DI MILANO
NELL'ANNO ACCADEMICO 1966-1967

Raccolte da
Dott. MARIO LAZZARI
Ing. PIETRO PEDEFERRI

Ringraziamenti

Il Dott. Mario Lazzari e l'Ing. Pietro Pedeferra hanno raccolto le lezioni di elettrochimica che ho tenuto al Politecnico di Milano nell'anno accademico 1966-1967, basandosi sul precedente corso di lezioni scolto dal Prof. Piontelli, ed anche attingendo largamente a sue pubblicazioni, alcune delle quali richiamate in nota.

Un ringraziamento particolare è dovuto alla Sig.ra Maria Pia Lecis che ha supportato l'ingrato compito della trascrizione nel testo su matrici; ed inoltre ai Sig.ri G.F. Cazzamali e G.C. Razzini che ne hanno curato la stampa.

BRUNO MAZZA

* R. Piontelli: In Comptes Rendus de la II^e Réunion du CITCE (1950). Tamburini, Milano (1951).
R. Piontelli: In Comptes Rendus de la III^e Réunion du CITCE (1951). Manfredi, Milano (1952).
R. Piontelli: Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici. Longanesi, Milano (1961).
R. Piontelli: In Electrochimica Metallorum 1, 2 (1966-1967).

Indice

Bruno Mazza – Una vita “politecnica”	VIII
Prefazione	IX
Frammenti dagli archivi della memoria. Scuola di Elettrochimica del Politecnico di Milano (dalle origini agli anni '60)	X
Simboli, abbreviazioni e unità di misura	XII
 Cap. 1 – Conduzione elettrica – Legge di Ohm	
1.1 Introduzione	1
1.1.1 Aspetti stechiometrici	1
1.1.2 Aspetti termodinamici	1
1.1.3 Aspetti cinetici	2
1.1.4 Aspetti strutturali	2
1.2 Studio dei fenomeni di conduzione elettrica	3
1.2.1 Generalità	3
1.2.2 Misura delle grandezze elettriche	3
1.3 Legge di Ohm	5
1.3.1 Interpretazione della Legge di Ohm	6
1.3.2 Il gas elettronico e il moto degli elettroni	8
 Cap. 2 – Conduttori metallici e semiconduttori	
2.1 Conduttore ohmico	11
2.1.1 Geometria qualsiasi	12
2.1.2 Conduttore non omogeneo	13
2.2 Soluzione dell'equazione di campo	14
2.3 Conducibilità dei metalli	16
2.3.1 Tabella di Stoner	17
2.3.2 Affinità elettronica e regola di stabilità	21
2.3.3 Caratteristiche del gas elettronico	23
2.4 Metalli	27
2.4.1 Conduzione elettrica e termica	27
2.4.2 Periodicità del reticolo e bande di energia	30
2.5 Isolanti	32
2.6 Semiconduttori	34
2.6.1 Influenza della temperatura	34
2.6.2 Semiconduttori con aggiunta di impurezze	35
 Cap. 3 – Conduttori ionici o misti	
3.1 Conduttori gassosi	39
3.2 Conduttori ionici o misti solidi	41

3.3	Conduttori liquidi	42
3.3.1	Soluzioni elettrolitiche	42
3.3.2	Prove sperimentali dell'esistenza degli ioni	45
3.3.2.1	Presenza del soluto	46
3.3.2.2	Elettroliti deboli e forti	47
3.4	Circolazione di corrente nelle catene galvaniche	47

Cap. 4 – Stechiometria delle reazioni elettrochimiche – Leggi di Faraday

4.1	Modificazioni chimiche per scambio di carica	51
4.1.1	Processi anodici	52
4.1.2	Processi catodici	54
4.2	Processi elettrodici concorrenti	57
4.3	Reazioni a catena	59

Cap. 5 – Conducibilità delle soluzioni

5.1	Generalità	65
5.2	Ponte di Wheatstone e di Kohlrausch	67
5.3	Modalità di misura della conducibilità	69
5.4	Dipendenza della conducibilità dalla temperatura	73
5.5	Dipendenza della conducibilità dalla concentrazione	74
5.6	Conducibilità equivalente	75
5.7	Interpretazione dei risultati delle misure di conducibilità. Mobilità ioniche	78

Cap. 6 – Numeri di trasporto

6.1	Generalità	85
6.2	Modificazioni chimiche	86
6.2.1	Sistema asimmetrico	86
6.2.2	Sistema simmetrico	89
6.3	Metodo di Hittorf	91
6.4	Metodo della superficie mobile	95
6.5	Misure di conducibilità e dei numeri di trasporto	98

Cap. 7 – Proprietà termodinamiche delle soluzioni elettrolitiche

7.1	Legge di Henry	101
7.2	Legge di van't Hoff	104
7.3	Innalzamento ebullioscopico e abbassamento del punto di gelo	105
7.4	Teoria classica delle soluzioni elettrolitiche	107
7.5	Teoria Debye–Hückel delle soluzioni elettrolitiche	110
7.5.1	Premessa	110
7.5.2	Ipotesi di base	111
7.5.3	Interazioni coulombiane	112
7.5.4	Ripartizione di equilibrio	112
7.5.5	Energia potenziale di uno ione	113
7.5.6	Origine e significato di ρ e Ψ	114
7.5.7	Ipotesi sulle azioni antagoniste	115
7.5.8	Raggio dell'atmosfera ionica	119

7.5.9	Coefficiente di attività ionico	122
7.6	Verifica sperimentale	123

Cap. 8 – Potenziali elettrochimici – Fugacità e attività

8.1	Generalità	127
8.2	Attività ionica	131
8.3	Determinazione sperimentale delle attività	134
8.4	Attività elettrochimica nelle soluzioni	135

Cap. 9 – Energetica delle catene galvaniche

9.1	Generalità	139
9.2	Misura delle <i>f.e.m.</i>	143
9.3	Effetti termici delle reazioni di catena	145
9.4	Applicazioni delle misure di <i>f.e.m.</i>	149
9.4.1	Determinazione dei coefficienti di attività da misure di <i>f.e.m.</i>	151
9.4.2	Coefficienti di attività calcolati mediante la teoria di Debye-Hückel	152
9.4.3	Pile di concentrazione	154
9.5	Pila Daniell	154

Cap. 10 – Teoria della pila voltaica

10.1	Effetto Volta	157
10.2	Contributo del contatto intermetallico	159
10.3	Tensione Volta	160
10.4	Tensione Galvani	160
10.5	Nernst e la teoria chimica	164
10.6	La sede della <i>f.e.m.</i> secondo Volta	166
10.7	Interpretazione della tensione Galvani	167

Cap. 11 – Tensioni di contatto

11.1	Generalità	173
11.2	Formula di Nernst	176
11.3	Elettrodo normale a idrogeno	179
11.4	Elettrodi di riferimento	180
11.5	Contatto interliquido	185

Cap. 12 – Serie delle tensioni elettrochimiche

12.1	Tensioni relative di elettrodo	191
12.2	Tensione dell'elettrodo normale a idrogeno	191
12.3	Serie delle tensioni elettrochimiche	192
12.4	Catene di combinazione	195
12.5	Grado di nobiltà	199
12.6	Altre proprietà	201

Cap. 13 – Tensioni interliquido

13.1	Generalità	207
13.2	Espressione semplificata della tensione interliquido	208

13.3	Espressione generale della tensione interliquido	211
------	--	-----

Cap. 14 – Pile di concentrazione e di ossidoriduzione

14.1	Generalità	215
14.2	Variazione di concentrazione	217
14.3	Metodo termodinamico-chimico globale	218
14.4	Metodo per la determinazione del pH	220
14.5	Pile di ossidoriduzione	221
14.6	Tensioni normali di ossidoriduzione	222
14.7	Cationi di valenza diversa	225
14.7.1	Processo catodico comune – Legge di Luther	225
14.7.2	Influenza della temperatura	228

Cap. 15 – Pile di concentrazione e di ossidoriduzione

15.1	Generalità	229
15.2	Equilibrio dell'acqua	230
15.3	Sistema elettrodo M/ε – Diagrammi di Pourbaix	233
15.4	Condizioni di corrosione	236

Cap. 16 – Cinetica dei fenomeni elettrochimici

16.1	Generalità	239
16.2	Fenomeni di polarizzazione	240
16.3	Sovratensione nei processi elettrodo con scambio di ioni del metallo elettrodo	241
16.4	Metodi sperimentali di studio della cinetica dei processi elettrodo in condizioni stazionarie	247
16.5	Cinetica elettrochimica dei metalli	249
16.6	Effetti cinetici	254
16.6.1	Generalità	254
16.6.2	Spostamento e autospostamento dei metalli	255
16.6.3	Anticorrelazione di Piontelli	257
16.6.4	Proprietà catalitiche	258
16.6.5	Vincolamento e effetto barriera	259
16.6.6	Polarografia	260
16.6.7	Metalli di transizione	261

Cap. 17 – Sovratensioni

17.1	Generalità	263
17.2	Scambio di ioni del metallo elettrodo	263
17.3	Sovratensione di idrogeno – Legge di Tafel	265
17.4	Sovratensione di ossigeno	269
17.5	Polarizzazione di concentrazione	270
17.6	Processi elettrodo a controllo di diffusione. Corrente limite	277

Cap. 18 – Passivazione e passività

18.1	Generalità	283
------	------------	-----

18.2	Strati protettivi	285
18.3	Influenza degli anioni	287
18.4	Azione catalitica o inibitrice	288

Cap. 19 – Ripartizione della corrente tra processi elettrodi concorrenti

19.1	Generalità	291
19.2	Tensione elettroica mista	292
19.2.1	Zinco in soluzione acida	295
19.2.2	Zinco o rame in soluzione aerata	295
19.2.3	Formazione di complessi	296
19.2.4	Intervento delle sovratensioni	297
19.2.5	Caso del rame	299

Appendice I – Scienziati	303
---------------------------------	-----

Appendice II – Glossario	309
---------------------------------	-----

Cap. 8 Potenziali elettrochimici

Fugacità e attività

8.1 Generalità

Poiché nei processi di trasferimento di specie cariche tra fasi diverse intervengono anche i lavori elettrici dovuti a differenze di potenziale elettrico macroscopico, vediamo anzitutto di definire questa grandezza. Dall'elettrologia si sa che nel vuoto o in un mezzo omogeneo, tipo aria, sede di un campo elettrostatico, si definisce differenza di potenziale elettrostatico tra due punti **P** e **P'** il rapporto tra il lavoro che le forze del campo compiono nel trasferimento da **P** a **P'** di una carica infinitesima positiva (supposta puntiforme e immateriale e tale da non perturbare la distribuzione di cariche che generano il campo) e la carica stessa:

$$V^P - V^{P'} \equiv \frac{dW^{PP'}}{dq}$$

Quando invece si prendono in esame mezzi condensati, cominciano a sorgere delle difficoltà. Se consideriamo un conduttore omogeneo condensato α (metallico o elettrolitico) nel vuoto, ciò che definisce il comportamento del conduttore stesso in tutti i fenomeni elettrostatici macroscopici è il suo potenziale elettrostatico di superficie, cioè il potenziale, che indicheremo $V^{*\alpha}$, definito all'esterno del conduttore, nel vuoto, a una distanza dalla superficie di contorno di $10^{-4} - 10^{-5}$ cm. Le differenze di questo potenziale hanno significato operativo.

Dal nostro punto di vista però, questo potenziale elettrostatico di superficie non interessa perché, quando consideriamo il trasferimento di una specie carica dall'interno di una fase all'interno di un'altra, il lavoro elettrico in gioco è legato alla differenza dei potenziali elettrostatici all'interno delle fasi stesse. Ora, tale potenziale elettrostatico interno non è uguale a quello esterno: si deve infatti ammettere che in corrispondenza alla superficie di contorno, il potenziale elettrico macroscopico sia affetto da una discontinuità. Infatti, anche quando si consideri una fase condensata a struttura ideale nel vuoto, come un solido cristallino esente da qualsiasi difetto reticolare, e quindi in assenza di alterazione periferica per azione dell'atmosfera circostante, è comunque evidente che i suoi atomi periferici si trovano in una condizione di legame diversa da quella degli atomi interni, dove questi ultimi sono vincolati in tutte le direzioni, mentre quelli periferici sono soggetti solo a forze di legame da parte degli atomi interni.

Questa dissimmetria nelle condizioni di legame degli atomi di contorno determina una diversa distribuzione al contorno delle cariche atomiche e dei portatori mobili di elettricità (elettroni nel caso dei metalli): si dimostra che si formano dei doppi strati elettrici, cioè delle distribuzioni di carica su due superfici parallele molto vicine e, con uguale densità di carica, sulle superfici stesse, ma di segno opposto. Quindi, al contorno dei conduttori condensati, dovremo ritenere presenti sempre questi doppi strati, che diremo *costituzionali*, perché la loro origine è indipendente da qualsiasi causa di perturbazione o contaminazione ai quali eventualmente se ne potranno sovrapporre altri di diversa origine.

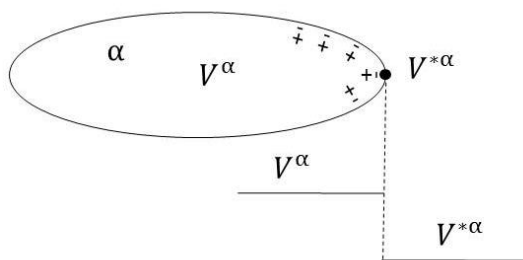


Fig. 8.1 – Rappresentazione della discontinuità del potenziale elettrico macroscopico

Attraverso una distribuzione di cariche tipo doppio strato si ha una brusca variazione, ovvero una discontinuità del potenziale elettrico macroscopico, come schematicamente illustrato in **Fig. 8.1**. Quindi, in relazione all'esistenza di questi doppi strati localizzati al contorno dei conduttori condensati, c'è una discontinuità del potenziale elettrico passando dall'interno all'esterno dei conduttori stessi. Queste distribuzioni periferiche di carica in forma di doppi strati chiusi e uniformi non determinano nessuna azione all'esterno della fase; quindi appare giustificato, come si fa in elettrologia, considerare il solo potenziale elettrico di superficie, quando si considerino, per l'appunto, solo le azioni esterne.

Messa dunque in luce la diversità dei potenziali elettrostatici di superficie e dell'interno della fase, si potrebbe condurre un'esperienza ideale che consentirebbe di determinare il potenziale interno. Pensiamo di svuotare la fase stessa del suo contenuto materiale, lasciando inalterata la distribuzione di carica periferica: l'elettrostatica macroscopica permetterebbe di determinare, in valore relativo, all'interno del volume così delimitato, un potenziale uniforme, V^{α} . Questa esperienza è puramente ideale perché, nel momento stesso in cui si svuota il conduttore, cambia la distribuzione di carica periferica.

Pertanto, il salto di potenziale elettrostatico che si ha, passando dall'esterno all'interno del conduttore, non è accessibile all'esperienza. Inoltre, allo stato attuale della conoscenza, esso non è teoricamente determinabile; per esserlo, dovremmo conoscere i parametri che caratterizzano questa distribuzione di carica in forma di doppio strato. Infatti, si sa dall'elettrologia che si può valutare, in valore relativo, il potenziale elettrostatico all'interno dello spazio vuoto delimitato da un doppio strato chiuso e uniforme, se si conoscono la densità di carica superficiale e la distanza fra i due strati, il cui prodotto costituisce la *potenza* del doppio strato. Ma a tutt'oggi non c'è alcuna teoria né alcun metodo di indagine strutturale che permetta di stabilire la costituzione effettiva di questi doppi strati periferici; così la loro struttura è ignota sia teoricamente sia sperimentalmente: il salto di potenziale elettrostatico al contorno non solo non è accessibile alla determinazione sperimentale, ma non è nemmeno valutabile teoricamente.

Dopo aver chiarito il carattere puramente razionale e non operativo di $V^{\alpha 1}$, possiamo riprendere il nostro problema che è quello di istituire una scala di livelli termodinamici

¹ Indipendentemente dal fatto che V^{α} sia comunque affetto da una convenzione di zero.

per le specie cariche su basi operative. Consideriamo le differenze nei processi di trasferimento tra due fasi di una specie neutra rispetto a quello di una specie carica che sia scambiata tra due fasi che possiedono un diverso stato elettrico, definito da valori diversi del potenziale elettrostatico macroscopico interno, V . Facendo riferimento a una specie neutra, Y , si è visto in Chimica–Fisica che al lavoro molare isocoro, isoterma e reversibile di trasferimento di Y dalla fase α alla fase β (lavoro che pareggia quello delle forze a breve raggio d'azione che vincolano Y nelle due fasi) si può attribuire l'espressione:

$$\frac{dW_u}{dn_Y^{\alpha\beta}} = \mu_Y^\beta - \mu_Y^\alpha$$

essendo i potenziali chimici μ_Y^ε grandezze a definizione locale, cioè con riferimento ad una certa regione del sistema e ad una certa fase, e funzioni unicamente delle proprietà locali (P , T , composizione chimica relativa) della fase considerata, prescindendo dalle proprietà di tutto il resto del sistema globale. Scelto un determinato stato di riferimento, mediante i potenziali chimici è così possibile caratterizzare il livello termodinamico di Y , relativamente al riferimento considerato, nelle varie condizioni in cui Y stessa è suscettibile di esistere a una certa temperatura. Le scale di livelli termodinamici così istituite possono essere quotate in termini di fugacità, oppure di attività:

$$\frac{dW_u}{dn_Y^{\alpha\beta}} = \mu_Y^\beta - \mu_Y^\alpha \equiv RT \ln \frac{P_Y^{*\beta}}{P_Y^{*\alpha}} \equiv RT \ln \frac{\rho_{a_Y}^\beta}{\rho_{a_Y}^\alpha}$$

Nella scala della fugacità si confrontano i livelli termodinamici di Y in condizioni diverse per P , composizione chimica relativa ed eventualmente stato di aggregazione, tutte alla stessa temperatura; nella scala delle attività, le condizioni confrontate possono differire solo per la composizione chimica relativa e sono tutte alla stessa temperatura, pressione e solitamente nello stesso stato di aggregazione.

Consideriamo ora il caso in cui la specie J sia una specie carica e sia trasferita tra due fasi α e β , caratterizzate anche da valori diversi del potenziale elettrico macroscopico all'interno di ciascuna fase. Il lavoro esterno isoterma, isocoro, reversibile e riferito a una mole di J richiesto per il trasferimento di J da α a β serve, oltre che a pareggiare il lavoro delle forze di vincolamento (a breve raggio d'azione) di J nelle due fasi, anche a vincere le forze del campo elettrostatico macroscopico. A questo lavoro di trasferimento molare possiamo attribuire, a titolo di definizione, l'espressione:

$$\frac{dW_u}{dn_J^{\alpha\beta}} = \tilde{\mu}_J^\beta - \tilde{\mu}_J^\alpha$$

L'espressione è formalmente analoga a quella vista per una specie neutra, con una differenza sostanziale: rispetto ai potenziali chimici, i potenziali elettrochimici così introdotti, benché suscettibili di definizione locale in una certa fase, non sono più funzioni solo di proprietà locali della fase considerata, caratterizzabili prescindendo dal resto del sistema. Questo proprio perché nel processo di trasferimento entra in gioco un lavoro di natura elettrica che dipende dallo stato elettrico delle fasi: ora lo stato elettrico di una fase è determinato non solo dalla carica posseduta dalla fase stessa, ma anche da

quella delle altre fasi. Scelto anche in questo caso uno stato di riferimento, possiamo istituire mediante i potenziali elettrochimici una scala dei livelli termodinamici totali inerenti a J , nelle varie condizioni in cui la specie J è suscettibile di esistere: in questa scala i dislivelli hanno significato operativo di lavoro di trasporto.

Le scale possono essere quotate in termini di fugacità elettrochimica e in questa scala si confrontano condizioni per J , tutte alla stessa temperatura che differiscono per pressione, volume e composizione chimica relativa, oppure di attività elettrochimica e in questa scala si confrontano condizioni tutte alla stessa temperatura e pressione, che differiscono per volume e composizione relativa:

$$\frac{dW_u}{dn_{\alpha\beta}} = \tilde{\mu}_J^\beta - \tilde{\mu}_J^\alpha \equiv RT \ln \frac{\tilde{P}_J^{*\beta}}{\tilde{P}_J^{*\alpha}} \equiv RT \ln \frac{{}^\rho \tilde{a}_J^\beta}{{}^\rho \tilde{a}_J^\alpha}$$

Se nelle fasi α e β è definibile un potenziale elettrico macroscopico V^α e V^β , a titolo di definizione, possiamo dividere il lavoro molare di trasporto complessivo in due parti: una che rappresenta il lavoro che va a pareggiare quello delle forze a breve raggio d'azione, ad esempio, quelle di interazione ione-solvente o quelle interioniche messe in conto nella teoria di Debye e Hückel e una che rappresenta il lavoro speso contro le forze a lungo raggio del campo elettrostatico macroscopico²:

$$\tilde{\mu}_J^\beta - \tilde{\mu}_J^\alpha \equiv \mu_J^\beta - \mu_J^\alpha + Z_J \mathcal{F}(V^\beta - V^\alpha)$$

dove μ_J^ε assume il significato e le proprietà di *potenziale chimico* di J nella regione considerata. Poiché il potenziale elettrostatico macroscopico all'interno di una fase ha significato puramente razionale, anche questa suddivisione ha significato solo razionale, formale e non operativo. Infatti, quando effettuiamo il trasferimento di una specie carica, ad esempio, lo scambio di elettroni tra metallo e spazio vuoto circostante sappiamo misurare solo il lavoro totale necessario per il trasferimento stesso e non separatamente i due contributi, chimico ed elettrico, che si presentano sempre e inevitabilmente sovrapposti.

Proseguendo con le definizioni formali, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_J^\beta - \tilde{\mu}_J^\alpha &\equiv RT \ln \frac{P_J^{*\beta}}{P_J^{*\alpha}} + Z_J \mathcal{F}(V^\beta - V^\alpha) \\ \tilde{\mu}_J^\beta - \tilde{\mu}_J^\alpha &\equiv RT \ln \frac{{}^\rho a_J^\beta}{{}^\rho a_J^\alpha} + Z_J \mathcal{F}[(V^\beta - V^\rho) - (V^\alpha - V^\rho)] \end{aligned}$$

dalle quali è possibile esprimere formalmente il potenziale elettrochimico e, rispettivamente, la fugacità elettrochimica e l'attività elettrochimica, come segue:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_J^\alpha &\equiv \mu_J^\alpha + Z_J \mathcal{F}V^\alpha \\ \tilde{P}_J^{*\alpha} &\equiv P_J^{*\alpha} \cdot e^{\frac{Z_J \mathcal{F}V^\alpha}{RT}} \\ {}^\rho \tilde{a}_J^\alpha &\equiv {}^\rho a_J^\alpha \cdot e^{\frac{Z_J \mathcal{F}(V^\alpha - V^\rho)}{RT}} \end{aligned}$$

Concludendo, possiamo affermare che:

² In questa suddivisione è implicito un postulato di additività.

- a) le differenze di potenziale elettrochimico e i rapporti di fugacità o attività elettrochimiche sono dotati di significato operativo. Essi non dipendono solo da proprietà locali, caratterizzabili prescindendo dal resto del sistema e della fase in cui sono definite, ma anche dalle azioni a lungo raggio che le altre fasi del sistema, in relazione al loro stato elettrico, esercitano sulla quella considerata;
- b) la suddivisione in grandezze chimiche ed elettriche è formale e priva di significato operativo; infatti come V^ε , anche μ_j^ε , $P_j^{\star\varepsilon}$ e a_j^ε sono grandezze puramente razionali.

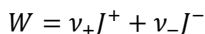
Tuttavia, si deve rilevare quanto segue:

1. se si considerano processi in cui una specie ionica non esce da una fase, il potenziale elettrico non varia e il livello termodinamico della specie stessa nella fase si può ritenere definito solo dalla sua attività chimica. Vedremo inoltre che con un'opportuna scelta degli stati di riferimento, in cui i potenziali elettrostatici abbiano valore comune, uguale a quello della fase considerata, le attività chimiche ioniche individuali possono essere raggruppate per dare l'attività della specie neutra W , che sappiamo essere accessibile alla determinazione sperimentale;
2. anche quando si hanno processi di trasferimento di specie ioniche tra due fasi con diverso valore del potenziale elettrostatico macroscopico, se il processo è a carica globale compensata, cioè equivale al trasferimento di una specie neutra, è nullo il lavoro macroscopico, che dipende solo dalla carica e dalla differenza di potenziale elettrostatico macroscopico e non da altre proprietà specifiche degli ioni, quali il loro raggio, la deformabilità, la struttura dell'atmosfera elettronica, cioè proprietà che intervengono invece nel lavoro microscopico delle forze a breve raggio ossia nel lavoro di tipo chimico.

8.2 Attività ionica

Vediamo come, considerando una soluzione acquosa ε di un elettrolita W , sia possibile con un'opportuna scelta degli stati di riferimento delle attività chimiche delle specie ioniche, collegare le attività ioniche individuali (a definizione puramente razionale) all'attività della specie neutra W , che è invece suscettibile di determinazione sperimentale.

Consideriamo un elettrolita W che si dissocia in due sole specie ioniche:



e supponiamo, per generalità, che la dissociazione non sia completa ma raggiunga una condizione di equilibrio, caratterizzata dal valore α del grado di dissociazione. Se non si esce dall'ambito della fase, la condizione di equilibrio può essere espressa dalla seguente relazione³:

$$\mu_W^\varepsilon = \nu_+ \mu_{J^+}^\varepsilon + \nu_- \mu_{J^-}^\varepsilon$$

³ È facile verificare che anche introducendo per le specie ioniche i corrispondenti potenziali elettrochimici, i termini contenenti il potenziale elettrostatico macroscopico V^ε si elidono, essendo $\nu_+ Z_+ = \nu_- |Z_-|$.

la quale, esplicitando i potenziali chimici in ε nella somma del potenziale chimico in uno stato di riferimento, che per ora non precisiamo, ma comunque sempre con lo stesso potenziale elettrostatico V^ε , e del corrispondente termine di trasporto, si trasforma nella seguente espressione:

$$\mu_W^D + RT \ln {}^D a_W^\varepsilon = \nu_+ \mu_{j+}^\lambda + \nu_- \mu_{j-}^\lambda + RT \ln \left[({}^\lambda a_{j+}^\varepsilon)^{\nu_+} ({}^\lambda a_{j-}^\varepsilon)^{\nu_-} \right]$$

Tale condizione di equilibrio può essere anche scritta (*legge di azione di massa*) come:

$$\left[\frac{({}^\lambda a_{j+}^\varepsilon)^{\nu_+} ({}^\lambda a_{j-}^\varepsilon)^{\nu_-}}{{}^D a_W^\varepsilon} \right]_{\text{eq}} = K_a(T, P) = e^{-\frac{\nu_+ \mu_{j+}^\lambda + \nu_- \mu_{j-}^\lambda - \mu_W^D}{RT}}$$

Questa relazione lega, in condizioni di equilibrio di dissociazione di W in ε , le attività ioniche individuali a quella di W: il valore numerico di K_a dipende dalla scelta degli stati di riferimento. Di solito, questi si scelgono in modo che la costante di equilibrio riferita alle attività sia uguale all'unità. Ciò si ottiene scegliendo lo stato D in modo che sia:

$$\mu_W^D = \nu_+ \mu_{j+}^\lambda + \nu_- \mu_{j-}^\lambda$$

Questa scelta porta al seguente semplice legame

$${}^D a_W^\varepsilon = ({}^\lambda a_{j+}^\varepsilon)^{\nu_+} ({}^\lambda a_{j-}^\varepsilon)^{\nu_-} \quad (8.1)$$

corrispondente all'assunzione per cui $K_a(T, P) = 1$, e le attività di W in ε riferita a D e delle specie ioniche in ε riferite a λ . Quindi, per la combinazione delle attività ioniche individuali, che sono grandezze a definizione puramente razionale, si ottiene l'attività relativa alla specie neutra che è invece accessibile alla determinazione sperimentale.

Vediamo, ora, di precisare più esplicitamente la scelta fatta degli stati di riferimento. A titolo di definizione, le attività ioniche individuali possono essere scritte, come quelle di qualunque altra specie chimica, come prodotto di una variabile di composizione chimica relativa per un coefficiente di attività. In elettrochimica si assume come variabile di composizione chimica relativa, in accordo alle norme IUPAC⁴ (International Union of Pure and Applied Chemistry) la molalità:

$${}^\lambda a_j^\varepsilon \equiv {}^\lambda \gamma_j^\varepsilon \cdot n_{j,A}^\varepsilon$$

In Chimica-Fisica, ci si riferiva invece alle frazioni molari, X_j^ε , definendo in tal modo un coefficiente di attività razionale o inerente alle frazioni molari:

$${}^\lambda a_j^\varepsilon \equiv f_j^\varepsilon \cdot X_j^\varepsilon$$

Abbiamo già visto in Chimica-Fisica che gli stati di riferimento per le attività delle specie neutre, in particolare quelle aventi carattere di soluti, sono scelti con un criterio puramente convenzionale e di comodo, in modo che in un opportuno campo di concentrazione (soluzioni molto diluite) le attività convergano con le variabili di composizione relativa.

⁴ L'Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata è un'organizzazione non governativa internazionale, dedicata al progresso della chimica. Costituita nel 1919 a Londra; la prima conferenza si tenne a Roma nel giugno del 1920 (NdC).

Per le specie ioniche, ancora aventi carattere di soluti, possiamo usare lo stesso criterio e scegliere lo stato di riferimento, in modo che l'attività ionica converga con la molalità nel campo delle diluizioni molto spinte. Questo si ottiene se si assume come stato di riferimento λ uno stato fittizio alla stessa temperatura, pressione e potenziale elettrico macroscopico V della fase ε , con molalità di J unitaria ($n_{J,A}^\lambda=1$), ma con proprietà termodinamiche inerenti a J che non corrispondono a quelle effettive delle soluzioni a molalità unitaria di J in A , bensì a quelle delle soluzioni idealmente diluite: tali proprietà sono quelle che si ottengono per estrapolazione a molalità unitaria delle proprietà delle soluzioni estremamente diluite di J in A . Naturalmente, per definire questo stato di riferimento è necessario conoscere il comportamento delle soluzioni estremamente diluite; in questo campo le esperienze (che comunque riguardano sempre le specie neutre) sono molto difficili e imprecise, ma la teoria di Debye e Hückel ci fornisce informazioni sul comportamento dei singoli ioni e leggi limite teoriche, mediante cui effettuare l'extrapolazione a diluizione infinita. La scelta fatta del riferimento corrisponde all'avverarsi della seguente condizione:

$$\lim_{n_{J,A}^\varepsilon \rightarrow 0} \lambda \gamma_J^\varepsilon = 1$$

Per quanto riguarda le specie W , la relazione $\mu_W^D = \nu_+ \mu_{J^+}^\lambda + \nu_- \mu_{J^-}^\lambda$, che deve sussistere perché sia valida la (8.1), mostra che una volta scelti gli stati di riferimento per le specie J^+ e J^- , lo stato di riferimento per W è determinato, e precisamente rappresenta lo stato di dispersione (D), di dissociazione completa di W nelle specie ioniche costituenti, prese nei rispettivi stati di riferimento. La relazione (8.1) è stata dedotta per il caso in cui si abbia un equilibrio di dissociazione ionica per W .

Per un elettrolita forte, per il quale non si può parlare di equilibrio di dissociazione, bensì di dissociazione supposta completa, con la scelta fatta dello stato di riferimento D, la relazione (8.1) vale ancora. Infatti, se W è completamente dissociato in ioni, ad esso si può attribuire il carattere di specie molecolare rappresentativa delle specie ioniche stesse: se prendiamo come stato di riferimento D, per questa specie rappresentativa di W , l'insieme degli stati di riferimento relativi agli ioni in cui W è completamente dissociata, il lavoro di trasporto di una mole di W da D a ε , cioè di ν_+ moli di J^+ da λ (relativa a J^+) a ε e di ν_- moli di J^- da λ (relativa a J^-) a ε , è dato da:

$$RT \ln {}^D a_W^\varepsilon = \nu_+ RT \ln \lambda a_{J^+}^\varepsilon + \nu_- RT \ln \lambda a_{J^-}^\varepsilon$$

Ciò verifica automaticamente la (8.1).

Possiamo concludere dicendo che l'attività di W in ε , rispetto al riferimento D, caratterizza il livello termodinamico di W in ε sia nel caso di dissociazione completa sia nel caso di dissociazione solo parziale, in cui W coesiste in equilibrio con i propri ioni. In quest'ultimo caso, il termine $RT \ln {}^D a_W^\varepsilon$ rappresenta il lavoro di trasporto di una mole di W considerata come specie molecolare rappresentativa, di cui una frazione $(1 - \alpha)$ è indissociata e una frazione α è invece dissociata nei suoi ioni. Tale lavoro, tenendo presente la (8.1), sarà esprimibile come:

$$(1 - \alpha) RT \ln {}^D a_W^\varepsilon + \alpha [\nu_+ RT \ln \lambda a_{J^+}^\varepsilon + \nu_- RT \ln \lambda a_{J^-}^\varepsilon] = RT \ln {}^D a_W^\varepsilon$$

Vediamo in quale forma si possa legare l'attività di W alle variabili di composizione stechiometriche rappresentative, definite cioè in base alle masse di partenza di solvente

e soluto. Facciamo ancora il caso generale in cui la dissociazione non sia completa, ma corrisponda ad un equilibrio caratterizzato dal valore α del grado di dissociazione. Come si è visto, le attività ioniche individuali possono essere espresse come:

$$\lambda_{a_j^\varepsilon} = \lambda_{\gamma_j^\varepsilon} \cdot n_{j,Aeq}^\varepsilon$$

Le molalità relative alle specie ioniche possono poi essere espresse, in funzione della molalità stechiometrica bruta iniziale di W, come segue:

$$n_{j,Aeq}^\varepsilon = \nu_j \cdot \alpha \cdot n_{W,A}^\varepsilon$$

Sostituendo nella (8.1), otteniamo l'espressione dell'attività di W in ε riferita a D:

$$^D a_W^\varepsilon = \left[\alpha^\nu (\lambda_{\gamma_{j^+}^\varepsilon})^{\nu_+} (\lambda_{\gamma_{j^-}^\varepsilon})^{\nu_-} \right] \cdot [\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}] \cdot (n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$$

Introducendo, a titolo di definizione, un *coefficiente di attività ionico medio* in ε : $\gamma_\pm^\varepsilon$ dato da:

$$(\gamma_\pm^\varepsilon)^\nu \equiv \alpha^\nu (\lambda_{\gamma_{j^+}^\varepsilon})^{\nu_+} (\lambda_{\gamma_{j^-}^\varepsilon})^{\nu_-}$$

tenendo conto che $\nu \equiv \nu_+ + \nu_-$ e ponendo:

$$Q^\nu = \nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}$$

l'attività di W riferita a D risulta:

$$^D a_W^\varepsilon = (\gamma_\pm^\varepsilon \cdot Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$$

dove Q e $n_{W,A}^\varepsilon$ sono grandezze stechiometriche.

8.3 Determinazione sperimentale delle attività

Le misure sperimentali di attività di W⁵ permettono di risalire al coefficiente di attività ionico medio, $\gamma_\pm^\varepsilon$, confermando che:

1. quelle che hanno significato operativo sono sempre grandezze relative alle specie neutre; $\gamma_\pm^\varepsilon$ ha significato operativo, ma non i coefficienti di attività ionici individuali;
2. il coefficiente di attività che si determina sperimentalmente non solo è una media relativa ai vari ioni, ma include un fattore derivante dal grado di dissociazione: per via puramente termodinamica non è possibile separare gli effetti derivanti dalla dissociazione parziale di W, da quelli derivanti dalle cause di scostamento dal comportamento ideale della soluzione.

⁵ La determinazione sperimentale delle attività può essere effettuata, per quanto concerne il solvente, mediante i seguenti metodi: osmotici, crioscopici, ebullioscopici e mediante misure di tensione di vapore del solvente. Per quanto concerne il soluto, si può ricorrere ai metodi basati sulla determinazione di tensione di vapore del soluto, su determinazioni di solubilità, di forze elettromotrici, di coefficienti di ripartizione tra solventi diversi, ecc.. Sono note, inoltre, dal corso di Chimica-Fisica le relazioni generali tra le variazioni dei potenziali chimici dei componenti di un sistema (*equazione di Gibbs-Duhem-Margules*), per cui dalle attività di un componente si può risalire a quelle dell'altro.

Le proprietà termodinamiche delle soluzioni e quindi il livello termodinamico di W, nonché il coefficiente di attività ionico medio, sono definiti dal numero delle particelle effettivamente presenti, ma anche dalle loro condizioni di interazione o, in altre parole, dello stato effettivo delle particelle in soluzione. Per separare queste due influenze bisogna introdurre delle ipotesi supplementari, quali $\gamma_j = 1$ oppure $f_j = 1$, nella teoria classica di Arrhenius e $\alpha = 1$ nella teoria moderna di Debye e Hückel.

La teoria di Debye e Hückel ha permesso di calcolare i coefficienti di attività ionici e individuali; la verifica sperimentale della teoria è possibile mediante la relazione che collega $\gamma_{\pm}^{\varepsilon}$ con i coefficienti detti:

$$(\gamma_{\pm}^{\varepsilon})^{\nu} = (\gamma_{J^{+}}^{\varepsilon})^{\nu_{+}} (\gamma_{J^{-}}^{\varepsilon})^{\nu_{-}}$$

Si fa notare che nella teoria di Debye e Hückel si era pervenuti all'espressione:

$$\log f_j = \log \gamma_j = - \frac{1,8 \cdot 10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \cdot Z_j^2 \sqrt{I}$$

Per un elettrolita W, completamente dissociato secondo la relazione $W = \nu_{+}J^{+} + \nu_{-}J^{-}$, si ottiene:

$$\log \gamma_j^{\alpha} = - \frac{1,8 \cdot 10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \cdot \frac{\nu_{+}Z_{+}^2 + \nu_{-}Z_{-}^2}{\nu} \cdot \sqrt{I} = - \frac{1,8 \cdot 10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \cdot |Z_{+}Z_{-}| \cdot \sqrt{I} \quad (8.2)$$

Infatti, nella teoria di Debye e Hückel avevamo introdotto i coefficienti di attività ionici riferiti alle frazioni molari, mentre poi li abbiamo riferiti alle molalità. Nel campo delle diluizioni spinte, in cui è valida la teoria, le due grandezze praticamente coincidono.

Infine, un ultimo rilievo di carattere generale. Tenendo conto della scelta fatta per gli stati di riferimento, si giustificano le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} n_{W,A}^{\varepsilon} \rightarrow 0; & \lambda \gamma_j^{\varepsilon} \rightarrow 1 \\ \alpha \rightarrow 1; & \gamma_{\pm}^{\varepsilon} \rightarrow 1 \end{cases}$$

per le quali si ottiene:

$$\lim_{n_{W,A}^{\varepsilon} \rightarrow 0} {}^D a_W^{\varepsilon} = (Q \cdot n_{W,A}^{\varepsilon})^{\nu}$$

Per molalità tendente a zero, l'attività di W rispetto a D converge con una particolare variabile di composizione $(Q \cdot n_{W,A}^{\varepsilon})^{\nu}$.

8.4 Attività elettrochimica nelle soluzioni

Introduciamo ora un altro metodo per definire e determinare l'attività in soluzione di una specie W che subisca dissociazione elettrolitica. Il metodo, rigorosamente operativo, non introduce né ipotesi sullo stato effettivo dell'elettrolita in soluzione né grandezze a significato puramente razionale, come le attività ioniche individuali. Abbiamo già visto (Cap. 5 e 6) che riportando in grafico, a temperatura e pressione costanti, la fugacità di W in una soluzione ε , in funzione della molalità stechiometrica di W elevata a $\nu \equiv (\nu_{+} + \nu_{-})$, si ottengono curve con tangente all'origine finita e non nulla (**Fig. 8.2**). Per $n_{W,A}^{\varepsilon} \rightarrow 0$ vale cioè una legge di Henry generalizzata:

$$P_W^{*\varepsilon} = \mathcal{L}_W^\varepsilon \cdot (n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$$

L'espressione di questa legge può essere trasformata introducendo, a titolo di definizione, come variabile di composizione chimica relativa, la variabile $(Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$, con $Q^\nu = \nu_+^{\nu+} \cdot \nu_-^{\nu-}$. La legge di Henry risulta, allora, espressa nella forma:

$$P_W^{*\varepsilon} = \mathcal{L}_W^* \cdot (Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu \quad (8.3)$$

avendo posto:

$$\mathcal{L}_W^{*\varepsilon} \equiv \frac{\mathcal{L}_W^\varepsilon}{Q^\nu}$$

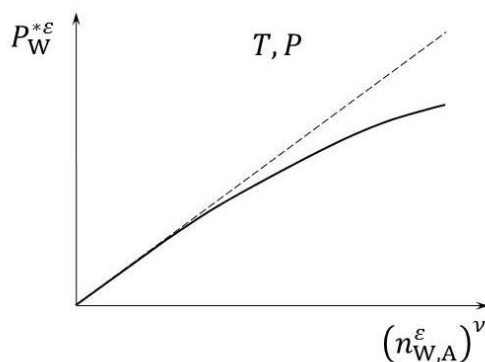


Fig. 8.2 – Andamento della fugacità in funzione di $(n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$

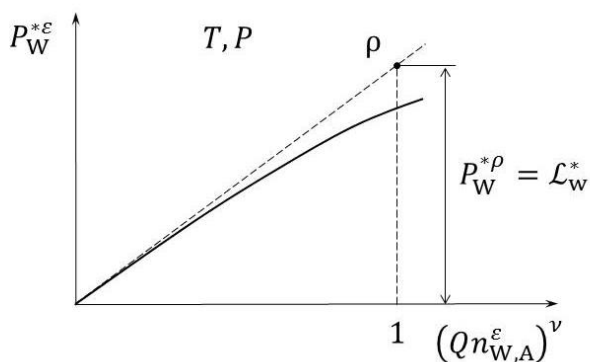


Fig. 8.3 – Andamento della fugacità in funzione di $(Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$

Pertanto, il diagramma $P_W^{*\varepsilon} - (n_{W,A}^\varepsilon)^v$ di **Fig. 8.2** può essere convertito nel nuovo diagramma $P_W^{*\varepsilon} - (Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v$ di **Fig. 8.3**. Se consideriamo uno stato di riferimento, ρ , avente proprietà definite, nel quale la fugacità di W sia $P_W^{*\rho}$, possiamo introdurre un'attività di W in ε riferita allo stato ρ come:

$${}^\rho a_W^\varepsilon = \frac{P_W^{*\varepsilon}}{P_W^{*\rho}}$$

Il criterio di scelta di ρ è, come sempre, quello di fare convergere l'attività così definita con una variabile di composizione relativa, in un opportuno campo di concentrazione. Adottando come variabile di composizione chimica relativa $(Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v$, ciò è ottenuto se, come stato di riferimento ρ , adottiamo uno stato fittizio alla stessa temperatura e pressione della fase ε in cui vogliamo caratterizzare l'attività di W, nel quale la variabile di composizione sia unitaria, e cioè $Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon = 1$, e nel quale le proprietà termodinamiche inerenti a W siano quelle che si ottengono estrapolando le proprietà delle soluzioni estremamente diluite di W in A. Risulterà anche, dalla (8.3) per $(Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v = 1$:

$$P_W^{*\rho} = \mathcal{L}_W^*$$

per cui:

$${}^\rho a_W^\varepsilon = \frac{P_W^{*\varepsilon}}{\mathcal{L}_W^*}$$

e la determinazione dell'attività di W in ε è ricondotta alla determinazione della fugacità di W e della costante di Henry, ossia della pendenza dell'origine del diagramma di fugacità in funzione di $(Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v$; in definitiva, la misurazione della tensione di vapore di W consente di determinare ${}^\rho a_W^\varepsilon$. Possiamo ancora porre a titolo di definizione di ${}^\rho \gamma_W^\varepsilon$:

$${}^\rho a_W^\varepsilon = \frac{P_W^{*\varepsilon}}{\mathcal{L}_W^*} \equiv ({}^\rho \gamma_W^\varepsilon \cdot Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v$$

Andando nel campo delle soluzioni molto diluite, poiché $P_W^{*\varepsilon}$ viene ad essere data, allora dalla legge di Henry (8.3) si ha:

$$\lim_{n_{W,A}^\varepsilon \rightarrow 0} {}^\rho a_W^\varepsilon = (Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^v$$

ossia:

$$\lim_{n_{W,A}^\varepsilon \rightarrow 0} {}^\rho \gamma_W^\varepsilon = 1$$

in accordo con il criterio adottato nella scelta dello stato di riferimento. Abbiamo così istituito, senza fare ipotesi sullo stato effettivo di W in soluzione, una scala di attività di W su basi puramente operative, senza introdurre grandezze a significato puramente razionale, come le attività ioniche individuali e stati di riferimento relativi ai singoli ioni. Peraltro, nella scala di attività definita in precedenza, l'attività di W in ε rispetto allo stato di riferimento D risulta espressa come:

$$^D a_W^\varepsilon = (\gamma_\pm^\varepsilon \cdot Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$$

dove $\gamma_\pm^\varepsilon$ ha il significato di coefficiente di attività ionico medio. Inoltre, si era anche ottenuto:

$$\lim_{n_{W,A}^\varepsilon \rightarrow 0} ^D a_W^\varepsilon = (Q \cdot n_{W,A}^\varepsilon)^\nu$$

Poiché l'attività di W in uno stesso stato ε corrispondente a una diluizione molto spinta assume lo stesso valore, nelle due differenti scale rispetto a D e rispetto a ρ , significa che i lavori di trasporto dall'uno o dall'altro stato di riferimento allo stato ε coincidono. Pertanto, anche i livelli termodinamici corrispondenti agli stati D e ρ coincideranno, quindi anche le due scale di attività introdotte e i corrispondenti coefficienti di attività $\gamma_\pm$ e ρ_γ .

Bruno Mazza

Lezioni di Elettrochimica

Curato da Massimiliano Bestetti e Luciano Lazzari, questo volume ripropone le "Lezioni di Elettrochimica", tenute al Politecnico di Milano da Bruno Mazza (1936 – 2004) nell'anno accademico 1966 – 67.

Da un lato testimonia l'approccio scientifico, nitido e rigoroso dell'autore; dall'altro documenta i risultati ottenuti nella Scuola di Elettrochimica del Politecnico di Milano, animata e diretta da Roberto Piontelli (1909 – 1971).

L'impostazione della materia è razionale, compiuta anche mediante l'impiego di un ampio repertorio di segni, simboli e operatori di particolare interesse e originalità; in essa si ritrova un approccio basato sul metodo sperimentale, con riferimenti di carattere tecnologico. Questo testo è ancora oggi un valido strumento per i corsi universitari di elettrochimica, chimica-fisica e corrosione.

Massimiliano Bestetti (1965) insegna Chimica Fisica dei Materiali al Politecnico di Milano ed è docente presso l'Università Politecnica di Toms (Russia). Autore di numerose pubblicazioni in riviste scientifiche, svolge attività di ricerca al Politecnico di Milano presso il Laboratorio di Ingegneria delle Superfici ed Elettrochimica Applicata "Roberto Piontelli" del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta".

Luciano Lazzari (1948) ha insegnato Scienza e Tecnologia dei Materiali e Corrosione e Protezione dei Materiali presso il Politecnico di Milano fino al 2015. Svolge attività professionale presso Cescor srl di cui è Presidente. Tra l'altro ha pubblicato con Pietro Pedferri il libro Cathodic Protection, Polipress 2006 ed è autore di Engineering tools for corrosion, Woodhead Publishing, 2017.

