

# Dipendenza della f.e.m. dalla temperatura

L'obiettivo dell'esperienza è la determinazione delle grandezze termodinamiche di una reazione chimica mediante la misura della forza elettromotrice di una pila a varie temperature.

Si utilizzano le relazioni che correlano le variazioni di energia libera, entropia ed entalpia con i dati di forza elettromotrice.

# Elettrochimica

§ Uso di reazioni chimiche di ossidoriduzione spontanee per produrre corrente elettrica. Si parla di **PROCESSO ELETTROCHIMICO**, e il sistema in cui avviene è definito **CELLA ELETTROCHIMICA** (o, con espressione comune, **PILA**).

§ Uso di forza elettromotrice (*fem*) esterna affinché avvengano reazioni chimiche di ossidoriduzione non spontanee. Si parla di **PROCESSO ELETTROLITICO** e il sistema in cui avviene è definito **CELLA ELETTROLITICA**.

Se in una soluzione di elettroliti immergiamo due lamine metalliche tra esse si instaura una differenza di potenziale detta **forza elettromotrice (fem)**, si osserva passaggio di corrente perchè, alle due lamine, che si chiamano **elettrodi**, avvengono processi chimici.

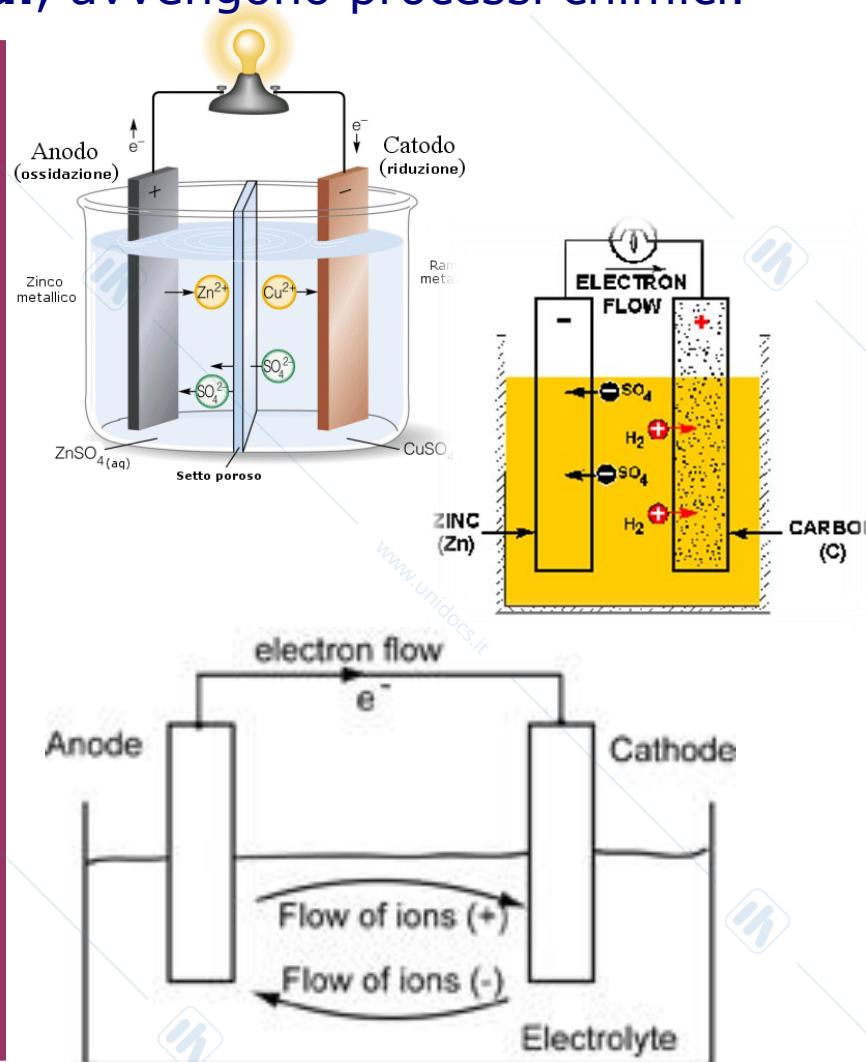
Gli ioni positivi (**cationi**) vanno verso il **catodo** che si trova a potenziale elettrico più basso.

Gli ioni negativi (**anioni**) verso l'**anodo**, a potenziale più alto.

All'interfaccia **catodo-soluzione** si ha una **riduzione** (assorbimento di elettroni); all'anodo invece **ossidazione** (cessione di elettroni).

Gli elettroni ceduti, sotto l'effetto della **forza elettromotrice** passano dall'anodo verso il catodo attraverso un circuito metallico esterno e seguono perciò un percorso da sinistra a destra.

Avremo così un flusso di cariche elettriche che avviene in parte nel circuito esterno (elettroni) e in parte in soluzione (ioni).



La pila è un dispositivo mediante il quale è possibile trasformare l'energia chimica che si libera nel corso di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica.

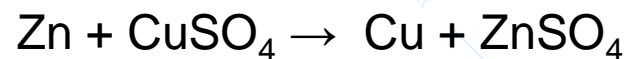
Ogni reazione di ossidoriduzione è caratterizzata dal trasferimento di elettroni da una specie che si ossida ad una che si riduce. Questo trasferimento può avvenire in due modi diversi:

- a) Per contatto diretto delle sostanze interessate al trasferimento. In questo caso si dice che la reazione avviene per **via chimica**.
- b) Tenendo separata la sostanza che si ossida da quella che si riduce e facendo in modo che gli elettroni che si liberano nel processo di ossidazione raggiungano, attraverso un conduttore metallico esterno, il recipiente dove avviene la reazione di riduzione. In questo secondo caso si dice che la reazione avviene per **via elettrochimica**.

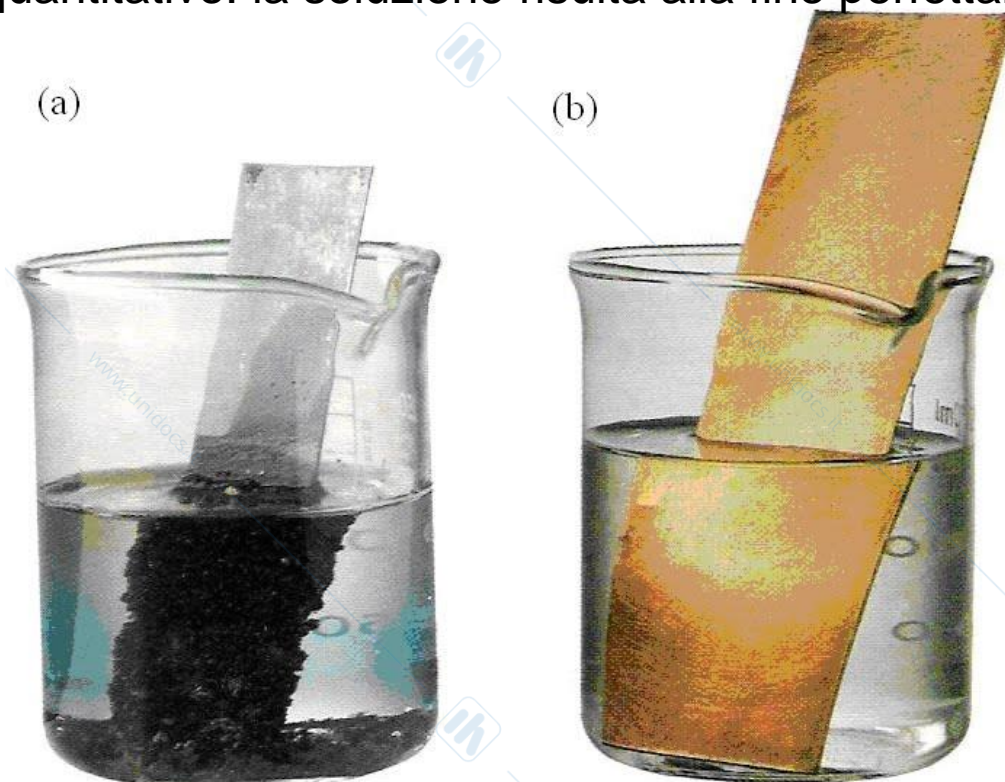
## DECORSO CHIMICO...

Per esempio se mettiamo una lamina di zinco Zn in una soluzione di solfato di rame  $\text{CuSO}_4$ , lo Zn si ricopre progressivamente di polvere rossastra, mentre la soluzione si decolora.

Avviene cioè la reazione:



La polvere è Cu che si riduce (assorbendo elettroni dalla lamina di Zn); la soluzione si decolora poiché diminuisce la concentrazione di ioni  $\text{Cu}^{++}$  (che, solvatato, è blu). Se la lamina di zinco viene lasciata a contatto con la soluzione per un tempo sufficiente, si potrà anche notare che il processo di riduzione è quantitativo: la soluzione risulta alla fine perfettamente incolore.



Contemporaneamente lo Zn deve ossidarsi a  $\text{Zn}^{++}$  e passa in soluzione, anche se questo processo non è visibile, dato che  $\text{Zn}^{++}$  è incolore.

**Ciò che è avvenuto è un trasferimento di elettroni dallo zinco metallico agli ioni rameici.**

Il fatto che la reazione sia avvenuta solo in un senso e che sia quantitativa indica due cose:

- 1) che gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  possono strappare elettroni allo zinco metallico riducendosi a Cu metallico.
- 2) gli ioni  $\text{Zn}^{2+}$ , pur in contatto con il rame metallico formatosi a seguito della reazione diretta, non sono in grado di realizzare il processo inverso.

In conclusione, gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  hanno una tendenza alla riduzione molto più marcata degli ioni  $\text{Zn}^{2+}$ .

Benché l'esperimento appena descritto non sia adeguato a mettere in evidenza il trasferimento di elettroni, esso è in grado di dimostrare che nel corso della reazione ossidoriduttiva si libera una certa quantità di energia.

Ponendo un termometro in soluzione o effettuando la reazione in un calorimetro si osserva infatti che l'energia liberata dalla reazione ha provocato un aumento della temperatura.

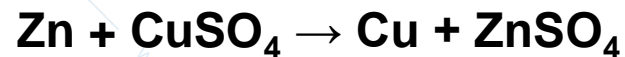
**Per mettere in evidenza il trasferimento elettronico e ricavare energia elettrica anziché termica è necessario far avvenire la reazione per via elettrochimica, tenendo separata la specie che si riduce ( $\text{Cu}^{2+}$ ) da quella che si ossida (Zn).**

La pila è un dispositivo mediante il quale è possibile trasformare l'energia chimica che si libera nel corso di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica.

Ogni reazione di ossidoriduzione è caratterizzata dal trasferimento di elettroni da una specie che si ossida ad una che si riduce. Questo trasferimento può avvenire in due modi diversi:

- a) Per contatto diretto delle sostanze interessate al trasferimento. In questo caso si dice che la reazione avviene per **via chimica**.
- b) Tenendo separata la sostanza che si ossida da quella che si riduce e facendo in modo che gli elettroni che si liberano nel processo di ossidazione raggiungano, attraverso un conduttore metallico esterno, il recipiente dove avviene la reazione di riduzione. In questo secondo caso si dice che la reazione avviene per **via elettrochimica**.

In questo modo, costruendo una pila, abbiamo praticamente separato la reazione spontanea



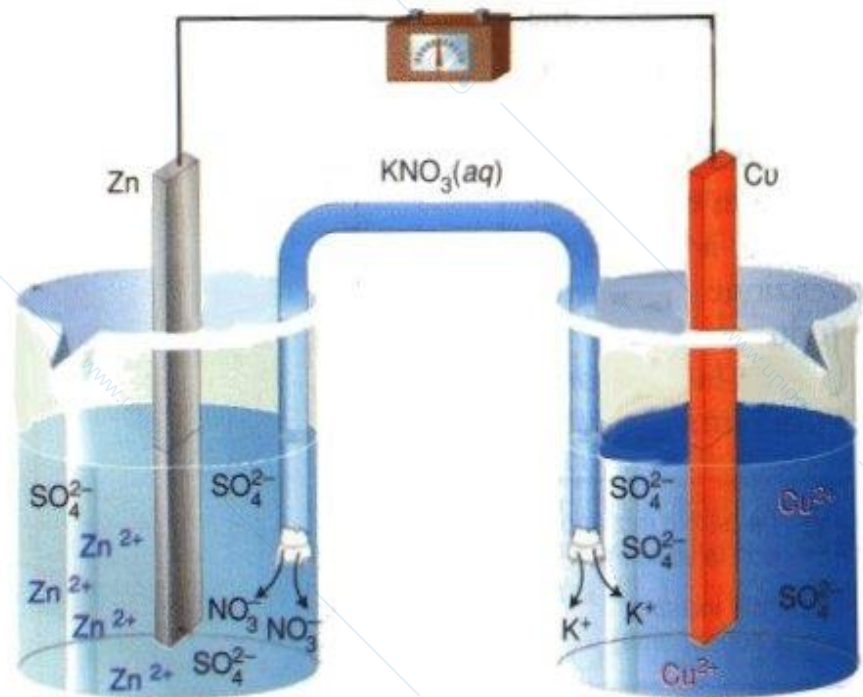
in due reazioni parziali:



Ognuno dei due elementi che costituiscono la pila sono detti **semielementi**.

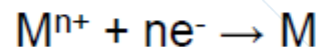
Praticamente tutte le reazioni redox spontanee possono generare energia elettrica.

Se invece di sfruttare le reazioni per ottenere energia elettrica, fornissimo noi l'energia elettrica, invertendo la direzione del flusso elettronico, potremmo far avvenire la reazione inversa. E' possibile perciò far avvenire anche reazioni non spontanee (**elettrolisi**).

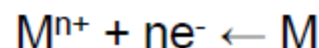


## Cosa accade quando le lamine di rame e di zinco (e in generale qualsiasi lamina metallica) vengono poste a contatto con le soluzioni saline?

Non appena un conduttore metallico viene posto a contatto con una soluzione di un suo sale, i cationi presenti nell'interfase metallo-soluzione tendono a strappare elettroni dalla superficie del metallo riducendosi secondo il processo:



e contemporaneamente ioni  $M^{n+}$  tendono ad abbandonare la lamina metallica passando in soluzione secondo:



L'entità del decorso delle due semireazioni, di verso opposto una all'altra, dipende dal tipo di metallo utilizzato e dalla natura della soluzione con la quale il metallo viene a contatto.

In termini del tutto generali si può dire che se la reazione diretta è più favorita dalle condizioni del sistema, allora l'elettrodo metallico assume una carica positiva.

Se, viceversa, è più favorita la reazione inversa, in corrispondenza all'elettrodo vi sarà un eccesso di  $n$  elettroni che impartiscono ad esso carica negativa.

Applicando un voltmetro alle due lamine metalliche (Elettrodi) si misura una **ddp** (in Volt), che rappresenta il lavoro necessario per spostare l'unità di carica elettrica tra due punti, cioè la capacità di spingere gli elettroni liberati all'anodo verso il catodo, lungo il circuito esterno.

La **fem** è la massima differenza di potenziale tra due elettrodi di una pila. Questa quantità è correlata alla tendenze di un elemento, di una sostanza o di uno ione ad acquistare o perdere elettroni. Quindi è una **misura della tendenza** della reazione ad avvenire ed è perciò collegabile, parlando in termini di **termodinamica delle reazioni**, al  **$\Delta G$  della trasformazione**.

Il **potenziale di un elettrodo** è misurato in **volt** e dipende dalle concentrazioni delle forme **Ox** (ossidata) e **Red** (ridotta), secondo la **relazione di Nernst**

**Per una reazione generica**



**la relazione di Nernst è la seguente**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$R = 8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$ ;  $F = 96500 \text{ (C)}$ ;  $T = 298,16 \text{ (K)}$  (cioè  $273.16 + 25^\circ\text{C}$ );

$n$  = numero di equivalenti di elettroni in gioco.

# Forza Elettromotrice

**Forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila:** è la differenza di potenziale (d.d.p.) massima che può esistere tra i due elettrodi di quella pila, cioè a **circuito aperto** e quindi **quando NON vi è circolazione di corrente**

(per la misura della f.e.m. di una pila si utilizza un circuito potenziometrico)

La f.e.m. di una pila è per definizione una grandezza **POSITIVA** ed è correlata al potenziale (assoluto) di ciascun semielemento dalla relazione:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}} = E_C - E_A$$

$$E_C > E_A \rightarrow$$

il catodo (semireazione di riduzione) si trova ad un potenziale maggiore rispetto all'anodo

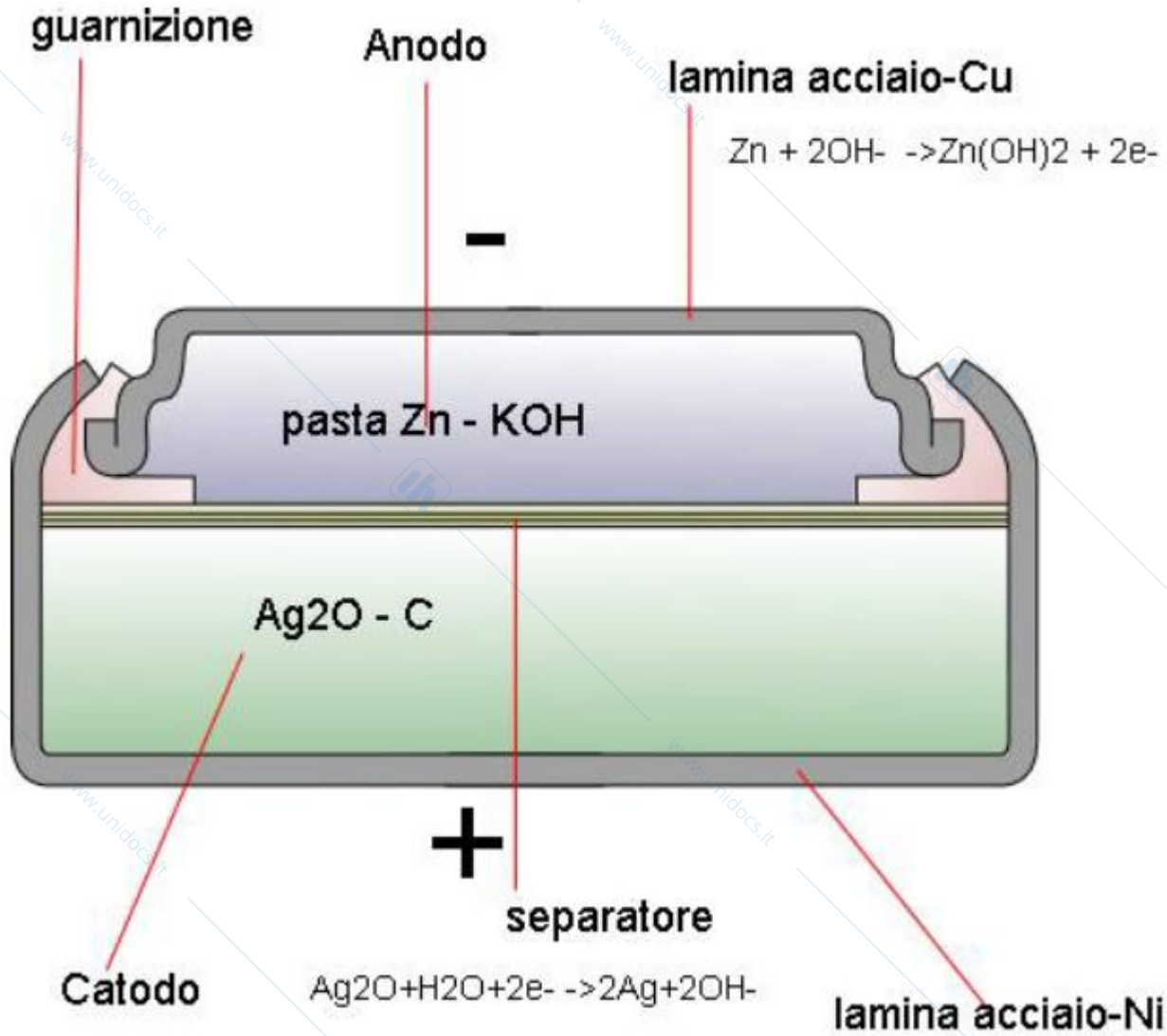
In termini finiti si ha:

$$\Delta G = -W_{el} = -nFE$$

**N.B.: Questa relazione vale in condizioni di P e T costanti e presuppone che il sistema lavori reversibilmente.**

Quindi la trasformazione da studiare va condotta in condizioni di temperatura e pressione costante e, soprattutto, reversibilmente.

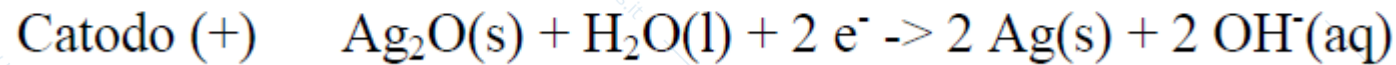
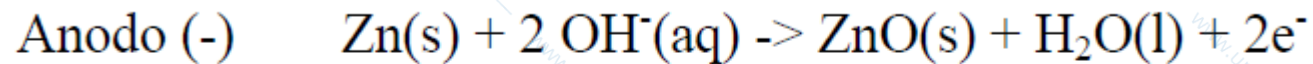
In questa esperienza viene studiata la termodinamica della pila a bottone ad argento.



E' un tipo di pila a secco, cioè priva di elementi liquidi, costituita da un anodo formato da una pasta gelatinosa contenente della polvere di Zn mescolata assieme all'elettrolita KOH e da un catodo formato da Ag<sub>2</sub>O mescolato con del carbone, per aumentarne la conduttività.

Il contatto elettrico al catodo viene assicurato utilizzando una lamina metallica di acciaio contenente del nichel, mentre all'anodo viene usata una lamina di acciaio contenente rame e stagno.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi sono le seguenti:



Il processo totale risulta pertanto :



e la f.e.m. dipenderà dalla attività delle specie partecipanti alla reazione mediante l'equazione di Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{\text{ZnO(s)}} \cdot a_{\text{Ag(s)}}}{a_{\text{Zn(s)}} \cdot a_{\text{Ag}_2\text{O(s)}}} \right)$$

Essendo tutte le attività unitarie, avremo che  $E=E^{\circ}$ , per cui sarà possibile misurare direttamente come varia la f.e.m. standard della pila in funzione della temperatura.

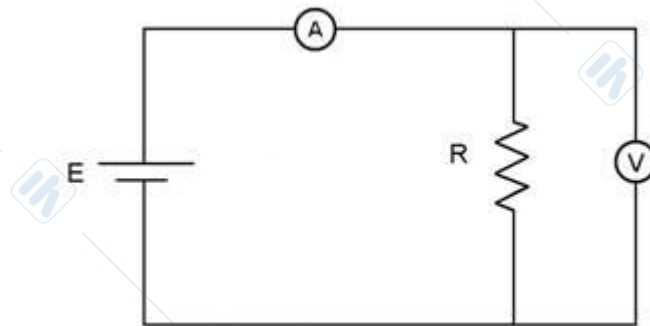
Tale pila si presta assai bene a studi termodinamici, in quanto gli elettrodi si comportano in maniera reversibile ed inoltre il suo potenziale non dipende dall'attività delle specie partecipanti alla reazione essendo queste tutte unitarie

**Per ottenere le funzioni termodinamiche bisogna misurare la fem della pila al variare della temperatura in condizioni di reversibilità del processo.**

**La fem è la ddp della pila in assenza di passaggio di corrente ed è la massima ddp che una pila può erogare, va quindi misurata in condizioni particolari.**

## Come si misurano corrente e ddp?

La corrente viene misurata con un AMPEROMETRO o con un GALVANOMETRO a seconda dell'entità della corrente da misurare, montato in serie nel circuito. Infatti un Amperometro misura correnti da 1 A in su (a meno che non si tratti di un microamperometro) per correnti molto più piccole, dell'ordine di  $10^{-9}$  A, si usa il Galvanometro.



Per la ddp si usano i VOLTMETRI, che vanno montati invece in parallelo nel circuito. Rispetto ai dispositivi per la misura della corrente i voltmetri hanno un'elevata resistenza di ingresso e funzionano facendo passare corrente. **Nel caso della misura di una fem, non si può usare un voltmetro normale perché il passaggio di corrente altera il valore della fem. Per questo motivo la misura di una fem va fatta con un dispositivo particolare chiamato POTENZIOMETRO.**

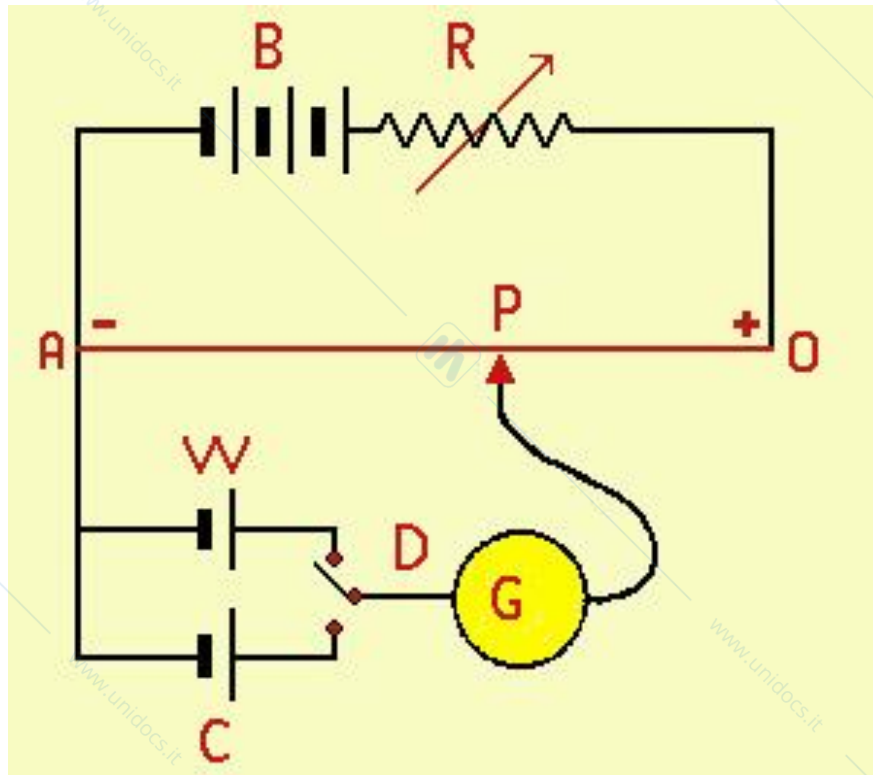
# Il potenziometro

**Il potenziometro è un dispositivo per la misura di fem che funziona con il metodo dell'opposizione, cioè contrappone alla fem da misurare una forza controelettromotrice, in pratica una forza elettromotrice di valore uguale, ma di segno opposto.**

**Inoltre misurando la fem per opposizione si opera anche in condizioni di reversibilità del sistema, garantendo la validità delle relazioni matematiche elaborate.**

**Il metodo è detto metodo di opposizione o di Poggendorf.**

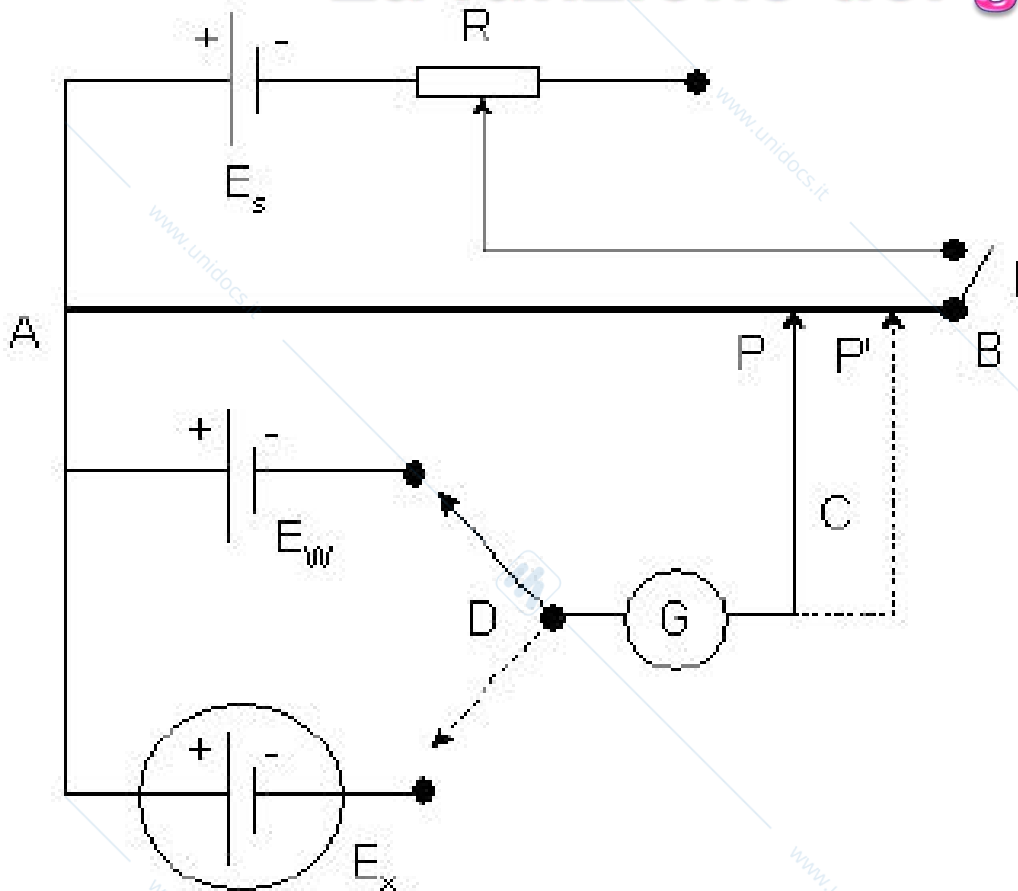
# Come è fatto il potenziometro?



- B: alimentazione
- R: resistenza variabile di taratura
- AO: reocordo
- W: pila campione
- C: pila incognita
- G: galvanometro a zero centrale
- D: commutatore
- P: cursore

Andiamo in dettaglio...

# La funzione del galvanometro

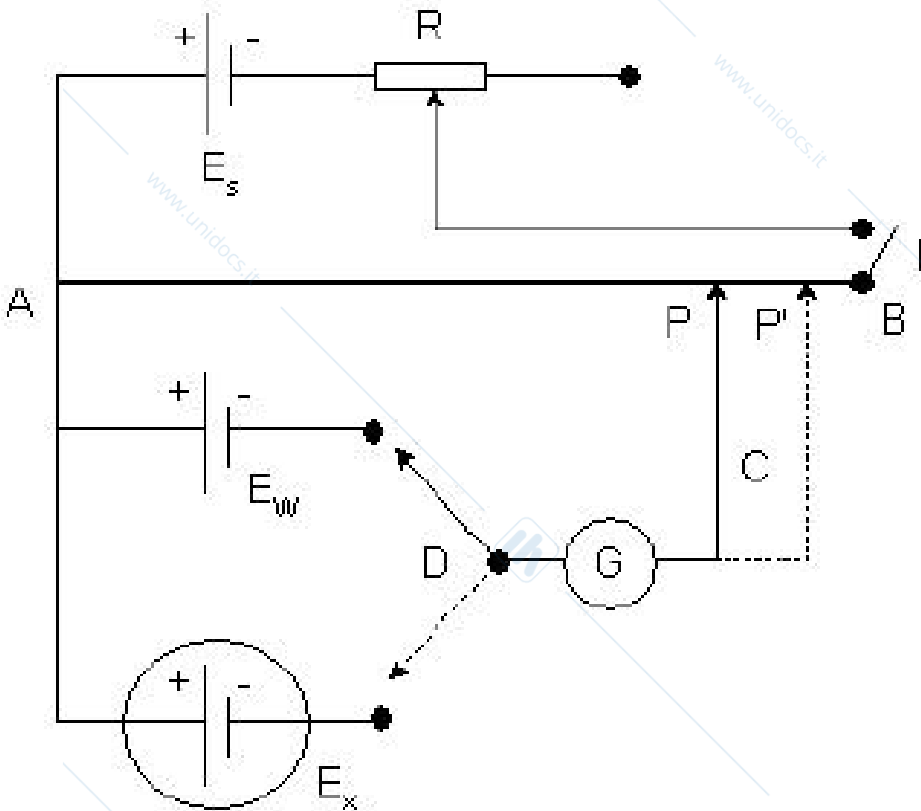


La **batteria  $E_s$**  alimenta il dispositivo in corrente continua e invia corrente attraverso il **filo calibro ed omogeneo  $AB$**  (reocordo) e la **resistenza variabile  $R$** .

Quindi, dopo aver inserito il circuito scelto col **deviatore  $D$**  (la cella Weston di riferimento  $E_w$ , per la taratura, oppure la cella  $E_x$  da misurare) si regola il reostato col **puntatore  $P$**  in modo che il galvanometro non segni passaggio di corrente.

**Il galvanometro  $G$  non ha la funzione di misurare l'intensità di corrente come un amperometro, bensì quella di individuare quando non passa corrente (la differenza sostanziale tra un amperometro e un galvanometro è che, mentre nell'amperometro lo zero è a fondo scala a sinistra, nel galvanometro è centrale; inoltre la sua sensibilità è elevatissima); la situazione in cui l'ago dell'indicatore punta sullo zero si chiama punto di azzeramento.**

# Il circuito



$E_s$  è un generatore di corrente continua (batteria). Mediante  $R$  è possibile modificare la ddp ai capi di  $AB$ .  $D$  è un commutatore che permette di inserire nel circuito o una pila campione a fem nota (es. pila Weston  $V=1.084V$ ) o quella incognita da misurare  $E_x$ . Il galvanometro  $G$  (con una resistenza interna trascurabile) segnerà un passaggio di corrente quando i suoi capi  $P$  e  $D$  si trovano a un potenziale diverso. Se i punti  $P$  e  $D$  si trovano allo stesso potenziale, allora il galvanometro non segnerà alcun passaggio di corrente. In queste condizioni, nella pila incognita (o campione) non passa corrente, per cui possiamo misurare con precisione la sua fem. Come funziona?

## LA TARATURA

Nel potenziometro classico di Poggendorf il resistore variabile  $AB$  ha una scala tarata in volt. Per tarare lo strumento dopo un lungo inutilizzo, dopo aver inserito la pila campione, si sposta il cursore  $P$  sulla tacca corrispondente alla tensione della pila campione (es.  $1.084V$ ), poi si agisce sul cursore di  $R$  sino a che il galvanometro  $G$  non segna più passaggio di corrente.

In queste condizioni il potenziometro è tarato per cui, una volta inserita la pila incognita, basterà leggere direttamente la tensione sulla scala di  $AB$ , dopo aver spostato il suo cursore sino a non osservare alcun passaggio di corrente.

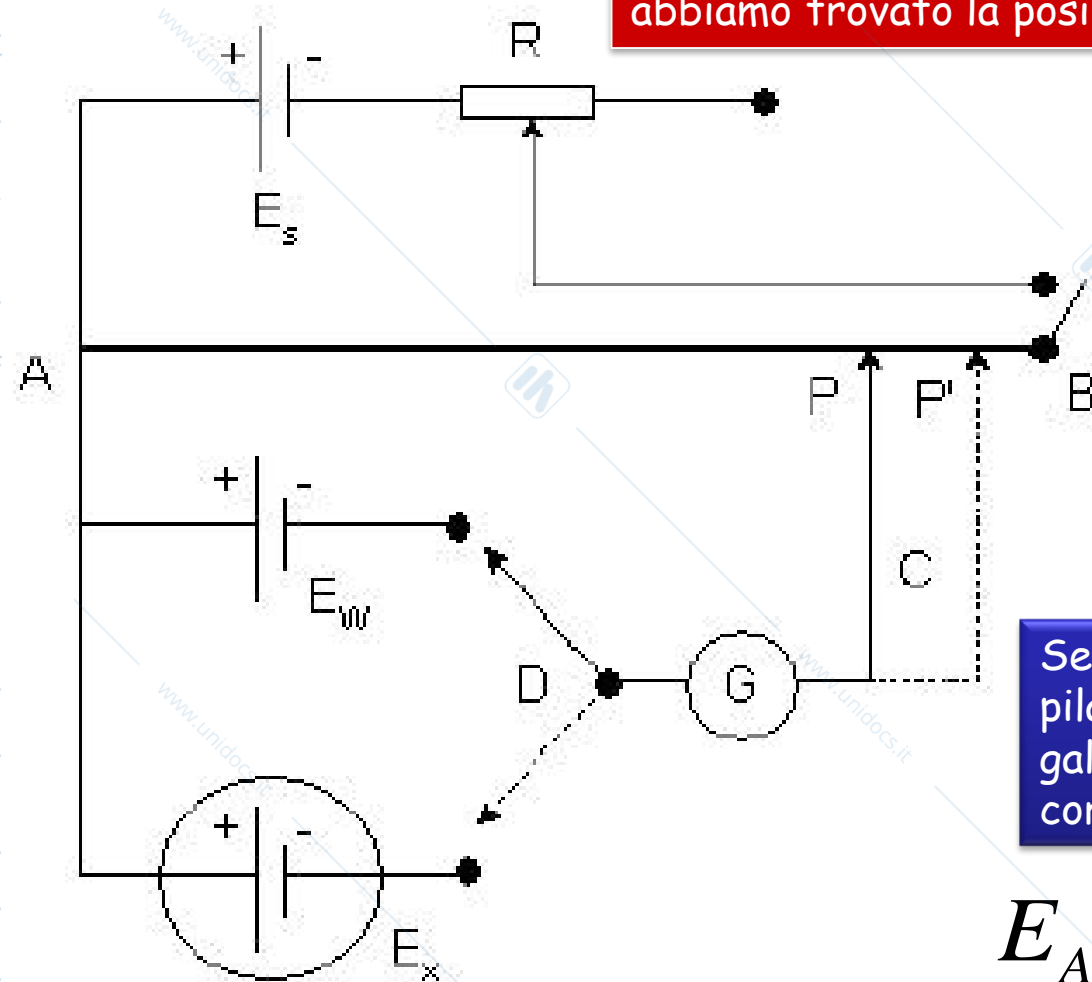


Servono le due leggi di Ohm:

1° legge:  $V = R \cdot I$

2° legge:  $V = \rho \frac{l}{S}$

Poiché la f.e.m.  $E_x$  da misurarsi è inserita in opposizione alla f.e.m. di alimentazione, si può trovare, muovendo opportunamente il contatto mobile  $C$ , un punto  $P$  di  $AB$  per il quale non fluisce corrente attraverso il galvanometro  $G$  (se spostandoci da  $P$ , la corrente passa in un verso o in un altro, abbiamo trovato la posizione di equilibrio).



Per tale posizione dovrà essere verificata la condizione che la ddp fra i punti  $A$  e  $P$ ,  $E_{AP}$ , sia uguale a  $E_w$ ; se  $I$  è l'intensità di corrente che percorre il tratto  $AP$  ed  $R_{AP}$  è la resistenza di tale tratto, avremo che:

$$E_{AP} = E_w = R_{AP} \cdot I$$

Se ora, al posto di  $E_w$ , si introduce una pila incognita, si ottiene che il galvanometro non segna passaggio di corrente per una posizione  $P'$  tale che:

$$E_{AP'} = E_x = R_{AP'} \cdot I$$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Dal rapporto delle 2 relazioni si ottiene:

$$E_{AP'} = E_X = R_{AP'} \cdot I$$

$$E_{AP} = E_W = R_{AP} \cdot I$$



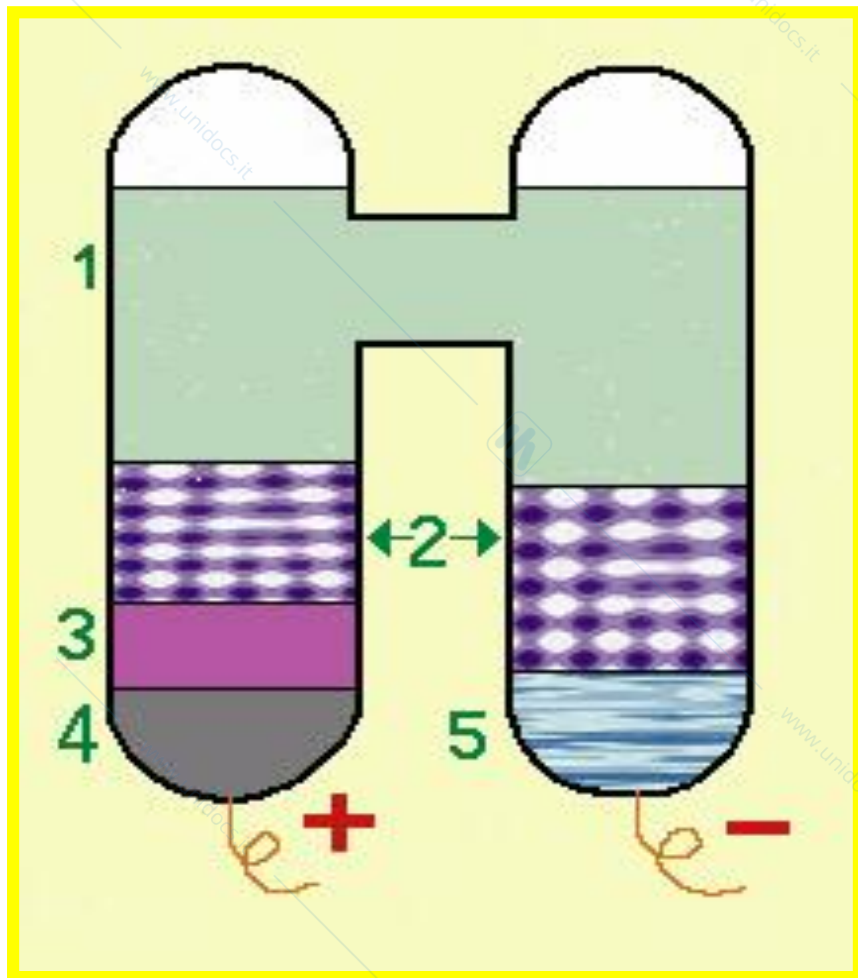
$$E_X = E_W \cdot \frac{R_{AP}}{R_{AP'}}$$

Ma noi non conosciamo la resistenza dei segmenti di filo! Siamo però in grado di misurarne la lunghezza, allora applichiamo la 2° legge di Ohm:

$$\left. \begin{aligned} R_{AP} &= \rho \frac{\overline{AP}}{S} \\ R_{AP'} &= \rho \frac{\overline{AP'}}{S} \end{aligned} \right\} \frac{R_{AP}}{R_{AP'}} = \frac{\rho \frac{\overline{AP}}{S}}{\rho \frac{\overline{AP'}}{S}} = \frac{\overline{AP}}{\overline{AP'}} \rightarrow E_X = E_W \cdot \frac{\overline{AP}}{\overline{AP'}}$$



# Pila Weston

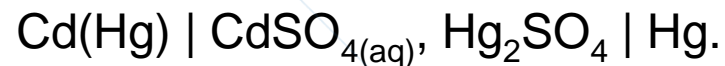


- 1 = soluzione satura di  $\text{CdSO}_4$
- 2 = cristalli di  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
- 3 = pasta di  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  e Hg
- 4 = Hg
- 5 = amalgama 10-13% Cd/Hg

La cella Weston è una cella standard, molto stabile anche se passa corrente, perfettamente reversibile e con un piccolissimo coefficiente di temperatura:  
 $\Delta E / ^\circ\text{C}$  ( $4 \times 10^{-5}$  Volt/ $^\circ\text{C}$ )

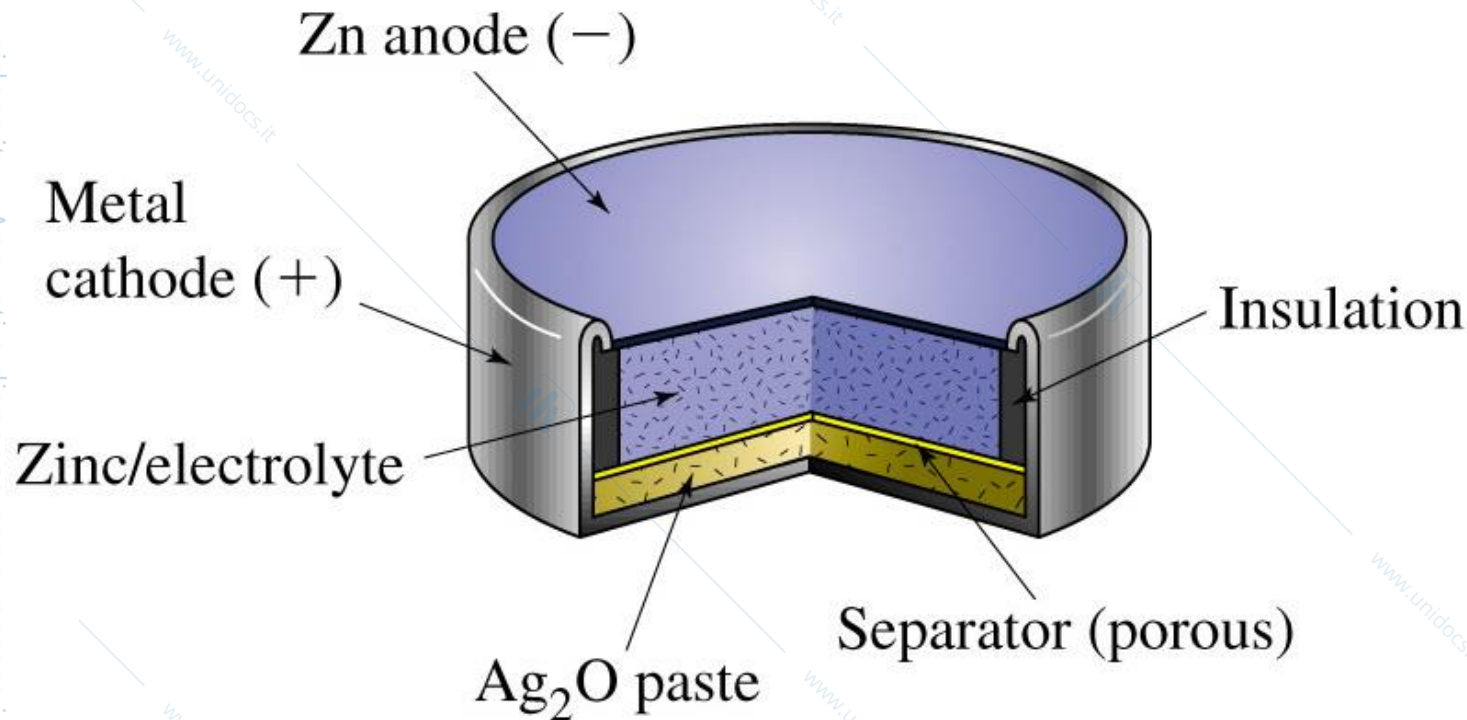
$$E_W = 1,01864 \text{ V}$$

Unsaturated Weston cells, such as this example, are the most common voltage standards in normal laboratory use. This specimen represents a style going back to at least 1929. These cells show a small temperature coefficient and so are normally preferred over the saturated Weston cell. However their e.m.f. decreases by about 0.08 mV per year, and thus must be calibrated periodically against a saturated Weston cell at a defined temperature. The Weston cell may be diagrammed as:



Weston invented and patented the saturated cadmium cell in 1893. It had the advantage of being less temperature sensitive than the previous standard, the Clark cell. It also had the advantage of producing a voltage very near to one volt: 1.0183 V. In 1911 the Weston Saturated Cadmium Cell became the International Standard for electromotive force. Weston waved his patent rights shortly afterward so anyone was allowed to manufacture it.

# Parte sperimentale



La cella elettrochimica è collegata al potenziometro attraverso connettori in rame.

Oltre ai due elettrodi c'è un termometro a resistenza di Pt ed un agitatore magnetico.

È inserita in un termocriostato per poter variare la temperatura.

1. Si collega la cella al potenziometro;
2. Si imposta la temperatura sul termocriostato;
3. Si attende che il termometro della cella raggiunga la temperatura desiderata e si stabilizzi;
4. Si leggono i valori di fem;
5. Si imposta una nuova temperatura e si ripetono i punti 3-5.

Si varierà la temperatura da  $15^{\circ}\text{C}$  fino a  $35^{\circ}\text{C}$  con intervalli di  $5^{\circ}$ .

Si leggeranno dai 6 ai 7 valori di fem per ogni temperatura.

# Elaborazione Dati

Si costruisce un grafico  $E=f(T)$ , riportando il valore medio della fem (in Volt) registrato per ogni temperatura (in Kelvin).

Poiché:

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

Equazione di Gibbs-Helmholtz

E poiché:

$$\Delta G = -nFE$$

Si ha:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial nFE}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

Quindi dall'andamento lineare della fem in funzione della temperatura, interpolato con i minimi quadrati, si ricava la pendenza che è il  $\Delta S$  del processo:

$$E = a + bT \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = b$$

Poi, dal grafico, si ricava il valore di  $\Delta G$  a  $25^\circ\text{C}$  e si utilizza per ottenere il  $\Delta H$  a  $25^\circ\text{C}$ :

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}} = \Delta H_{25^\circ\text{C}} - T\Delta S$$