

## Relazione tra potenziale applicato a una cella elettrochimica e corrente che passa nella cella

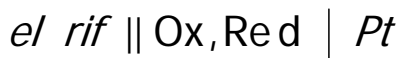
La corrente è dovuta alla migrazione degli ioni verso l'elettrodo di carica opposta (corrente di carica) e dalla reazione delle molecole all'elettrodo con gli elettroni (corrente faradica).

La reazione avviene se il potenziale dell'elettrodo è abbastanza alto o abbastanza basso, in relazione all'equazione di Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - E_{\text{rif}}$$

Se il potenziale applicato è uguale a  $E$ , non avvengono reazioni elettrochimiche all'elettrodo e quindi non passa corrente.

Schema della cella elettrochimica



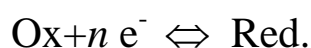
**La reazione che interessa avviene all'elettrodo a destra, cioè all'elettrodo di misura, e può essere una ossidazione o una riduzione.**

*Se a questo elettrodo viene applicato un potenziale sufficientemente negativo, avviene la reazione di riduzione, con passaggio di elettroni dall'elettrodo alla soluzione.*

A quale potenziale passa una corrente dovuta a una reazione elettrochimica (corrente faradica)?

⇒ Per una reazione reversibile deve valere la legge di Nernst, cioè un valore di  $E$  è compatibile con un certo valore del rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ .

Se  $E$  applicato all'elettrodo è più basso del valore previsto dalla equazione di Nernst, il rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  deve diminuire, e questo avviene se  $[\text{Ox}]$  diminuisce e  $[\text{Red}]$  aumenta (reazione di riduzione). Quindi la reazione avviene verso destra:



Se  $E$  è più alto del valore compatibile con la legge di Nernst  $[Ox]/[Red]$  deve aumentare, e quindi avviene la ossidazione.

Quindi il rapporto  $[Ox]/[Red]$  (all'elettrodo) dipende dal potenziale applicato all'elettrodo, e si aggiusta in modo da essere compatibile con il potenziale applicato. La corrente quindi passa quando il potenziale applicato non è compatibile con l'equazione di Nernst.

Tuttavia la relativa reazione avviene alla sua velocità caratteristica, e potrebbe essere così lenta da richiedere un potenziale notevolmente diverso da quello previsto dalla Nernst per avvenire effettivamente, e dare quindi luogo a una corrente.

⇒ Nel caso di reazioni cineticamente lente bisogna applicare una sovratensione per far avvenire la reazione a velocità apprezzabile. Queste si chiamano non reversibili

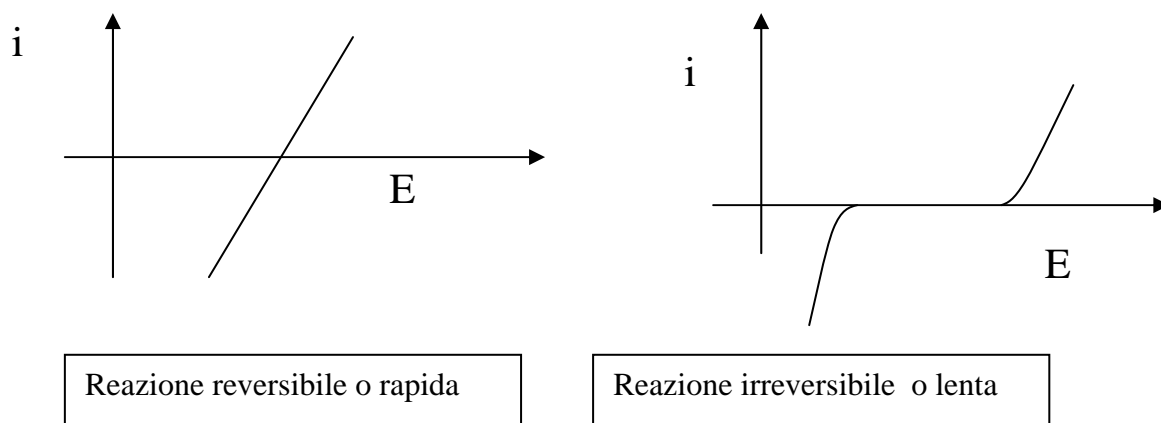
Il grafico  $i$  vs  $E$  si chiama voltammogramma o polarogramma (se si utilizza un microelettrodo di lavoro a goccia di mercurio).

Per convenzione si considerano positive le correnti catodiche, corrispondenti al fatto che all'elettrodo di misura, cioè quello a destra, avviene una riduzione.

Per convenzione i potenziali che si riportano in ascisse diminuiscono, cioè diventano sempre più negativi, verso destra.

- Se il potenziale applicato all'elettrodo di lavoro corrisponde a quello della equazione di Nernst ( $E_N$ ), non si ha passaggio di corrente, se è più basso (spostato verso destra) si ha corrente catodica, se è più alto (spostato verso sinistra) si ha ossidazione.

- La corrente in funzione del potenziale applicato è riportata nel grafico:



Il potenziale che si misura in potenziometria è quello a corrente  $i=0$ . Evidentemente questo potenziale è ben definito nel polarogramma per le coppie reversibili, mentre non lo è per le coppie irreversibili.

*Le reazioni cinematicamente veloci o reversibili si chiamano così perché possono avvenire in direzione opposta per piccole variazioni di potenziale dell'elettrodo attorno al potenziale di Nernst.*

Per  $i=0$  avvengono all'elettrodo tanto processi di ossidazione che di riduzione, ma alla stessa velocità (numero di eventi redox nell'unità di tempo), sicché la corrente globale è nulla.

*Nel caso di un sistema rapido o reversibile, a  $E_N$  gli eventi di ossidazione e di riduzione sono molto frequenti, con una elevata densità di corrente anche se l'effetto globale è nullo.*

Un piccolo scostamento da  $E_N$  permette di passare da un processo globalmente anodico a uno globalmente catodico e viceversa, cioè il sistema è reversibile.

*Nel caso di un sistema lento, a  $E_N$  ci sono pochi eventi redox all'elettrodo. Il potenziale che si misura con il metodo potenziometrico (a corrente zero) non è ben definito, e non corrisponde al potenziale di Nernst.*

### Intensità della corrente faradica:

L'intensità della corrente (in A) che passa al tempo  $t$  è costituita dalla quantità di elettroni che vengono scambiati all'elettrodo nell'unità di tempo al tempo  $t$  (Coulomb/sec), e quindi dalla variazione di concentrazione della sostanza che reagisce all'elettrodo nell'unità di tempo (in quel certo istante):

$$i_t = \frac{dQ}{dt} = nFK' \frac{dc}{dt} = nF k_{cat} C_{ox,el,t}$$

$dc$  è la variazione di concentrazione della sostanza che reagisce alla superficie dell'elettrodo nel tempo  $dt$ , è quindi la velocità della reazione elettrodoica.  $Q$  rappresenta la quantità di elettricità in Coulomb, e  $dQ/dt$  è la quantità di elettricità che passa nell'unità di tempo (s), in Ampere.

$K'$  è una costante di proporzionalità tra la quantità di corrente e la concentrazione reagita. Dipende dalle condizioni sperimentali, cioè dall'area dell'elettrodo e dallo spessore dello strato di diffusione.

La relazione sopra scritta vale per una reazione del primo ordine in  $c_{ox}$ .

**Le costanti cinetiche  $k$  dipendono dall'area dell'elettrodo e dal potenziale applicato. (Un potenziale più negativo corrisponde ad una maggiore concentrazione di elettroni alla superficie dell'elettrodo, e quindi ad una maggiore velocità di reazione).**

Se una reazione ha una  $k$  cinetica bassa (reazione lenta) la reazione avviene, ma ad una velocità così bassa che la relativa corrente non è misurabile. Per aumentare la velocità delle reazioni elettrochimiche si può aumentare il potenziale applicato.

*Al passaggio della corrente la concentrazione all'elettrodo della sostanza elettroattiva diminuisce fino a raggiungere un valore compatibile con il potenziale applicato come previsto dalla legge di Nernst. A quel punto non passa più corrente*

***Ovviamente i tempi richiesti sono diversi, a causa delle diverse cinetiche di reazione.***

***La velocità con cui avviene la reazione redox dipende dalla natura della reazione e dalle condizioni, tra cui il potenziale applicato e il tipo di elettrodo solido. Esistono reazioni elettrodiche molto veloci e altre molto lente.***

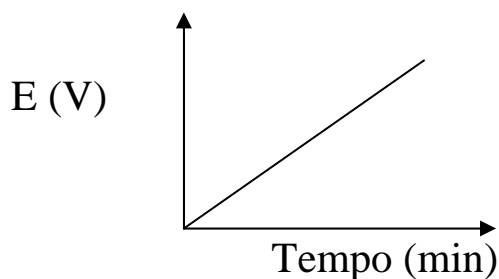
**Sovratensione:** differenza fra il potenziale di Nernst e quello a cui avviene effettivamente la reazione elettrochimica, con una velocità abbastanza elevata da dar luogo a una corrente misurabile.

**Dipende dalla velocità della reazione elettrochimica.**

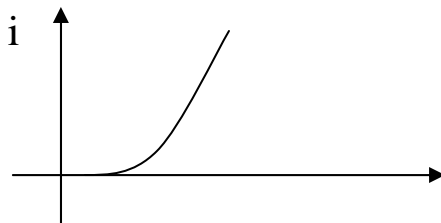
La concentrazione che conta (tanto per l'equazione di Nernst che per la velocità di reazione) è quella alla superficie dell'elettrodo in quel particolare istante.

Applicando non un solo potenziale costante nel tempo, ma potenziali variabili nel tempo e riportando in grafico la corrente misurata in funzione del potenziale applicato all'elettrodo si ottengono dei grafici detti voltammogrammi.

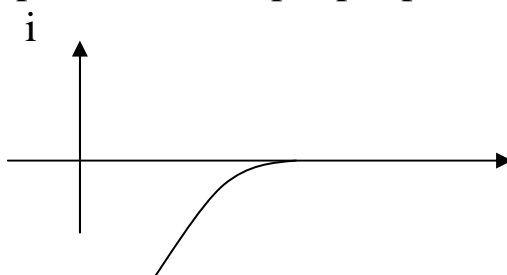
La variazione di potenziale può essere lineare nel tempo (di solito si parte da potenziali positivi e si va verso potenziali negativi), con velocità ad esempio di 10 mV/s, costante:



- Se in soluzione esiste solo la specie ossidata e si applica un potenziale sempre più negativo, il voltammogramma ottenuto è



- Se in soluzione esiste solo la specie ridotta e si applica all'elettrodo di misura un potenziale sempre più positivo, il voltammogramma è



Se sono presenti tutte e due le specie, il voltammogramma avrà un aspetto diverso a seconda che la coppia redox sia reversibile (rapida) oppure irreversibile (lenta)

La stessa corrente  $i$  deve anche passare nella soluzione, in cui è portata dagli ioni. Se  $R$  è la resistenza della soluzione

$$i = E/R$$

La funzione  $i/E$  dovrebbe quindi essere una retta con pendenza  $1/R$ .

Pertanto il potenziale che supporta la corrente  $i$  è dato da

$$E = E_c - E_a - iR$$

Questo vale per le coppie redox reversibili. Se nella cella sono presenti coppie irreversibili o lente, per avere passaggio di corrente si deve applicare un potenziale maggiore di quello richiesto dalla relazione di Nernst, e dalla resistenza della cella.

*Sovratensione: differenza fra il potenziale applicato e quello calcolato dalla equazione di Nernst per avere una corrente  $i$ .*

$$E = E_c - E_a - iR + \Delta E$$

1)  $\Delta E$ : barriera energetica nel processo di trasferimento di elettroni all'elettrodo (sovratensione di attivazione). Di solito si ha con sostanze gassose, o per reazioni chimiche complicate. (vedi tabella)

La presenza di sovratensione nella reazione di riduzione dell'acqua con formazione di idrogeno gassoso rende possibile l'elettrodeposizione di metalli con  $E^\circ$  negativo. Es.  $Zn^{2+}$  su Zn:  $E^\circ = -0,76$  V. Anche a pH=7 è minore di  $-0,41$  V (potenziale idrogeno). Però la sovratensione dell'idrogeno è  $0,75$  V, e quindi effettivamente si riduce  $Zn^{2+}$ .

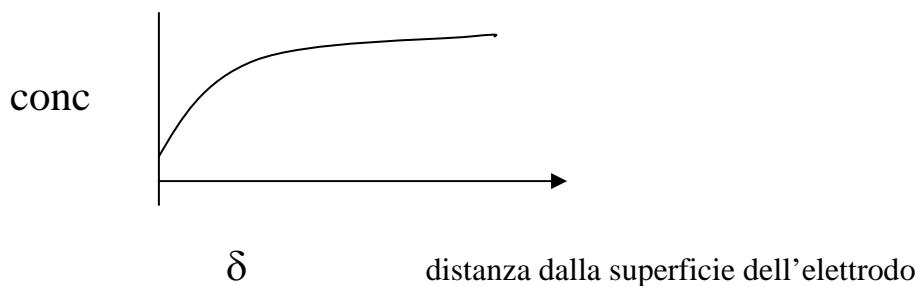
La sovratensione non è prevedibile in modo semplice, e dipende dalla reazione redox all'elettrodo, e dalle condizioni di misura, fra cui la natura dell'elettrodo solido e della sua superficie. Tabelle delle sovratensioni di

sostanze gassose su diversi elettrodi sono reperibili facilmente, data l'importanza delle reazioni coinvolte.

*La sovratensione di attivazione è una delle ragioni per cui le funzioni  $i$  vs  $E$  non sono prevedibili a priori. Sono stati sviluppati comunque dei modelli che permettono di prevedere, almeno qualitativamente, l'andamento dei voltammogrammi.*

- 2) Sovratensione di cella dovuta alla **resistenza della cella** e al fatto che nella cella passa una certa corrente ( $iR$ ).

**La concentrazione dell'analita all'elettrodo ad un tempo  $t$  dopo l'applicazione di un potenziale per il quale si ha passaggio di corrente sarà come qui riportato**



La corrente fluisce nella cella in quanto esiste una concentrazione non nulla di analita alla superficie dell'elettrodo, che può reagire con gli elettroni a velocità non nulla. A causa di tale reazione la concentrazione dell'analita all'elettrodo diminuisce, e quindi la corrente diminuisce fino anche ad annullarsi, a meno che non arrivi altro analita alla superficie dell'elettrodo, proveniente dalla soluzione.

Se il potenziale applicato è sufficientemente elevato, la concentrazione della sostanza elettroattiva può essere addirittura 0 alla superficie dell'elettrodo, o comunque molto piccola.

In questo caso la corrente andrebbe a zero, se la zona alla superficie dell'elettrodo fosse isolata. In effetti in queste condizioni possono scaricarsi solo le molecole che arrivano all'elettrodo dalla massa della soluzione.

## TRASPORTO DI MATERIA DALLA SOLUZIONE ALL'ELETTRODO

- 1) **Convezione**: moto causato da agitazione meccanica, e da gradienti di temperatura e di densità.
- 2) **Migrazione**: moto delle particelle cariche (ioni) per azione di un campo elettrico.
- 3) **Diffusione**: moto dovuto a gradienti di concentrazione, quali quelli che si producono alla superficie degli elettrodi in seguito al processo elettrodico.

***Questo tipo di trasporto è sfruttato per la determinazione della concentrazione in varie tecniche elettroanalitiche, in quanto appunto dipende dalla differenza di concentrazione tra la superficie dell'elettrodo e la massa della soluzione, secondo la legge di Fick.***

La legge di Fick per la diffusione dice che una sostanza si muove dall'interno della soluzione (a concentrazione  $c_{sol}$ ) alla superficie dell'elettrodo, a concentrazione  $c_{el}$  con una velocità direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione.

$dc/dt$  è il flusso dell'analita verso l'elettrodo, cioè la concentrazione di analita che arriva all'elettrodo nell'unità di tempo per diffusione.

Questa è la concentrazione di analita che reagisce all'elettrodo nell'unità di tempo, se la diffusione è l'unico meccanismo tramite il quale l'analita arriva sull'elettrodo.



$$\frac{dc}{dt} = k (c_{sol} - c_{el})$$

$$i = k_d (c_{sol} - c_{el})$$

$$k_d = \frac{nFSD}{\delta}$$

F: Faraday, 96500 C

S: superficie dell'elettrodo

D: coefficiente di diffusione (variazione di concentrazione nell'unità di tempo attraverso un'unità di superficie, tra due zone con differenza di concentrazione unitaria)

$\delta$ : spessore dello strato di diffusione

Se la velocità di reazione elettronica è sufficientemente elevata, tutto l'analita che arriva all'elettrodo per diffusione reagisce subito, per cui

$$c_{el} = 0$$

$$i = k_d c_{sol} = i_d$$

da cui si vede che la corrente che passa a valori opportunamente grandi del potenziale applicato dipende solo dalla concentrazione dell'analita in soluzione (se lo spessore dello strato di diffusione è costante). La corrente corrispondente si chiama **corrente di diffusione limite**.

Affinchè la sostanza di interesse giunga all'elettrodo solo per diffusione, bisogna eliminare la **convezione** operando in soluzioni ferme e a temperatura omogenea. Dato che non è possibile operare in soluzioni assolutamente ferme, bisogna comunque rendere la convezione riproducibile, come si vedrà parlando degli elettrodi di lavoro.

Se l'analita di interesse è uno ione bisogna anche minimizzare la **migrazione**, aggiungendo alla soluzione in esame una elevata concentrazione di elettrolita, almeno 100 volte superiore a quella dell'analita, in modo che la corrente in soluzione sia sostenuta da tali ioni anzicchè dall'analita.

*L'elettrolita aggiunto si chiama elettrolita di supporto.*

Alcuni processi elettrochimici non possono mai essere controllati dalla diffusione, in quanto la concentrazione della sostanza che reagisce all'elettrodo non varia in seguito alla reazione elettrochimica.

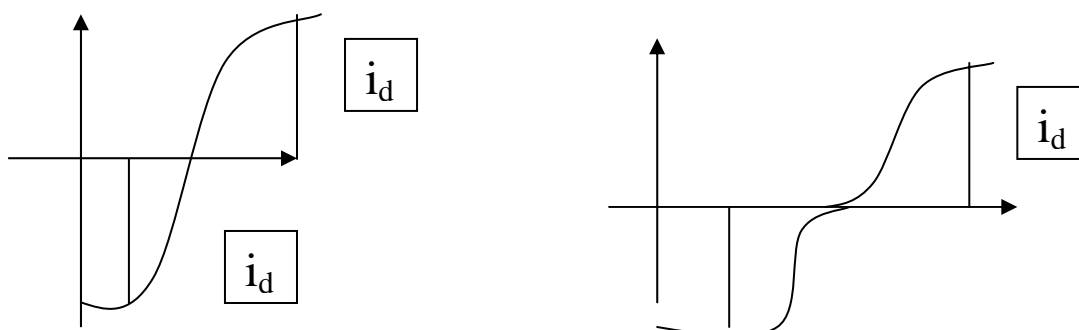
Questi sono:

--Riduzione e ossidazione del solvente, ad esempio l'acqua

--Ossidazione di un anodo metallico (mentre l'ossidazione di un metallo da un amalgama è governata dalla diffusione all'interno dell'amalgama)

**La corrente di diffusione limite che si ricava dal voltammogramma, ottenuto riportando le correnti di diffusione per diversi potenziali applicati, è utilizzata come parametro analitico per determinazioni quantitative.**

Funzione  $i$  vs  $E$  (Polarogramma o Voltammogramma) ottenuto per una coppia redox reversibile e irreversibile rispettivamente.



*Per potenziali sufficientemente alti (in valore assoluto) la velocità della reazione di scambio elettronico all'elettrodo è molto alta, e quindi la velocità di reazione è determinata solo dalla velocità con cui l'analita arriva a contatto con l'elettrodo dal corpo della soluzione, anziché dalla velocità di scambio elettronico.*



**Polarizzazione: è il fenomeno per cui la corrente di cella non è proporzionale al potenziale applicato.**

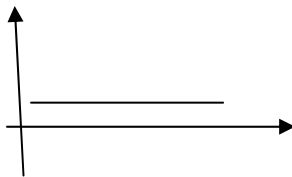
Celle, o semicelle, nelle quali la corrente è direttamente proporzionale al potenziale si dicono **non polarizzate**.

Se la corrente che passa nella cella non è direttamente proporzionale al potenziale applicato la cella si dice **polarizzata**.

\_\_\_La cella è polarizzata quando il potenziale applicato non raggiunge il valore di scarica della specie di interesse, cioè quello previsto dalla legge di Nernst aumentato della eventuale sovratensione, se in presenza di coppie redox irreversibili. Infatti nella cella in queste condizioni non passa corrente.

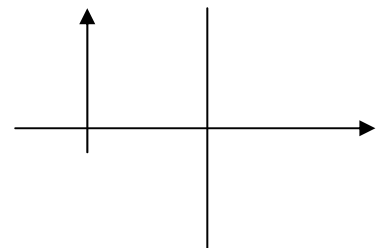
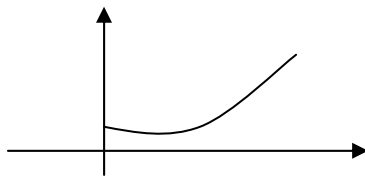
\_\_\_La cella risulta polarizzata anche per alti potenziali applicati, tanto positivi che negativi, in quanto è raggiunta la corrente di diffusione limite, e quindi la corrente è costante in funzione del potenziale applicato.

Cella polarizzata

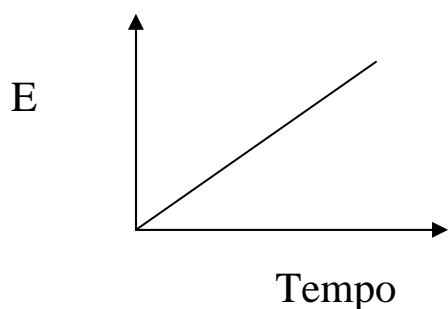


Cella idealmente non polarizzata

Cella depolarizzata

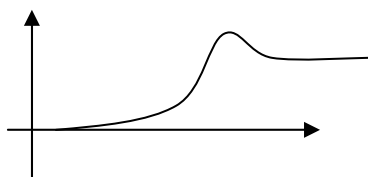


**La variazione di potenziale necessaria per ottenere il voltammogramma si applica all'elettrodo in diversi modi, tipicamente facendolo variare linearmente nel tempo, con una velocità opportuna, ad esempio 10 mV/s, come qui riportato.**



Con questo metodo di variazione del potenziale si ottengono dei voltammogrammi simili a quelli riportati.

Per velocità superiori, la diffusione dalla massa della soluzione alla superficie dell'elettrodo non è sufficiente per sostenere una corrente misurabile, cioè l'analita presente inizialmente all'elettrodo reagisce completamente, e non è rimpiazzato per diffusione da nuovo elettrolita per il quale avvenga ancora la reazione. Si otterrebbero dei voltammogrammi a picco come qui riportato



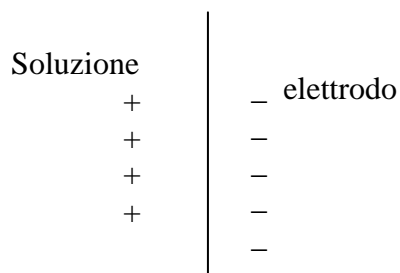
*In effetti la forma del voltammogramma ottenuto per alte velocità di variazione del potenziale non è neppure quella riportata.*

*Infatti quando un potenziale viene applicato a un elettrodo la corrente di scarica, che viene detta anche corrente faradica, non è l'unica corrente che passa, dato che passa anche una corrente di carica*

### **CORRENTE CAPACITIVA, o DI CARICA , o NON FARADICA.**

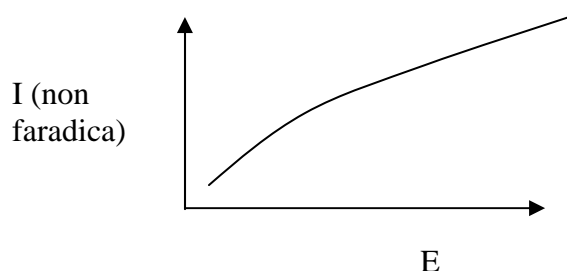
Applicando un potenziale all'elettrodo, l'interfaccia elettrodo-soluzione si comporta come un condensatore, nel senso che ad esempio si accumula una carica negativa sull'elettrodo (se si applica un potenziale negativo) che attira un corrispondente numero di cariche positive dalla soluzione, formando un doppio strato elettrico all'interfaccia elettrodo/soluzione.

La corrente ionica necessaria si chiama corrente di carica, e decade nel tempo velocemente fino a un valore zero, quando il doppio strato si sia completamente formato



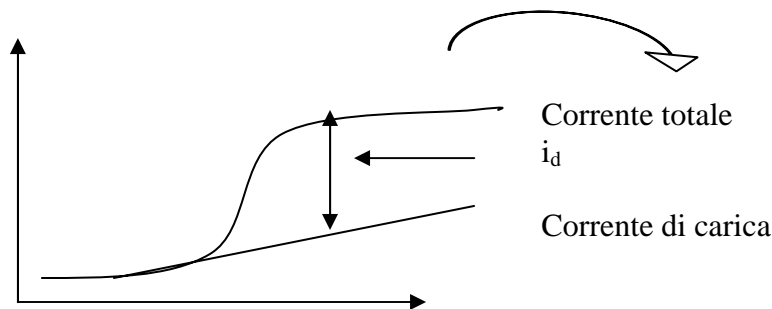
**Se l'elettrodo viene portato a un potenziale più negativo passerà ancora corrente di carica, per formare un differente doppio strato con differenti cariche.**

**Quindi variando continuamente il potenziale si avrà comunque una corrente di carica, oltre eventualmente a quella faradica, se il potenziale è opportuno.**



La corrente di carica del doppio strato è molto alta se la velocità di variazione del potenziale applicato all'elettrodo è elevata. Questa corrente può nascondere completamente la corrente faradica, e quindi deve essere minimizzata. Un modo di diminuirla è quella di far variare lentamente il potenziale applicato all'elettrodo. Altri metodi saranno descritti successivamente.

*La eventuale corrente di carica deve essere sottratta alla corrente totale per avere la corrente di diffusione.*



Affinchè la corrente di diffusione limite resti effettivamente costante nel tempo, la concentrazione della sostanza in esame nel corpo della soluzione deve rimanere costante nel tempo, come mostrato dalla relazione vista sopra.

Quindi le correnti di diffusione limite debbono essere abbastanza piccole, in modo che la concentrazione di analita presente nel campione non vari sostanzialmente durante la misura.

A tal fine bisogna usare elettrodi piccoli, della superficie dell'ordine dei  $\text{mm}^2$  (**microelettrodi**)

Se si fanno misure in cui si sfrutta la corrente di diffusione limite, l'**elettrodo di lavoro è polarizzato**, per cui le misure si dicono **polarografiche** e il grafico da cui si ottiene  $i_d$  si chiama **polarogramma**.

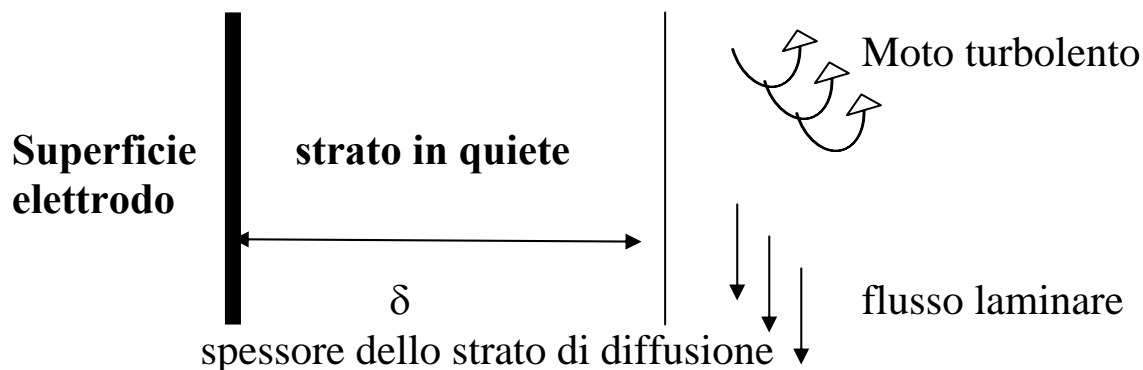
**In particolare il polarogramma si ottiene utilizzando come elettrodo di lavoro un microelettrodo a goccia di mercurio cadente. La cella verrà mostrata successivamente.**

E' necessario mantenere costante lo spessore dello strato di diffusione, che altrimenti penetrerebbe man mano nella soluzione, aumentando di spessore, mentre si richiede che resti costante. Infatti la costante di proporzionalità  $k_d$  tra corrente di diffusione limite e concentrazione è

$$k_d = \frac{n F S}{\delta}$$

**S è la superficie dell'elettrodo,  $\delta$  è lo spessore dello strato di diffusione**

Il moto laminare o turbolento mantiene la concentrazione costante all'esterno dello strato in quiete aderente all'elettrodo.



Il moto può essere a livello di soluzione (soluzione agitata o fatta fluire) oppure a livello di elettrodo (uso dell'elettrodo rotante o elettrodo a goccia cadente).

Gli **elettrodi di riferimento** sono chiamati anche **controelettrodi**, dato che a tali elettrodi avviene la reazione opposta a quella dell'elettrodo di lavoro. Sono elettrodi depolarizzati, in quanto la corrente di cella deve essere limitata soltanto dalla polarizzazione dell'elettrodo di lavoro.

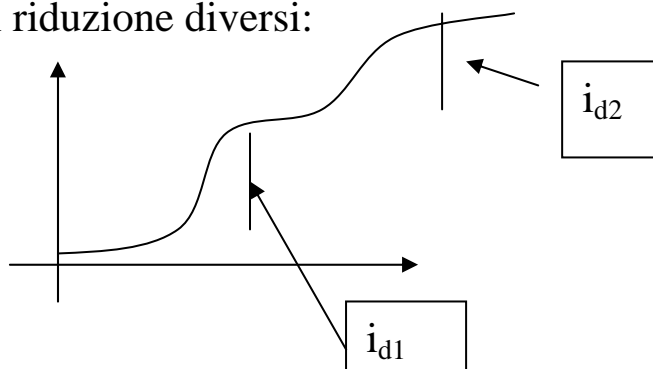
Controelettrodi utilizzati:

Pt: riduzione o ossidazione dell'acqua.

Ag/AgCl: riduzione o ossidazione di Ag.

Determinazioni multielemento

Se nella cella di misura fossero presenti **due sostanze elettroattive**, con potenziali di riduzione diversi:

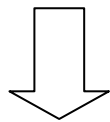


E' quindi possibile fare delle determinazioni quantitative multielemento. In ogni caso si sfrutta una corrente faradica, e in particolare la corrente di diffusione limite.

Metodi elettroanalitici polarografici:

Per analisi quantitative si usa il polarogramma, dal quale si ricava la corrente di diffusione limite, per differenza rispetto alla corrente di fondo. Questa di solito viene determinata per estrapolazione dai valori di corrente che si ottengono in assenza di corrente faradica.

*Qualora si misurasse direttamente la corrente ottenuta applicando un opportuno potenziale fisso, cioè un potenziale corrispondente alla corrente di diffusione limite, questa dipenderebbe tanto dalla concentrazione dell'analita, quanto dalla presenza di interferenti (cioè di sostanze elettroattive presenti come contaminanti nel campione), e dalla corrente di carica. Quindi non è direttamente proporzionale alla concentrazione di analita.*

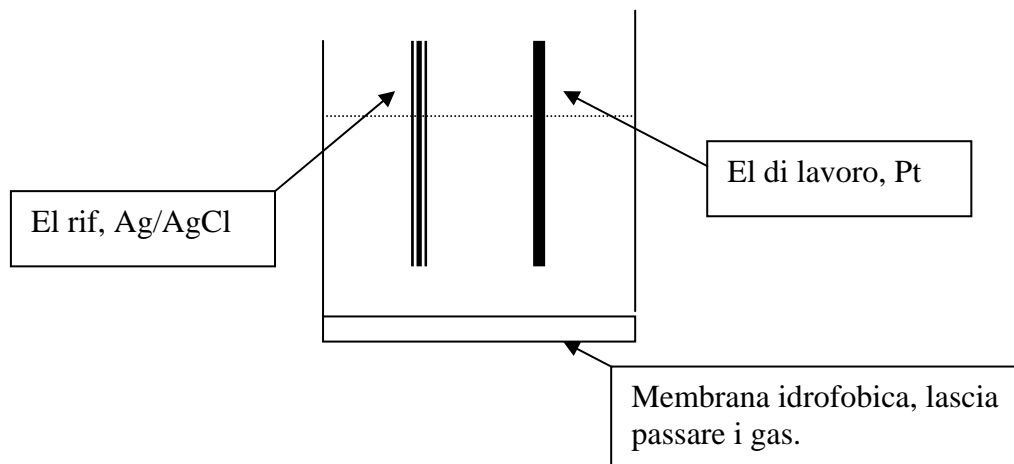
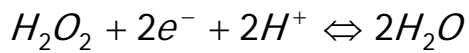
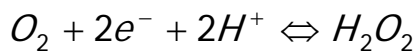


Misure di questo tipo (misure amperometriche) possono servire per titolazioni (titolazioni amperometriche), o per analisi in cui non siano presenti interferenti, come ad esempio:

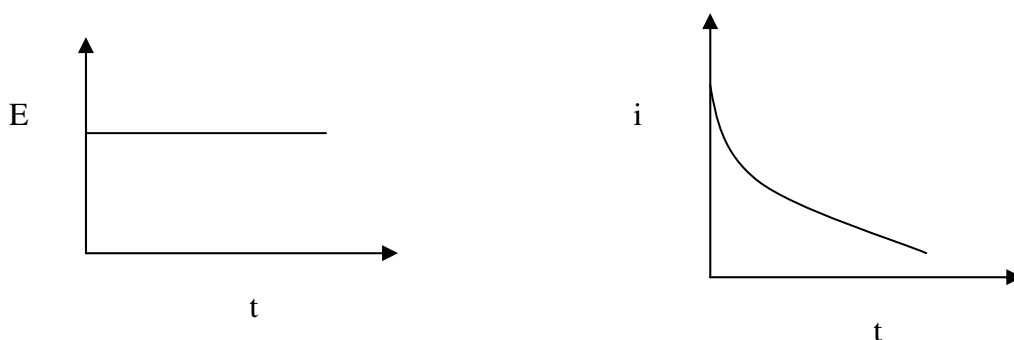
- la **rivelazione** in cromatografia o altre tecniche separative,



- i **sensori** specifici, come ad esempio l'elettrodo di Clark per la determinazione dell'ossigeno. Reazione:



Decadimento della corrente col tempo quando a un elettrodo viene applicato un potenziale costante



(Electrochemical Methods A.J. Bard, L.R. Faulkner)

non faradic processes:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_d}}$$

faradic processes (Cottrel)

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

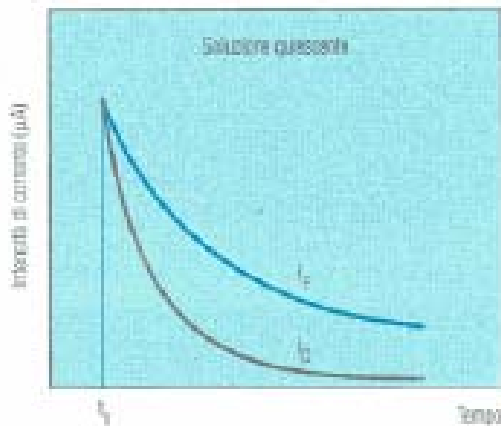
$R_s$  is the resistance of the solution

$C_d$  is the capacitance of the double layer

$t$  is the time,  $E$  is the potential,  $F$  is the Faraday constant,  $n$  is the number of electrons involved in the faradic process.

$D_0$  is the diffusion coefficient of the species O

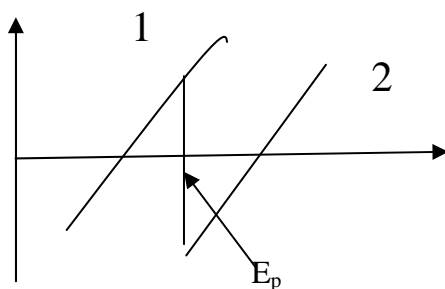
$C_0^*$  is the bulk concentration of the species and  $A$  area of the electrode



E' da notare che l'equazione di Cottrell, relativa alla corrente faradica, prevede che la corrente sia sempre proporzionale alla concentrazione.

I voltammogrammi delle due semicelle che costituiscono una cella possono essere rappresentati nello stesso voltammogramma.

Esempio di due coppie reversibili



La coppia 1 ha potenziale di riduzione più alto (ricordare la convenzione sull'asse delle ascisse)

**La corrente che passa ai due elettrodi deve essere uguale, e quindi la ddp deve essere quella segnata con  $E_p$ .**

- se le due semicelle sono collegate in modo che non passi corrente, cioè  $i=0$ , il potenziale di cella è  $E_{p1}-E_{p2}$ .
- per tutte le differenze di potenziale minori di  $E_{p1}-E_{p2}$  si ha riduzione alla semicella 1 e ossidazione alla semicella 2. Se  $E_{cella}=0$  la corrente passa nello stesso modo, ed è la corrente che passa spontaneamente cortocircuitando gli elettrodi.
- Per differenze di potenziale maggiori di  $E_{p1}-E_{p2}$  si ha la riduzione all'elettrodo 2 e l'ossidazione all'elettrodo 1. Si ha una cella elettrolitica che assorbe energia.