

## BOX 2.4

## La fisica dei sistemi elettrochimici

Il comportamento dei sistemi elettrochimici è governato dalle forze che agiscono sulle cariche elettriche presenti: ogni ione libero segue una determinata traiettoria nella soluzione, attratto da una **forza elettrica** proporzionale alla sua carica.

La forza elettrica ( $F$ ) agente su una carica ( $q$ ) posta in un punto  $P$  è un vettore, cioè una grandezza definita da una direzione, un verso e una intensità. Tuttavia, se nel punto  $P$  si pone una carica opposta ( $-q$ ), la forza elettrica agente ( $-F$ ) ha verso opposto. Occorre quindi definire una grandezza fisica il cui valore esprima le caratteristiche elettriche del punto  $P$  indipendentemente dalla carica posta in quel punto. Si introduce perciò il **campo elettrico** ( $E$ ), definito come rapporto tra la forza agente su una carica elettrica posta in un punto e la carica stessa:

$$E = F / q$$

Il campo elettrico, quindi, è una grandezza vettoriale. Ogni carica elettrica o insieme di cariche è una sorgente di campo elettrico perché provoca delle forze elettriche su altre cariche poste nello spazio circostante. Per esempio, una singola carica puntiforme ( $q$ ) genera un campo elettrico la cui intensità, in ogni punto dello spazio, è inversamente proporzionale al quadrato della distanza dalla carica. Invece un dipolo di cariche ( $q$  e  $-q$ ) poste a distanza  $d$  genera, a distanze grandi rispetto a  $d$ , un campo elettrico la cui intensità è inversamente proporzionale al cubo della distanza dal centro del dipolo.

Le interazioni elettriche fra dipoli sono alla base delle caratteristiche chimico fisiche dell'acqua. Infatti il comportamento di una molecola d'acqua può essere descritto, in prima approssimazione, come quello di un dipolo elettrico immerso nel campo generato da un numero estremamente elevato di dipoli elettrici (le altre molecole di acqua).

Mentre una carica elettrica è in movimento dal punto  $A$  al punto  $B$  all'interno di un campo elettrico, la forza elettrica agente su di essa compie (come ogni forza) un *lavoro* lungo la traiettoria, uguale al prodotto scalare tra forza e spostamento. È possibile dimostrare che il lavoro compiuto in un campo elettrico costante nel tempo, detto perciò

**campo elettrostatico**, non dipende dal percorso scelto, ma solo dal punto iniziale e dal punto finale della traiettoria. Questa caratteristica dal campo elettrico permette di definire il **lavoro elettrico** ( $L_e$ ) su una carica o un sistema di cariche come la variazione dell'**energia potenziale elettrostatica** ( $U_e$ ) associata al sistema nei due punti  $A$  e  $B$ :

$$L_e = U_e(A) - U_e(B) = -\Delta U_e$$

Un'equazione analoga vale per altre forze conservative, come la forza gravitazionale, il cui lavoro è uguale alla variazione di energia potenziale gravitazionale. In presenza di sole forze conservative, l'energia totale del sistema (cinetica più potenziale) rimane costante.

In analogia con il concetto di campo elettrostatico, si definisce il **potenziale elettrostatico** ( $V_e$ ), il rapporto fra l'energia potenziale elettrostatica in un punto  $P$  e la carica posta in quel punto:

$$V_e = U_e / q$$

Per convenzione, considerando che l'intensità del campo tende a zero a distanze infinitamente crescenti, si assume che il *potenziale elettrostatico a distanza infinita* sia nullo. Di conseguenza, il potenziale di un punto  $P$  può essere definito come il *lavoro per muovere una carica elettrica positiva unitaria dall'infinito fino a  $P$* .

In base a queste definizioni, l'unità di misura del campo è newton/coulomb (N/C), mentre quella del potenziale è joule/coulomb (J/C), cui è stato dato il nome di volt (V).

Si può realizzare un semplice sistema elettrochimico immergendo una sbarretta di rame in una soluzione estremamente diluita di  $\text{CuSO}_4$ . Gli atomi di rame della sbarretta tendono a lasciare il metallo come ioni  $\text{Cu}^{2+}$  per raggiungere uno stato di minima energia potenziale elettrostatica in soluzione.

Durante questo processo, la sbarretta assume una carica negativa e la soluzione una carica positiva. All'equilibrio, il doppio strato di cariche positive e negative che si è formato intorno alla superficie della sbarretta è caratterizzato da un determinato valore di differenza di potenziale.