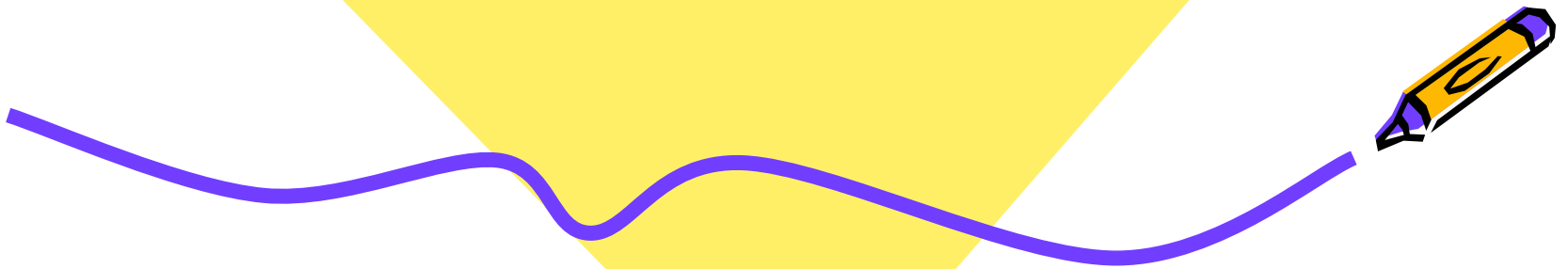


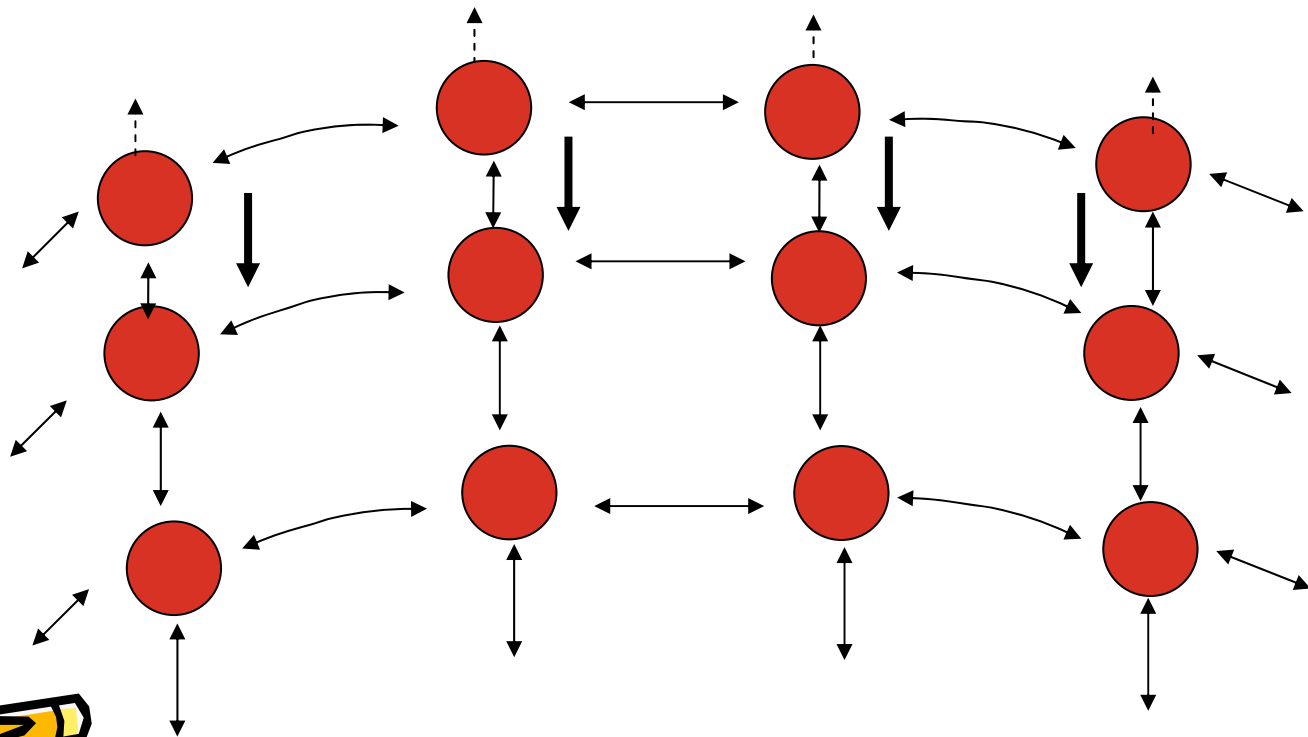


Adsorbimento

La reazione elettrochimica ha luogo sulla superficie di un metallo



La superficie è un punto dove il reticolo cristallino si interrompe e dove quindi gli atomi dell'ultimo piano cristallino sono soggetti a forze asimmetriche e sbilanciate



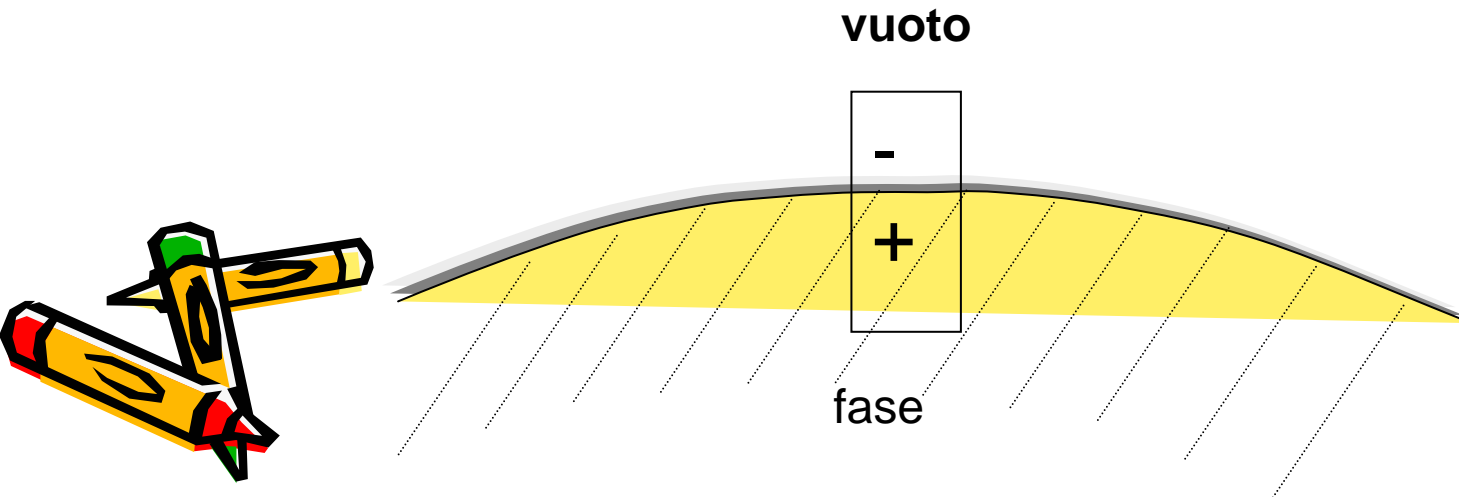
- Gli elettroni, per la naturale tendenza a perdere energia cinetica, possono sporgersi un po' al di là dell'ultimo piano atomico e quindi trovarsi fuori del metallo (non più di 1Å)
- Questo comporta un asimmetria nella distribuzione elettronica alla superficie con un lieve eccesso di cariche negative al di là dell'ultimo piano e lieve difetto di carica negativa (eccesso di carica positiva) immediatamente all'interno

Questa asimmetrica distribuzione di carica costituisce un doppio strato elettrico

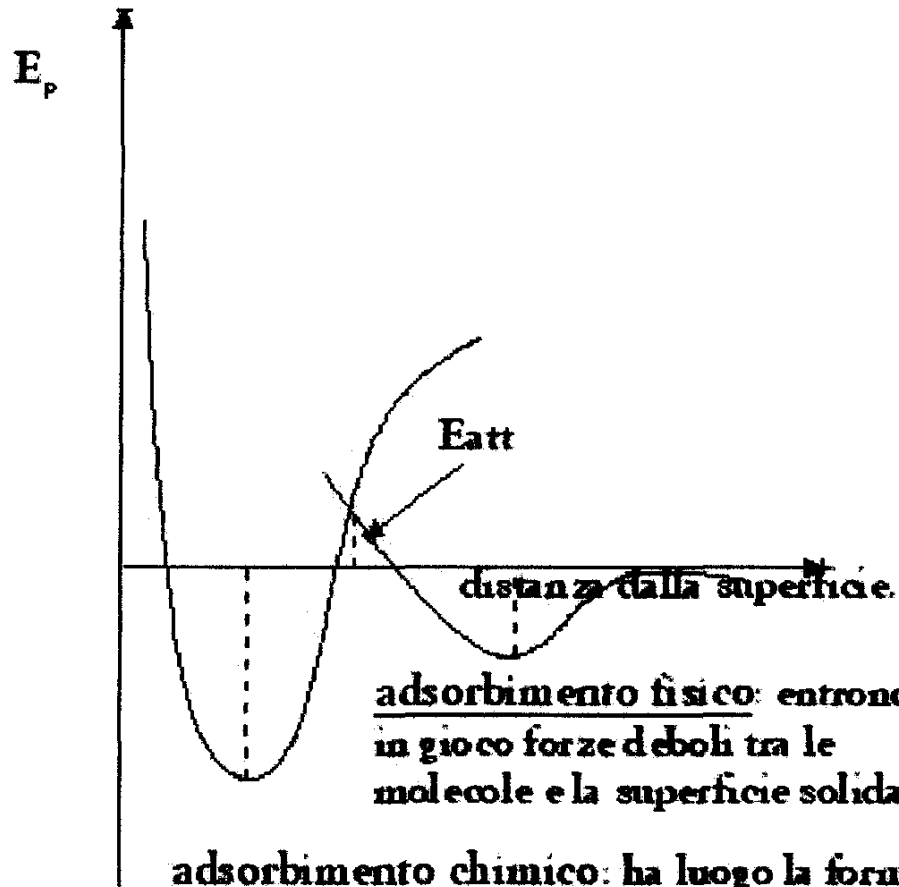
Nell'interfase elettrodo soluzione (zona non più ampia di uno o due diametri atomici) si forma un doppio strato elettrico

L'asimmetrica distribuzione di cariche e di forze determina il formarsi di zone asimmetriche che prendono il nome di centri attivi sulla superficie

In queste zone si ha adsorbimento da parte dei reagenti sulla superficie solida con formazione di legami (chemioadsorbimento)

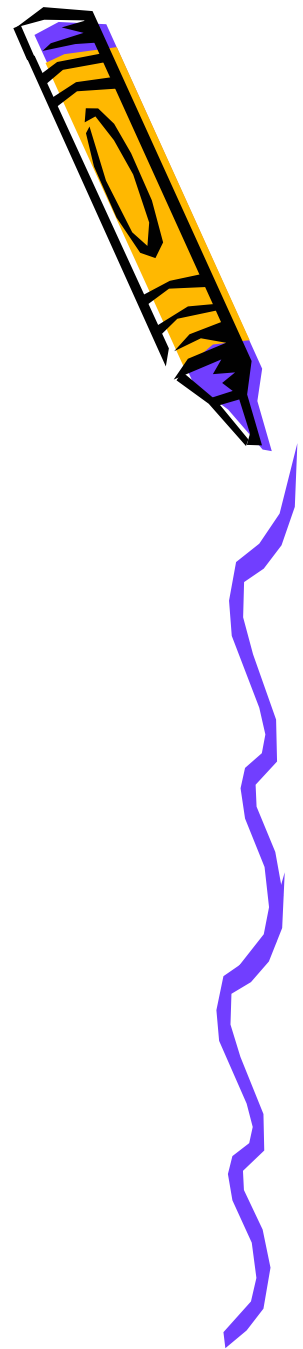
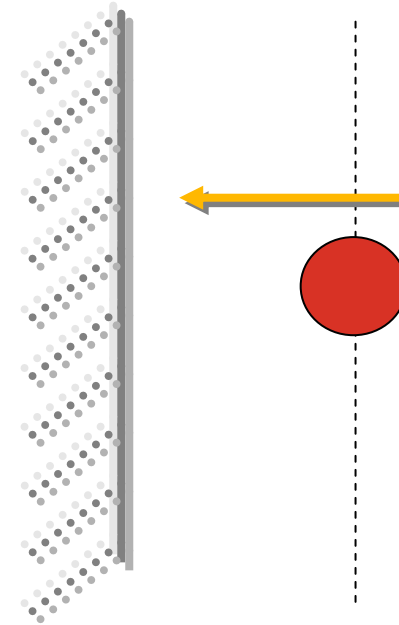


- Se consideriamo l'avvicinamento di una molecola alla superficie del solido si ha:



adsorbimento fisico: entrano in gioco forze deboli tra le molecole e la superficie solida

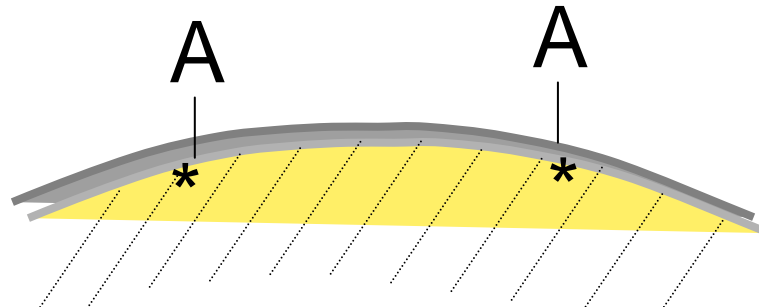
adsorbimento chimico: ha luogo la formazione di un vero e proprio legame chimico fra la molecola adsorbita e il solido che presenta delle valenze libere (o centri attivi)



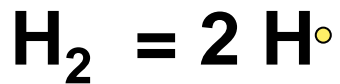
L'adsorbimento può essere di tipo associativo - la molecola si lega alla superficie nei suoi centri attivi



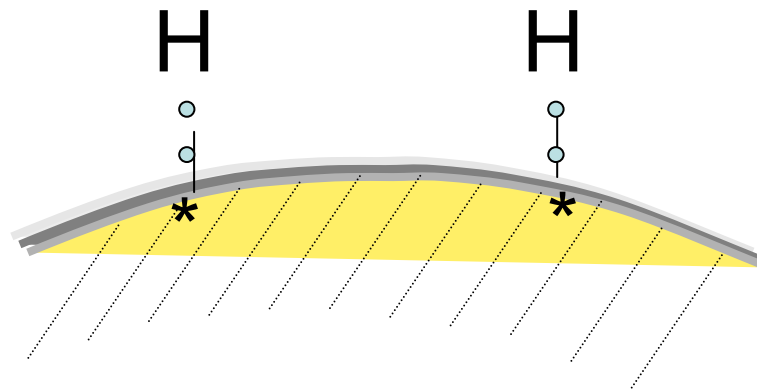
soluzione



L'adsorbimento può essere di tipo dissociativo - la molecola prima si frammenta e poi si lega alla superficie nei suoi centri attivi

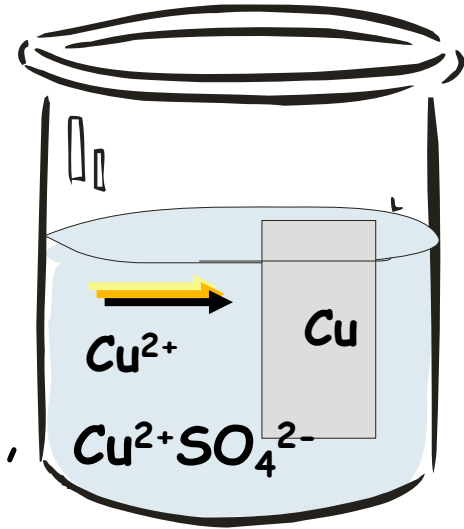


soluzione

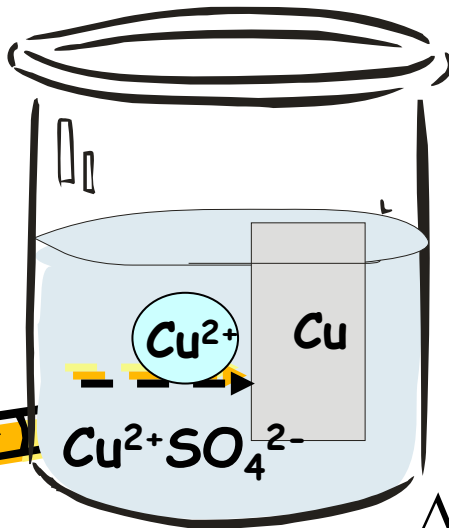


La reazione di adsorbimento della particella A nell'interfase elettrodo soluzione consiste:

- passaggio della particella dal centro della soluzione fino a contatto con l'elettrodo



Una volta arrivata vicino alla superficie,



la particella deve essere adsorbita e il

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{ch}}$$

ossia la somma del contributo chimico ed del contributo elettrico.

ΔG_{el} è dovuto ad attrazione o repulsione elettrostatica

ΔG_{ch} è legato ad un differente stato di idratazione degli ioni sul metallo e in soluzione



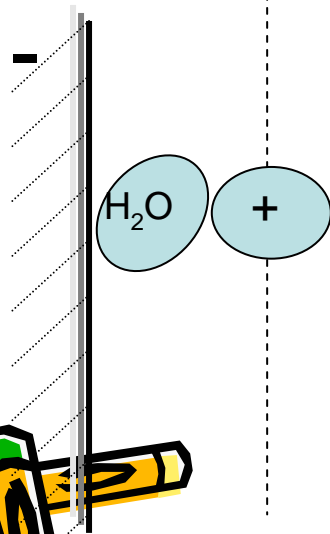
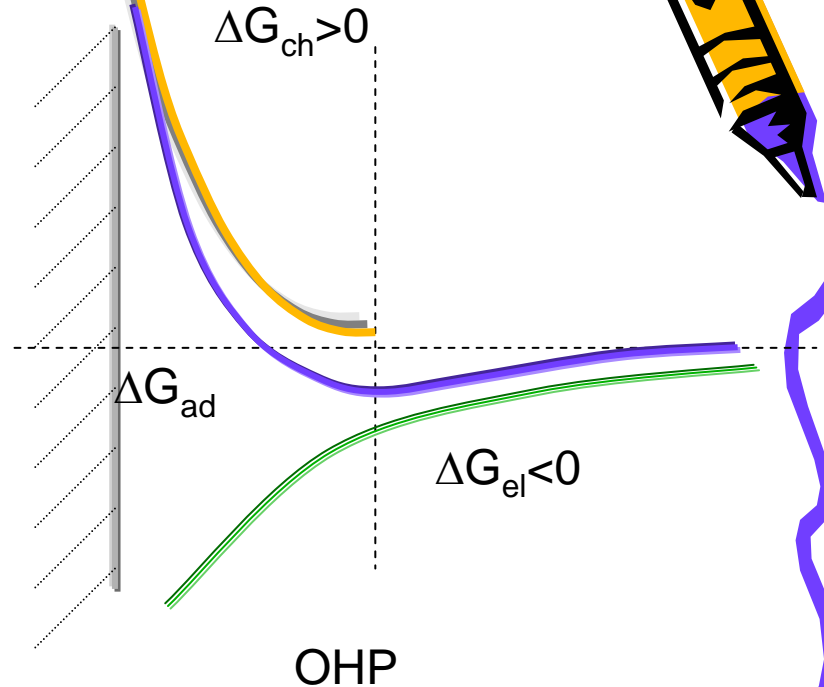
Gli ioni positivi (+) sono molto più idratati in soluzione rispetto allo ione sulla superficie metallica per cui

$$\bullet \Delta G_{ch} > 0$$

mentre nei confronti dell'elettrodo negativo il

$$\Delta G_{el} < 0$$

(ioni positivi sono attratti da un elettrodo negativo),

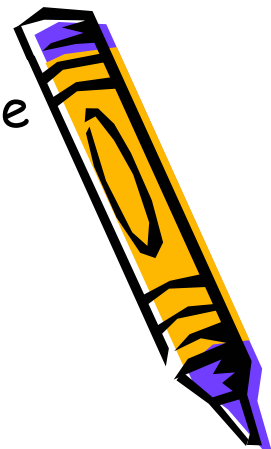
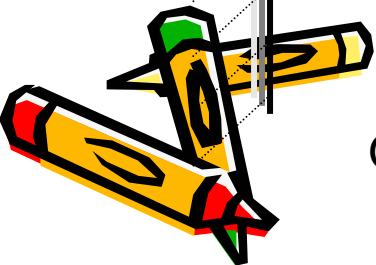


per cui lo ione non sposta le molecole d'acqua dall'elettrodo e giunge ad una distanza di almeno un diametro di molecole d'acqua dall'elettrodo.

Il piano che definisce la posizione di questi ioni è il piano esterno di Helmholtz (OHP)

I cationi molto idratati danno adsorbimento semplice

OHP

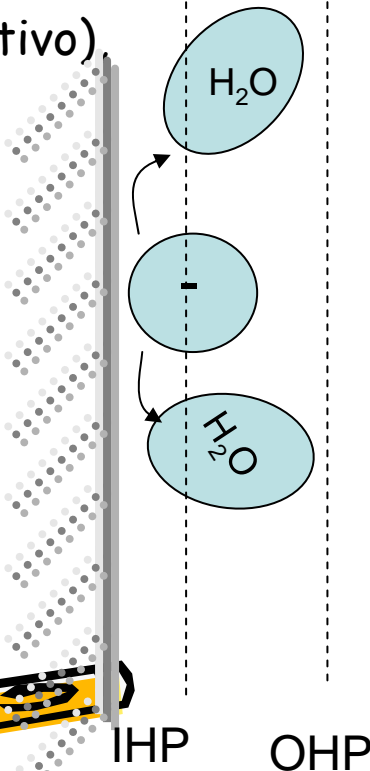


- Gli ioni negativi  sono molto meno idratati in soluzione rispetto allo ione sulla superficie metallica per cui

- $\Delta G_{ch} < 0$

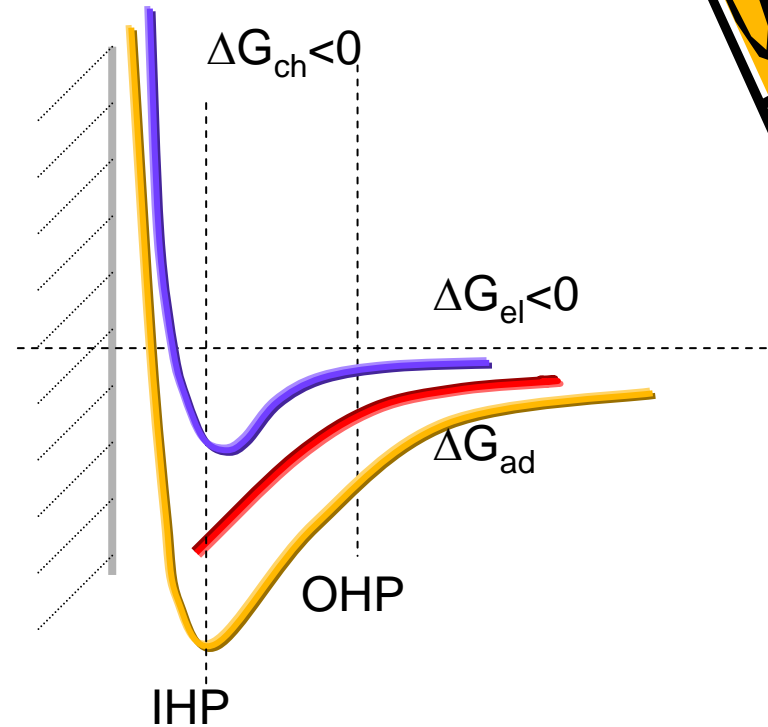
mentre nei confronti dell'elettrodo positivo il $\Delta G_{el} < 0$ (ioni negativi sono attratti da un elettrodo positivo)

+



per cui lo ione sposta le molecole d'acqua dall'elettrodo e arriva a contatto con l'elettrodo.

Il piano che definisce la posizione di questi ioni è il piano interno di Helmholtz (IHP)



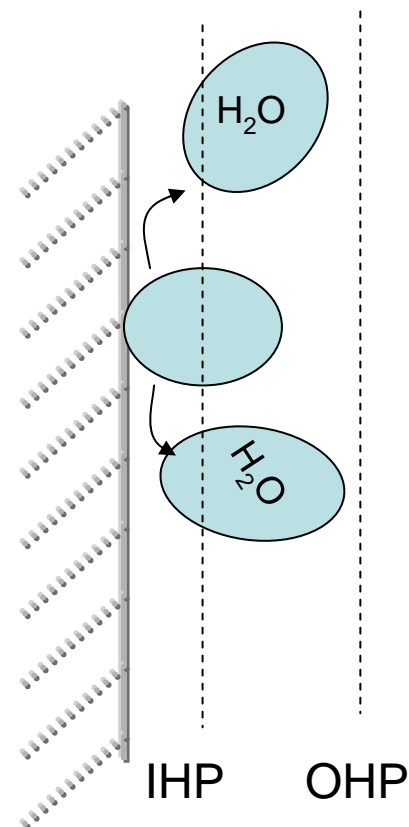
Le sostanze  organiche si adattano male all'acqua e tendono ad uscire dalla soluzione;

$$\Delta G_{ch} < 0$$

mentre

$$\Delta G_{el} = 0$$

per cui le sostanze organiche spostano le molecole d'acqua dall'elettrodo e arrivano a contatto con l'elettrodo



Il piano che definisce la posizione delle sostanze organiche è il piano interno di Helmholtz (IHP) Tutti le sostanze organiche danno adsorbimento specifico sia su un elettrodo positivo che su un elettrodo negativo

