

# Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

## anno accademico 2018/19

Attività didattica

**ELETTROCHIMICA [101SM]**

Periodo di svolgimento: *Secondo Semestre*

Ore inserite: 34 ore

Ore previste dall'offerta didattica: 34 ore

### Descrizione attività:

#### Introduzione

Presentazione dei programmi, organizzazione e obiettivi del corso. Interazione e contributi dell'elettrochimica con le altre branche delle scienze. Importanza dell'elettrochimica nella chimica e nella chimica fisica. Articolazione e struttura dell'elettrochimica con esempi. Importanza in campo scientifico-accademico, industriale e nella vita di ogni giorno. L'impatto ambientale. Introduzione alla storia dell'elettrochimica con numerosi esempi. Scenari futuri: tecnologia di elevato impatto industriale.

#### Interazione ione-solvente

Ripetizione di alcuni concetti di termodinamica.

Teoria dell'interazione ione-solvente e modello di Born. Lavoro di carica e scarica dello ione nel vuoto e nell'acqua. Previsioni sul comportamento dei sali e perfezionamento della teoria.

Implementazione del modello di Born: struttura dell'acqua solida e liquida. Elettrocostrizione ionica. Modello di Bernal Fowler della buca di solvente e calcolo dell'interazione ione-dipolo. N° di coordinazione e tecniche per la determinazione. Ulteriori implementazioni del modello.

Concetto di solvatazione e idratazione. Significato e descrizione dei metodi di Passynnsky (compressibilità) e di Ulich (mobilità ionica) per determinare il numero primario di solvatazione. Confronti e discussione critica. Approfondimento del concetto dell'effetto dei dielettrici nei condensatori. La costante dielettrica: origine, dipendenza da T, sua variazione in prossimità di ioni. Concetto di attività per solvente e soluto.

#### Interazione ione-ione

Modello dell'atmosfera ionica e discussione particolareggiata della legge limite di Debye-Hückel (D-H).

Discostamenti dalla D-H e implementazioni del modello. Esempi ed esercitaz. numeriche sul calcolo delle attività ioniche e dei coeff. medi di attività. Confronto tra dati teorici e sperimentali.

Introduzione dell'attività del solvente. Conseguenze del concetto di attività sul calcolo delle K di equilibrio.

Esempi ed esercitaz. Numeriche sulla determinazione sperimentale delle attività per il solvente e per soluti elettrolitici e non. Calcolo delle Kps.

#### Conducibilità e mobilità ionica

Conducibilità C e k specifica. Differenze per elettroliti forti e deboli interpretazione con modelli. Effetti di rilassamento ed elettroforetico. Tecniche per misurare k. Ponte di Kohlraush. Modelli di celle di misura e costante di cella. Conducibilità molare ed equivalente. Confronto dei comportamenti per elettroliti forti e deboli. Legge della migrazione ionica indipendente. Modello di Grotthuss per H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Determinazione di alfa secondo Arrhenius. Determinazione di lambda<sub>0</sub> per estrapolazione da elettroliti forti e col metodo Kraus-Brady. Esempi ed esercitaz. num. La determinazione della Kw per via conduttometrica.

Mobilità ionica convenzionale u. Dipendenza di k e di lambda da u. Esempi ed esercizi. Numero di trasporto (t), suo significato e dipendenza da vari parametri. Calcolo di lambda individuale da t e verifica della teoria. Misura di t col metodo della superficie mobile. Ripetizioni e chiarimenti sulle lezioni svolte.

#### Diffusione ionica

Diffusione ionica: le due leggi di Fick. Profili di concentrazione. Relazione di Stokes-Einstein. Relazione tra il coef. B e la mobilità ionica. Relazione di Nernst-Einstein. Regola di Walden.

#### Interfasi elettrificate ed elettrodi

Fenomeni all'interfase elettrificata e generazione di potenziale elettrico. OHP e IHP. Necessità di una scala relativa di potenziale. Elettrodo NHE. Dimostrazioni ed esempi pratici con con vari elettrodi di riferimento. Classificazione degli elettrodi. Importanza dell'elettrodo NHE e potenziali di riduzione standard.

Celle elettrochimiche con numerosi esempi. Relazioni tra termodinamica ed elettrochimica. Illustrazione di numerosi esempi in letteratura di determinazione di parametri termodinamici da misure elettrochimiche.

Importanza dell'elettrochimica in sistemi di interesse biologico: es. del citocromo c. Convenzioni sulle pile.

Esempi ed esercitazioni numeriche su pile e sul calcolo di parametri termodinamici da misure di potenziale.

Equazione di Nernst. Es. di determinazione di Delta G, H e S per la reazione redox catalizzata dal cit. c

Celle a concentrazione: importanza in biologia. Esempi e calcoli con celle a concentrazione di elettrodo e di elettrolita. Teoria della determinazione rigorosa di E° e dei coefficienti di attività ionica da misure in celle senza giunto liquido. Determinazione di Kw con cella di Harned e confronto con i dati ottenuti da misure di conducibilità. Origine del potenziale di giunto liquido come causa della differenza dei coefficienti di diffusione

D ionici: esempi vari di somma e differenza. Minimizzazione del potenziale di giunto liquido con ponti salini. Necessità di adoperare un sale equitransferente.

### **Celle a combustibile**

Cenni alle celle a combustibile: classificazione, utilizzo, vantaggi, problematiche e sviluppi futuri.

### **Esercitazioni di laboratorio**

Illustrazione di alcune reazioni redox catalizzate. Costruzione e pulizia di elettrodi di misura e di riferimento. Illustrazione ed evoluzione di strumentazioni varie per misure elettrochimiche. Preparazione di ponti salini e di Pile Daniel. Effetto Volta e pila a frutta.