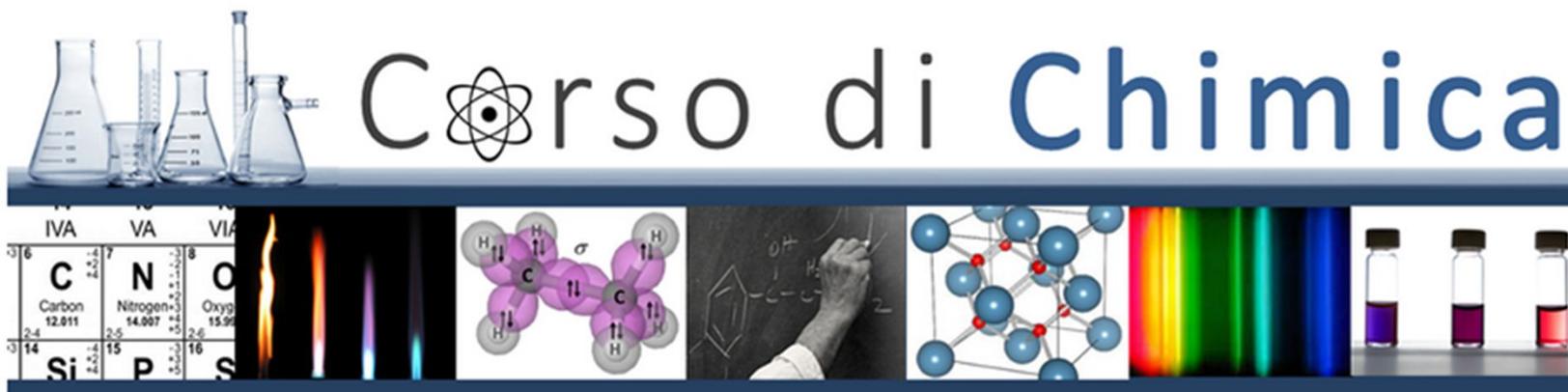




UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

**Alois Bonifacio**

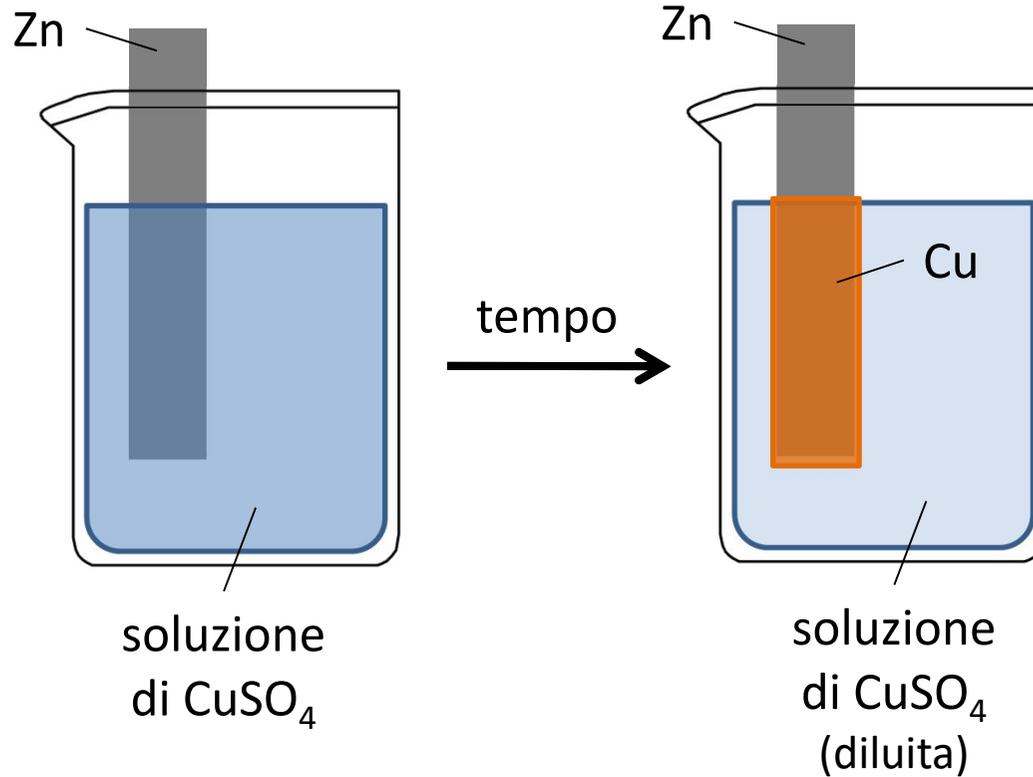
([abonifacio@units.it](mailto:abonifacio@units.it))

Università di Trieste  
2020-21  
A. A.

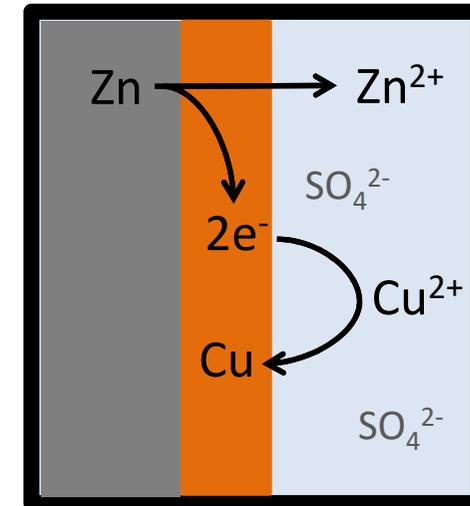
**Elettrochimica**

# reazioni di ossido-riduzione

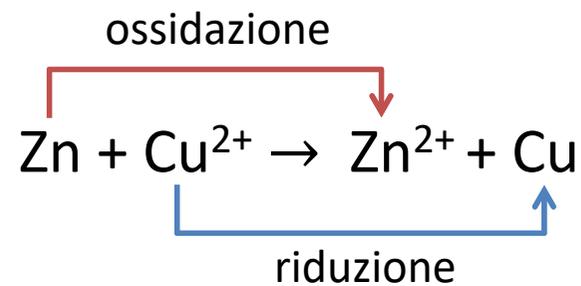
slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



la spiegazione...



avviene una  
reazione di  
**trasferimento  
elettronico**  
(ossidazione-riduzione)



come somma di  
2 semi-reazioni

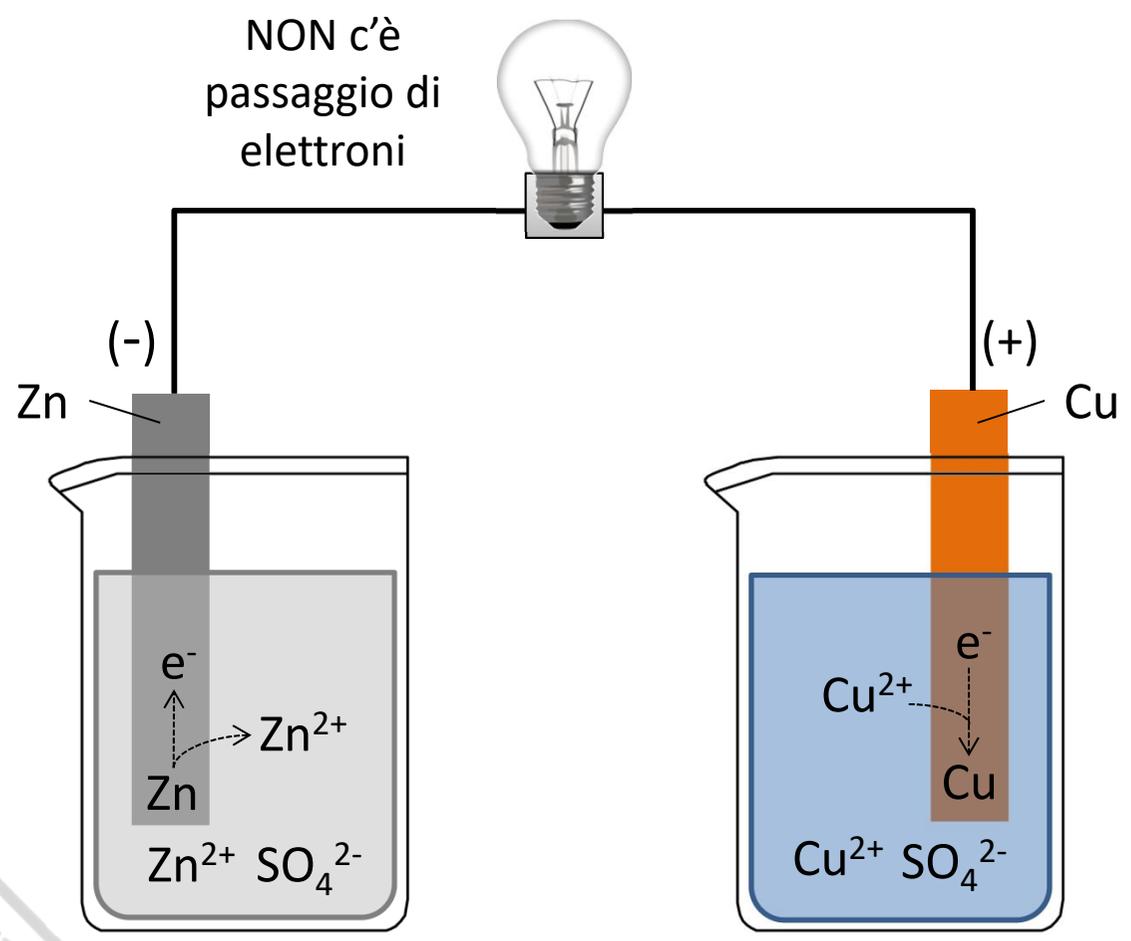


A. A.  
2020-21  
Università Trieste

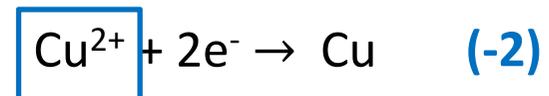
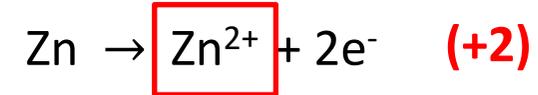


# collegare i due elettrodi non basta...

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



**principio di elettroneutralità**  
vieta che avvengano le reazioni agli elettrodi



**aumento** o **diminuzione** di carica non bilanciata da anioni in soluzione

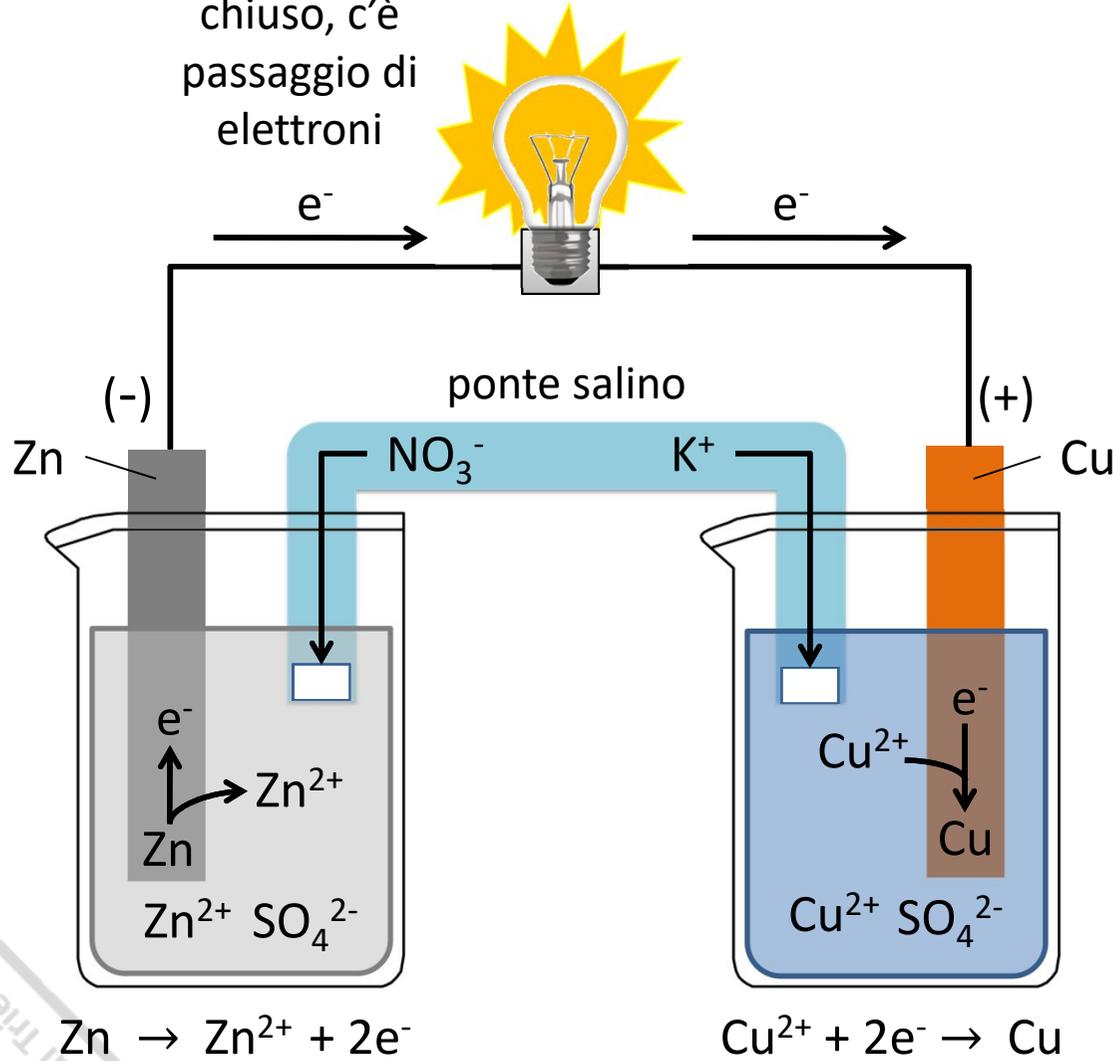


A. A. 2020-21  
Università Trieste

# La pila Daniell

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

Il circuito è  
chiuso, c'è  
passaggio di  
elettroni



## ponte salino

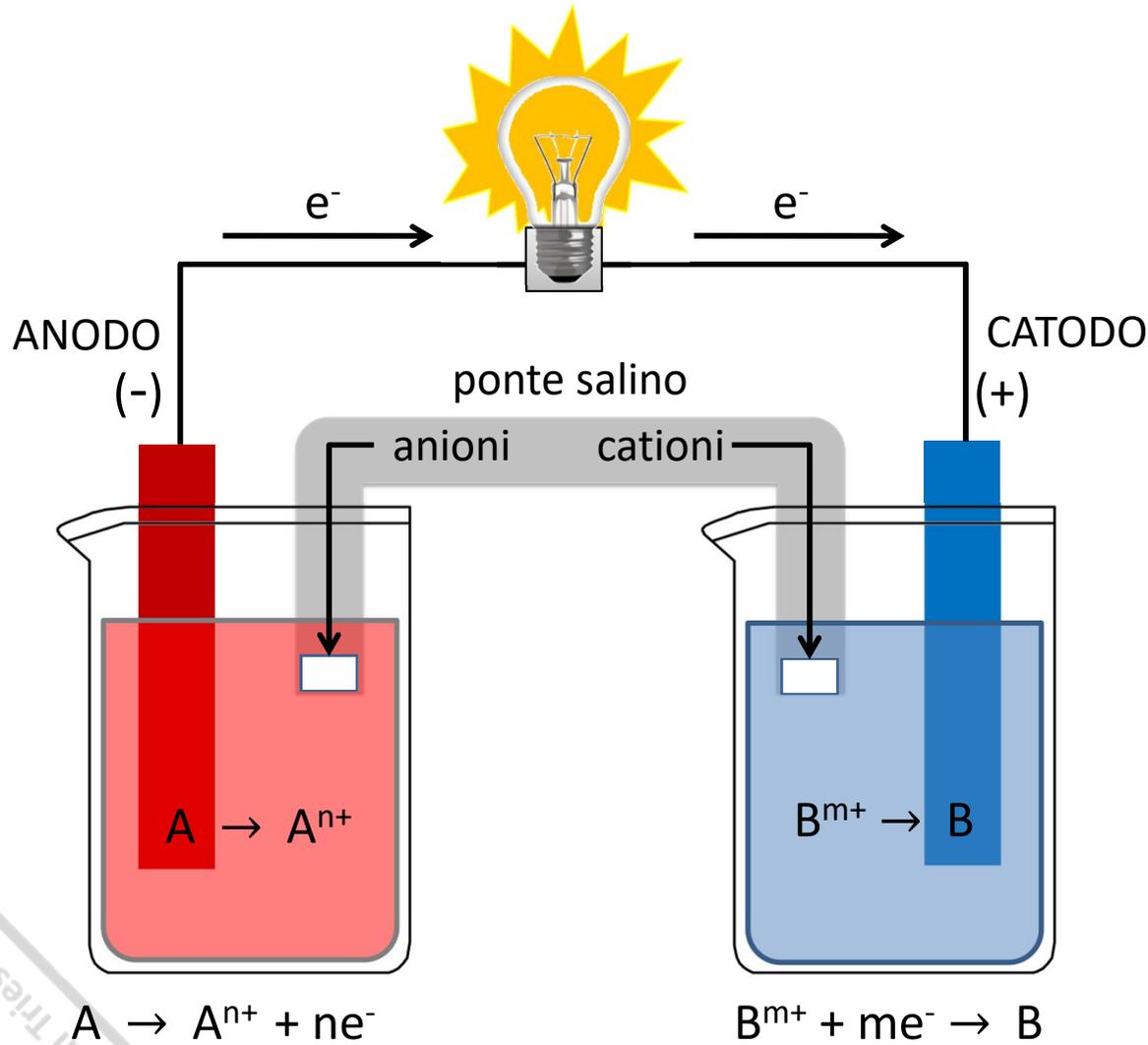
dispositivo che serve a  
mantenere l'elettroneutralità  
in una cella elettrochimica

una cella elettrochimica  
che converte  
energia chimica  
in  
energia elettrica  
è detta  
**cella galvanica**

A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# celle galvaniche

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



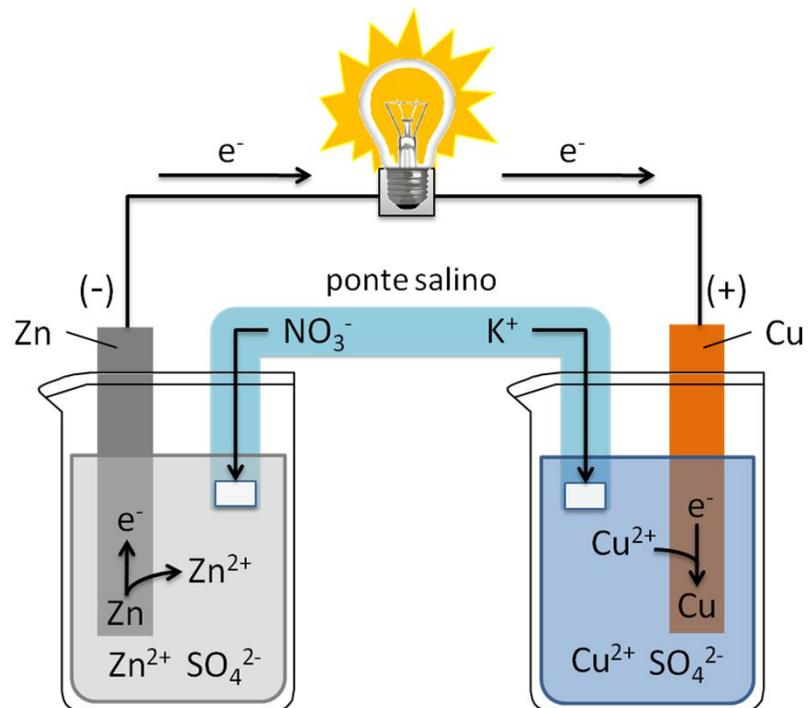
**anodo**  
*OSSIDAZIONE*

**catodo**  
*RIDUZIONE*

A.A. Università di Trieste  
2020-21

# notazione di celle elettrochimiche

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



compartimento  
anodico

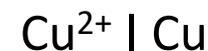
ponte salino



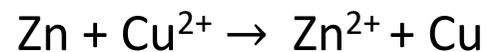
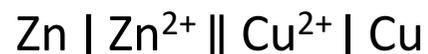
interfaccia tra  
elettrodo e soluzione

compartimento  
catodico

semicelle



celle

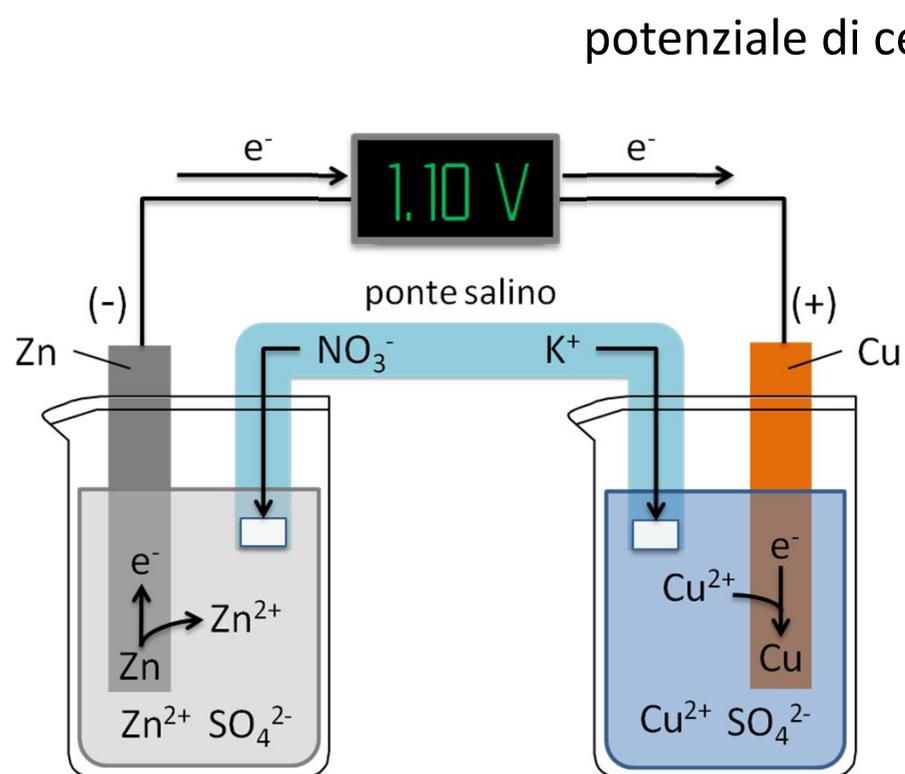


per convenzione il  
polo positivo (catodo)  
si scrive a destra

A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# potenziali di cella e $\Delta G$

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



quantità di carica

$$w_{el} = -Q \cdot \Delta \mathcal{E} \quad \Delta G = w_{el}$$

lavoro elettrico

diff. di potenziale

$$\Delta G = -Q \cdot \Delta \mathcal{E}$$

$$\Delta G = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}$$

coefficiente stechiometrico per gli elettroni nella reazione

costante di Faraday (96485.34 C/mol)  
carica di 1 mole di elettroni

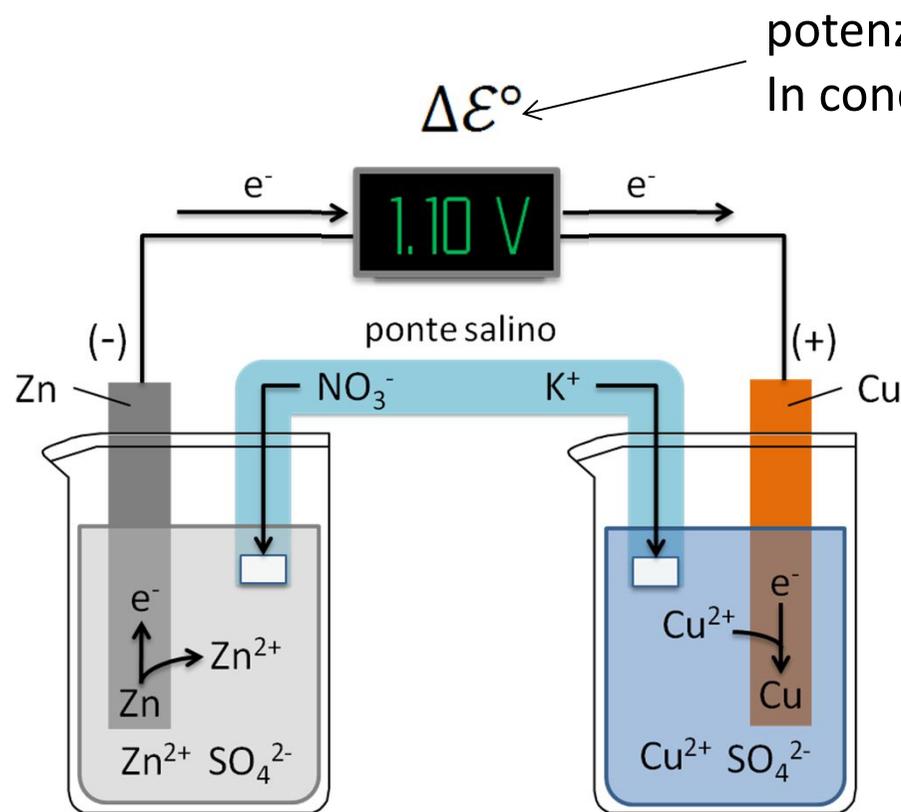
$$\Delta G \longleftrightarrow \Delta \mathcal{E}$$

relazione tra G (energia chimica) e potenziale (energia elettrica)

A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# potenziali di cella e $\Delta G$ – stati standard

slides  
delle lezioni  
BONIFACIO



potenziale di cella  
In condizioni standard (concentrazioni 1M)

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ_{\text{catodo}} - \mathcal{E}^\circ_{\text{anodo}}$$

$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}^\circ$$

proprietà intrinseca di una cella  
(non dipende più dalla concentrazione)

attenzione ai segni (convenzioni)

$$\Delta G^\circ < 0 \quad \Delta \mathcal{E}^\circ > 0$$

$$\Delta G = w_{el}$$

lavoro **negativo** fatto dal sistema

possiamo calcolare il  $\Delta \mathcal{E}^\circ$  di una  
cella sapendo come è fatta?

A.A. 2020-21  
Università di Trieste

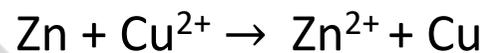
# potenziali standard di riduzione

(potenziali di semicella)

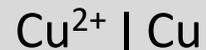
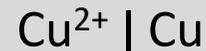
i potenziali di semicella (per reazioni di riduzione) possono essere combinati tra loro per ottenere il potenziale di cella

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

## REAZIONI



## NOTAZIONE



## POTENZIALI

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$$

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

---


$$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$$

$$- \mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

---


$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - \mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

potenziale  
catodo

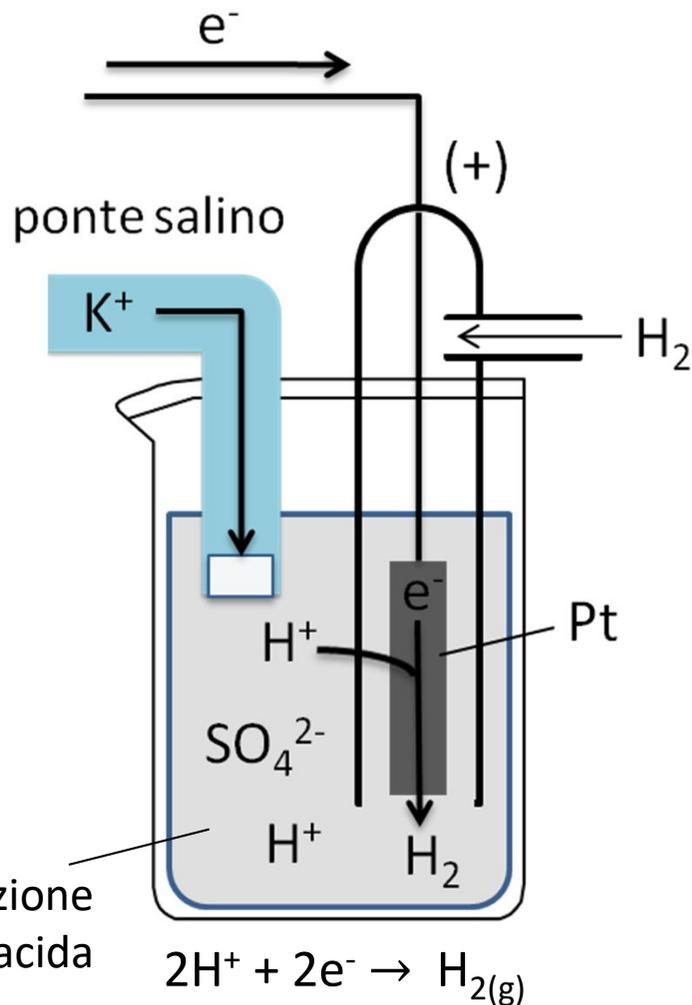
potenziale  
anodo

come possiamo misurarli?

A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# elettrodo di riferimento ad idrogeno

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



## elettrodo ad idrogeno

riduzione dello ione idrogeno  
ad idrogeno gassoso  
su platino inerte



**per convenzione**

si assegna il potenziale

$$\varepsilon^\circ = 0.0 \text{ V (ad ogni T)}$$

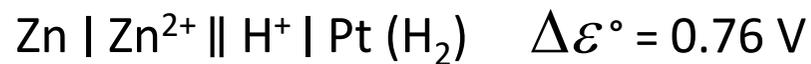
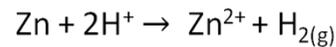
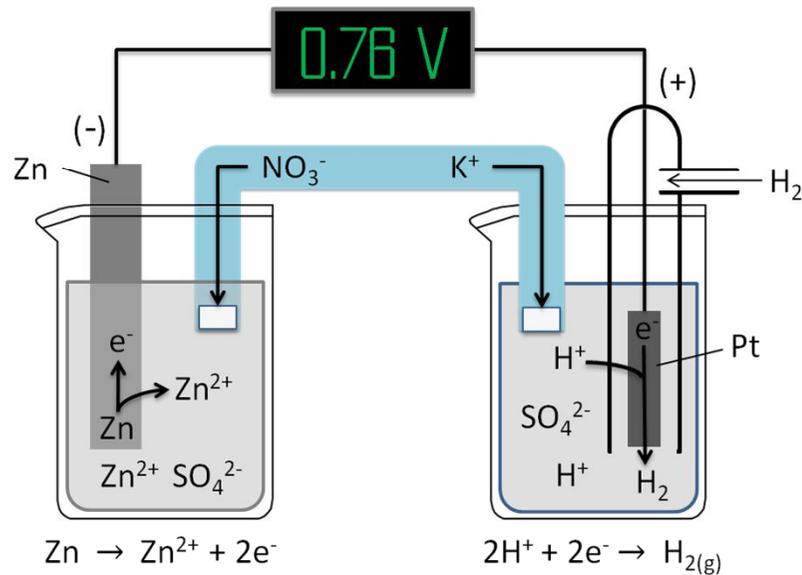
alla semicella con l'elettrodo  
ad  $\text{H}_2$  in condizioni standard

- pressione  $\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$
- $[\text{H}^+] = 1\text{M}$

A.A.  
2020-21  
Università di Trieste

# elettrodo di riferimento ad idrogeno

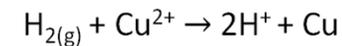
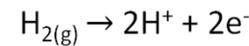
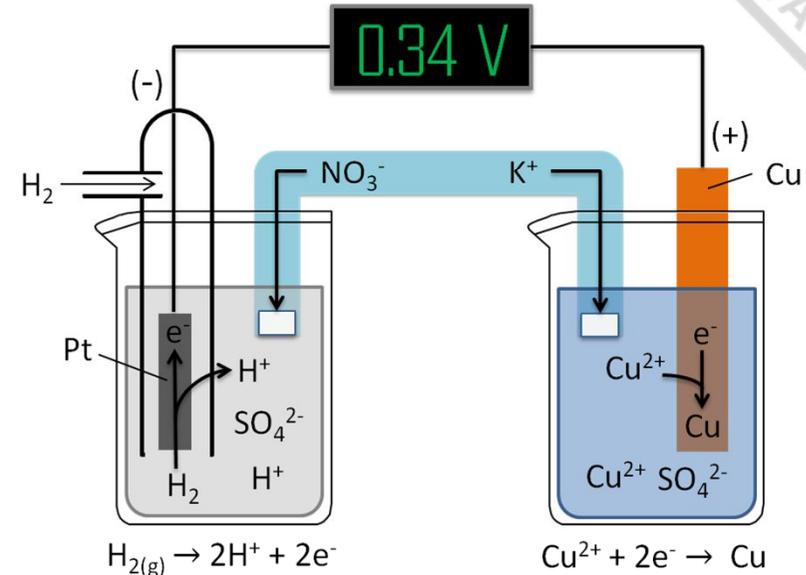
slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ (\text{H}^+ | \text{H}_2) - \mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = 0.0 - \mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})$$

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$



$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - \mathcal{E}^\circ (\text{H}^+ | \text{H}_2)$$

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - 0.0$$

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

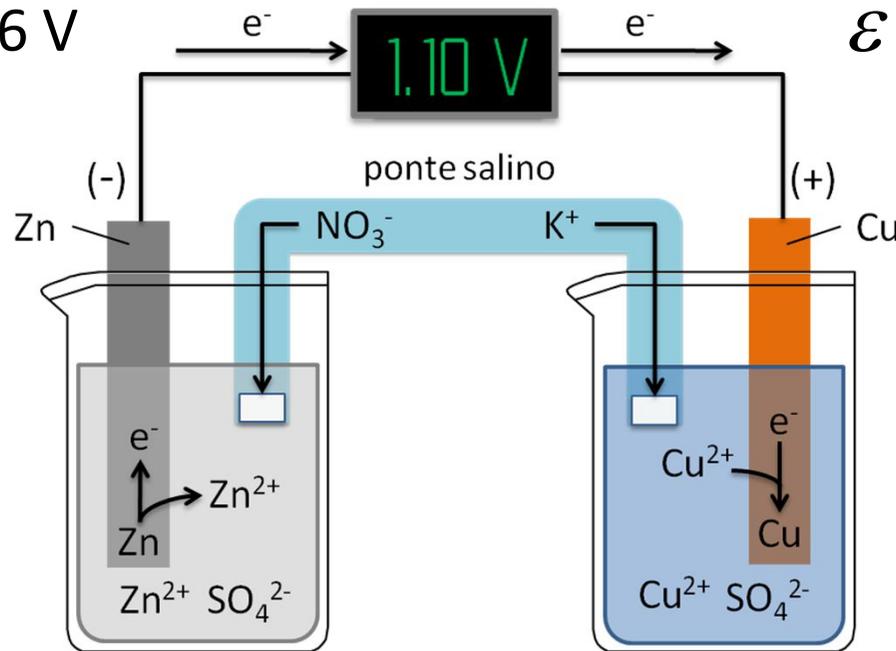
A.A.  
2020-21  
Università di Trieste

# potenziali standard di riduzione

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$



$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \underbrace{\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})}_{0.34 \text{ V}} - \underbrace{\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn})}_{-0.76 \text{ V}}$$

$$\Delta \mathcal{E}^\circ = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = \mathbf{1.10 \text{ V}}$$

A.A.  
2020-21  
Università di Trieste

# serie elettrochimica degli elementi

dai valori tabellati dei potenziali std di riduzione  $\varepsilon^\circ$  è possibile calcolare la differenza di potenziale std  $\Delta\varepsilon^\circ$  per qualsiasi cella

reazione	$\varepsilon^\circ$ (V)
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04

} agenti ossidanti  
*si riducono facilmente*

} agenti riducenti  
*si ossidano facilmente*

# equazione di Nernst

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}$$

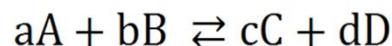
$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}^\circ$$

relazione tra  $\Delta \mathcal{E}$ ,  
concentrazioni e  
temperatura, noto  $\Delta \mathcal{E}^\circ$

$$-n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E} = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta \mathcal{E}^\circ, T, \text{conc.} \rightarrow \Delta \mathcal{E}$

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q \xrightarrow[T = 25^\circ\text{C}]{\ln Q = 2.303 \log_{10} Q} \Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

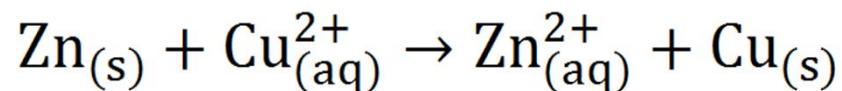
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A.A.  
2020-21  
Università Trieste

# equazione di Nernst

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

per la pila Daniell a determinate concentrazioni



$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

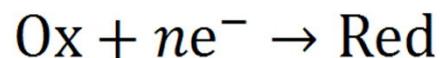
Q = K all'equilibrio, se misuro  $\Delta\mathcal{E}$  all'equilibrio  
posso ricavare K !

# equazione di Nernst

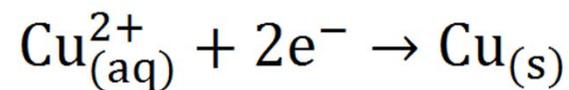
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

per una semi-reazione (reazione di riduzione)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$



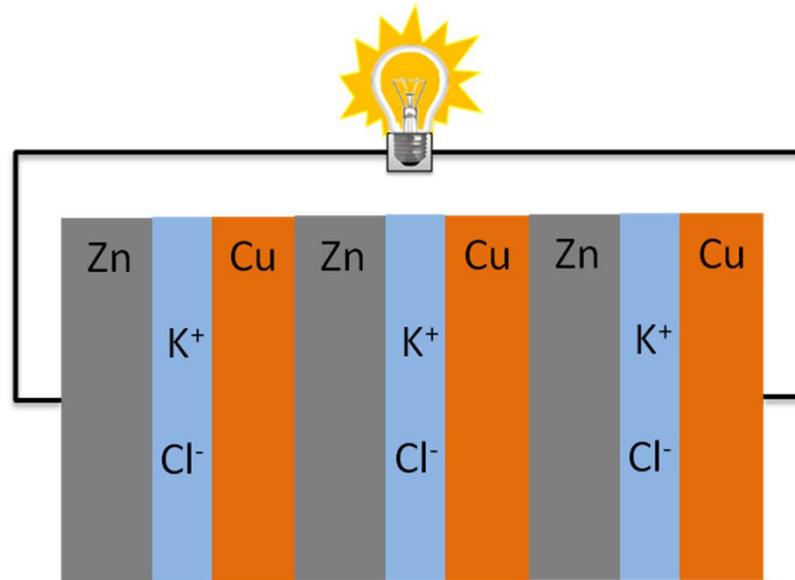
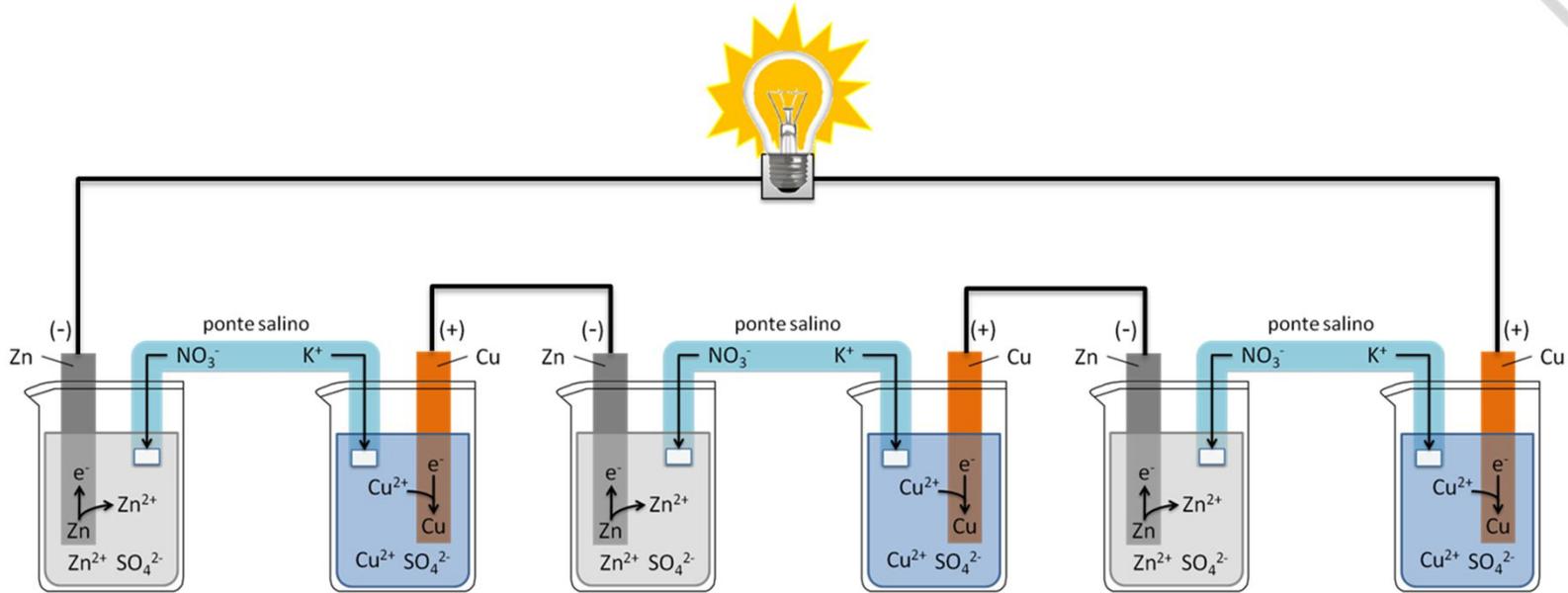
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$



$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

# batterie di celle galvaniche in serie

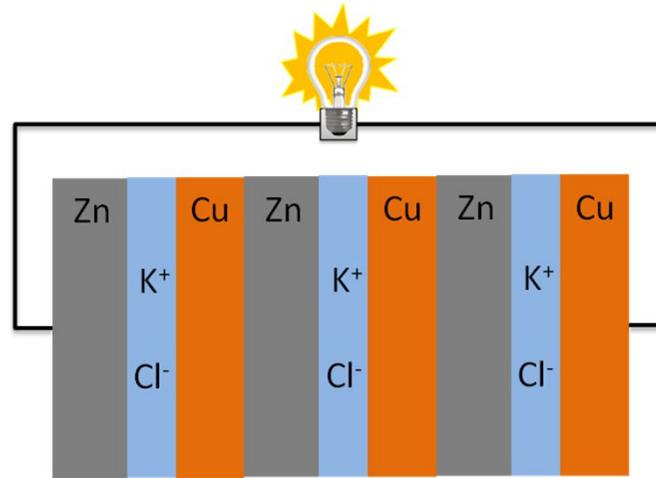
slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



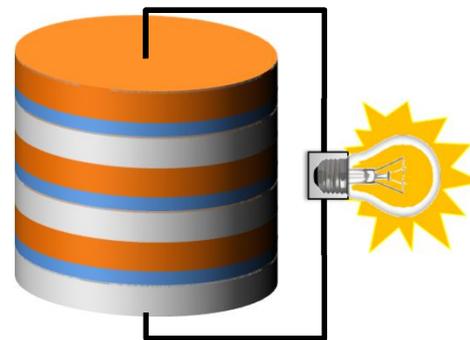
A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# batterie di celle galvaniche in serie

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



A. Volta (1745-1827)



## ***pila di Volta***

colonna ("pila") di elementi in serie costituiti da dischi di Cu e Zn separati da un disco di feltro imbevuto di acqua salata

A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# “pile” e “batterie”

## **“batterie”** (di celle)

n celle galvaniche disposte in serie in modo che i singoli potenziali si sommino

### **primarie** (pile)

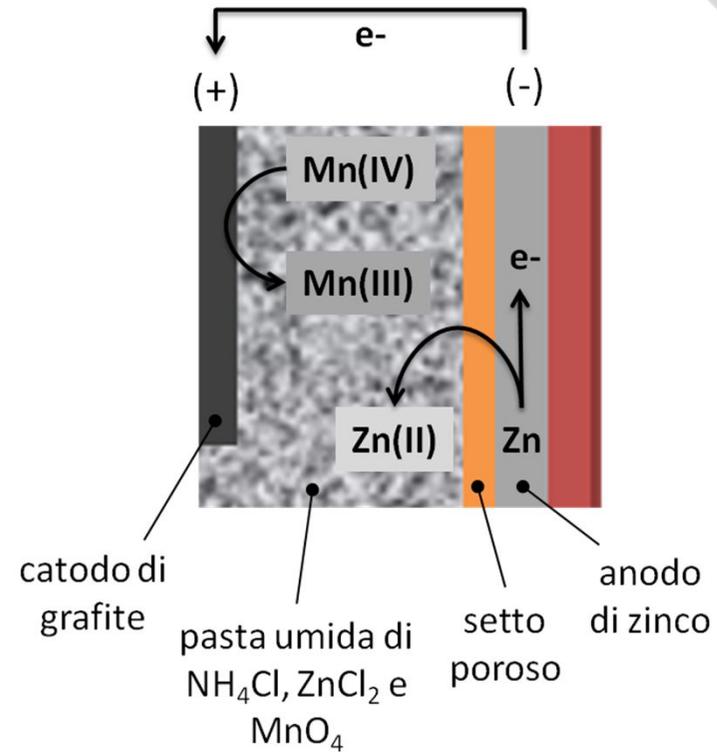
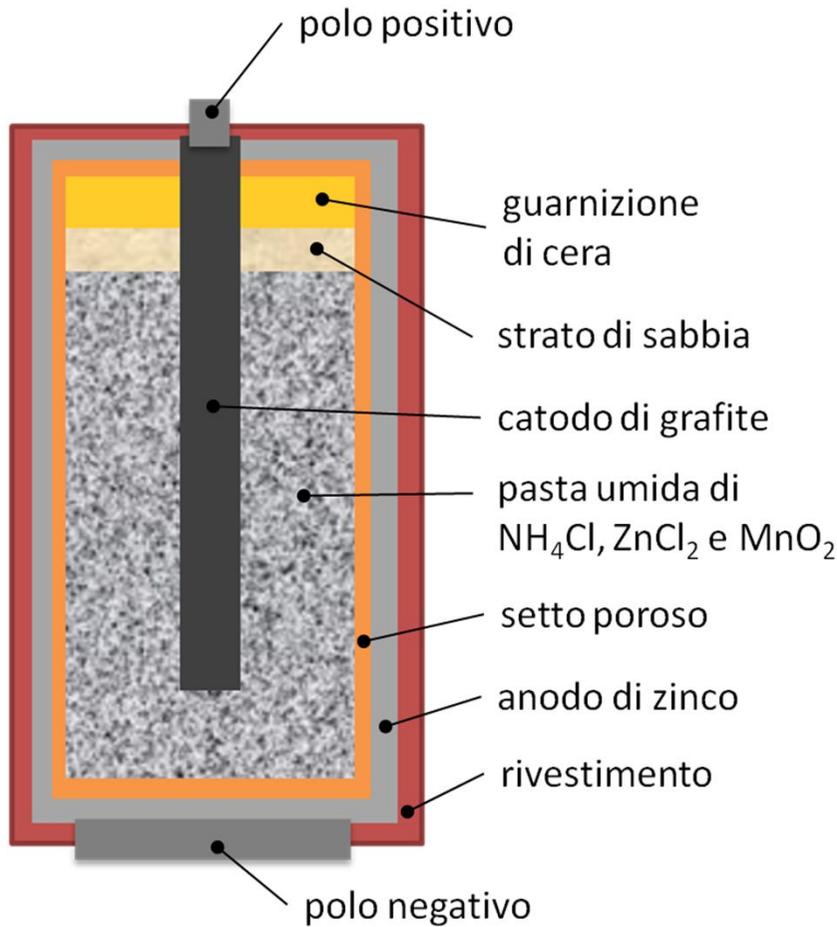
non possono essere ricaricate quando si esauriscono

### **secondarie** (accumulatori)

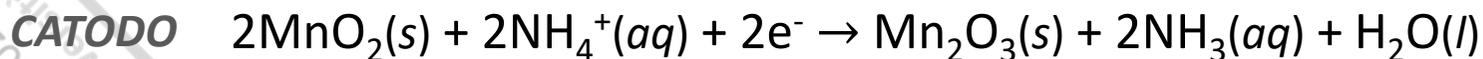
possono essere ricaricate quando si esauriscono

# pile a secco Leclanché (zinco-carbone)

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



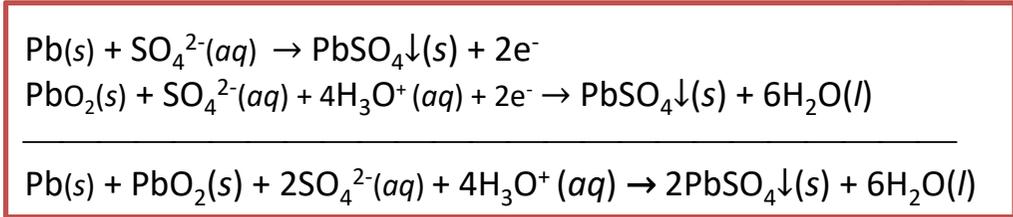
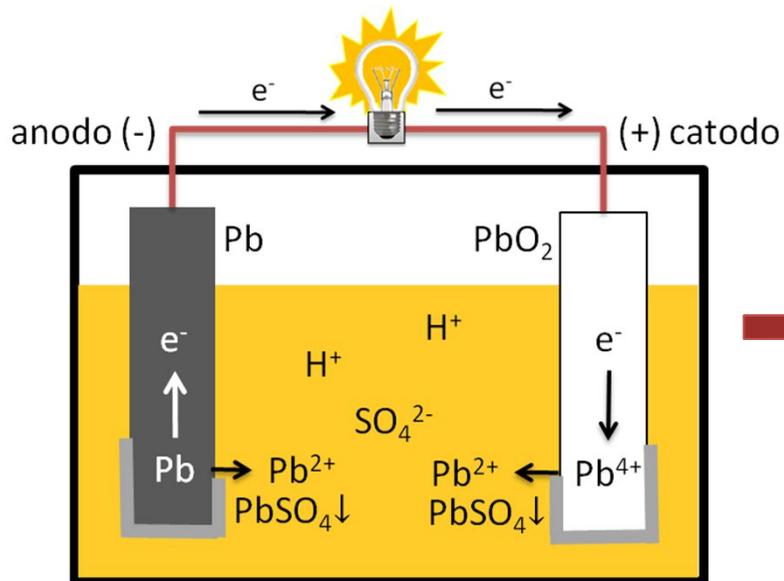
“pile alcaline”, KOH al posto di  $\text{NH}_4\text{Cl}$



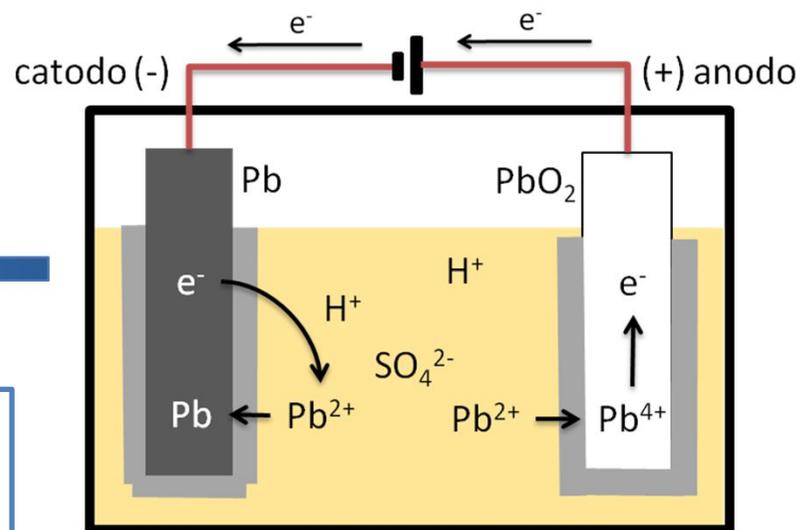
A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# accumulatore al Pb

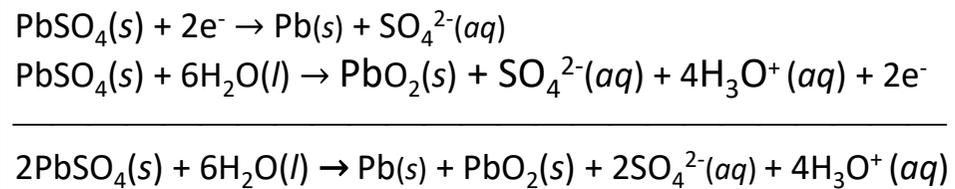
slides  
delle lezioni  
A. BONIFAZI



*scarica*



*ricarica*



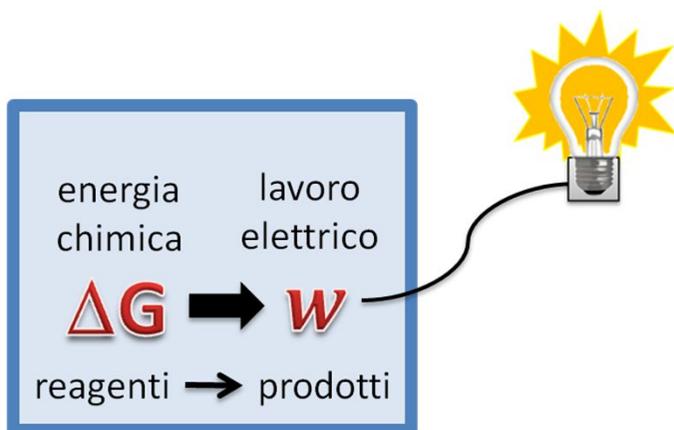
Univ. A. A. 2023

# celle a combustibile

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

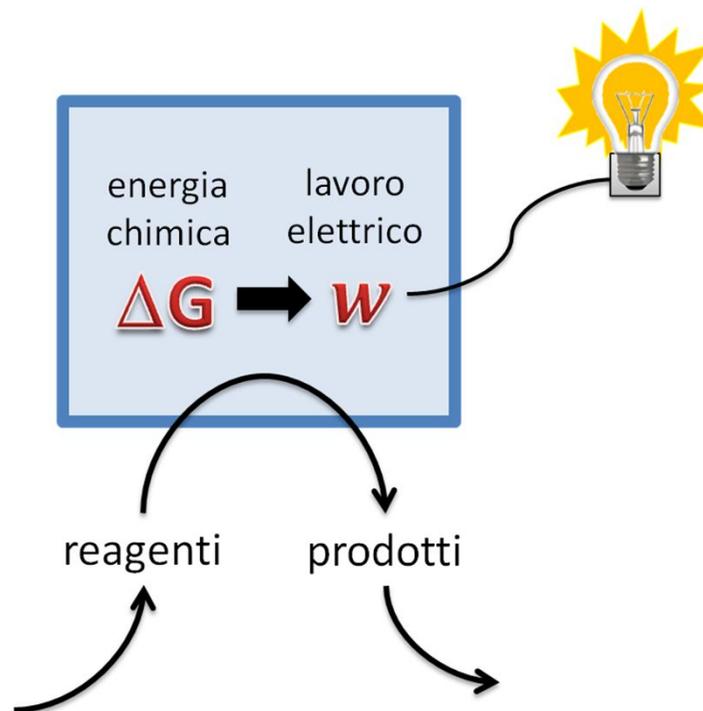
## celle galvaniche

sistema chiuso, reagenti  
si consumano fino ad  
esaurimento della cella



## celle a combustibile

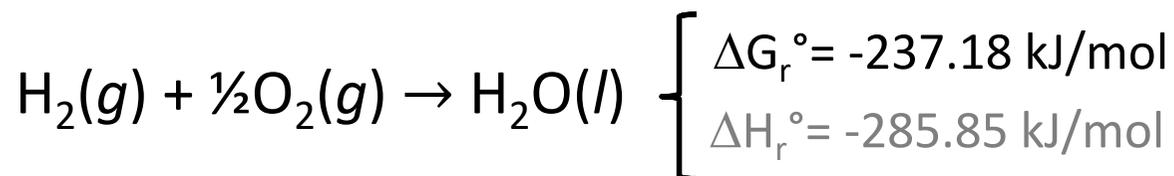
sistema aperto a  
funzionamento continuo,  
fornendo reagenti  
rimuovendo i prodotti



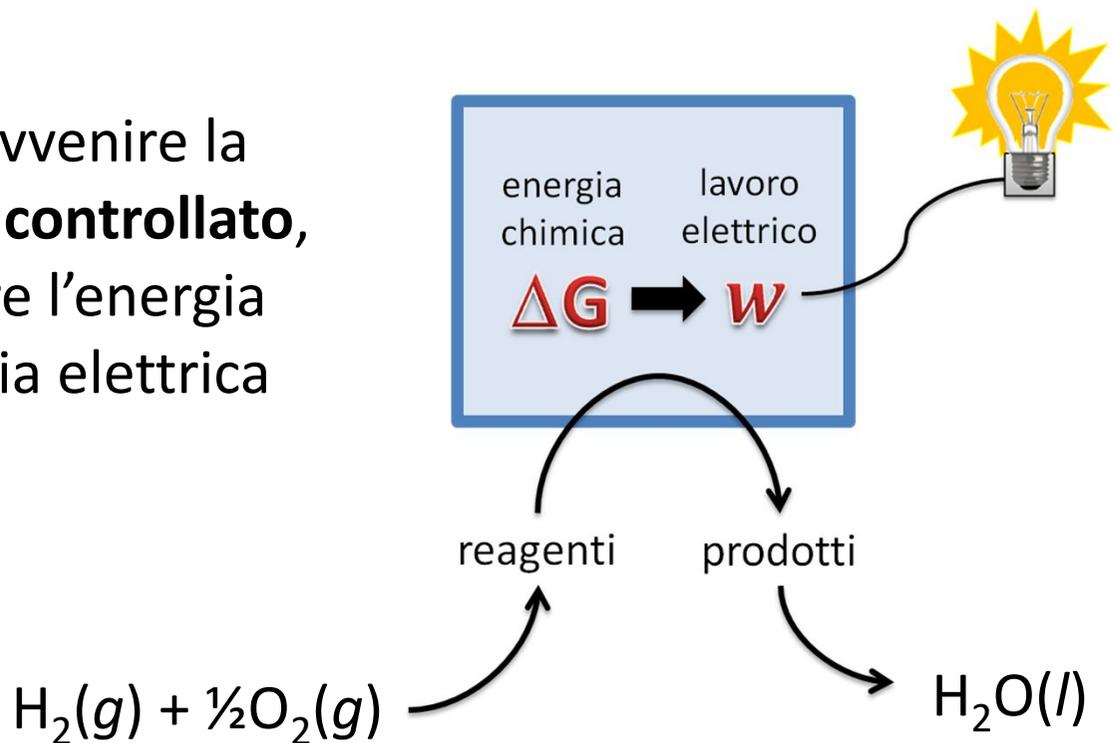
A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# celle a combustibile

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



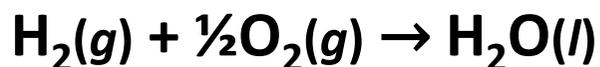
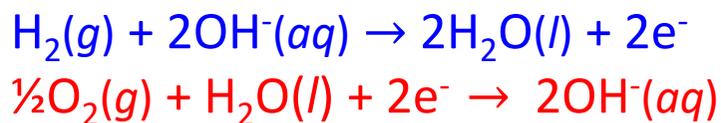
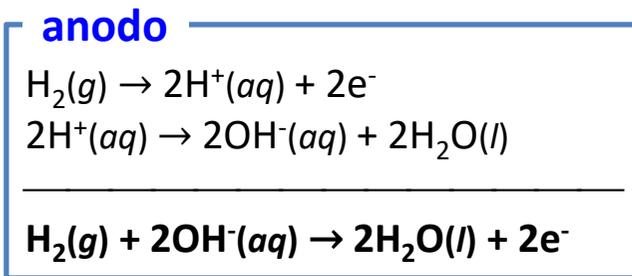
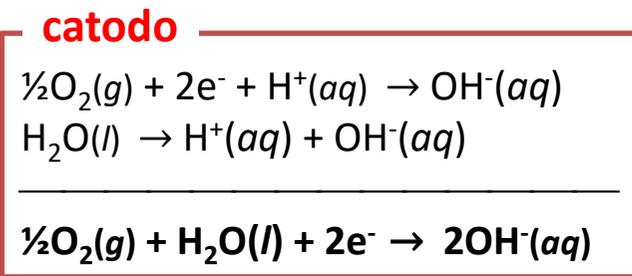
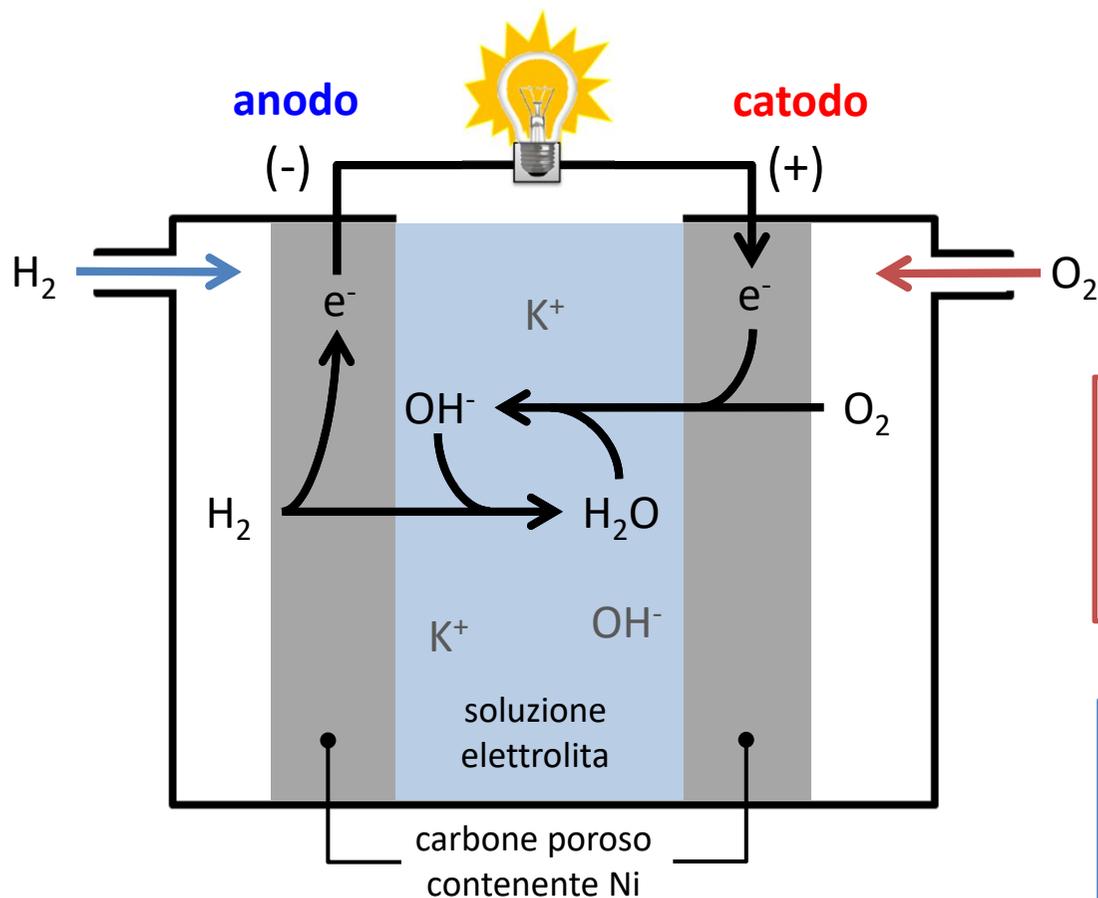
vorremmo far avvenire la reazione in **modo controllato**, tale da convertire l'energia chimica in energia elettrica



A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# celle a combustibile

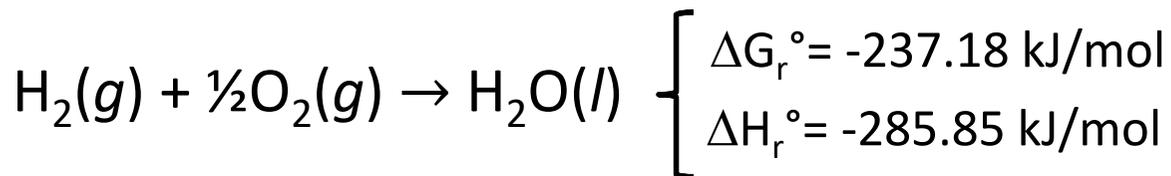
slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



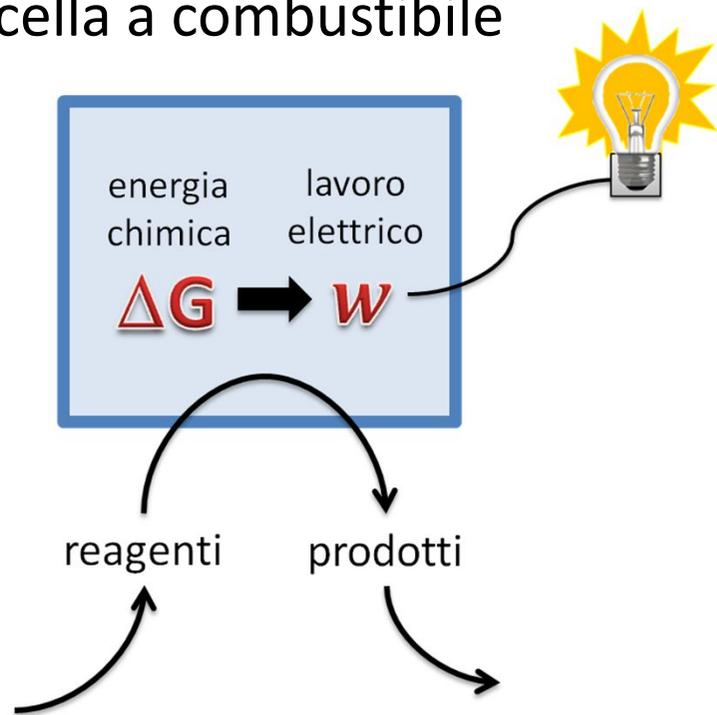
A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# celle a combustibile

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

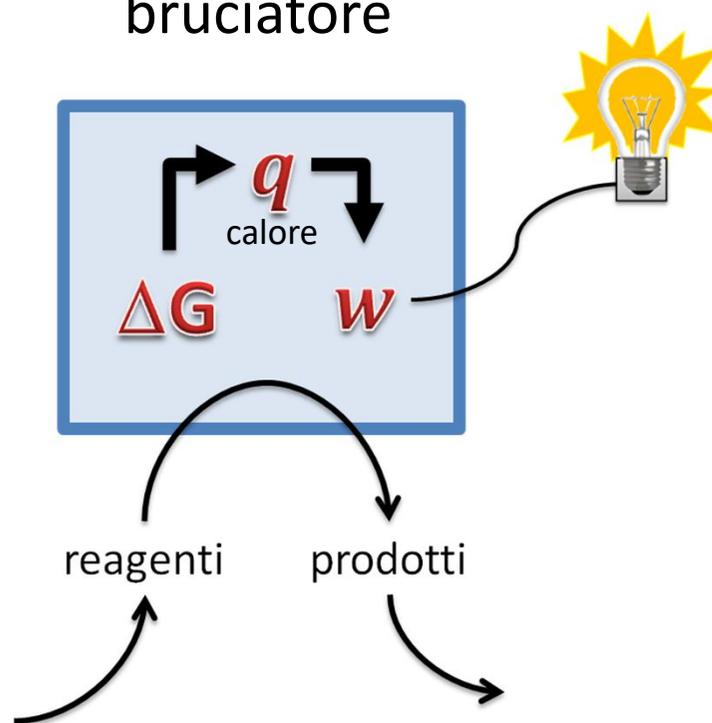


### cella a combustibile



**efficienza 60-70%**

### bruciatore



**efficienza 30-35%**

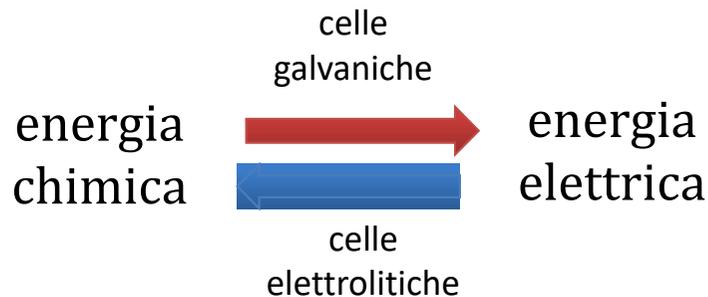
A.A. 2020-21  
Università di Trieste

# celle elettrolitiche

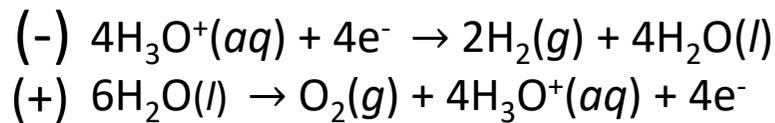
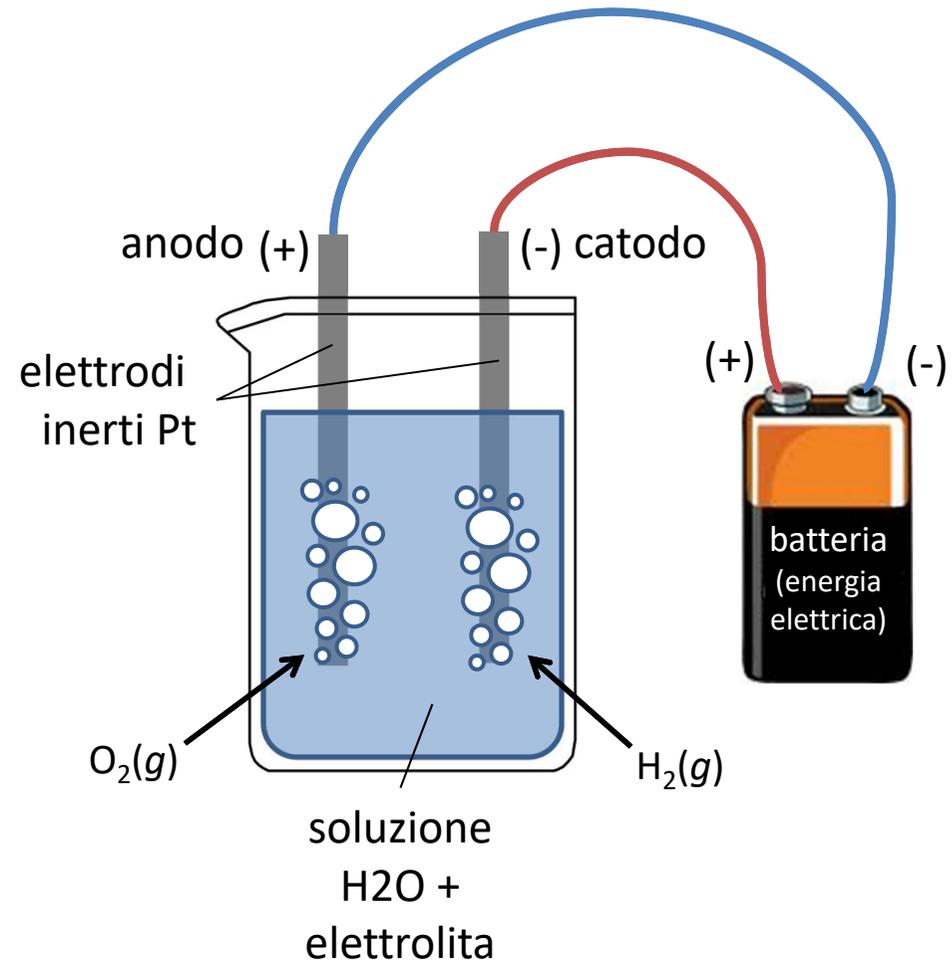
slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO

## elettrolisi

*processo chimico (reazione) non spontaneo di ossido-riduzione causato dal passaggio di corrente elettrica tra due elettrodi immersi in una soluzione acquosa di elettroliti (o in elettroliti fusi)*



*esempio: elettrolisi dell'acqua*

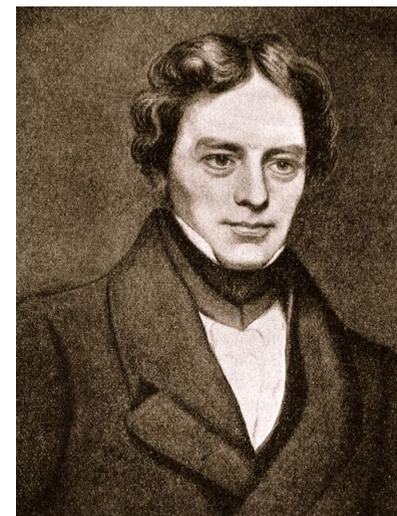


A. A.  
2020-21  
Università di Trieste

# leggi di Faraday sull'elettrolisi

**1.** La quantità di sostanza che si forma, si deposita o si scioglie a un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica

**2.** Per una data quantità di carica elettrica, la massa di un elemento che si forma ad un elettrodo è direttamente proporzionale al peso equivalente dell'elemento



M. Faraday (1791-1867)

$$m = \left( \frac{Q}{\mathcal{F}} \right) \cdot \left( \frac{MM}{n} \right)$$

massa che si forma all'elettrodo →

quantità di carica elettrica (= i·t)

costante di Faraday (quantità di carica di 1 mole di elettroni)  
96485.34 C/mol

massa molare

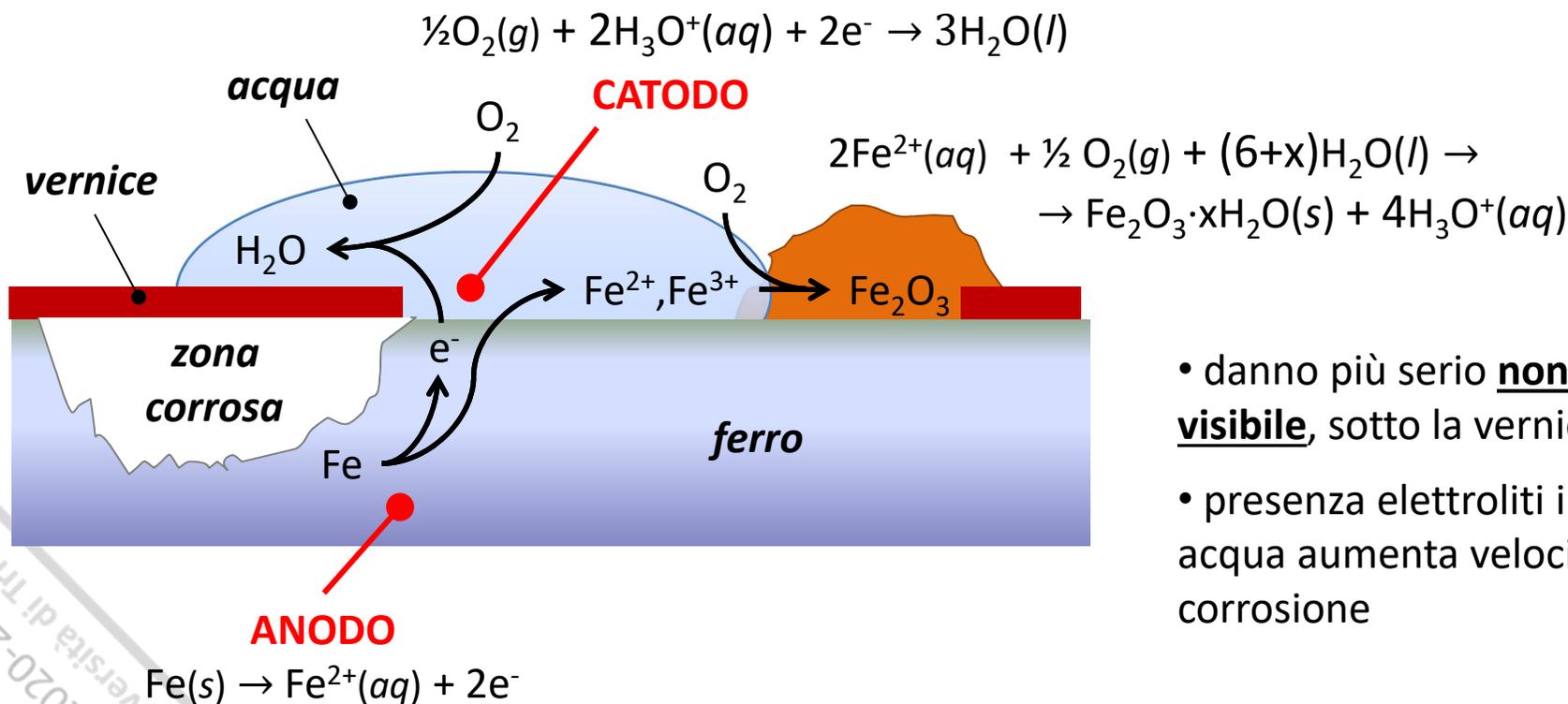
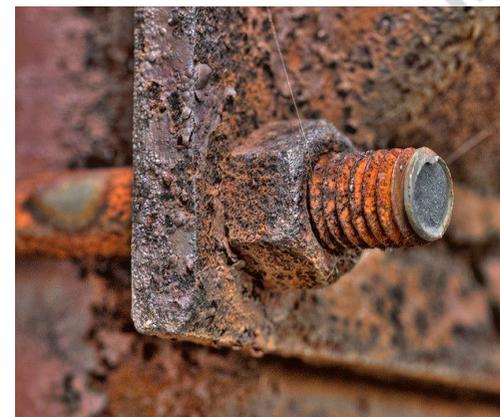
numero di elettroni coinvolti nella reazione  
 $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$

# processi di corrosione

corrosione elettrochimica del ferro



il pezzo di Fe diviene una cella galvanica in corto-circuito, in cui alcune zone del metallo funzionano da catodo ed altre da anodo

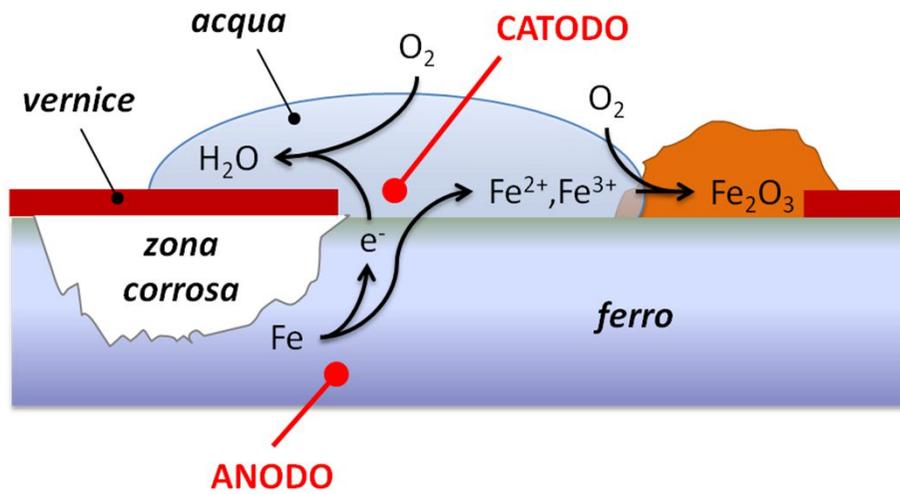


- danno più serio **non visibile**, sotto la vernice
- presenza elettroliti in acqua aumenta velocità corrosione

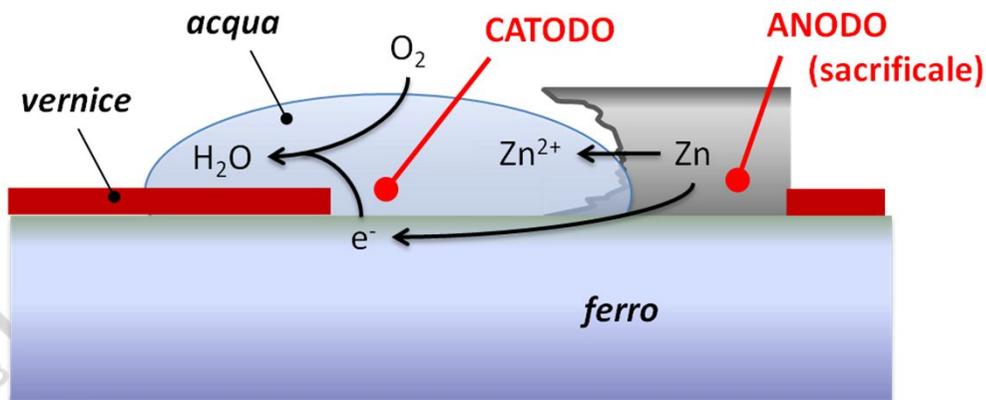
# protezione dalla corrosione

(protezione catodica)

slides  
delle lezioni  
A. BONIFACIO



“anodo sacrificale” (Zn, Mg)



A.A. 2020-21  
Università di Trieste