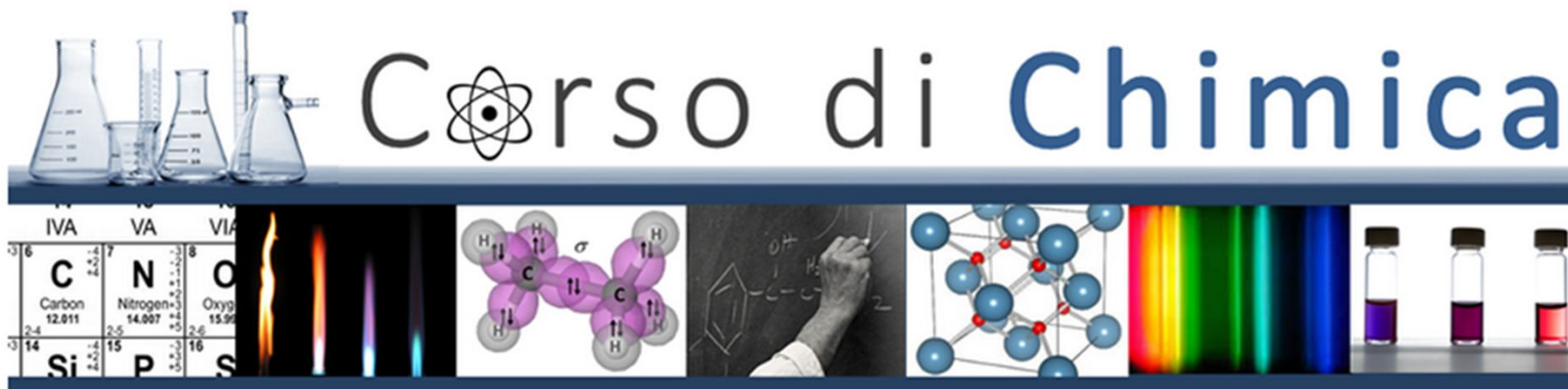




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

Alois Bonifacio

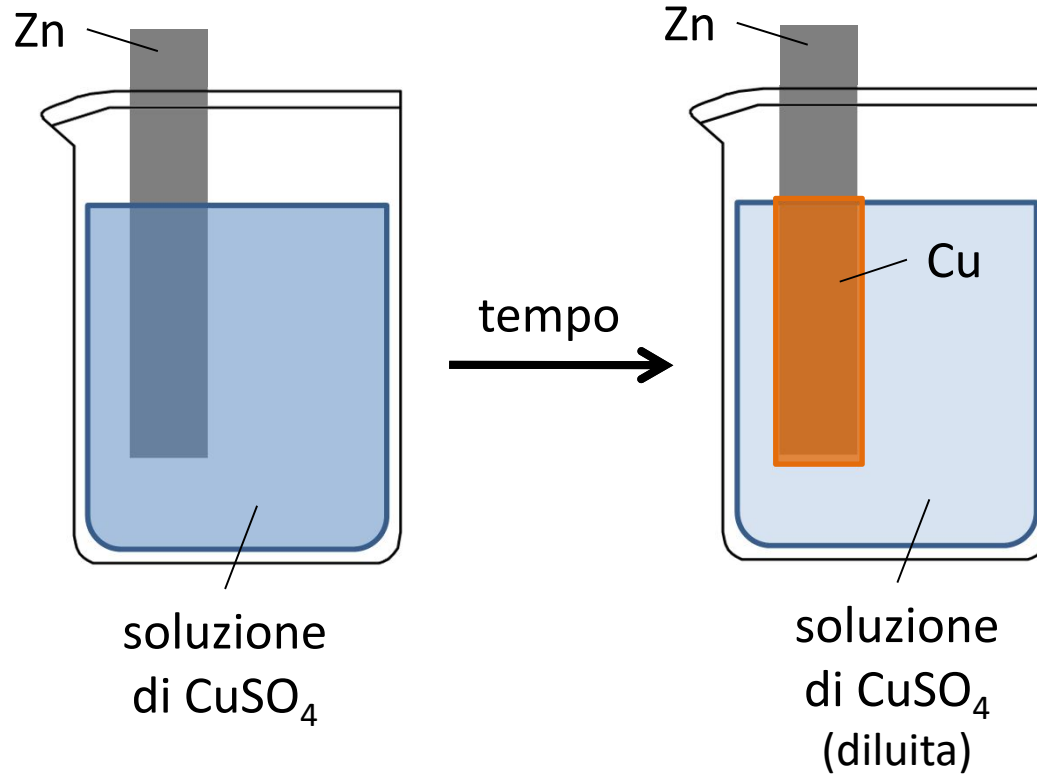
(abonifacio@units.it)

Università di Trieste
2020-21
A. A.

Elettrochimica

reazioni di ossido-riduzione

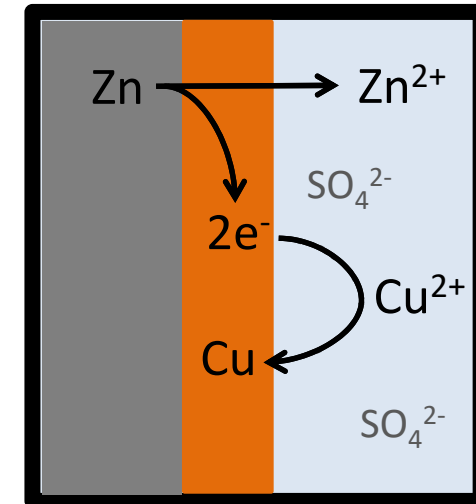
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



soluzione
di CuSO_4

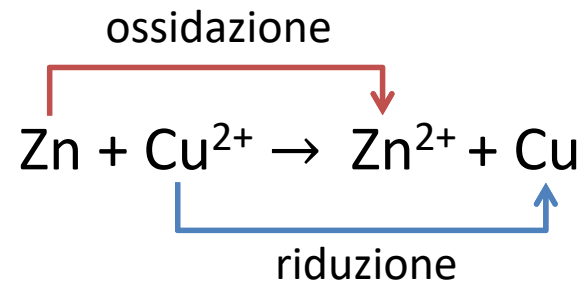
soluzione
di CuSO_4
(diluita)

la spiegazione...



come somma di
2 semi-reazioni

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



A. A.
2020-21
Università Trieste

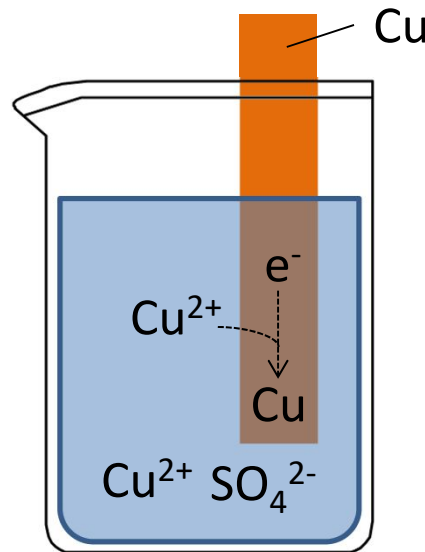
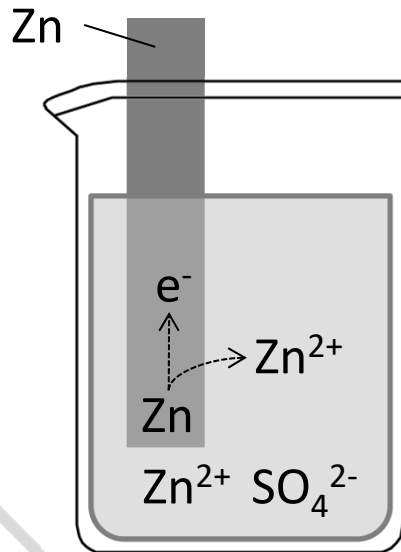
energia chimica (G) → energia elettrica?

slides
delle lezioni
ABBONIFACIO

le due semireazioni possono essere fatte avvenire “separatamente”?

elettrodo

(“via per gli elettroni”)
terminale metallico atto a favorire lo scambio di elettroni con un conduttore non metallico (i.e. soluzione)



METALLO / SOLUZIONE in cui è presente lo ione metallico

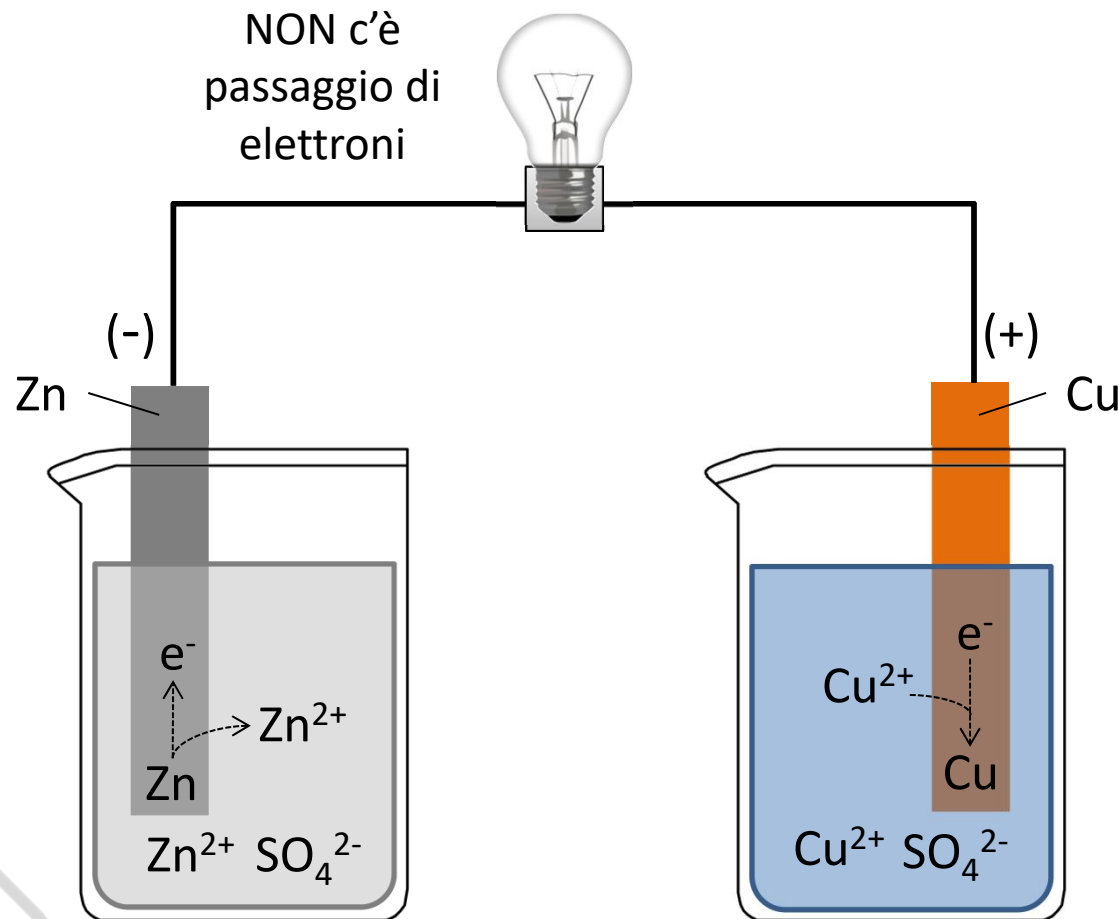
si instaura una differenza di potenziale, che dipende da

- *concentrazione ione met.*
- *tendenza del metallo a ridursi o ossidarsi*

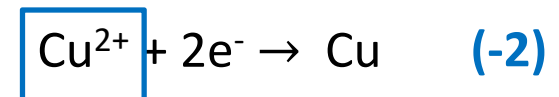
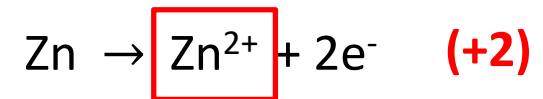
A.A. 2020-21
Università Trieste

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

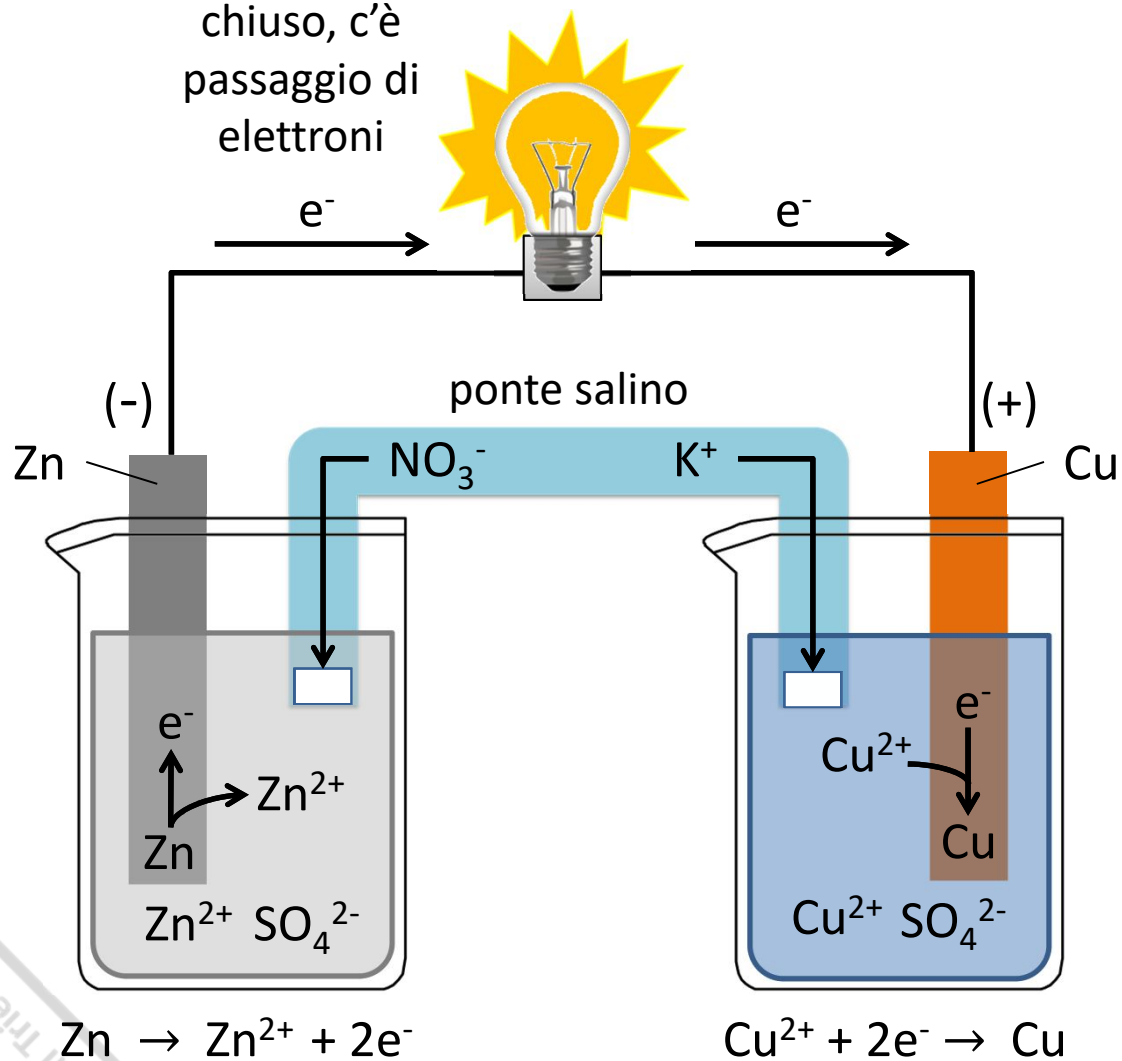


A. A.
2020-21
Università Trieste

La pila Daniell

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Il circuito è
chiuso, c'è
passaggio di
elettroni



ponte salino

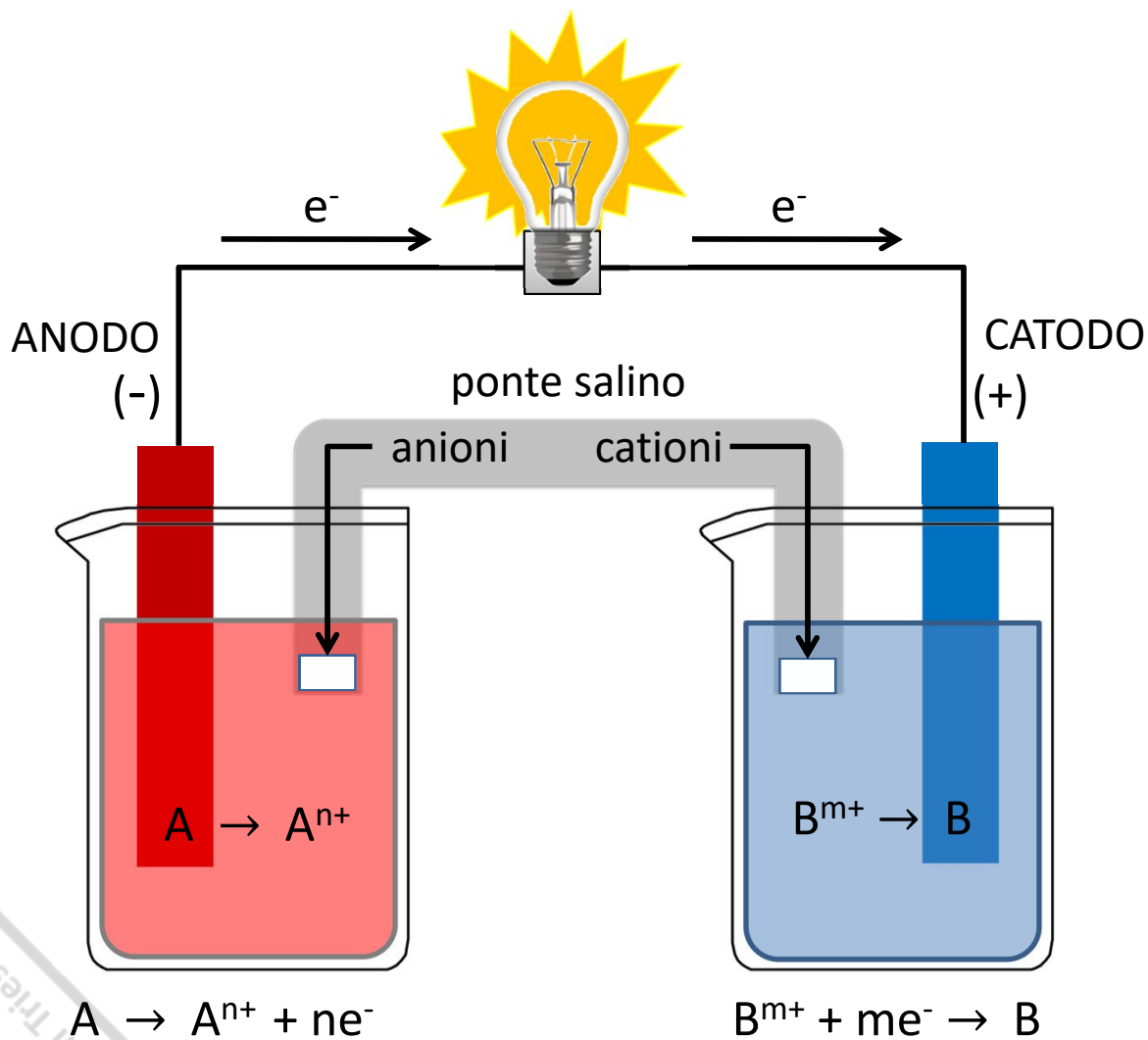
*dispositivo che serve a
mantenere l'elettroneutralità
in una cella elettrochimica*

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



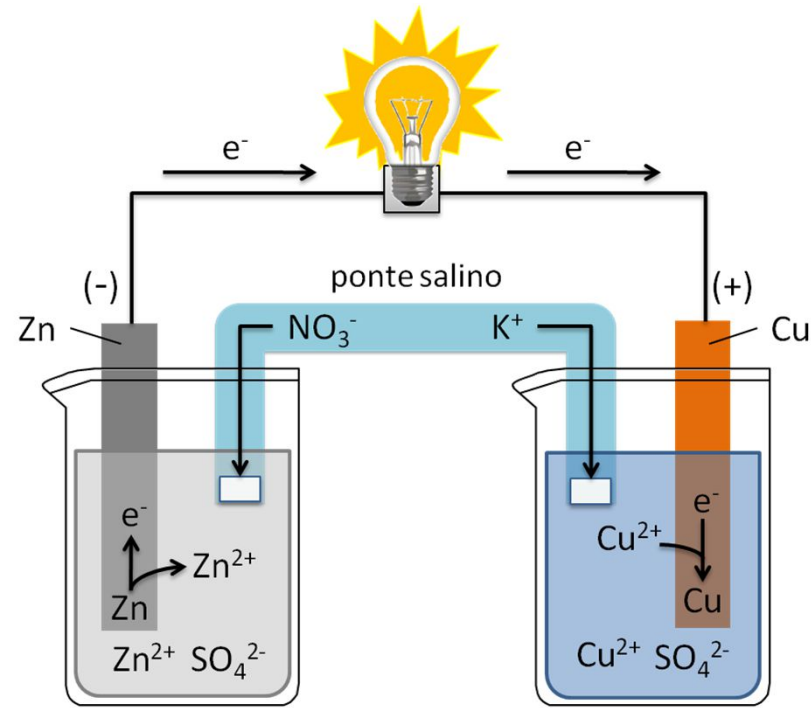
anodo
OSSIDAZIONE

catodo
RIDUZIONE

A.A. 2020-21
Università di Trieste

notazione di celle elettrochimiche

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



compartimento
anodico

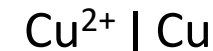
ponte salino



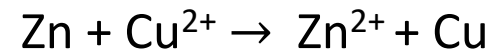
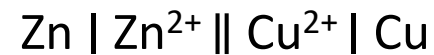
interfaccia tra
elettrodo e soluzione

compartimento
catodico

semicelle



celle

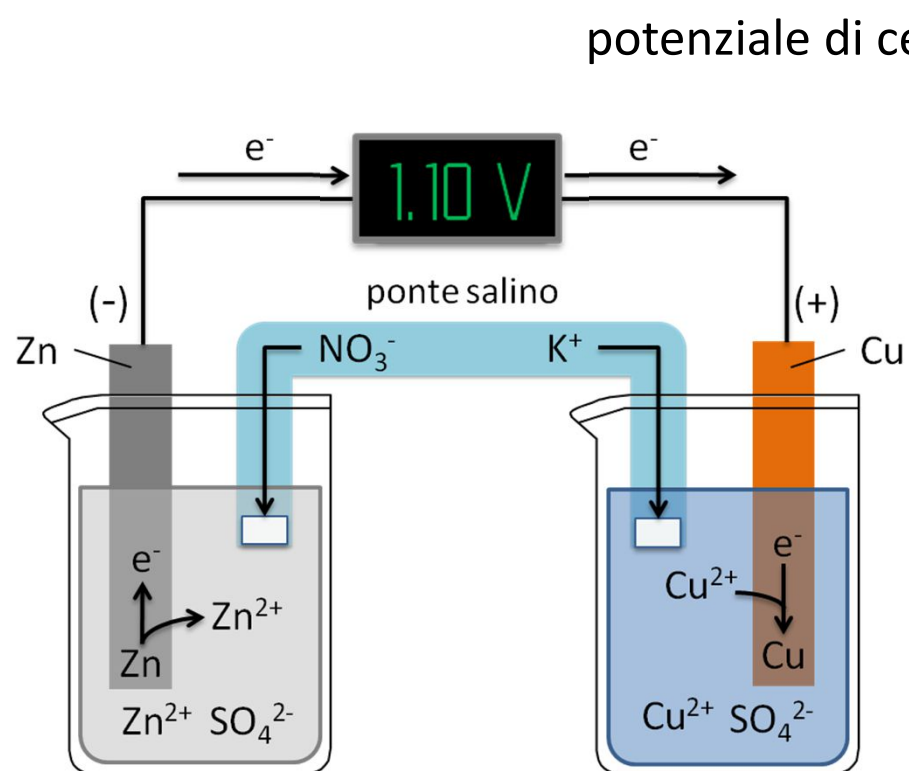


per convenzione il
polo positivo (catodo)
si scrive a destra

A.A. 2020-21
Università di Trieste

potenziali di cella e ΔG

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

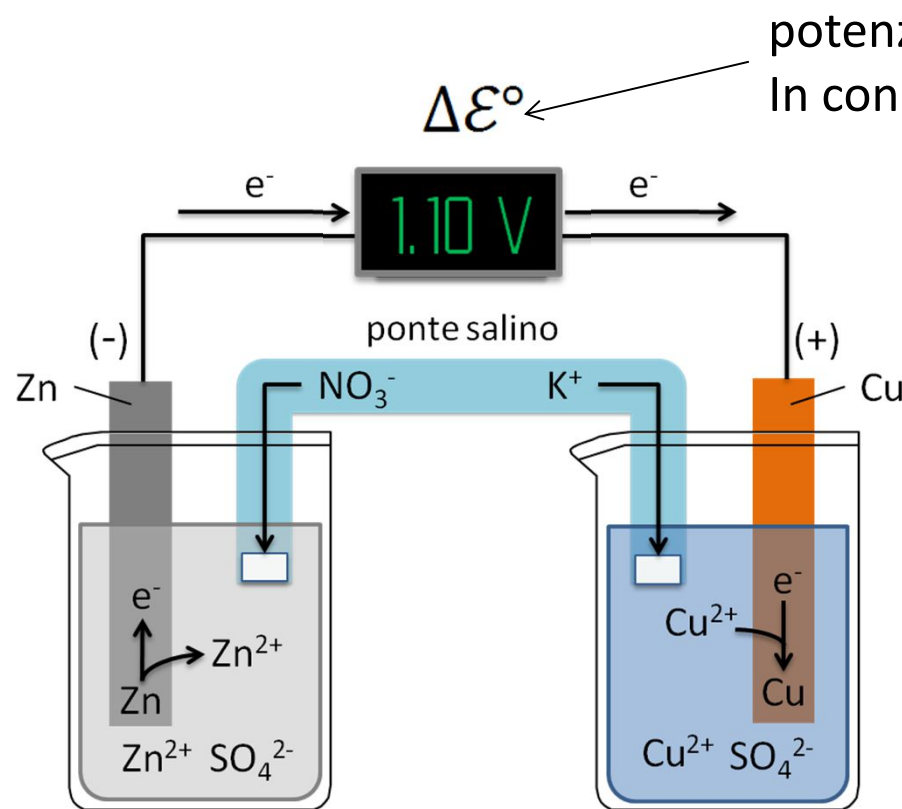
$$\Delta G \longleftrightarrow \Delta \mathcal{E}$$

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

A.A. 2020-21
Università di Trieste

potenziali di cella e ΔG – 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

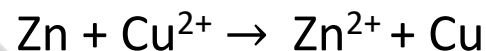
potenziali standard di riduzione

(potenziali di semicella)

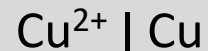
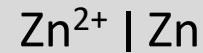
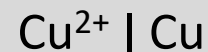
i potenziali di semicella (per reazioni di riduzione)
possono essere combinati tra loro per ottenere il
potenziale di cella

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

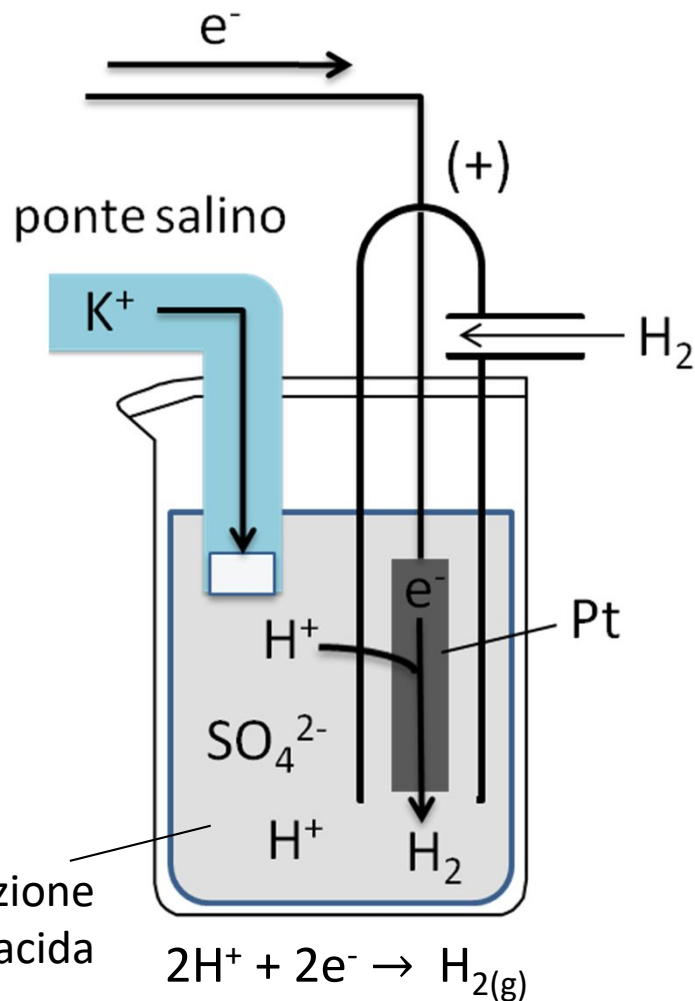
potenziale
anodo

come possiamo misurarli?

A. A.
2020-21
Università di Trieste

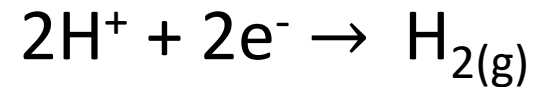
elettrodo di riferimento ad idrogeno

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



elettrodo ad idrogeno

riduzione dello ione idrogeno
ad idrogeno gassoso
su platino inerte



per convenzione

si assegna il potenziale

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

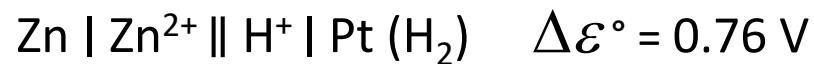
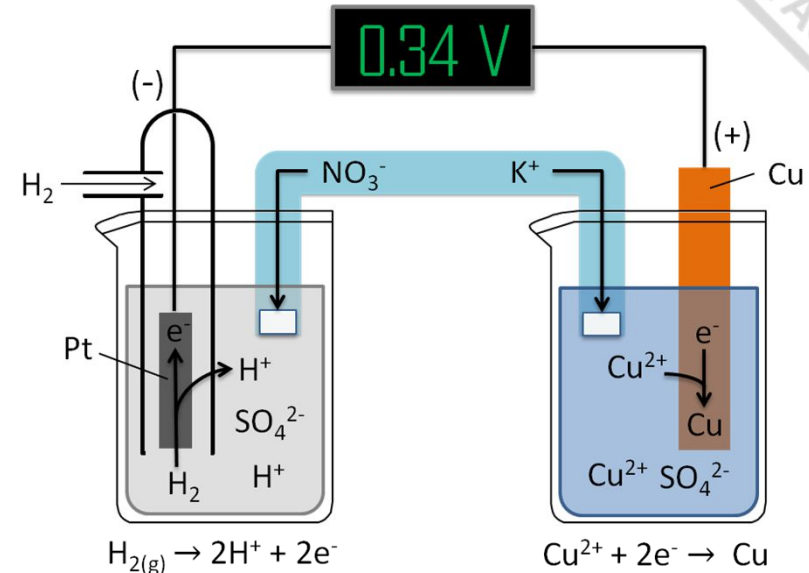
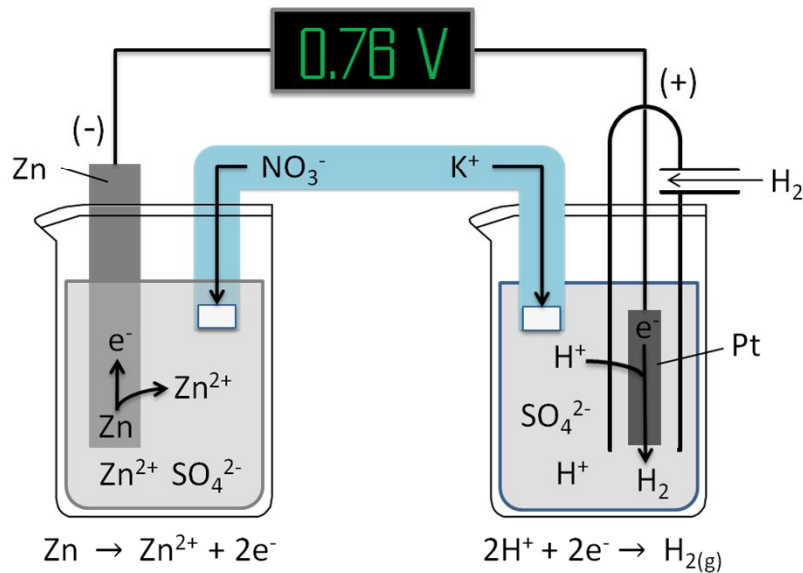
alla semicella con l'elettrodo
ad H_2 in condizioni standard

- 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



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

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

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

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

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

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

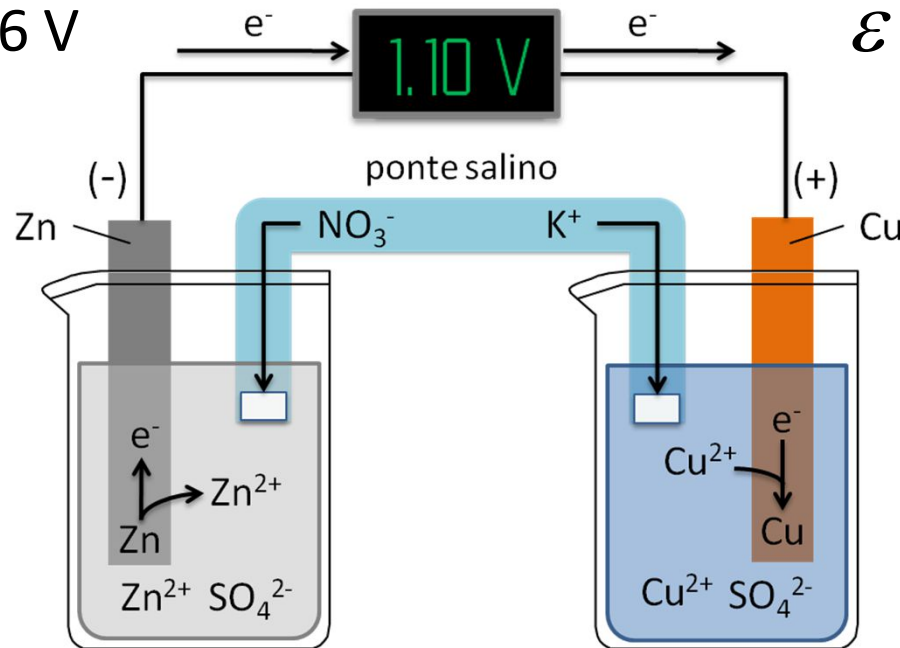
A.A. Università di Trieste
2020-21

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 ε° è possibile calcolare la differenza di potenziale std $\Delta\varepsilon^\circ$ per qualsiasi cella

reazione	ε° (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

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

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

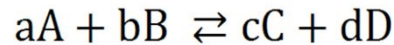
$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}^\circ$$

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, conc. $\rightarrow \Delta \mathcal{E}$

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



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

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

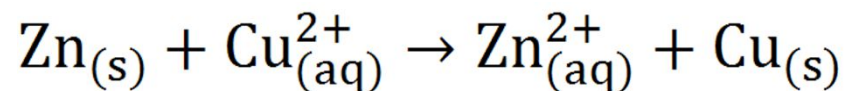
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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



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

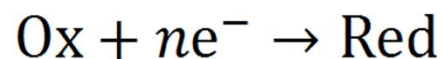
Q = K all'equilibrio, se misuro $\Delta\mathcal{E}$ all'equilibrio
posso ricavare K !

equazione di Nernst

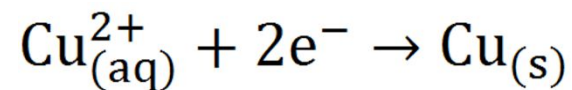
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

per una semi-reazione (reazione di riduzione)

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



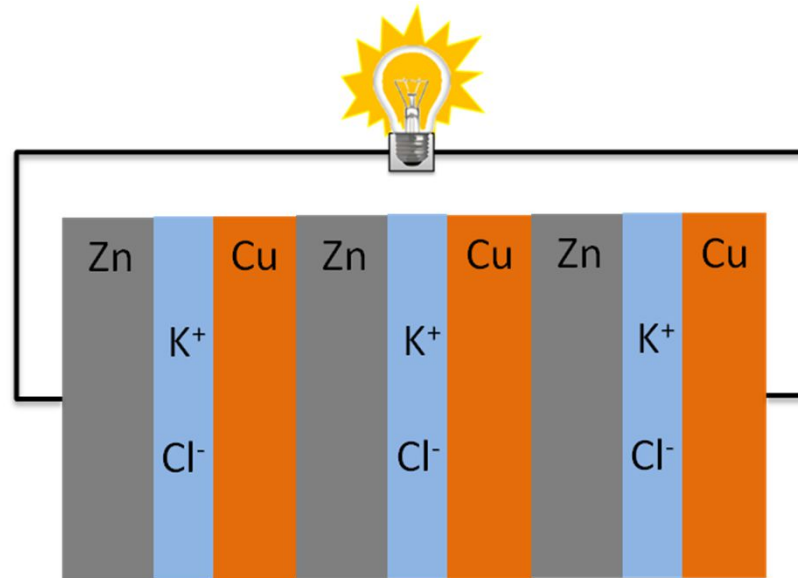
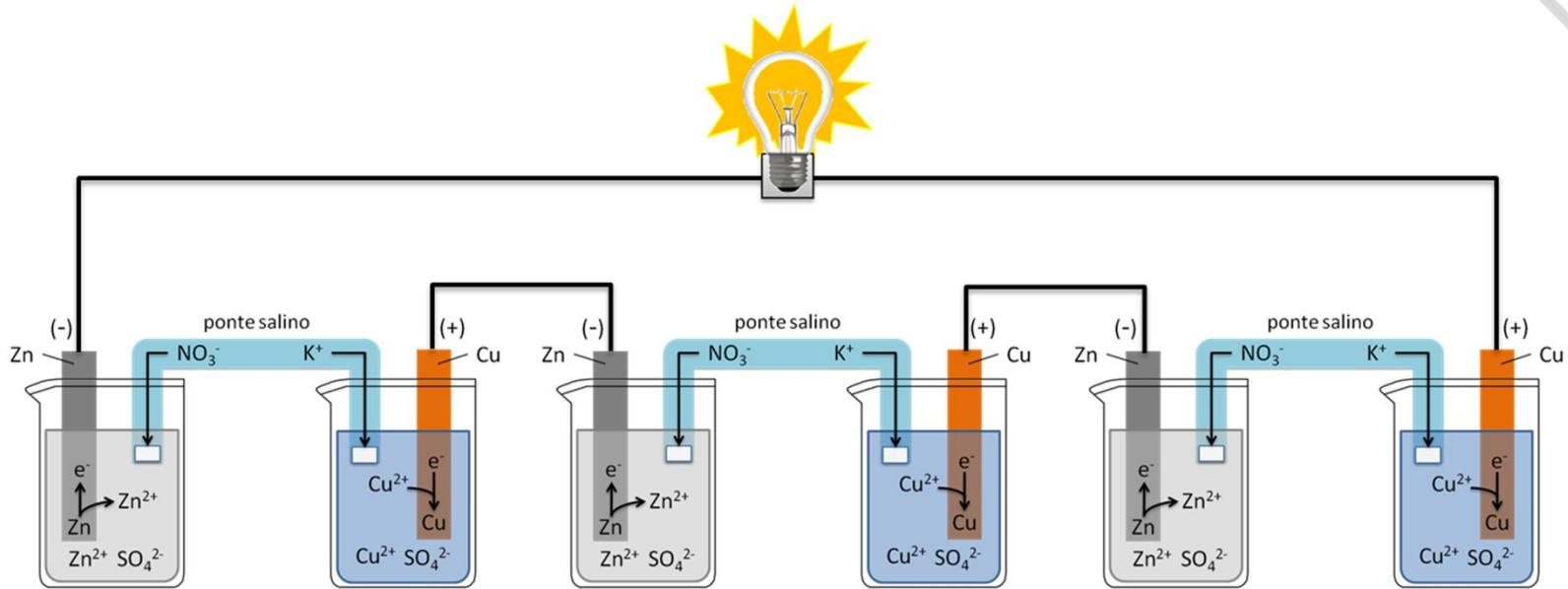
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$



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

batterie di celle galvaniche in serie

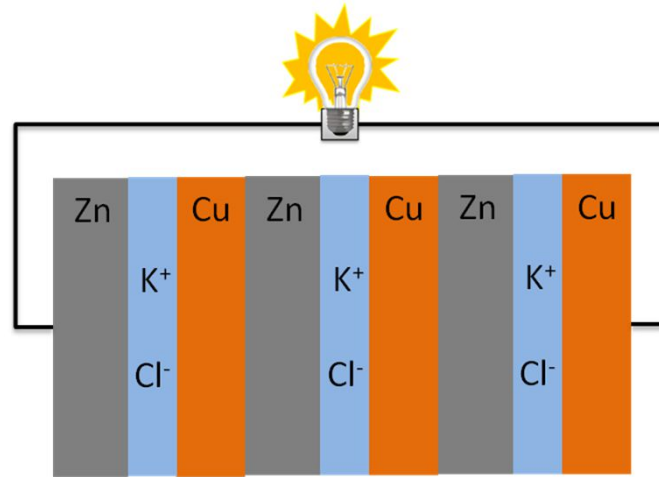
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



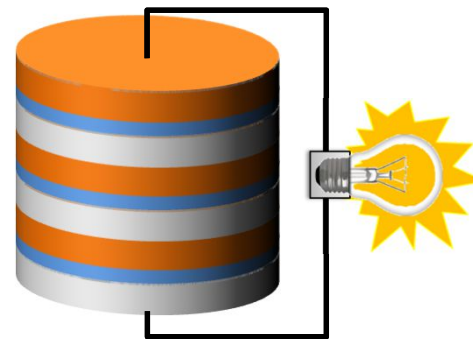
A. A.
2020-21
Università di Trieste

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)

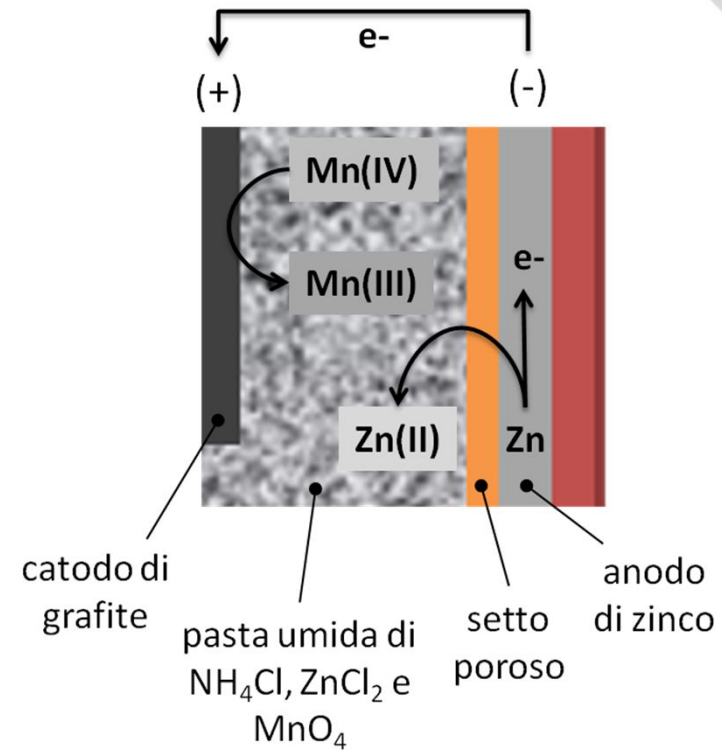
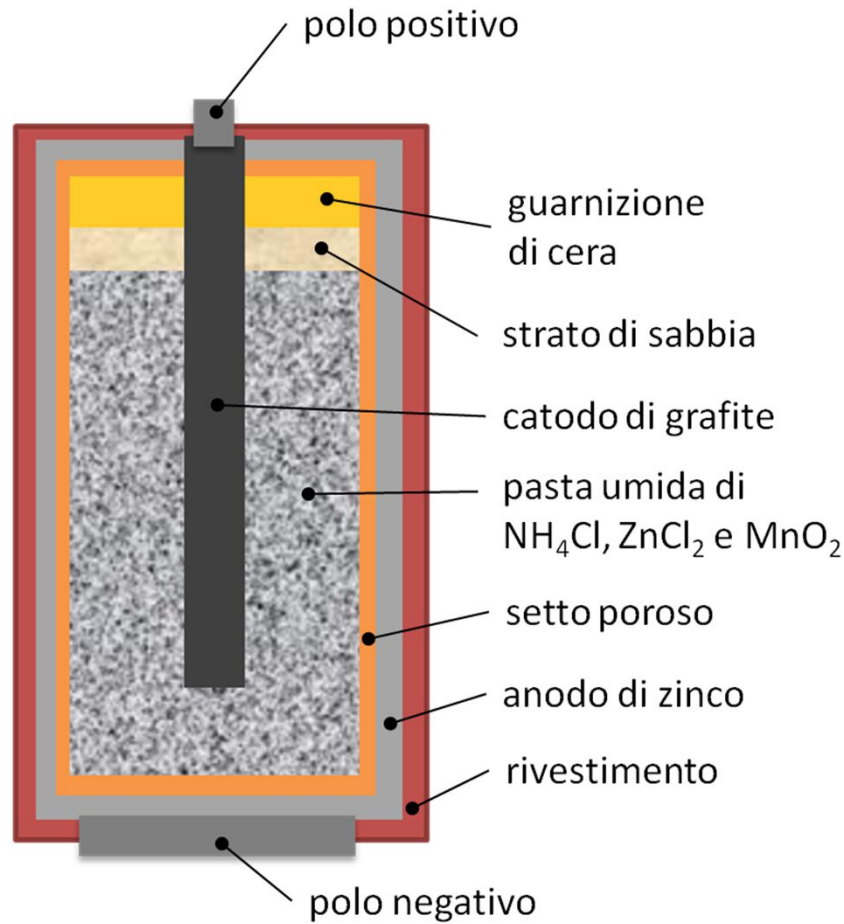
non possono essere ricaricate quando si esauriscono

secondarie (accumulatori)

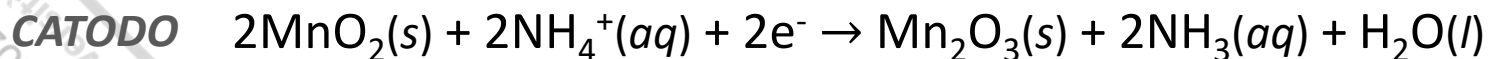
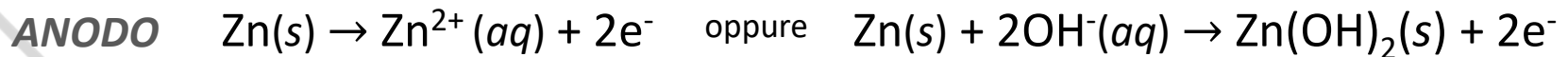
possono essere ricaricate quando si esauriscono

pile a secco Leclanché (zinco-carbone)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



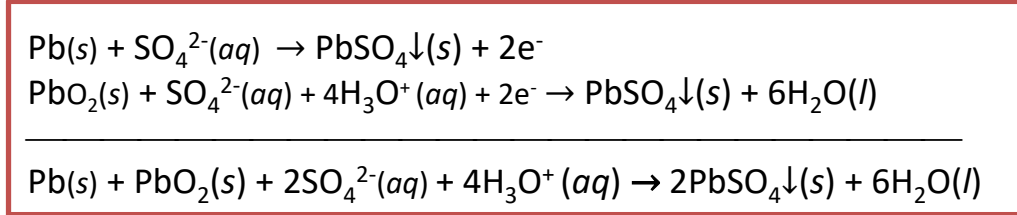
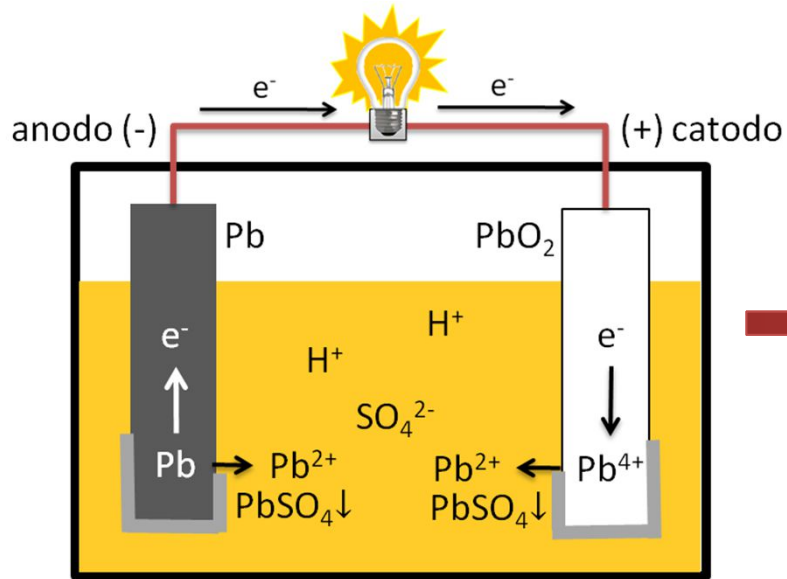
“pile alcaline”, KOH al posto di NH₄Cl



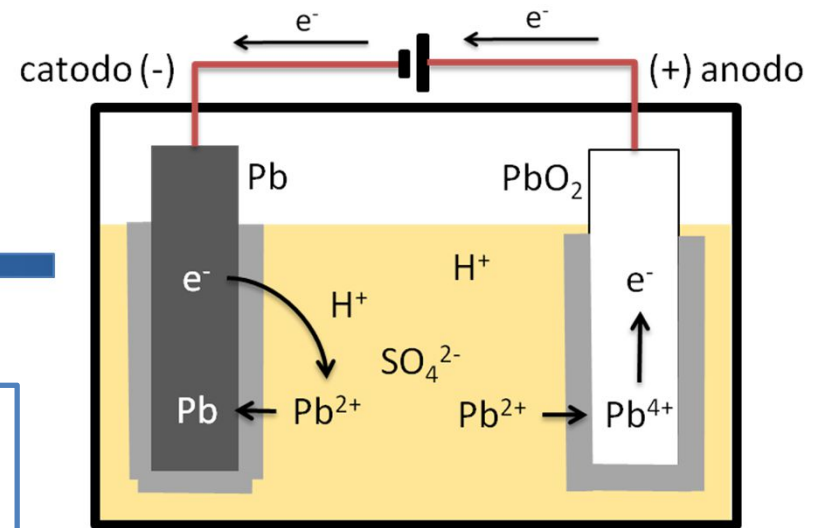
A.A. 2020-21
Università di Trieste

accumulatore al Pb

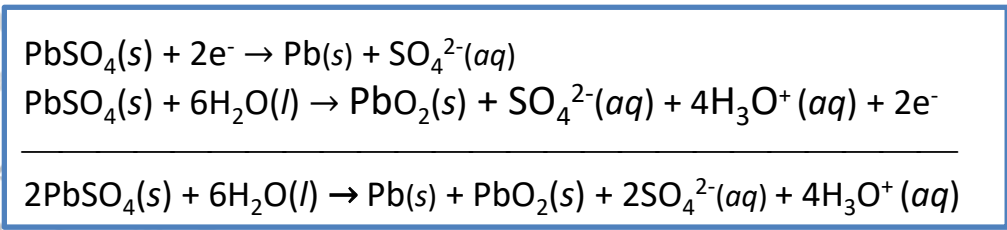
slides
delle lezioni
A. BONIFAZI



scarica



ricarica



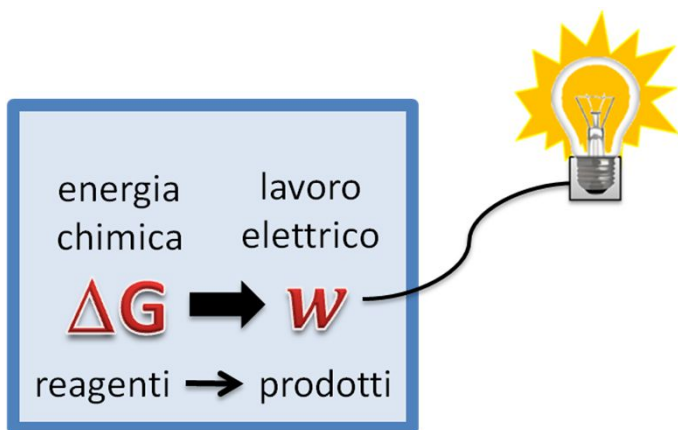
Univ. A. A. 2023

celle a combustibile

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

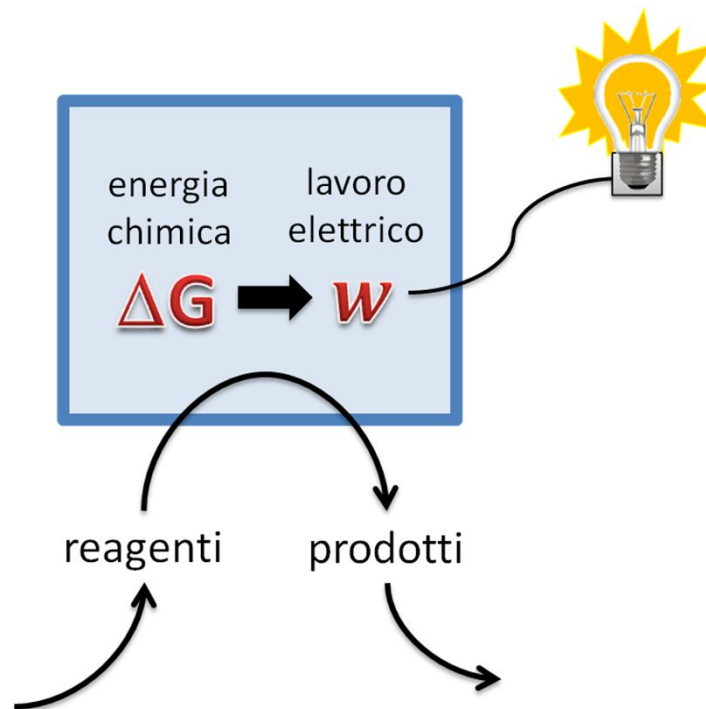
celle galvaniche

sistema chiuso, reagenti
si consumano fino ad
esaurimento della cella



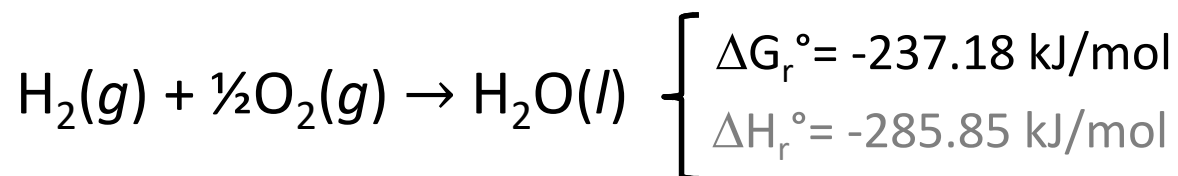
celle a combustibile

sistema aperto a
funzionamento continuo,
fornendo reagenti
rimuovendo i prodotti

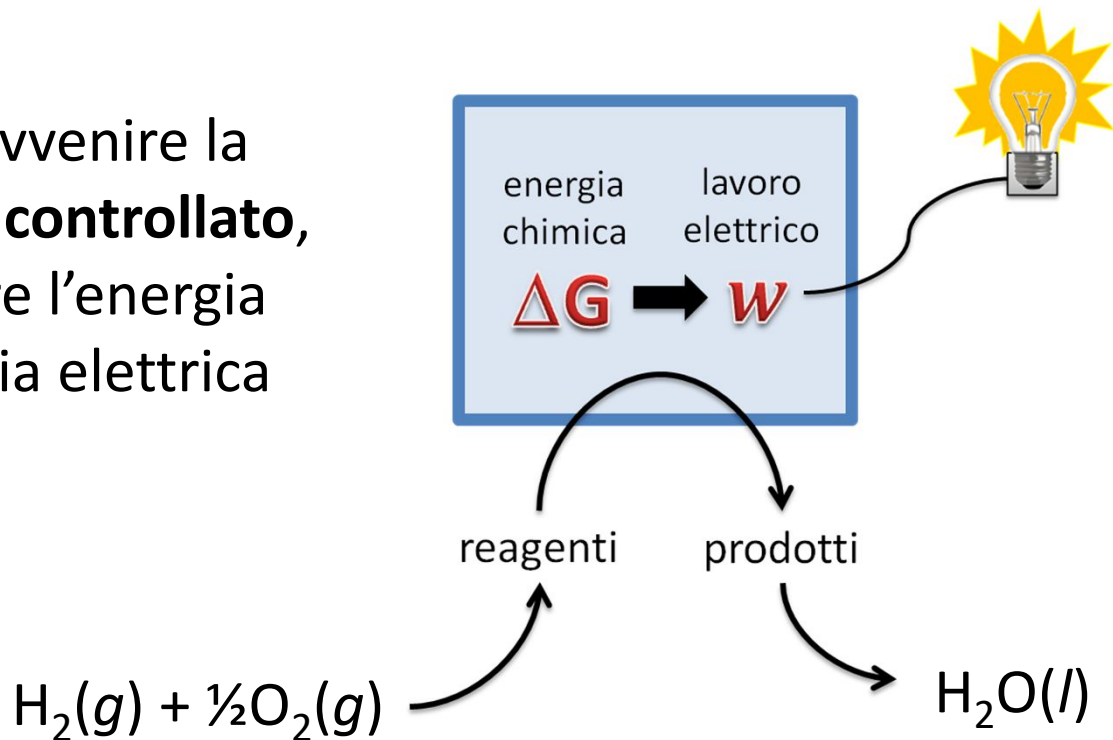


A. A.
2020-21
Università di Trieste

celle a combustibile

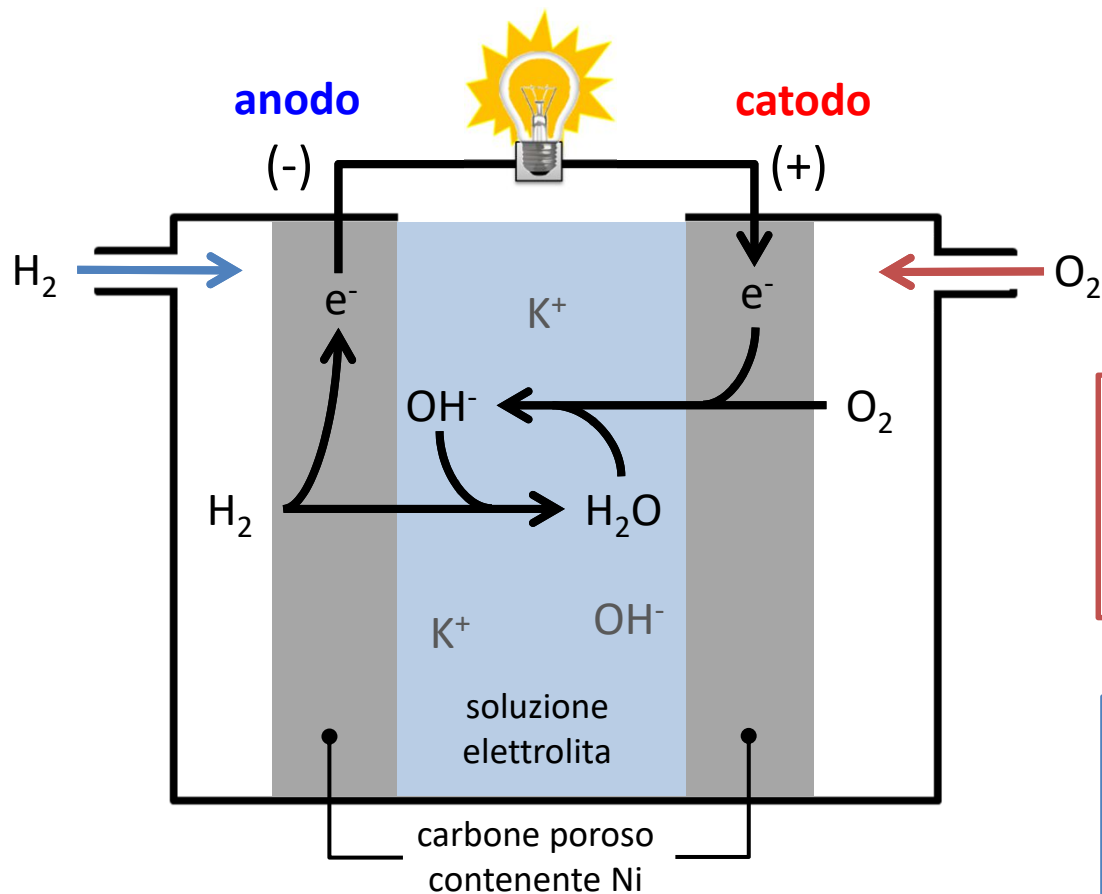


vorremmo far avvenire la reazione in **modo controllato**, tale da convertire l'energia chimica in energia elettrica

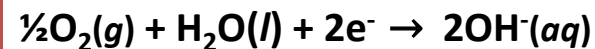
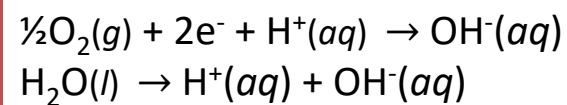


celle a combustibile

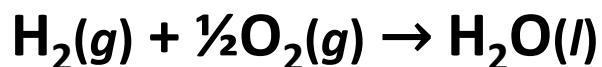
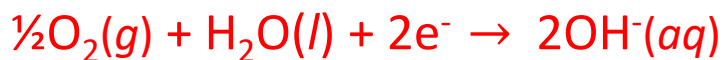
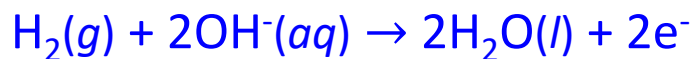
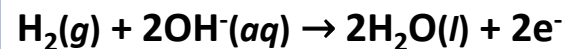
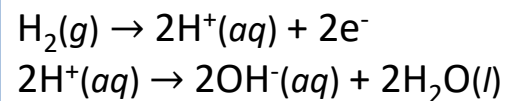
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



catodo



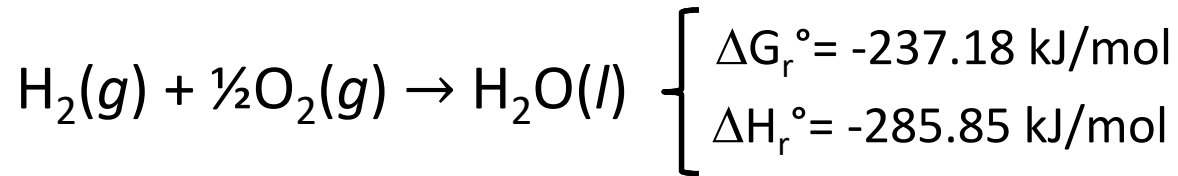
anodo



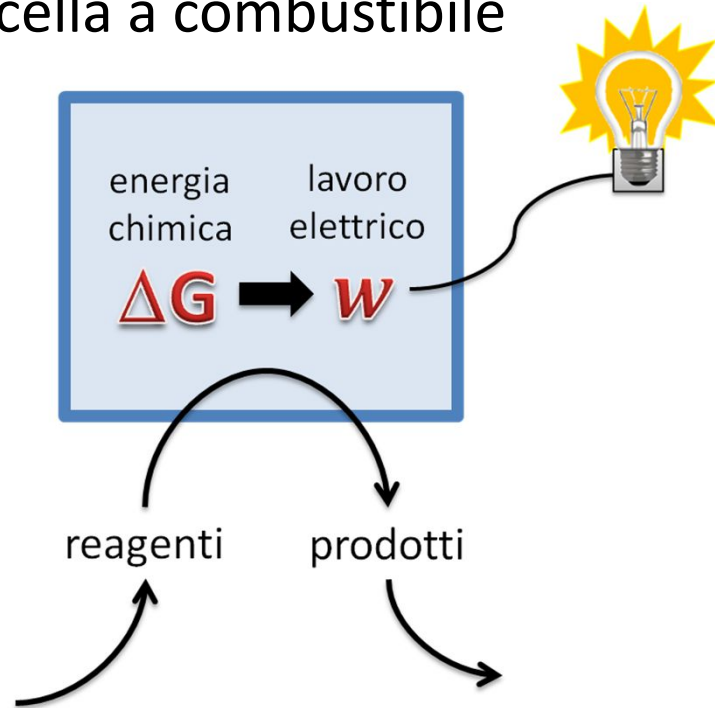
Univ. ersità di Trieste
2020-21
A. A.

celle a combustibile

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

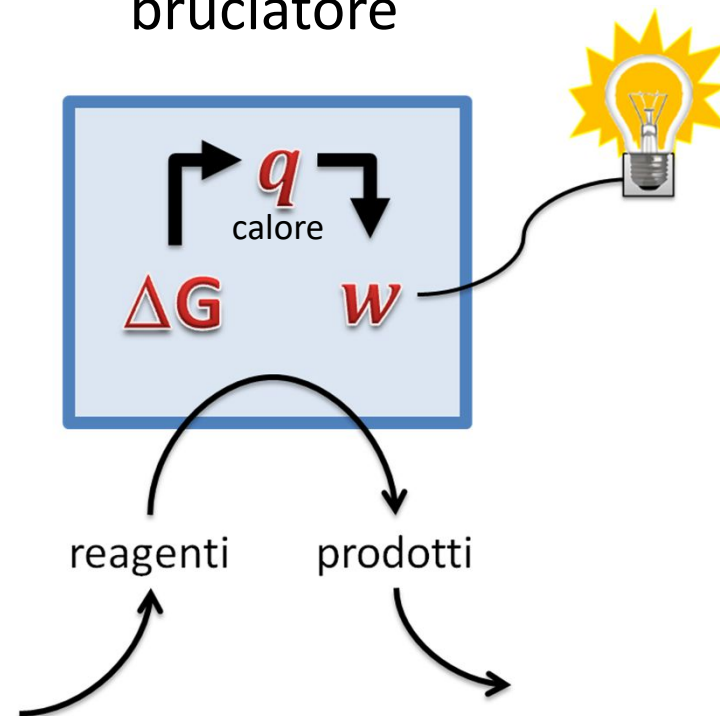


cella a combustibile



efficienza 60-70%

bruciatore



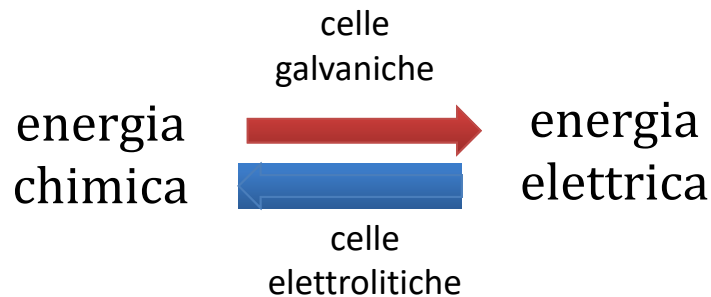
efficienza 30-35%

A.A. 2020-21
Università di Trieste

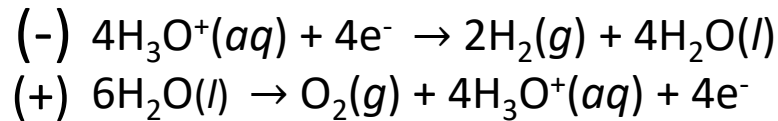
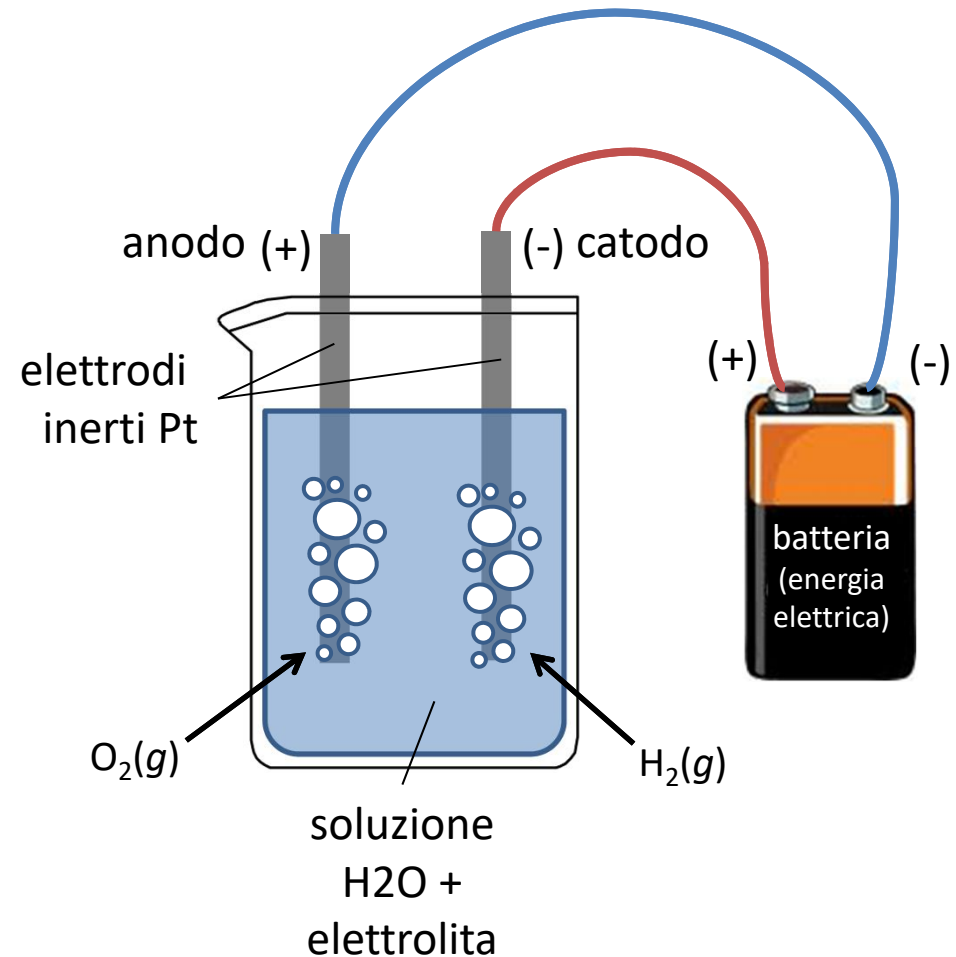
celle elettrolitiche

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)



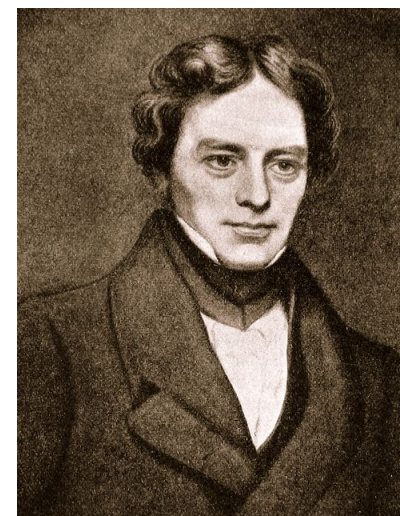
esempio: elettrolisi dell'acqua



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) ↓

massa molare ↓

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

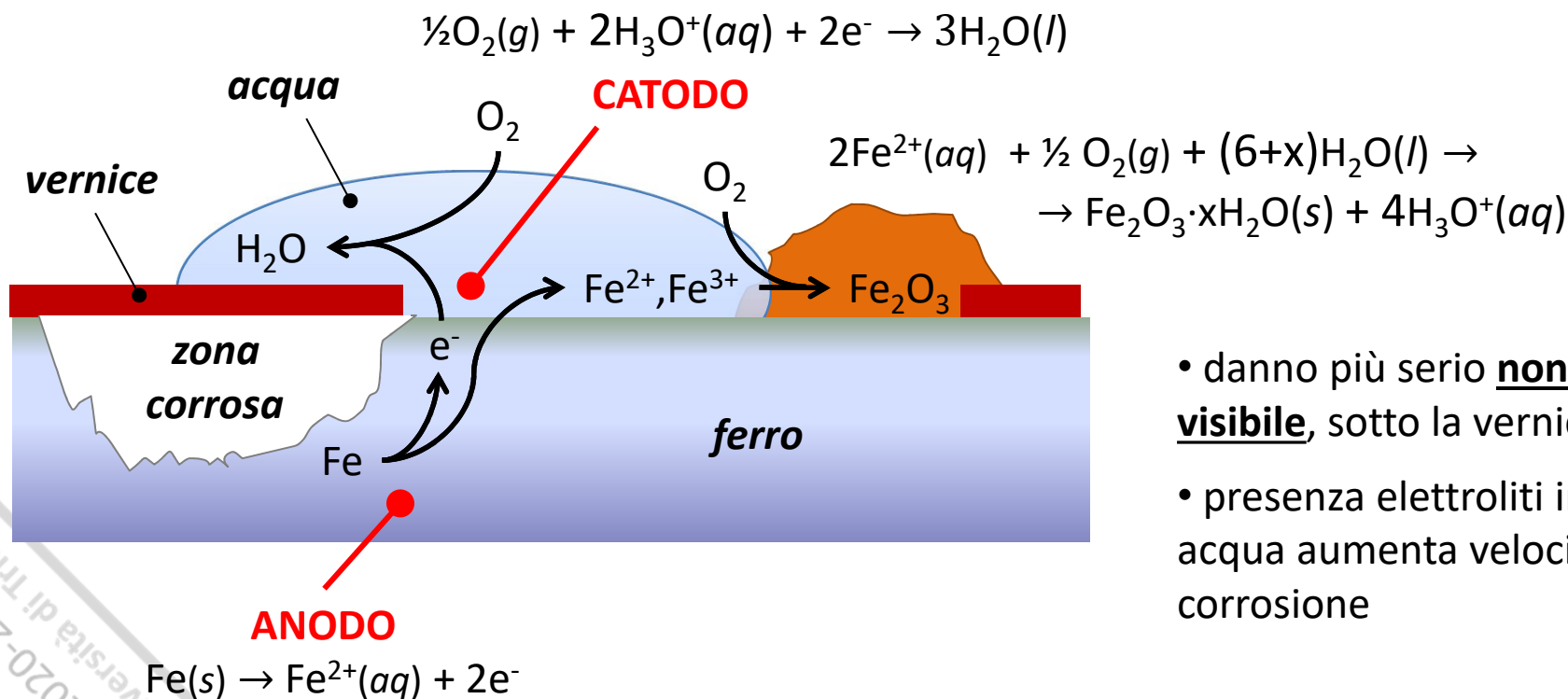
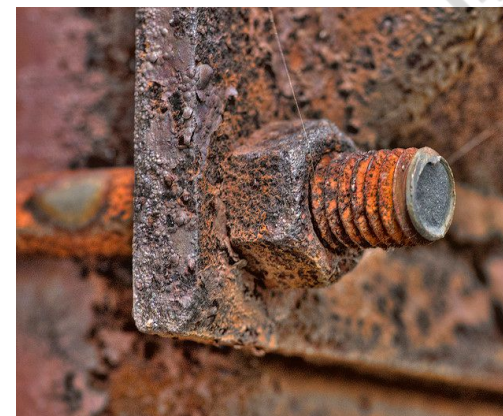
numero di elettroni coinvolti nella reazione $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ ↑

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

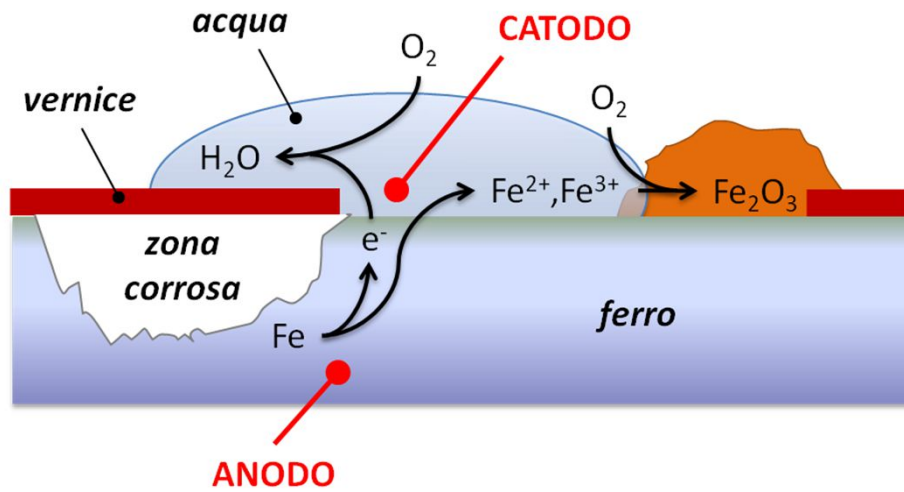


- danno più serio **non visibile**, sotto la vernice
- presenza elettroliti in acqua aumenta velocità corrosione

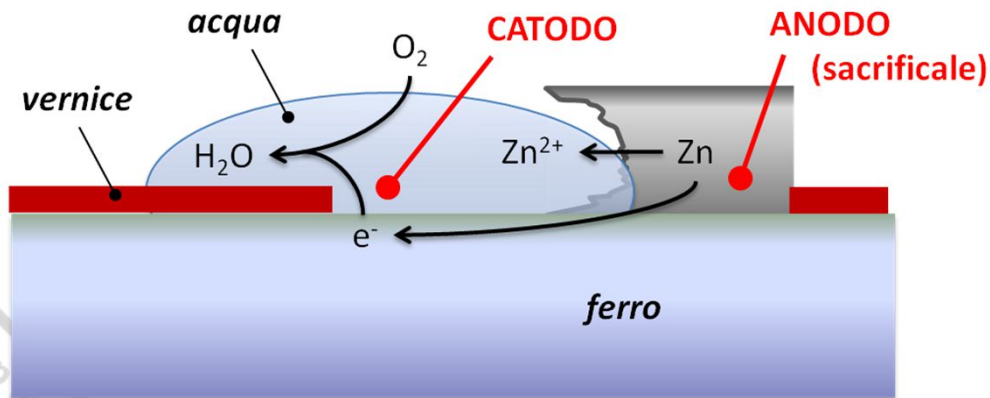
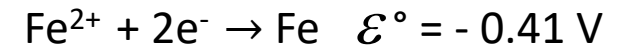
protezione dalla corrosione

(protezione catodica)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



“anodo sacrificale” (Zn, Mg)



A.A. 2020-21
Università di Trieste