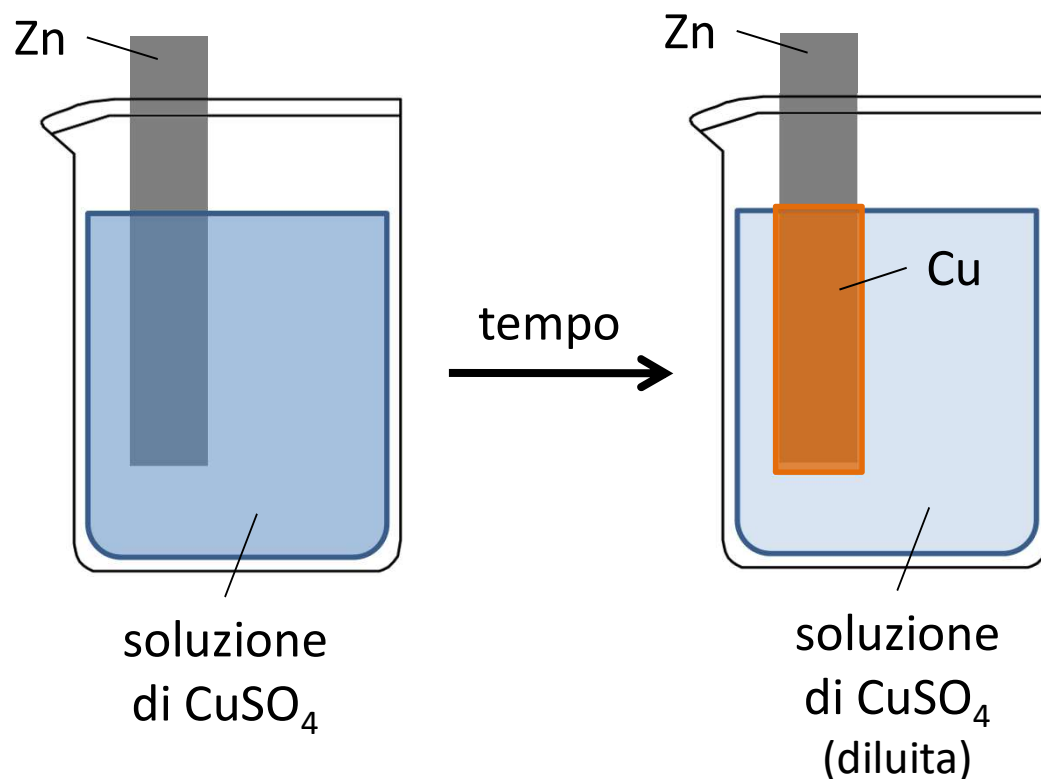
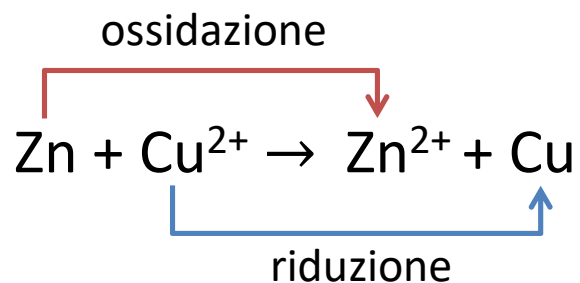


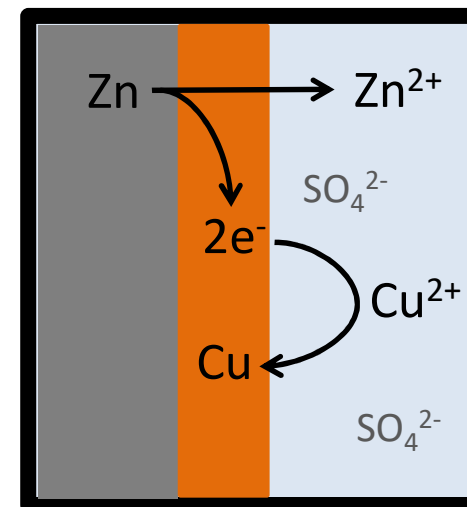
reazioni di ossido-riduzione



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



la spiegazione...

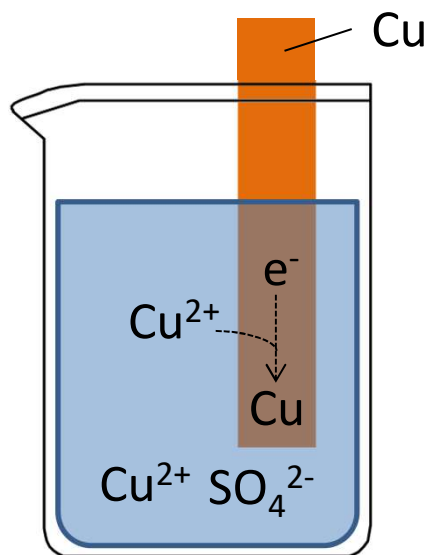
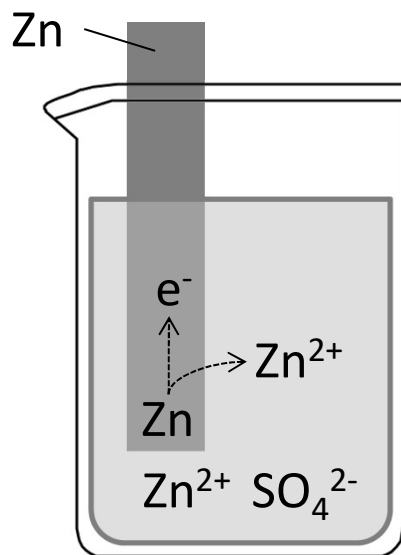


come somma di
2 semi-reazioni



energia chimica (G) → energia elettrica?

le due semireazioni possono
essere fatte avvenire
“separatamente”?



elettrodo

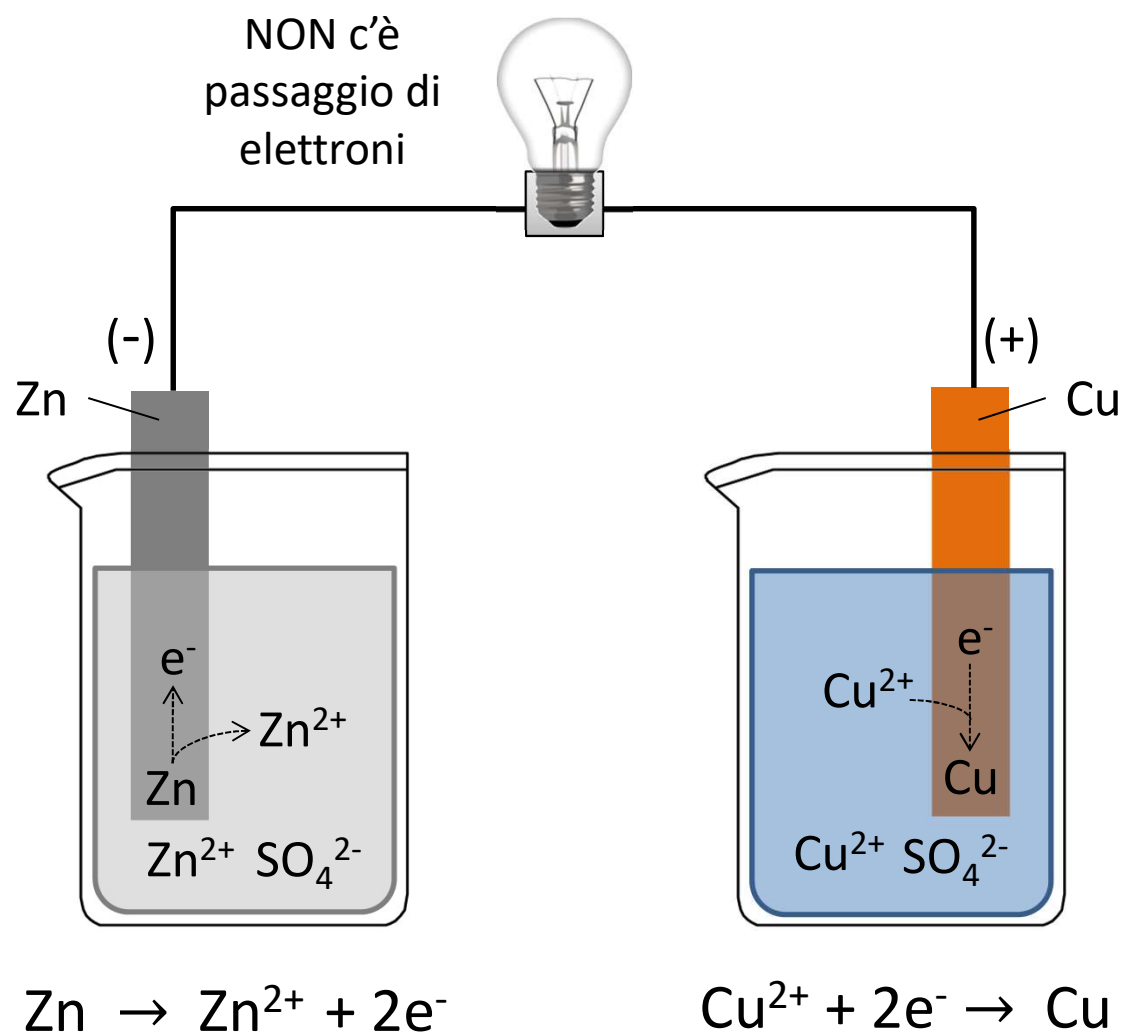
(“via per gli elettroni”)
*terminale metallico atto a
favorire lo scambio di
elettroni con un conduttore
non metallico (i.e. soluzione)*

METALLO / SOLUZIONE in cui
è presente lo ione metallico

si instaura una differenza di
potenziale, che dipende da

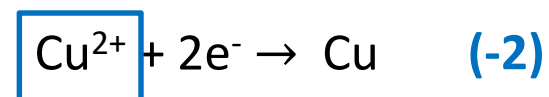
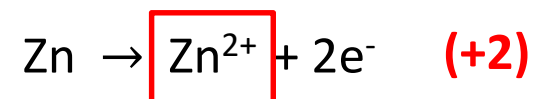
- *concentrazione ione met.*
- *tendenza del metallo a
ridursi o ossidarsi*

collegare i due elettrodi non basta...



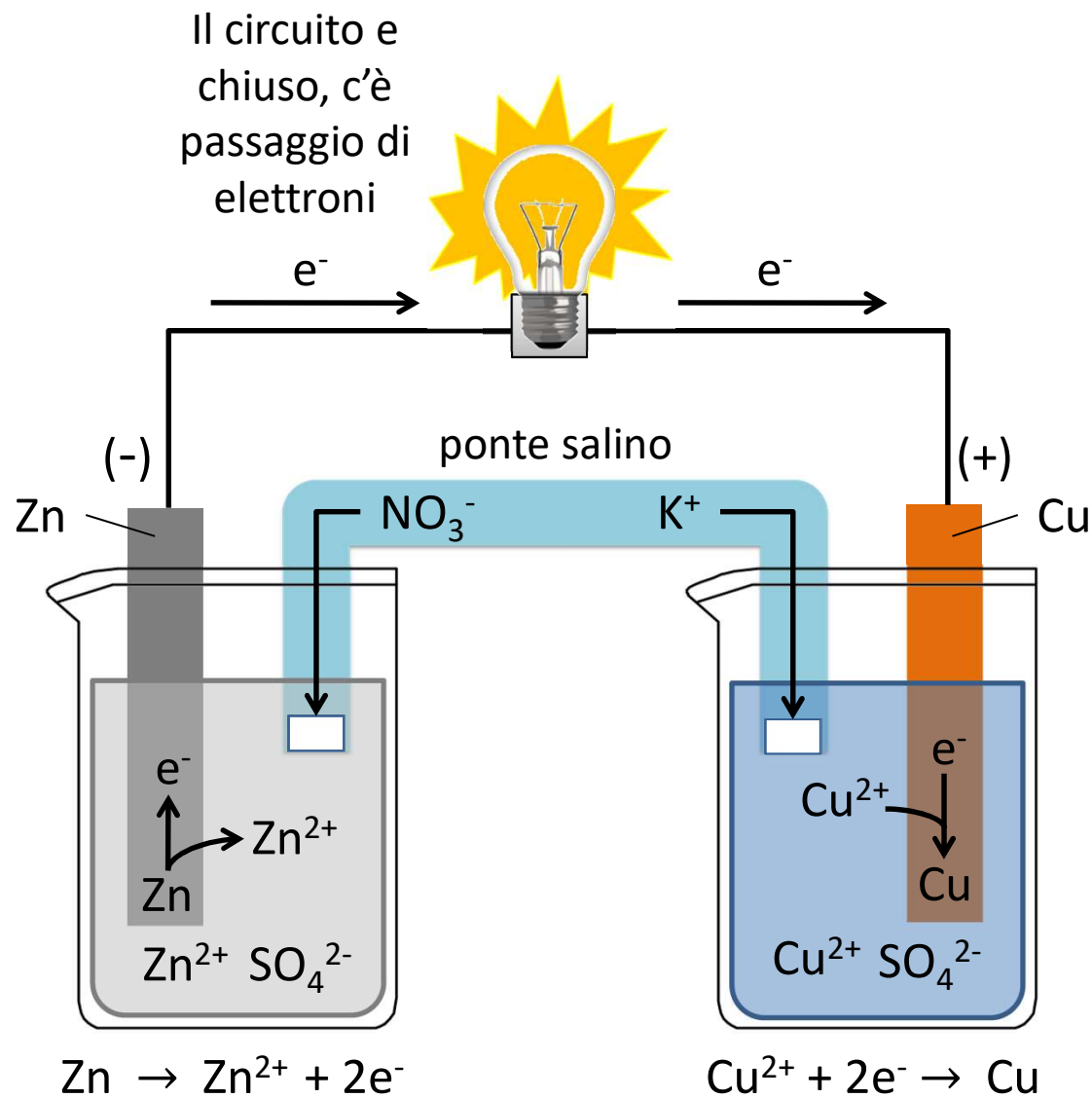
**principio di
elettroneutralità**

vieta che avvengano le
reazioni agli elettrodi



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

La pila Daniell



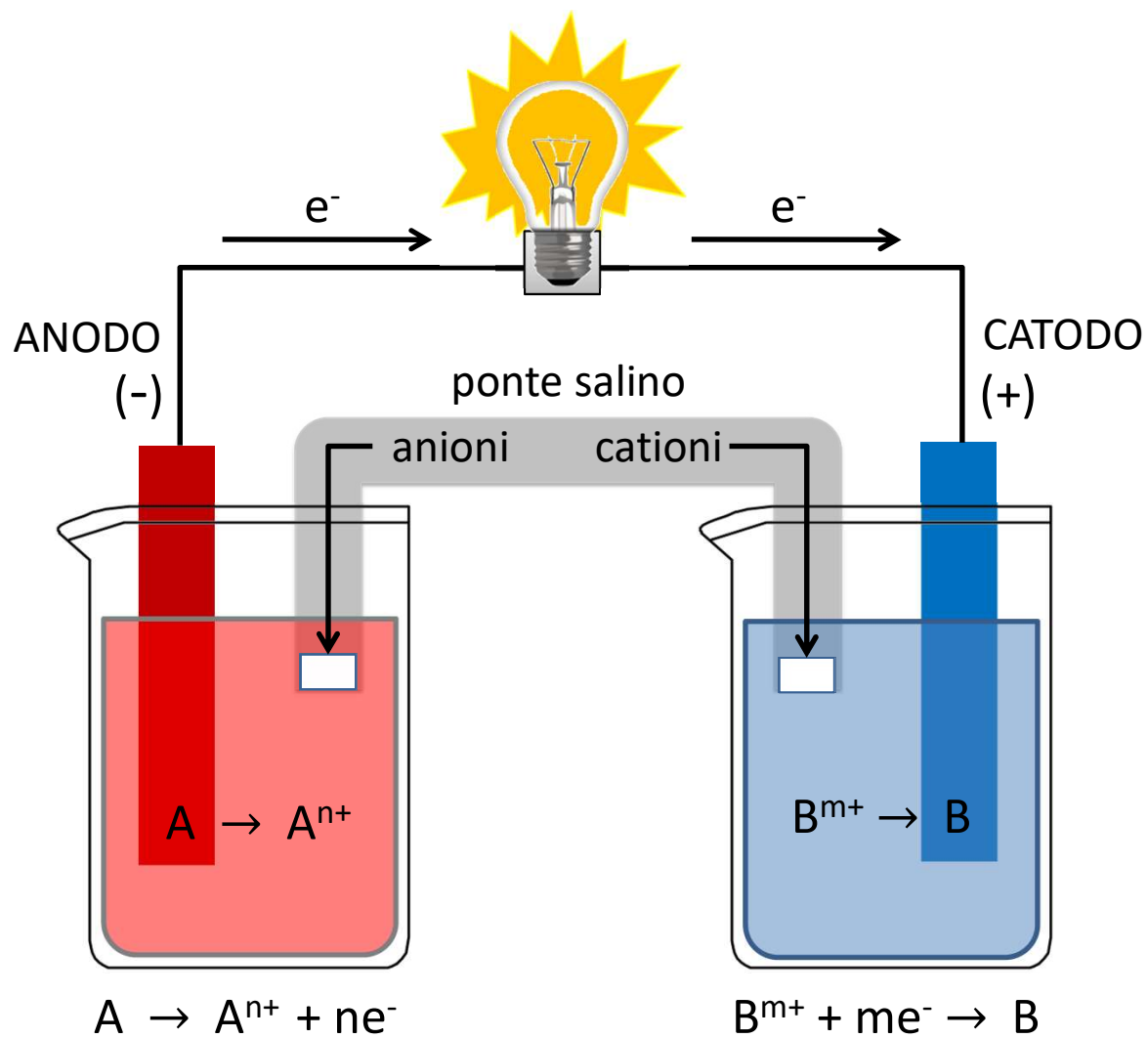
ponte salino

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

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

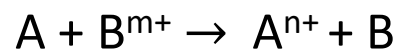
cella galvanica

celle galvaniche

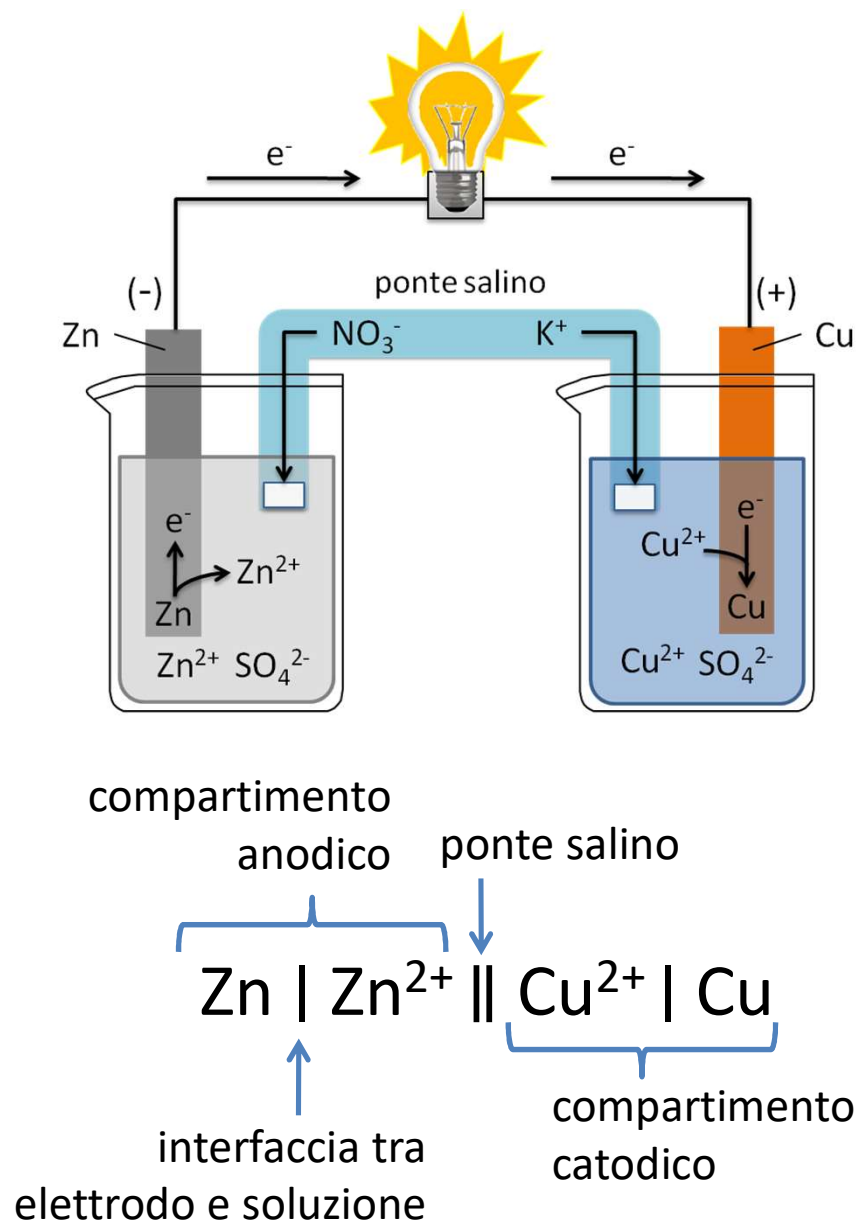


anodo
OSSIDAZIONE

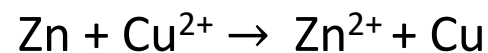
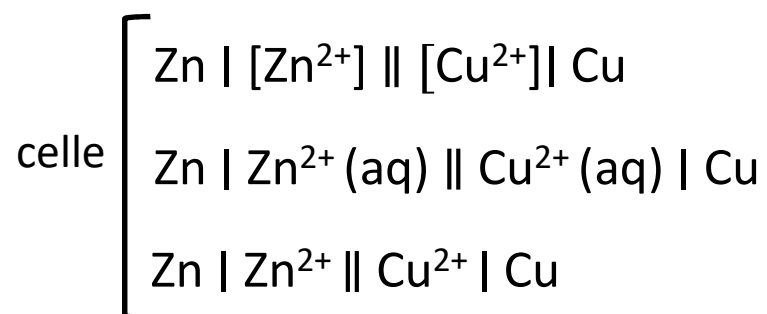
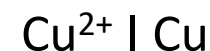
catodo
RIDUZIONE



notazione di celle elettrochimiche

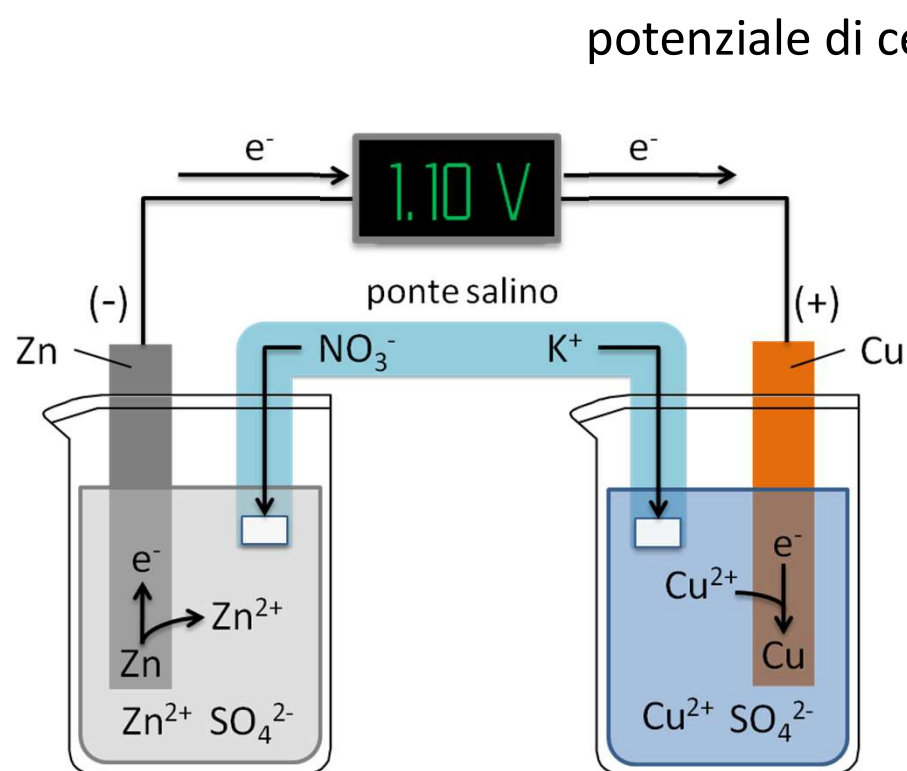


semicelle



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

potenziali di cella e ΔG



quantità di carica

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

lavoro elettrico

diff. di potenziale

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

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

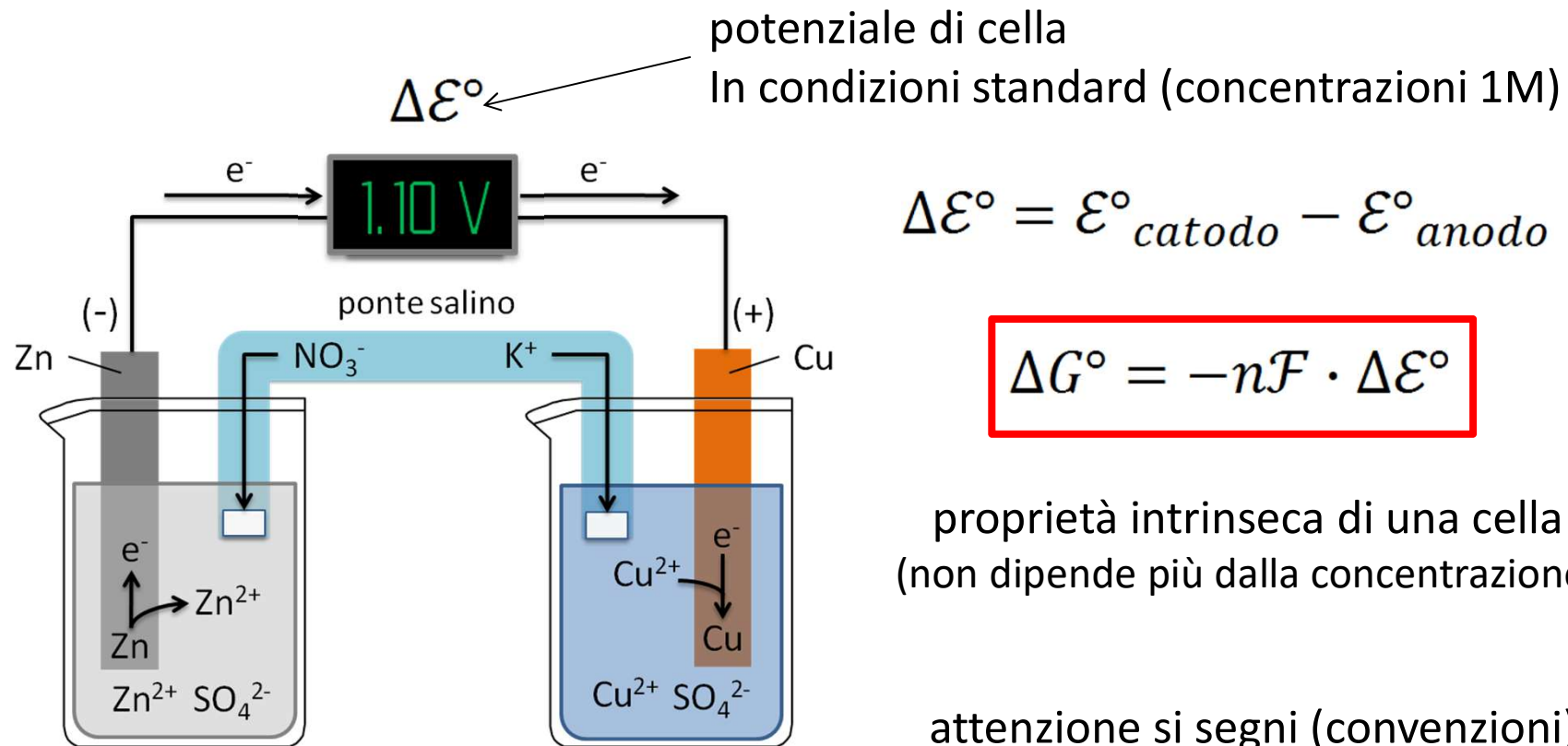
coefficiente
stechiometrico per
gli elettroni nella
reazione

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)

potenziali di cella e ΔG – stati standard



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

potenziali standard di riduzione

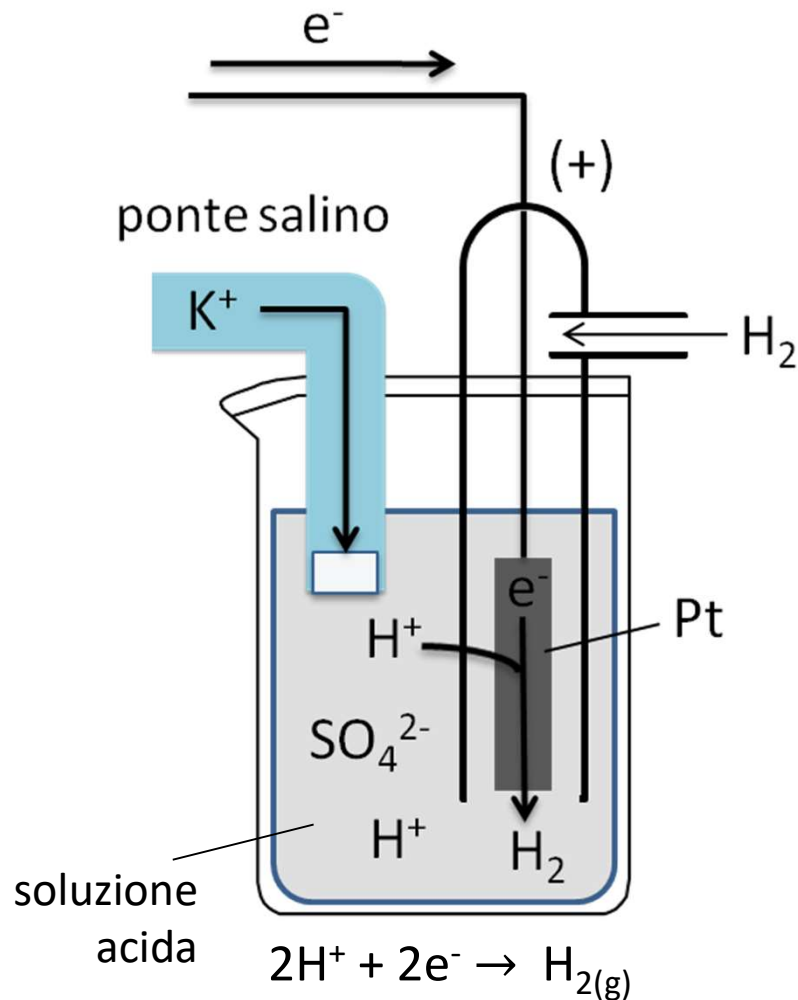
(potenziali di semicella)

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

REAZIONI	NOTAZIONE	POTENZIALI
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} \text{Cu})$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} \text{Zn})$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} \text{Cu})$
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+}$	$-\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} \text{Zn})$
$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\Delta \mathcal{E}^\circ = \underbrace{\mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} \text{Cu})}_{\text{potenziale catodo}} - \underbrace{\mathcal{E}^\circ (\text{Zn}^{2+} \text{Zn})}_{\text{potenziale anodo}}$

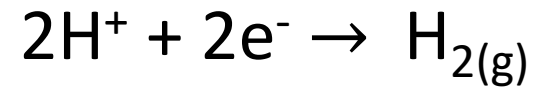
come possiamo misurarli?

elettrodo di riferimento ad idrogeno



elettrodo ad idrogeno

riduzione dello ione idrogeno
ad idrogeno gassoso
su platino inerte



per convenzione

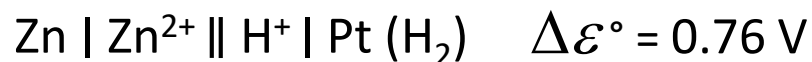
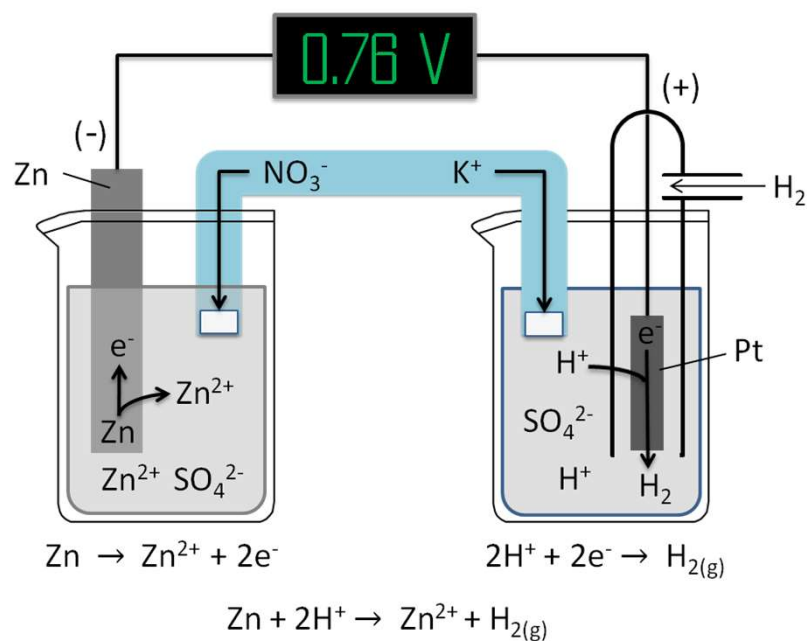
si assegna il potenziale

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

alla semicella con l'elettrodo
ad H_2 in condizioni standard

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

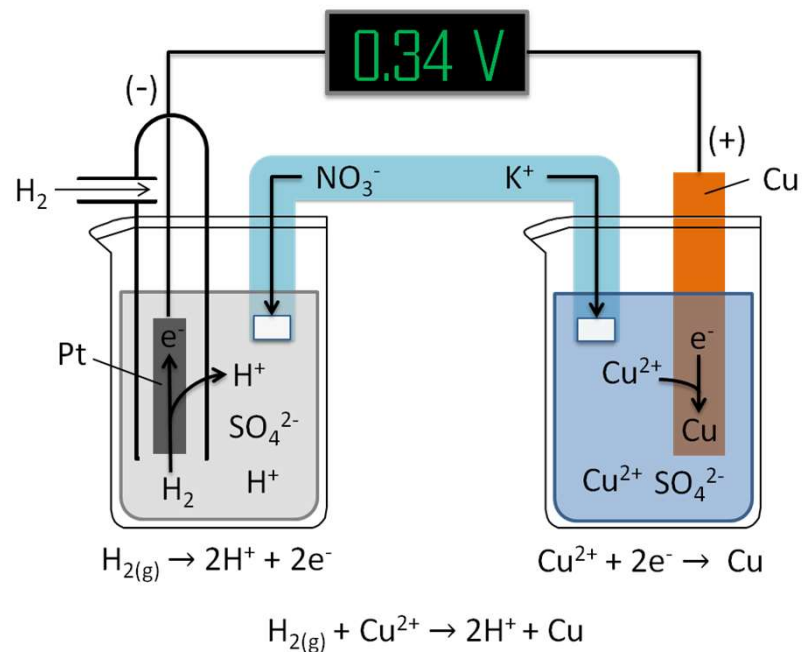
elettrodo di riferimento ad idrogeno



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

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

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



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

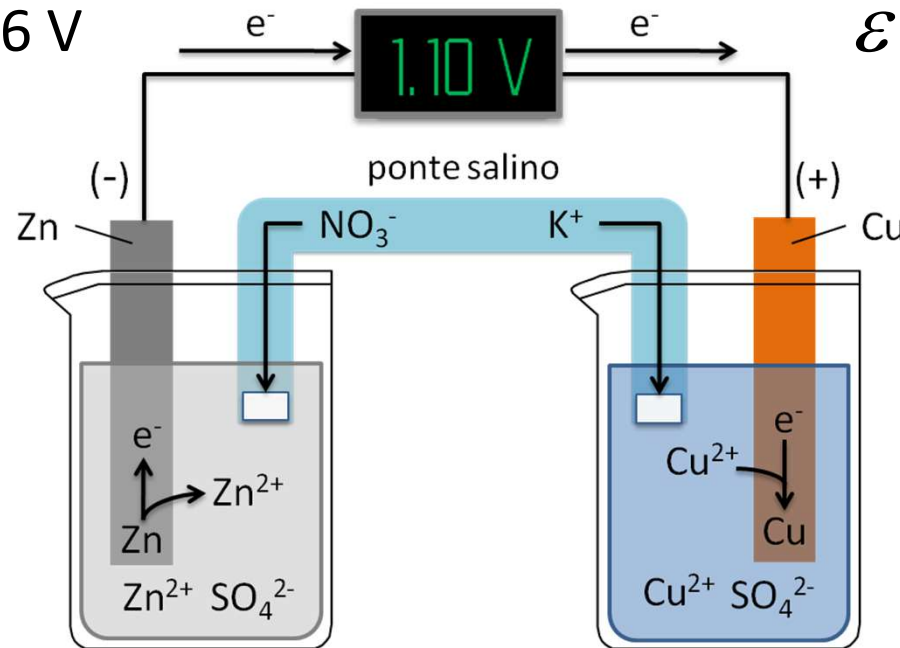
$$\Delta \mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - 0.0$$

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

potenziali standard di riduzione

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

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



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

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

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	$\varepsilon^\circ(\text{V})$	
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	} agenti ossidanti <i>si riducono facilmente</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	+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	} agenti riducenti <i>si ossidano facilmente</i>
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04	

equazione di Nernst

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

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

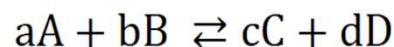
$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F} \cdot \Delta \mathcal{E}^\circ$$

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

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

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

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



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

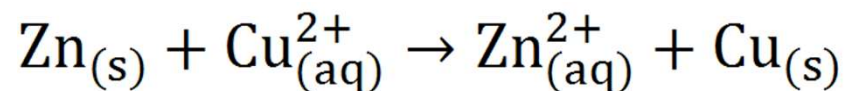
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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

equazione di Nernst

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

per la pila Daniell a determinate concentrazioni



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

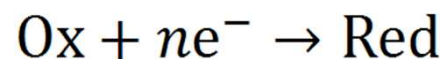
$Q = K$ all'equilibrio, se misuro $\Delta\mathcal{E}$ all'equilibrio
posso ricavare K !

equazione di Nernst

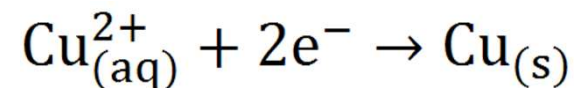
$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

per una semi-reazione (reazione di riduzione)

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

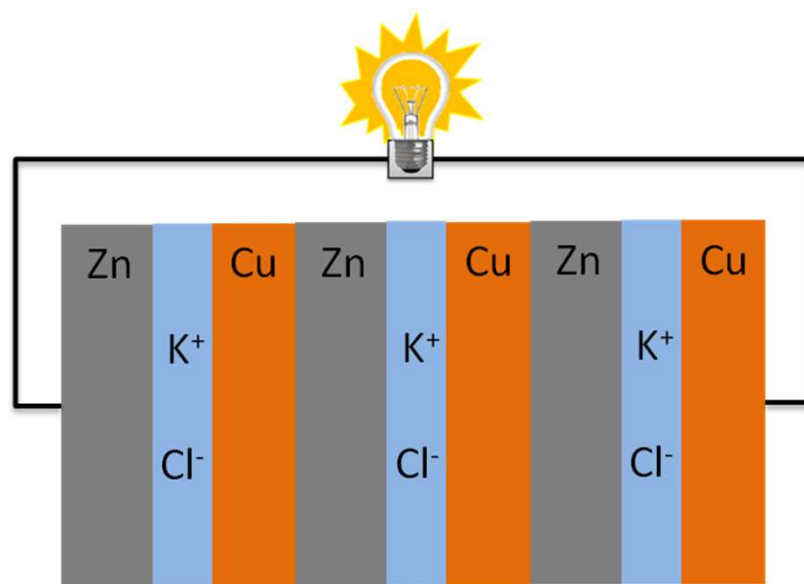
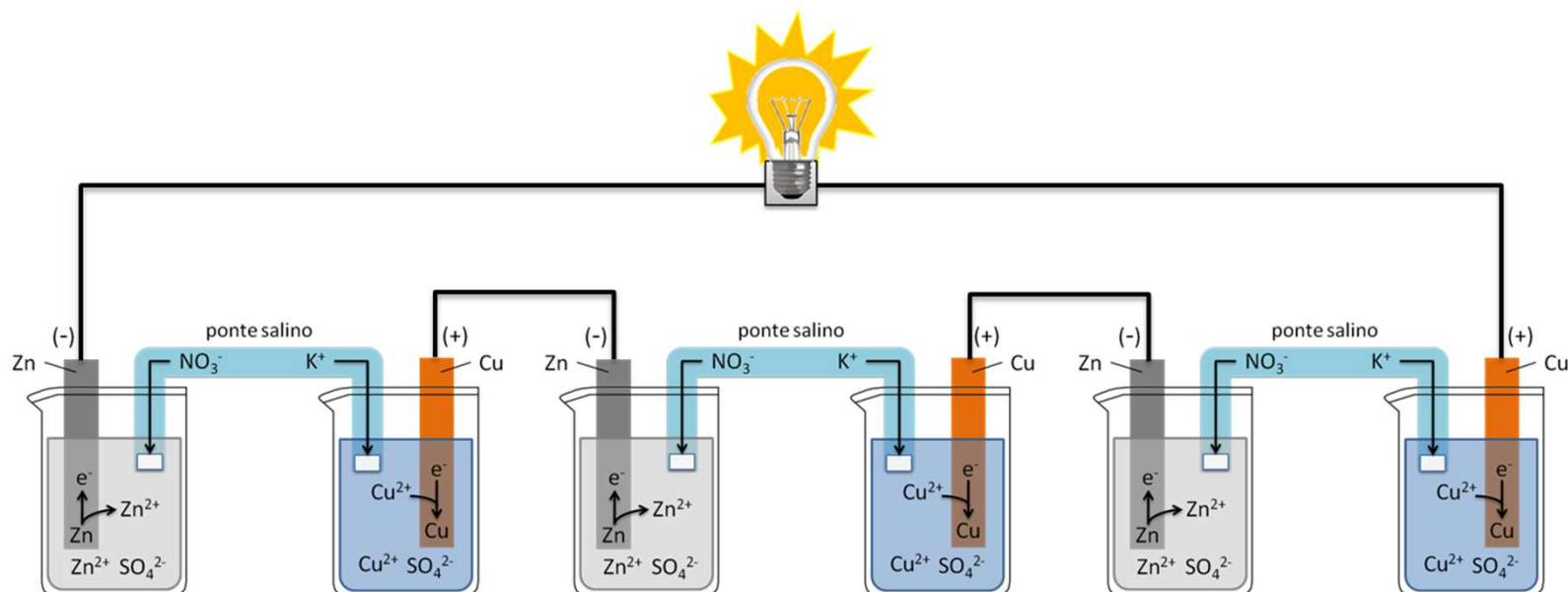


$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

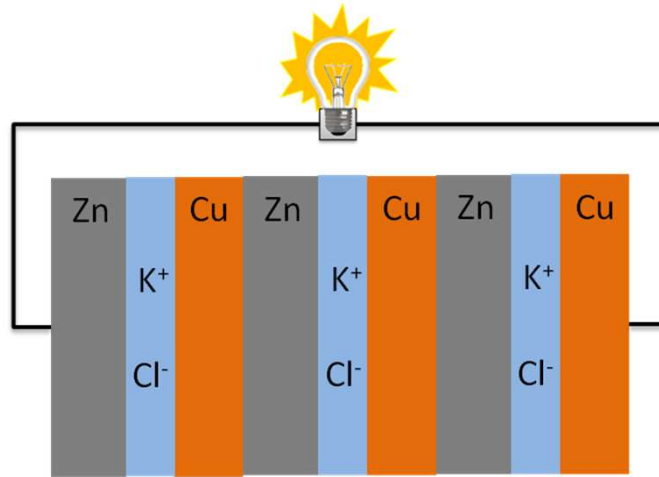


$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

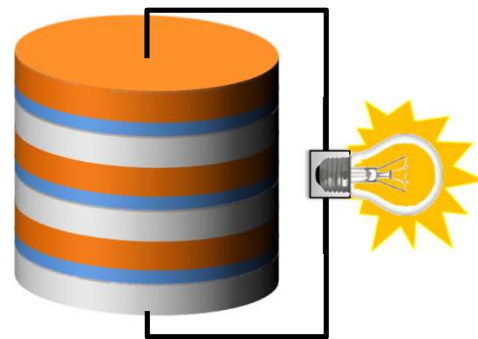
batterie di celle galvaniche in serie



batterie di celle galvaniche in serie



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

“pile” e “batterie”

“batterie” (di celle)

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



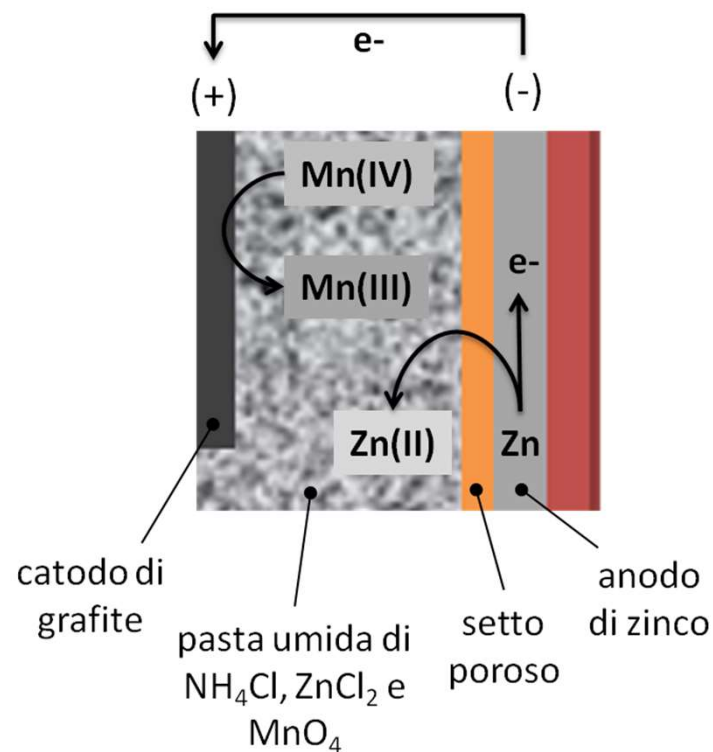
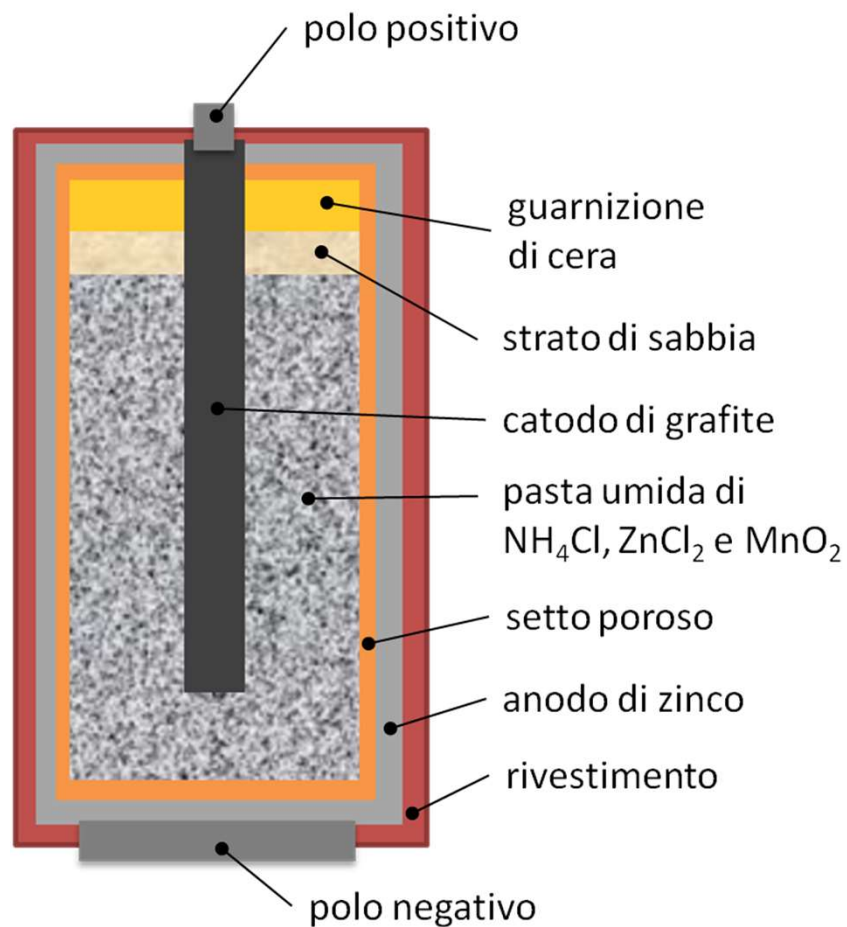
primarie (pile)

non possono essere
ricaricate quando si
esauriscono

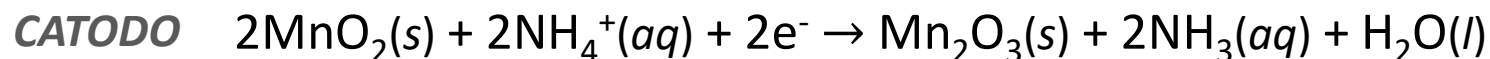
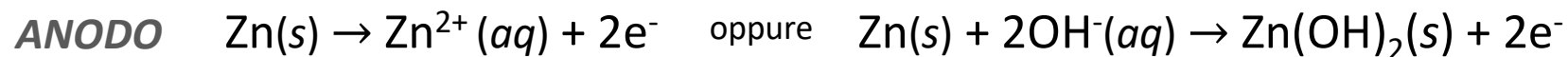
secondarie (accumulatori)

possono essere ricaricate
quando si esauriscono

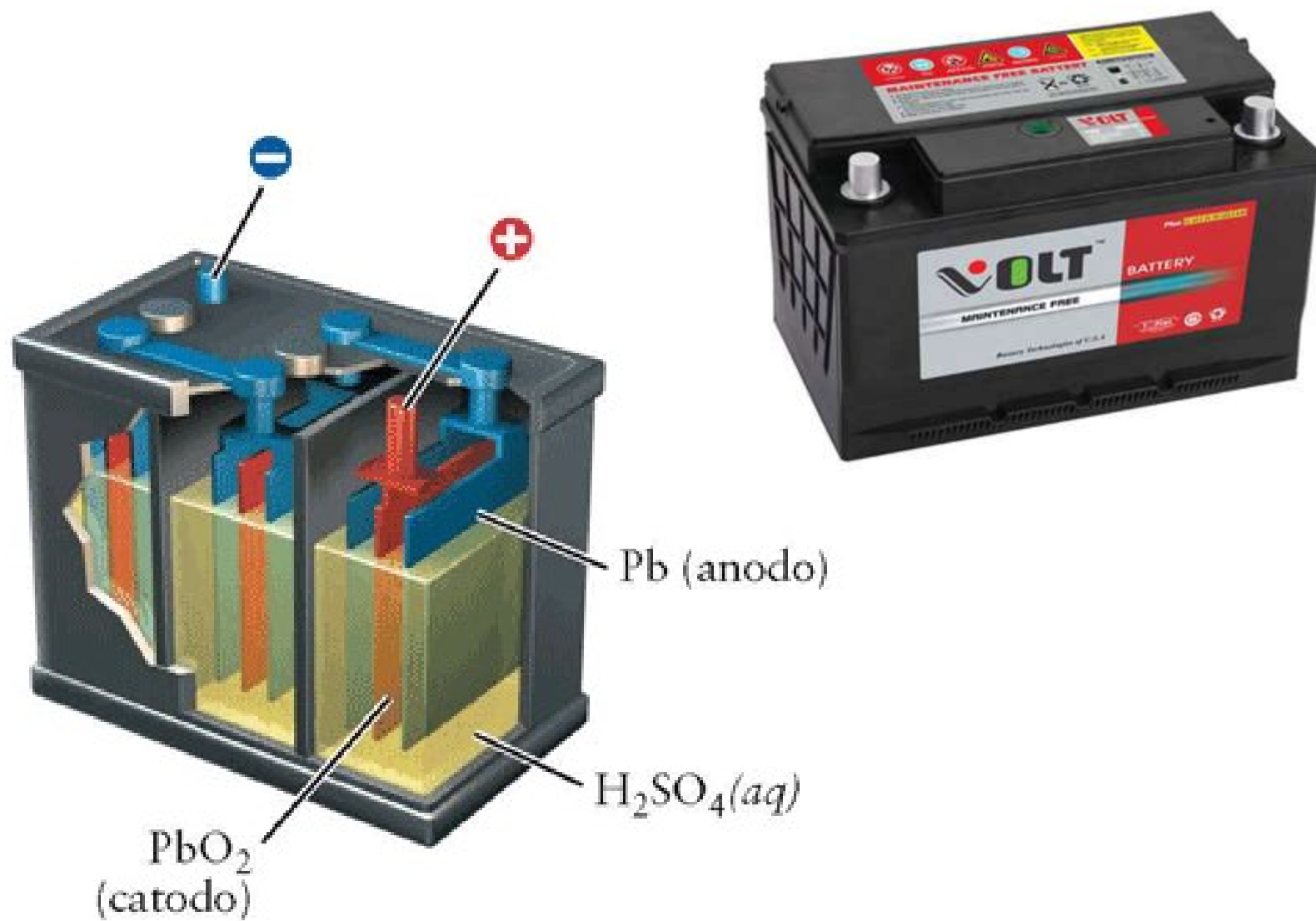
pile a secco Leclanché (zinco-carbone)



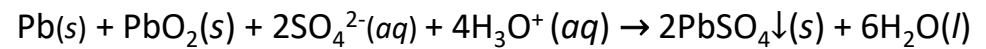
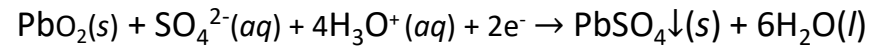
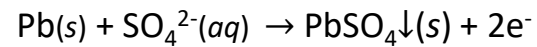
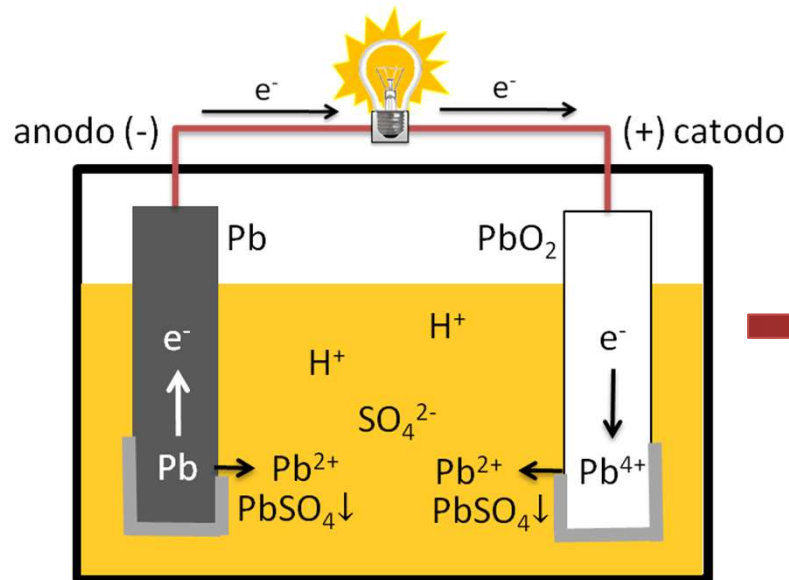
“pile alcaline”, KOH al posto di NH_4Cl



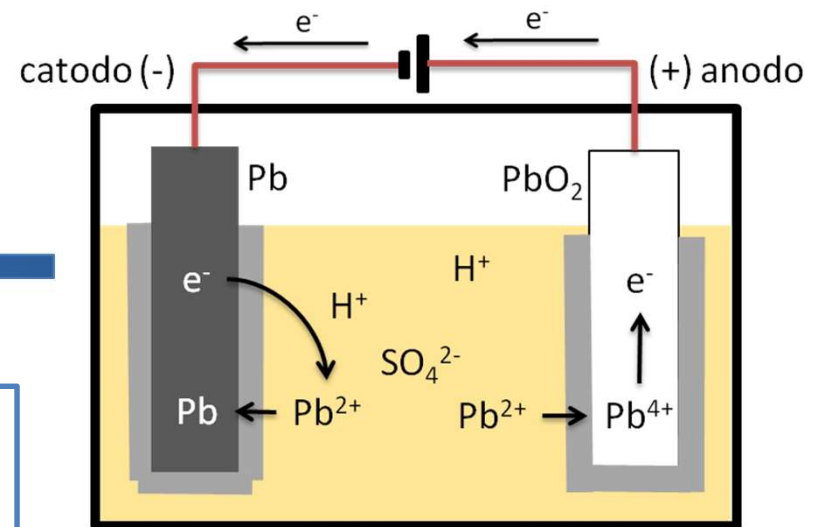
accumulatore al Pb



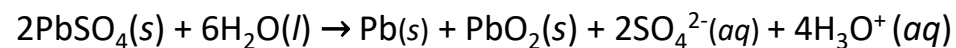
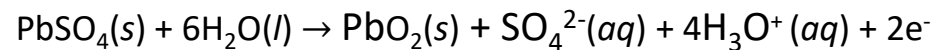
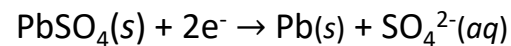
accumulatore al Pb



scarica



ricarica

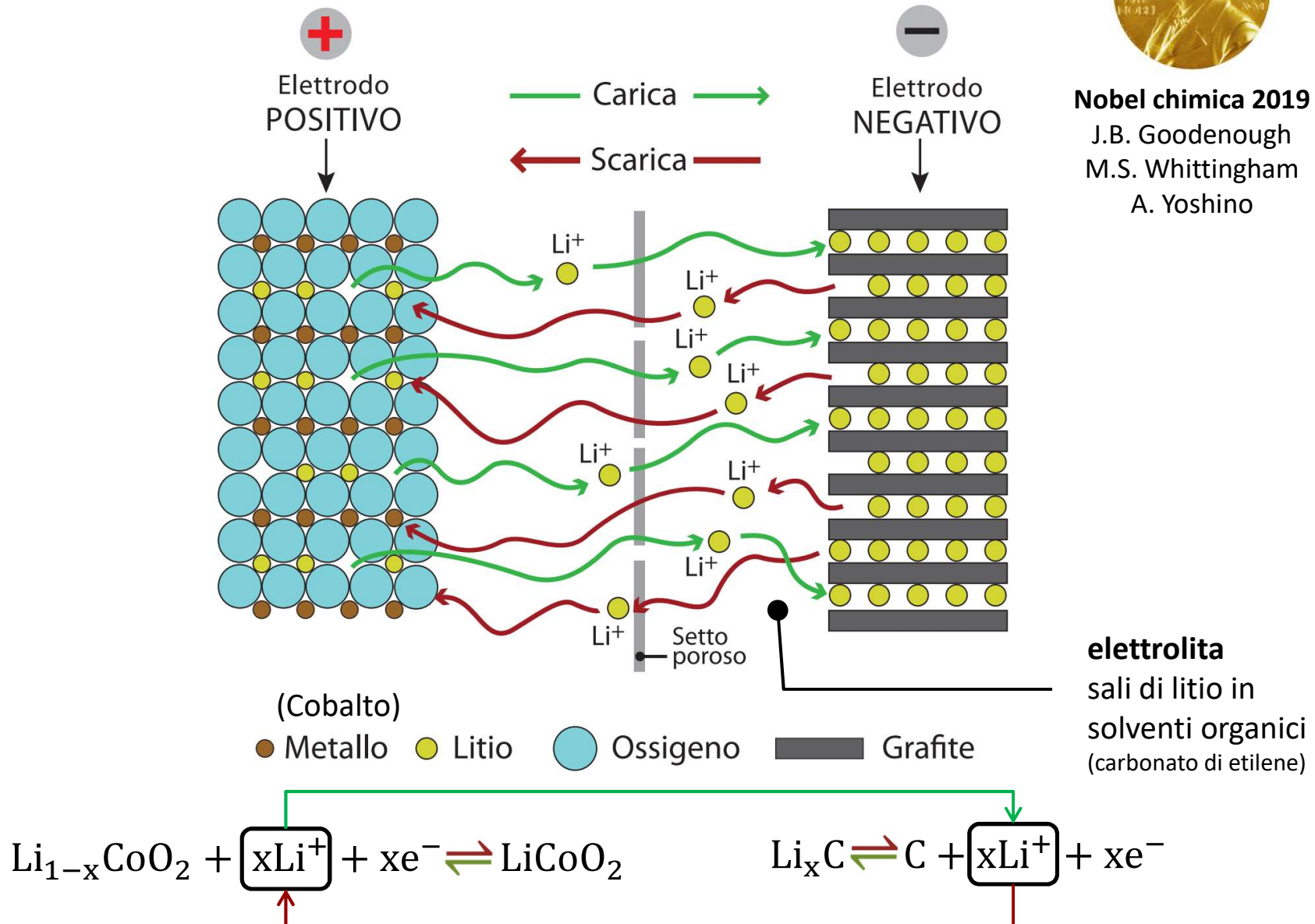


batterie agli ioni litio



Nobel chimica 2019

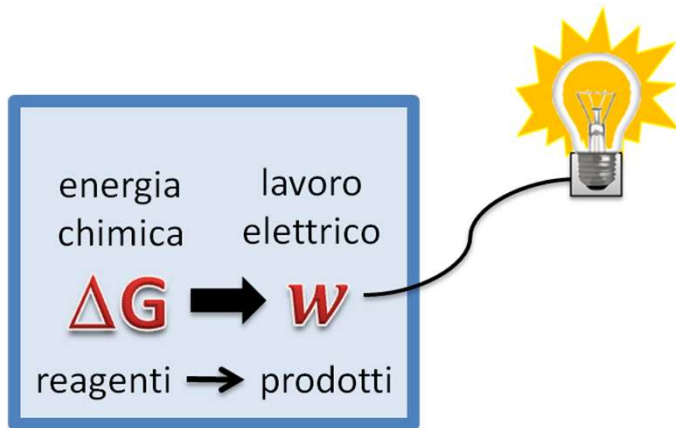
J.B. Goodenough
M.S. Whittingham
A. Yoshino



celle a combustibile

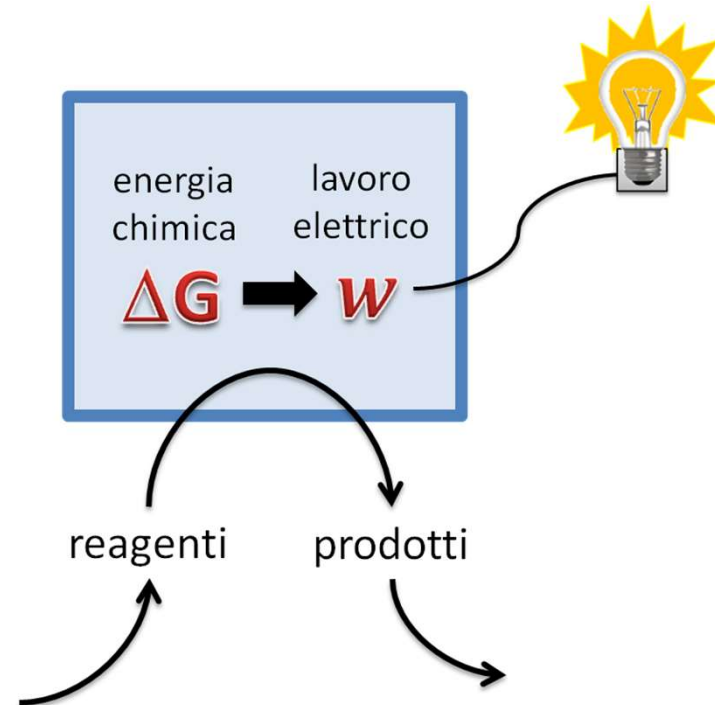
celle galvaniche

sistema chiuso, reagenti
si consumano fino ad
esaurimento della cella

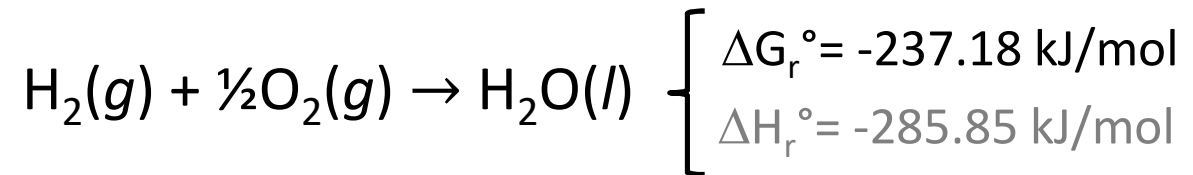


celle a combustibile

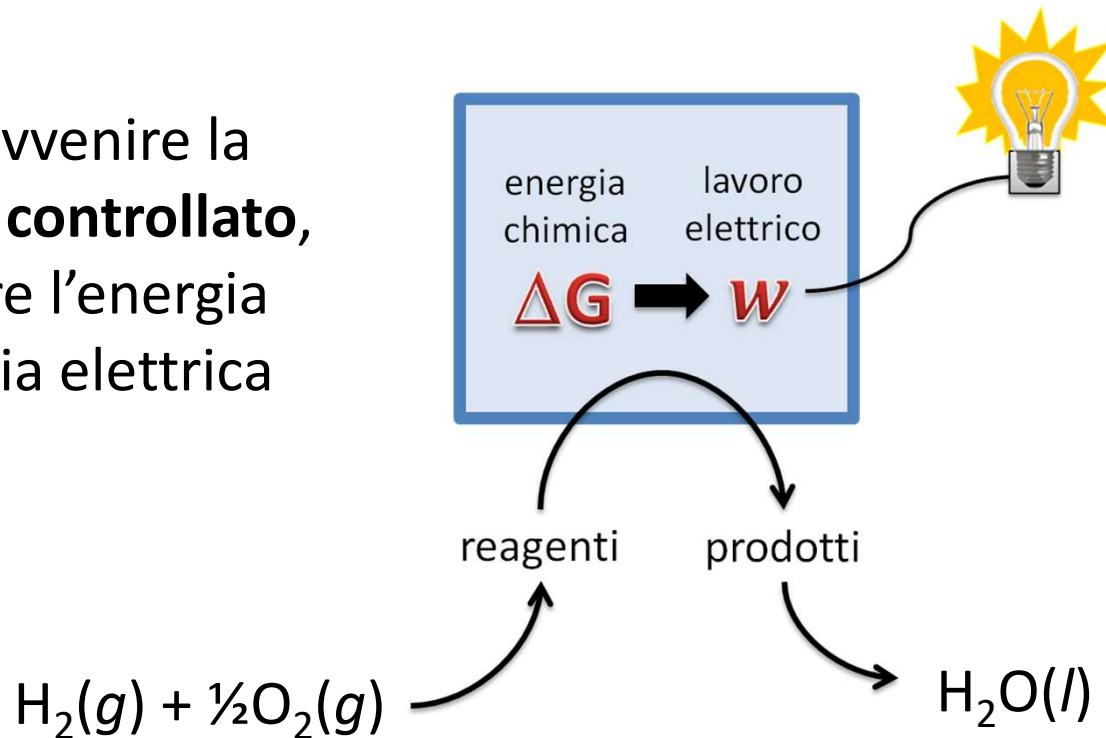
sistema aperto a
funzionamento continuo,
fornendo reagenti
rimuovendo i prodotti



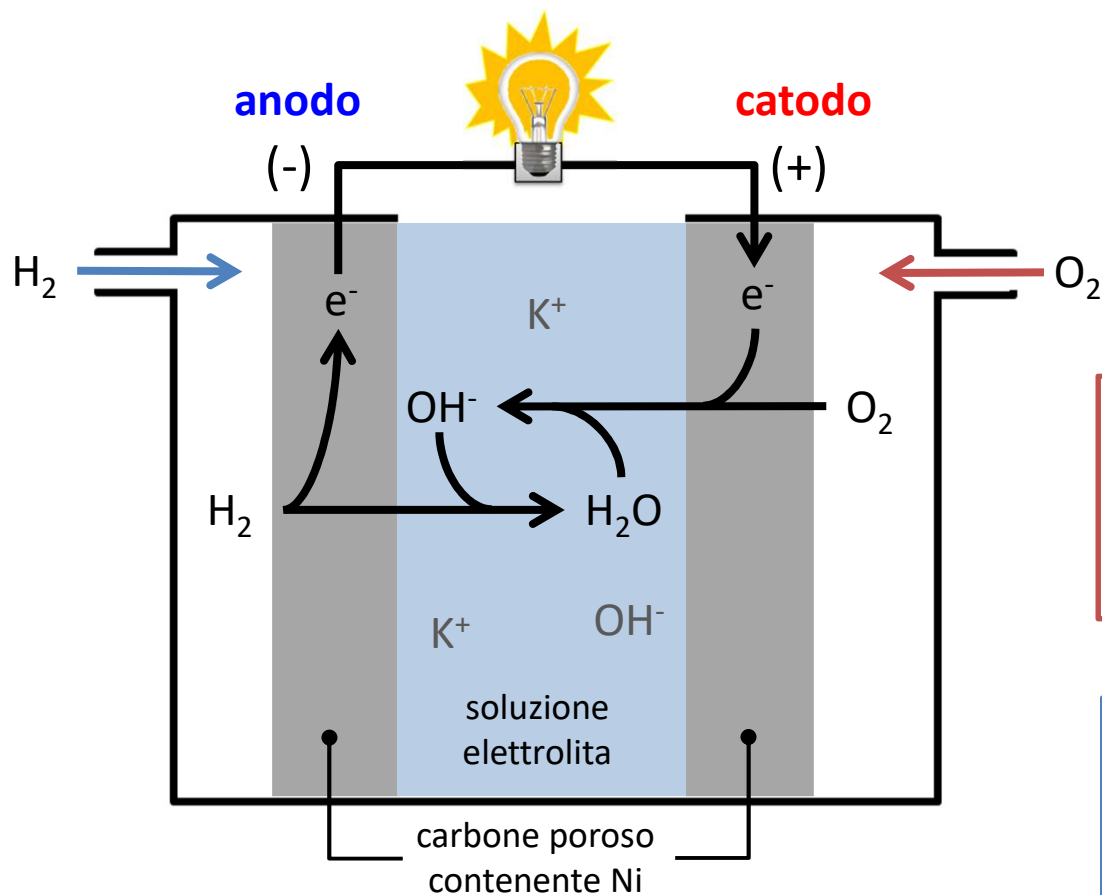
celle a combustibile



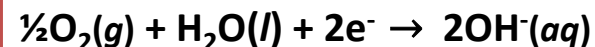
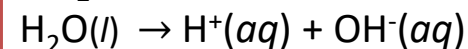
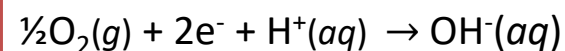
vorremmo far avvenire la
reazione in **modo controllato**,
tale da convertire l'energia
chimica in energia elettrica



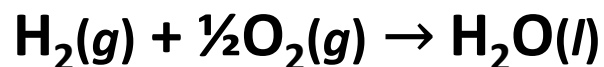
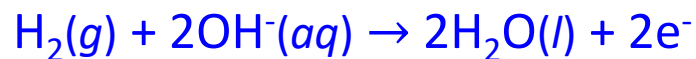
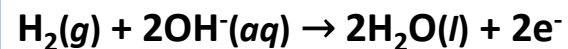
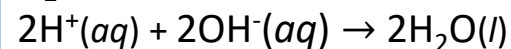
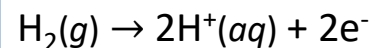
celle a combustibile



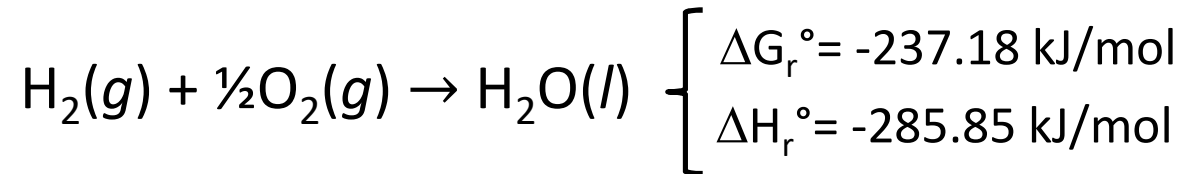
catodo



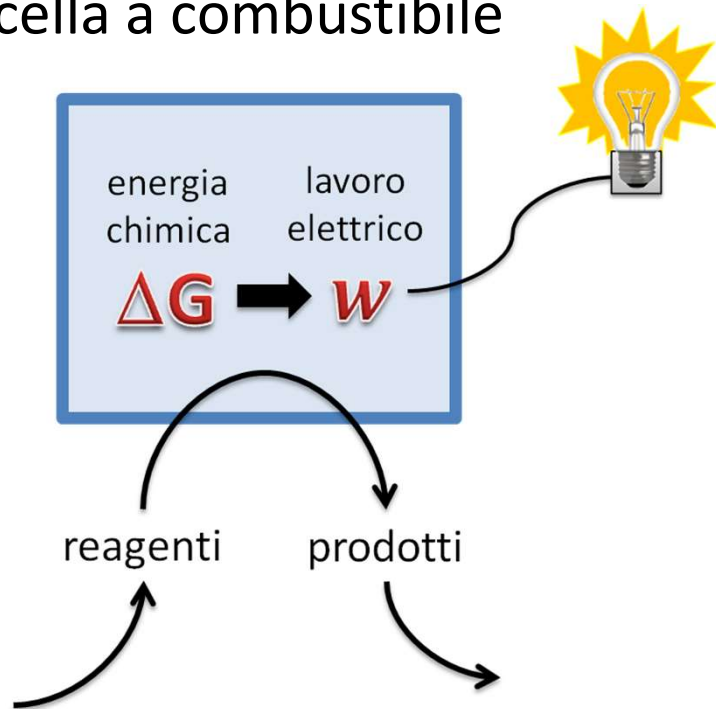
anodo



celle a combustibile

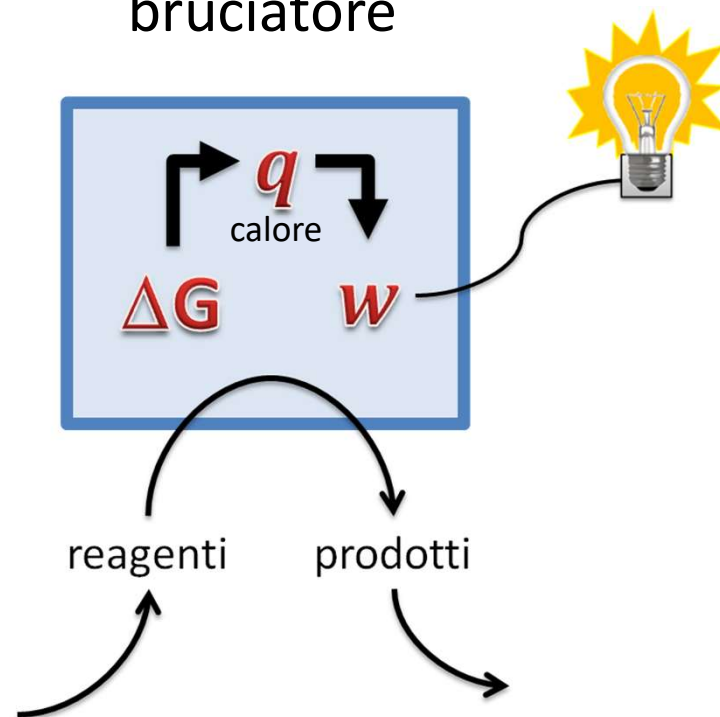


cella a combustibile



efficienza 60-70%

bruciatore

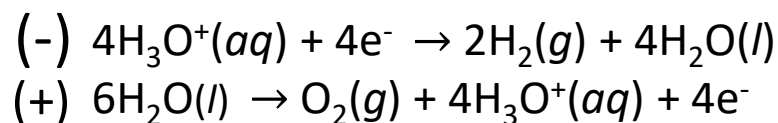
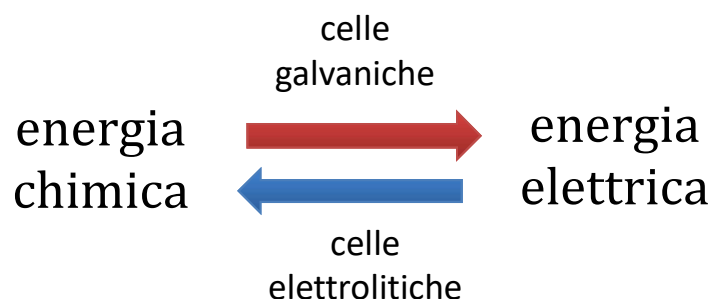


efficienza 30-35%

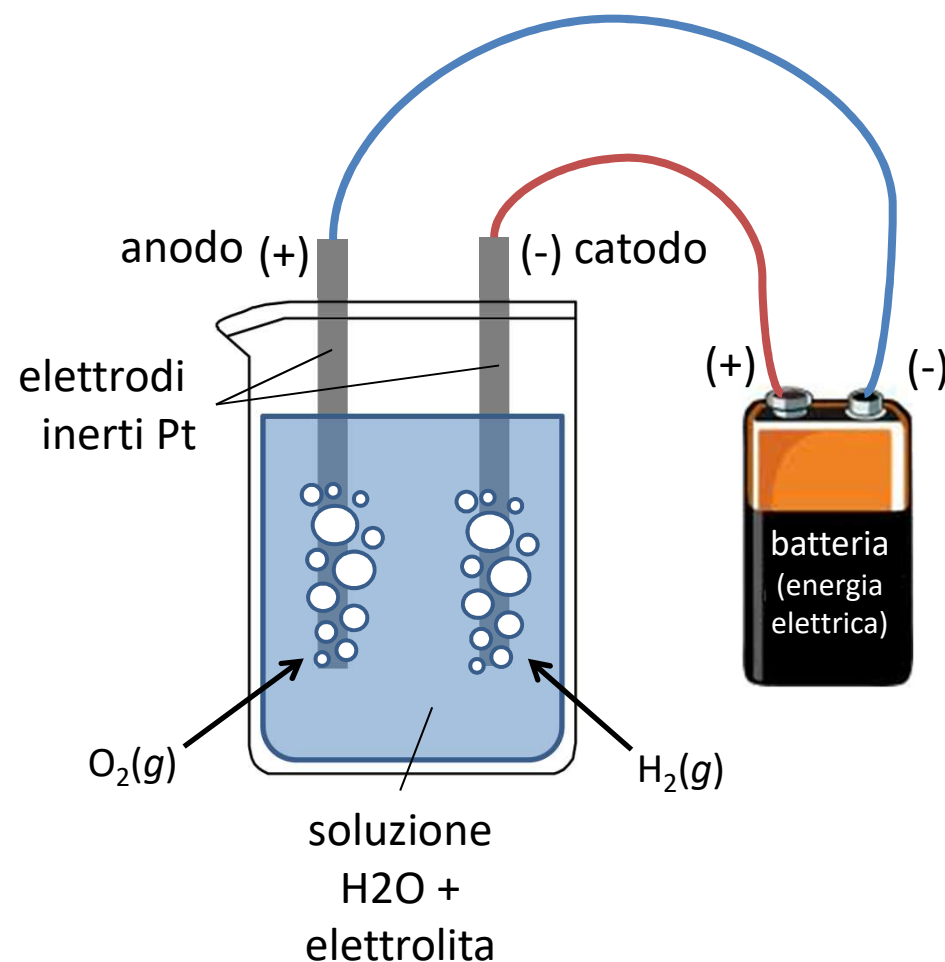
celle elettrolitiche

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 discioglie 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 →

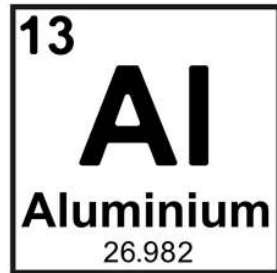
quantità di carica elettrica (= i·t) ↓

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

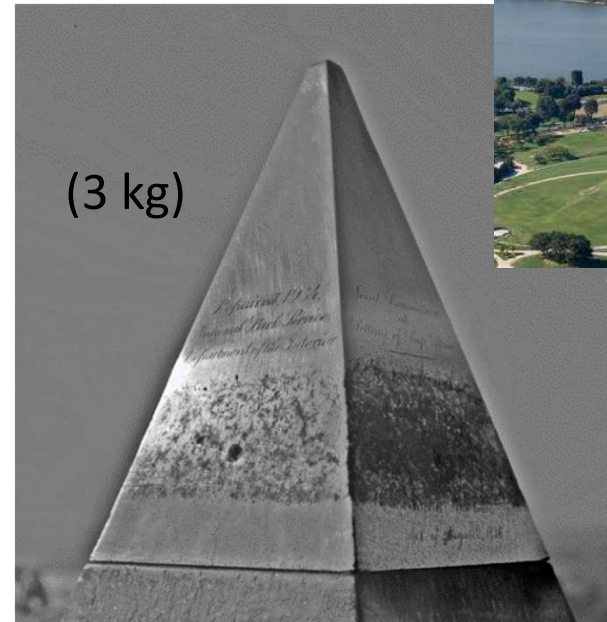
massa molare ↓

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

Produzione dell'alluminio (processi Bayer e Hall-Heroult)



Napoleone III
(1808-1873)



(3 kg)



Washington Monument Capstone (1884)

Processo Bayer (1888)



bauxite

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (30-54%)

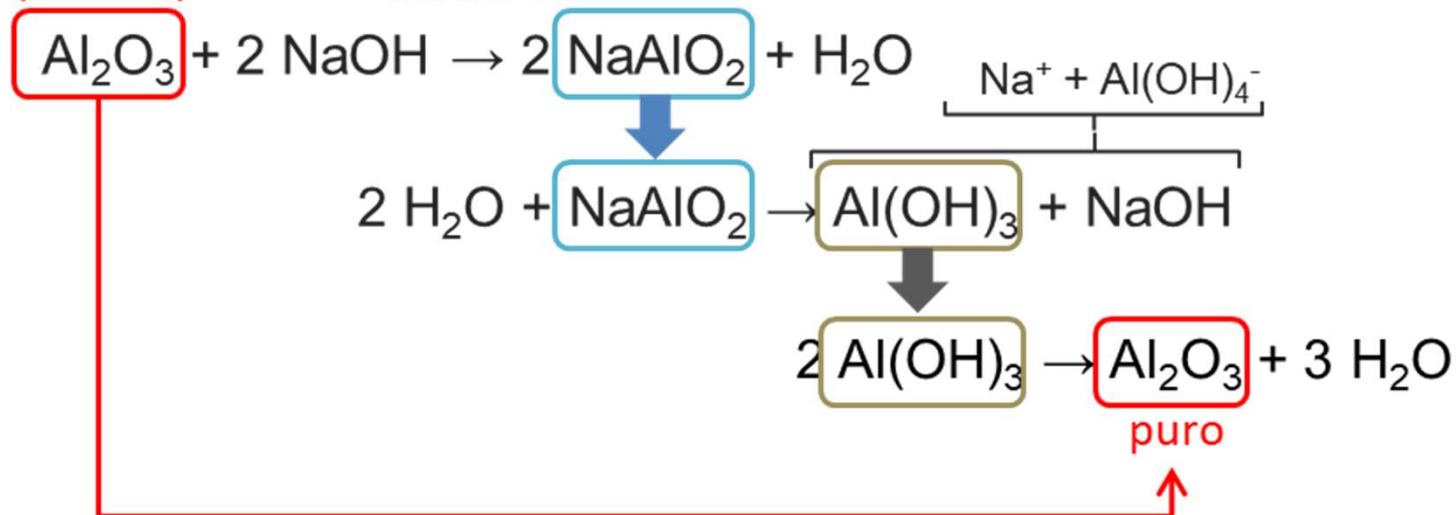
SiO_2

Fe_2O_3 , FeO

TiO_2



(bauxite)



“fanghi rossi”
 (“red mud”)

Processo Hall (1886)

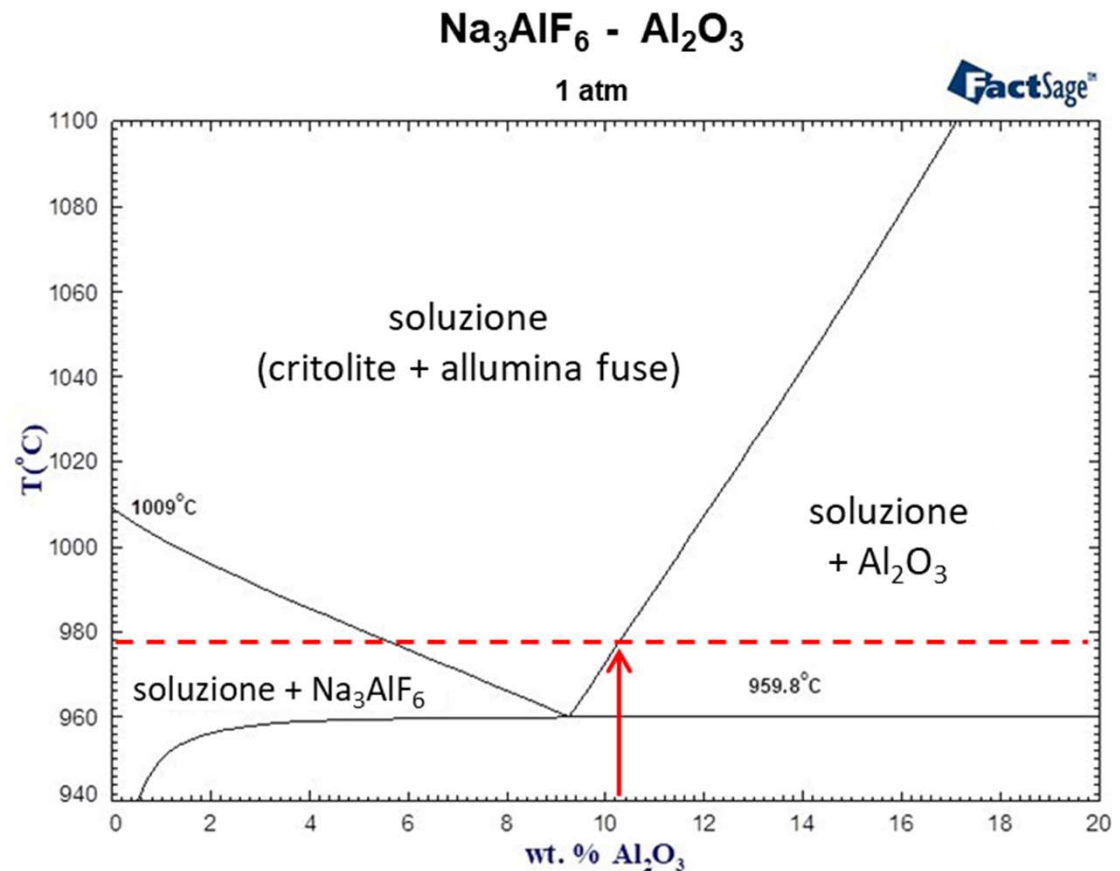
processo di elettrolisi con riduzione di ioni alluminio (sali) ad alluminio metallico



(allo stato fuso)

$T_{\text{fus}} > 2000^\circ\text{C} !!!$

utilizzo miscela di Na_3AlF_6
(criolite) e Al_2O_3 (allumina)
(80%/10%) più
altri fondenti (CaF_2 , Li_2CO_3):
punto di fusione si abbassa a
960-980 °C



Processo Hall (1886)

processo di elettrolisi con riduzione di ioni alluminio (sali) ad alluminio metallico

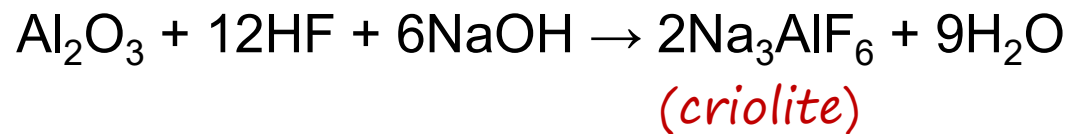


(allo stato fuso)

$T_{\text{fus}} > 2000^\circ\text{C} !!!$

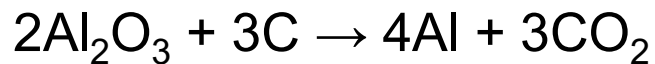
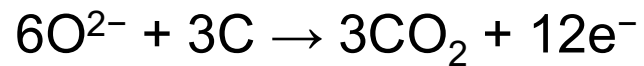
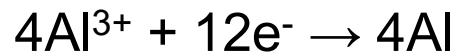
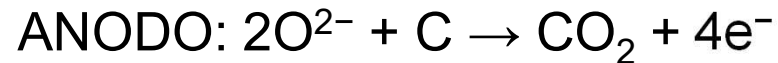
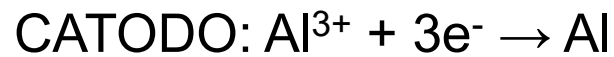
utilizzo miscela di Na_3AlF_6
(criolite) e Al_2O_3 (allumina)
(80%/10%) più
altri fondenti (CaF_2 , Li_2CO_3):
punto di fusione si abbassa a
960-980 °C

sintesi criolite

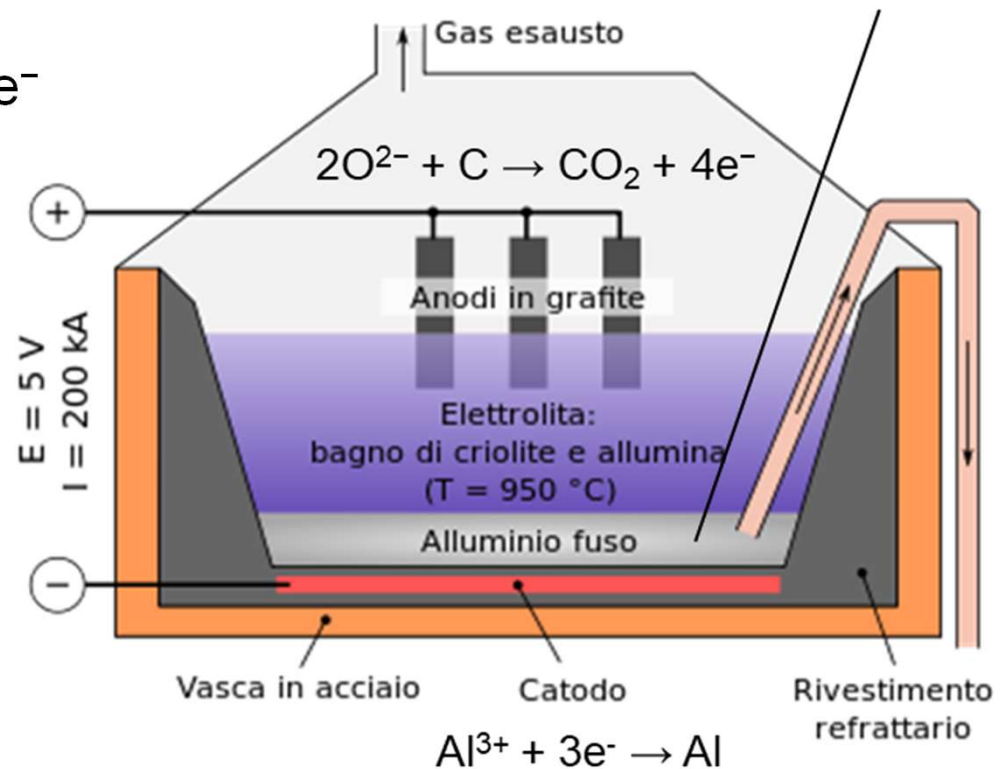


Processo Hall (1886)

processo di elettrolisi con riduzione di ioni alluminio (sali) ad alluminio metallico



*processo energivoro
e che produce CO_2*

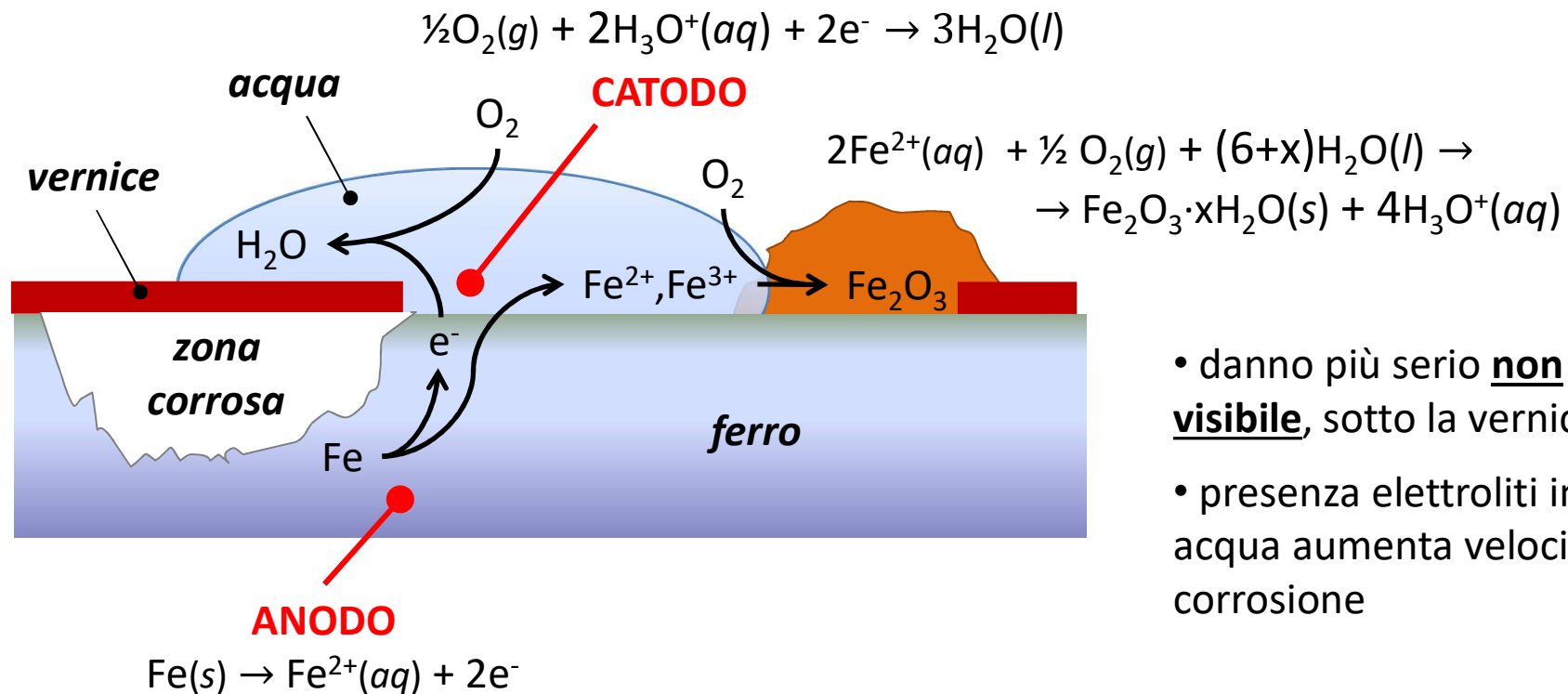


processi di corrosione

corrosione elettrochimica del ferro



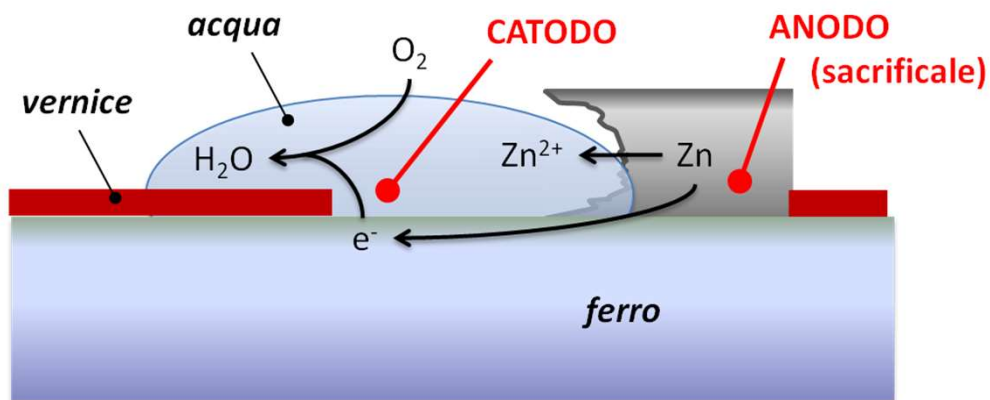
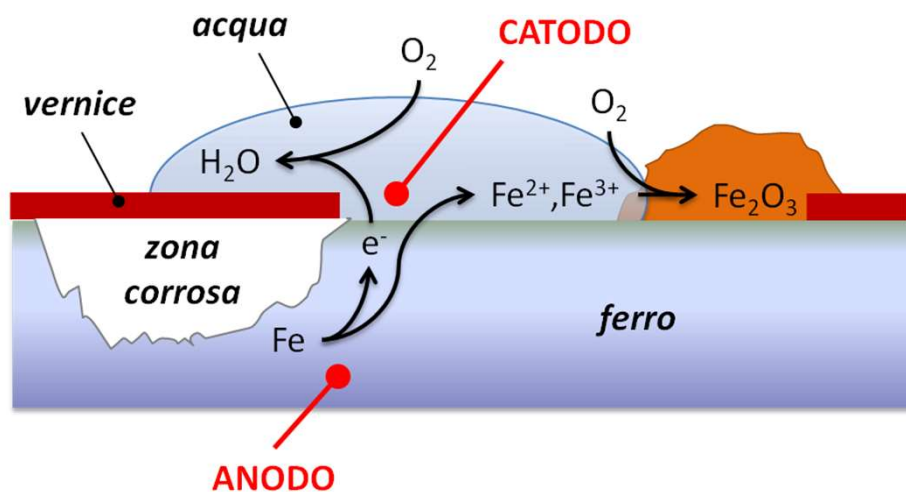
il pezzo di Fe diviene una cella galvanica in corto-circuito, in cui alcune zone del metallo funzionano da catodo ed altre da anodo



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

protezione dalla corrosione

(protezione catodica)



“anodo sacrificale” (Zn, Mg)

