

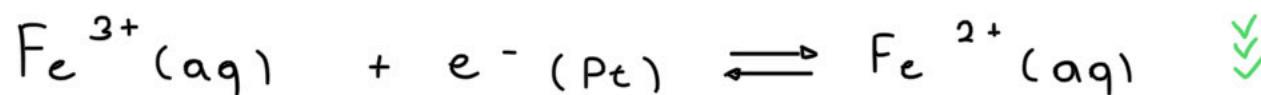
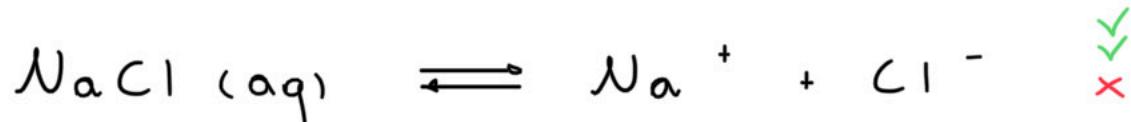
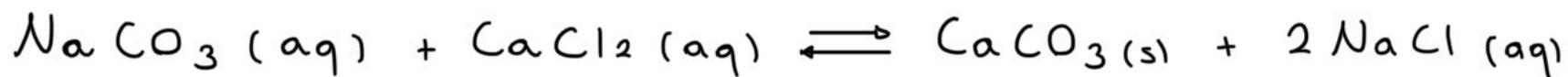
CAPITOLO 13: ELETROCHIMICA

Le reazioni eletrochimiche coinvolgono specie cariche, ma non sempre ciò è sufficiente affinché siano considerate tali.

CONDIZIONI:

- È eterogenea
- Ci sono specie cariche
- C'è un trasferimento netto di carica tra le fasi

ESEMPIO: Quale di queste è e.chimica?



⚠ Anche l' e^- è una specie chimica

⚠ In una reazione el.chimica c'è un ΔV perciò non basta K_{eq} per descrivere l'equilibrio

ELETROLITA

Sostanza che in un solvente si scioglie in ioni, la soluzione ioni + solvente, è detta soluzione eletrolitica (NOTAZIONE: ey)

ELETTRODO

È la fase che conduce (o colleziona) gli e^- . A volte si intende come tutto il sistema (elettrodo + soluzione eletrolitica). NOTAZIONE: ed

ANODO

Elettrodo in cui avviene la riduzione

CATODO

Elettrodo in cui avviene l'ossidazione

DIFFERENZA DI POTENZIALE

$$E = \Delta V = \phi_{ed} - \phi_{ey}$$

! Notazione:

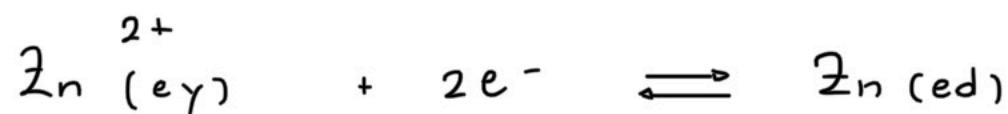
$$\phi = V = [J/C]$$

ed: Specie in cui all'inizio ho e^-

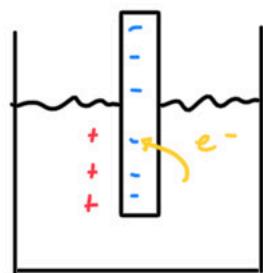
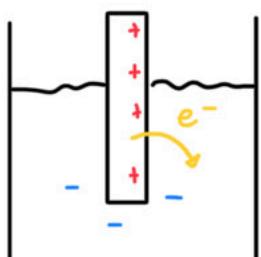
ey: Specie in cui vanno gli e^-

ESEMPIO:

Consideriamo una barretta di Zn immersa in una soluzione di $ZnSO_4$ (Zn^{2+}), la reazione e':

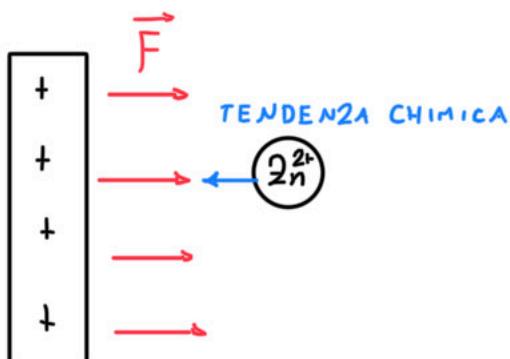


Le situazioni che possono verificarsi sono due:



! Lo strato tra + e - e' detto doppio strato elettrico e il ΔV e' quello tra losrato + e -

Si avra' una tendenza chimica che vorra' far avvenire la reazione verso destra, ma mano a mano che la barretta si carica, si avra' una forza estatica che contrastera' gli ioni Zn^{2+} ad avvicinarsi a $Zn(s)$.



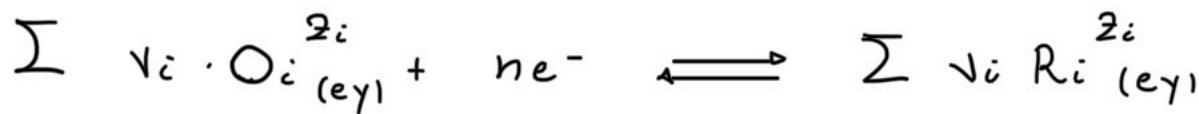
! Cio' significa che E sara' funzione di a: e delle caratteristiche delle specie

LEGGE DI NERNST

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i a_i^{v_i} \right)$$

DIMOSTRAZIONE

Si consideri una generica reazione chimica:



O_i = specie che si ossida (con relativa carica z_i)

R_i = specie che si riduce

n = opposto del coefficiente stochiometrico di e^- ($-v_{e^-}$)

- Considero l'ey come un sistema a P, T costanti (collegato a una riserva termica e a due riserve di lavoro (meccanico ed elettrico))

Applico il 1° PRINCIPIO:

$$dU = dW + dQ + dW_{el}$$

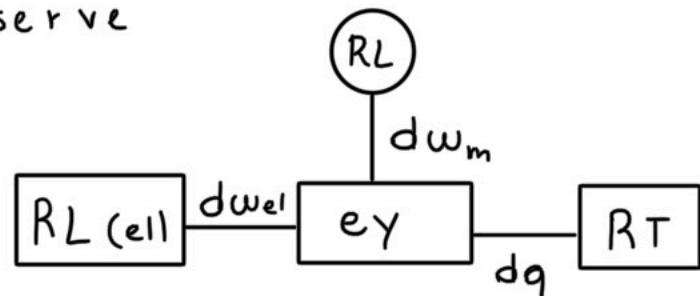
$$dW = p dV$$

$$dQ = -T dS \quad \leftarrow \quad d\sigma(\text{universo}) = -\frac{dQ}{T} + dS_{ey} = 0 \text{ (equilibrio)}$$

T = COSTANTE

$$\cancel{dU} = pdV - TdS - dW_{el}$$

$$dW_{el} = \frac{dG}{pdV - TdS}$$



⚠ Cio' significa che il W_{el} massimo che il sistema puo' fare e' pari a ΔG .

$$dG = E dq$$

Se la reazione va avanti di un certo grado di avanzamento, la carica sarà data da:

$$dq = n d\varphi \cdot F \quad \text{con } F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$dG = -nFE d\varphi$$

$\Delta_r g$

$$\boxed{\frac{\partial G}{\partial \varphi}} = -nFE$$

$$\boxed{\Delta_r g = -nFE}$$

$$\Delta_r g = \sum_i v_i \mu_i = -nFE$$

ma si aveva che $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

$$\sum v_i \mu_i^\circ + RT \ln (\prod a_i^{v_i}) = -nFE$$

$$E = -\frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{nF} - \frac{RT \ln (\prod a_i^{v_i})}{nF}$$

A questo punto chiamo il primo termine E° , espresso come:

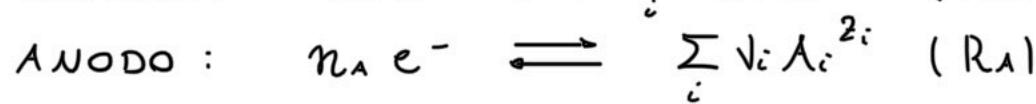
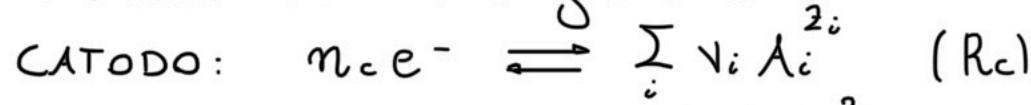
$$-\Delta_r g^\circ / nF = E^\circ$$

si ottiene così l'equazione finale

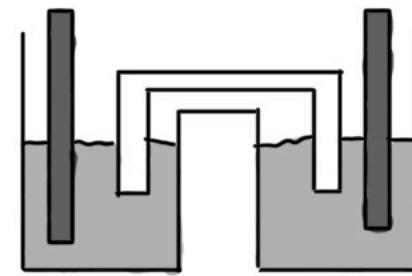
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln (\prod a_i^{v_i})$$

POTENZIALE DI CELLA

Consideriamo una generica:



$$R = R_c - R_A \xrightarrow{\text{BILANCIO}} R = n_A R_c - n_c R_A$$



$$E_{\text{CELLA}} = \Delta V_{c,A} = E_c - E_A$$

$E_{\text{CELLA}} > 0 \rightarrow \text{SPONTANEA}$

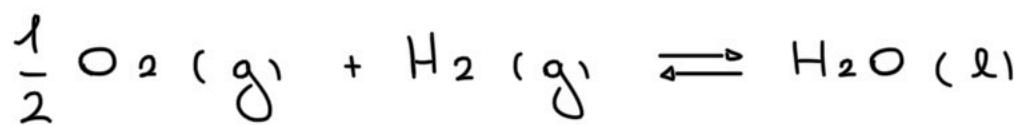
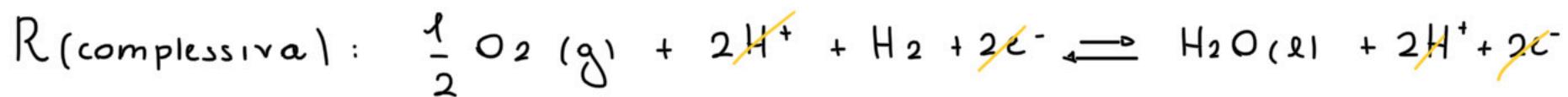
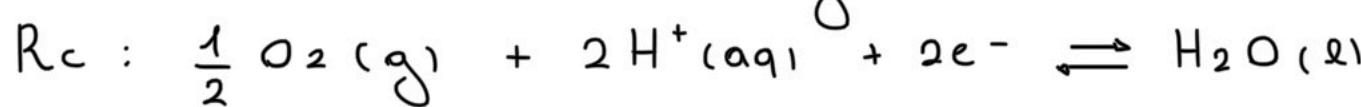
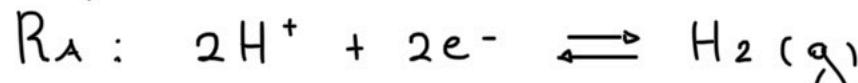
$E_{\text{CELLA}} < 0 \rightarrow \text{NON SPONTANEA}$

$E_{\text{CELLA}} = 0 \rightarrow \text{EQUILIBRIO}$

Derivano da

$$\Delta r g = -nFE$$

ESEMPIO: Consideriamo un sistema in cui avvengono le reazioni oss/rid:



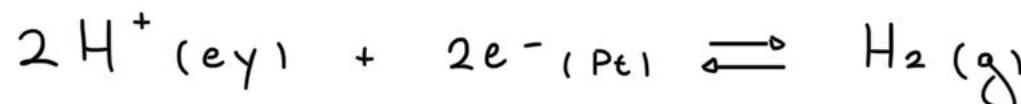
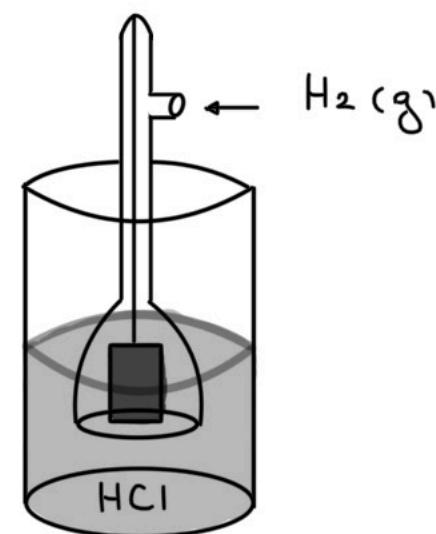
! Misurare E° di H^+ e difficile, perche' $\Delta r g^\circ$ richiede che $x_i \rightarrow 1$ ma una soluzione di soli H^+ sarebbe impossibile. Un metodo potrebbe essere quello di usare un voltmetro, ma dato che anche quello e' fatto di metallo, ci sarebbe interferenza con quello.

ELETRODO STANDARD A IDROGENO

Costituito da un elettrodo di Platino in una soluzione di H^+ con attività unitaria, presso cui si fa gorgolliare $H_2(g)$ a $P = 1 \text{ bar} \rightarrow a_{H_2} = 1$.

Per definizione tale reazione è presa come **stato standard** ed ha potenziale nullo ad ogni T .

In questo modo è possibile misurare E° di qualsiasi reazione confrontandolo con il S.H.E.



$$E^\circ_{H_2/H^+} = 0V$$

LEGAME TRA ECELLA E K_{eq}

All'equilibrio, come visto, si ha che:

$$E = 0$$

$$\prod_i a_i^{n_i} = K_{eq}$$

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

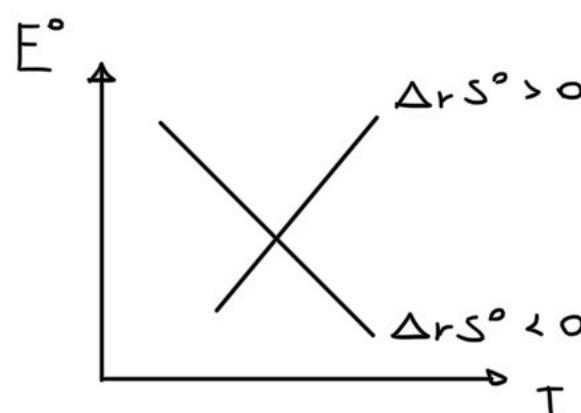
! Cioè significa che si può ricavare K_{eq} da una cella

LEGGE (VANT'HOFF) PER CELLE

Vediamo come cambia E° di una cella a seconda di T :

$$\begin{aligned} \frac{dE^\circ}{dT} &= \frac{d}{dT} \underbrace{\frac{d}{dT} \ln K_{eq}}_{-\Delta r S^\circ} \quad (-\Delta r S^\circ / nF) \quad \text{con } E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ \\ &= -\frac{1}{nF} \Delta r S^\circ \end{aligned}$$

$$\frac{dE^\circ}{dT} = \frac{\Delta r S^\circ}{nF}$$



Si deduce quindi che

- $\Delta r S^\circ > 0 \rightarrow T \uparrow E^\circ \uparrow$
- $\Delta r S^\circ < 0 \rightarrow T \uparrow E^\circ \downarrow$

LEGGE (HESS) PER CELLE

Consideriamo una reazione che e' combinazione lineare di K reazioni:

$$R = \sum_k \alpha_k R_k$$

$$\Delta_r g^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r^\circ g_k \longrightarrow \boxed{\Delta_r^\circ g_k = - n_k F E_k^\circ}$$

$$- n F E^\circ = \sum_k \alpha_k (- n_k F E_k^\circ)$$

$$E^\circ = \frac{1}{n} \sum_k \alpha_k n_k E_k^\circ$$

⚠ Si possono sommare reazioni chimiche ed e. chimiche per usare la legge di Hess, ma basta considerare che:

$$\Delta_r g_k^\circ = - RT \ln K_{eq_k}$$

REAZIONI CHIMICHE

$$\Delta_r g_k^\circ = - n_k F E_k^\circ$$

REAZIONI ELETTROCHEMICHE

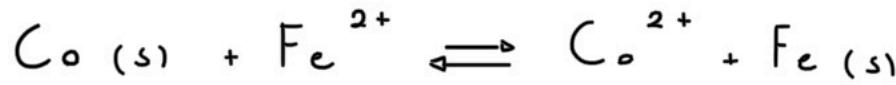
ESEMPIO (13.03)

Sia data la reazione tra Co e Fe nelle seguenti condizioni; la reazione e' spontanea?

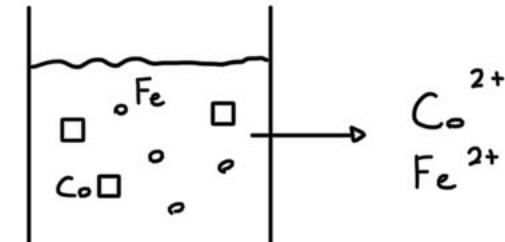
$$T = 298 K$$

$$[Fe^{2+}] = 1.94 M$$

$$[Co^{2+}] = 0.15 M$$



$$\alpha_i \sim C_i / C^\circ$$



⚠

$$\alpha_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$$

con $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$



$$E_C = E_c^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{C^\circ} = -0.431 V$$

$$E_A = E_A^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Co^{2+}]}{C^\circ} = -0.301 V$$

$E_{CELLA} = -0.13 V \Rightarrow \text{NO SPONTANEA}$

POTENZIALE ELETTROCHEMICO

Dobbiamo generalizzare G per avere $\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{i+3}} = \mu_i$, ripartiamo dal 1° principio:

$$dE = dQ + dW_{\text{mecc}}$$

con $E = U + \underbrace{K}_{\text{cinetica}} + \underbrace{\Psi}_{\text{potenziale}}$

⚠ Ψ e' l'energia potenziale (comprende quella elettrica, gravitazionale, di interfaccia, ...)

⚠ Consideriamo trascurabili
le energie varie tranne quella potenziale e. statica

- Mg^2 (gravitazionale)
- $\phi \cdot q$ (elettrica)
- $-\sigma A$ (superficiale)

$$dU + d\Psi = TdS - pdV$$

Cio' ci da che:

$$d(U + PV - TS)_{T,P} + d\Psi = 0$$

ossia:

$$dG|_{T,P} + d\Psi = 0$$

$$d(G + d\Psi)|_{T,P} = 0$$

La condizione evolutiva per cui e':

$d(G_{T,P} + \Psi) \leq 0$

⚠ Notazione: $\tilde{G}_{T,P} = G_{T,P} + \Psi$

Si definisce un nuovo potenziale T.D. (energia libera generalizzata)

$$\tilde{G} = G_{T,P} + \Psi$$

$$\tilde{A} = A_{T,P} + \Psi$$

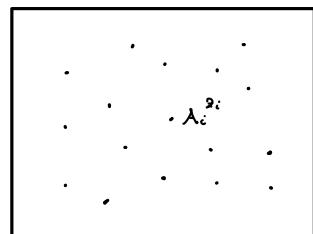
Proviamo a esprimere nuovamente μ_i .

Se vogliamo trovare la carica nel sistema:

$$q = \sum_i N_i \cdot z_i \cdot F$$



$$\tilde{G}(T,P,\underline{N},\phi) = G(T,P,\underline{N}) + \phi \sum_i N_i z_i F$$



Cerchiamo ora \tilde{g}_i° (parziale molare) :

$$\overline{\tilde{g}}_i^{\circ} = \left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{\neq i}, \phi} \longrightarrow \tilde{\mu}_i^{\circ} = \text{POTENZIALE ELETROCHIMICO}$$

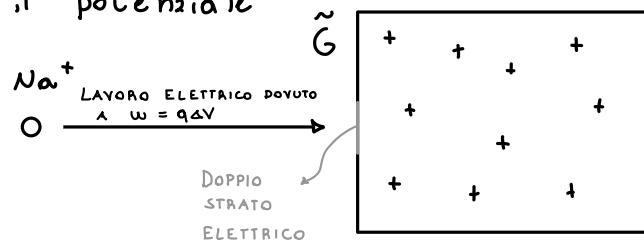
$$\tilde{\mu}_i^{\circ} = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{\neq i}, \phi} = \frac{\mu_i}{\text{CHIMICO}} + \frac{2iF\phi}{\text{ELETTROSTATICO}}$$

- ▽ Specie che non si ionizzano
- non sentono il ϕ applicato

$$\tilde{\mu}_i^{\circ} = \mu_i + 2iF\phi$$

OSSERVAZIONE: Se aggiungo N_i al sistema, quanto aumenta l'energia.

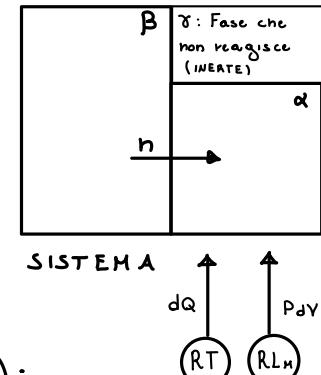
Immagino di portare una specie carica dall' ∞ al sistema. Si ha che Na^+ aggiunge al doppio strato e qua il potenziale elettrico prevale, ma quando entra nel sistema il contributo chimico comanda.



DIMOSTRAZIONE NERNST CON $\tilde{\mu}_i^{\circ}$

Consideriamo un sistema (ey) / (ed) e una reazione generica con un passaggio di n cariche \ominus da (ed) a (ey):

$$\sum_i \lambda_i^{2i} = 0$$



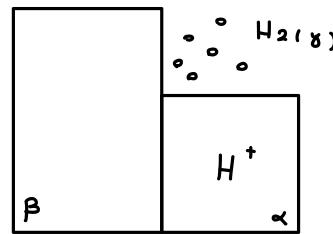
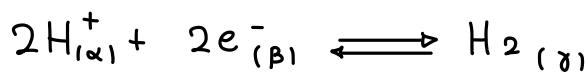
Cerco il minimo della $\tilde{G}|_{T, P, \underline{N}, \phi}$ (cambia solo ξ):

$$\frac{d \tilde{G}}{d \xi} \Big|_{T, P, \phi} = 0 \longrightarrow \Delta r \tilde{g}^{\circ} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^{\circ} = 0 \longrightarrow \text{NERNST}$$

! Per una generica reazione:

$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i^{\circ} = 0$	CHIMICA → $T \alpha_i^{2i} = K_{eq}$ E.CHIERICA → $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \prod \alpha_i^{2i}$
--	--

ESEMPIO:



$$2\tilde{\mu}_{H^+} + 2\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}_{H_2}$$

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\circ + 2 \cdot F \phi$$



$\alpha e^- \cong 1$ (non e' rilevante
il trasferimento di e^-)

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

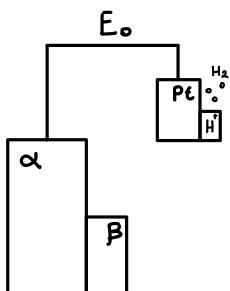
$$2(\mu_{H^+}^\circ + RT \ln a_{H^+} + F \phi^\alpha) + 2(\mu_{e^-}^\circ + RT \ln a_{e^-} - F \phi^\beta) - (\mu_{H_2}^\circ + RT \ln a_{H_2}) = 0$$

$$2F \underbrace{(\phi^\beta - \phi^\alpha)}_{\text{Potenziale } E} = \mu_{H_2}^\circ - 2\mu_{H^+}^\circ - \underline{2\mu_{e^-}^\circ} + RT \ln \frac{a_{H_2}}{(a_{H^+})^2 a_{e^-}}$$

$$nFE = -\Delta_r g^\circ + RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$$

Si e' ottenuta l'equazione di Nernst

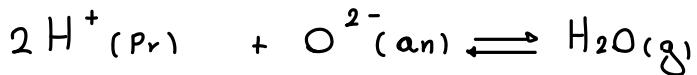
Il potenziale $\mu_{e^-}^\circ$ ci vuole, anche se poi dato che vado a misurare con l' H.S.E., si elimina e non cambia.



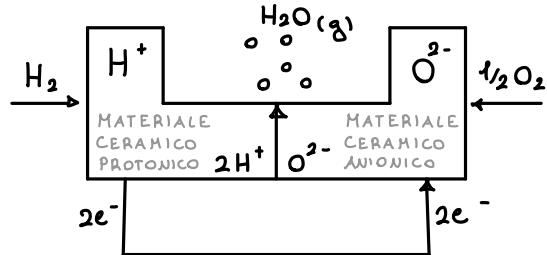
$\mu_{e^-}^\circ$ per Pt e α e'
all'incirca uguale, quindi
quando calcolo $\Delta_r g^\circ$ si
eliminano.

IDEAL CELL

E' un tipo di cella combustibile



! Si dimostra che e' elettrochimica, per cui si puo' veicolare con una d.d.p.



EFFETTO GALVANI

Consideriamo 2 elettrodi (ed) di metalli diversi e consideriamo i potenziali standard μ_e° . Si ha che effettivamente:

$$\mu_e^\circ \alpha \neq \mu_e^\circ \beta \longrightarrow \text{si deve evolvere fino all'equilibrio}$$

Si ha l'equilibrio quando:

$$e^-_{(\alpha)} \rightleftharpoons e^-_{(\beta)} \quad \sum n_i \tilde{\mu}_i = 0$$

α	β
$\mu_e^\circ \alpha$ e-	$\mu_e^\circ \beta$ e-

$$\tilde{\mu}_e^\alpha = \tilde{\mu}_e^\beta$$

$$\mu_e^\circ \alpha - F\phi^\alpha = \mu_e^\circ \beta - F\phi^\beta$$

$$\mu_e^\circ \alpha - \mu_e^\circ \beta = F(\phi^\alpha - \phi^\beta)$$

$$\phi^\alpha - \phi^\beta = \frac{\mu_e^\circ \alpha - \mu_e^\circ \beta}{F}$$

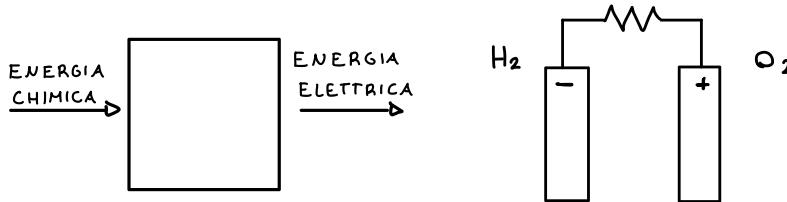
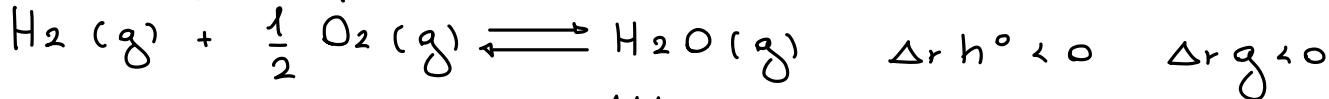
se $\mu_e^\circ \alpha > \mu_e^\circ \beta$ allora si ha un $E > 0$

$$E = \frac{\mu_e^\circ \alpha - \mu_e^\circ \beta}{F}$$

! Sono potenziali piccoli ($\sim mV$), analogia con pressione osmotica

CELLA A COMBUSTIBILE

Un esempio e' quella a H₂ (molto utilizzata)



MOTORE A COMBUSTIONE

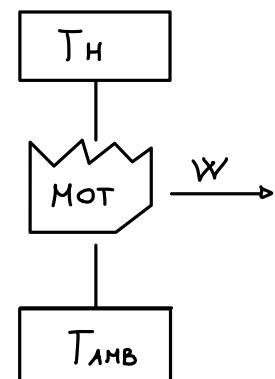
Si realizza come una macchina termica di Carnot nel cilindro che trasforma il calore dissipato in lavoro:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{AMB}}}{T_H} \quad (\text{con } T_{\text{AMB}} = 298\text{K})$$

Confrontiamolo con una F.C. per vedere se "conviene".

In una cella a combustibile si ha:

$$\eta = \frac{W_{\text{el}}}{-\Delta r g^\circ} \quad (\eta_{\text{FC}})$$



Dato che in una cella a combustione, i reagenti sono utilizzati come combustibili nelle macchine termiche, in condizioni di P,T costanti si ha che una seconda definizione di η_{FC} e' la seguente:

$$\eta_{\text{FC}} = \frac{\text{Lavoro compiuto}}{\text{Calore massimo ottenibile}} = \frac{W_{\text{el}}}{-\Delta r h^\circ}$$

⚠ Questo sarebbe il rendimento della F.C. se bruciassimo i reagenti

Confrontiamo ora il rendimento massimo di una FC nelle due definizioni:

$$\text{Defin.: } \eta_{\text{FC}}^{\text{max}} = \frac{\text{MASSIMO LAVORO OTTENIBILE}}{\text{MASSIMO CALORE OTTENIBILE}} \quad (\text{RENDIMENTO LIMITE})$$

$$\eta_{\text{max}} = \Delta r g^\circ / \Delta r h^\circ$$

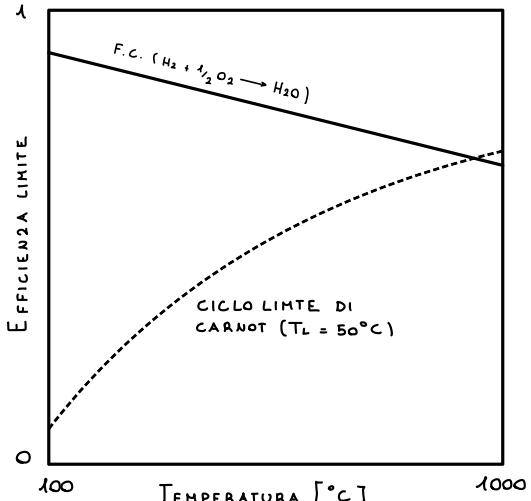
Tale efficienza puo' essere messa a confronto con quella di una macchina termica (di Carnot).

Prendiamo ad esempio una reazione di combustione tra H₂ e O₂ con T_C = 50°C.

Si nota che per una macchina termica di Carnot, l'efficienza limite aumenta con la T, mentre per una cella a combustibile diminuisce (poiché Δq° decresce con T e $\Delta h \approx$ costante)

Si deduce infine che:

1. Una cella a combustibile fornisce efficienze maggiori rispetto a una macchina di Carnot, poiché l'energia chimica "bypassa" il 2° principio della T.D., ossia si ha passaggio da $E_{CHIMICA} \rightarrow E_{ELETTRICA}$, senza passare dal calore.
2. Tuttavia ad alte T è più conveniente una macchina termica poiché il suo rendimento aumenta con la T e supera quello di una cella a combustibile.



DIPENDENZA DA T, P, ~~N~~ DEL POTENZIALE

$$E(T, P, \underline{N}) \longrightarrow \frac{\partial E}{\partial T}, \frac{\partial E}{\partial P}, \frac{\partial E}{\partial N_i}$$

TEMPERATURA

Si ricava dalla legge di Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \pi a^{v_i} \longrightarrow \text{Dipendenza lineare (se } a_i \text{ non dipende da } T)$$

$$\frac{\partial E^\circ(T)}{\partial T} = \frac{\Delta r S^\circ}{nF} \longrightarrow \text{Dipendenza entropica}$$

COMPOSIZIONE

Da Nernst si vede che:

$$\Delta N_{\text{PROD}} > 0 \longrightarrow E \downarrow$$

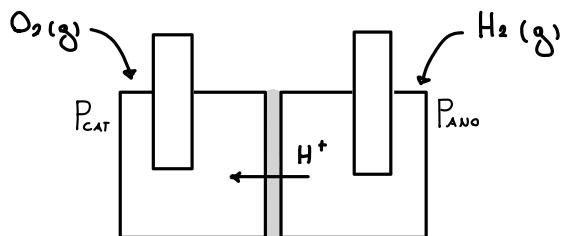
$$\Delta N_{\text{REAG}} > 0 \longrightarrow E \uparrow$$

PRESSESIONE

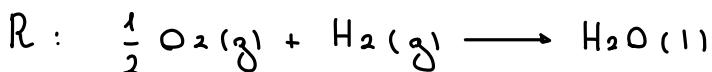
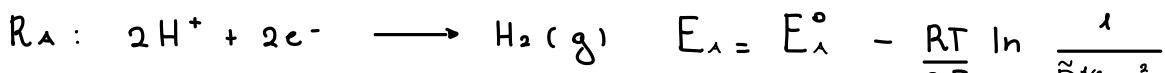
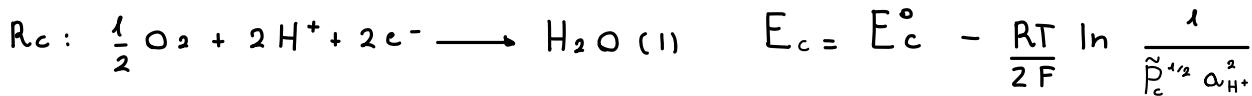
Se anodo e catodo sono separati fisicamente, la P è diversa per i due scompartimenti. In generale dipende dal $\Delta n \varphi$ (ossia se ci sono specie gassose) e si ha $\Delta E = -nF\Delta n \varphi$, quindi si potrebbe pensare che:

$$P \uparrow \longrightarrow E \uparrow \quad (\text{NON SEMPRE}) \longrightarrow \text{Sotto alcuni esempi:}$$

ESEMPIO: PEM FUEL CELL (a membrana polimerica)



⚠ Lavora tra:
• 20°C e 80°C



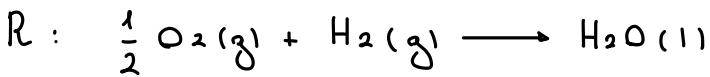
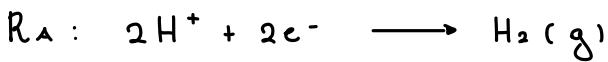
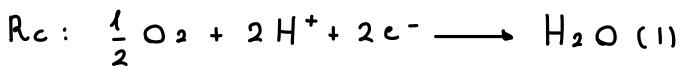
$$E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(\tilde{P}_c^{1/2} \tilde{P}_A^{1/2})^{1/2}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c \uparrow \Delta E \uparrow \\ P_A \uparrow \Delta E \uparrow \end{array} \right.$$

▼ Come ci aspettavamo, sia se aumenta P_A , che P_c , il potenziale di cella aumenta

ESEMPIO: PCFC (a conduttore ceramico)

▼ Lavora ad alte T (500°C - 700°C)



$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \tilde{P}_c}{(y_{\text{O}_2} \tilde{P}_c)^{1/2} \alpha_{\text{H}^+}^2}$$

$$E_A = E_A^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\tilde{P}_A^{1/2} \alpha_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \tilde{P}_c^{1/2}}{y_{\text{O}_2} \cdot \tilde{P}_A}$$

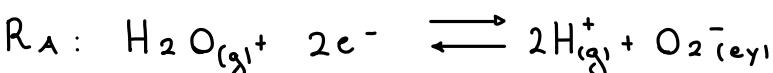
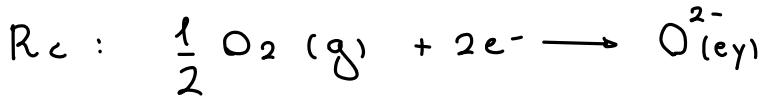
Cio' significa che non vale quanto visto prima

$$\left\{ \begin{array}{l} P_A \uparrow E \uparrow \\ P_c \uparrow E \downarrow \end{array} \right.$$

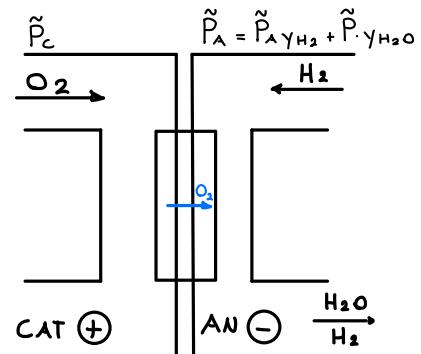
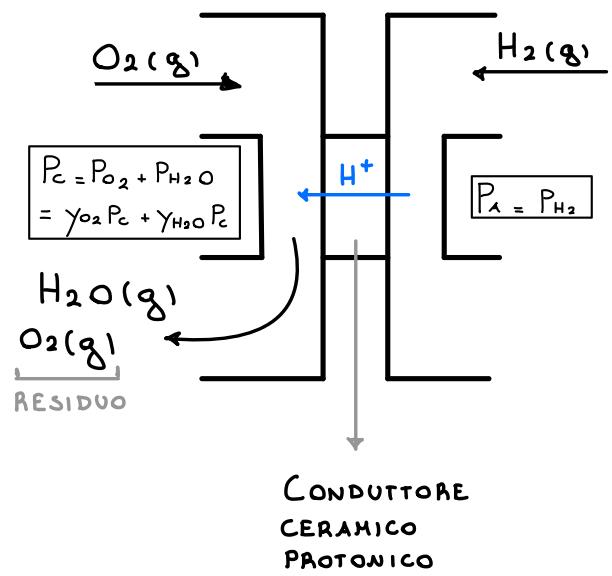
▼ Aumentare P_c fa diminuire il potenziale di cella.

ESEMPIO: SOLID OXYDE FC (600°C - 1000°C)

Si usa una membrana che diffondono O^{2-}



$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{O}^{2-}}}{\tilde{P}_c^{1/2}}$$



$$E_A = E_A^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha_{O_2^-} \cdot Y_{H_2} \tilde{P}_A}{\tilde{P}_A \gamma_{H_2O}} \right)$$

$$E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{P_c^{1/2}} \right)$$

Sì ha quindi che:

$$\begin{cases} P_c \uparrow \quad E \uparrow \\ P_A \uparrow \quad E = \end{cases}$$

⚠ In conclusione controllare sempre caso per caso gli effetti della pressione sulle semireazioni!

ESERCIZIO 13.04

BATTERIA A FLUSSO

Sono batterie alimentate a voltaggio che si "ricaricano" di reagenti automaticamente.

Un esempio è quella a Vanadio:



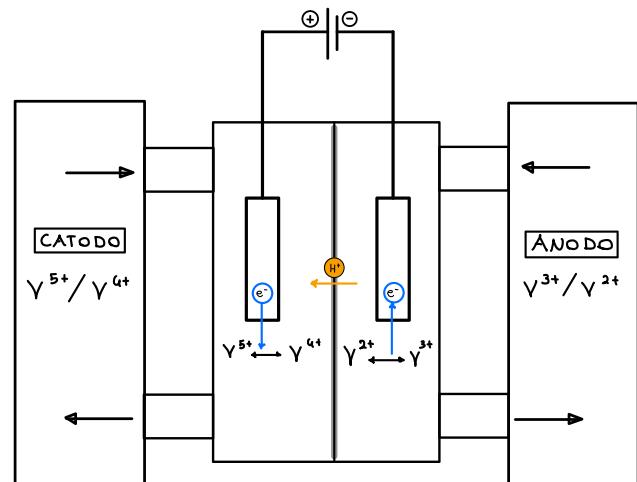
$$E_C^\circ = 1.00V$$

$$E_A^\circ = -0.225V$$

Sì chiede quanto è l' E :

$$E_C = E_C^\circ - \frac{RT}{1F} \ln \frac{\tilde{C}_{a^+}}{\tilde{C}_{5^+} \tilde{C}_{H^+}^{2^+}} = 1.25V$$

$$E_A = E_A^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\tilde{C}_{2^+}}{\tilde{C}_{3^+}} = -0.43V$$



$C[V^{5+}] = 1M$	$C[V^{2+}] = 1M$
$C[V^{4+}] = 10^{-3}M$	$C[V^{3+}] = 10^{-3}M$
$C[H_2SO_4] = 2M$	

DATI ESERCIZIO (FITTI)

$$E = E_C - E_A = 1.68V$$