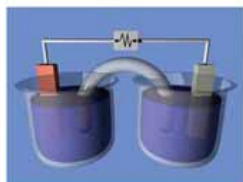


Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezione 29-30
2010

Programma: a che punto siamo?

ARGOMENTI	N. LEZIONI	TEORIA*	ESERCIZI
Proprietà dell'atomo e sistema periodico	6	6	
Nomenclatura e reazioni <i>Composizione delle sostanze, bilanciamento e stechiometria delle reazioni</i>	4	3	1
Legame chimico	4	4	
Proprietà dei gas e dei solidi <i>Leggi dei gas e stechiometria</i>	4	3	1
Termodinamica <i>Entalpia, energia libera di Gibbs</i>	6	5	1
Equilibrio chimico e cinetica chimica <i>Reazioni del primo ordine</i>	4	4	
Elettrochimica <i>Celle galvaniche, legge di Faraday, equazione di Nernst</i>	5	4	1
Liquidi, diagrammi di stato, soluzioni <i>Proprietà colligative</i>	5	4	1
Proprietà chimiche delle soluzioni <i>Prodotto di solubilità, pH e stechiometria</i>	4	3	1
Elementi di chimica inorganica	6	6	
Totali	48	42	6
*IN TUTTE LE LEZIONI TEORICHE SARANNO DATI ESEMPI DI POSSIBILI DOMANDE D'ESAME			



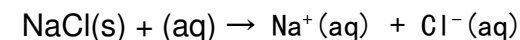
Elettrochimica

Elettrochimica è lo studio delle reazioni chimiche che producono effetti elettrici e dei fenomeni chimici che sono causati dall'azione di forze elettromotrici

Tratta quindi le reazioni chimiche prodotte dal passaggio di elettricità in determinati sistemi chimici e la produzione e l'immagazzinamento di elettricità per mezzo di reazioni e sistemi (pile, accumulatori)

Elettroliti

- Si definiscono **elettroliti** tutte le sostanze che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle mono o pluriatomiche cariche elettricamente



- Distinguiamo **cationi** con carica positiva (Na^+ , CrO^+), e **anioni** con carica negativa (Cl^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

Elettroliti forti e deboli

- Gli **elettroliti forti** in soluzione acquosa sono dissociati completamente, o quasi, in ioni
 - Sono elettroliti forti sali e idrossidi alcalini e alcalino-terrosi (ionici anche nello stato solido), acidi forti, ecc.
- Gli **elettroliti deboli** invece sono poco dissociati
 - per esempio molti acidi organici come l'acido acetico

Conduttori Prima e seconda classe

- I **metalli** sono detti **conduttori di I classe**: se sottoposti a una differenza di potenziale, in essi avviene passaggio di elettroni, che trasportano cariche, ma non materia
- Le soluzioni di elettroliti trasportano corrente, con trasferimento anche di materia, mediante gli ioni. Gli elettroliti sono detti **conduttori di II classe**.
- A questa classe appartengono acidi, basi, sali (che possono dissociarsi in soluzione acquosa) ma anche i sali fusi e alcuni liquidi puri
 - L'acido solforico puro e l'ammoniaca liquida presentano il fenomeno dell'autoprotolisi (autoionizzazione), come l'acqua e che perciò generano ioni
 - Autoionizzazione dell'acqua: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Concentrazione di una soluzione Molarità e molalità

- **Molarità M**
- La quantità di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantità di soluzione, espressa in litri:

$$M = n/V \quad \text{mol L}^{-1}$$

- **Molalità m**
- La quantità di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantità di solvente (non di soluzione) espressa in chilogrammi:

$$m = n/\text{massa del solvente} \quad \text{mol Kg}^{-1}$$

La molalità è utile nello studio delle proprietà colligative

Concentrazione di una soluzione Percentuale in massa e frazione molare

- **Percentuale in massa**
- La quantità di soluto e' espressa in unità di massa (ad esempio g) ed e' rapportata in percentuale alla massa della soluzione espressa nelle stesse unità di misura:

$$\bullet \quad \% = \frac{\text{massa del soluto}}{\text{massa della soluzione}}$$

- **Frazione molare**
- La quantità di soluto e' espressa in moli ed e' rapportata alla quantità di soluzione espressa come somma delle moli di tutti i componenti:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_i n_i}$$

Si è già usata la frazione molare nella lezione 16

Conducibilità in soluzione

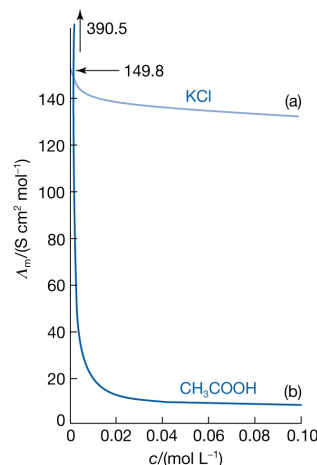
- Si definisce una conducibilità molare Λ_m ,

$$\Lambda_m = K/C$$

dove K è la conduttività in Sm^{-1} e C è la concentrazione in mol L^{-1}

- La variazione della conducibilità molare con la concentrazione è funzione del numero di ioni in soluzione e della loro interazione

- Per gli **elettroliti forti** vi è una dipendenza debole
- Per gli **elettroliti deboli** vi è una dipendenza forte

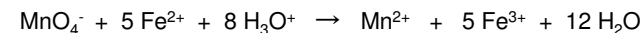


La conducibilità molare è un indice della ionizzazione della sostanza in esame. Se si mantiene quasi costante con l'aumento della concentrazione vuol dire che tutta o quasi la sostanza aggiunta si è ionizzata

Processi di ossido-riduzione

Processi chimici ed elettrochimici

- Le **reazioni di ossido-riduzione** comportano la variazione dello stato di ossidazione di almeno un elemento in seguito alla conversione dei reagenti nei prodotti di reazione, e comportano il trasferimento di elettroni da una sostanza riducente ad una ossidante
- Una **reazione redox** decorre **per via chimica** quando gli elettroni vengono trasferiti direttamente dal riducente all'ossidante:



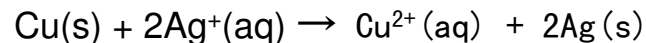
- Una **reazione redox** ha la caratteristica di poter avvenire anche **per via elettrochimica** mantenendo i reagenti fisicamente separati, purché un conduttore metallico trasporti gli elettroni dal riducente all'ossidante.

Elettrochimica

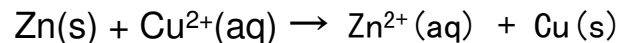
Il problema fondamentale

Il problema fondamentale dell'elettrochimica può essere sintetizzato in questi termini:

Data la reazione



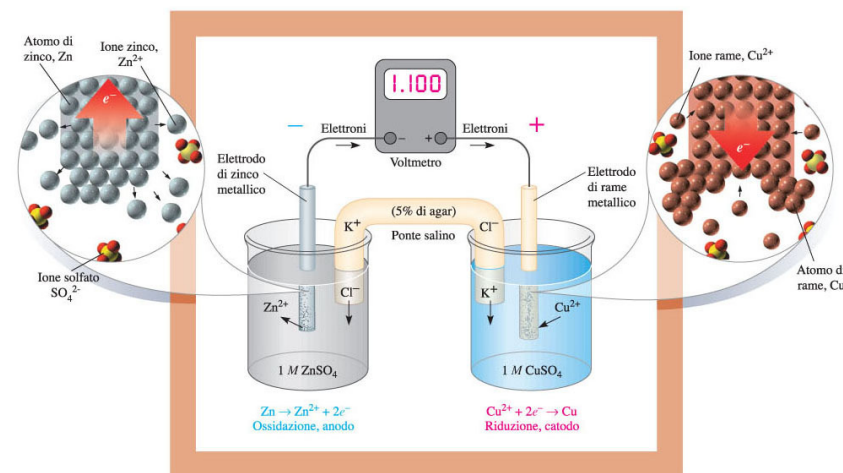
oppure la reazione



Si tratta di **reazioni spontanee**: è possibile 'organizzare' il flusso degli elettroni che partecipano alle reazioni in modo da ottenere energia o lavoro?

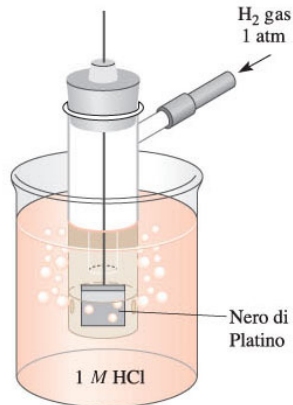
Vedi appuntii

La pila Daniell a zinco-rame



La reazione: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ può essere condotta in una **cella galvanica** in cui le due coppie *redox* Zn/Zn^{2+} e Cu/Cu^{2+} vengono tenute separate in due **semicelle**

Elettrodo standard ad idrogeno

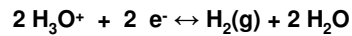


Il valore del potenziale di riduzione di un elettrodo è definito in una scala il cui valore **zero** è convenzionalmente assegnato al potenziale di riduzione di un elettrodo di riferimento.

Per convenzione internazionale **all'elettrodo standard ad idrogeno** viene arbitrariamente assegnato un potenziale esatto di **zero** volt a qualsiasi temperatura

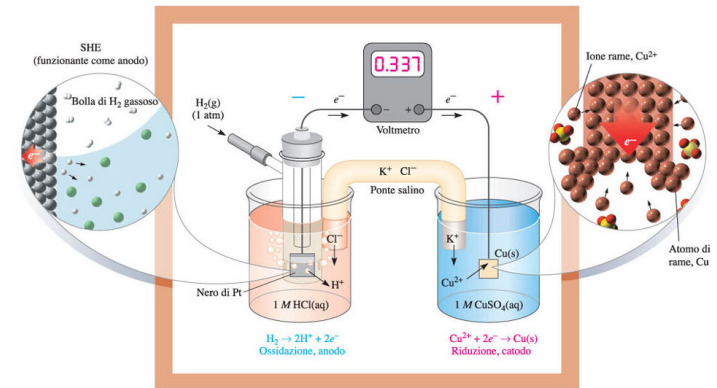
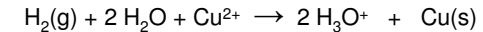
E' formato da una lamina di platino spugnoso immersa in una soluzione di ioni idrogeno ad attività unitaria e lambita da idrogeno gassoso, fatto gorgogliare nella soluzione alla pressione di 1 atm

La reazione chimica che avviene reversibilmente è:



La cella rame – elettrodo standard ad idrogeno

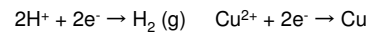
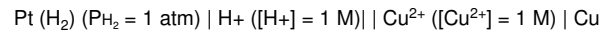
In questa cella, l'elettrodo standard a idrogeno funziona come anodo e quindi l'idrogeno si ossida:



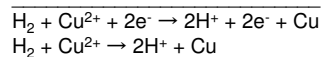
Misura di un potenziale standard

Semicella standard di idrogeno + semicella standard di rame

La pila può essere rappresentata schematicamente:



Il rame ha rispetto all'idrogeno maggiore tendenza a ridursi, quindi Cu dà reazione di riduzione e si comporta da catodo; il platino funge da anodo e l'idrogeno si ossida secondo una semireazione inversa a quella scritta.



La forza elettromotrice è data da: $E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V} = 0,34 \text{ V}$
La f.e.m corrisponde al potenziale standard di riduzione per la coppia Cu^{2+}/Cu , ottenuto appunto collegando la semicella di rame ad una semicella standard a idrogeno.

Fonte: <http://corsiadistanza.polito.it/corsi/pdf/9065N/modulo/chimica13.pdf>

Potenziali standard (a 25 °C)

Species	Reduction half-reaction	E° (V)
Oxidized form is strongly oxidizing		
F_2/F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
Au^+/Au	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.69
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.09
$\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
I_2/I^-	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
H^+/H_2	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HO}_2^-, \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.36
Na^+/Na	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
Reduced form is strongly reducing		