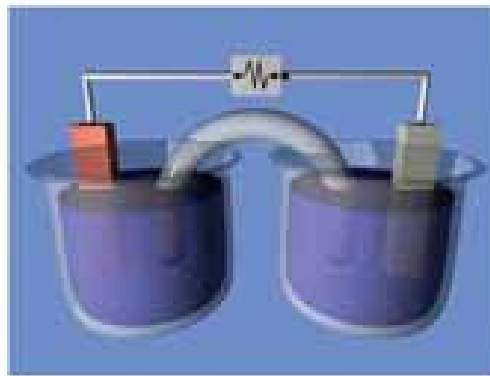


Corso di Studi di Fisica

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: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

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:

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

- **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

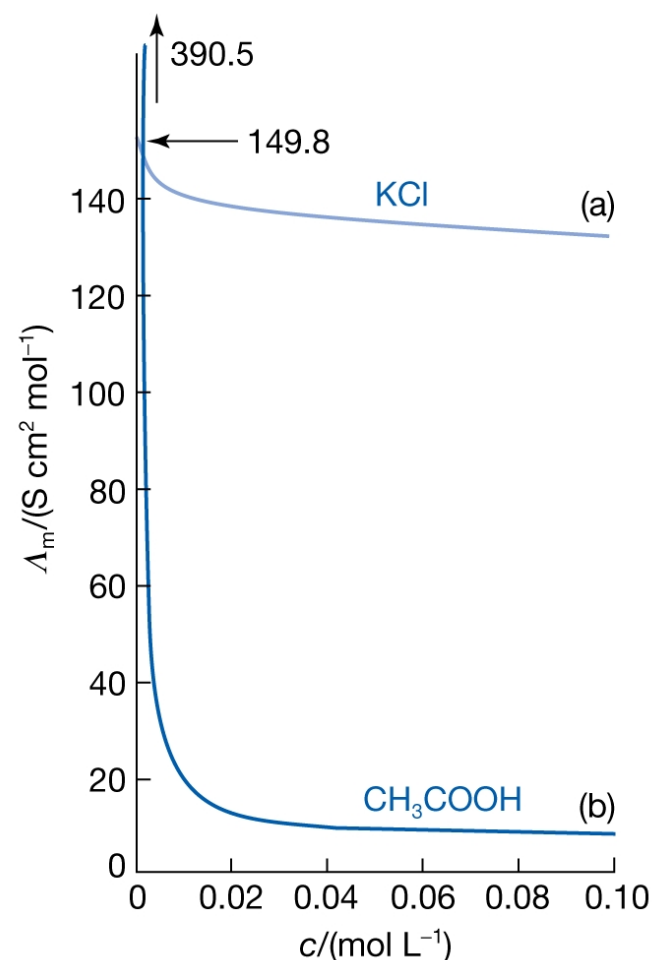
- Si definisce una conducibilità molare Λ_m ,

$$\Lambda_m = K/C$$

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

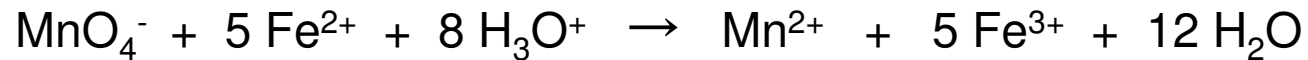
La conducibilità molare è un indice della ionizzazione della sostanza in esame. Se si mantiene quasi costante con l'aumento della concentrazione vuol dire che tutta o quasi la sostanza aggiunta si è ionizzata



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:



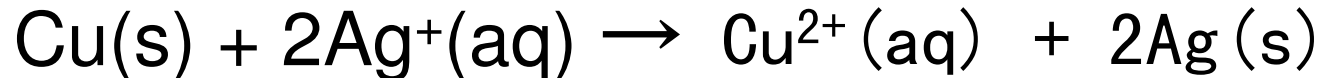
- Una **reazione redox** ha la caratteristica di poter avvenire anche **per via elettrochimica** mantenendo i reagenti fisicamente separati, purché un conduttore metallico trasporti gli elettroni dal riducente all'ossidante.

Elettrochimica

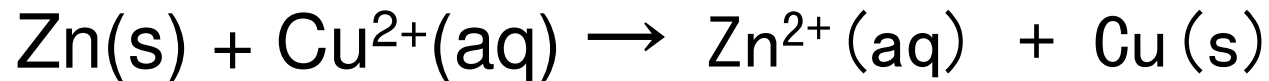
Il problema fondamentale

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

Data la reazione



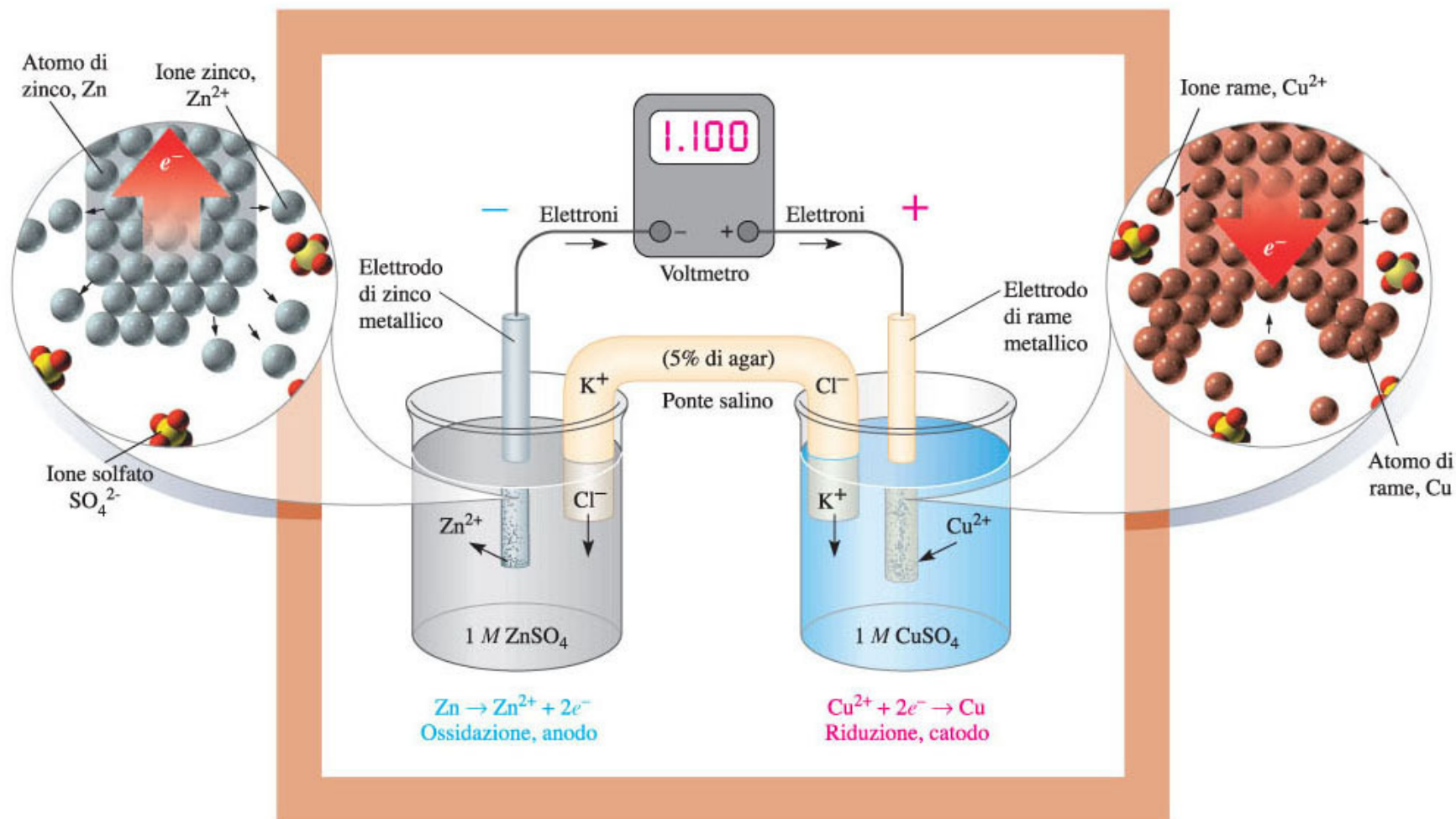
oppure la reazione



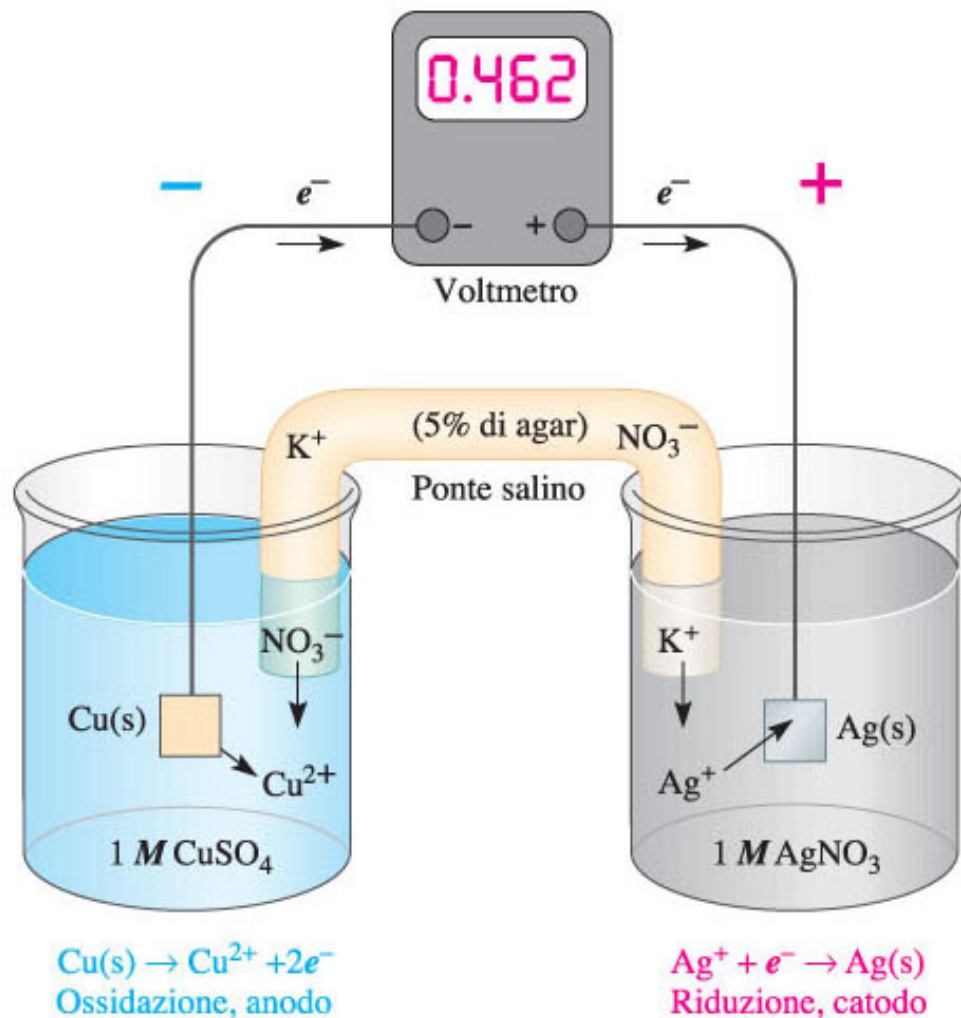
Si tratta di **reazioni spontanee**: è possibile 'organizzare' il flusso degli elettroni che partecipano alle reazioni in modo da ottenere energia o lavoro?

Vedi appunti

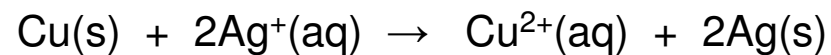
La pila Daniell a zinco-rame



La reazione: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ può essere condotta in una **cella galvanica** in cui le due coppie *redox* Zn/Zn²⁺ e Cu/Cu²⁺ vengono tenute separate in due **semicelle**



Pila rame -argento



Il rame agisce da riducente nei confronti dello ione Ag⁺

Nella cella Daniell era lo zinco che agiva da riducente nei confronti di Cu²⁺

In una cella galvanica il comportamento da anodo o da catodo di un particolare elettrodo dipende da qual'è l'altro elettrodo della cella

Schema di cella



Semicella
Ossidazione

Ponte salino

Semicella
Riduzione

Potenziale di cella

Gli elettroni sono **ceduti** dalla reazione di ossidazione ed **accettati** dalla reazione di riduzione.

Si ha un **potenziale di cella (forza elettromotrice)** misurato in volt V , e questo genera corrente elettrica

Il potenziale è positivo (per convenzione) e misurabile sperimentalmente come **la differenza di potenziale tra gli elettrodi** di una cella elettrochimica

Se misurato in condizione standard (concentrazione, pressione, temperatura) si ottiene la E° , il potenziale standard della cella.

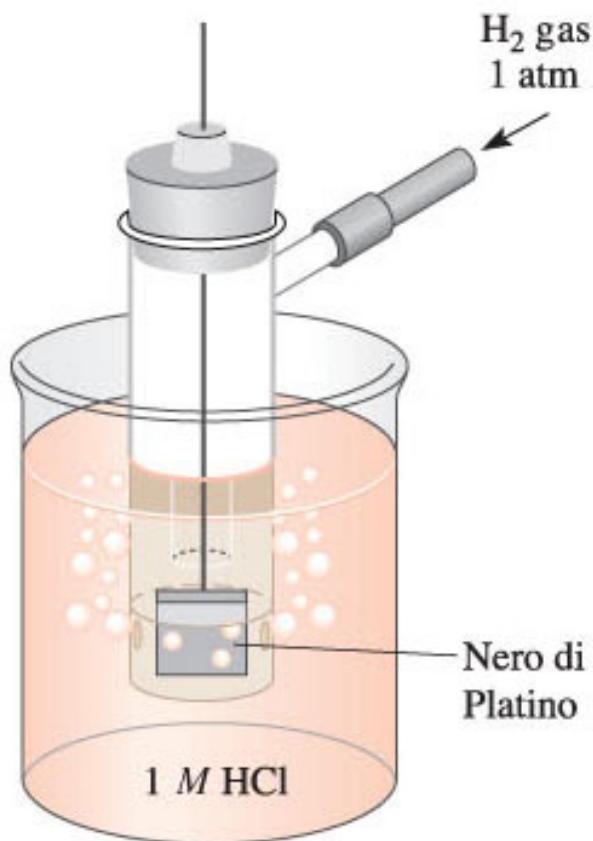
Potenziale di cella standard

E° , la differenza di potenziale, in volt, tra gli elettrodi di una cella elettrochimica in condizioni standard (25°C, concentrazione degli ioni = 1 M, ed i gas alla pressione di 1 atm)

Per la pila zinco-rame	$E^\circ = 1,100$
Per la pila rame-argento	$E^\circ = 0,462$

Dato che sono possibili innumerevoli coppie redox si è convenuto di rendere confrontabili le misure scegliendo un elettrodo di riferimento e ponendo il suo potenziale eguale a zero

Elettrodo standard ad idrogeno

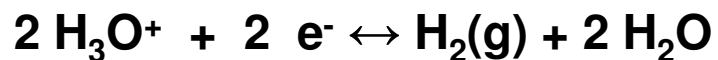


Il valore del potenziale di riduzione di un elettrodo è definito in una scala il cui valore **zero** è convenzionalmente assegnato al potenziale di riduzione di un elettrodo di riferimento.

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

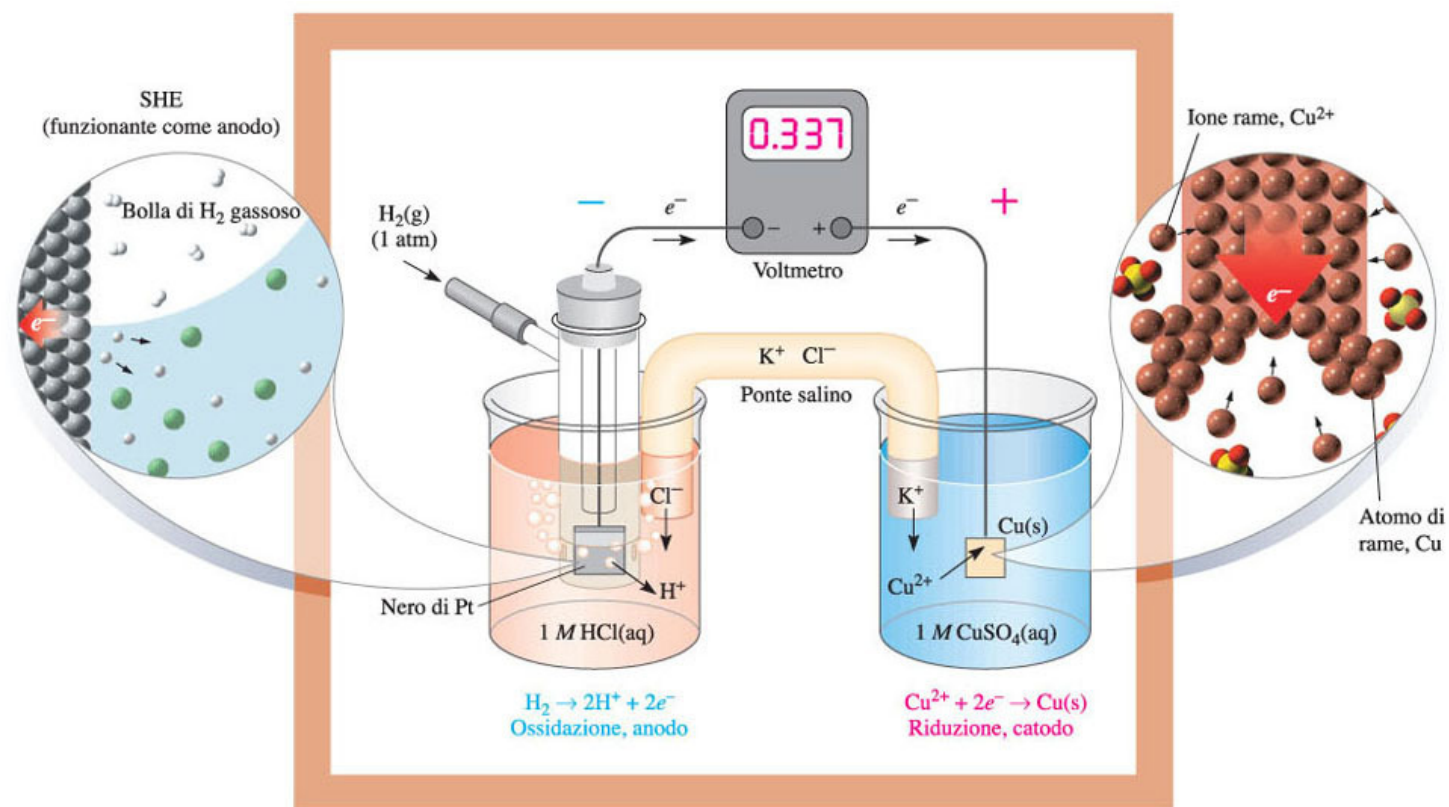
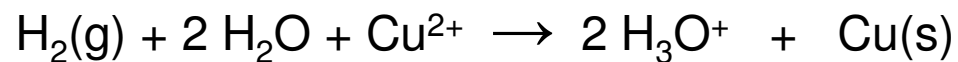
E' formato da una lamina di platino spugnoso immersa in una soluzione di ioni idrogeno ad attività unitaria e lambita da idrogeno gassoso, fatto gorgogliare nella soluzione alla pressione di 1 atm

La reazione chimica che avviene reversibilmente è:



La cella rame – elettrodo standard ad idrogeno

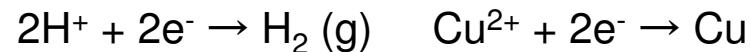
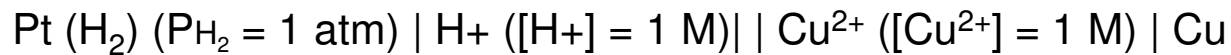
In questa cella, l'elettrodo standard a idrogeno funziona come anodo e quindi l'idrogeno si ossida:



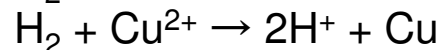
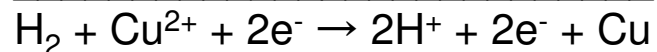
Misura di un potenziale standard

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^-	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
Au^+/Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.69
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}, H_2O$	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$O_2, H^+/H_2O$	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.23; +0.82 at pH = 7
Br_2/Br^-	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.09
$NO_3^-, H^+/NO, H_2O$	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.96
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
I_2/I^-	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.54
$O_2, H_2O/OH^-$	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40; +0.82 at pH = 7
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl/Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
H^+/H_2	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, by definition
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.04
$O_2, H_2O/HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	-0.08
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$H_2O/H_2, OH^-$	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83; -0.42 at pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.36
Na^+/Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71
K^+/K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.93
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.05
Reduced form is strongly reducing		