



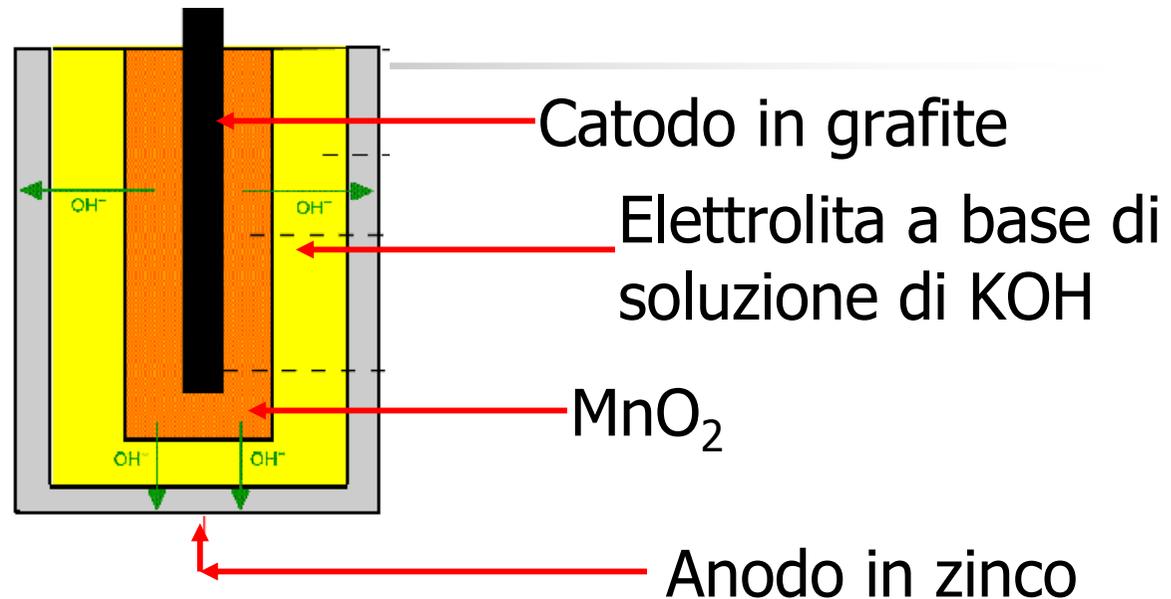
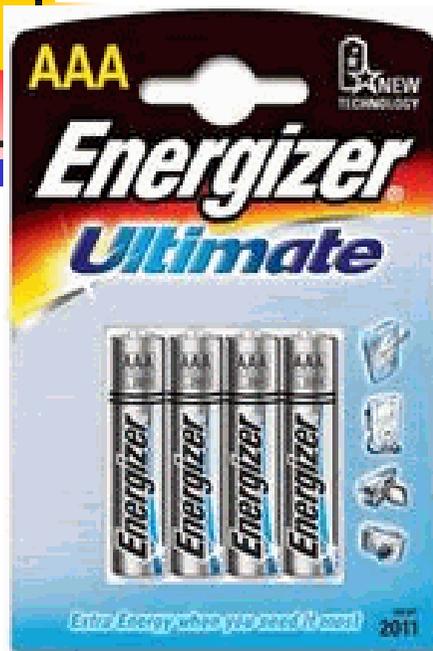
EQUAZIONE DI NERNST

- Condizioni pratiche spesso diverse da quelle standard;
- Correzione fatta con l'equazione di Nernst
- Applicabile al potenziale di cella oppure al potenziale di elettrodo.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{\text{Red}}^i}{\prod a_{\text{Ox}}^i} \Rightarrow E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0.0591}{z} \log \frac{\prod a_{\text{Red}}^i}{\prod a_{\text{Ox}}^i}$$



PILA ALCALINA

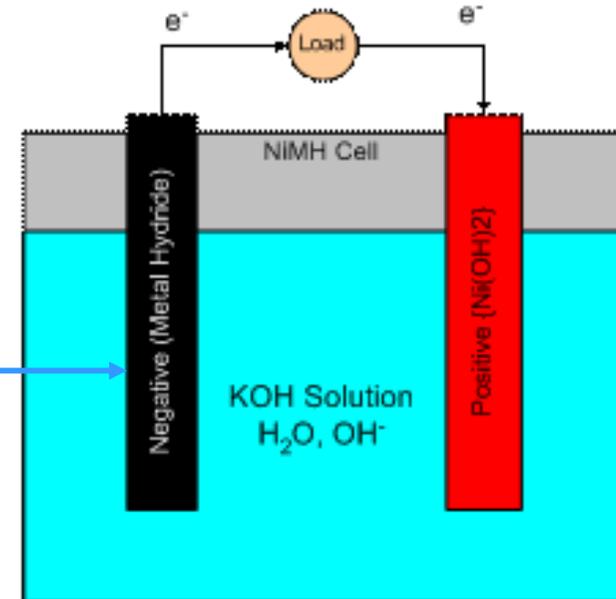
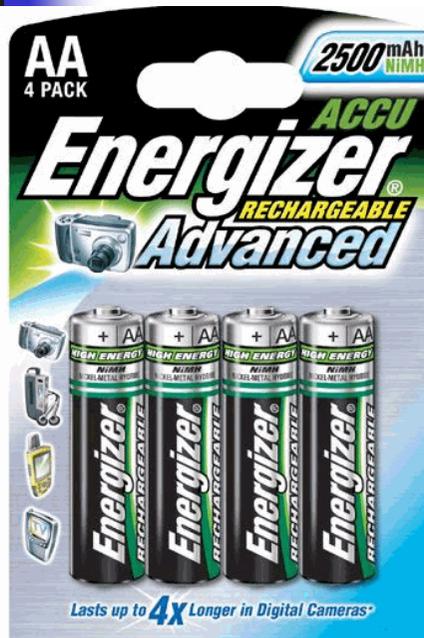


- Anodo (polo -): $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^-$
- Catodo (polo +):





BATTERIE RICARICABILI NiMH

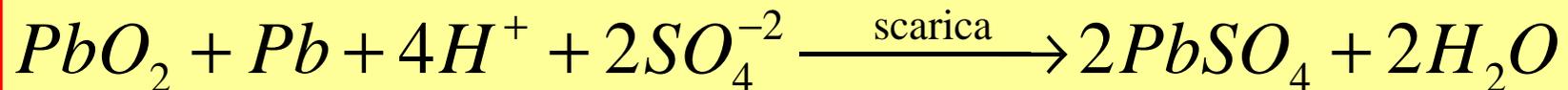
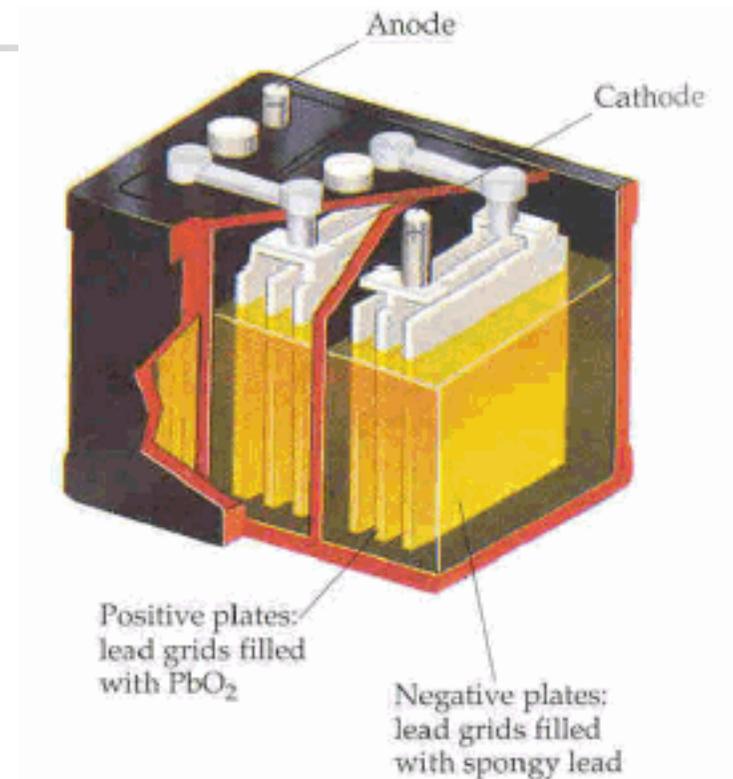


- Anodo: $\text{MH(s)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- Catodo: $\text{NiOOH(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + \text{OH}^-$
- Totale: $\text{NiOOH}(\text{s}) + \text{MH(s)} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + \text{M}(\text{s})$
- No effetto memoria ma autoscarica importante.

ACCUMULATORI AL PIOMBO DELLE AUTOMOBILI



- Anodo (polo -) di piombo:
- $\text{Pb} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$
 $E^\circ = -0.356 \text{ V}$
- Catodo (polo +) di PbO_2 :
- $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = +1.685 \text{ V}$



- $E^\circ = +1.685 - (-0.356) = +2.041 \text{ V} \Rightarrow 6 \text{ elementi} = 12 \text{ V}$



BATTERIE AD IONI LITIO

- Perché il litio è così interessante per le batterie?
 - $E^\circ_{\text{Li}} = -3.04 \text{ V}$ (valore più basso)
 - $\text{Li} = 6.941 \text{ g/mol}$ (metallo a minore PA)
 - Densità di energia 640 Wh/kg; gli accumulatori al Pb hanno 30 Wh/kg
- Problemi del litio:
 - $T_f = 180 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Li reagisce con O_2

BATTERIE AD IONI LITIO

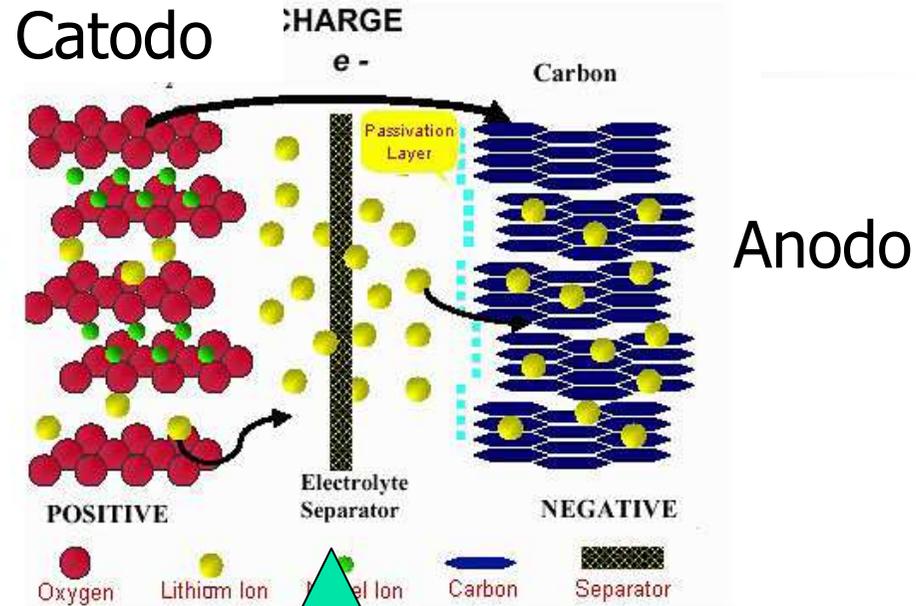


Photo Courtesy of SAFT America

LiClO₄ sciolto in solventi organici (etilencarbonato, C₂H₄CO₃)

E = + 3.7 V

- Anodo: $x\text{Li}(\text{grafite}) \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^-$
- Catodo: $x\text{Li}^+ + \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + xe^- \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$
- Totale: $x\text{Li}(\text{grafite}) + \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$



CELLE A COMBUSTIBILE

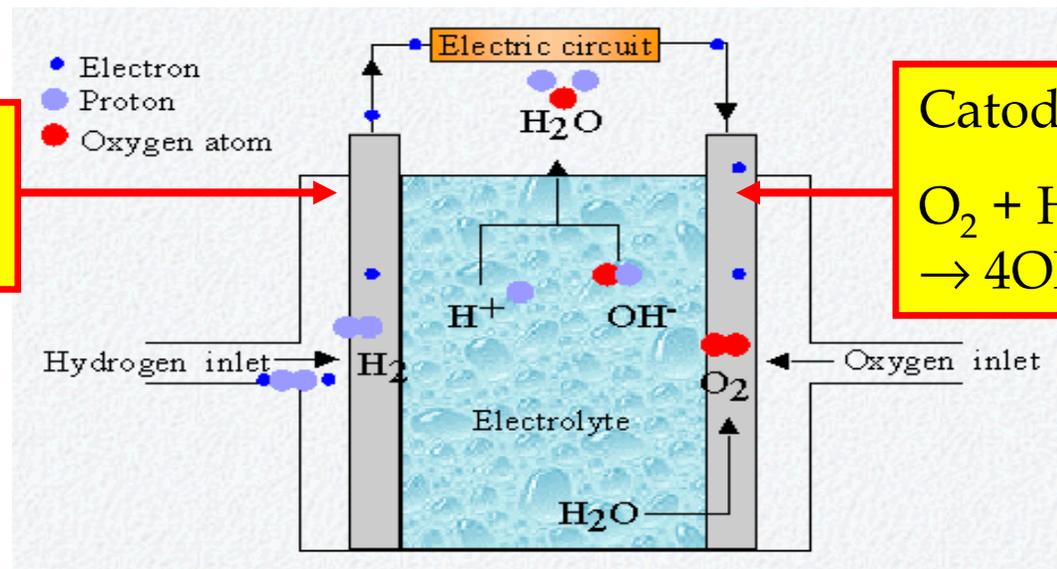
- Schema di principio delle celle a combustibile: pile con reintegro continuo di reagenti

$$E^{\circ}_{\text{cella}} \approx 1.2 \text{ V}$$

Anodo:



Catodo:

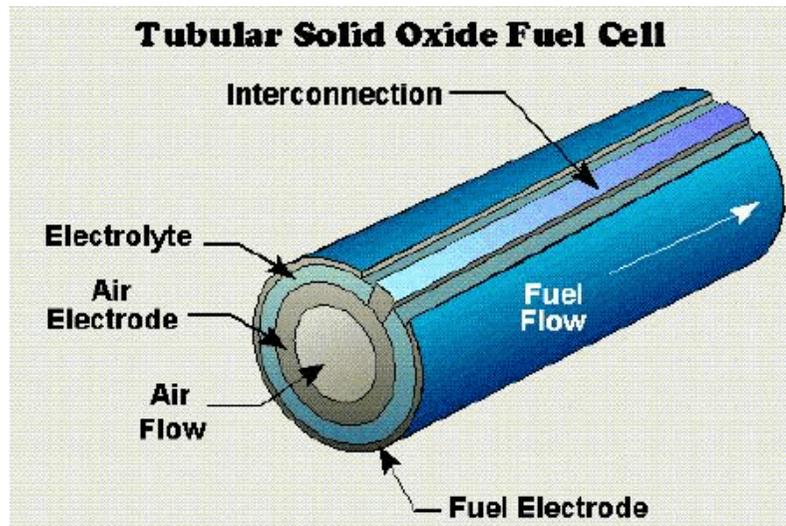
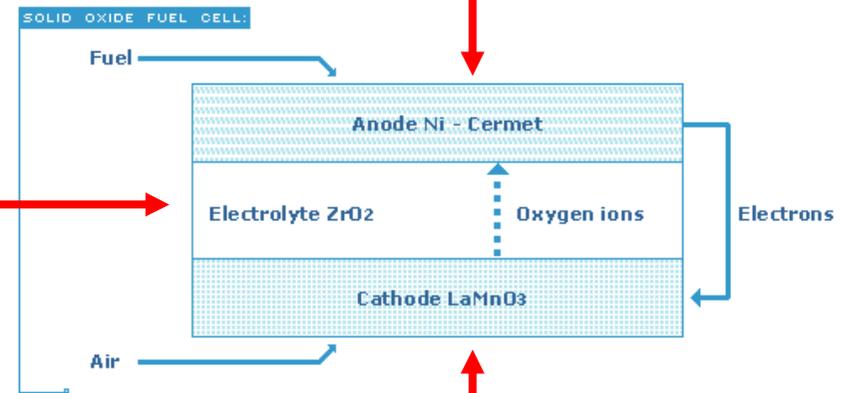




CELLE A COMBUSTIBILE AD OSSIDI



ZrO₂ drogato con Y₂O₃ ⇒ struttura cristallina cubica tipo fluorite





ELETTROLISI

- Trasformazioni elettrochimiche in cui a spese di lavoro elettrico si forzano reazioni chimiche che non sono spontanee ($\Delta G > 0$).
- Hanno un grandissimo impatto industriale: in molti processi sono coinvolti celle di elettrolisi.
- Caso della produzione di F_2 (processo del 1886): elettrolisi di HF e KF fusi (anidra)



ELETTROLISI

- Tensione (potenziale) minima necessaria per fare una elettrolisi.
- Come individuare i prodotti chimici formati in seguito all'elettrolisi
- Valutazioni quantitative: legge di Faraday:

Il numero di moli di un prodotto formato dalla circolazione di una corrente è stechiometricamente equivalente alle moli di elettroni fornite



SISTEMI ELETTROCHIMICI DI INTERESSE PRATICO

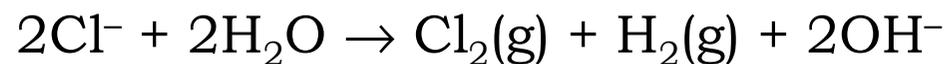
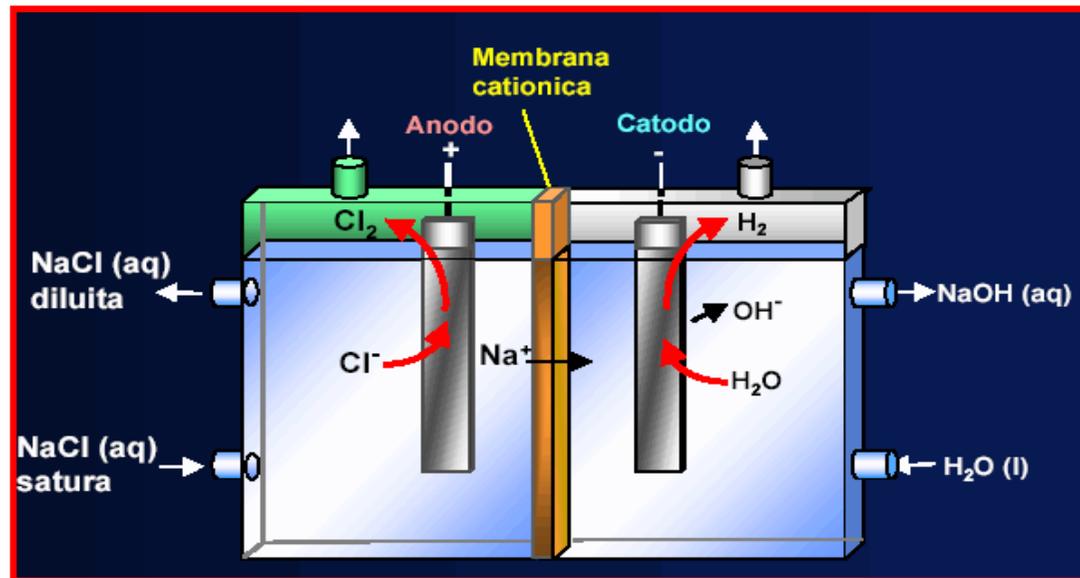


- Esempi di processi di elettrolisi molto importanti:
 - Elettrolisi di salamoia per produrre Cl_2 (g);
 - Elettrolisi di CuSO_4 per purificare elettroliticamente il rame.

ELETTROLISI DELLA SALAMOIA



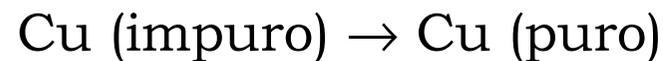
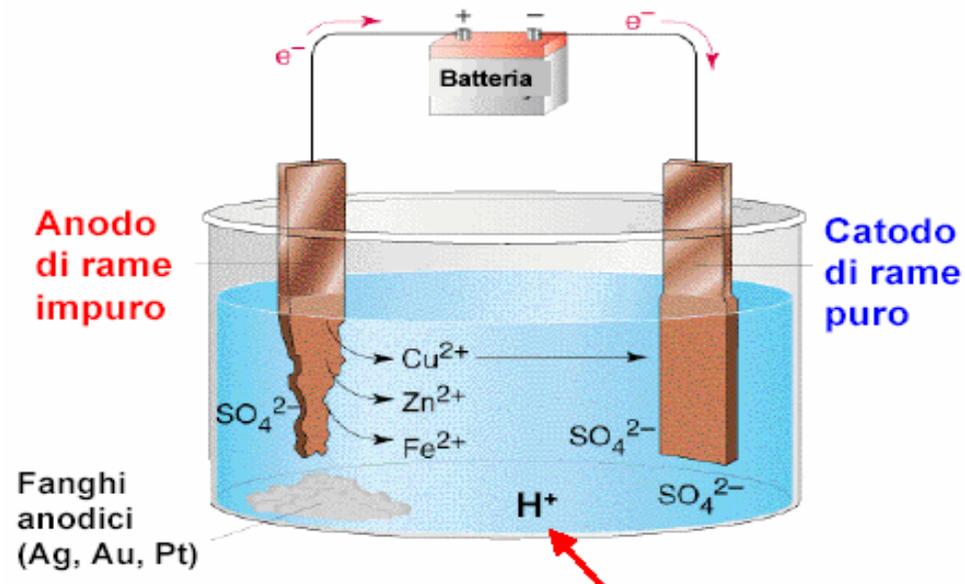
- Produzione di cloro nelle celle cloro soda





ELETTROLISI DI CuSO_4

- Purificazione elettrolitica del rame di grado elettrotecnico





DIAGRAMMI DI FASE

- Sostanze chimiche possono essere solide, liquide o gassose.
- Temperatura e pressione determinano lo stato di aggregazione; variando p e T varia lo stato di aggregazione (trasformazione di fase).
- Diagrammi di fase: rappresentazione grafica degli stati di equilibrio delle fasi al variare di p e T .



DIAGRAMMA DI FASE GENERICO

- Fase:** parte di un sistema chimico caratterizzata da omogeneità delle varie proprietà e separata dalle altre fasi (o dall'ambiente esterno) da superfici di separazione definite.

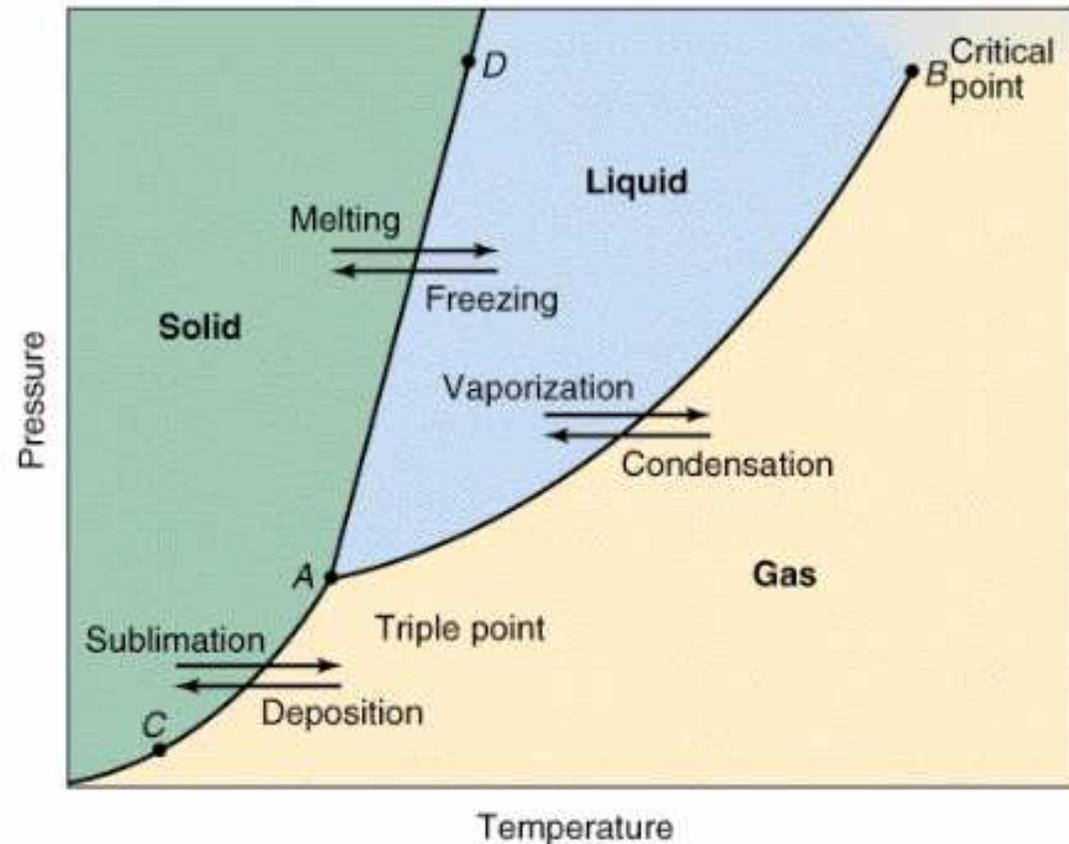
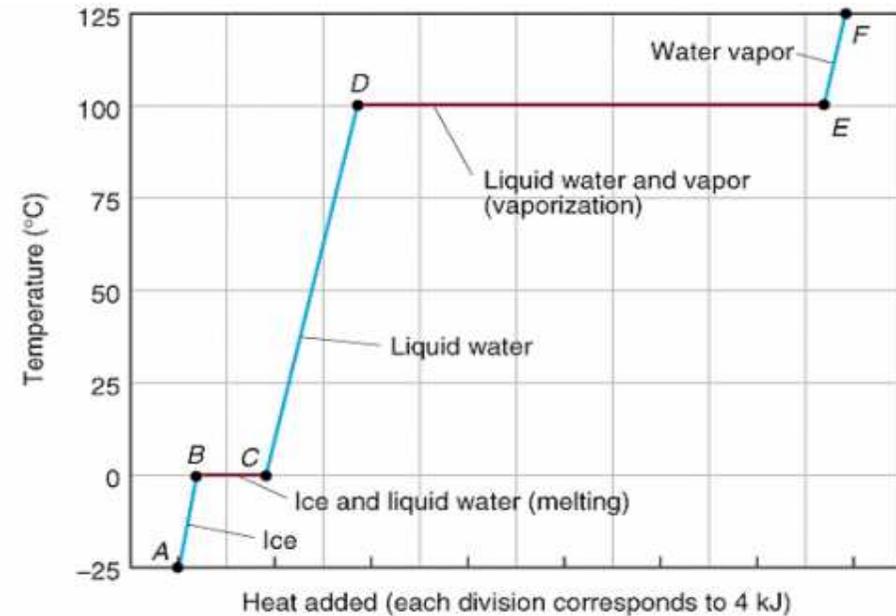
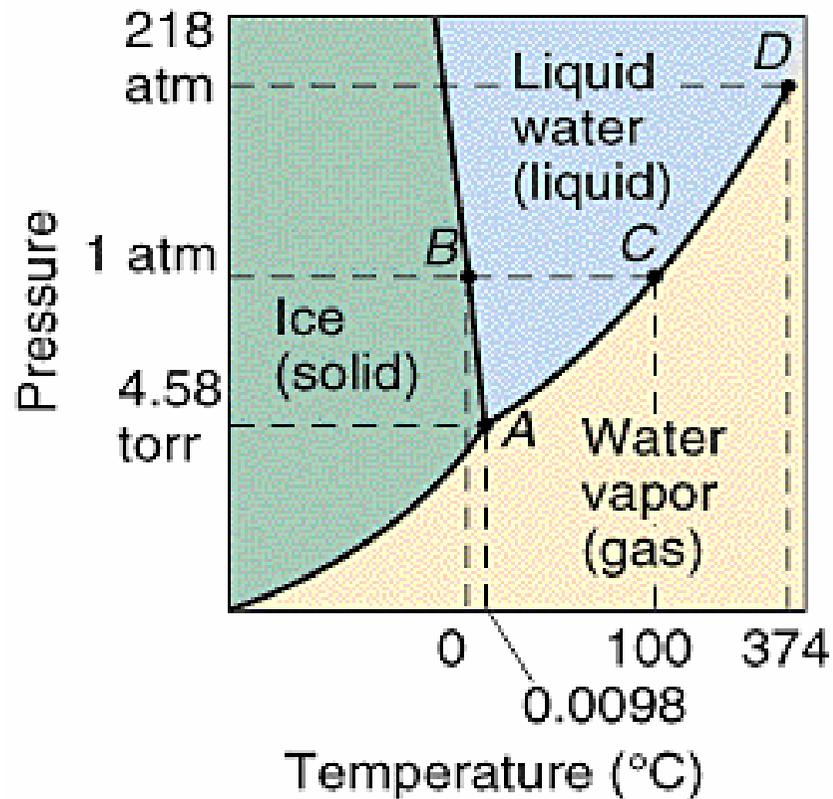




DIAGRAMMA DI FASE DI H₂O



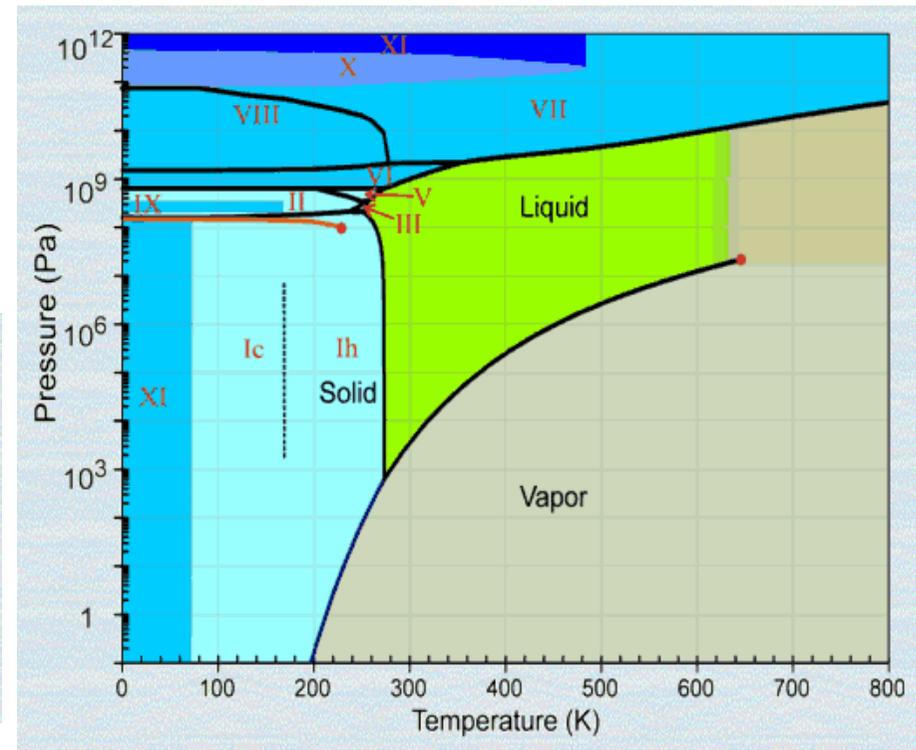
Curva di raffreddamento



DIAGRAMMI DI FASE

- Nei diagrammi di fase sono riportate anche le eventuali forme polimorfe della sostanza.

Triple points			MPa	°C
liquid	gas	Ih	0.000612	0.01
liquid	Ih	III	209.9	-21.985
Ih	II	III	213	-35
II	III	V	344	-24
liquid	III	V	350.1	-16.986
II	V	VI	626	-70
liquid	V	VI	632.4	0.16
VI	VII	VIII	2100	5
liquid	VI	VII	2216	81.6





DIAGRAMMI DI FASE PER SISTEMI A DUE COMPONENTI



- Equilibri di fase per sistemi a due componenti chimici indipendenti;
- Focus sulle interazioni solido-liquido (sistemi allo stato condensato);
- Regola delle fasi o di Gibbs (*equilibrio*):
- $V = C + P - F$
- V = varianza, C = # componenti chimici indipendenti, P = # parametri fisici importanti, F = # fasi presenti



DIAGRAMMI DI FASE PER SISTEMI A DUE COMPONENTI



- Regola di Gibbs per sistemi binari allo stato condensato:
- $V = 3 - F$
- La forma dei diagrammi binari dipende dalle interazioni tra i due componenti che avvengono allo stato solido e allo stato liquido.



DIAGRAMMI DI FASE PER SISTEMI A DUE COMPONENTI



- Ipotesi sempre assunta: i due componenti chimici allo stato liquido sempre miscibili (1 sola fase);
- Casi differenti sulla base delle fasi solide:
 - Completamente miscibili;
 - Completamente immiscibili;
 - Parzialmente miscibili.