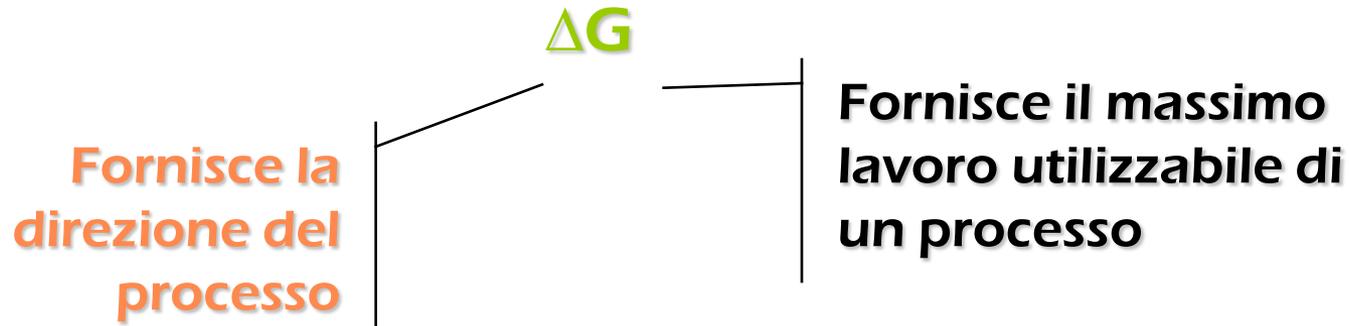


Lavoro ed energia di Gibbs

L'Energia di Gibbs rappresenta il massimo lavoro non di espansione ottenibile da un processo (importante per le batterie):



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ oppure}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

Energia
Disponibile
Benzina

Lavoro
utilizzabile

Energia
Dispersa

*Energia
Interna*

Ruote che
girano,
batteria che
si carica,
luci...

Calore
disperso
nell'ambiente,
che aumenta
l'entropia
dell'univrsso

*Legami
Chimici*

La TD della cella

- Il funzionamento della cella è basato sulla trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica
- L'energia chimica è insita nei legami delle molecole e al ΔH della reazione ΔH_r
- Non tutto questo ΔH è disponibile per essere trasformato in lavoro utile Lu
- parte della energia viene SEMPRE trasformata in calore
- La minima quantità di energia che viene trasformata in calore è quella legata ad un processo che avvenga in modo reversibile $Q_{rev} = T\Delta S$

Si dimostra che (vedi lucidi alla fine)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -Lu = -W_{el}$$

Il lavoro utile in questo caso è lavoro ELETTRICO

Alcune utili definizioni

$$W_{el} = q \cdot \Delta V$$

Il lavoro elettrico W_{el} (Joule) necessario a spostare una carica elettrica q (Coulomb) attraverso un conduttore ai cui capi vi sia una differenza di potenziale ΔV (Volt)

costante di Faraday
 $F = 96500 \text{ C/mole di e}^-$

è la quantità di carica trasportata da una mole di elettroni
 $F = N_A \times e = 6,02 \times 10^{23} \cdot 1,60 \times 10^{-19} \text{ C} = 96500 \text{ C}$

Quantità di carica messa in gioco in una redox dove si coinvolgono z moli di elettroni



$$q = zF$$

Visto che la differenza di potenziale massima è la fem ΔE

Il lavoro massimo che una cella può fornire per z moli di elettroni messi in gioco è

$$W_{el.max} = zF\Delta E_{cella}$$

Per la generica reazione redox che costituisce la pila possiamo valutare la variazione di energia libera:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

In cui Q è il quoziente di reazione della redox.

Considerando che la variazione dell'energia libera di Gibbs rappresenta anche il lavoro elettrico massimo che la pila può fornire si ha:

$$\Delta G = -w_{el} = -zF\Delta E$$

Possiamo uguagliare i due termini e trovare la fem:

$$-zF\Delta E = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Poiché in condizioni standard

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Fem standard

Quoziente della reazione redox

$R=8.31\text{J/mol/K}$

Numero degli elettroni

Costante di Faraday

The diagram shows the Nernst equation with four labels and arrows pointing to specific parts of the equation: 'Fem standard' points to ΔE^0 , 'Quoziente della reazione redox' points to Q , 'Numero degli elettroni' points to z , and 'Costante di Faraday' points to F . The value of the gas constant $R=8.31\text{J/mol/K}$ is also indicated.

A 25°C:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{z} \log Q$$

L'equazione di Nernst può essere usata per determinare il potenziale di un singolo semielemento:



$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{RT}{zF} \ln Q_{\text{semireaz}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

Più in generale si ha:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\text{forma ossidata})^a}{(\text{forma ridotta})^b}$$

Esempio: Calcolare la fem a 25°C della seguente cella



Sapendo che la sua fem standard è 1,10V.

La reazione della cella è



L'equazione di Nernst può essere scritta

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{cella}} &= \Delta E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{z} \log Q = \Delta E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \\ &= 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.10 - 0.0296 \cdot (-4) = \\ &= 1.10 + 0.12 = 1.22 \text{V} \end{aligned}$$

Esempio: Calcolare 25°C il potenziale per il seguente semielemento a idrogeno.



La reazione redox è:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.1)^2}{1} = -0.059\text{V}$$

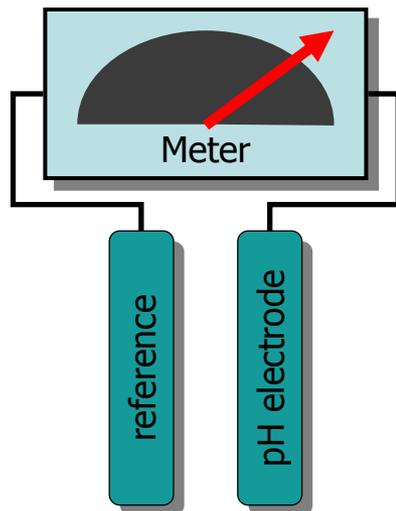
Misura del pH

Mediante la misura del potenziale dell'elettrodo ad idrogeno è possibile determinare il pH del semielemento:



$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{1}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH}$$



1. Un elettrodo il cui voltaggio cambia col pH
2. Un elettrodo di riferimento il cui voltaggio non cambia
3. Un volt meter che converte i millivolts in unità pH.

Costante di equilibrio da dati di potenziale:

Dalla relazione:

$$\Delta G = - zF\Delta E$$

si può osservare che

- 1) Tanto più la reazione redox è spontanea ($\Delta G < 0$) tanto maggiore sarà la fem della pila.
- 2) Quando la redox raggiunge l'equilibrio ($\Delta G = 0$) la fem della pila è nulla.

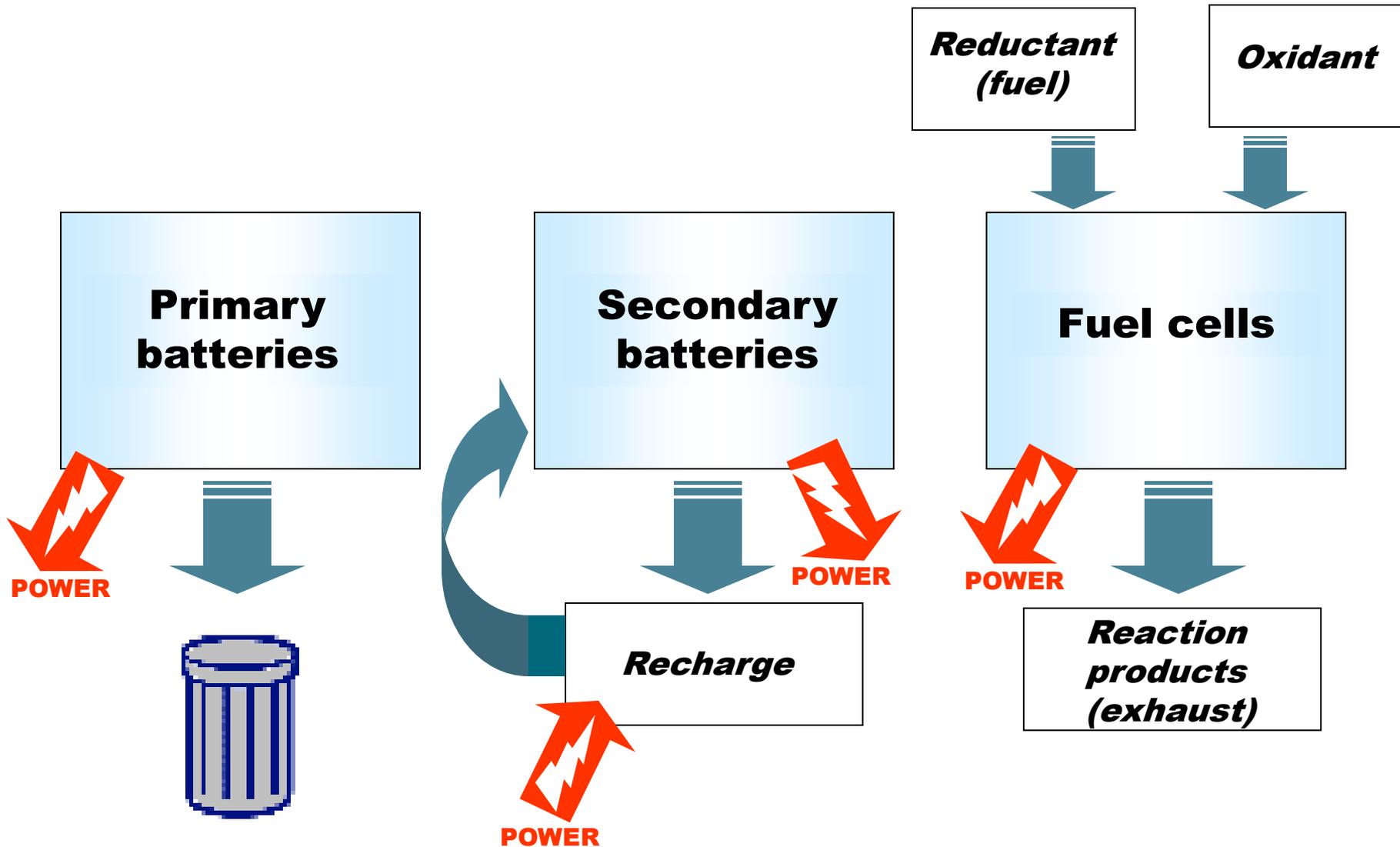
$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K$$

da cui

$$K = \exp\left(\frac{zF\Delta E^0}{RT}\right)$$

Data la fem standard di una cella è possibile calcolare la costante di equilibrio della reazione di cella.

Sistemi elettrochimici per la generazione di energia elettrica



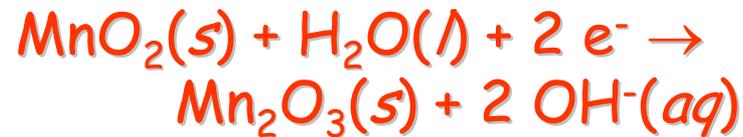
Primary batteries

PILE ALCALINE (a voltaggio costante)

Catodo metallico (ottone)

Chiusura in plastica

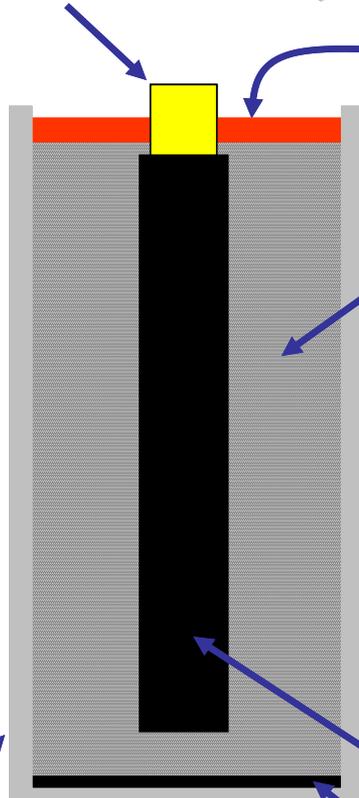
Impasto di $ZnCl_2$,
 KOH e polvere di
carbone



Involucro di zinco
(anodo)

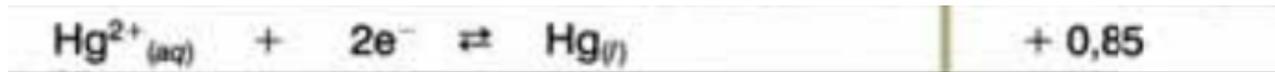
Grafite

$MnO_2(s)$



PILE A BOTTONE

Una moderna versione della pila a secco è la pila Mallory, detta **pila a bottone**, per la sua caratteristica forma, contenente mercurio (altamente tossico e difficile da smaltire), usata in orologi, calcolatrici, mini videogiochi. Essa presenta l'anodo di zinco e il catodo di acciaio e utilizza come elettrolita una pasta alcalina di idrossido di potassio KOH.



Le semireazioni che avvengono sono:



1. ossidazione al catodo



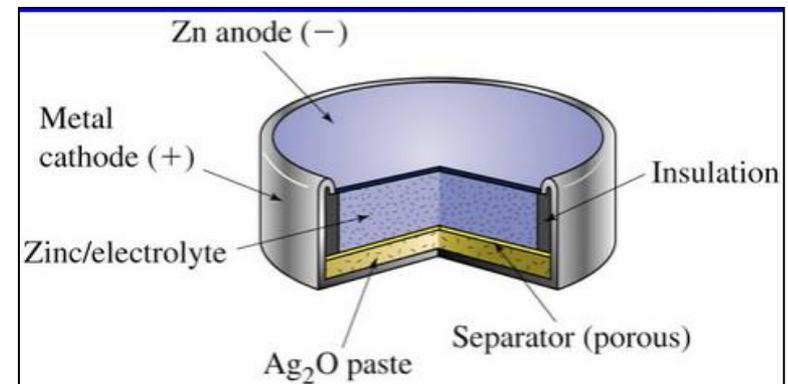
2. riduzione all'anodo



L'equazione complessiva della reazione sarà la seguente:

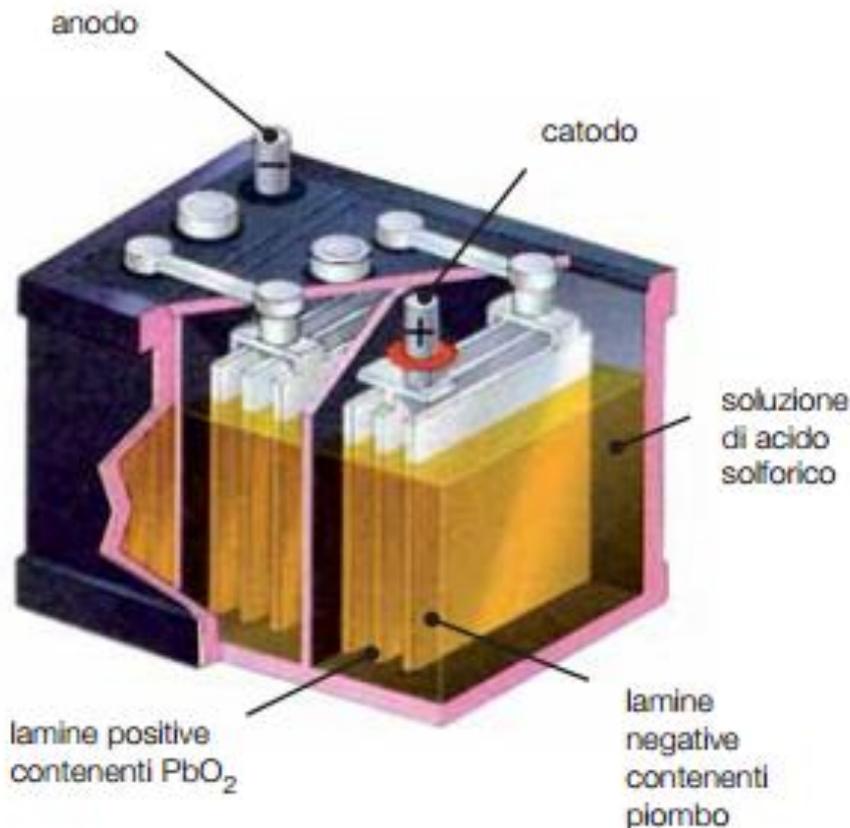


$$\Delta E = 1.61$$



Al posto del HgO ci può essere Ag₂O

In questo dispositivo costituito da lamine di piombo, alcune fungono da **anodo** (-) mentre altre, costituite da piastre in piombo rivestite da diossido di piombo (PbO_2), rappresentano il **catodo** (+). Gli elettrodi sono immersi in un elettrolita, costituito da una soluzione di acido solforico al 38,5% in peso.



■ Accumulatore al piombo.

Accumulatori al Pb Processo di scarica

All'**anodo** (-) avviene una reazione reversibile di ossidazione:



mentre al **catodo** (+) si ha una reazione reversibile di riduzione:



Quando buona parte del PbO_2 è trasformato in PbSO_4 , l'accumulatore è scarico.

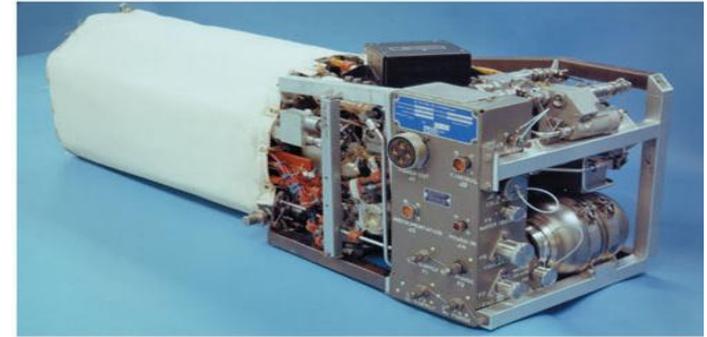
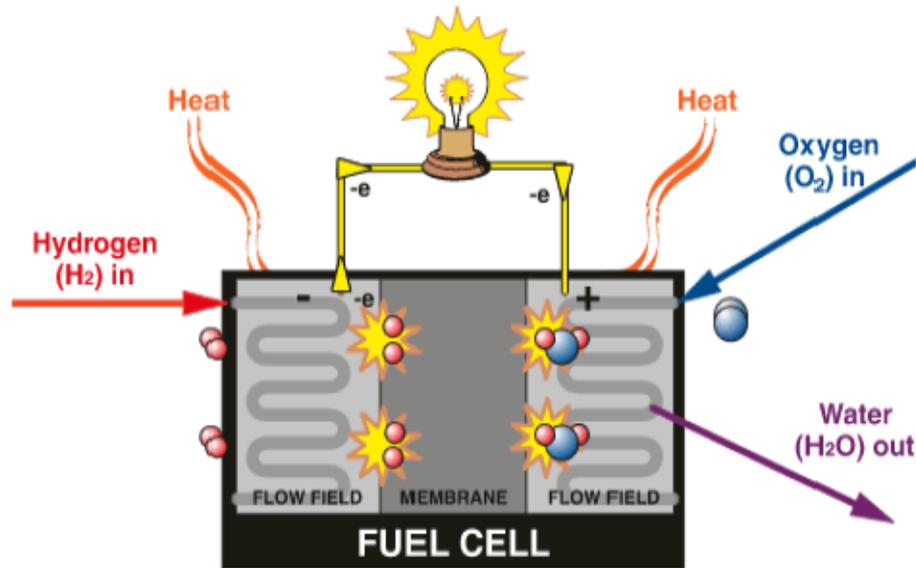
Se si fa passare, ora, una corrente elettrica prodotta da un generatore (per esempio un alternatore), le reazioni si invertono, ripristinando le condizioni di partenza: l'accumulatore si **ricarica**.



Ogni pila di un accumulatore produce una d.d.p. di **2 volt** e offre il vantaggio, rispetto alle pile a secco, di essere ricaricabile.

$$\Delta E = 1.82$$

Fuel cells



L'ossigeno viene alimentato nel comportamento catodico: catodo di grafite porosa impregnata con Pt :



L'idrogeno (il combustibile) viene fornito al compartimento anodico: **anodo di grafite porosa contenente Pt, Ag o CoO**

