

# ***Termodinamica e Chimica***

*A.I.F. – sezione di Pavia  
XLIII corso di aggiornamento in fisica  
Pavia, 3/11/2021*

**Giorgio SPINOLO**

*Già al Dipartimento di Chimica – Sez. Chimica Fisica  
Università degli Studi di Pavia, 27100 Pavia, Italy  
gs@unipv.it*

# La termodinamica classica

Studia le proprietà di **equilibrio** di sistemi macroscopici e le loro interazioni con l'ambiente,

Descrive i vincoli sulle condizioni di equilibrio

Essenzialmente ricava relazioni esatte tra le proprietà macroscopiche di un sistema all'equilibrio

**Non richiede atomi, molecole, ..**

$$c_P - c_V = \frac{\alpha^2 VT}{\beta}$$

# La termodinamica statistica

Richiede ed è direttamente basata sulla conoscenza della struttura della materia a livello atomico – molecolare.

Storicamente fondata sulla meccanica classica, è ora prevalentemente basata sulla meccanica quantistica.

$$C_{V,vibraz.} = Nk \cdot \left[ \left( \frac{\vartheta}{T} \right)^2 \frac{e^{\vartheta/T}}{(e^{\vartheta/T} - 1)^2} \right]$$

Ampio uso di metodi computazionali: Monte Carlo e *Molecular Dynamics*.

# I potenziali termodinamici

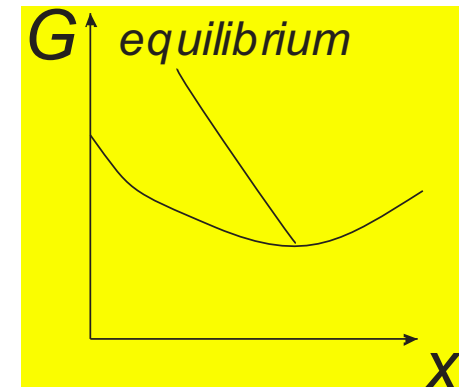
Le condizioni di equilibrio vengono ricavate studiando il minimo (il massimo) di opportuni potenziali termodinamici che **dipendono dalle condizioni**.

Ad esempio, per un **sistema isolato**, l'equilibrio è indicato dal massimo dell'**entropia**.

Le condizioni più importanti in chimica sono quelle in cui si vuole descrivere l'equilibrio di un sistema in condizioni prefissate di **pressione** e **temperatura**: il potenziale da utilizzare è l'**energia libera di Gibbs**

$$G = E + PV - TS.$$

**Se** (a  $T$  e  $P$  dati) il sistema può subire una trasformazione che possiamo descrivere con la variabile di stato ( $x$ ) **allora**, l'**equilibrio** del sistema corrisponde al **minimo** di  $G(x)$ .



# La termodinamica chimica

(puro) equilibrio chimico

(puro) equilibrio di fase

Equilibrio eterogeneo

Equilibrio elettrochimico

Es.: solido/gas

Adsorbimento alle interfacce

Nanosistemi

Sistemi colloidali:  
interpretazione aggiuntiva al  
confinamento quantico

Sistemi in campo gravitazionale

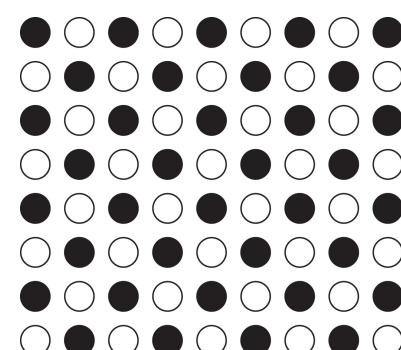
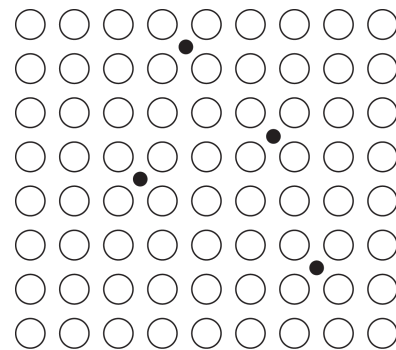
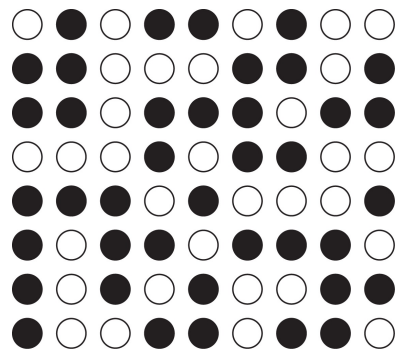
# Fase

**Soluzione:** sistema monofasico.

**Una sola fase gassosa.**

Possibile equilibrio tra due fasi liquide con composizioni diverse.

Strutture cristalline diverse => fasi diverse



# Variabili (indipendenti) di stato

(Oltre a  $P$  e  $T$ ), per  $m$  sostanze (*non reagenti*):  $m$  quantità di sostanza (di solito, moli)

$$n_1, n_2, \dots, n_m$$

Si preferisce usare:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_m$$

Variabile estensiva

Un fattore di scala

con  $m - 1$  frazioni molari  $x_i = n_i/n$

Variabili intensive (come anche  $T, P$ )

Quando comodo si usano  
altre misure di composizioni

# Variabili (dipendenti) di stato

Funzione **estensiva**  $F$  (es.:  $V, E, H, S, G, \dots$ )

Funzioni omogenee di grado 1 nelle  $n_1, n_2, \dots, n_m$

Funzione **integrale molare** (intensiva):  $f = \bar{F} = F/n$

Funzioni **parziali molari** (intensive):  $f_i = \bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\dots}$

Funzioni omogenee di grado 0 nelle  $n_1, n_2, \dots, n_m$



$$F = \sum_{i=1}^m n_i \cdot f_i = n \cdot \sum_{i=1}^m x_i \cdot f_i$$
$$f = \bar{F} = \sum_{i=1}^m x_i \cdot f_i$$



# Il potenziale chimico

La trattazione dell'equilibrio termodinamico nei differenti casi dispone di un importantissimo strumento di generalizzazione:

il **potenziale chimico**, che essenzialmente è l'energia libera **intensiva** di una sostanza ( $i$ ) in una specifica fase ( $f$ ):

$$\mu_{\text{specie } i}^{\text{fase } f} = \left( \frac{\partial G^f}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

# Il modello della soluzione ideale

È il modello di riferimento per **la dipendenza dalle variabili composizionali** delle proprietà di una fase.

La struttura della **soluzione** è completamente **casuale** e non ci sono (non si considerano) interazioni specifiche né dal punto di vista energetico, né dal punto di vista entropico.

Ha una solida base **sperimentale** e può essere ricavata da considerazioni di termodinamica statistica con modelli semplici per gas e solidi.

# Il modello della soluzione ideale

Due esiti:

Per **energia e volume** e grandezze correlate:

( $V, E, H, C_P, H, \dots$ )

**andamento lineare.**

$$\bar{V} = v = \sum_{i=1}^m x_i \cdot v_{puro,i} \quad \bar{H} = h = \sum_{i=1}^m x_i \cdot h_{puro,i}$$

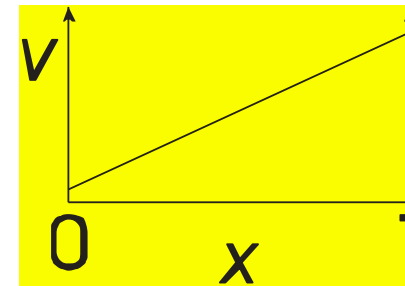
Per **entropia** e grandezze contenenti entropia:

( $S, G, \dots$ )

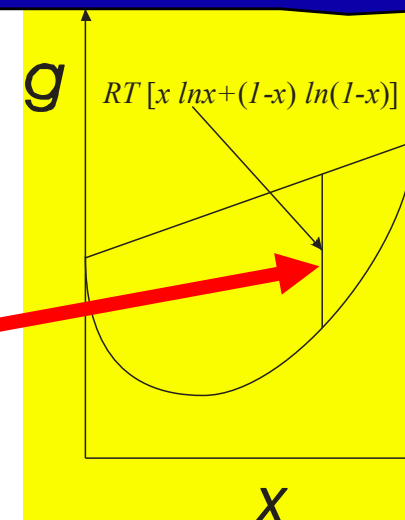
**termine aggiuntivo** di tipo combinatorio  
(**configurazionale**).

$$\bar{S} = s = \sum_{i=1}^m (x_i \cdot s_{puro,i} - R \cdot x_i \cdot \ln x_i)$$

$$\bar{G} = g = \sum_{i=1}^m [x_i \cdot (h_{puro,i} - T \cdot s_{puro,i}) + R \cdot T \cdot x_i \cdot \ln x_i]$$



Esempio per due **componenti**: una sola variabile composizionale indipendente, la frazione molare del secondo componente  $x = n_2 = n$



# Il modello della soluzione ideale

In termodinamica statistica:

$$Q = Q_A \cdot Q_B = \frac{(q_A)^{N_A}}{(N_A)!} \cdot \frac{(q_B)^{N_B}}{(N_B)!}$$

Insieme canonico => fissati  $T, V, N_1, N_2$  => il potenziale termodinamico è  $A \stackrel{\text{def}}{=} E - TS = -kT(\ln Q)$

$$E = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)$$

$$E = kT^2 \left( N_A \frac{\partial \ln q_A}{\partial T} + N_B \frac{\partial \ln q_B}{\partial T} \right)$$

**Termine lineare**

$$\frac{E}{N_A + N_B} = (1 - x)\epsilon_A + x \cdot \epsilon_B$$

$$A \stackrel{\text{def}}{=} E - TS = -kT(\ln Q)$$

$$A = -kT [N_A \cdot \ln(q_A) + N_B \cdot \ln(q_B) - \ln(N_A!) - \ln(N_B!)]$$

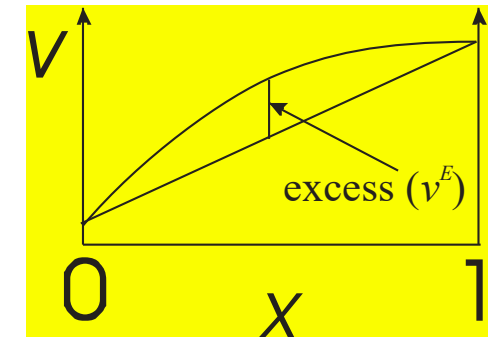
**Termine  
configurazionale**

**Indistinguibilità**

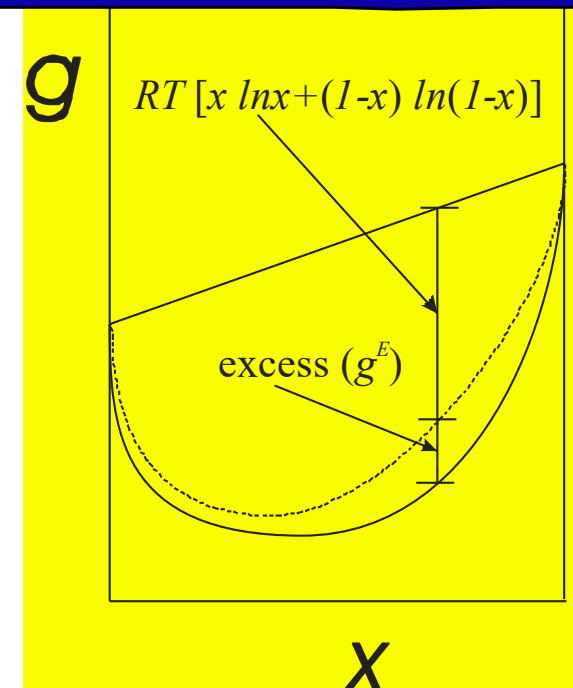
# Il modello della soluzione ideale

Usi:

- Ottima approssimazione per **gas**
- Accettabile approssimazione per **fasi condensate solo se** unità strutturali **molto simili** (allo stato solido anche **dimensioni simili**)
- Risultato esatto al limite per diluizione infinita.
- **Primo** fondamentale **termine** in trattazioni empiriche o statistiche più accurate.



Esempio per due componenti



# Le presentazioni elementari di termodinamica chimica riportano **esclusivamente** il modello della soluzione ideale

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln c_i$$

Indica uno stato di riferimento (non necessariamente il puro)

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Più esattamente il rapporto con il valore nello stato di riferimento

$$p_i \leftarrow \frac{P_i}{P_i^\circ} \text{ oppure } c_i \leftarrow \frac{c_i}{c_i^\circ}$$

# I potenziali chimici

Le caratteristiche dei potenziali chimici che consentono di generalizzare le trattazioni dei vari tipi di equilibri sono:

Per il **puro equilibrio chimico** =>

(all'equilibrio) i potenziali chimici delle sostanze coinvolte in una **reazione** stanno tra di loro nella stessa relazione con cui le specie compaiono dell'equazione stechiometrica

# I potenziali chimici

Per l'**equilibrio di fase** =>  
una sostanza (all'equilibrio)  
ha lo stesso potenziale chimico  
in tutte le fasi in cui compare



# Equilibrio chimico: un esempio

Un sistema (**gassoso**) costituito da CO e CO<sub>2</sub> in un recipiente a volume variabile.

$T$  e  $P$ (totale) sono fissate.

Se la  $T$  è sufficiente può avvenire la reazione:  $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$

La reazione chimica modifica le quantità di CO e di CO<sub>2</sub> e produce una certa quantità di O<sub>2</sub>.

Cambia la  $G$  del sistema.

Vale:

$$n(\text{O}_2) \equiv \xi$$

$$n(\text{CO}) = n_0(\text{CO}) + 2\xi$$

$$n(\text{CO}_2) = n_0(\text{CO}_2) - 2\xi$$

$\xi \geq 0$  è la variabile richiesta per precisare lo stato del sistema, dati  $T$ ,  $P$  e i valori iniziali ( $n_0$ ) di  $n(\text{CO})$  e  $n(\text{CO}_2)$ .

# Un esempio

$$\begin{aligned}n(\text{O}_2) &\equiv \xi \\n(\text{CO}) &= n_0(\text{CO}) + 2\xi \\n(\text{CO}_2) &= n_0(\text{CO}_2) - 2\xi\end{aligned}$$

$$G_{T,P} = \mu(\text{CO}) \cdot [n_0(\text{CO}) + 2\xi] + \mu(\text{CO}_2) \cdot [n_0(\text{CO}_2) - 2\xi] + \mu(\text{O}_2) \cdot \xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 2\mu(\text{CO}) + \mu(\text{O}_2) - 2\mu(\text{CO}_2) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta G_{\text{reazione}}$$

All'equilibrio, la relazione tra i potenziali chimici è la stessa che si ha tra le specie nella stechiometria della reazione:

$$2\mu(\text{CO}) + \mu(\text{O}_2) - 2\mu(\text{CO}_2) = 0 \Leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$$

$$\sum_i^m \nu_i A_i = 0 \Leftrightarrow \sum_i^m \nu_i \mu_i = 0$$

$\nu > 0$  per i prodotti e  
 $\nu < 0$  per i reagenti

# Un esempio

Il sovrascritto ° indica lo stato di riferimento

- SE la dipendenza dei potenziali chimico dalle pressioni parziali è quella della soluzione ideale:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{P_i}{P_i^\circ} \right) = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i)$$

- Allora:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{[p(\text{CO})]^2 \cdot p(\text{O}_2)}{[p(\text{CO}_2)]^2} = 2\mu^\circ(\text{CO}_2) - 2\mu^\circ(\text{CO}) - \mu^\circ(\text{O}_2) = -\Delta G_{\text{reazione}}^\circ$$

- si arriva a scrivere una **costante di equilibrio**:

$$\frac{[p(\text{CO})]^2 \cdot p(\text{O}_2)}{[p(\text{CO}_2)]^2} = \exp \left\{ \frac{-\Delta G_{\text{reazione}}^\circ}{R \cdot T} \right\} = K(T)$$

È il valore nello stato di riferimento: NON dipende dalle composizioni.

- e si ottiene il risultato finale risolvendo un opportuno sistema di equazioni algebriche (costante di equilibrio + eventuali vincoli)

# Ad esempio

- Se il sistema viene preparato a partire da (soltanto) CO + CO<sub>2</sub> in rapporto  $[p_0(\text{CO}_2)/p_0(\text{CO})]$

I sottoscritti 0 indicano i valori iniziali dei rapporti  $p = P/P^o$  delle pressioni parziali

- e si considera il caso in cui (nelle condizioni di  $T$  e  $P$  che interessano) la reazione è “poco spostata verso i prodotti” (un’approssimazione comoda ma non indispensabile),
- allora:

$$p(\text{O}_2) \approx K(T) \left[ \frac{p_0(\text{CO}_2)}{p_0(\text{CO})} \right]^2$$

Confronto con la nota formula del tampone acido/base:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{acido})}{c(\text{sale})}$$

# Ad esempio

Si realizza un TAMPONE gassoso, cioè si controlla per via chimica la pressione parziale dell'ossigeno.

La pressione che si realizza dipende dalla  $K$  (e dalla  $T$ ).  
Ad esempio, se  $K = 10^{-15}$ , non è difficile raggiungere e controllare accuratamente pressioni parziali nel campo tra  $10^{-17}$  e  $10^{-13}$  atmosfere.

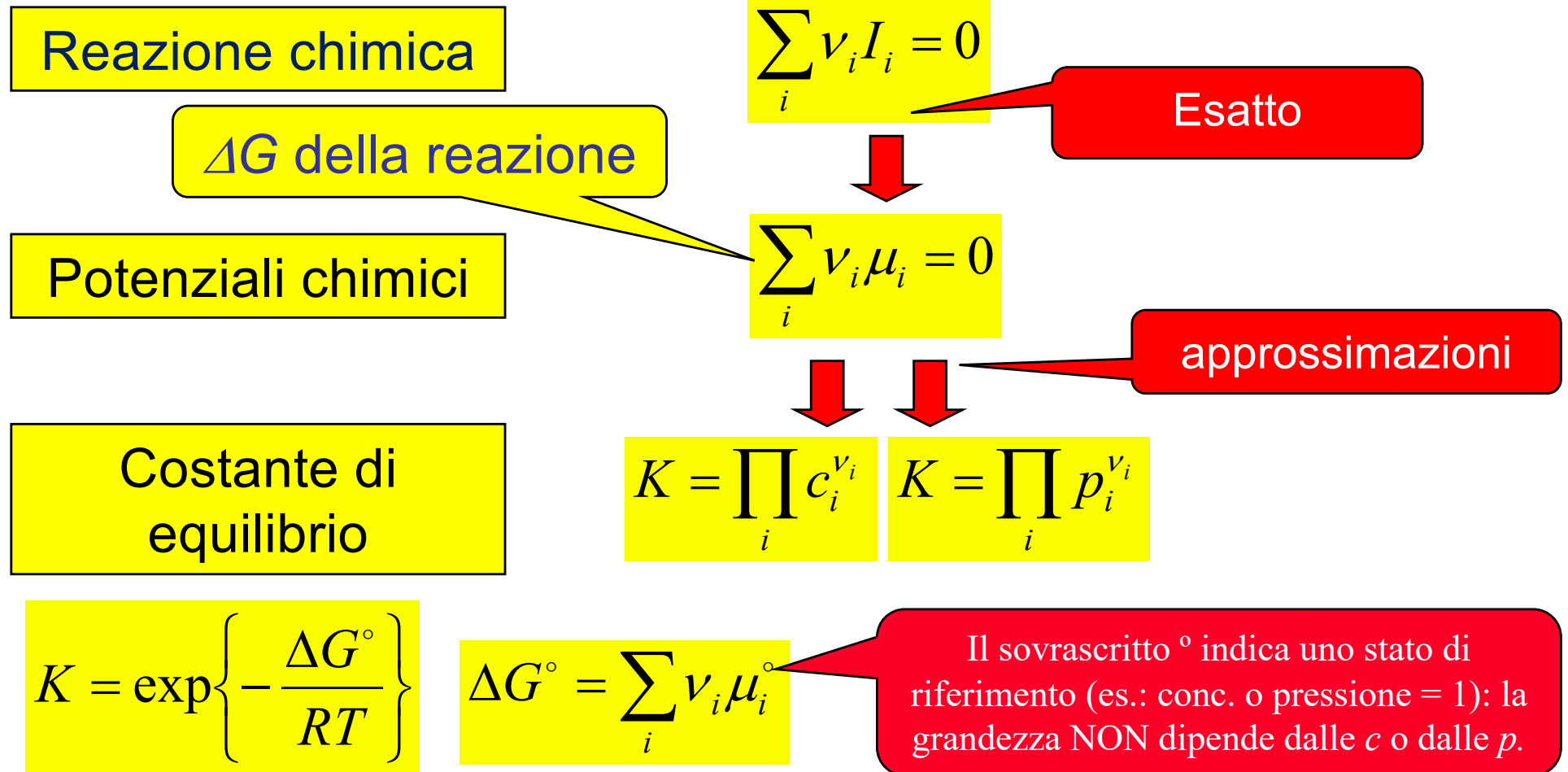
- allora:

$$p(\text{O}_2) \approx K(T) \left[ \frac{p_0(\text{CO}_2)}{p_0(\text{CO})} \right]^2$$

Confronto con la nota formula del tampone acido/base:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{acido})}{c(\text{sale})}$$

# L'equilibrio chimico





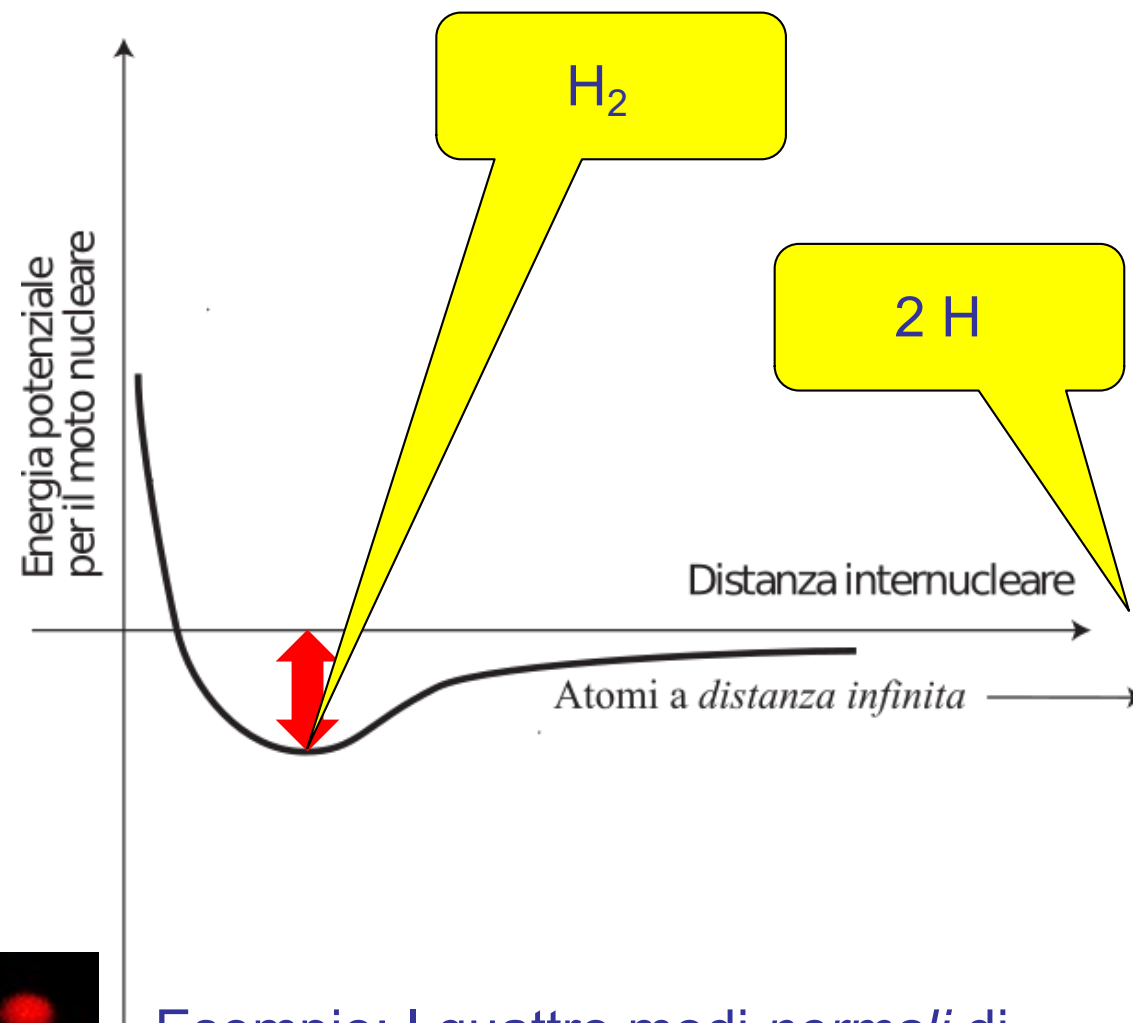
# La conversione DIRETTA energia chimica $\leftrightarrow$ energia elettrica



# L'energia chimica

✓ I legami chimici:  
Es.: la molecola  $H_2$

✓ I moti molecolari



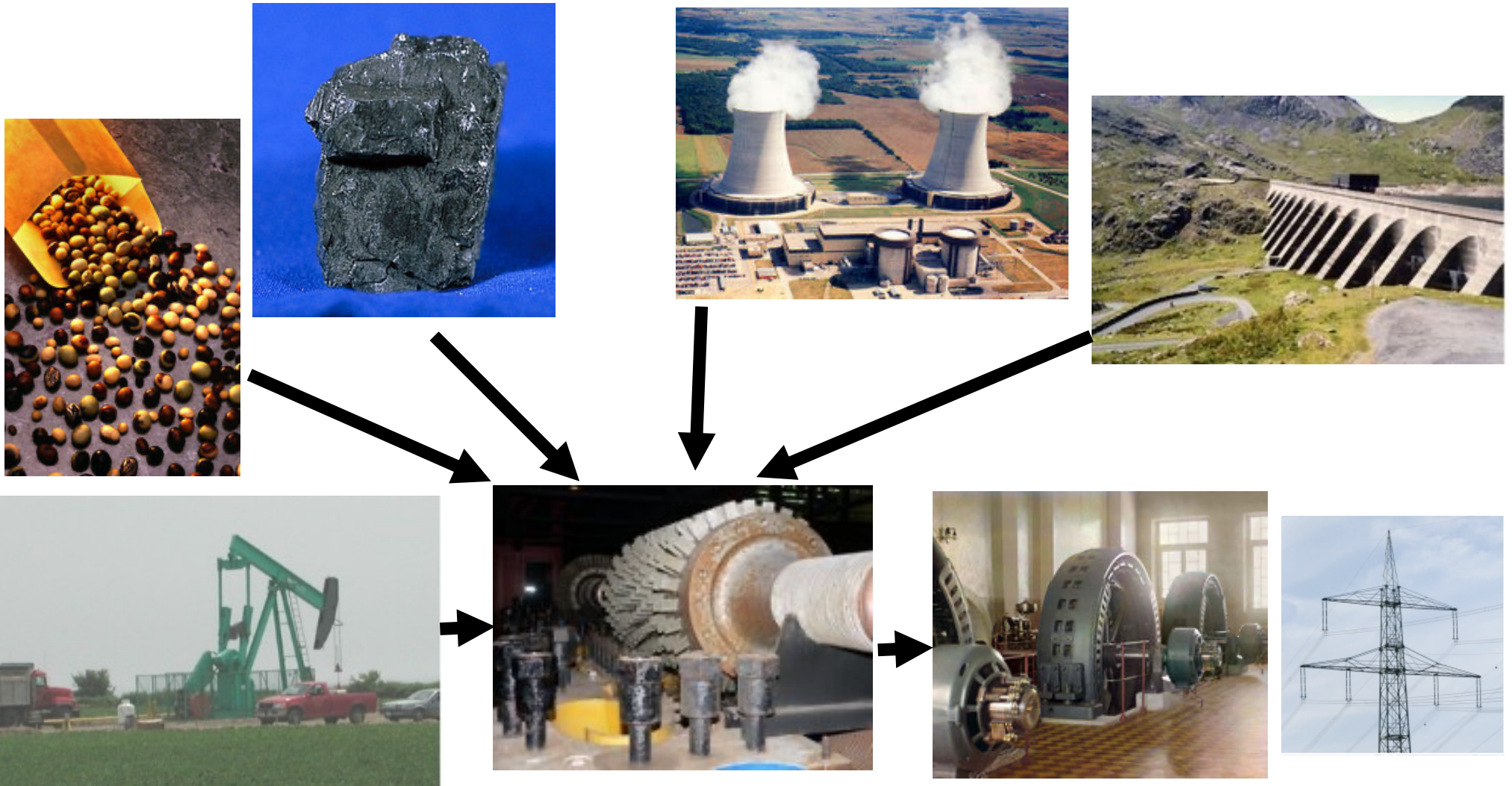
Esempio: I quattro modi *normali* di vibrazione della molecola di **anidride carbonica ( $CO_2$ )**

# Chimica ed energia ?

- ✓ Legami chimici
- ✓ Vibrazioni, rotazioni, traslazioni
- ✓ Interazioni intermolecolari,...

Energia interna  $E$  o  $U$

# Energia chimica → termica → elettrica



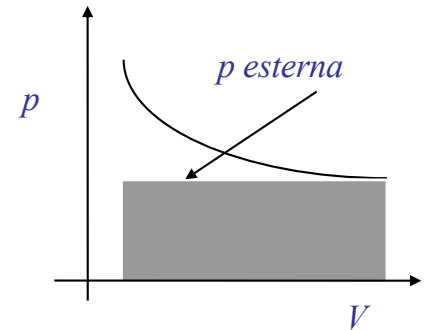
# Lavoro non-PV e conversione dell'E

Usiamo l'altra proprietà fondamentale  
dell'energia di Gibbs:

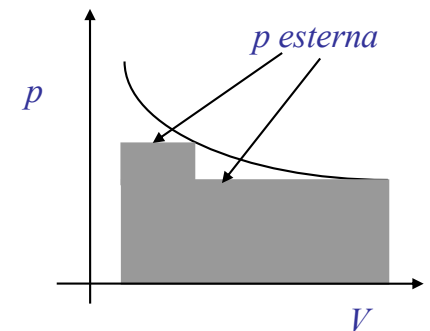
Il fatto che rappresenta  
il lavoro (diverso dal lavoro di espansione  $PV$ )  
**scambiato reversibilmente con l'ambiente**

# Irreversibilità: un esempio

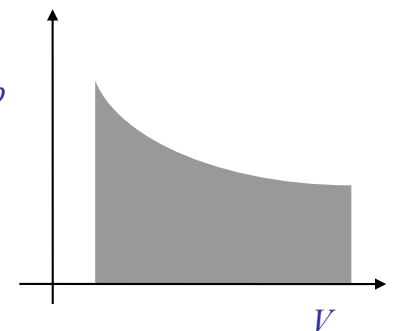
Consideriamo l'espansione isoterma di un gas: se teniamo  $p_{\text{ext}}$  costante e uguale al valore minimo (**finale**) della pressione interna, il lavoro compiuto dal sistema (negativo) è dato dall'area rettangolare in grigio.



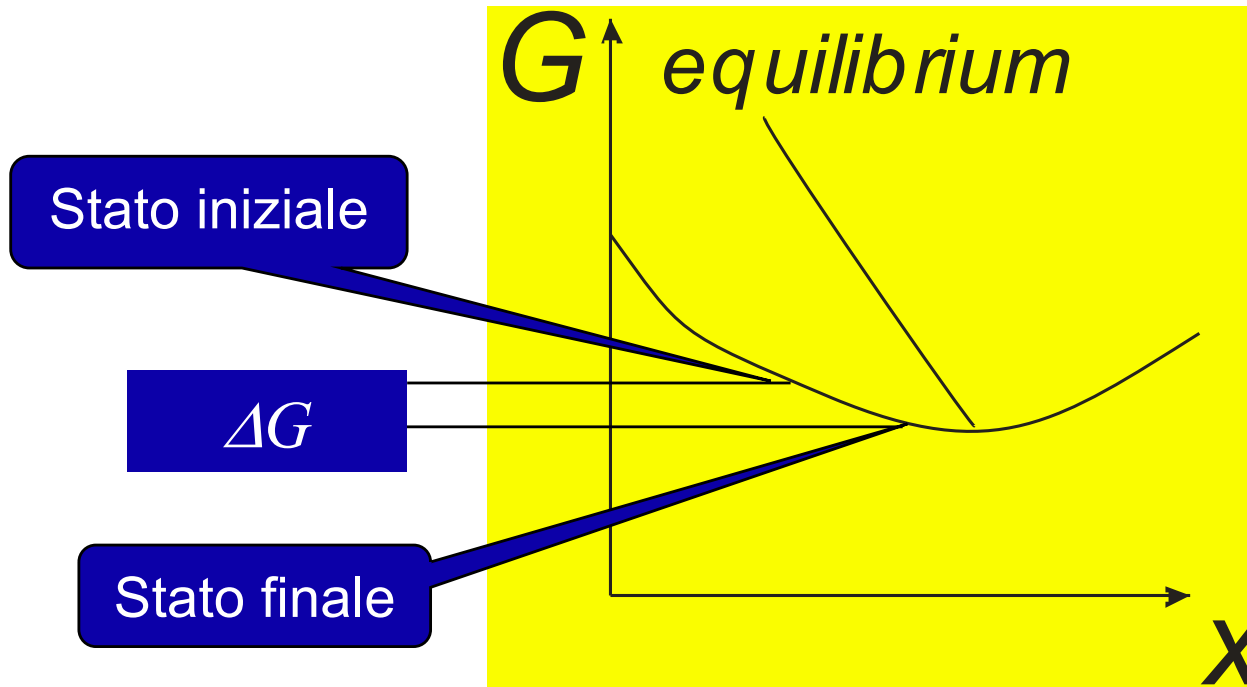
Un modo per ottenere una maggior quantità di lavoro dal sistema sarebbe quello di farlo lavorare in successione contro due pressioni esterne differenti (come indicato dalla figura: ovviamente occorre una 'macchina' opportuna).



Il **massimo lavoro** ottenibile (corrispondente all'area in grigio della figura) corrisponde ad una ipotetica trasformazione in cui la pressione esterna venisse costantemente mantenuta 'di un infinitesimo' inferiore alla pressione interna.



# Lavoro non-PV e conversione dell'E

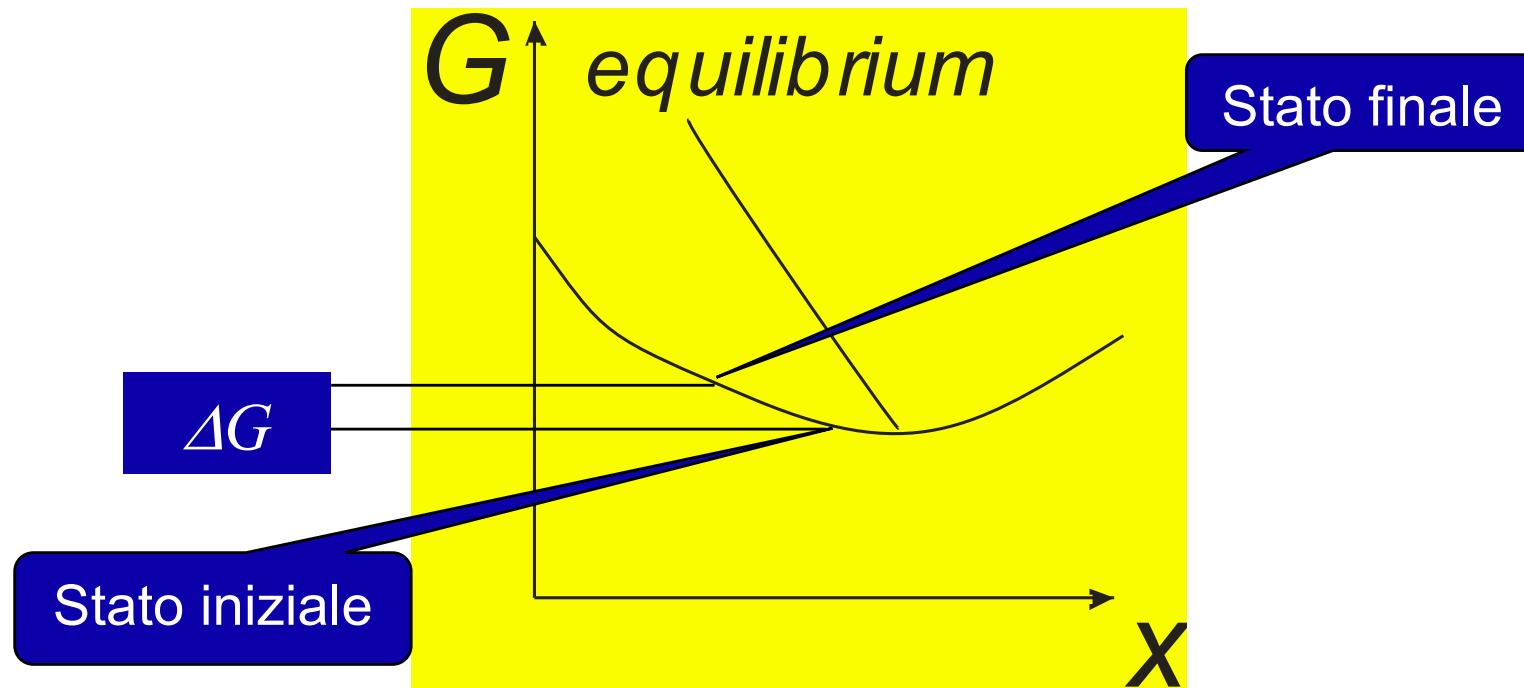


La trasformazione è spontanea ( $i \rightarrow f$ ):  $\Delta G < 0$ .

Il sistema compie lavoro sull'ambiente: il lavoro che ricaviamo è  $w < 0$  e  $|w| \leq |\Delta G|$ .

Il **massimo lavoro** ottenibile è  $w = \Delta G$ : trasformazione reversibile ( $\Rightarrow$  tempo *infinito*)

# Lavoro non-PV e conversione dell'E



È la trasformazione *opposta* ( $f \rightarrow i$ ) ad essere spontanea:  $\Delta G > 0$ .

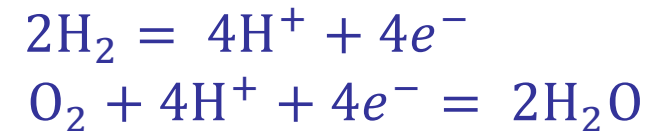
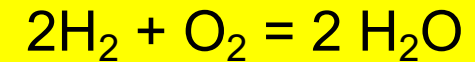
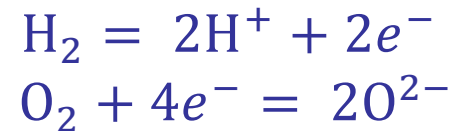
L'ambiente compie lavoro sul sistema e realizza una trasformazione altrimenti impossibile.

**Il lavoro necessario** è  $w \geq \Delta G > 0$ .

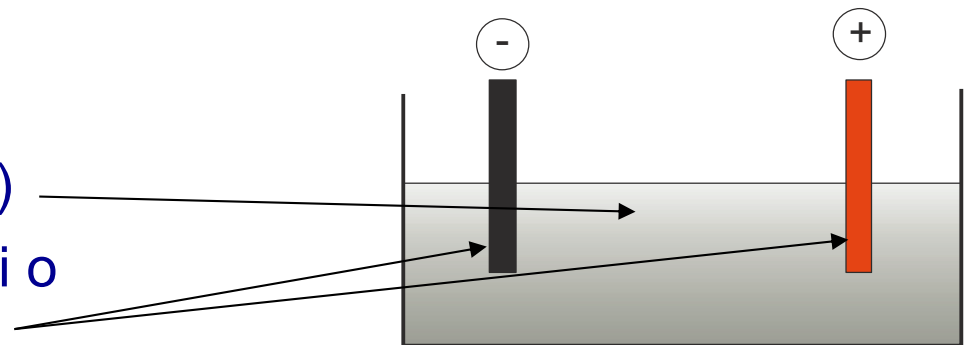
Il **minimo** lavoro è  $w = \Delta G$ : trasformazione reversibile ( $\Rightarrow$  tempo *infinito*).

# La conversione elettrochimica

- ✓ Occorre una **reazione redox (di ossido-riduzione)**



- ✓ Occorre un **dispositivo**
- ✓ Scopo del dispositivo è essenzialmente di far avvenire le due semi-reazioni red/ox in **regioni separate dello spazio** (a differenza di un normale meccanismo di reazione, ad es.: per *urti tra molecole in fase gassosa omogenea*)
- ✓ cioè, a due o più **interfacce** tra:
- un conduttore ionico (**elettrolita**)
  - due conduttori elettronici (metalli o semiconduttori: **elettrodi**)





# Il dispositivo

**Bicentenary of Alessandro Volta's Invention of the "Electric Pile" (1799 - 1999)**

**September 5 -10, 1999**  
Pavia - Palazzo S. Tommaso

**50<sup>th</sup> ISE Meeting**  
*200 Years of Electrochemical Energy Conversion*

*Special social event:*  
Tuesday 7, h. 21.00: Concert at Teatro Fraschini

*Social events:*  
Monday 6, h. 18.30: Cocktail Party offered by the Mayor of Pavia  
Wednesday 8, h. 14.00: Excursion to the City of Comè  
Thursday 9, h. 20.00: Gala Dinner at Castello Visconteo

*Sponsored by:*  
Università di Pavia  
Università di Milano  
MIUR  
CNR  
Regione Lombardia  
Comune di Pavia  
ISU, Pavia  
Istituto Teatro Fraschini  
APT, Pavia  
IRE, Pavia  
Camera di Commercio  
IEE  
Fondazione A. Volta, Comè  
Fondazione D. De Nora, Milano  
Casino Sociale La Verza

*Organizing Committee:*  
A. Magliaro (Pavia)  
A. Frascini (Milano)  
P. Fedioli (Pavia)  
G. Chiodelli (Pavia)  
G. Spasoli (Pavia)  
U. Amelini Tamborini (Pavia)  
P. Mustarelli (Pavia)  
C. Tomasi (Pavia)  
R. Quararone (Pavia)  
V. Bianchi (Milano)  
L. Ferrero (Milano)  
P.R. Mantovani (Milano)  
B. Zaffaroni (Milano)

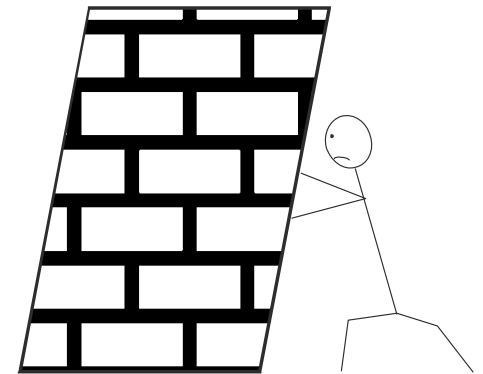




Copyright Bicentenary 1999/2000 - Via S. Donato 4, 27100 Pavia



- ✓ La reazione chimica **NON** è (solitamente) all'equilibrio (**chimico**):  $\Delta G_{\text{reazione}} > 0$
- ✓ Si forma una differenza di potenziale (ddp) alle due interfacce. Questa ddp agisce contro un ulteriore avanzamento della reazione chimica: **in assenza di iniezione (o rimozione) di elettroni**, alla fine **si raggiunge un bilanciamento**.
- ✓ Nella situazione di bilanciamento (detta equilibrio **elettrochimico**):
  - ✓ Il dispositivo mostra una ddp (globale)  $\Delta E$
  - ✓  $\Delta E = - \Delta G / (n \cdot F)$
  - ✓ **Nel dispositivo non scorre corrente (netta).**
  - ✓ **è un dispositivo a potenza nulla**



All'equilibrio elettrochimico

$$(n F \Delta E_{eq} = - \Delta G_r)$$

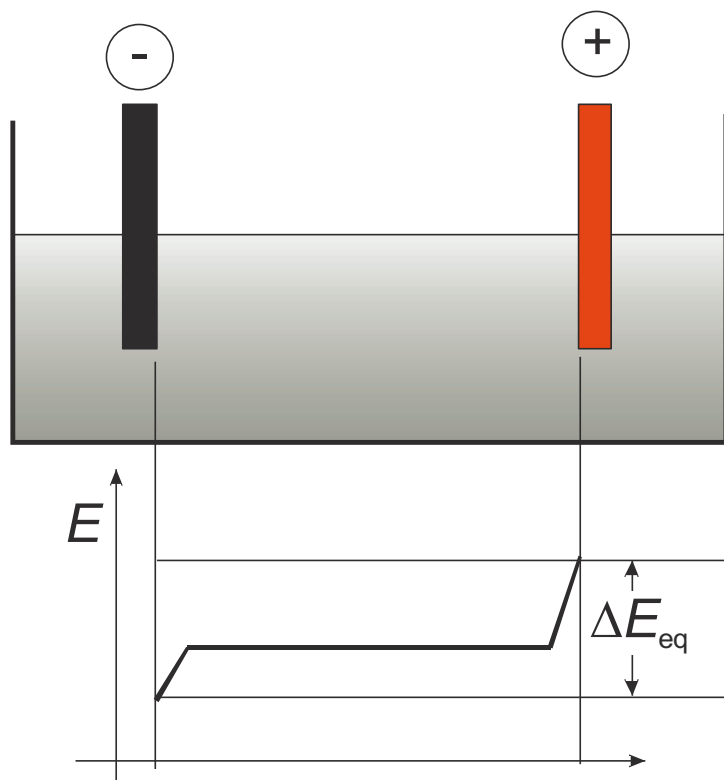
NON c'è flusso di elettroni

È un dispositivo a **potenza zero**

La variazione di energia libera di Gibbs è uguale al lavoro elettrico (carica x ddp)



# Equilibrio elettrochimico



## Varie convenzioni correlate

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

- invece che +

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(red)}{(ox)}$$

Reazioni di riduzione e potenziali di riduzione e non di ossidazione

$$\Delta E = E_{right} - E_{left}$$

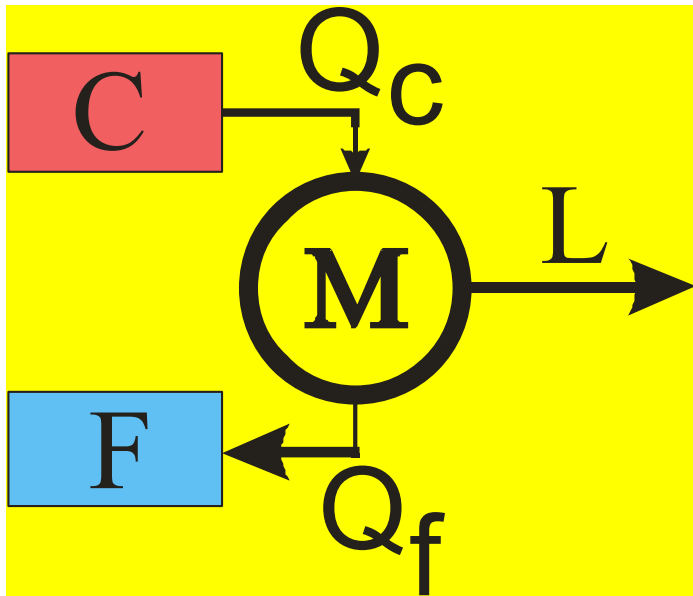
Si sistema l'elettrodo **positivo** a destra e la ddp ( $\Delta E$ ) è sempre positiva.

# Potenziali std per tipiche coppie redox

$\text{Sm}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sm}$	-3.12	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.62
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93	$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{AgF} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.78
$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.79
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15	$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0.92
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.16	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56	$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	0.97
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	0.20	$\text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}$	-2.52	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27	$\text{In}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.49	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1.79	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52	$\text{In}^{2+} + e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.40
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.53	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63	$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1.19	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.62	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0.34	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1.67
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{AgF} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.78	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1.69
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.79	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.81
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80	$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.98
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0.92	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.05
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	0.97	$\text{In}^+ + e^- \rightarrow \text{In}$	-0.14	$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09				
$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20				
$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23				
$\text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49						

Data: M. S. Antelman (1982). *The encyclopedia of chemical electrode potentials*. Plenum, New York.

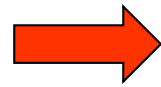
# Rendimento ideale di una macchina termica (carnot)



$$\eta = \frac{L}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

# Bilancio energetico $\Rightarrow$ rendimento ideale

Entalpia di  
reazione:  $\Delta H$



Macchina  
termica

$$\eta = \frac{L}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

( $T_f = 300$  K)

$T_c =$  400 K

600 K

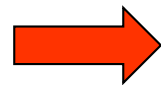
1000 K

$\eta =$  0.25

0.5

0.7

Energia libera di  
reazione:  $\Delta G$



Cella  
elettrochimica

$$-\Delta G = nF\Delta E$$

$$\eta = 1$$

carica

tensione

# Qualche dato

$T = 298 \text{ K}$

reazione	$\Delta H^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$T\Delta S^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ / \Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$ MJ kg <sup>-1</sup>
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	-285.84	-48.62	-237.22	0.83	-59.30
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$	-241.83	-13.22	-228.60	0.95	-57.15
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$	-519.33	-1.54	-517.79	1	-32.36
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{liq}) + 2 \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gas})$	-668.89	-41.32	-627.57	0.94	-13.64

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$



# Ordini di grandezza

1 kWh (3.6 MJ) equivale a

- 60 – 300 **grammi** di combustibile/carburante
- **una tonnellata** di acqua sollevata di 367 metri
- 1 metro cubo di combustibile gassoso (a 0° C e 1 atm) produce  $\approx 1.5$  kWh (se H<sub>2</sub>)

# I dispositivi elettrochimici

Sistema CHIUSO

**Pila:** converte in energia elettrica l'energia di una **reazione chimica** di ossidoriduzione.

Una combustione è un caso particolare di ossidoriduzione

**Pila a flusso, cella a combustibile, Fuel cell:**  
energia chimica => energia elettrica

Sistema APERTO

**Cella di elettrolisi:** energia elettrica => energia chimica

**Pila ricaricabile, accumulatore o batteria:** energia chimica  
=> energia elettrica e energia elettrica => energia chimica

# Fuori equilibrio (elettrochimico)

Quando la cella elettrochimica è fuori equilibrio elettrochimico:

- Fluisce corrente nella cella e nel circuito esterno
- Le due semi-reazioni hanno velocità di reazione (netta) finita
- Le due velocità nette sono **uguali** (quella della semi-reazione più lenta)

I potenziali d'elettrodo assumono **valori di non-equilibrio** a causa di **processi dissipativi**.

# Se c'è flusso di elettroni

$$\Delta E_{cell, actual} < \Delta E_{cell, el. equil.}$$

L'energia di Gibbs della reazione chimica  
forza gli elettroni attraverso un carico

**Energy producer**

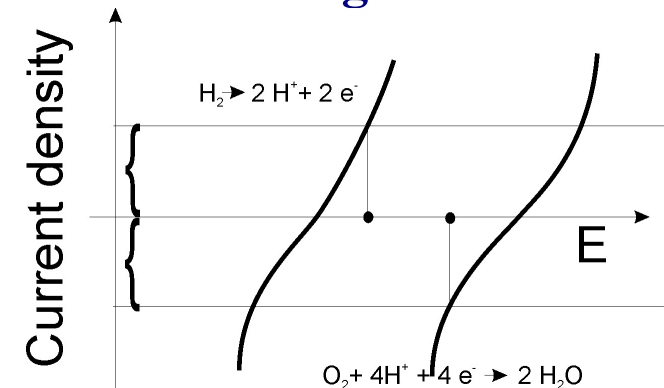
$$\Delta E_{cell, actual} > \Delta E_{cell, el. equil.}$$

Una sorgente esterna “forza” una reazione chimica  
contro la sua variazione di energia di Gibbs

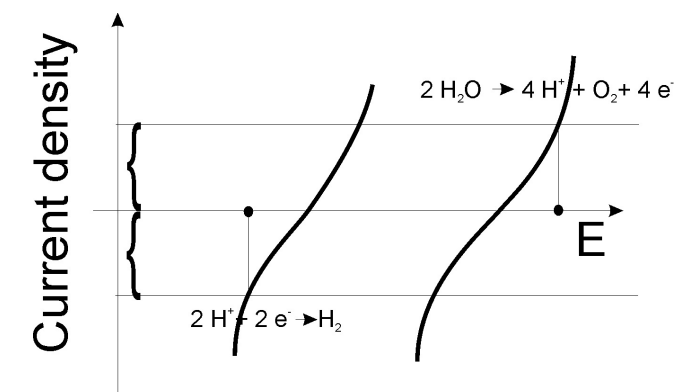
**Substance producer**

Ma, talora: **Corrosione**

**Pila o Batteria (ricaricabile)  
o cella galvanica**



**Cella elettrolitica**



# Una questione di nomi

I termini anodo/catodo diventano ambigui quando si considerano celle reversibili (che cioè possono funzionare sia come generatori di sostanza - cella di elettrolisi, sia come generatori di energia – pila).

Il significato infatti è che *sempre*:

- **Anodo** è dove avviene l'**ossidazione** (il sistema cede elettroni all'anodo)
- **Catodo** è dove avviene la **riduzione** (il sistema prende elettroni dal catodo)

Passando dunque dalla cella elettrolitica alla pila, anodo e catodo si scambiano.

Conviene allora parlare di

- elettrodo positivo (l'anodo della cella di elettrolisi, il catodo della pila) e di
- elettrodo negativo (il catodo della cella di elettrolisi, l'anodo della pila).

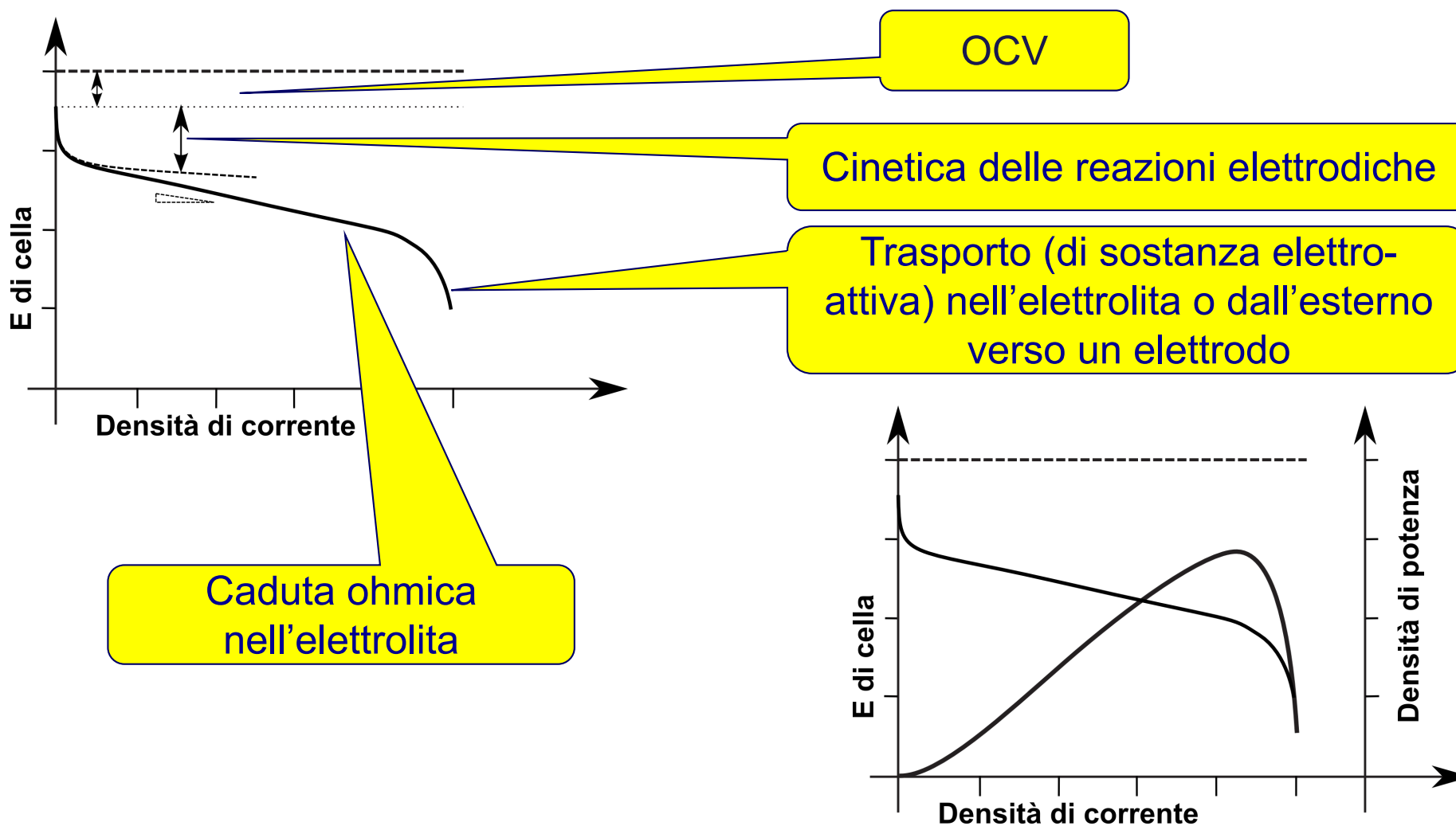
# Dall'energia alla potenza

I rendimenti termodinamici sono definiti con precisione ma sono di scarsa utilità perché riferiti a trasformazioni **reversibili** (“infinitamente lente”)

Nelle applicazioni oltre all'energia è essenziale considerare il tempo in cui la trasformazione deve realizzarsi, e quindi la **potenza** richiesta.

- Processi dissipativi
- Trasporto di energia (calore)
  - Trasporto di materia (diffusione, ...)
  - Trasporto di carica -> effetto Joule
  - Trasporto di momento (viscosità)
  - Attrito
  - ...

# Processi dissipativi nelle celle elettrochimiche



# Alcuni esempi non convenzionali di problemi trattabili con il formalismo degli equilibri chimici



# La trattazione quasi-chimica degli elettroni nei semiconduttori

Caso intrinseco (NON DROGATO)  $n_h n_e = 4 \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_h^* m_e^*)^{3/2} e^{-E_{gap}/kT}$

Analogia con l'auto-ionizzazione di un solvente ionico (es.: acqua):



Si risolve usando il bilancio di carica:  $[e'] = [h^\bullet]$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

da cui:  $[e'] = [h^\bullet] = \sqrt{K(T)}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$

# I simboli

I consueti simboli non bastano, occorre ampliare la notazione. Senza presentare tutti i dettagli:

- $[e']$  è la concentrazione dei (soli) elettroni promossi in banda di conduzione
- $[h^\bullet]$  è la concentrazione di buche in banda di valenza
- $[P^\bullet]$  è la concentrazione del drogante ionizzato
- $[P^x]$  è la concentrazione del drogante non-ionizzato.

NB per questi *difetti* interessa la **differenza** di stato di carica rispetto alla **situazione regolare** (senza difetti). Per distinguere la differenza di carica (o carica efficace) dalla carica vera, si usa ' (apice) invece di  $-$  e  $\bullet$  (punto) invece di  $+$ . Inoltre, per specificare una carica-differenza nulla (stessa carica della situazione regolare) si può usare il sovrascritto  $x$ .

# Il semiconduttore drogato $n$ : bassa $T$

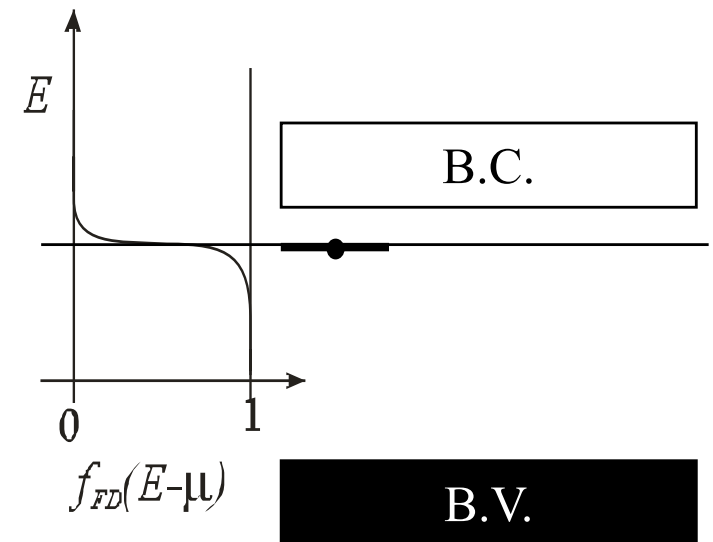
Ogni atomo di impurezza (es.: P) ‘porta’ un elettrone in più che può finire in BC per ionizzazione.

$$P_{Si}^x = P_{Si}^\bullet + e'$$

L’energia di ionizzazione degli stati *donor* localizzati è maggiore di  $kT$ : le impurezze sono quasi esclusivamente non-ionizzate.

Gli elettroni “in più” sono quasi interamente localizzati sui livelli di impurezza.

Il livello di Fermi (il  $\mu$ ) è vicino al livello di impurezza.



$$K_d = \frac{[e'] [P^\bullet]}{[P^x]}$$

$$K_d = \frac{x^2}{C - x} \approx \frac{x^2}{C} \Rightarrow x \stackrel{\text{def}}{=} [e'] = \sqrt{K_d \cdot C}$$

# A $T$ intermedie

Ora  $kT$  è maggiore dell'energia di ionizzazione degli stati *donor*: le impurezze sono quasi completamente ionizzate.

L'*energy gap* è tuttavia ancora molto maggiore di  $kT$  e quindi la ionizzazione diretta attraverso il gap rimane trascurabile.

Dunque, gli elettroni in BC sono in numero (sostanzialmente) uguale al numero di atomi *donor* ( $C$ ) e scriviamo:

$$[e'] \approx C$$

# Ad alte $T$ – REGIME INTRINSECO

- Il livello di impurezza (continua ad essere) essenzialmente svuotato, inoltre
- la ionizzazione diretta attraverso il gap è diventata preponderante
- la concentrazione di buche in BV NON è più trascurabile
- le concentrazioni di buche in BV  $[h^\bullet]$  e di elettroni in BC  $[e']$  diventano circa uguali:  $[h^\bullet] \approx [e']$
- $[h^\bullet]$  e  $[e']$  sono entrambe molto maggiori della concentrazione di impurezze (che è la differenza tra le due).
- Il livello di Fermi (il  $\mu$ ) è tra il livello di impurezza e il culmine della BV

L'equilibrio predominante è:

$$\emptyset = e' + h^\bullet \quad [e'] [h^\bullet] = K(T) \quad [e'] = [h^\bullet] = \sqrt{K(T)}$$

# La notazione quasichimica

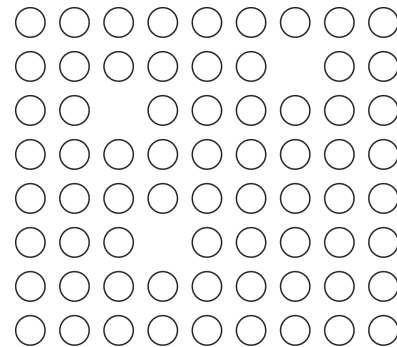
I tre casi (estrinseco, saturazione, intrinseco) si succedono al **variare della costante di ionizzazione delle impurezze** (a basse  $T$  è  $\ll 1$  e aumenta con la  $T$ ) e possono essere compresi per confronto con il caso di un acido in acqua.

Caso	Semiconduttore drogato	Acido in acqua
estrinseco	$[P^\bullet] \sim [e']$ , $[e'] \approx (K_d C)^{1/2}$	Acido "debole" $[A^-] \sim [H_3O^+]$ $[H_3O^+] \approx (K_a C)^{1/2}$
saturazione	$[e'] \approx C$	Acido "forte"
intrinseco	$[h^\bullet] \sim [e'] \approx (K_i)^{1/2}$	Autoionizzazione dell'acqua

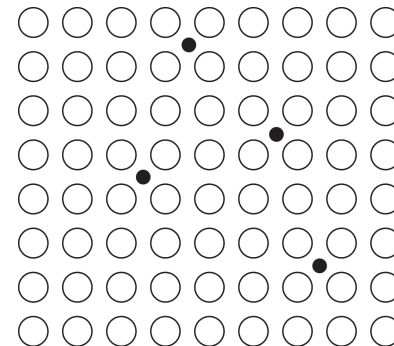


# Un'applicazione poco nota: i difetti di punto nei solidi cristallini

- Vacanze

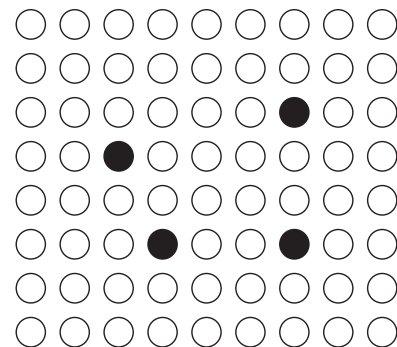


- Interstizi



Esistono anche  
auto-interstiziali

- Sostituzionali



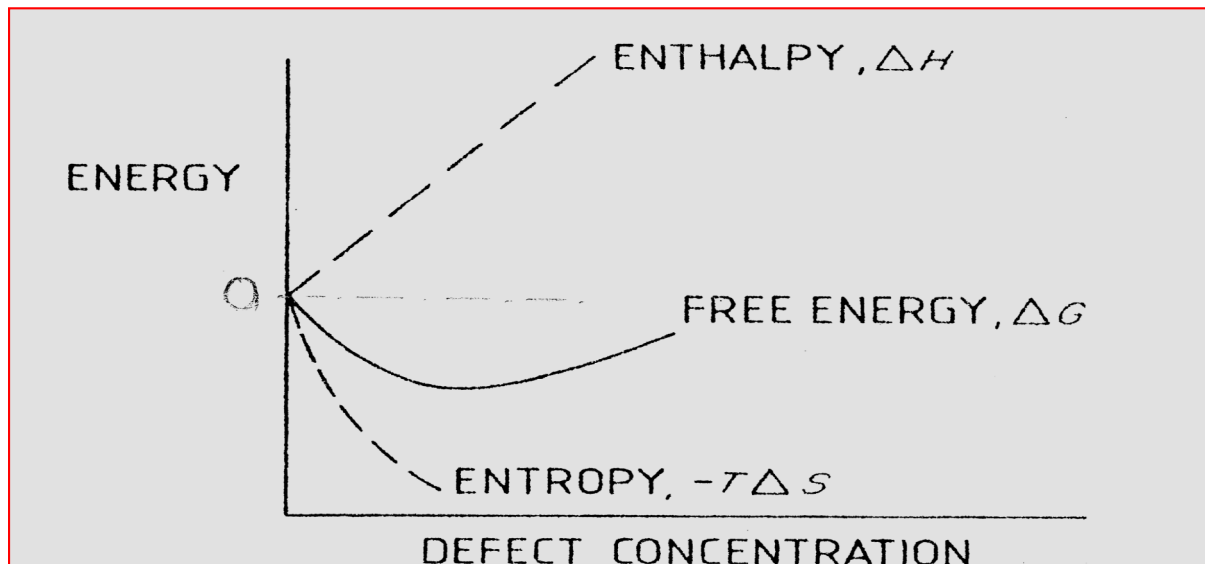


# Necessità termodinamica dell'esistenza di difetti nei solidi

# Energia e difetti

$$\Delta G = n\Delta H - T \Delta S$$

Difetti diluiti = Difetti indipendenti  
=> Entalpia proporzionale a  $n$   
Entropia configurazionale



# Concentrazione delle vacanze in un solido elementare

$$\Delta G = n\Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{config}} = k \ln W$$

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

Si tratta del numero di modi in cui sistemare  $n$  vacanze su  $(N+n)$  posizioni reticolari

applicando l'approssimazione di Stirling

$$\Delta S_{\text{config}} = k \left( N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right)$$

$$\ln N! \approx N \ln N$$

all'equilibrio

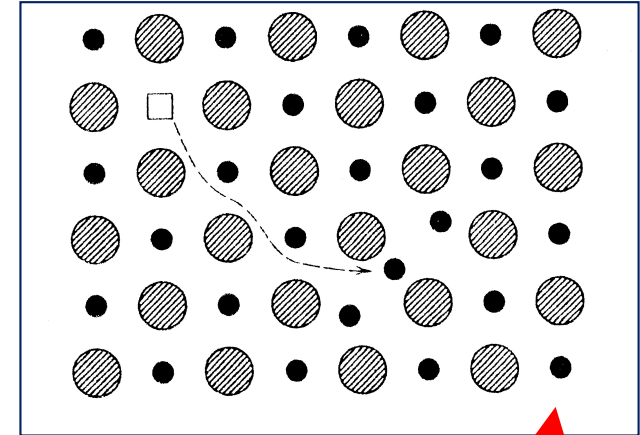
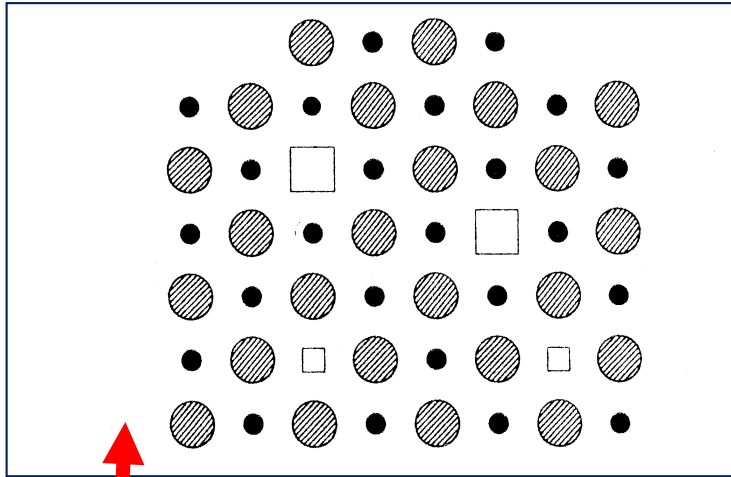
$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta H + kT \ln \frac{n}{n+N} = 0$$

da cui

$$\frac{n}{n+N} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

$$n = N \exp(-\Delta H / kT)$$

# Esempio l'ossido MO



La formazione di vacanze (di cationi o di anioni) e l'inserimento di ioni regolari su siti interstiziali comportano la formazione di una **carica netta** che **deve essere bilanciata**.

Il modo "nativo" (**intrinseco**) di bilanciare le cariche è di accoppiare la formazione di due difetti con cariche opposte, ad esempio:

- Formazione di vacanze cationiche + vacanze anioniche

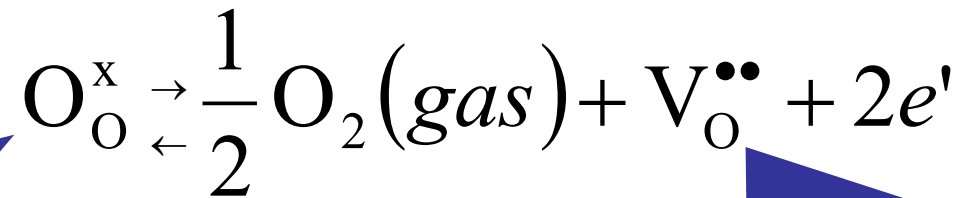
- Formazione di vacanze e interstizi per ioni dello stesso segno

# Difetti estrinseci

Si può anche ipotizzare la **compensazione dei difetti di punto con difetti elettronici** grazie all'**interazione con l'atmosfera esterna**.

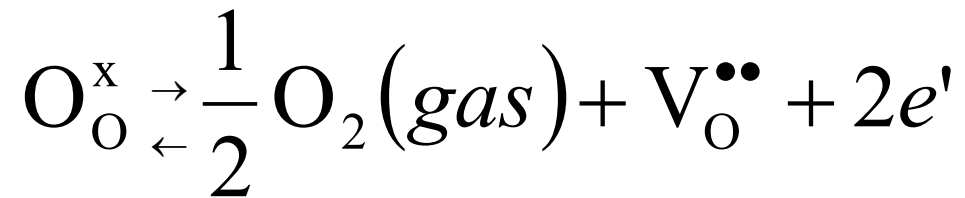
Il caso più semplice e più noto è che si forma una **vacanza anionica** per rimozione di uno ione ossido che esce sotto forma di *ossigeno gassoso*.

La carica (- 2 e) dello ione ossido rimane nella struttura elettronica del solido occupando uno stato in BC.



Ione ossido con la sua carica regolare e sul sito regolare previsto dalla struttura cristallina (è la situazione senza difetti)

**Il difetto di punto:** sul sito manca lo ione ossido, la vacanza ha carica formale +2 (manca uno ione -2)

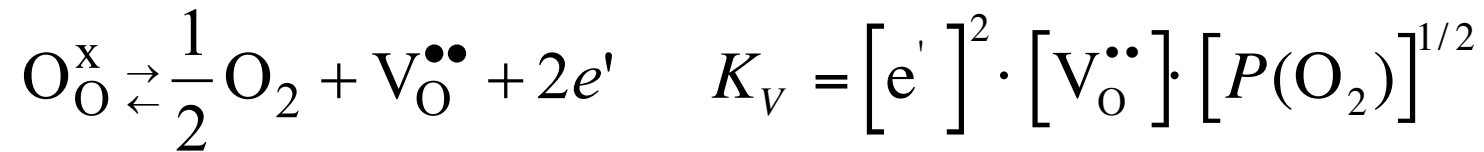


Questo equilibrio coinvolge uno solo dei due difetti di punto e descrive una *sotto-stechiometria (di ossigeno)* come si vede dal bilancio di massa:

## **NON – STECHIOMETRIA**

**Iniezione di elettroni in una banda di conduzione (normalmente vuota)**

# La soluzione



La soluzione viene tipicamente discussa partendo dal bilancio di carica:

$$[e'] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \quad [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{[e']}{2} = \left(\frac{K_V}{4}\right)^{1/3} \cdot [P(\text{O}_2)]^{-1/6}$$

La concentrazione di portatori è controllata  
*in situ* dalla pressione di ossigeno  
nell'atmosfera esterna => sensore





# La regola delle fasi di Gibbs

Con  $\phi$  fasi e  $m$  componenti chimici indipendenti, in **totale**  $m\phi + \phi$  **variabili**:

$\phi(m - 1)$  composizioni di ciascuna fase +

$\phi$  temperature e  $\phi$  pressioni delle varie fasi

I vincoli sono in totale:  $m\phi - m + 2\phi - 2$ :

Equilibrio termico: le  $\phi$  temperature devono essere uguali:  $(\phi-1)$  vincoli

Equilibrio meccanico: le  $\phi$  pressioni devono essere uguali:  $(\phi-1)$  vincoli

Equilibrio di fase: per ogni componente i potenziali chimici in ciascuna fase devono coincidere:  $m(\phi-1)$  vincoli

Variabili indipendenti ( $\nu$  = varianza del sistema):  **$\nu = m - \phi + 2$**

Se si deve trattare un equilibrio chimico eterogeneo, si contano i *componenti chimici indipendenti*:

$$m = (\text{specie chimiche}) - (\text{n.o di relazioni, cioè equilibri, tra queste})$$