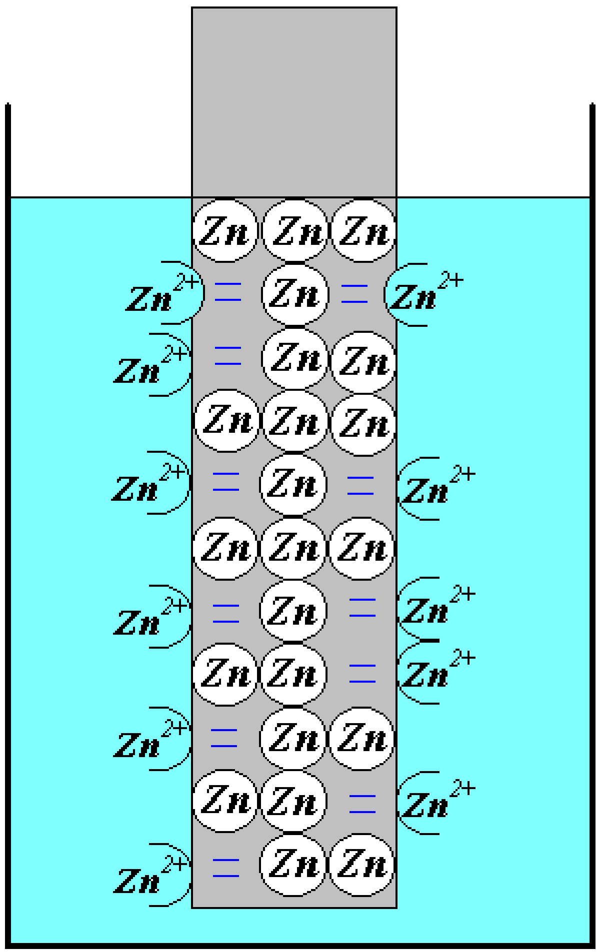
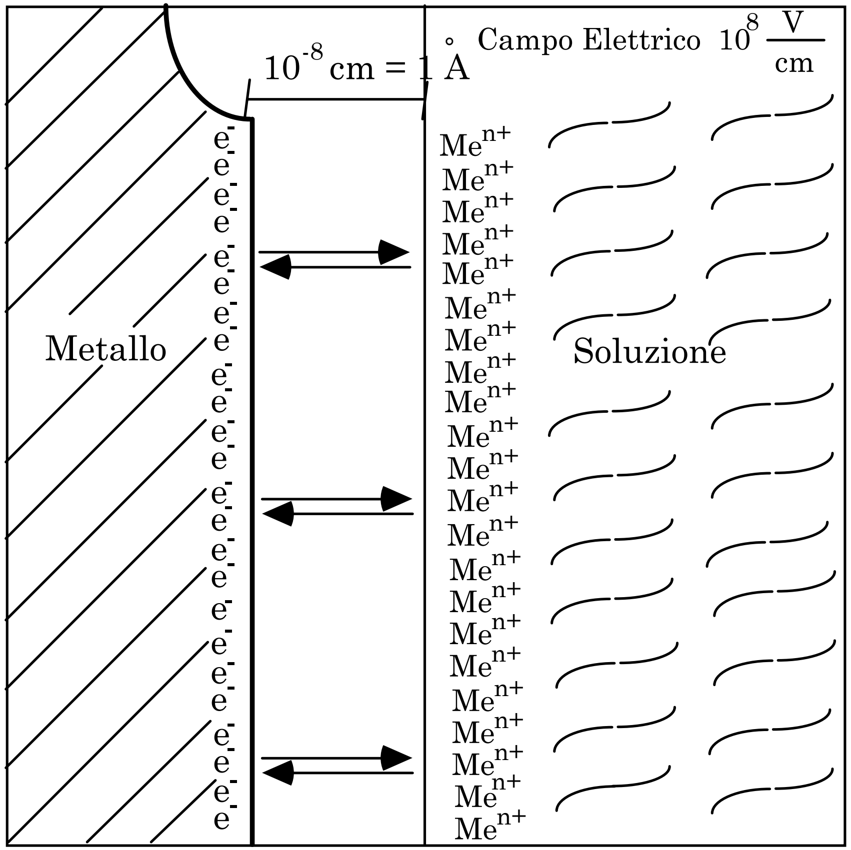



Gli atomi di zinco passano in soluzione come ioni $Zn^{2+}$ idrati: $Zn \rightarrow Zn^{2}{}_{+aq} + 2e^{-}$; gli elettroni restano nel metallo e si crea un doppio strato elettrico fra l'elettrodo (carico negativamente per l'eccesso di elettroni) e la soluzione (carica positivamente per la presenza degli ioni $Zn^{2+}$).

# Schematizzazione del doppio strato

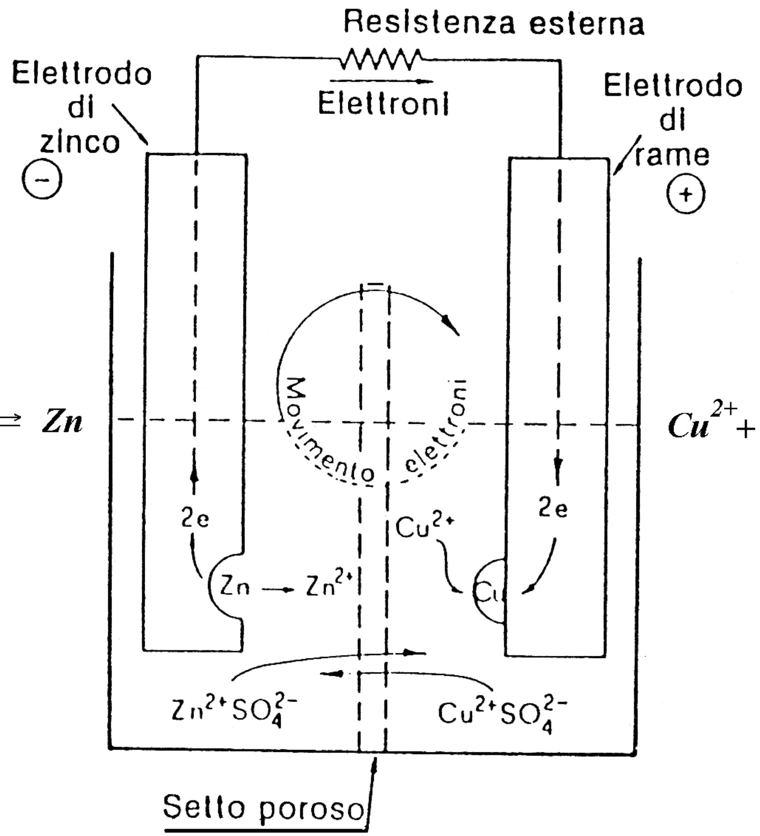



Campo Elettrico $10^8$ V/cm

- **Capacità del doppio strato C ≈ 1 $\mu$Fcm$^{-2}$ per**
- **d.d.p. di ≈ 1 Volt** (questo è l'ordine di grandezza)
- **La carica Q del condensatore Q = C V (coulomb cm$^{-2}$) ≈ $10^{-6}$ Q cm$^{-2}$**
- **1 mole di elettroni = 96485 Coulomb**

**($10^{-6}$ Coulomb ≈$10^{-11}$ equivalenti ≈ un milionesimo di mg**

$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$




$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$

Figura - Schema di funzionamento di una pila elettrica a rame/zinco (J.F. Daniell; ~ 1820).

(-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

(+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

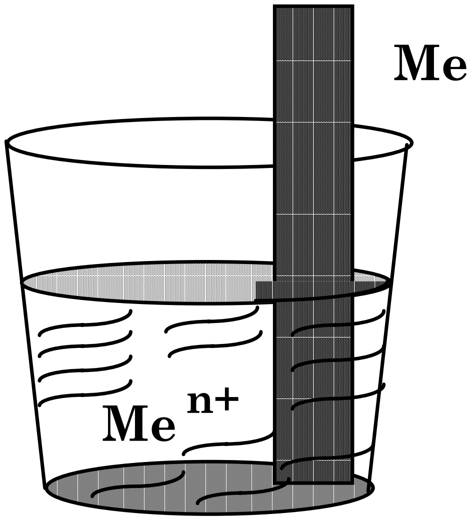
---

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

$\Delta G < 0$

Quando $\Delta G = 0$ la pila è scarica

# Semielementi di I° Specie




$Me^{n+} + n\,e^- \rightleftarrows Me$

**Esempi:**

$\mathbf{Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Zn}$

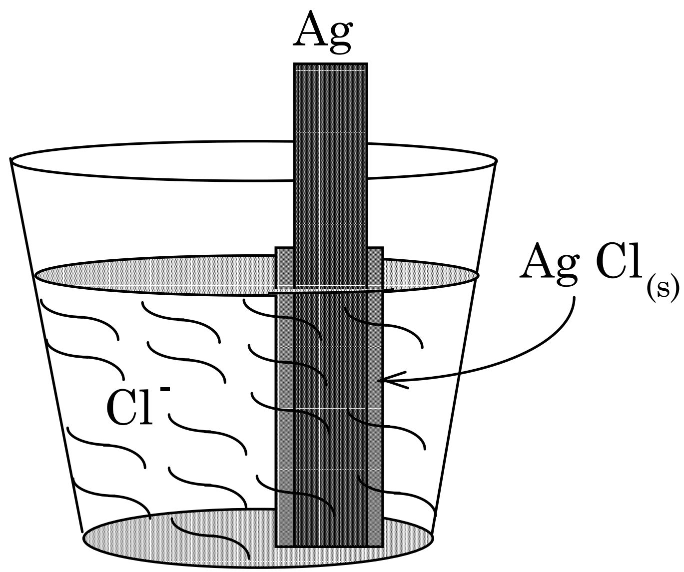
$\mathbf{Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Cu}$

$\mathbf{Ag^{+} + e^- \rightleftarrows Ag}$

Schematizzazione dell'elettrodo

$$Me \,/\, \begin{matrix} Me^{n+} \\ a_{Me^{n+}} \end{matrix}$$

# Semielementi di II° Specie




Schematizzazione dell'elettrodo

| Me<br>+<br>Sale poco solubile del Me | Soluzione di elettrolita con ione a comune del sale poco solubile del Me |
|---|---|

Esempi:

$$Hg_2Cl_{2(s)} \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2\,Cl^-$$
$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2\,Hg$$
$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftarrows 2\,Hg + 2\,Cl^-$$

**Elettrodo a calomelano**

$$Hg \;\; Hg_2Cl_{2(s)} \left| \; KCl \;\; a_{Cl^-} \right|$$

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$$
$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

**Elettrodo di Arento-Cloruro di argento**

$$Ag \;\; AgCl_{(s)} \left| \; KCl \;\; a_{Cl^-} \right|$$

# Semielementi a Gas

Schematizzazione dell'elettrodo

| Elettrodo inerte Pt<br>Gas | Soluzione contenente la specie ossidata o ridotta del gas |
|---|---|

**Esempio: elettrodo di Idrogeno**

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

| Pt | |
|---|---|
| $H_{2(g)}$ | $H_3O^+$ |
| $P_{H_2}$ | $a_{H_3O^+}$ |

**Esempio: elettrodo di Cloro**

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2\,Cl^-$$

| Pt | |
|---|---|
| $Cl_{2(g)}$ | $Cl^-$ |
| $P_{Cl_2}$ | $a_{Cl^-}$ |

**Esempio: elettrodo di Ossigeno**

$$O_{2(g)} + 4e^- + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH^-$$

| Pt | |
|---|---|
| $O_{2(g)}$ | $OH^-$ |
| $P_{O_2}$ | $a_{OH^-}$ |

# Semielementi di ossidoriduzione o REDOX

Schematizzazione dell'elettrodo

| Elettrodo inerte Pt | Soluzione contenente una coppia redox |
|---|---|

**Esempio:**

$$ClO_4^- + 2e^- + 2\,H_3O^+ \rightleftarrows ClO_3^- + 3\,H_2O$$

| | |
|---|---|
| **Pt** | $ClO_4^-$ <br> $ClO_3^-$ |

**Esempio:**

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

| | |
|---|---|
| **Pt** | $Fe^{3+}$ <br> $Fe^{2+}$ |

# Semielemento ad amalgama

Schematizzazione dell'elettrodo

$Me(Hg)_n$ | $Me^+$, $Hg_{(l)}$

Elettrodo simile al semielemento di I° specie, la differenza consiste nell'attività del metallo che nell'amalgama non e unitaria.

**Esempio:**

$$Na^+ + n\,Hg_{(l)} + e^- \rightleftarrows Na(Hg)_n$$

# Termodinamica del processo elettrochimico

La quantità massima di lavoro ottenibile da un sistema che evolve spontaneamente dallo stato iniziale allo stato finale è ricavabile, quando la trasformazione viene condotta attraverso un'infinita successione di stati d'equilibrio (trasformazione reversibile) come segue:

Dal I° principio della termodinamica per una trasformazione reversibile si ha:

$$\Delta U = Q_{rev} - L_{rev}$$

Poiché $\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$ si ha:

$$\Delta H - P\,\Delta V = Q_{rev} - L_{rev}$$

Dal II° principio della termodinamica $Q_{rev} = T\,\Delta S$

$$\Delta H - T\,\Delta S = -L_{rev} + P\,\Delta V$$

$$-\Delta G = L_{utile\ massimo}$$

Il lavoro elettrico è un lavoro utile

$$-\Delta G = L_{elettrico}$$

Il lavoro elettrico è definito come il prodotto di una quantità di carica per una differenza di potenziale (d.d.p.)

1 mol di elettroni = 96485 coulomb = 1 Faraday

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

# Equazione di Nernst

T = Costante

Per una generica reazione $\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D$

$$\Delta G_{reazione} = \sum \nu_P \cdot \overline{G}^o_{f(Prodotti)} - \sum \nu_R \cdot \overline{G}^o_{f(Reagenti)}$$

$$\overline{G}_i = \overline{G}^o_i + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_{reazione} = \left(\gamma \overline{G}^0_C + RT \ln a_C^\gamma + \delta \overline{G}^0_D + RT \ln a_D^\delta\right) - \left(\alpha \overline{G}^0_A + RT \ln a_A^\alpha + \beta \overline{G}^0_B + RT \ln a_B^\beta\right)$$

$$\Delta G_{reazione} = \left[\left(\gamma \overline{G}^0_C + \delta \overline{G}^0_D\right) - \left(\alpha \overline{G}^0_A + \beta \overline{G}^0_B\right)\right] + RT \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

$$\Delta G_{reazione} = \Delta G^o_{reazione} + RT \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

Per una reazione di ossidoriduzione, in cui vi è un passaggio di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce, la variazione di energia libera può essere messa in relazione con il lavoro elettrico $\mathbf{\Delta G = - nF\, \Delta E}$

$$\Delta G_{reazione} = \Delta G^o_{reazione} + RT \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

**ΔG = - nF ΔE**

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

Per una ben precisa reazione di ossidoriduzione, a T=cost, il n° di elettroni, che vengono scambiati sono determinati.

$$-\frac{\Delta G^o}{nF} = \Delta E^o$$ Potenziale Standard

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}$$

Il ΔE in questa equazione è detta forza elettromotrice (f.e.m.) cioè la differenza di potenziale a circuito aperto (OCV)

R=8.314 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ ; T = 298.15 $K$ ; F = 96485 *Coulomb* ; ln = 2.3026 log

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}$$

Equazione di Nernst

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}$$

Quando **ΔE = 0** la reazione è all'equilibrio, in queste condizioni, si ha:

$$-\frac{n\,\Delta E^o}{0.0591} = \log \frac{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}$$

ovvero

$$\frac{n\,\Delta E^o}{0.0591} = \log \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

$$\frac{n\,\Delta E^o}{0.0591} = \log K \quad \rightarrow \quad K = 10^{\frac{n\,\Delta E^o}{0.0591}}$$

---

Vediamo una reazione reale

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightleftarrows Cr^{3+} + Fe^{2+}$$

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{0.0591}{n} \log \frac{a_{Cr^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}{a_{Cr^{3+}} \cdot a_{Fe^{2+}}}$$

$$\frac{\Delta E^o}{0.0591} = \log \frac{a_{Cr^{3+}} \cdot a_{Fe^{2+}}}{a_{Cr^{2+}} \cdot a_{Fe^{3+}}}$$

# Potenziale di un semielemento

Ad ogni equilibrio chimico, in cui sono coinvolti elettroni, può essere applicata l'equazione di Nernst, quindi anche per l'equilibrio presente nel doppio strato elettrodico:

$$\alpha\ \mathbf{Ox} + \mathbf{ne^-} \rightleftarrows \beta\ \mathbf{Rid}$$

In cui Ox = forma ossidata, Rid = forma ridotta si ha:

$$E = E^o_{Ox/Rid} + \frac{0.0591}{n}\log\frac{a^{\alpha}_{\mathrm{Ox}}}{a^{\beta}_{\mathrm{Rid}}}$$

## Esempio: elettrodi di I° specie

$$Me \ / \ Me^{n+} \quad a_{Me^{n+}}$$

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Zn}$$

$$E = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{a_{\mathrm{Zn}}}$$

L'attività dei solidi e liquidi puri è unitaria $\boldsymbol{a_{\mathrm{Zn}} = 1}$

## Esempio: elettrodi di II° specie

| | |
|---|---|
| **Me**<br>**+**<br>**Sale poco solubile del Me** | **Soluzione di elettrolita con ione a comune del sale poco solubile del Me** |

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

$$E = E^o_{AgCl_{(s)}/Ag} + \frac{0.0591}{1}\log\frac{a_{AgCl_{(s)}}}{a_{Ag}\cdot a_{Cl^-}}$$

L'attività dei solidi e liquidi puri è unitaria $\boldsymbol{a_{AgCl} = 1}$ ; $\boldsymbol{a_{Ag} = 1}$

---

## Esempio: elettrodi a gas

| | |
|---|---|
| Elettrodo inerte<br>Pt<br><br>Gas | Soluzione contenente la specie ossidata o ridotta del gas |

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

$$E = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}\cdot a^2_{H_2O}}$$

L'attività di un gas (considerandolo ideale) = P

## Esempio: elettrodi redox

| Elettrodo inerte Pt | Soluzione contenente una coppia redox |
|---|---|

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Altro esempio:

$$ClO_4^- + 2e^- + 2\,H_3O^+ \rightleftarrows ClO_3^- + 3\,H_2O$$

$$E = E^o_{ClO_4^-, H_3O^+/ClO_3^-} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{ClO_4^-}\, a^2_{H_3O^+}}{a_{ClO_3^-} \cdot a^3_{H_2O}}$$

L'attività dei liquidi puri è unitaria $\boldsymbol{a_{H2O} = 1}$

---

## Esempio: elettro ad amalgama di sodio

| **Me(Hg)$_n$** | **Me$^+$** <br> **Hg$_{(l)}$** |
|---|---|

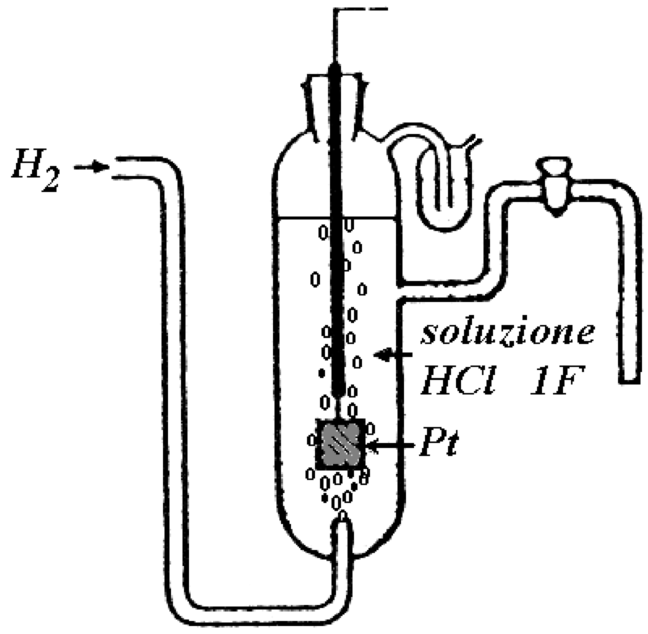
$$Na^+ + n\,Hg_{(l)} + e^- \rightleftarrows Na(Hg)_n$$

$$E = E^o_{Na^+/Na} + \frac{0.0591}{1} \log \frac{a_{Na^+} \cdot a^n_{Hg}}{a_{Na(Hg)_n}}$$

# Il potenziale standard E°

**Elettrodo di idrogeno standard**

$$Pt \; H_{2(g)} \; P_{H_2} = 1atm \;\Big|\; H_3O^+ \; a_{H_3O^+} = 1F \;\Big|$$




$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

$$E = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}\cdot a^2_{H_2O}}$$

Essendo l'argomento del logaritmo = 1

$$E = E^o_{H_3O^+/H_2}$$

Per convenzione viene attribuito al potenziale di questo elettrodo il valore 0.000 V

In generale si definisce un elettrodo standard quando tutte le specie elettrochimicamente attive si trovano in condizione standard.

Determinazione dei potenziali standard

Si preparano delle pile con due elettrodi standard in cui uno di questi è l'elettrodo di idrogeno standard, per esempio:

$$\begin{array}{c|c||c|c} \mathbf{Pt} & & & \\ \mathbf{H_2} & \mathbf{H_3O^+} & \mathbf{Zn^{2+}} & \mathbf{Zn} \\ \mathbf{P_{(H_2)}=1\ atm} & a_{H_3O^+}=1 & a_{Zn^{2+}}=1 & \end{array}$$

si misura sperimentalmente per questa pila una f.e.m. 0.763 V

Se applico agli equilibri elettrodici l'equazione di Nernst si ottiene:

| | |
|---|---|
| $2\ \mathbf{H_3O^+} + 2\ \mathbf{e^-} \Leftrightarrow \mathbf{H_{2\,(g)}} + 2\ \mathbf{H_2O}$ | $\mathbf{Zn^{2+}} + 2\ \mathbf{e^-} \Leftrightarrow \mathbf{Zn}$ |
| $E = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.059}{2} \log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}}$ | $E = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.059}{2} \log\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$ |
| $E_s = 0$ | $E_d = E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ |

**La f.e.m. della pila deve essere sempre un valore positivo perché sia negativo il ΔG e quindi la reazione spontanea:** $\mathbf{f.e.m. = E_{(+)} - E_{(-)}}$

**Determinazione della polarità della pila:**

**- Si controlla se c'è sviluppo di gas**

**- se c'è consumo o aumento della massa di un elettrodo**

**-si controlla il verso della corrente**

**- quando sono noti gli E° si applica l'equazione di Nernst e si calcolano direttamente i potenziali.**

Nel nostro caso se si immerge dello zinco in acido si osserva uno sviluppo spontaneo di gas e la massa dello zinco diminuisce questo significa che lo Zn si ossida e l'$H_3O^+$ si riduce.

$$\mathbf{f.e.m. = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{(s)} - E_{(d)}}$$

$$\mathbf{0.000 - E_{(d)} = 0.763}$$

$$\mathbf{E_d = E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\ V}$$

**TABELLA**

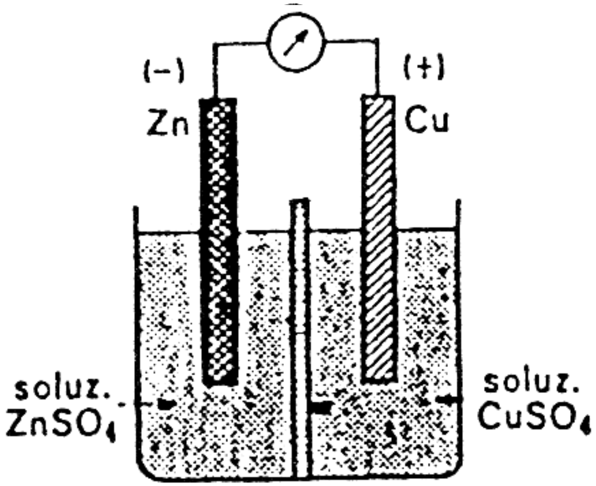
*Potenziali standard di riduzione, in soluzioni acquose, a 25 °C (volt) (*).*

| | |
|---|---|
| $Li^+ + e^- \rightleftarrows Li$ | —3,045 |
| $K^+ + e^- \rightleftarrows K$ | —2,925 |
| $Rb^+ + e^- \rightleftarrows Rb$ | —2,925 |
| $Cs^+ + e^- \rightleftarrows Cs$ | —2,923 |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ba$ | —2,90 |
| $Sr^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sr$ | —2,89 |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ca$ | —2,87 |
| $Na^+ + e^- \rightleftarrows Na$ | —2,714 |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mg$ | —2,37 |
| $Lu^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Lu$ | —2,25 |
| $1/2H_2 + e^- \rightleftarrows H^-$ | —2,25 |
| $Sc^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Sc$ | —2,08 |
| $Be^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Be$ | —1,85 |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Al$ | —1,66 |
| $Ti^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ti$ | —1,63 |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Mn$ | —1,18 |
| $V^{2+} + 2e^- \rightleftarrows V$ | ≈—1,18 |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$ | —0,763 |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Cr$ | —0,74 |
| $Ga^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Ga$ | —0,53 |
| $H_3PO_3 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3PO_2 + 3H_2O$ | —0,50 |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$ | —0,440 |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$ | —0,41 |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cd$ | —0,403 |
| $Ti^{3+} + e^- \rightleftarrows Ti^{2+}$ | ≈—0,37 |
| $In^{3+} + 3e^- \rightleftarrows In$ | —0,342 |
| $Tl^+ + e^- \rightleftarrows Tl$ | —0,3363 |
| $Co^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Co$ | —0,277 |
| $H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_3PO_3 + 3H_2O$ | —0,276 |
| $V^{3+} + e^- \rightleftarrows V^{2+}$ | —0,255 |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Ni$ | —0,250 |
| $CuI + e^- \rightleftarrows Cu + I^-$ | —0,185 |
| $AgI + e^- \rightleftarrows Ag + I^-$ | —0,151 |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn$ | —0,136 |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Pb$ | —0,126 |
| *$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$* | *0,00* |
| $CuBr + e^- \rightleftarrows Cu + Br^-$ | +0,033 |
| $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$ | +0,08 |
| $CuCl + e^- \rightleftarrows Cu + Cl^-$ | +0,137 |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$ | +0,15 |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$ | +0,153 |
| $SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2SO_3 + 5H_2O$ | +0,17 |
| $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$ | +0,222 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$ | +0,2681 |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$ | +0,337 |
| $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$ | +0,36 |
| $2H_2SO_3 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + 5H_2O$ | +0,40 |
| $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftarrows 2OH^-$ | +0,401 |
| $4H_2SO_3 + 4H_3O^+ + 6e^- \rightleftarrows S_4O_6^{2-} + 10H_2O$ | +0,51 |
| $Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu$ | +0,521 |
| $I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$ | +0,5355 |
| $Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightleftarrows CuCl$ | +0,538 |
| $H_3AsO_4 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows HAsO_2 + 4H_2O$ | +0,559 |
| $MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$ | +0,564 |
| $Cu^{2+} + Br^- + e^- \rightleftarrows CuBr$ | +0,64 |
| $O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O_2 + 2H_2O$ | +0,682 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ | +0,771 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftarrows 2Hg$ | +0,789 |
| $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$ | +0,7991 |
| $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftarrows CuI$ | +0,86 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ | +0,920 |
| $NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows HNO_2 + 4H_2O$ | +0,94 |
| $NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftarrows NO + 6H_2O$ | +0,96 |
| $Br_2\,(l) + 2e^- \rightleftarrows 2Br^-$ | +1,0652 |
| $SeO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2SeO_3 + 5H_2O$ | +1,15 |
| $IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2I_2 + 9H_2O$ | +1,195 |
| $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftarrows 6H_2O$ | +1,229 |
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftarrows Tl^+$ | +1,25 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$ | +1,33 |
| $Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$ | +1,3595 |
| $Au^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Au$ | +1,50 |
| $Mn^{3+} + e^- \rightleftarrows Mn^{2+}$ | +1,51 |
| $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$ | +1,51 |
| $BrO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftarrows 1/2Br_2 + 9H_2O$ | +1,52 |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ | +1,61 |
| $Au^+ + e^- \rightleftarrows Au$ | ≈+1,68 |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$ | +1,695 |
| $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows 4H_2O$ | +1,77 |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftarrows Co^{2+}$ | +1,82 |
| $Ag^{2+} + e^- \rightleftarrows Ag^+$ | +1,98 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$ | +2,01 |
| $F_2 + 2e^- \rightleftarrows 2F^-$ | +2,87 |

## Tabella dei potenziali standard di semielementi (25°C) rispetto al SHE

| Semireazione | E° (V) |
|---|---|
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | −3,045 |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | −2,925 |
| $Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$ | −2,925 |
| $Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$ | −2,923 |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$ | −2,90 |
| $Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$ | −2,89 |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$ | −2,87 |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | −2,714 |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | −2,37 |
| $Lu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Lu$ | −2,25 |
| $1/2H_2 + e^- \rightleftharpoons H^-$ | −2,25 |
| $Sc^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$ | −2,08 |
| $Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$ | −1,85 |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | −1,66 |
| $Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$ | −1,63 |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ | −1,18 |
| $V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$ | ≈−1,18 |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | −0,763 |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$ | −0,74 |
| $Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$ | −0,53 |
| $H_3PO_3 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + 3H_2O$ | −0,50 |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | −0,440 |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | −0,41 |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ | −0,403 |
| $Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$ | ≈−0,37 |
| $In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$ | −0,342 |
| $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$ | −0,3363 |
| $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ | −0,277 |
| $H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3H_2O$ | −0,276 |
| $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ | −0,255 |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | −0,250 |
| $CuI + e^- \rightleftharpoons Cu + I^-$ | −0,185 |
| $AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$ | −0,151 |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | −0,136 |
| $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | −0,126 |
| $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ | 0,00 |
| $CuBr + e^- \rightleftharpoons Cu + Br^-$ | +0,033 |
| $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ | +0,08 |
| $CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu + Cl^-$ | +0,137 |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ | +0,15 |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | +0,153 |
| $SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + 5H_2O$ | +0,17 |
| $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | +0,222 * |
| $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ | +0,2681 * |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ | +0,337 |
| $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$ | +0,36 |
| $2H_2SO_3 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 5H_2O$ | +0,40 |
| $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$ | +0,401 |
| $4H_2SO_3 + 4H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 10H_2O$ | +0,51 |
| $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ | +0,521 |
| $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ | +0,5355 |
| $Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl$ | +0,538 |
| $H_3AsO_4 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 4H_2O$ | +0,559 |
| $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ | +0,564 |
| $Cu^{2+} + Br^- + e^- \rightleftharpoons CuBr$ | +0,64 |
| $O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$ | +0,682 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | +0,771 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$ | +0,789 |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | +0,7991 |
| $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$ | +0,86 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | +0,920 |
| $NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$ | +0,94 |
| $NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 6H_2O$ | +0,96 |
| $Br_2\,(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | +1,0652 |
| $SeO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + 5H_2O$ | +1,15 |
| $IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + 9H_2O$ | +1,195 |
| $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O$ | +1,229 |
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ | +1,25 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$ | +1,33 |
| $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | +1,3595 |
| $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$ | +1,50 |
| $Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ | +1,51 |
| $MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$ | +1,51 |
| $BrO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2 + 9H_2O$ | +1,52 |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | +1,61 |
| $Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$ | ≈+1,68 |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$ | +1,695 |
| $H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 4H_2O$ | +1,77 |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ | +1,82 |
| $Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$ | +1,98 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ | +2,01 |
| $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ | +2,87 |

# Esempio 1




Equilibrio elettrodico

$Zn^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Zn$

Potenziale elettrodico

$$E_{(-)} = E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

Equilibrio elettrodico

$Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu$

Potenziale elettrodico

$$E_{(+)} = E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}$$

Schematizzazione della cella

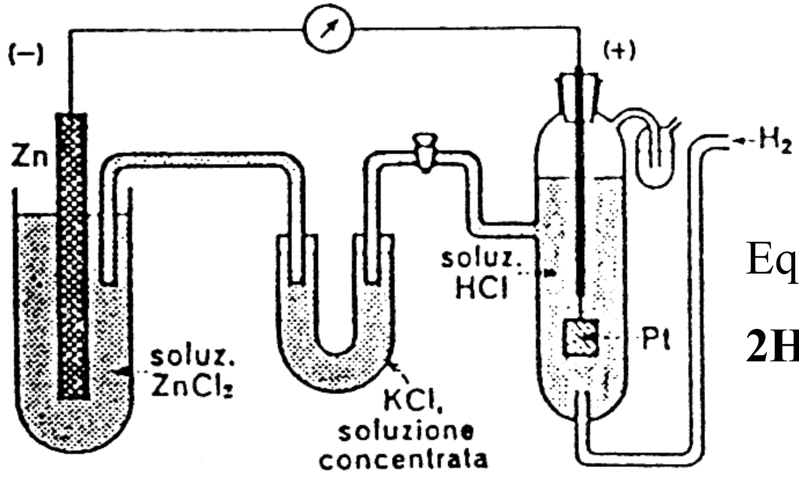
$$Zn \left| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ a_{ZnSO_4} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} CuSO_4 \\ a_{CuSO_4} \end{matrix} \left| Cu \right.$$

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\text{f.e.m.} = \left( E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2} \log a_{Cu^{2+}} \right) - \left( E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log a_{Zn^{2+}} \right)$$

$$\text{f.e.m.} = \left( E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} - E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} \right) + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

## Esempio 2




Equilibrio elettrodico

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn}$$

Potenziale elettrodico

$$E_{(-)} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

Equilibrio elettrodico

$$\mathbf{2H_3O^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)} + 2\,H_2O}$$

Potenziale elettrodico

$$E_{(+)} = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}\cdot a^2_{H_2O}}$$

$$Zn \left| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ \\ a_{ZnSO_4} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} H_3O^+ \\ \\ a_{H_3O^+} \end{matrix} \left| \begin{matrix} Pt \\ H_2 \\ P_{H_2} = 1atm \end{matrix} \right.$$

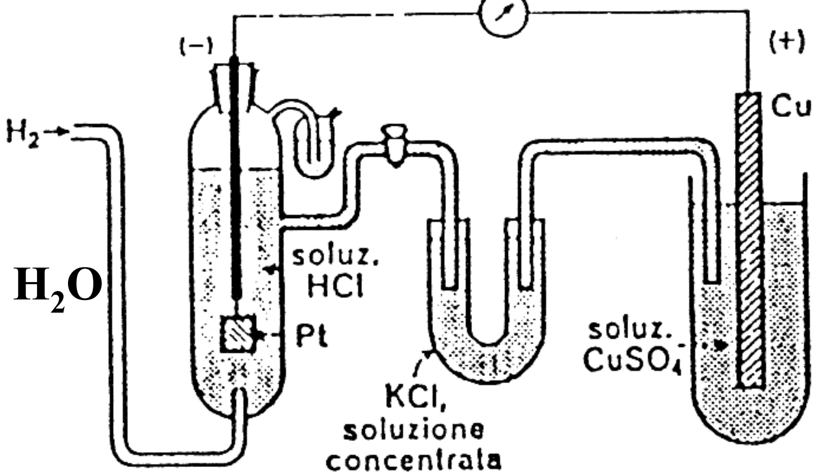
Schematizzazione della cella

f.e.m.= $E_{(+)} - E_{(-)}$

$$\text{f.e.m.} = \left(E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}a^2_{H_2O}}\right) - \left(E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2}\log a_{Zn^{2+}}\right)$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E^o_{H_3O^+/H_2} - E^o_{Zn^{2+}/Zn}\right) + \left(\frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{Zn^{2+}}}\right)$$

Esempio 3




Equilibrio elettrodico

$$2H_3O^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_{2(g)} + 2\,H_2O$$

Potenziale elettrodico

Equilibrio elettrodico

$$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$$

Potenziale elettrodico

$$E_{(-)} = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}\cdot a^2_{H_2O}}$$

| $Pt$ | $H_3O^+$ | $CuSO_4$ | Cu |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | | | |
| $P_{H_2} = 1atm$ | $a_{H_3O^+}$ | $a_{ZnSO_4}$ | |

Schematizzazione della cella

$$E_{(+)} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}$$

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E^o_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.0591}{2}\log a_{Cu^{2+}}\right) - \left(E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0.0591}{2}\log\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}a^2_{H_2O}}\right)$$

$$\text{f.e.m.} = \left(E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{H_3O^+/H_2}\right) + \left(\frac{0.0591}{2}\log\frac{a_{Cu^{2+}}}{a^2_{H_3O^+}}\right)$$

# Pile a concentrazione

La f.e.m. di una pila è data dalla differenza di potenziale tra due elettrodi;

si dicono **pile chimiche** quando i due elettrodi sono diversi cioè su di essi avvengono due diverse reazioni elettrodiche;

si dicono **pile a concentrazione** quando i due elettrodi sono uguali cioè sui due elettrodi avviene la stessa reazione elettrodica.

**Esempio 1**

$$Zn \left| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ a_{ZnSO_4} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ a'_{ZnSO_4} \end{matrix} \left| Zn \right.$$

In cui ***a*** $\neq$ ***a'*** ; supponiamo che ***a'*** > ***a***

Equilibrio elettrodico

$Zn^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Zn$

Potenziale elettrodico

$$E = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

$$\text{f.e.m.} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

$$\text{f.e.m.} = \left( E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log a'_{Zn^{2+}} \right) - \left( E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.0591}{2} \log a_{Zn^{2+}} \right)$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0.0591}{2} \log \frac{a'_{Zn^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$