



## Sommario

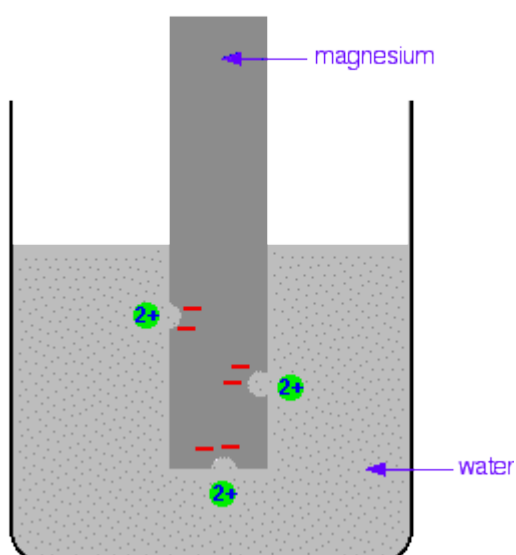
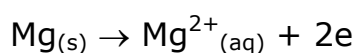
Potenziale di elettrodo.....	2
Serie elettrochimica .....	6
Equazione di Nernst.....	9
Potenziali di ossido-riduzione .....	13

## Potenziale di elettrodo

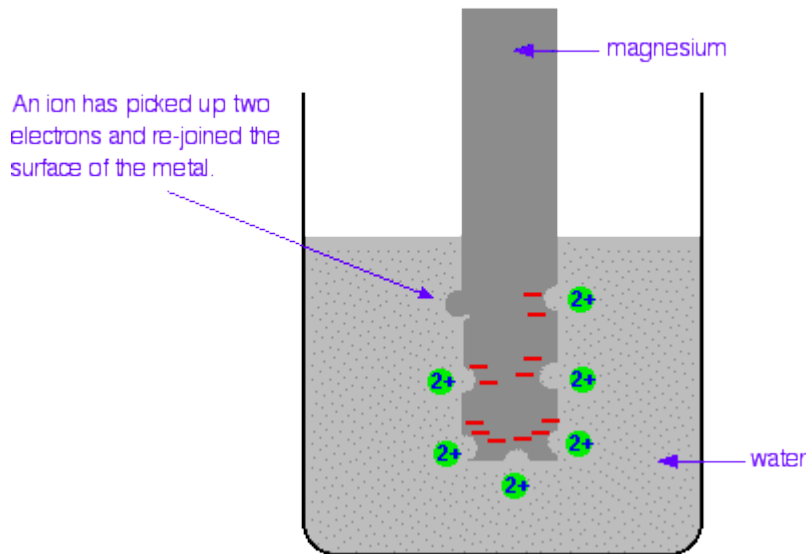
---

Si consideri una lamina metallica immersa in una soluzione acquosa contenente ioni dello stesso metallo, ad esempio una lamina di magnesio in una soluzione contenente ioni  $\text{Mg}^{2+}$ .

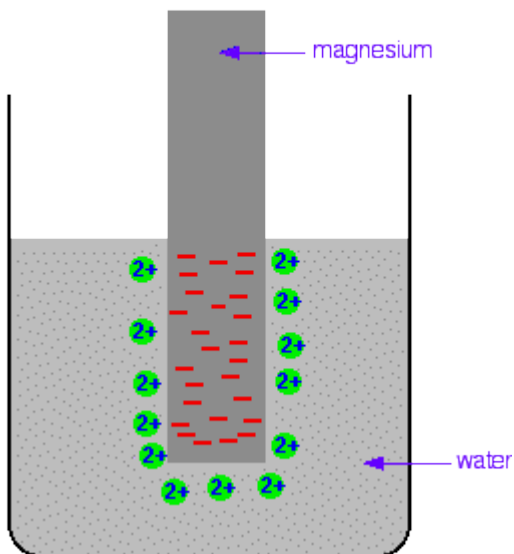
In queste condizioni alcuni degli atomi superficiali della lamina tendono a passare in soluzione sotto forma di ioni, lasciando indietro i propri elettroni di valenza (in base alla teoria del legame metallico, gli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  nella lamina solida sono tenuti insieme dal gas elettronico):



D'altra parte alcuni degli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  contenuti nella soluzione tendono a percorrere il cammino inverso aggregandosi alla lamina.



Si supponga, come avviene nel caso del magnesio, che all'inizio il primo fenomeno prevalga quantitativamente sul secondo. All'interfaccia lamina-soluzione si crea in tal modo un doppio strato elettrico; la lamina, che possiede ora un eccesso di elettroni, si carica negativamente e la soluzione, che possiede un eccesso di ioni metallici, si carica positivamente. Il doppio strato elettrico comporta una differenza di potenziale, al crescere della quale il passaggio degli atomi in soluzione rallenta, mentre accelera il processo inverso: in brevissimo tempo si raggiunge una condizione di equilibrio dinamico.

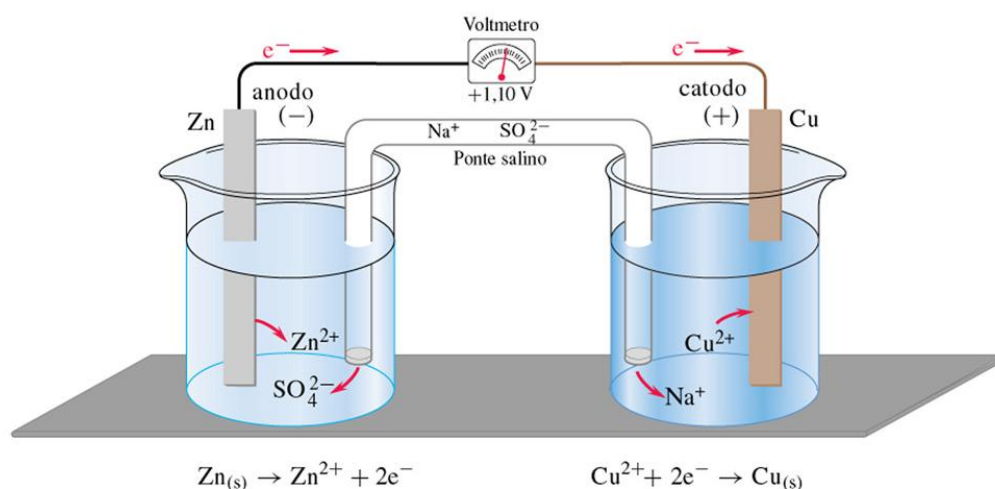


Qualora invece, come succede ad esempio nel caso di una lamina di rame immersa in una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , prevalga inizialmente il passaggio degli ioni dalla soluzione al metallo, è la soluzione ad assumere potenziale negativo.

La differenza di potenziale che si stabilisce fra lamina e soluzione all'equilibrio è definita **potenziale di elettrodo del metallo rispetto alla soluzione**.

Il potenziale di elettrodo non è accessibile a una misura sperimentale diretta. Per eseguire tale misura sarebbe, infatti, necessario collegare lamina e soluzione con un voltmetro o un altro apparecchio idoneo mediante conduttori metallici. Tra il conduttore immerso nella soluzione e questa si stabilirebbe però una differenza di potenziale pari al potenziale di elettrodo del conduttore e lo strumento finirebbe per indicare un valore uguale alla differenza fra i potenziali di elettrodo della lamina metallica e del conduttore.

Per avere una misura quantitativa dei potenziali di elettrodo bisogna così fissare un termine di riferimento e fare uso di dispositivi costituiti da due elettrodi di metalli diversi immersi ciascuno in una soluzione che contenga gli ioni di quel metallo. Le due soluzioni sono separate da un setto poroso che ne impedisce il mescolamento, ma permette il passaggio di ioni da una all'altra. Il dispositivo prende il nome di pila elettrica e i due elettrodi con le rispettive soluzioni sono detti **semielementi della pila**.



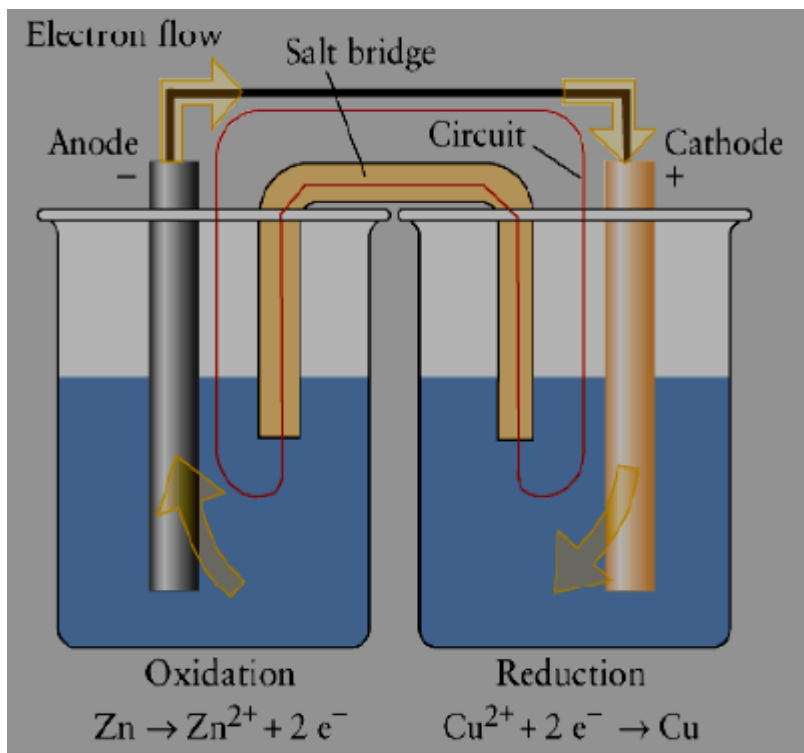
Le pile trasformano l'energia chimica in energia elettrica. Si immagini, infatti, una pila nella quale un semielemento sia costituito da una lamina di zinco immersa in una soluzione di solfato di zinco e l'altro da una lamina di rame immersa in una soluzione di solfato di rame, con le due soluzioni separate da un setto poroso che lascia passare gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ . I due

elettrodi si mettono in equilibrio con le rispettive soluzioni. Quello di zinco, dove è prevalente il fenomeno del passaggio degli ioni in soluzione, presenta però un eccesso di elettroni, quello di rame, dove è prevalente il fenomeno inverso, un difetto di elettroni.

Se si collegano i due elettrodi mediante un conduttore esterno, si crea un flusso di elettroni dallo zinco al rame. Ciò distrugge la condizione di equilibrio e di conseguenza altro zinco passerà in soluzione per ripristinare gli elettroni perduti e altri ioni rame abbandoneranno la soluzione per rimpiazzare quelli già esistenti sull'elettrodo, che gli elettroni provenienti dallo zinco trasformano continuamente in atomi neutri. Da un lato continuano così a formarsi ioni zinco secondo la reazione:

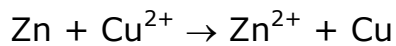


e dall'altro atomi di rame:

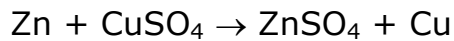


Contemporaneamente si avrà un lento passaggio attraverso il setto poroso di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  dalla soluzione di solfato di rame a quella di solfato di zinco per mantenere la neutralità elettrica della soluzione.

Complessivamente si ha dunque la reazione



che corrisponde, utilizzando la notazione molecolare, a:



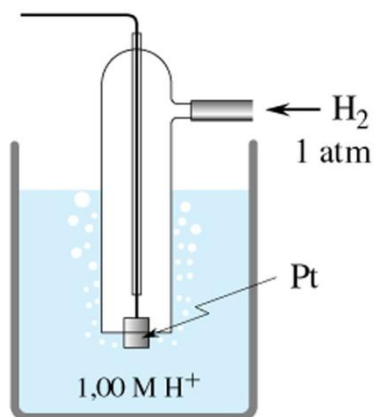
La lamina di zinco, che presenta un eccesso di elettroni, costituisce l'elettrodo negativo della pila, la lamina di rame, che presenta un difetto di elettroni, costituisce l'elettrodo positivo.

Se fra i due elettrodi si inserisce un voltmetro, questo misura la differenza fra il potenziale di elettrodo dello zinco e quello del rame.

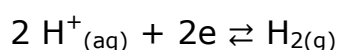
## Serie elettrochimica

---

Come termine di riferimento per i potenziali di elettrodo è stato adottato quello dell'elettrodo normale a idrogeno, cioè il potenziale di un semielemento a 25 °C costituito da una lamina di platino ricoperta da platino spugnoso, lambita da una corrente continua di idrogeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera e immersa in una soluzione, nella quale l'attività degli ioni  $\text{H}^+$  (in pratica la loro concentrazione attiva) è esattamente uguale a 1 grammo/litro.

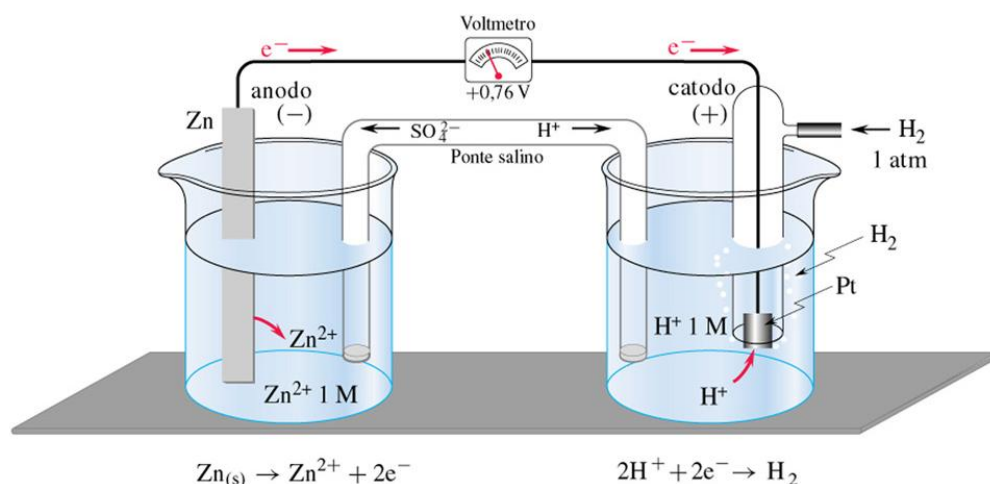


Il platino spugnoso che si trova sulla superficie della lamina adsorbe l'idrogeno gassoso; fra le molecole di questo e gli ioni  $\text{H}^+$  della soluzione si stabilisce così l'equilibrio:



All'elettrodo normale a idrogeno si attribuisce per convenzione potenziale di elettrodo nullo. La forza elettromotrice di una pila nella quale un semielemento sia costituito da una lamina di un determinato metallo immerso in una soluzione dei suoi ioni e l'altro da un elettrodo normale a idrogeno misura così il potenziale di elettrodo del metallo a contatto con quella soluzione.

Nel caso dello zinco, il sistema è il seguente:



I valori dei potenziali di elettrodo di semielementi, formati da elementi nel loro stato standard (solido o liquido puro o gas alla pressione di 1 atmosfera ed a 25 °C) immersi in soluzioni dove l'attività dei rispettivi ioni sia esattamente uguale ad 1 grammo/litro, sono detti potenziali normali o potenziali standard.

Disponendo gli elementi in ordine crescente di potenziale normale di elettrodo si ha la cosiddetta serie elettrochimica degli elementi.

## Potenzi standard di riduzione

specie ox $\rightleftharpoons$ specie rid	$E_0$ [V]	specie ox $\rightleftharpoons$ specie rid	$E_0$ [V]
$F_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2,87	$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$	+0,00
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	+2,07	$Fe^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,04
$Co^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1,81	$Pb^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,13
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1,77	$In^+(aq) + e \rightleftharpoons In(s)$	-0,14
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	+1,70	$Sn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Sn(s)$	-0,14
$Au^+(aq) + e \rightleftharpoons Au(s)$	+1,69	$Ni^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,23
$PbO_2(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,69	$V^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons V^{2+}(aq)$	-0,26
$2HClO(aq) + 2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons Cl_2(aq) + 2H_2O(l)$	+1,63	$Co^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Co(s)$	-0,28
$Ce^{4+}(aq) + e \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	+1,61	$In^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons In(s)$	-0,34
$2HBrO(aq) + 2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons Br_2(aq) + 2H_2O(l)$	+1,60	$PbSO_4(aq) + 2e \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0,36
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,51	$Ti^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons Ti^{2+}(aq)$	-0,37
$Mn^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$	+1,51	$In^{2+}(aq) + e \rightleftharpoons In^+(aq)$	-0,40
$Au^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons Au(s)$	+1,50	$Cr^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	-0,41
$PbO_2(aq) + 4H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,45	$Fe^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,44
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O(l)$	+1,44	$In^{3+}(aq) + 2e \rightleftharpoons In^+(aq)$	-0,44
$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1,36	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	-0,48
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33	$In^{3+}(aq) + e \rightleftharpoons In^{2+}(aq)$	-0,49
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1,23	$U^{4+}(aq) + e \rightleftharpoons U^{3+}(aq)$	-0,61
$ClO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons ClO_3^-(aq) + H_2O(l)$	+1,23	$Cr^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,74
$Pt^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Pt(s)$	+1,20	$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76
$Br_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1,09	$2H_2O(l) + 2e \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0,83
$Pu^{4+}(aq) + e \rightleftharpoons Pu^{3+}(s)$	+0,97	$Cr^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,91
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(l)$	+0,96	$Mn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,18
$Pd^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Pd(s)$	+0,95	$V^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons V(s)$	-1,19
$2Hg^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+0,92	$Ti^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,63
$ClO^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e \rightleftharpoons Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,89	$Al^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons Al(s)$	-1,66
$Hg^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Hg(l)$	+0,85	$U^{3+}(aq) + 3e \rightleftharpoons U(s)$	-1,79



$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,80	$\text{Be}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Be}_{(\text{s})}$	-1,85
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,80	$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,36
$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{l})}$	+0,79	$\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Ce}_{(\text{s})}$	-2,48
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	+0,77	$\text{La}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{La}_{(\text{s})}$	-2,52
$\text{BrO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}^-_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,76	$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{aq})} + 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,60	$\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sr}_{(\text{s})}$	-2,89
$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	+0,56	$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,91
$\text{I}_2_{(\text{g})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+0,54	$\text{Cs}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cs}_{(\text{s})}$	-2,92
$\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,52	$\text{Ra}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ra}_{(\text{s})}$	-2,92
$\text{I}_3^-_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 3\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+0,52	$\text{Rb}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Rb}_{(\text{s})}$	-2,93
$\text{O}_2_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,40	$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	-2,93
$\text{ClO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^-_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,36	$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,05
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,34		
$\text{Bi}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi}_{(\text{s})}$	+0,20		
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	+0,17		
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	+0,15		
$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+0,15		
$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	+0,01		
$\text{Ti}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}$	+0,00		
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	+0,00		

## Equazione di Nernst

Il potenziale effettivo di elettrodo è funzione, oltre che della natura chimica del materiale che costituisce l'elettrodo, anche della temperatura e della concentrazione degli ioni nella soluzione. Nel caso della semireazione di riduzione:

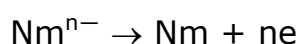


si passa dal potenziale standard al potenziale effettivo mediante la cosiddetta equazione di Nernst:

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln(a_{Me^{n+}}/a_{Me})$$

dove:  $E_0$  = potenziale standard,  
 $R$  = costante dei gas perfetti,  
 $T$  = temperatura assoluta,  
 $n$  = carica dello ione considerato,  
 $F$  = faraday,  
 $a_{Me^{n+}}$  = attività dello ione nella soluzione,  
 $a_{Me}$  = attività dell'elemento nell'elettrodo.

Per gli elementi che danno origine a ioni negativi:



l'equazione di Nernst assume la forma:

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \ln(a_{Nm^{n-}}/a_{Nm})$$

dove:  $a_{Nm}$  = attività dell'elemento,  
 $a_{Nm^{n-}}$  = attività dello ione.

Se l'elettrodo è costituito da un solido o da un liquido puro o da un gas alla pressione di 1 atmosfera, l'attività dell'elemento è unitaria mentre l'attività dello ione si identifica in pratica con la sua concentrazione in grammi/litro.

L'equazione di Nernst può così essere anche scritta:

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln[Me^{n+}]$$

Utilizzando le unità di misura del sistema SI abbiamo:

- $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,
- $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ ,
- $T = 298 \text{ °K} (\equiv 25 \text{ °C})$ .

Introducendo anche il fattore di conversione dai logaritmi naturali ai logaritmi in base 10 si ottiene:

$$E = E_0 + [(8,314 \cdot 298) / (n \cdot 96500)] \cdot 2,303 \text{ Log}[Me^{n+}] = \\ = E_0 + (0,059/n) \cdot \text{Log}[Me^{n+}]$$

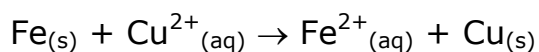
Ad esempio, a 25 °C, in una soluzione nella quale la concentrazione degli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  è pari a 0,01 grammoioni/litro, si avrà il seguente potenziale effettivo di elettrodo del rame:

$$E_{\text{Cu}} = 0,337 + (0,059/2) \cdot \text{Log}0,01 = 0,278 \text{ V}$$

Il potenziale di elettrodo di un elemento rappresenta una misura della sua tendenza ad assumere la forma ionica. Per gli elementi che danno origine a ioni positivi, la tendenza è tanto più marcata quanto più il potenziale di elettrodo è minore (tenendo conto naturalmente anche del segno). Il contrario accade per gli elementi che danno origine a ioni negativi.

***Il concetto di potenziale di elettrodo si inquadra nel concetto più generale di potenziale redox, che si applica a tutte le reazioni di ossido-riduzione. I valori della relativa tabella possono essere più specificamente intesi come potenziali di riduzione, in quanto al crescere del loro valore (sempre tenendo conto del segno) maggiore è la tendenza del sistema cui si riferiscono ad assumere la forma ridotta. Questa, per gli elementi che danno origine a ioni positivi corrisponde all'atomo neutro e per gli elementi che danno origine ad ioni negativi corrisponde allo ione.***

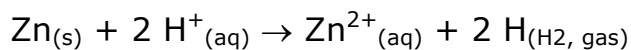
Si supponga ora di avere una soluzione acquosa nella quale siano contenuti ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e di mettere a contatto con tale soluzione una barretta di ferro. Poiché il ferro precede il rame nella serie elettrochimica, ha un potenziale di elettrodo più basso e quindi una maggiore tendenza ad assumere lo stato di ione. All'interfaccia barretta-soluzione avverrà di conseguenza la reazione:



Il ferro passerà cioè in soluzione sotto forma ionica, mentre gli ioni rame perderanno la loro carica, trasformandosi in rame metallico che si depositerà sulla superficie della barretta. Il fenomeno si arresta quando la barretta è ricoperta da uno strato di rame che impedisce il contatto tra ferro metallico e soluzione. La reazione corrisponde ad un trasferimento di elettroni dal ferro al rame, cioè ad una riduzione del rame e ad un'ossidazione del ferro.

Fenomeni analoghi a quello sopra descritto avvengono tutte le volte che un metallo è posto in presenza di una soluzione acquosa contenente ioni di un altro metallo che lo segue nella serie elettrochimica.

Di particolare interesse è quanto accade nel caso in cui un metallo sia posto a contatto con una soluzione contenente ioni idrogeno, cioè con la soluzione di un acido. Se il metallo precede l'idrogeno nella serie elettrochimica, come ad esempio lo zinco, passa in soluzione sotto forma ionica e nel contempo si svolge idrogeno gassoso, in quanto gli ioni  $H^+$  si trasformano in atomi neutri che immediatamente si riuniscono fra loro a dare molecole biatomiche, scarsamente solubili in acqua:



In questo caso non si forma uno strato protettivo e la reazione prosegue sino a totale, o quasi totale, esaurimento di una delle due sostanze reagenti.

Se invece si mette a contatto con una soluzione acquosa di un acido un metallo che segue l'idrogeno nella serie elettrochimica, ad esempio il rame, la reazione di spostamento degli ioni idrogeno non può avvenire (questo non significa che non possano eventualmente aversi altri tipi di reazione, diversi da quello sopra indicato).

Nei ragionamenti fatti finora si è tenuto conto solo della posizione degli elementi nella serie elettrochimica, cioè dei loro potenziali normali di elettrodo, e non dei potenziali effettivi, come si sarebbe dovuto fare in teoria. Si noti però che in pratica le cose non cambiano. Così se il rame, ad esempio, viene a contatto con una soluzione acquosa nella quale  $[H^+] = 1$  e  $[Cu^{2+}] = 0$ , potrà reagire con gli ioni idrogeno, poiché in queste condizioni il suo potenziale effettivo di elettrodo è inferiore a quello dell'idrogeno. La reazione però si arresterà non appena i potenziali effettivi di elettrodo dei due elementi diverranno uguali, cioè quando anche quello del rame assumerà valore zero. Ciò si avrà quando

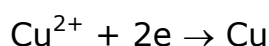
$$0,337 + (0,059/2) \cdot \text{Log}[Cu^{2+}] = 0 \longrightarrow [Cu^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-12}$$

il che equivale a dire che la reazione in pratica non avviene.

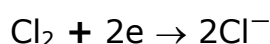
## Potenziali di ossido-riduzione

---

Si è già visto come i potenziali di elettrodo, che compaiono nella serie elettrochimica, possano essere considerati potenziali di ossido-riduzione o più esattamente di riduzione, in quanto, più elevato è il loro valore maggiore è la tendenza del sistema ad assumere la forma ridotta. Poiché i fenomeni che hanno luogo agli elettrodi consistono nell'acquisto o nella cessione di elettroni, si può dire che il potenziale di elettrodo del rame rappresenta il potenziale di riduzione della reazione:

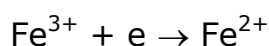


quello del cloro il potenziale di riduzione della reazione:



e così via (le reazioni vengono convenzionalmente sempre scritte nel senso che va dalla forma ossidata alla forma ridotta).

Tutti i fenomeni di ossido-riduzione, anche se diversi dal passaggio da atomi neutri a ioni, possono essere considerati come reazioni con trasferimento di elettroni. Così, ad esempio, il passaggio da ioni ferrici a ioni ferrosi può essere rappresentato in questo modo:



Anche in tali casi si può quindi parlare di un potenziale di ossido-riduzione: quello della reazione sopra scritta ha come valore standard +0,771 V. Vale ancora la legge di Nernst che sarà espressa nella forma:

$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{rid}})$$

dove:  $a_{\text{ox}}$  = attività della forma ossidata,  
 $a_{\text{rid}}$  = attività della forma ridotta,  
 $n$  = numero di elettroni coinvolti nella trasformazione.

In una soluzione che si trovi a 25 °C e dove si abbia  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$  ed  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$  si avrà quindi:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + (0,059/1) \cdot \text{Log}(0,5/0,1) = 0,812 \text{ V}$$