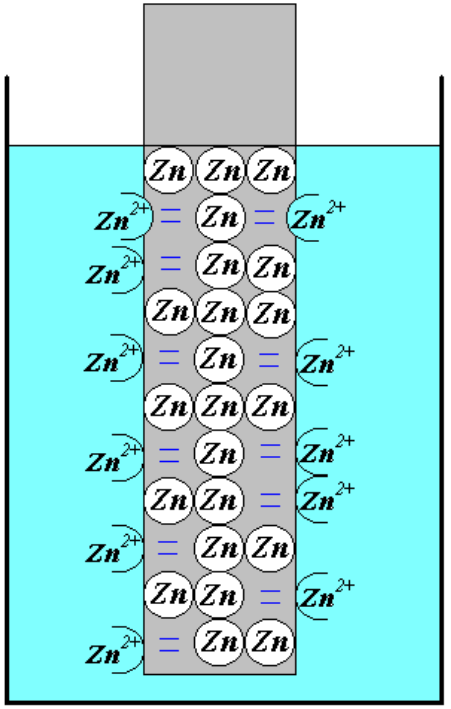
Un metallo a contatto con l'acqua subisce dei cambiamenti superficiali. L'acqua ha un effetto solo sugli gli atomi superficiali del metallo

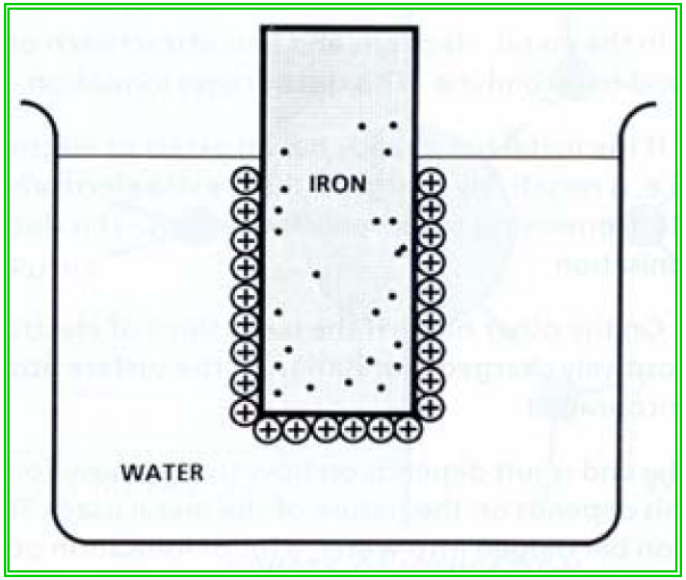


► **Alcuni atomi superficiali, in contatto con l'acqua, ionizzano es.** $Zn \rightarrow Zn^{2+}_{aq} + 2e^-$

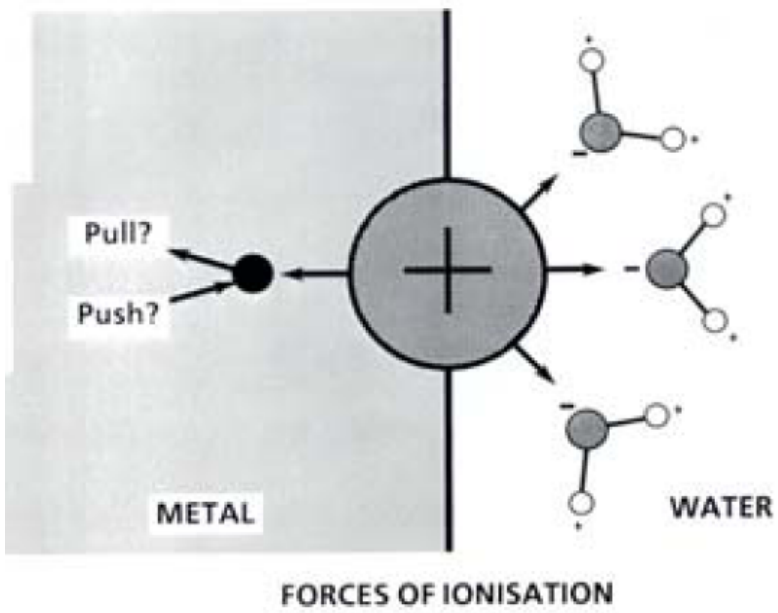
$Fe \rightarrow Fe^{2+}_{aq} + 2°^-$

► **Gli elettroni generati si muovono liberamente nel metallo che avendo elettroni extra, a causa della ionizzazione, diventa più negativo**

► **Gli ioni positivi generati rimangono sulla superficie del metallo che risulta ricoperto da una carica positiva, le cariche negative del metallo si bilanciano esattamente con le cariche positive e gli ioni positivi sono mantenuti sulla superfice del metallo dall'attrazione elettrostatica (adsorbimento)**



► **Le molecole di acqua (polari) attraggono gli ioni positivi presenti sulla superficie del metallo, aumentando la ionizzazione**



FORCES OF IONISATION

► **Nel metallo, gli elettroni e gli ioni si attraggono tra loro e tendono a ricombinarsi, riducendo la ionizzazione**
Es $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$

► **Se il metallo ha un eccesso di elettroni, la ionizzazione viene ridotta**

► **Se il metallo ha un difetto di elettroni, la ionizzazione viene aumentata**

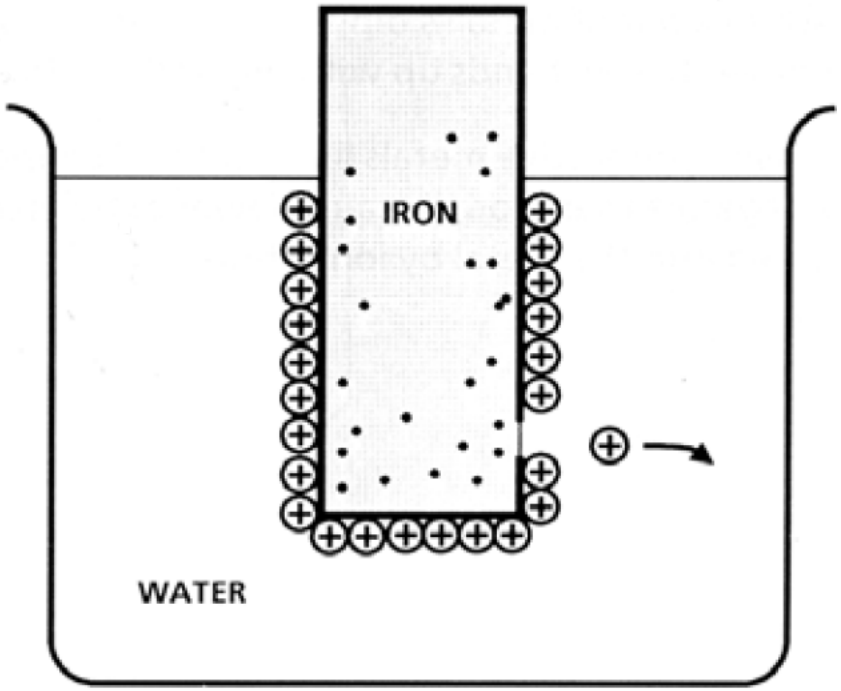
► **Il risultato finale dipende dalla forza delle interazioni elettrostatiche in gioco, che a loro volta dipendono dalla natura del metallo**

► **gli ioni adsorbiti possono staccarsi dalla superficie del metallo (desorbimento) e muoversi nell'acqua**
► **se ciò accade il metallo perde massa (corrosione)**

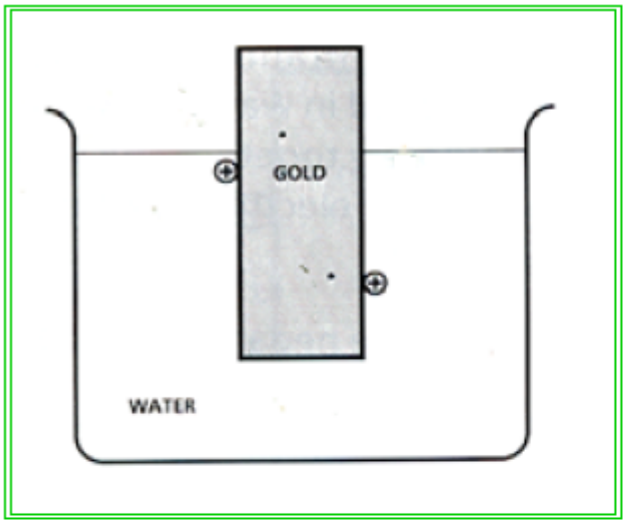
► **i nuovi atomi esposti possono ionizzarsi per rimpiazzare quelli desorbiti, così che la carica negativa della lamina metallica aumenta**

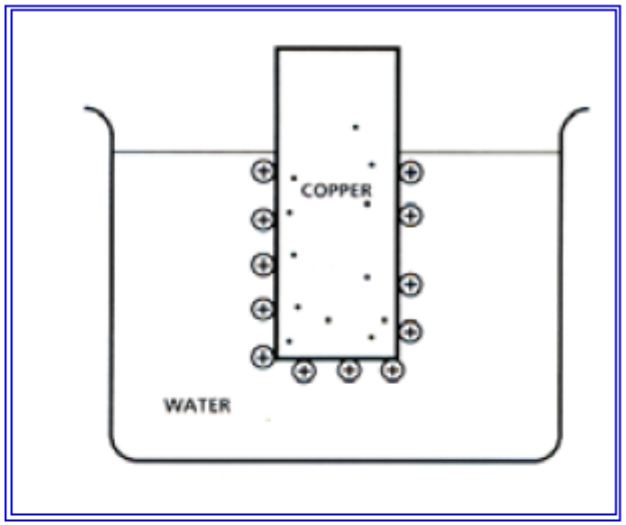
► **il desorbimento ad un certo punto si ferma, poiché l'aumento di carica negativa si oppone ad esso**

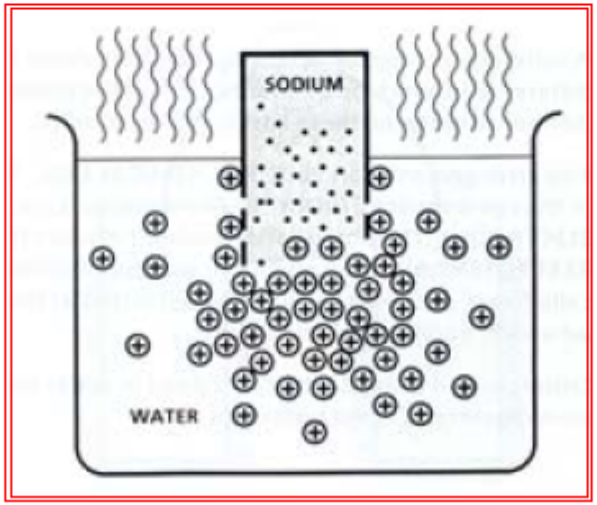
► **la corrosione si ferma e si raggiunge uno stato di equilibrio**



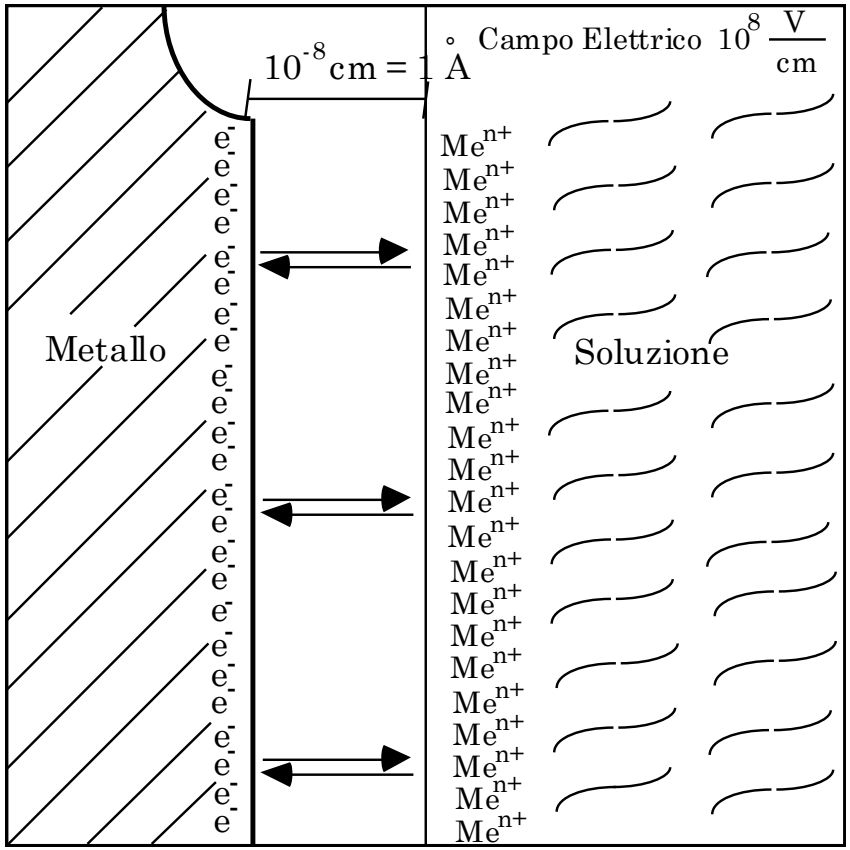
La quantità di ioni metallici generati al contatto con l'acqua dipende dalla natura del metallo







Schematizzazione del doppio strato



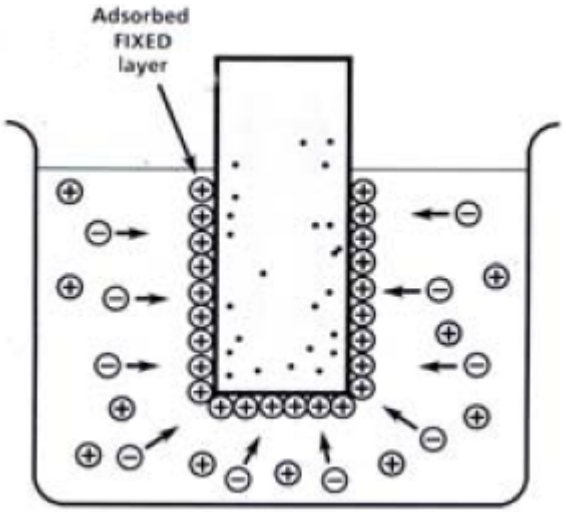
Campo Elettrico 10^8 V/cm

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

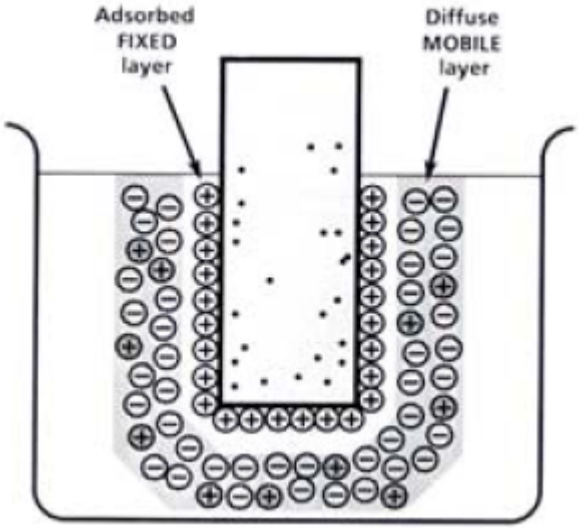
(10^{-6} Coulomb ≈10^{-11} equivalenti ≈ un milionesimo di mg

Il doppio strato elettrochimico (DSE)

Un metallo a contatto con l'acqua si carica negativamente ed è ricoperto da uno strato adsorbito cariche positive sulla superficie



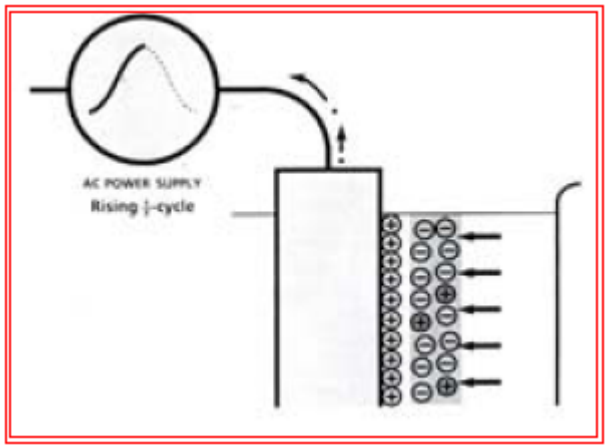
Lo strato adsorbito di ioni positivi attrae gli ioni negativi della soluzione verso il metallo formando uno strato diffusivo mobile

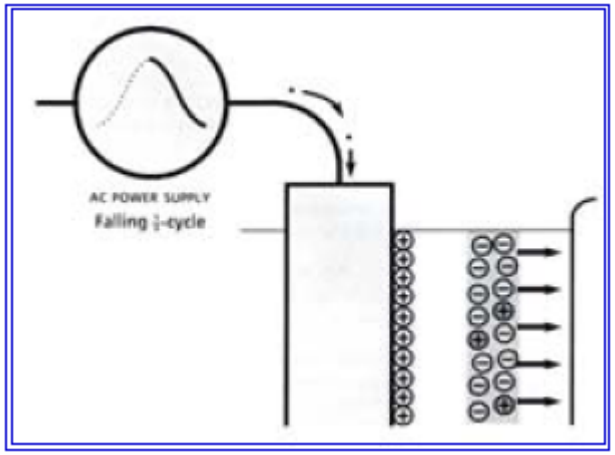


Gli ioni sono liberi di muoversi nello strato diffusivo, possono entrare ed uscire

DSE e Corrente Alternata (CA)

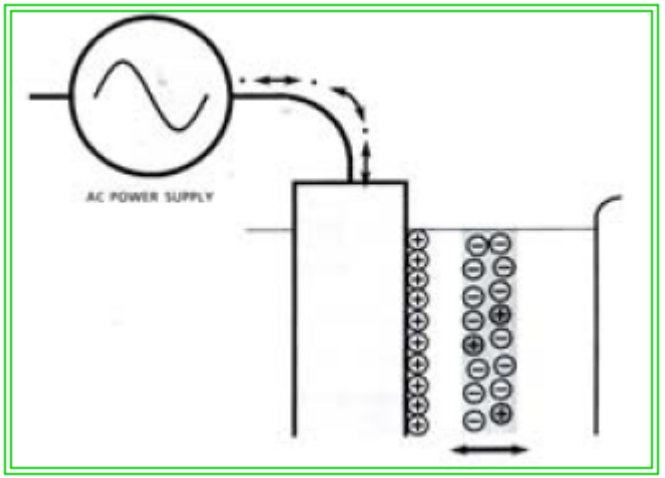
► **Durante il ciclo di salita della CA la corrente fluisce nell'elettrodo (gli elettroni escono)**
► **L'elettrodo perde cariche negative e attrae lo strato diffusivo mobile**
► **La corrente convenzionale carica il DSE**





► **Durante il ciclo di discesa della CA la corrente fluisce dall'elettrodo (gli elettroni entrano)**
► **L'elettrodo acquista cariche negative e respinge lo strato diffusivo mobile**
► **La corrente convenzionale scarica il DSE**

► **una tensione alternata applicata all'elettrodo fa oscillare lo strato diffuso alla frequenza del segnale applicato**



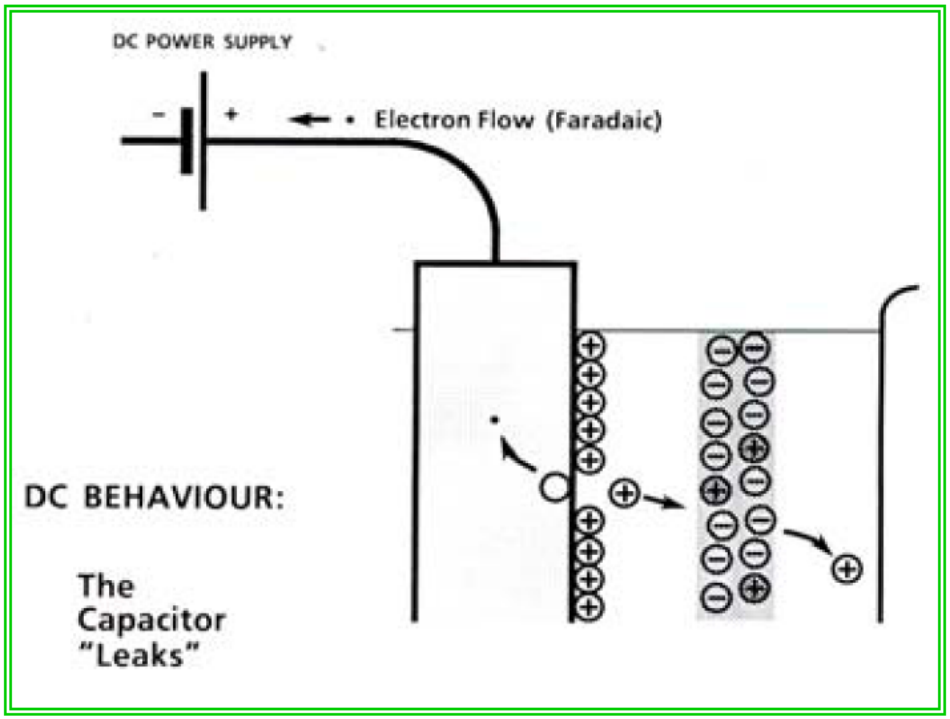
DSE e Corrente Continua (CC)

La corrente continua generata da un alimentatore CC spinge gli elettroni a muoversi in una sola direzione

Un flusso di corrente verso l'elettrodo, rende l'elettrodo sufficientemente positivo da spostare gli ioni adsorbiti nell'elettrolita

Altri atomi superficiali vengono ionizzati per rimpiazzare gli ioni desorbiti

Gli elettroni generati dalla ionizzazione fluiscono verso l'alimentatore



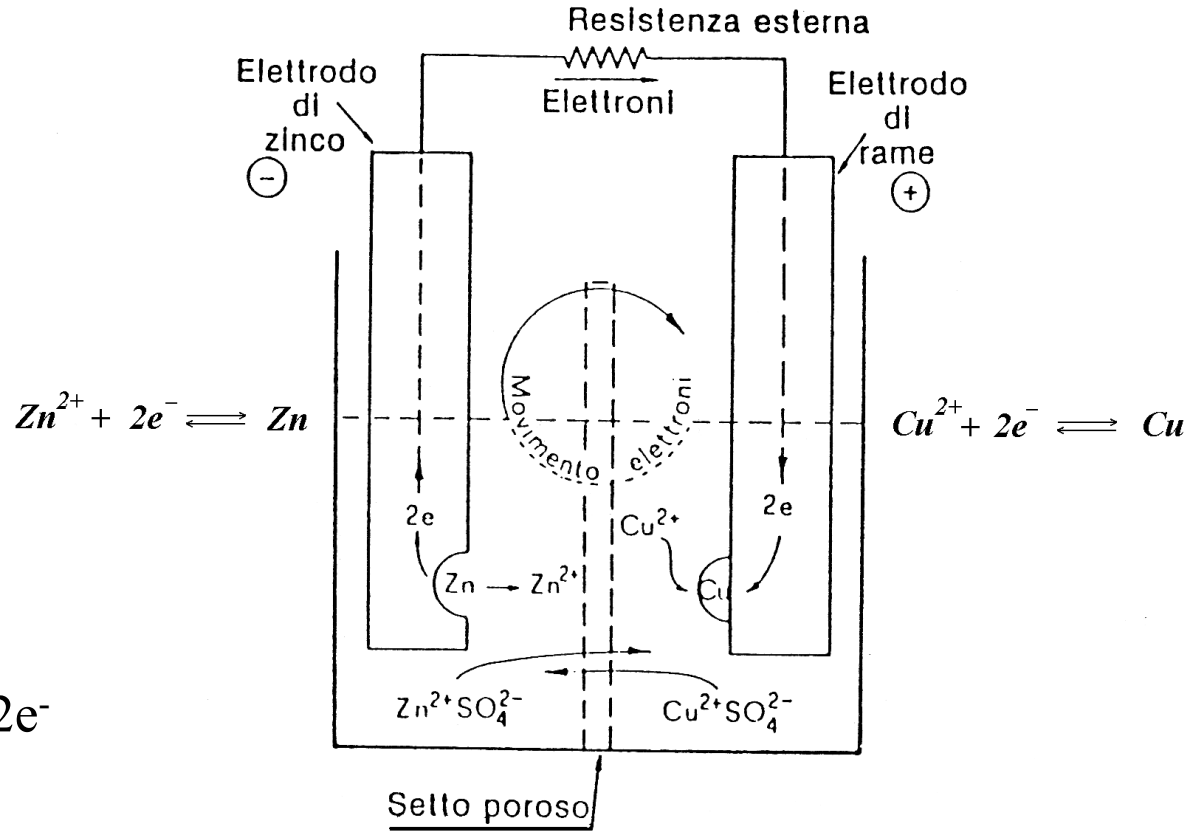


Figura - Schema di funzionamento di una pila elettrica a rame/zinco (J.F. Daniell; ~ 1820).

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

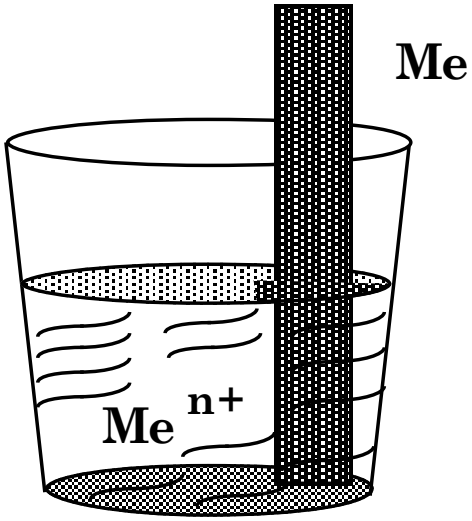
(+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

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

$\Delta G < 0$

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

Semielementi di I° Specie



$Me^{n+} + n\ e^- \rightleftharpoons Me$

Esempi:

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

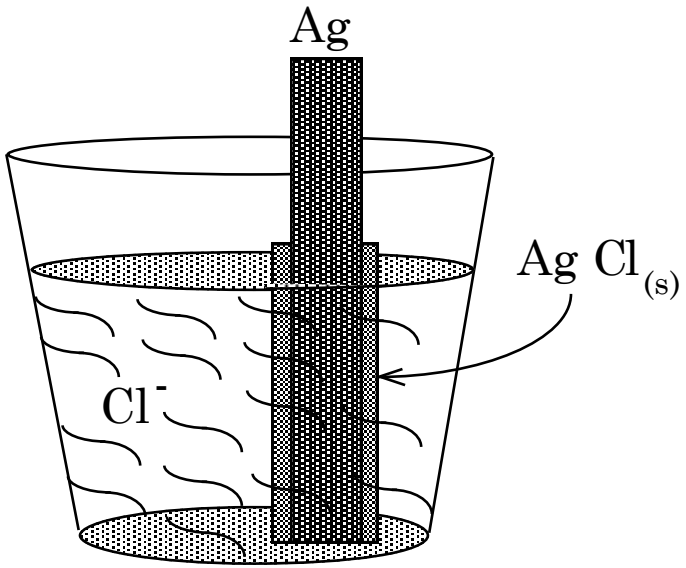
$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu$

$Ag^{+} + e^- \rightleftharpoons Ag$

Schematizzazione dell'elettrodo

$$Me \,/\, Me^{n+}\ (a_{Me^{n+}})$$

Semielementi di II° Specie



Schematizzazione dell'elettrodo

Me + Sale poco solubile del Me	Soluzione di elettrolita con ione a comune del sale poco solubile del Me

Esempi:

Elettrodo a calomelano

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

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

Elettrodo di Arento-Cloruro di argento

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

$$Ag \,|\, AgCl_{(s)} \,|\, KCl \,|\, a_{Cl^-}$$

Semielementi a Gas

Schematizzazione dell'elettrodo

Elettrodo inerte Pt Gas	Soluzione contenente la specie ossidata o ridotta del gas

Esempio: elettrodo di Idrogeno

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

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

Esempio: elettrodo di Cloro

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

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

Esempio: elettrodo di Ossigeno

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

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

Semielementi di ossidoriduzione o REDOX

Schematizzazione dell' elettrodo

Elettrodo inerte	Soluzione contenente una coppia redox
Pt	

Esempio:

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

Pt	**ClO_4^-** **ClO_3^-**

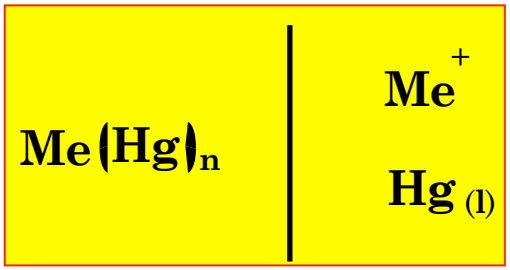
Esempio:

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

Pt	**Fe^{3+}** **Fe^{2+}**

Semielemento ad amalgama

Schematizzazione dell'elettrodo



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

Esempio:

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

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

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

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

1 mol di elettroni = 96485 coulomb = 1 Faraday

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

Equazione di Nernst

T = Costante

Per una generica reazione $\mathbf{aA + bB \rightleftharpoons \gamma C + \delta D}$

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

$$\overline{G_i} = \overline{G_i^o} + RT \ln a_i$$

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

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

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

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 $\mathbf{\Delta G = - nF\,\Delta E}$

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

$\Delta G = - nF \Delta E$

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

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:

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

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

Vediamo una reazione reale

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

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

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

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: $\alpha\ Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta\ Rid$

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

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

Esempio: elettrodi di I° specie

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

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

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

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

Esempio: elettrodi di II° specie

Me + Sale poco solubile del Me	**Soluzione di elettrolita con ione a comune del sale poco solubile del Me**

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

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

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

Esempio: elettrodi a gas

Elettrodo inerte Pt Gas	Soluzione contenente la specie ossidata o ridotta del gas

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

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

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

Esempio: elettrodi redox

Elettrodo inerte	Soluzione contenente una coppia redox
Pt	

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

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

Altro esempio:

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

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

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

Esempio: elettro ad amalgama di sodio

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

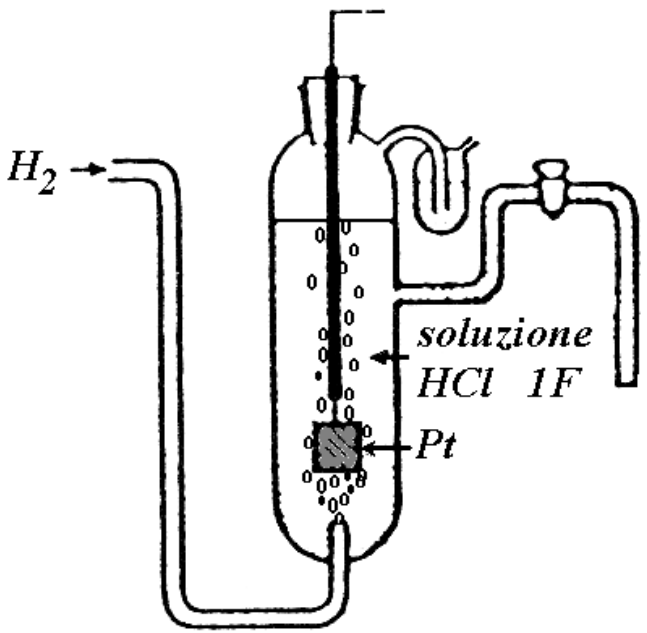
$$Na^+ + n\,Hg_{(l)} + e^- \rightleftharpoons Na(Hg)_n$$

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

Il potenziale standard E°

Elettrodo di idrogeno standard

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



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

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

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:

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

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: 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.

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

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

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

Tabella — *Potenziali standard di semielementi in soluzione acquosa e a 25 °C, riferiti all'elettrodo standard di idrogeno* (SHE; *nota 25*).

Semireazione	E_0 (V)	Semireazione	E_0 (V)
$Li^+ + e \rightleftarrows Li$	− 3,040	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,081
$K^+ + e \rightleftarrows K$	− 2,931	$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2S + 2H_2O$	0,142
$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	− 2,868	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$ (HCl 1F)	0,151
$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	− 2,7109	$Cu^{+2} + e \rightleftarrows Cu^+$	0,153
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	− 2,372	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$	0,2681
$H_3O^+ + e \rightleftarrows H_2O + H$	− 2,10	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	0,342
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	− 1,662	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$	0,401
$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	− 1,630	$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu$	0,521
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Zn + 4OH^-$	− 1,215	$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,535
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	− 1,185	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2 + 2H_2O$	0,682
$Cr^{2+} + 2e \rightleftarrows Cr$	− 0,913	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$	− 0,8277	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	0,7973
$Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2Te + 2H_2O$	− 0,783	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	0,7996
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	− 0,7618	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows N_2O_4 + 6H_2O$	0,803
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	− 0,744	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + 4H_2O$	0,934
$As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftarrows AsH_3 + 3H_2O$	− 0,608	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftarrows NO + 6H_2O$	0,957
$H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftarrows P + 3H_2O$	− 0,508	$Br_{2\,(l)} + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,065
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	− 0,447	$Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$	1,118
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	− 0,407	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 6H_2O$	1,224
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	− 0,403	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 6H_2O$	1,229
$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2Se + 2H_2O$	− 0,400	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1,232
$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl$	− 0,336	$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	1,358
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	− 0,277	$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 9H_2O$	1,451
$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	− 0,257	$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 6H_2O$	1,455
$Mo^{3+} + 3e \rightleftarrows Mo$	− 0,200	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$	1,507
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	− 0,1374	$HClO + H_3O^+ + e \rightleftarrows {}^1/_2Cl_2 + 2H_2O$	1,611
$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	− 0,1263	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 4H_2O$	1,776
$2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2 + 2H_2O$	0	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$ (H_2SO_4 2F)	1,83
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftarrows NO_2^- + 2OH^-$	0,01	$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	2,866

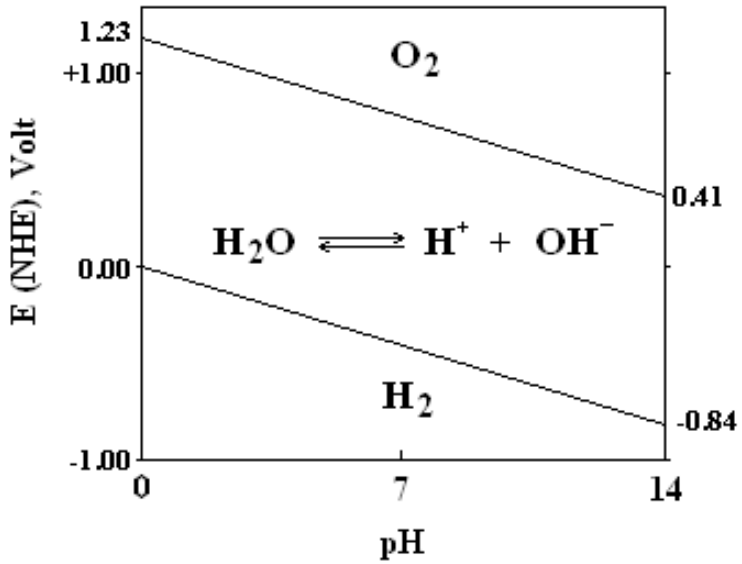
Tabella dei potenziali standard di semielementi (25°C) rispetto al SHE

$Li^+ + e^- \rightleftarrows Li$	−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

Diagrammi Potenziale pH (diagrammi di Pourbaix)

$$2\ H_3O^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2\ H_2O$$

$$E = E^o_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}\cdot a_{H_2O}} = E^o_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F}\ln P_{H_2}$$



$$O_2 + 4\ H_3O^+ + 4e^- \leftrightarrow 6\ H_2O$$

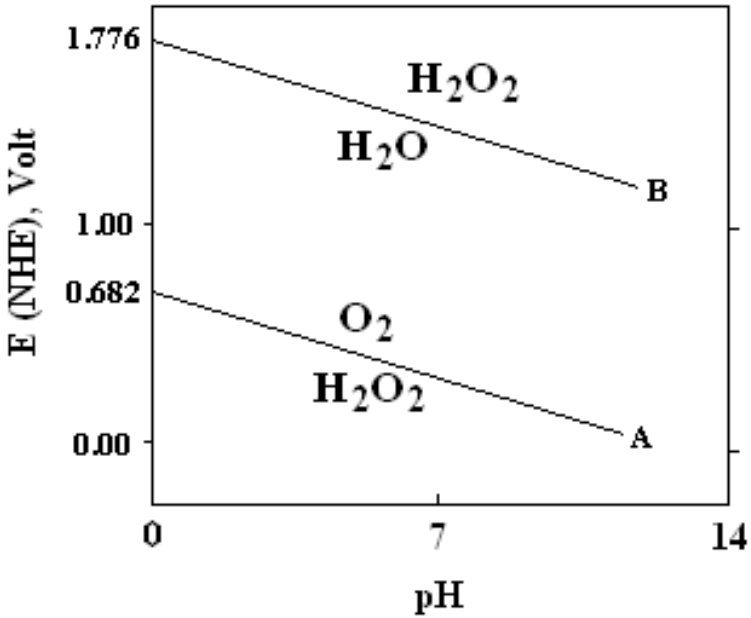
$$E = E^o_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{a_{O_2}\cdot a^4_{H_3O^+}}{a^6_{H_2O}} = E^o_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} + \frac{RT}{4F}\ln P_{O_2}$$

Diagramma di Pourbaix dell'acqua ossigenata H_2O_2

$$H_2O_2 + 2e^- + 2\,H_3O^+ \leftrightarrow 4\,H_2O$$

$$E = E^o_{H_2O_2/H_2O} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O_2}\cdot a^2_{H_3O^+}}{a^4_{H_2O}} = E^o_{H_2O_2/H_2O} + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2O_2}}{a^4_{H_2O}}$$

$E^o_{H_2O_2/H_2O} = 1.776V$



$E^o_{O_2/H_2O_2} = 0.682V$

Reazione di disproporzione
Sch. Riduz. $H_2O_2 + 2e^- + 2H_3O^+ \leftrightarrow 4\,H_2O$
Sch. Oss. $H_2O_2 + 2H_2O \leftrightarrow O_2 + 2e^- + 2\,H_3O^+$
Reazione totale: $2\,H_2O_2 \leftrightarrow 2\,H_2O + O_2$

$$O_2 + 2e^- + 2\,H_3O^+ \leftrightarrow H_2O_2 + 2\,H_2O$$

$$E = E^o_{O_2/H_2O_2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{O_2}\cdot a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2O_2}\cdot a^2_{H_2O}} = E^o_{O_2/H_2O_2} + \frac{RT}{F}\ln a_{H_3O^+} + \frac{RT}{2F}\ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F}\ln a_{H_2O_2}$$

Diagramma di Pourbaix semplificato del sistema Br_2/H_2O a 25 °C

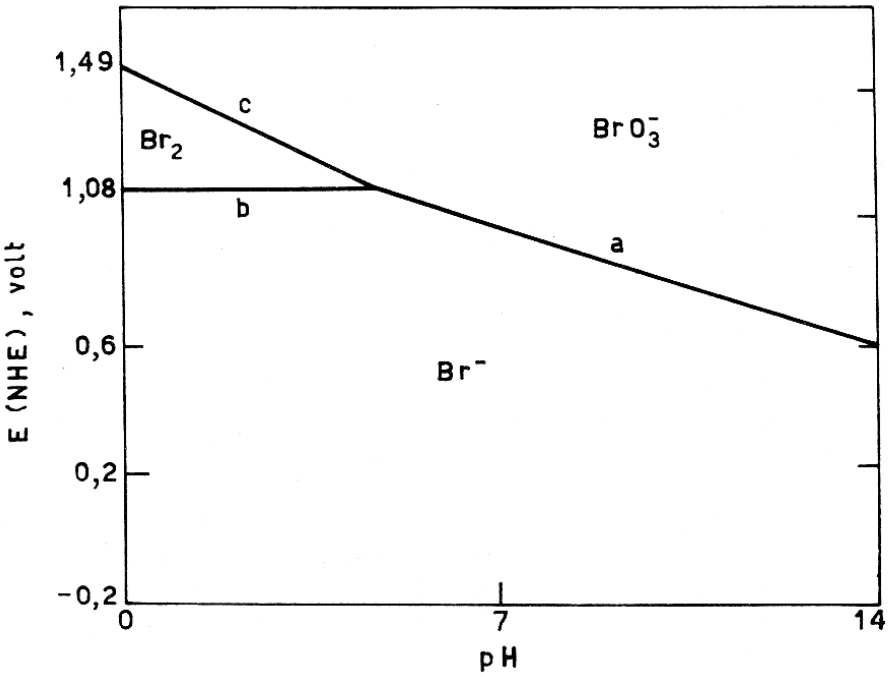
$BrO_3^- + 6\ H^+ + 6e^- \leftrightarrow Br^- + 3H_2O$ Linea a

$$E = E^o_{BrO_3^-/Br^-} + \frac{RT}{6F}\ln\frac{a_{BrO_3^-}\cdot a^6_{H^+}}{a_{Br^-}\cdot a^3_{H_2O}} = E^o_{BrO_3^-/Br^-} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} + \frac{RT}{6F}\ln\frac{a_{BrO_3^-}}{a_{Br^-}}$$

Linea b

$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$

$$E = E^o_{Br_2/Br^-} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Br_2}}{a^2_{Br^-}} = 1.08 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Br_2}}{a^2_{Br^-}}$$



Linea c

$2BrO_3^- + 12\ H^+ + 10e^- \leftrightarrow Br_2 + 6H_2O$

$$E = E^o_{BrO_3^-/Br_2} + \frac{RT}{10F}\ln\frac{a^2_{BrO_3^-}\cdot a^{12}_{H^+}}{a_{Br_2}\cdot a^6_{H_2O}} = E^o_{BrO_3^-/Br_2} + \frac{RT}{F}1.2\ln a_{H^+} + \frac{RT}{10F}\ln\frac{a^2_{BrO_3^-}}{a_{Br_2}\cdot a^6_{H_2O}}$$

Diagramma di Pourbaix semplificato del sistema Cd/H_2O a 25 °C

Consederiamo ora il caso in cui l'acqua sia coinvolta nella chimica del semielemento galvanico tramite specie che comportano equilibri di idrolisi; in particolare il caso del cadmio per il quale possiamo avere tre fasi: Cd metallico, la soluzione di Cd^{2+} e l'ossido idrato di Cd.

► Si ha un equilibrio di idrolisi, puramente chimico:

$$Cd^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2H^+$$

► E due possibili equilibri elettrodici:

$$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd$$

$$E = E^o_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

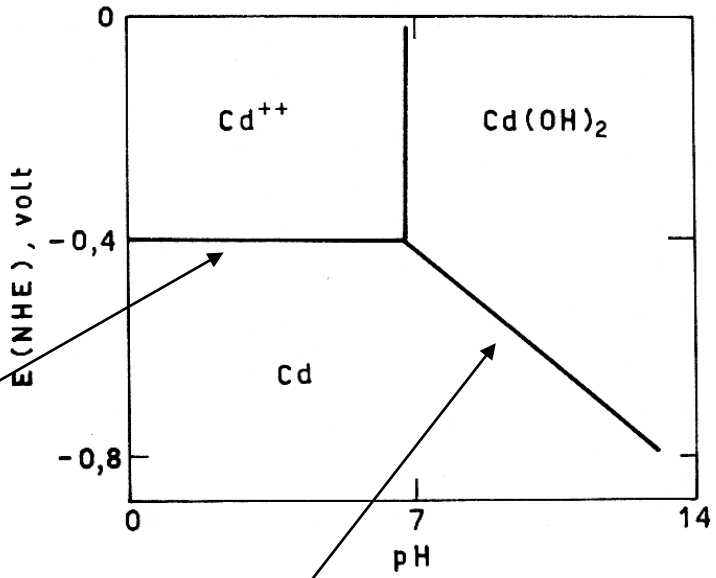


Diagramma potenziale-pH, semplificato, per il sistema Cd/H_2O con $a_{Cd++} = 1$, a 25 °C.

$$Cd(OH)_{2(s)} + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cd + 2H_2O$$

$$E = E^o_{Cd(OH)_{2(s)}/Cd} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}}$$

Diagramma di Pourbaix semplificato nel caso di un metallo anfotero, per esempio l'alluminio

$$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$$

$$E = E^o_{Al^{3+}/Al} + \frac{RT}{3F}\ln a_{Al^{3+}}$$

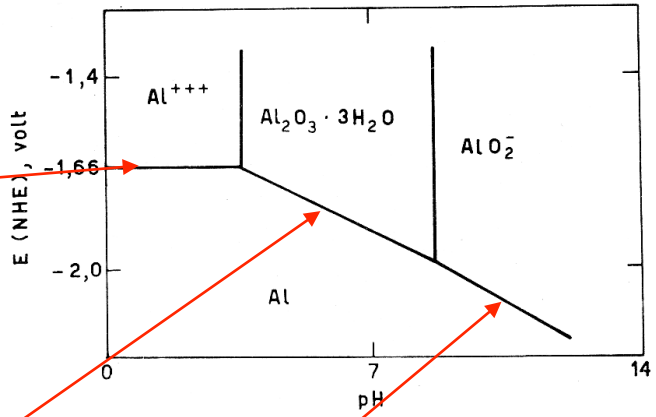


Diagramma potenziale-pH, semplificato, per il sistema Al/H_2O, con attività unitaria per ciascuna delle speci in soluzione. Temperatura: 25 °C.

Per pH superiori al valore d' idrolisi

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Al + 6\,H_2O$$

$$E = E^o_{Al_2O_3/Al} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

Per pH superiori al valore di solubilizzazione dell' ossido

$$AlO_2^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \leftrightarrow Al + 2\,H_2O$$

$$E = E^o_{AlO_2^-/Al} + \frac{4RT}{3F}\ln a_{H^+}$$

Le due linee verticali rappresentano gli equilibri degli ioni Al^{3+} e alluminato AlO_2^-

Diagramma di Pourbaix semplificato del piombo con formazione degli ossidi di diversa valenza

a) $1/2\,Pb^{++} + e = 1/2\,Pb, \quad E = -0{,}126 + 0{,}0295 \log a_{Pb^{++}}$;

b) $Pb^{++} + H_2O = PbO + 2H^+$;

c) $1/2\,Pb_3O_4 + 4H^+ + e = \frac{3}{2}\,Pb^{++} + 2H_2O,$

$$E = 2{,}094 - 0{,}2364\ pH - 0{,}0886 \log a_{Pb^{++}} ;$$

d) $1/2\,PbO_2 + 2H^+ + e = 1/2\,Pb^{++} + H_2O,$

$$E = 1{,}449 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295 \log a_{Pb^{++}} ;$$

e) $\frac{3}{4}\,PbO_2 + H^+ + e = \frac{1}{4}\,Pb_3O_4 + 1/2\,H_2O,$

$$E = 1{,}127 - 0{,}0591\ pH ;$$

f) $1/2\,Pb_3O_4 + H^+ + e = \frac{3}{2}\,PbO + 1/2\,H_2O,$

$$E = 0{,}972 - 0{,}0591\ pH ;$$

g) $1/2\,PbO + H^+ + e = 1/2\,Pb + 1/2\,H_2O,$

h) $HPbO_2^- + H^+ = PbO + H_2O;$

i) $1/2\,Pb_3O_4 + H_2O + e = 3/2\,HPbO_2^- + 1/2\,H^+,$

$$E = -0{,}39 + 0{,}0295\ pH - 0{,}0886 \log a_{HPbO_2^-} ;$$

l) $1/2\,PbO_3^{=} + \frac{3}{2}\,H^+ + e = 1/2\,HPbO_2^- + 1/2\,H_2O,$

$$E = 1{,}547 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \log \frac{a_{PbO_3^{=}}}{a_{HPbO_2^-}} ;$$

m) $1/2\,HPbO_2^- + 3/2\,H^+ + e = 1/2\,Pb + H_2O,$

$$E = 0{,}702 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295 \log a_{HPbO_2^-} ;$$

n) $PbO_3^{=} + 2H^+ = PbO_2 + H_2O.$

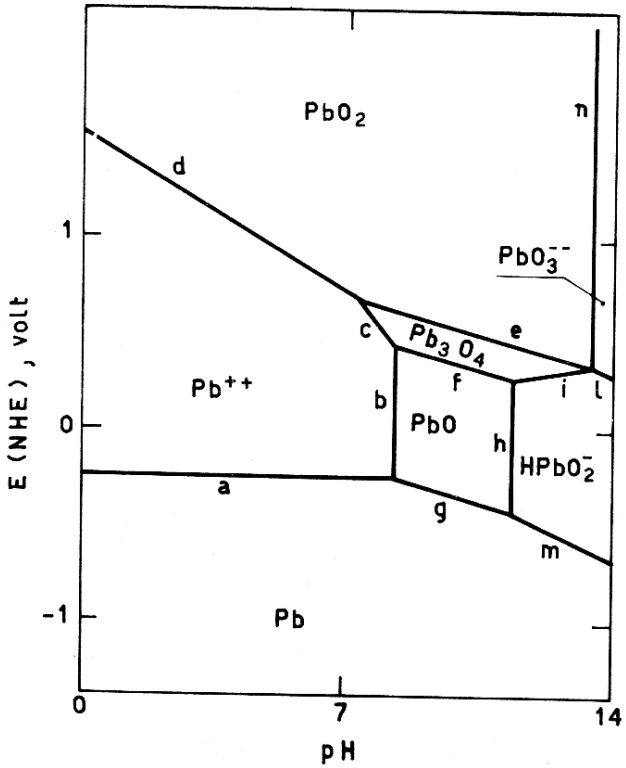


Diagramma potenziale-pH, semplificato, per il sistema Pb/H_2O a 25 °C, con $a = 0{,}0001$ per ciascuna delle speci in soluzione.

Nel caso fosse presente un anione che forma un sale poco solubile (per esempio lo ione SO_4^{2-} nel caso del piombo)

a basso pH rappresenta la termodinamica dell' accumulatore al piombo

p) $PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$,

$$E = 1{,}638 - 0{,}0886\ \mathrm{pH} + 0{,}0295 \log a_{HSO_4^-}\ ;$$

q) $PbO_2 + SO_4^{=} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$,

$$E = 1{,}712 - 0{,}1182\ \mathrm{pH} + 0{,}0295 \log a_{SO_4^{=}}\ ;$$

r) $PbSO_4 + H^+ + 2e = Pb + HSO_4^-$,

$$E = -0{,}300 - 0{,}0295\ \mathrm{pH} - 0{,}0295 \log a_{HSO_4^-}\ ;$$

s) $PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{=}$,

$$E = -0{,}356 - 0{,}0295 \log a_{SO_4^{=}}\ ;$$

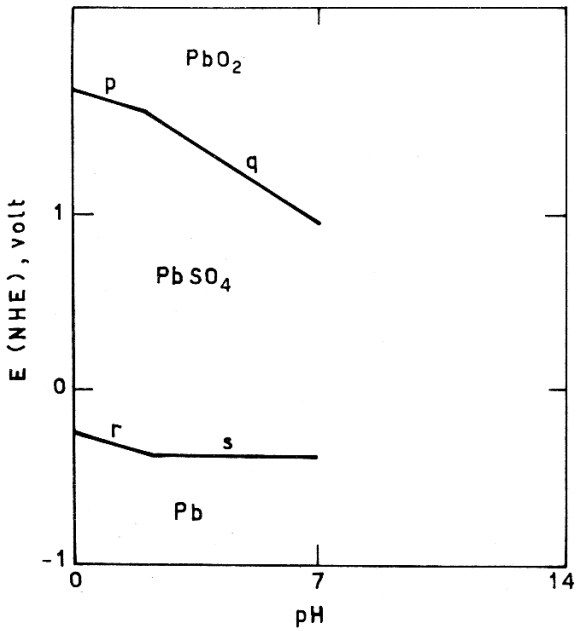


Diagramma potenziale-pH, semplificato, per il sistema $Pb/H_2O/H_2SO_4$ a 25 °C, con la condizione che l'attività totale di HSO_4^- più $SO_4^{=}$ sia uguale ad 1 mole/litro.

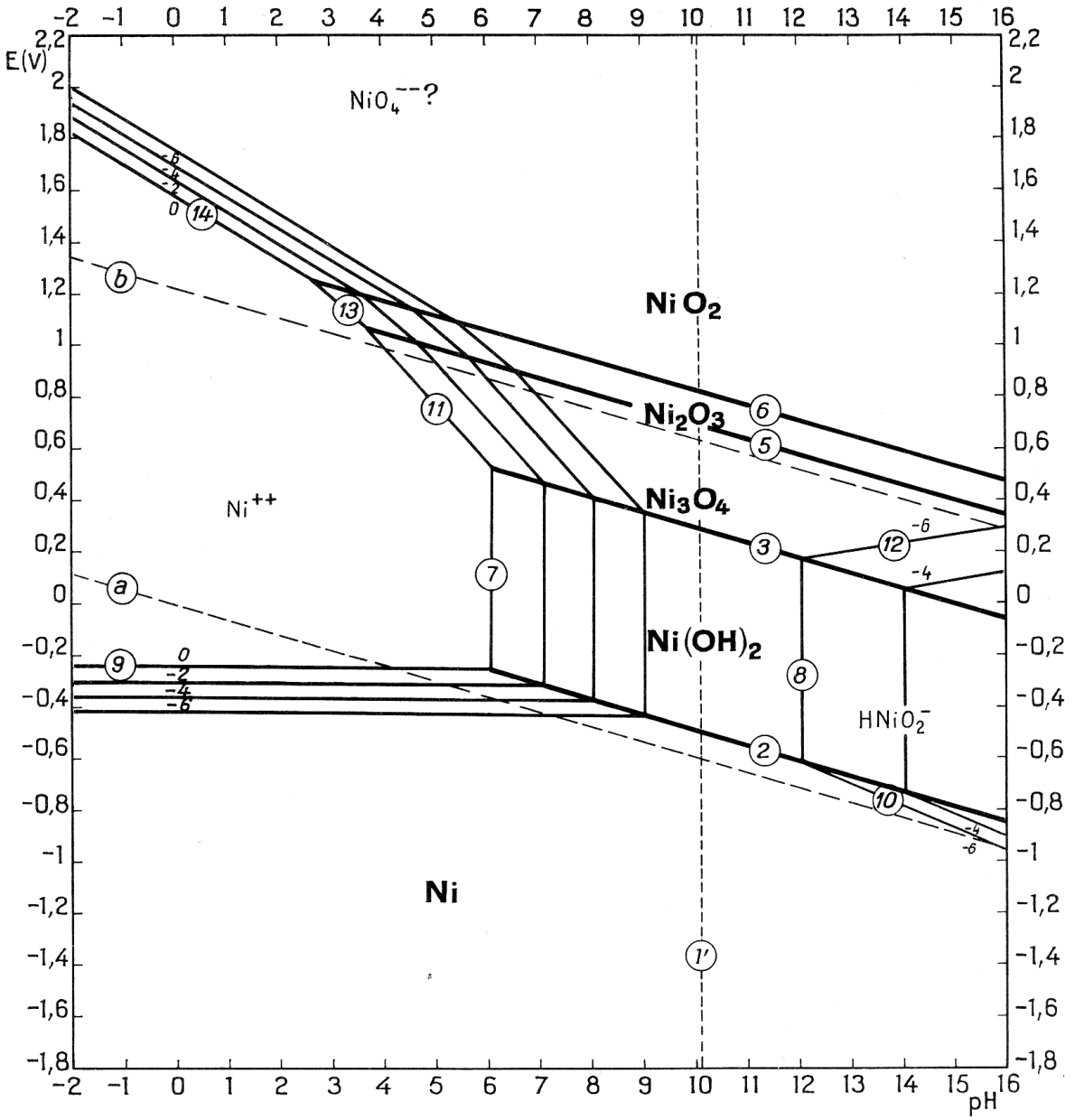


FIG. 1. Potential–pH equilibrium diagram for the system nickel–water, at 25°C.

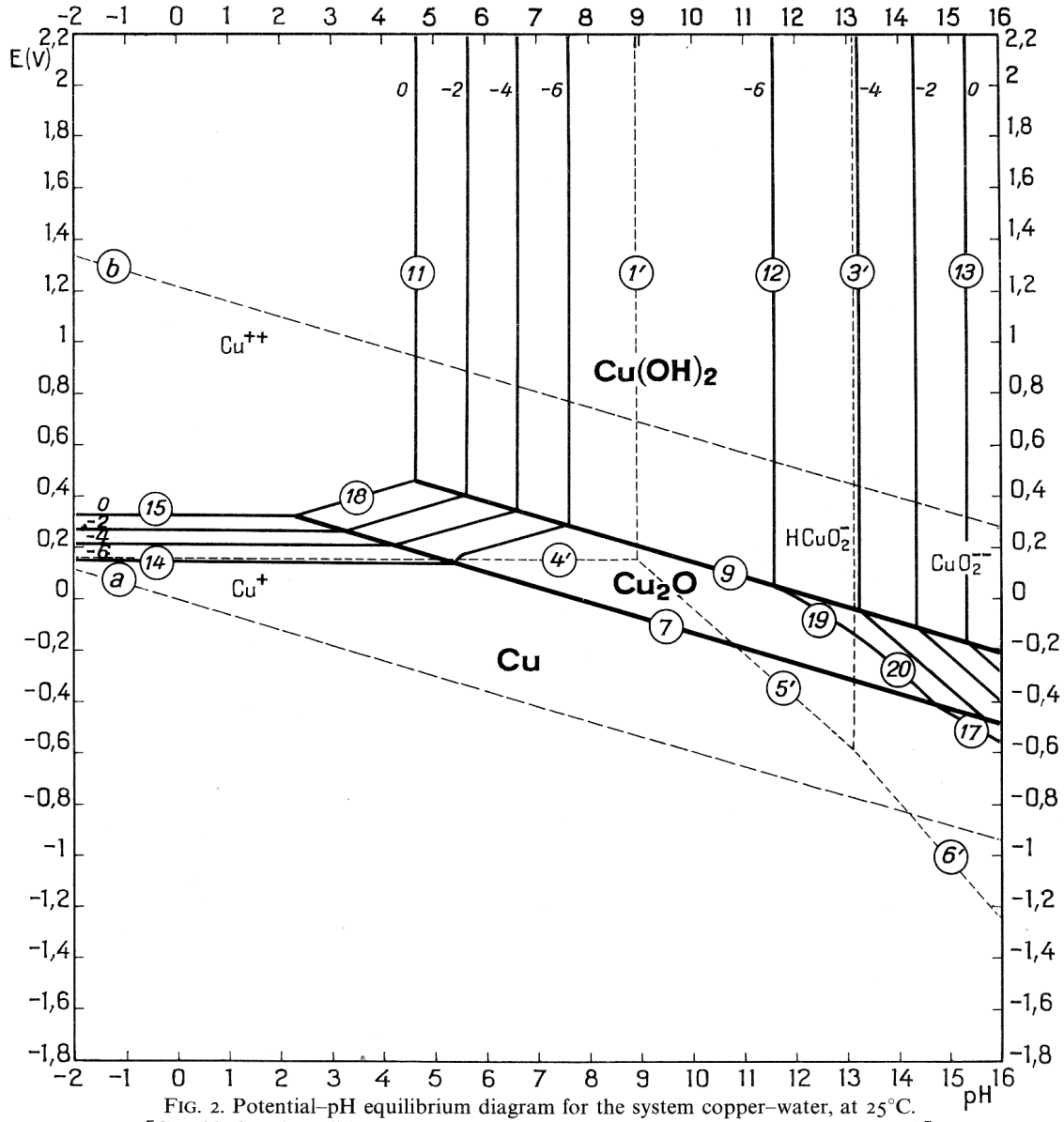


FIG. 2. Potential–pH equilibrium diagram for the system copper–water, at 25°C.
[Considering the solid substances Cu, Cu_2O and $Cu(OH)_2$. CuO is not considered.]

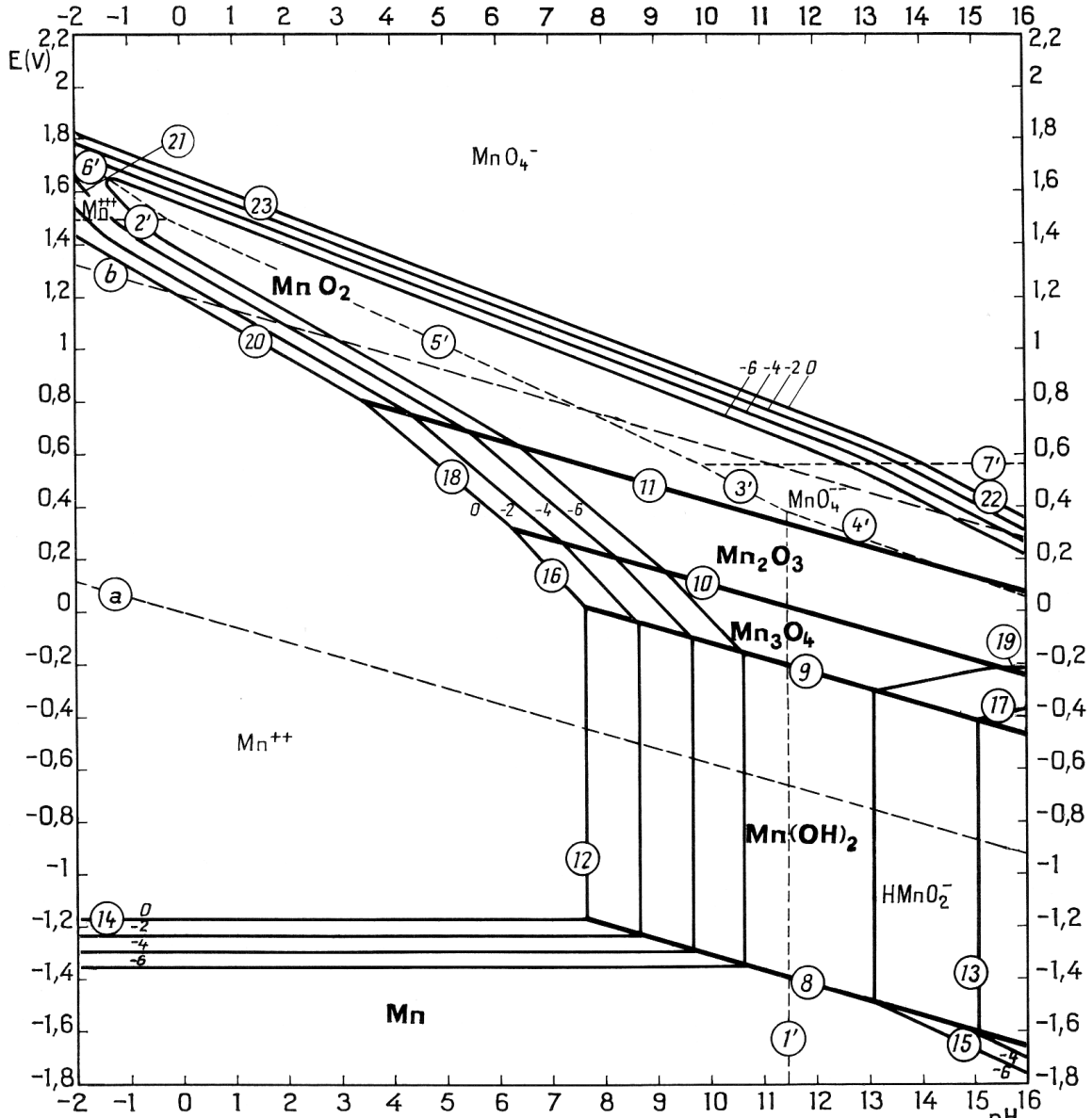


FIG. 1. Potential–pH equilibrium diagram for the system manganese–water, at 25°C.
[Considering β-MnO_2 (pyrolusite).]

Elettrodi di riferimento