

I potenziali di riduzione standard e la corrosione elettrochimica

I potenziali di riduzione standard

Le pile possono essere considerate piccoli magazzini di energia chimica in grado di erogare, al momento del bisogno, energia elettrica. Ma che relazione c'è tra le trasformazioni che avvengono agli elettrodi e la capacità della pila di fare circolare la corrente elettrica?

Per dare una risposta a questo interrogativo dobbiamo fare riferimento a una caratteristica che è sempre riportata sull'involucro delle pile, cioè al **voltaggio**.

Il voltaggio di una pila è una grandezza elettrica che esprime la **differenza di potenziale (ddp)** tra il potenziale elettrico del catodo (E^+) e quello dell'anodo (E^-) della cella elettrochimica:

$$ddp = E^+ - E^-$$

Utilizzando un opportuno strumento, come per esempio un comune tester, si può misurare la differenza di potenziale tra due semicelle; nel caso della pila Daniell essa vale 1,10 V. Deve essere chiaro invece che non è possibile misurare direttamente il potenziale elettrico di una singola semicella per il semplice motivo che la semireazione di riduzione può avvenire soltanto se avviene anche la semireazione di ossidazione.

Tuttavia è possibile attribuire il valore del potenziale elettrico a una singola semicella attraverso il seguente procedimento. Innanzitutto occorre assegnare a una semicella scelta come riferimento un valore di potenziale arbitrario; la semicella che è stata scelta è il cosiddetto **elettrodo a idrogeno** e ad essa è stato assegnato il valore di potenziale zero (figura 1).

Collegando di volta in volta le diverse semicelle con l'elettrodo a idrogeno e misurando in ogni caso la ddp della pila così ottenuta, è possibile determinare il potenziale di ogni semicella.

Consideriamo per esempio la pila mostrata nella figura 2, ottenuta collegando l'elettrodo a idrogeno con una semicella Cu^{2+}/Cu .

Osservando i prodotti della reazione si capisce che l'elettrodo di rame funziona da polo positivo mentre quello di idrogeno funge da polo negativo. Collegando quindi in modo opportuno i poli della pila a un tester si misura una ddp che vale 0,34 V.

In base alla definizione di differenza di potenziale, possiamo scrivere:

$$ddp = E^+ - E^- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Sostituendo, si ha:

$$0,34 \text{ V} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,00 \text{ V}$$

Da questa espressione si ricava immediatamente che il potenziale della semicella Cu^{2+}/Cu è 0,34 V.

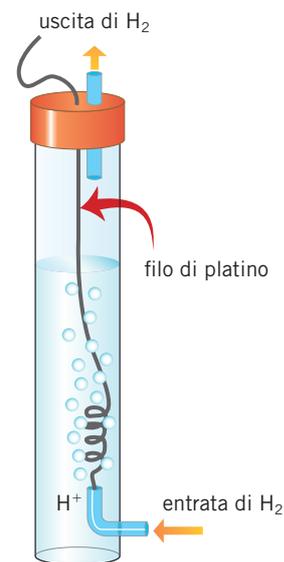
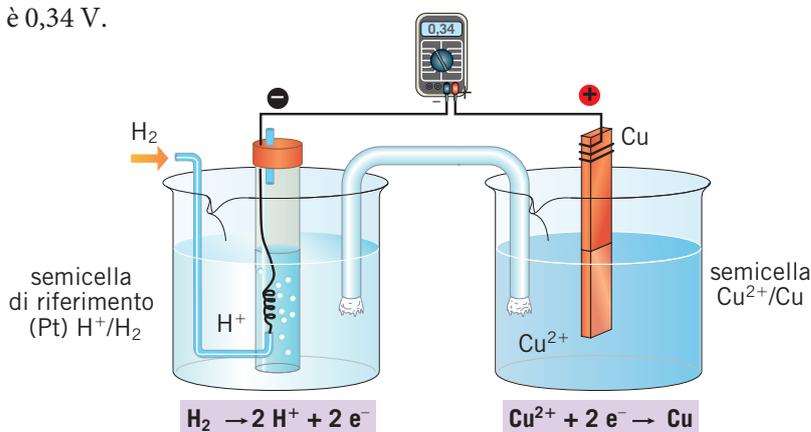


Figura 1

L'elettrodo a idrogeno è costituito da idrogeno gassoso (H_2) a contatto con una soluzione contenente la specie ossidata, lo ione H^+ . La semireazione avviene sulla superficie di un metallo inerte, il platino, che assolve anche alla funzione di trasportare gli elettroni coinvolti.

Figura 2

Il tester utilizzato per misurare la differenza di potenziale consente anche di stabilire le polarità della pila; infatti se le polarità dello strumento non corrispondono a quelle della pila, il display indica una ddp negativa.

Procedendo come è stato descritto è possibile costruire una tabella in cui sono riportati in ordine decrescente i valori dei potenziali di semicella. Dato che l'equazione della semireazione diretta è sempre una riduzione e che i valori riportati sono stati determinati in situazioni in cui le specie chimiche si trovano nello stato standard, la tabella è propriamente detta tabella (o scala) dei *potenziali di riduzione standard* E° .

In questa tabella sono riportati i valori di potenziale di riduzione standard E° . L'aggettivo standard indica che i valori di E° sono stati ottenuti in condizioni stabilite: $t = 25^\circ\text{C}$; $p = 1\text{ bar}$; $C_M = 1\text{ mol/L}$.

	specie ossidata	+	$n e^-$	riduzione ↕ ossidazione	specie ridotta	$E^\circ(\text{V})$
	$\text{F}_2(\text{g})$	+	$2 e^-$	↔	$2 \text{F}^-(\text{aq})$	+ 2,87
	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1,69
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq})$	+	$5 e^-$	↔	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1,51
	$\text{Au}^{3+}(\text{aq})$	+	$3 e^-$	↔	$\text{Au}(\text{s})$	+ 1,50
	$\text{Cl}_2(\text{g})$	+	$2 e^-$	↔	$2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 1,36
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$	+	$4 e^-$	↔	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1,23
	$\text{Br}_2(\text{l})$	+	$2 e^-$	↔	$2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+ 1,07
	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$	+	$3 e^-$	↔	$\text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 0,96
	$\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Pd}(\text{s})$	+ 0,95
	$2 \text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+ 0,92
	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Hg}(\text{l})$	+ 0,85
	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{Ag}(\text{s})$	+ 0,80
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,77
	$\text{I}_2(\text{s})$	+	$2 e^-$	↔	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+ 0,54
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$4 e^-$	↔	$4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+ 0,40
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Cu}(\text{s})$	+ 0,34
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{Cu}^+(\text{aq})$	+ 0,15
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,15
	$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+ 0,10
	$2 \text{H}^+(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{H}_2(\text{g})$	0,00
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Pb}(\text{s})$	- 0,13
	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Sn}(\text{s})$	- 0,14
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Ni}(\text{s})$	- 0,26
	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Co}(\text{s})$	- 0,28
	$\text{PbSO}_4(\text{s})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	- 0,36
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Fe}(\text{s})$	- 0,45
	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+	$3 e^-$	↔	$\text{Cr}(\text{s})$	- 0,74
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
	$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	- 0,83
	$\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	- 1,22
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	+	$3 e^-$	↔	$\text{Al}(\text{s})$	- 1,66
	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Mg}(\text{s})$	- 2,37
	$\text{Na}^+(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{Na}(\text{s})$	- 2,71
	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	$2 e^-$	↔	$\text{Ca}(\text{s})$	- 2,76
	$\text{K}^+(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{K}(\text{s})$	- 2,93
	$\text{Li}^+(\text{aq})$	+	e^-	↔	$\text{Li}(\text{s})$	- 3,04

AUMENTA LA TENDENZA ALLA RIDUZIONE cioè IL POTERE OSSIDANTE

AUMENTA LA TENDENZA ALL'OSSIDAZIONE cioè IL POTERE RIDUCENTE

La corrosione elettrochimica: l'ossidazione dei metalli

Un fenomeno molto comune che riguarda i metalli e che riveste grande importanza anche economica è quello della **corrosione**. Essa è il risultato di un insieme di reazioni di ossidoriduzione in cui i metalli si ossidano perché i loro atomi cedono elettroni ad altre specie chimiche, principalmente all'ossigeno.

I fenomeni corrosivi più importanti in assoluto sono quelli che riguardano il ferro, sia per la grandissima diffusione di questo metallo, sia perché l'arrugginimento è un processo progressivo che porta allo sfaldamento dell'intero manufatto (**figura 3**).

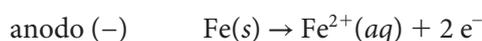


Figura 3

Circa il 20% del ferro e dell'acciaio prodotti ogni anno serve a sostituire i materiali arrugginiti.

Il ferro arrugginisce a causa della presenza contemporanea di ossigeno e di acqua (**figura 4**).

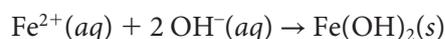
La corrosione ha inizio perché nel metallo si crea un sistema che si comporta come una cella elettrochimica (**figura 5**). Sulla superficie del manufatto si crea una zona anodica in cui il ferro si ossida:



Gli elettroni si trasferiscono attraverso il metallo verso un'altra zona che si comporta da catodo ed è qui che avviene la riduzione dell'ossigeno in presenza di acqua:



Gli ioni Fe^{2+} vengono a contatto con gli ioni OH^{-} e formano un composto solido, scarsamente solubile in acqua:



L'idrossido ferroso in presenza di ossigeno e acqua si trasforma successivamente in ruggine ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), un miscuglio di composti solidi contenenti ioni ferrici Fe^{3+} derivanti dalla ossidazione degli ioni ferrosi Fe^{2+} . La corrosione del ferro avviene tanto più rapidamente quanto maggiore è la conducibilità elettrica della soluzione acquosa; per questo nei litorali marini, ricchi di salsedine, la corrosione del ferro è più veloce.

La ruggine è un materiale poroso e friabile che di solito tende a staccarsi dalla superficie lasciando zone sottostanti esposte a ulteriore ossidazione e questo spiega l'inarrestabile procedere della corrosione del manufatto.



Figura 4

A differenza di quanto si osserva nella provetta di destra, nell'altra provetta il chiodo non è corroso perché è stato immerso in acqua da cui è stato eliminato l'ossigeno disciolto. Questa prova conferma che la corrosione elettrochimica del ferro avviene solo se sono presenti sia l'acqua sia l'ossigeno.

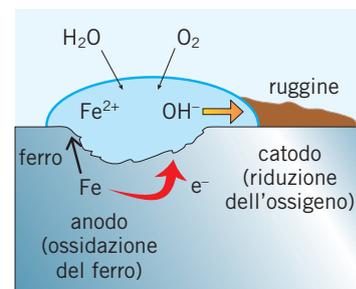


Figura 5

Nella figura è schematizzato il processo elettrochimico che porta alla formazione della ruggine.