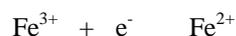


## DOMANDA:

È possibile realizzare una pila con due elettrodi della stessa sostanza (poniamo grafite) e che sfrutti reazioni di ossido-riduzione che non riguardano direttamente gli elettrodi ma solo le soluzioni in cui sono immersi? Ad esempio:



## RISPOSTA:

Sì è possibile realizzare una pila in cui i semielementi siano costituiti da un metallo inerte (Pt o Au) o anche da grafite, con il solo scopo di condurre la corrente elettrica, a contatto con una soluzione contenente una coppia redox, cioè una specie chimica presente in diversi stati di ossidazione.

Per esempio:



Il potenziale teorico del semielemento sarà dato dall'equazione di Nernst,

$$E_{\text{ox/red}} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + (0.059/n) \lg \left\{ \prod_i a_i^{\nu_i} \right\}$$

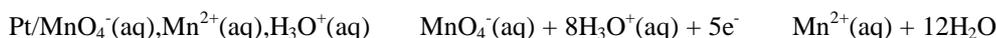
- $E^{\circ}_{\text{ox/red}}$  è il potenziale di riduzione standard di riduzione ed è tabulato per numerose semireazioni (in questo caso è  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.770\text{V}$ )
- $n$  è il numero di elettroni scambiati nella semireazione (in questo caso  $n=1$ )
- $\prod_i a_i^{\nu_i}$  è il prodotto delle attività di tutte le specie che partecipano alla semireazione elevate per il corrispondente coefficiente stechiometrico ( $\nu_i$  è positivo per i reagenti e negativo per i prodotti. (in questo caso  $\prod_i a_i^{\nu_i} = a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}$ )

l'equazione di Nernst in questo caso è dunque

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}})$$

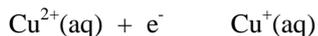
In prima approssimazione le attività possono essere rimpiazzate dalle concentrazioni molari.

Altri esempi possono essere:



$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} + (0.059/5) \lg \left\{ (a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8) / a_{\text{Mn}^{2+}} \right\} \qquad (E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V})$$

Non si può invece avere un semielemento che sfrutti la semireazione



perché la specie  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  è instabile e non sopravvive a causa della reazione di disproporzione

