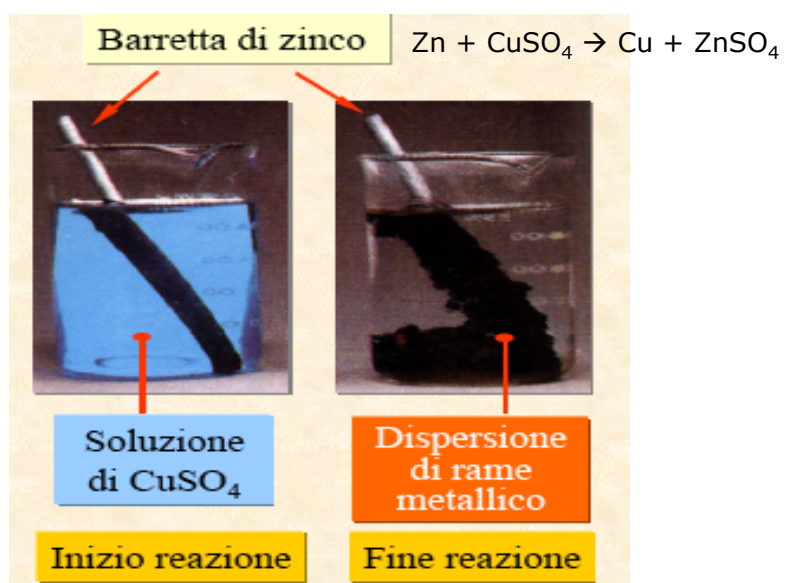
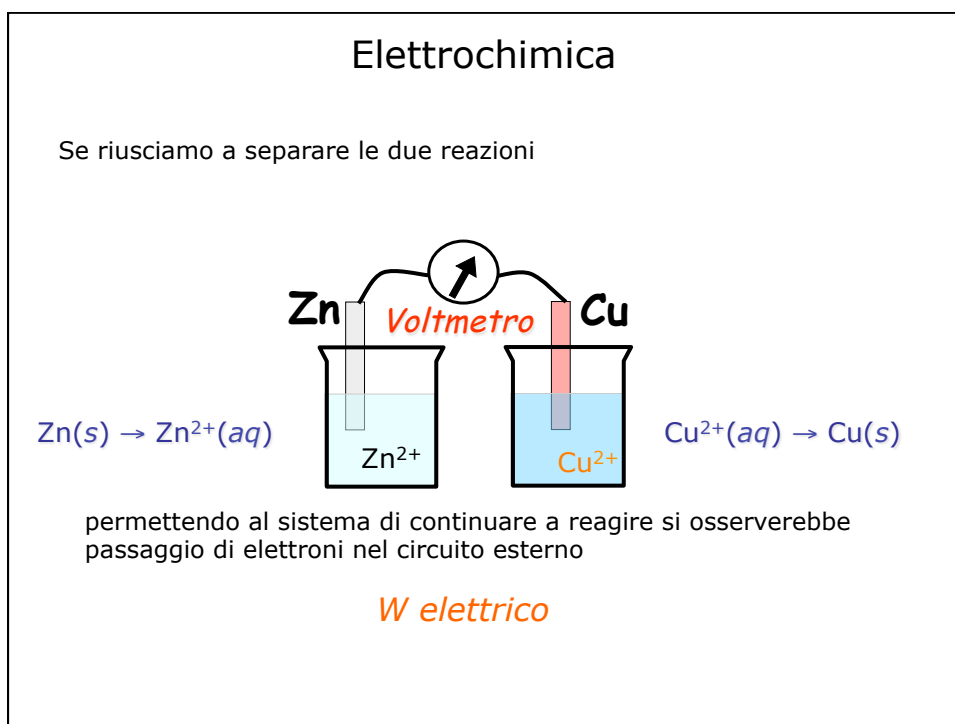
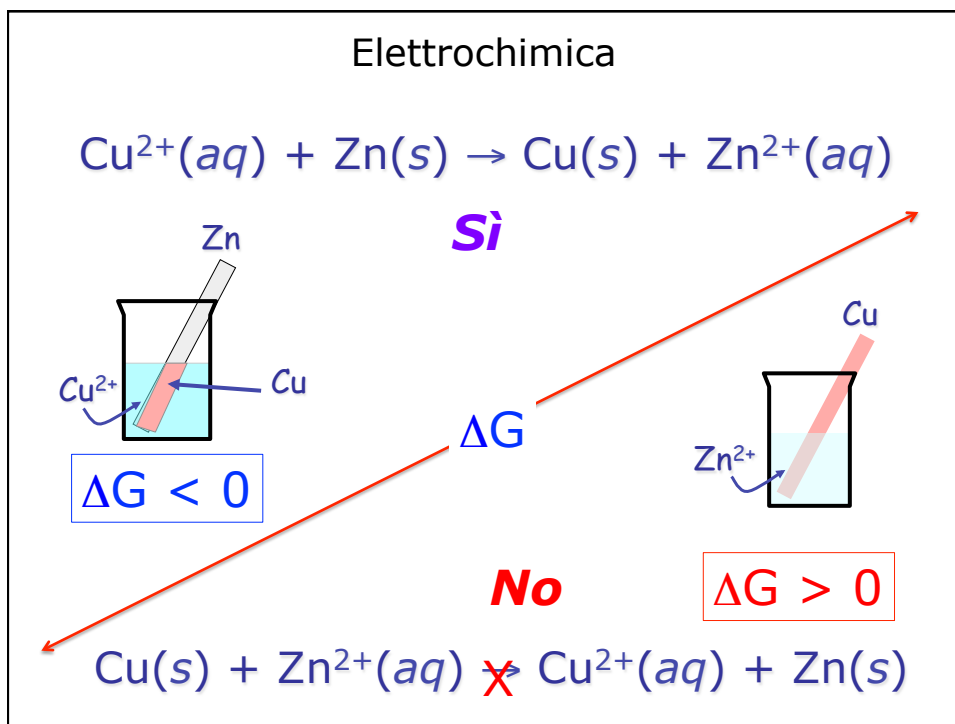


FONDAMENTI DI ELETTROCHIMICA

Elettrochimica





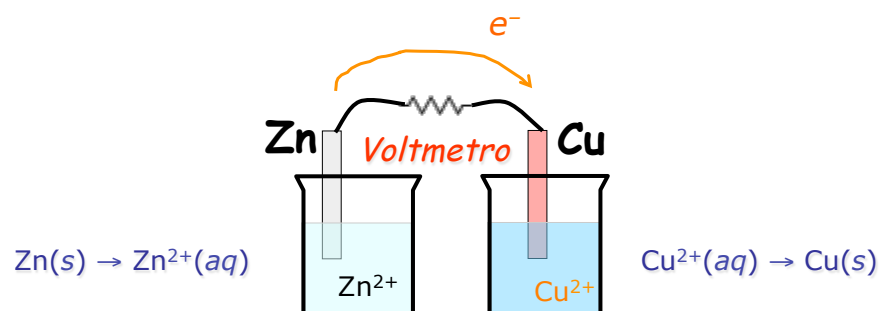
Elettrochimica

Una cella voltaica consiste di due semicelle in cui avvengono le due semireazioni separate:

- (1) barra di Zn in una soluzione di Zn^{2+}
- (2) barra di Cu in una soluzione di Cu^{2+} .

Affinché avvenga la reazione di ossidoriduzione le due semicelle devono presentare due collegamenti:

Collegamento elettrico: esterno, necessario per il flusso di elettroni



Elettrochimica

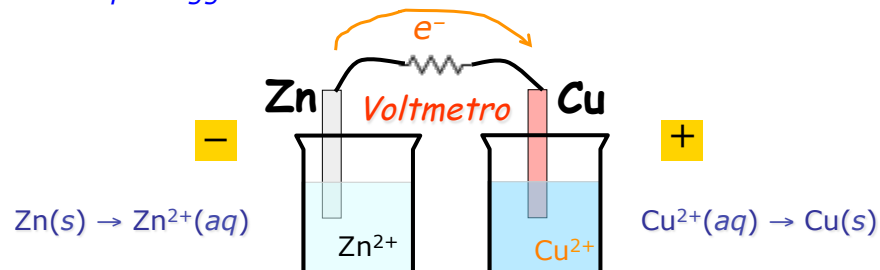
Una cella voltaica consiste di due semicelle in cui avvengono le due semireazioni separate:

- (1) barra di Zn in una soluzione di Zn^{2+}
- (2) barra di Cu in una soluzione di Cu^{2+} .

Affinché avvenga la reazione di ossidoriduzione le due semicelle devono presentare due collegamenti:

Collegamento elettrico: esterno, necessario per il flusso di elettroni

Poiché si ha passaggio di elettroni da sinistra a destra, se la neutralità delle soluzioni non viene ristabilita si crea a destra un accumulo di carica + e a sinistra di carica - che si oppone ad un ulteriore passaggio di corrente

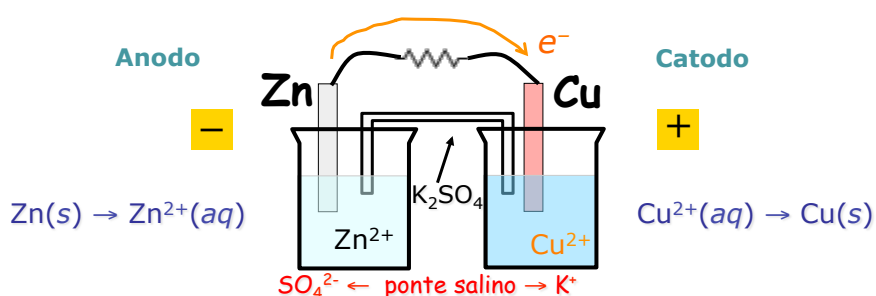


Elettrochimica

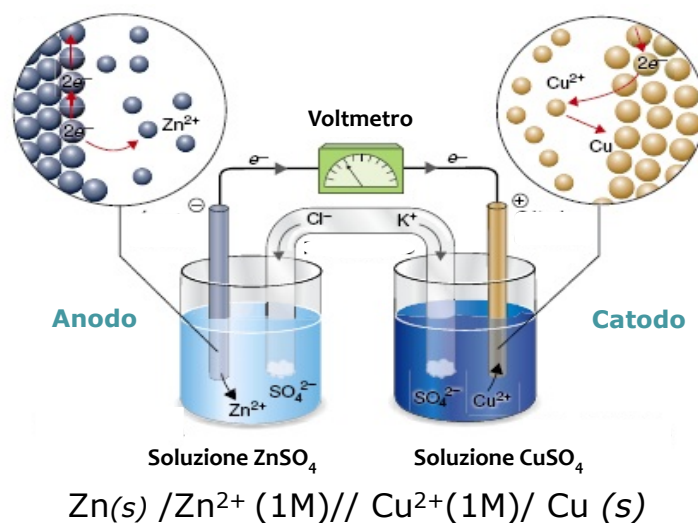
Collegamento elettrico necessario per il flusso di elettroni

Collegamento ionico realizzato tramite il **ponte salino** necessario perché via via che la reazione procede si producono ioni positivi Zn^{2+} nella cella di sinistra e si consumano ioni positivi Cu^{2+} nella cella di destra: se gli ioni negativi (nel caso in figura SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni.

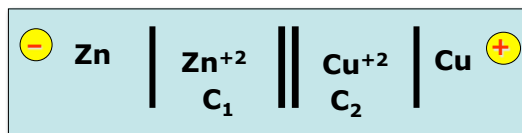
Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.



Celle Galvaniche



Celle Galvaniche



Si definisce:

anodo l'elettrodo al quale si ha l'ossidazione

catodo l'elettrodo al quale si ha la riduzione

Per una cella, gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo per cui l'anodo ha segno negativo e il catodo ha segno positivo



Si noti come la somma delle due semireazioni rappresenta la reazione netta di ossidoriduzione che avviene nella cella galvanica e viene detta reazione della cella.

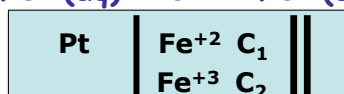
Entrambe le semicelle precedenti sono costituite da un elettrodo metallico immerso in una soluzione di un suo ione.

notazione: in genere l'anodo è scritto a sinistra ed il catodo a destra

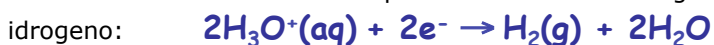
Elettrochimica

Altri tipi di elettrodi

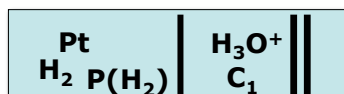
Elettrodo inerte è basato su una barra di metallo inerte (in genere platino, Pt) immerso in una soluzione contenente due ioni legati dalla



Elettrodo a gas è basato su una barra di metallo inerte (Pt) immersa in una soluzione contenente uno ione e sulla cui superficie gorgoglia un gas legato allo ione dalla semireazione. Il più comune elettrodo a gas è l'elettrodo ad



In entrambi i casi il platino non prende parte alla reazione di cella ma serve solo per trasferire gli elettroni dalla semicella al circuito.



Forza elettromotrice

Durante il normale funzionamento di una cella voltaica la differenza di potenziale misurata fra i due elettrodi (ad esempio con un voltmetro) è sempre un po' minore del voltaggio massimo ideale a causa del lavoro speso per trasportare la corrente attraverso la cella stessa. La massima differenza di potenziale fra i due elettrodi di una cella voltaica, misurata idealmente a corrente quasi nulla, è detta

forza elettromotrice (fem)

potenziale della cella ed è indicata con

$$E_{\text{cella}}$$

Tale grandezza è importante perché può essere messa direttamente in correlazione con il lavoro massimo che la cella può fornire.

Termodinamica delle reazioni redox

Lavoro W_{el} necessario a spostare una carica elettrica Q attraverso un conduttore ai cui capi vi sia una differenza di potenziale ΔV (E , *fem*) è data da

$$W_{el} = Q \cdot \Delta V$$

Inoltre poiché la corrente elettrica che passa nel conduttore è definita come la carica elettrica totale per unità di tempo

$$i = Q / t \quad Q = i \cdot t$$

$$W_{el} = i \cdot t \cdot \Delta V$$

ma anche $Q = n_e \cdot F$ dove F è la costante di Faraday, $F = e \cdot N_A$
96.485,3399 C/mol

$$W_{el} = i \cdot t \cdot \Delta V = n \cdot F \cdot \Delta V$$

$$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Nel sistema internazionale le unità sono

Q	coulomb	C	i	Ampère	A
ΔV	volt	V	t	secondi	s

Forza elettromotrice

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV)$$

$$U = q - w_{all}$$

$$dU = dq - dw_{all}$$

$$dH = dq - dw_{all} + d(pV)$$

se reversibile
 $dw_{all,rev}$ e $dq_{rev} = TdS$

$$dH = TdS - dw_{all,rev} + d(pV)$$

$$dG = \cancel{TdS} - dw_{all,rev} + d(pV) - \cancel{TdS} - SdT \quad \text{se } T = \text{cost}$$

$$dG = -dw_{rev} + d(pV)$$

$dw_{all,rev}$ | espansione pdV
 altro | dw_{el}
 lavoro elettrico

$$dG = -(\cancel{pdV} + dw_{el}) + \cancel{pdV} + Vdp \quad \text{se } p = \text{cost}$$

$$dG = -dw_{el} = -dw_{el,max}$$

$$\Delta G = -W_{el,max}$$

W massimo perché in condizioni di reversibilità

Termodinamica delle reazioni redox

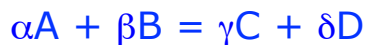
$$\Delta G = -W_{el,max}$$

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E$$

n è il numero di e^- scambiati

$$-n \cdot F \cdot E = \Delta G \quad E = -\Delta G / n \cdot F$$

per una generica reazione redox



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q}$$

Equazione di Nernst

$$E^\circ = \text{potenziale o fem standard} \quad E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

Termodinamica delle reazioni redox

Se reazione all'equilibrio

$$W = 0 \implies \Delta G = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q = 0 \quad Q = K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad -nF\Delta E^\circ = \Delta G$$

quindi

$$RT \cdot \ln K = nF\Delta E^\circ$$

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT}$$

$$\log K = \frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059}$$

Forza elettromotrice

Definiamo *fem standard* E°_{cella} di una cella voltaica

la fem della cella che opera in condizioni standard, cioè concentrazione dei soluti pari a 1 M, pressione parziale dei gas pari a 1 atm e 25°C.

Ad esempio la cella zinco-rame (nota anche come pila Daniell) ha una $E^\circ_{\text{cella}} = 1,10$ V cioè se fatta operare con $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$ genera una differenza di potenziale massimo di 1.10 V.

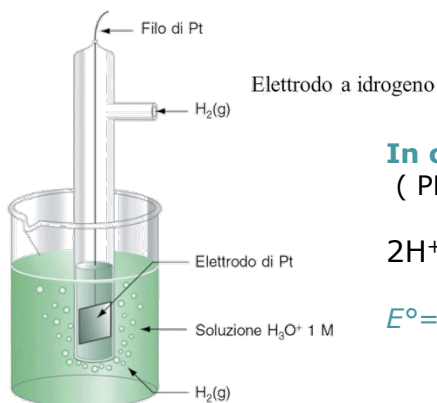
La fem totale della cella può essere considerata come la somma di due contributi: uno dovuto alla semireazione di riduzione (catodo) ed uno alla ossidazione (anodo):

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{riduz.}} + E_{\text{ossid.}}$$

noti come potenziale di riduzione e ossidazione.

Potenziali standard di riduzione

Non si può misurare il potenziale di un singolo elettrodo a meno di non assegnare arbitrariamente a zero il valore di un particolare elettrodo rispetto al quale misurare tutti gli altri.



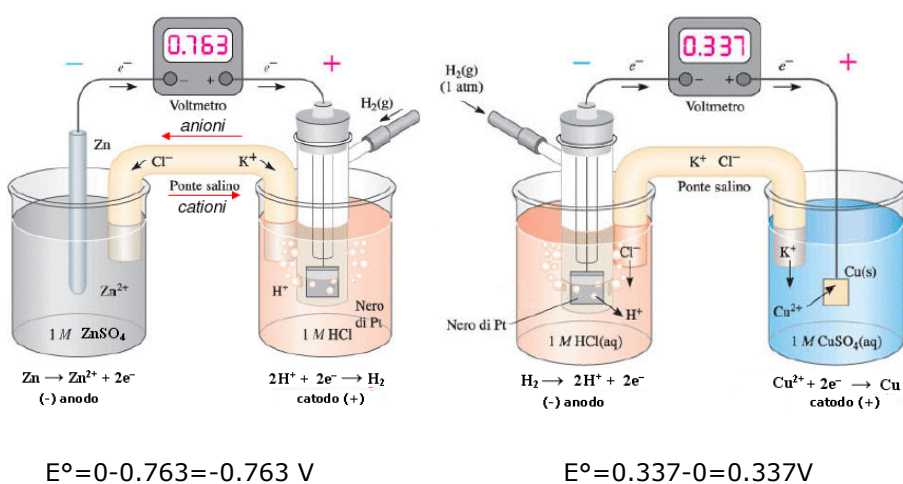
In condizioni standard

($P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ e $[HCl] = 1 \text{ M}$)



$E^\circ = \text{potenziale standard di riduzione}$

Potenziali standard di riduzione



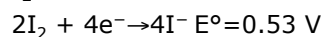
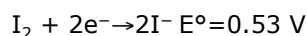
Potenziali standard di riduzione

REAZIONI DI ELETTRODO	E° (V vs. SHE)*	REAZIONI DI ELETTRODO	E° (V vs. SHE)*
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,03	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07	$2D^+ + 2e^- \rightleftharpoons D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,1263
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,1364
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	-0,15
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0,20
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3583	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23	$Mn^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,342
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7996	$V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$	-0,876
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0,7961	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,770	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1,10
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1,18
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,21
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,534	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1,53
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,522	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,158	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,86
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,05

Potenziali standard di riduzione

Per utilizzare correttamente la tabella dei potenziali bisogna ricordare che:

- ✓ I valori di E° si riferiscono alle reazioni nel verso in cui sono scritte (da sinistra a destra)
- ✓ Invertendo la reazione cambia il segno di E°
- ✓ Più E° è positivo, maggiore è la tendenza della sostanza a ridursi quindi F_2 è il più forte agente ossidante ($F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ $E^\circ=2.87$ V) mentre Li^+ ($Li^+ + e^- \rightarrow Li$) è l'agente ossidante più debole (ed è quindi l'agente riducente più forte)
- ✓ Le reazioni di semicella sono reversibili: in base alle condizioni qualsiasi elettrodo può comportarsi sia da anodo che da catodo
- ✓ Variando i coefficienti stechiometrici di una reazione di semicella il valore di E° *non cambia*



Potenziali redox

Semireazione	E^0 (V)	Semireazione	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,040	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,081
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,931	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,142
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,868	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} (\text{HCl 1F})$	0,151
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,7109	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2681
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-2,10	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,342
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,215	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,535
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,185	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,682
$\text{Cr}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,913	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,7973
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,783	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,803
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744	$\text{NO}_2^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,934
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,608	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,508	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,118
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,407	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,224
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,400	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,232
$\text{Ti}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-0,336	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277	$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,451
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{Mo}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,200	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1374	$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,611
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1263	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$	1,776
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 2F})$	1,83
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,866

forma
ridotta
più
facilmente
ossidabile

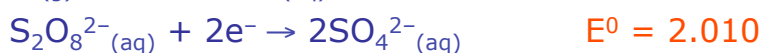
più difficile
ridurre la
forma
ossidata

forma
ossidata
più
facilmente
riducibile

più
difficile
ossidare
la forma
ridotta

Potenziali redox

I **migliori ossidanti** sono quindi quelli con elevati valori positivi di E^0 mentre i migliori riducenti sono quelli con elevati valori negativi di E^0 . I migliori ossidanti sono quindi specie come F_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



I **migliori riducenti** sono i metalli alcalini Li , Na , ...



Potenziali redox



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left[\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right]$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln [\text{Cu}^{+2}]$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2}{p(\text{H}_2)}$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{5 \cdot F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

Calcolo della fem



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln \left[\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} \right]$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln [\text{Cu}^{+2}]$$

$$\text{fem} = E_1 - E_2$$

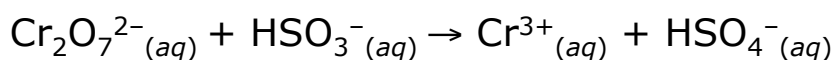
Bilanciamento delle equazioni

Scrivere separatamente le equazioni per l'ossidazione e la riduzione.

Per ciascuna semi-reazione:

- determinare il n° di e⁻ coinvolti
- bilanciare tutti gli elementi eccetto H e O
- bilanciare O con H₂O.
- bilanciare H con H⁺ (o OH⁻ se ambiente basico)

Bilanciamento delle equazioni

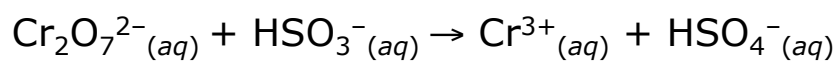


ambiente acido

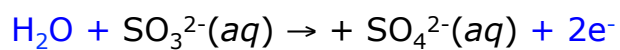
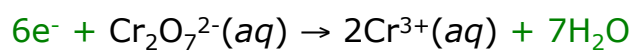
1)



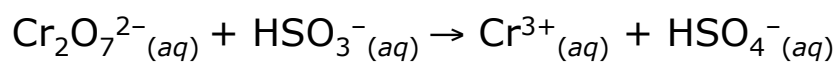
Bilanciamento delle equazioni



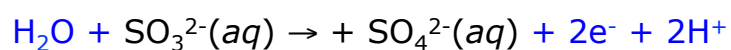
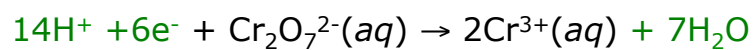
2)



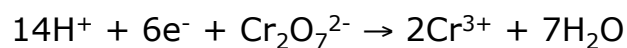
Bilanciamento delle equazioni



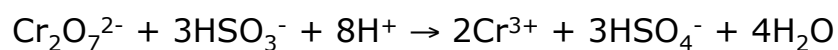
3)



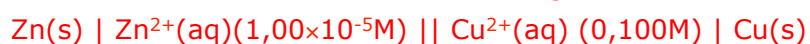
Bilanciamento delle equazioni



equazione finale:



Problema – Calcolare la fem a 25°C della seguente cella



Sapendo che la sua fem standard è 1,10V.

La reazione della cella è



L'equazione di Nernst può essere scritta

$$\begin{aligned} E_{\text{cella}} &= E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q = E_{\text{cella}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \\ &= 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.10 - 0.0296 \cdot (-4) = \\ &= 1.10 + 0.12 = 1.22\text{V} \end{aligned}$$

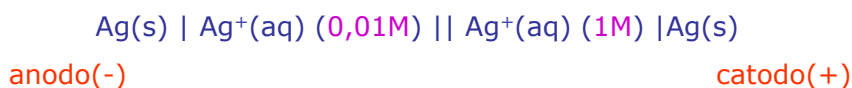
Si noti che rispetto alle condizioni standard $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1\text{ M}$ la fem è aumentata perché abbiamo diminuito maggiormente la concentrazione del prodotto, Zn^{2+} , cosicché la reazione è più spostata verso destra.

Pile a concentrazione

Pile a concentrazione

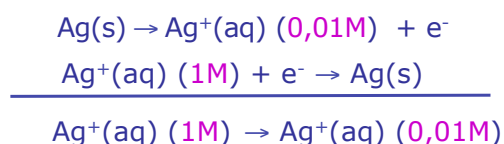
La forma dell'equazione di Nernst suggerisce che si potrebbe generare una differenza di potenziale anche per una cella con $E^0_{\text{cella}} = 0$, sfruttando semplicemente differenze di concentrazione in una cella costituita da due stessi elettrodi, nota come **pila di concentrazione**.

Consideriamo ad esempio la seguente cella in cui le due semicelle sono entrambe costituite da una barra di Ag immersa in una soluzione di Ag^+



Pile a concentrazione

Le due semireazioni e la reazione di cella sono quindi:



La reazione di cella corrisponde alla tendenza spontanea delle due soluzioni a mescolarsi: la fem diventa uguale a zero quando le due soluzioni raggiungono la stessa concentrazione.

Per questo tipo di celle il potenziale standard di cella, E^0_{cella} , è zero, infatti $E^0_{\text{cella}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0$.

L'equazione di Nernst diventa quindi

$$E_{\text{cella}} = E^0_{\text{cella}} - \frac{0.0592}{1} \log Q = 0.00 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.01}{1.0} = 0.12 \text{ V}$$