

Tab. XIII.1 - Serie elettrochimica dei potenziali.

| Reazione | Potenziale (a 25°C) | Reazione | Potenziale (a 25°C) |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $K=K^+ + e^-$ | -2,922 | $Ni=Ni^{++} + 2e^-$ | -0,250 |
| $Ca=Ca^{++} + 2e^-$ | -2,87 | $Sn=Sn^{++} + 2e^-$ | -0,136 |
| $Na=Na^+ + e^-$ | -2,712 | $Pb=Pb^{++} + 2e^-$ | -0,126 |
| $Mg=Mg^{++} + 2e^-$ | -2,34 | $H_2=2H^+ + 2e^-$ | 0,000 |
| $Be=Be^{++} + 2e^-$ | -1,70 | $Cu=Cu^{++} + 2e^-$ | 0,345 |
| $Al=Al^{+++} + 3e^-$ | -1,67 | $Cu=Cu^+ + e^-$ | 0,522 |
| $Mn=Mn^{++} + 2e^-$ | -1,05 | $2Hg=Hg_2^{++} + 2e^-$ | 0,799 |
| $Zn=Zn^{++} + 2e^-$ | -0,762 | $Ag=Ag^+ + e^-$ | 0,800 |
| $Cr=Cr^{+++} + 3e^-$ | -0,71 | $Pd=Pd^{++} + 2e^-$ | 0,83 |
| $Ga=Ga^{+++} + 3e^-$ | -0,52 | $Hg=Hg^{++} + 2e^-$ | 0,854 |
| $Fe=Fe^{++} + 2e^-$ | -0,440 | $Pt=Pt^{++} + 2e^-$ | ca 1,2 |
| $Cd=Cd^{++} + 2e^-$ | -0,402 | $Au=Au^{+++} + 3e^-$ | 1,42 |
| $In=In^{+++} + 3e^-$ | -0,340 | $Au=Au^+ + e^-$ | 1,68 |
| $Tl=Tl^+ + e^-$ | -0,336 | | |
| $Co=Co^{++} + 2e^-$ | -0,277 | | |

La tabella XIII.1 esprime la scala elettrochimica dei potenziali, nella quale è stato assunto eguale a zero il potenziale dell'idrogeno, consentendo di calcolare la forza elettromotrice della pila che si forma accoppiando due metalli diversi.

Ad esempio, se si forma una pila tra lo zinco (potenziale $-0,76V$) ed il rame ($+0,34 V$) in condizioni standard si ha una forza elettromotrice *fem*:

$$fem = +0,34 - (-0,76) = 1,1 V.$$

In genere si può assumere che un metallo, immerso in una soluzione che contenga i propri ioni con concentrazione C , assume un potenziale E dato da:

$$(XIII.1) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log_n C$$

in cui:

- R è la costante dei gas perfetti;
- T è il valore della temperatura ambiente in K

n è il numero di elettroni che compaiono nella reazione elettrochimica (per esempio, per Fe^{++} è 2)

F è una costante (costante di Faraday)

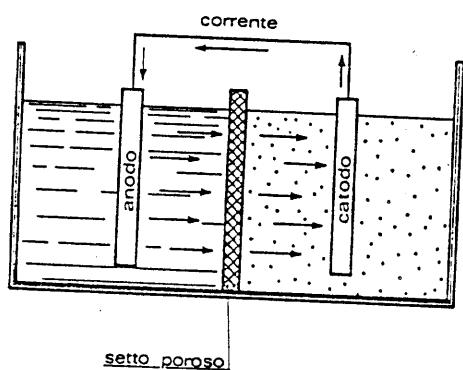
E_0 è il *potenziale standard*, cioè rispetto a soluzioni a concentrazione ionica unitaria di ioni del metallo che si considera.

In un sistema elettrochimico può nascere una *forza elettromotrice* — e quindi occasione di *corrosione* — se esiste una qualsiasi eterogeneità nel sistema stesso; per esempio se sono a contatto due metalli diversi, o in parti dello stesso metallo si manifestano diverse concentrazioni o diverse temperature.

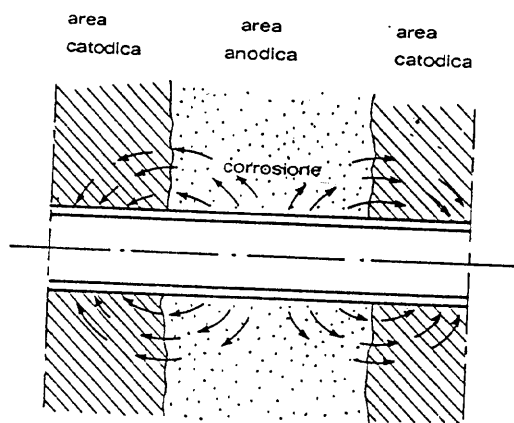
In figura XIII.3 si mostra un caso singolare di eterogeneità. La pila è costituita da due elettrodi dello stesso materiale, ma ciascuno immerso in soluzione a diversa concentrazione comunicanti attraverso un setto poroso che impedisce il mescolamento.

Nella figura XIII.4 l'eterogeneità, per un tubo interrato, è determinata da diversa natura del terreno, e nella figura XIII.5 è la presenza di una valvola di rame in una condotta d'acciaio a determinare discontinuità.

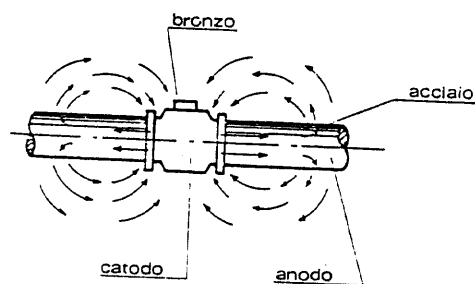
Le figure XIII.6 e XIII.7, tratte dall'illumi-



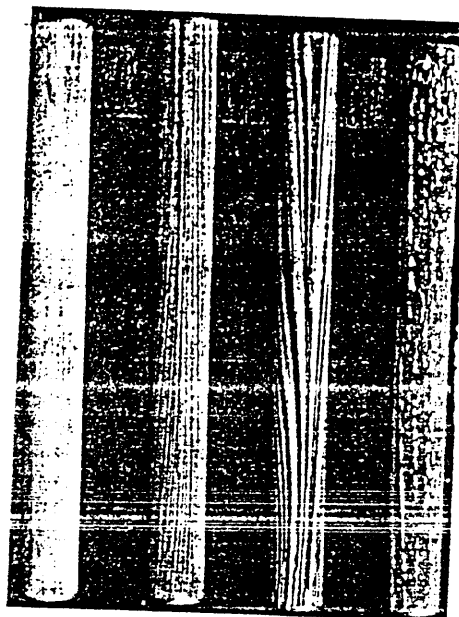
XIII-3. Caso particolare di eterogeneità.



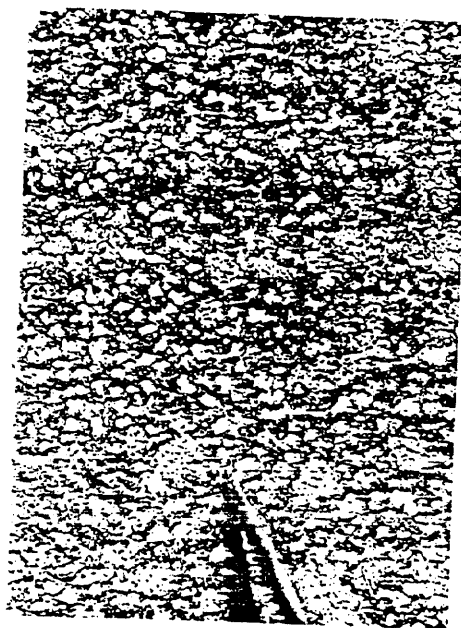
XIII-4. Eterogeneità nel caso di tubo interrato.



XIII-5. Esempio di eterogeneità per materiali diversi.



XIII-6. Corrosione da ossigeno in acqua corrente.



XIII-7. Corrosione atmosferica.

nante lavoro di H.E. Homig *Metallo ed acqua*, edito da Vulkan e distribuito dalla R. Donà spa di Milano, mostrano alcuni casi significativi di corrosione umida.

In particolare, la foto XIII.6 mostra, con debole ingrandimento, quattro bacchette di acciaio comune al carbonio, che sono state im-

messe per 24 ore, a temperatura ambiente, in senso longitudinale in acqua corrente con velocità di 0.2 m/s. L'acqua era satura di ossigeno. conteneva sale da cucina e, nei quattro casi, diverse quantità di ammoniaca, in modo di stabilizzare l'acidità sui valori di pH rispettivamente: 7,7, 9,4, 9,8 e 10,2. All'aumentare del-