

EQUILIBRI DI OSSIDO-RIDUZIONE

1. Il Potenziale Standard " E° ".

- Un elemento che si riduce, acquista elettroni.
- Un elemento che si ossida, perde elettroni.

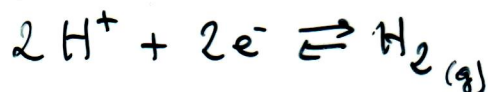
Il "potenziale" E di una certa ossidazione o riduzione indica la tendenza che ha questa semi-reaz. a svolgersi.

La RIDUZIONE, in una reaz. REDOX che costituisca una pila, avviene al CATODO, l'OSSIDAZIONE all'anodo.

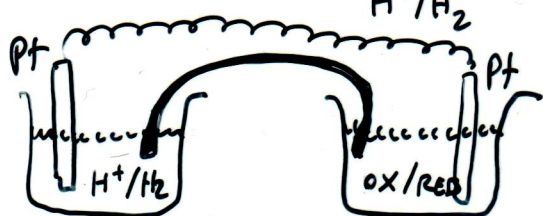
$$E_{\text{reaz.}} = \text{f.e.m. pile} = \underline{E_c} - \underline{E_a}$$

$$E_{c/a} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[RED]}$$

$$E_{c/a} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX]}{[RED]} ; \text{ se } [OX] = [RED] \rightarrow E_{c/a} = E^\circ$$



$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0,00 \text{ V}$$



$$\text{f.e.m.}_1 = E_c - E_a = 0 - \underline{E^\circ_{OX/RED}}$$

$$\text{f.e.m.}_2 = E_c - E_a = \underline{E^\circ_{OX/RED}} - 0$$

TABELLA 10-2 Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0).

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	Cu^{2+}/Cu	0,34
H_2O_2/H_2O	1,77	As^{3+}/As	0,25
PbO_2/Pb^{2+}	1,75	Bi^{3+}/Bi	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,15
MnO_4^-/Mn^{2+}	1,52	Sb^{3+}/Sb	0,10
Au^{3+}/Au	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,30	Sn^{2+}/Sn	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	Cd^{2+}/Cd	-0,40
MnO_2/Mn^{2+}	1,28	Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	Fe^{2+}/Fe	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
NO_2^-/NO	0,99	S/S^{2-}	-0,60
NO_3^-/NO	0,96	Zn^{2+}/Zn	-0,76
Ag^+/Ag	0,81	Al^{3+}/Al	-1,66
Hg^+/Hg	0,80	Mg^{2+}/Mg	-2,37
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	Na^+/Na	-2,70
AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}	0,60	Cs^+/Cs	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	Li^+/Li	-3,04

2. Spontaneità di una reazione Redox.



$$E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$$

$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Cu}^0]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{Zn}^0]}$$

$$\Delta E = E_c - E_a$$

all'equilibrio: $E_c = E_a$

$\Delta E = \text{trascurabile}$

$$E_c = E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}]}$$

$$E_a = E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}]}$$

$$E_c = E_a$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}]} = E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}]}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}]} - 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}]}$$

$$\Delta E^\circ = 0,03 \left(\log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Zn}]} - \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}]} \right)$$

$$\Delta E^\circ = 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Cu}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{+2}]}$$

$$\frac{\Delta E^\circ}{0,03} = \log \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Cu}]}{[\text{Zn}][\text{Cu}^{+2}]} = \log K_c$$

$$\boxed{\frac{n \Delta E^\circ}{0,06} = \log K_c}$$

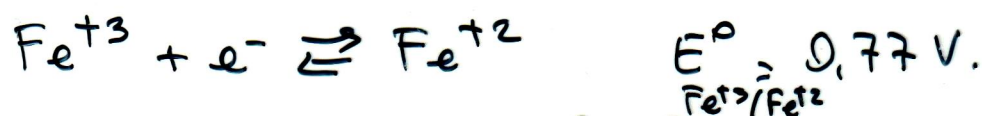
$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = \Delta E^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{V}$$

il processo è spontaneo

3. Influenza della concentrazione delle specie sul potenziale REDOX.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

ESEMPIO I° \equiv COPPIA Fe^{+3} / Fe^{+2}



$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

Supponiamo di avere: due estremi:

$$[Fe^{+3}] = 10^3 [Fe^{+2}]$$

$$E = 0,77 + 0,06 \log 10^3 = 0,95 V$$

$$[Fe^{+3}] = 10^{-3} [Fe^{+2}]$$

$$E = 0,77 + 0,06 \log 10^{-3} = 0,58 V$$

Quindi ad una differenza di 10^5 volte di concentrazione tra le 2 specie, corrisponde una differenza di meno di 0,4 V di potenziale:

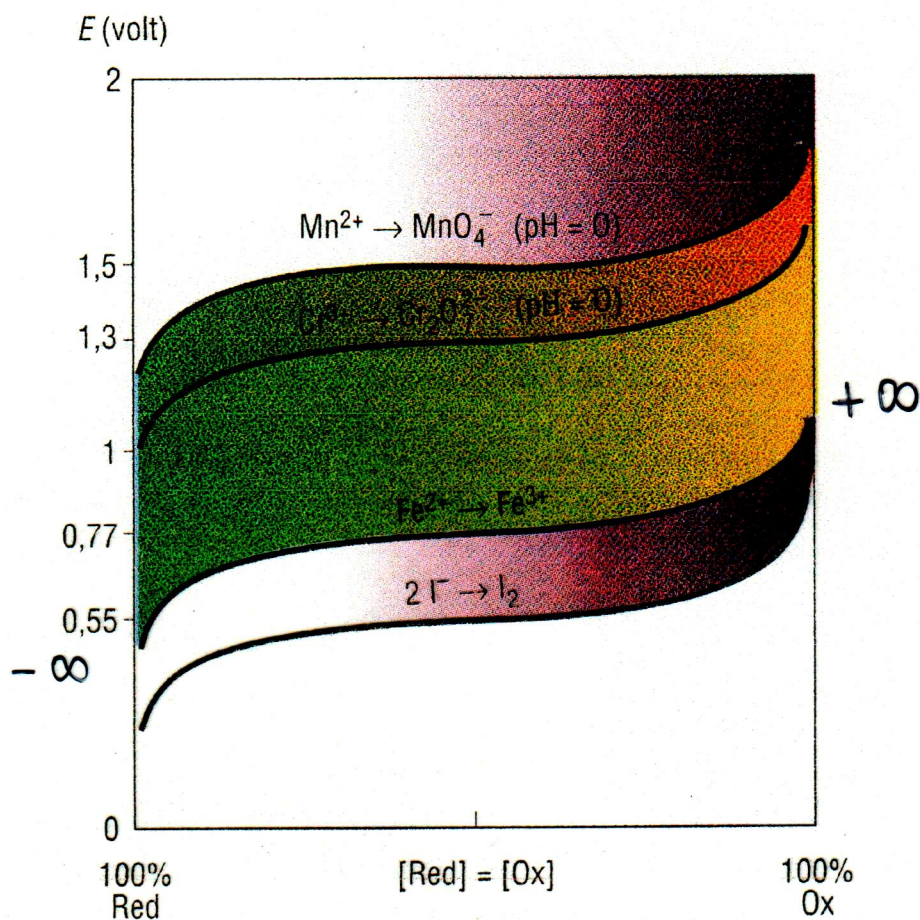
L'influenza della concentrazione sul potenziale è trascurabile.

Supponendo che nelle reatt. si consumi tutto il Fe^{+3} , avremo:

$$E = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{0}{[Fe^{+2}]} = -\infty$$

Supponendo che si consumi tutto Fe^{+2} :

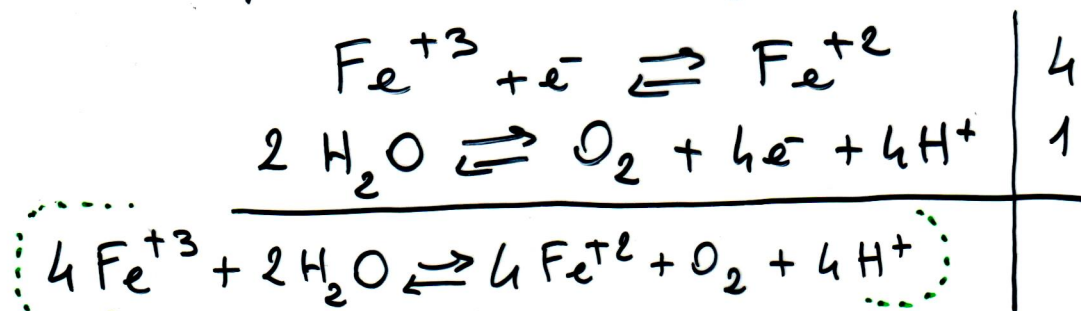
$$E = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Fe^{+3}]}{0} = +\infty$$



In realtà le linee sono ASINTOTI, a cause del
POTERE LIVELLANTE DELL' ACQUA

- $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E = 0.00 + 0.06 \log [\text{H}^+]$
 $(2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2)$ $(E = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E^\circ + 0.06 \log [\text{H}^+])$
- $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E = 1.23 + 0.06 \log [\text{H}^+]$

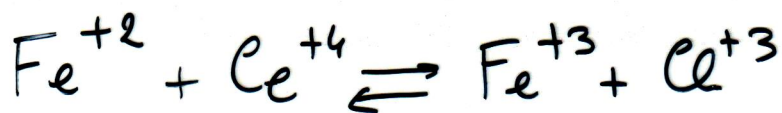
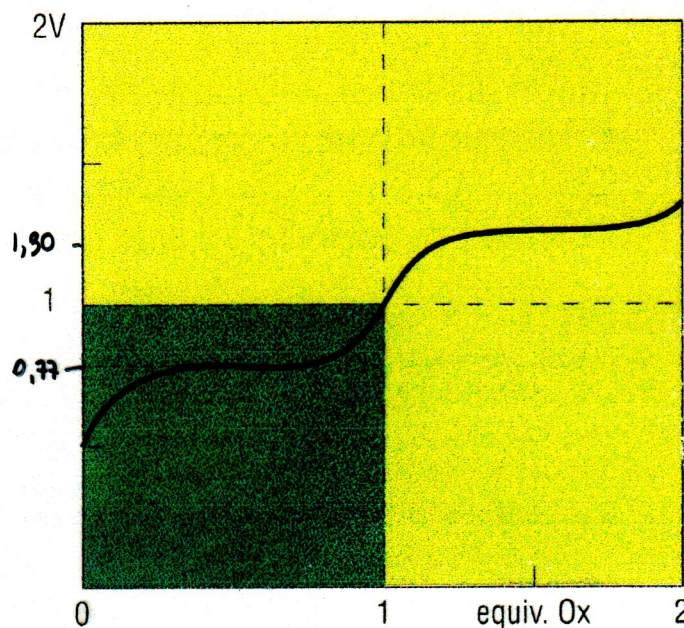
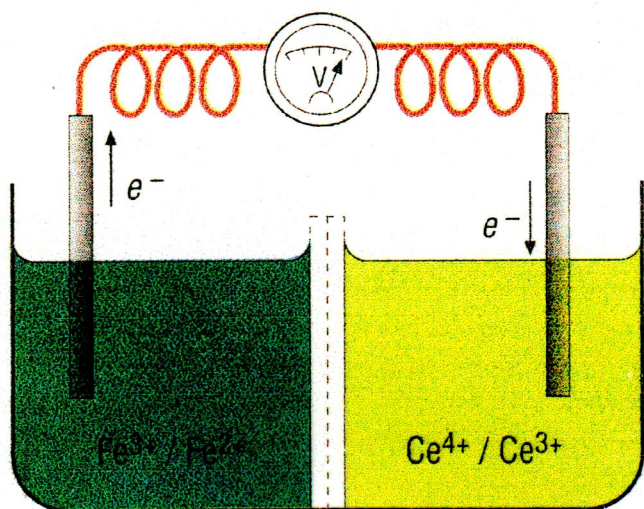
es: Fe^{+2} + qualche ione Fe^{+3} : il pot. cresce fino a superare 0.77 e poi anche 1.23:



es: Fe^{+3} + qualche ione Fe^{+2} : $2 \text{Fe}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

ESEMPIO II \equiv COPPIE $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ e $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$

E (volt)



$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}} = 1,30 \text{ V}$$

Man mano che si aggiunge Ce^{+4} alle soluz di Fe^{+2} , Fe^{+2} si converte (= si ossida) a Fe^{+3} finché

$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] \quad E = 0,77 \text{ V}$$

Continuando ad aggiungere Ce^{+4} , avremo il Fe^{+2} quasi tutto convertito a Fe^{+3} , e la pile avrà un E_{max} che non è $+\infty$ per l'effetto livellante dell' H_2O .

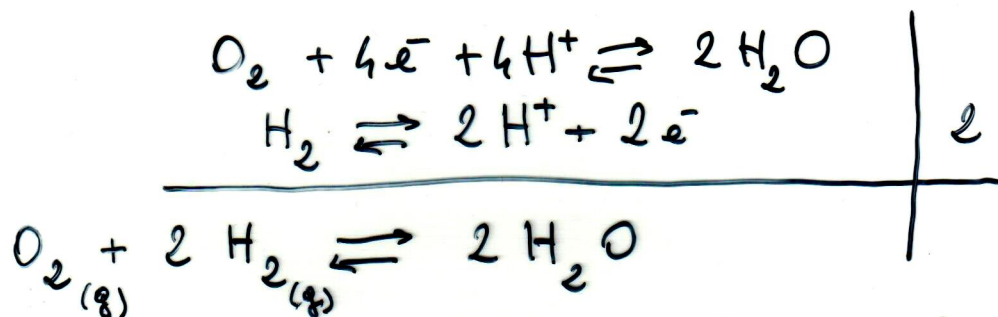
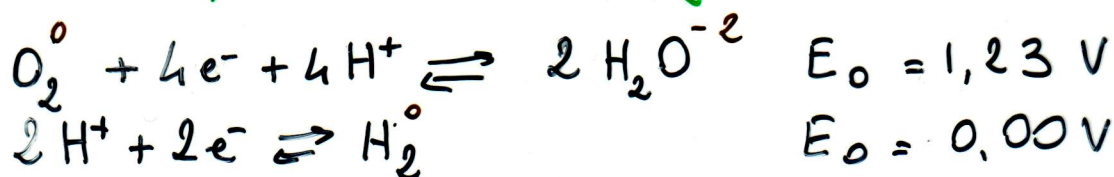
Continuando ad aggiungere Ce^{+4} , (quello meno finché è stato ridotto a Ce^{+3}), arriveremo al punto

$$[\text{Ce}^{+4}] = [\text{Ce}^{+3}] \quad E = 1,30 \text{ V}$$

Ed aggiungendo altro Ce^{+4} il potenziale crescerà fino ad un valore $E_{\text{max}2}$ che non è però $+\infty$.

4. FATTORI CHE INFLUENZANO LA CINETICA DI UN EQUILIBRIO REDOX

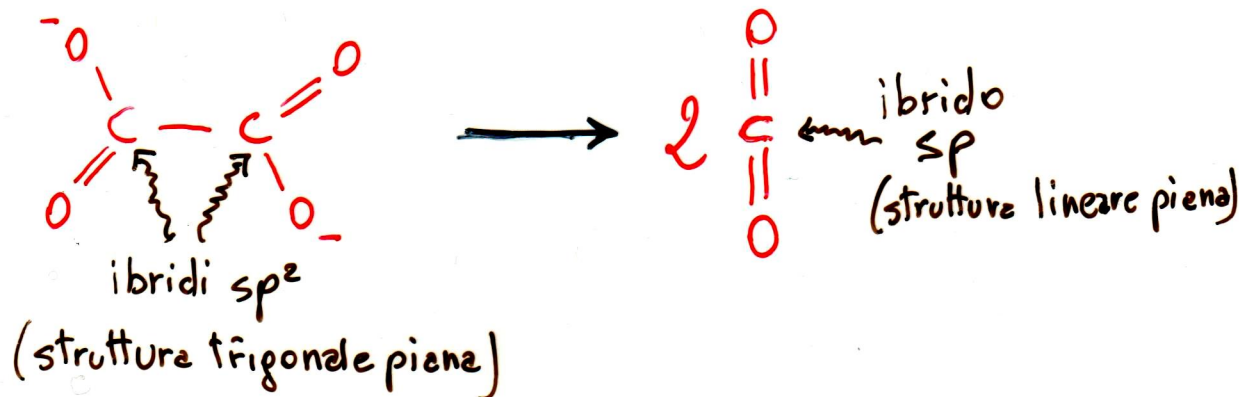
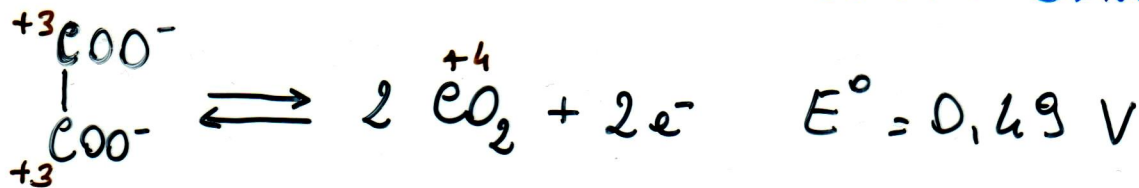
A. La presenza di un gas nell'equilibrio.

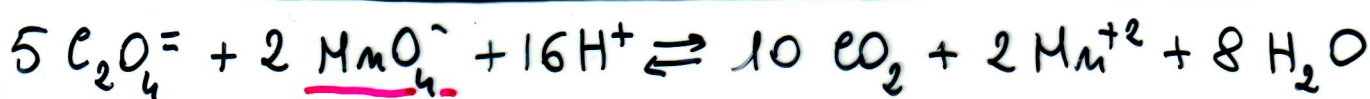
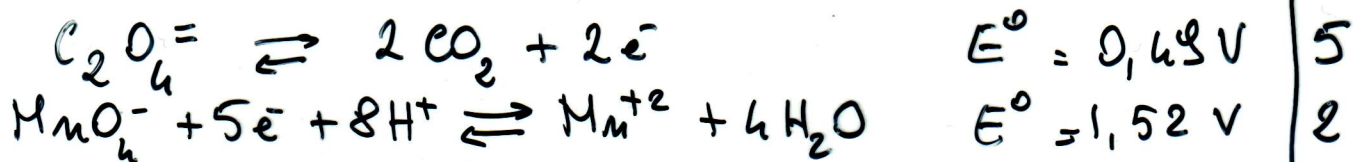
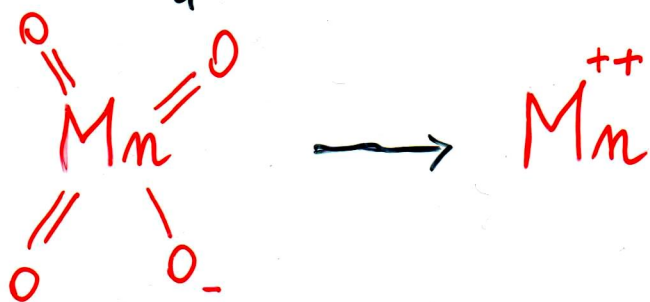


Questa reazione, pur essendo possibile termodinamicamente ($\Delta E^0 = 1,23$), è cinematicamente sfavorevole.

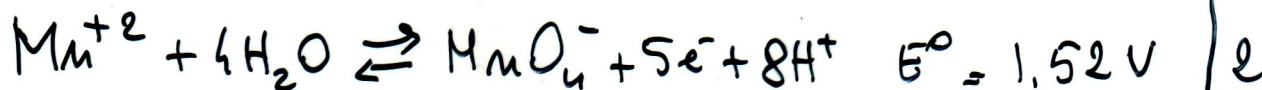
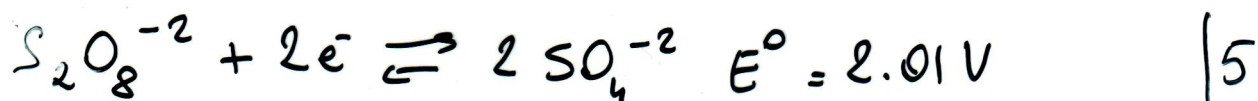
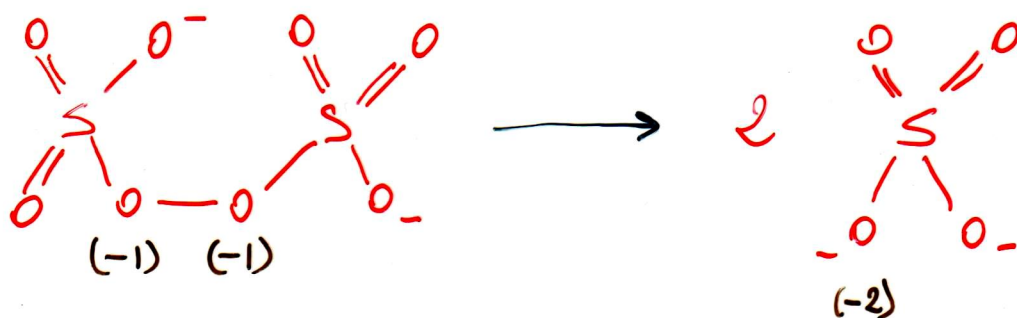
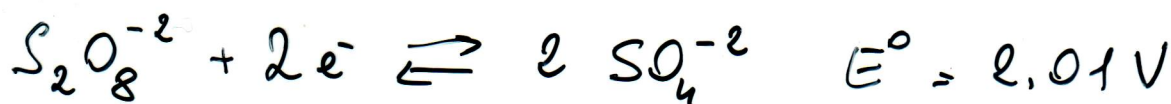
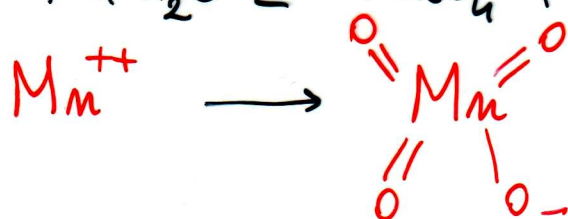
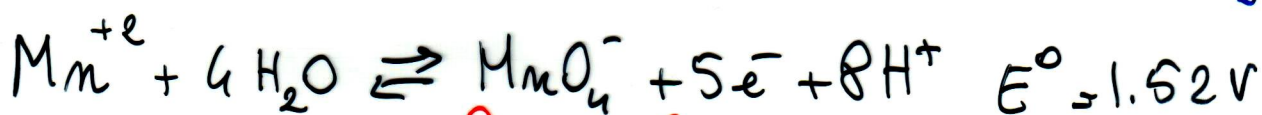
B. Un cambiamento drastico di struttura.

ESEMPIO I \equiv OSSALATI E PERMANGANATO





ESEMPIO II \equiv Mn^{+2} CON PEROSSIDI SOLFATO $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



L'ossidazione di $Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^-$ con perossidi di solfato $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$, pur essendo possibile dal punto di vista termodinamico

$$\Delta E^0 = 2,01 - 1,52 = 0,49 \text{ V}$$

è sfavorita dal punto di vista CINETICO, quindi è troppo lenta. Si aggiunge allora una

SPECIE REDOX A POTENZIALE INTERMEDIO che fungerà da CATALIZZATORE

