Reazioni con trasferimento di elettroni

Modifica della struttura elettronica attraverso uno scambio di elettroni:
Una ossidazione può avvenire soltanto se avviene contemporaneamente una riduzione (reazioni di **ossidoriduzione** o **redox**).

Esempio: $CuSO_{4(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$

In forma ionica: $Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Semi-reazione di **ossidazione**: in cui una specie chimica **perde elettroni**

Semi-reazione di **riduzione**: in cui una specie chimica **acquista elettroni**

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ ossidazione
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$ riduzione

Ossidante: specie chimica che acquista elettroni (che si riduce)

Riducente: specie che perde elettroni (che si ossida).

Le reazioni di ossidoriduzione (red-ox) implicano il trasferimento di uno o più elettroni fra due specie chimiche.
Alcuni esempi di comuni reazioni di ossidoriduzione:

Reazioni di combustione $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

Reazioni di corrosione $Fe_{(s)} + O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2FeO \cdot H_2O_{(s)}$

Fotosintesi $6\,CO_{2(g)} + 6\,H_2O_{(l)} \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6\,O_{2(g)}$

Reazioni di sintesi $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$

Reazioni di Decomposizione $2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_{2(g)}$

•Un elemento si **ossida** quando il numero di ossidazione **aumenta**
•Un elemento si **riduce** quando il numero di ossidazione **diminuisce**

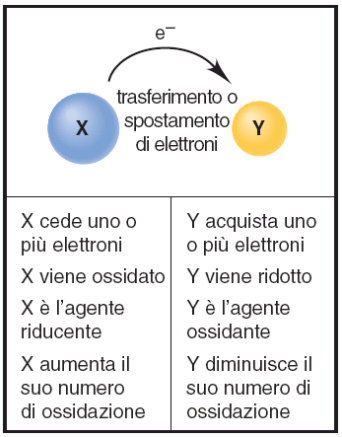
Quali reazioni sono ossidoriduzioni?

$Cu_{(s)} + 2\ Ag^{+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2\ Ag_{(s)}$

$CH_3COOH_{(aq)} + OH^{-} \rightarrow CH_3COO_{(aq)}^{-} + H_2O_{(l)}$

$SF_{4(g)} + F_{2(g)} \rightarrow SF_{6(g)}$

$CuSO_{4(aq)} + BaCl_{2(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)} + CuCl_{2(aq)}$



Quale tra i seguenti NON può essere un agente riducente?

H_2 Fe^{3+} Al N^{+3}

Ricordare che:

- Se un elemento è nel suo stato di ossidazione <u>più elevato</u> (che corrisponde al numero del gruppo di appartenenza) non può ossidarsi ulteriormente, quindi può agire solo da <u>agente ossidante</u> (cioè si riduce).
- Se un elemento è nel suo stato di ossidazione <u>più basso</u> non può ridursi ulteriormente, quindi può agire solo da <u>agente riducente</u> (cioè si ossida).

H_2 n° di ossidazione + basso non può ridursi ulteriormente
⇒ è un AGENTE RIDUCENTE

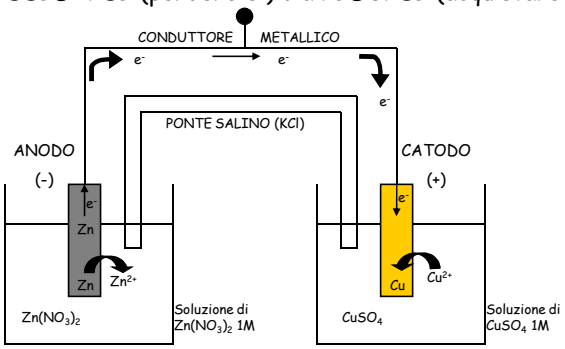
Fe^{3+} n° di ossidazione + alto non può ossidarsi ulteriormente
⇒ è un AGENTE OSSIDANTE

Al n° di ossidazione + basso ⇒ è un AGENTE RIDUCENTE

N^{+3} n° di ossidazione intermedio quindi può essere
⇒ AGENTE RIDUCENTE e/o OSSIDANTE

CELLA GALVANICA

Trasforma energia chimica in energia elettrica, tramite la tendenza di un elemento ad OSSIDARSI (perdere e^-) o a RIDURSI (acquistare e^-)



(-) ANODO ⟶ OSSIDAZIONE $Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$

Gli ioni Zn^{2+} vanno in soluzione e gli elettroni caricano negativamente l'anodo accumulandosi su di esso.

(+) CATODO ⟶ RIDUZIONE $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu^0$

Gli ioni Cu^{2+} della soluzione si riducono a rame metallico e si depositano sul catodo. Gli elettroni utilizzati per la riduzione sono quelli che provengono dall'anodo tramite il conduttore metallico.

La tendenza ad ossidarsi e ridursi genera un flusso di elettroni (e quindi di corrente elettrica) dall'anodo verso il catodo.

ENERGIA CHIMICA ⟶ ENERGIA ELETTRICA

(-) $Zn / Zn(NO_3)_2$ (1M) // $CuSO_4$ (1M) / Cu (+)
$ZnSO_4$

PONTE SALINO: Mantiene l'elettroneutralità per le due soluzioni (Se si libera in soluzione 1mole di Zn^{2+} il ponte salino ripristina l'elettroneutralità liberando in soluzione 2moli di Cl^-.

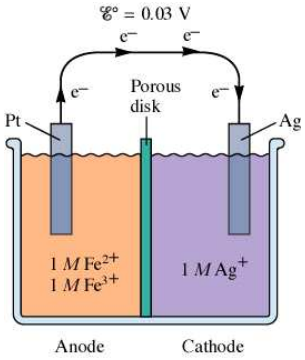
SOLUZIONI ELETTROLITICHE: conducono corrente per mezzo di ioni.

Accanto alle due semireazioni si può scrivere la REDOX globale:

$$Zn + CuSO_4 \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu + SO_4^{2-}$$

REAZIONE SPONTANEA: è maggiore la tendenza del Cu a ridursi rispetto a quella dello Zn (quindi lo Zn si ossida).

Il Cu è più ossidante rispetto allo Zn.



$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$ $E° = +0.80$ V

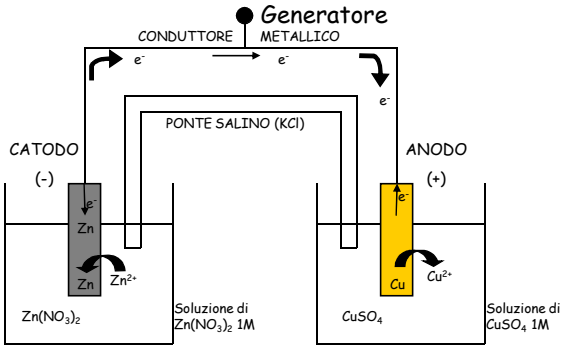
$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$ $E° = +0.77$ V

$\Delta E°_{cella} = 0.80 - 0.77 = 0.03$ V

Pt / Fe3+, Fe2+ (1 M) // Ag+ (1 M) / Ag

CELLA ELETTROLITICA

Trasforma energia elettrica in energia chimica, di una reazione non spontanea, forzando il passaggio di elettroni da un elemento che si OSSIDA (perde e^-) a quello che si RIDUCE (acquista e^-)



(+) ANODO ⟶ OSSIDAZIONE $Cu^0 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$

Gli ioni Cu^{2+} vanno in soluzione poichè gli elettroni vengono portati via dall'anodo che viene mantenuto carico positivamente

(-) CATODO ⟶ RIDUZIONE $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn^0$

Gli ioni Zn^{2+} della soluzione si riducono a zinco metallico e depositandosi sul catodo prendendo gli elettroni portati dall'anodo tramite il conduttore metallico.

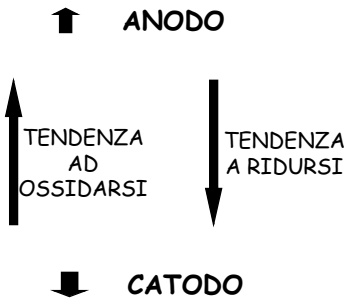
POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE E°

• Indica una graduatoria del potere ossidante di varie specie in CONDIZIONI STANDARD (per concentrazioni 1M nelle soluzioni, per pressioni parziali 1atm nei gas e temperature 25°C)

•Le specie hanno una tendenza ad ossidarsi e a ridursi che può essere messa in relazione con l'elettrodo a idrogeno, che per convenzione ha $E°(H^+/H_2) = 0$

TABELLA DEI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

Semireazione di riduzione	$E_{red}°$
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	- 0,76
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	- 0,27
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,34
$Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ag$	+ 0,8



$E_{red}° < 0$ ➡ La tendenza a ridursi è <u>MINORE</u> rispetto a quella dell'idrogeno ($E_{red}° = 0$), quindi <u>SPONTANEAMENTE</u> si ossidano se accoppiati all'idrogeno o a qualsiasi specie con E° maggiore.

$E_{red}° > 0$ ➡ La tendenza a ridursi è <u>MAGGIORE</u> rispetto a quella dell'idrogeno ($E_{red}° = 0$), quindi <u>SPONTANEAMENTE</u> si riducono se accoppiati all'idrogeno o a qualsiasi specie con E° minore.

$E_{ox}° = - E_{red}°$ ➡ Invertendo la reazione di riduzione il potenziale cambia di segno.

POTENZIALE STANDARD DI CELLA

$$E°_{CELLA} = E_{red}°\,_{(CATODO)} - E_{red}°\,_{(ANODO)}$$
$$= E_{red}°\,_{(CATODO)} + E_{ox}°\,_{(ANODO)}$$

REAZIONE SPONTANEA SSE

$E_{CELLA}° > 0$

$E_{red}°$ (CATODO) $- E_{red}°$ (ANODO) > 0

Se $E_{CELLA}° < 0$ la reazione avviene spontaneamente nel verso opposto!

QUINDI ➡ $E_{red}°$ (CATODO) $>$ $E_{red}°$ (ANODO)

Nella scala dei potenziali standard la reazione è spontanea se la semireazione catodica di riduzione ha un potenziale standard di riduzione maggiore di quella anodica.

Nella nostra cella:

Ered° (Zn2+/Zn) = - 0,76 Eox° = +0,76

Ered° (Cu2+/Cu) = + 0,34

$E_{CELLA}° = E_{red}°$ (CATODO) $- E_{red}°$ (ANODO) $= E_{red}° + E_{ox}° = + 0,34 + 0,76 = 1,1$ V

Le due semireazioni devono essere bilanciate per eguagliare il flusso di elettroni, questo NON significa MOLTIPLICARE $E_{red}°$ il valore rimane invariato.

$$\begin{cases} Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn^0 & E_{red}° = -0,7628 \\ Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0 & E_{red}° = +0,79 \end{cases}$$

➡ Ag+ si RIDUCE (CATODO)

Zn si OSSIDA (ANODO)

La REAZIONE GLOBALE è:

$Zn + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,Ag^0$

$E_{CELLA}° = + 0,79 - (-0,7628) = + 1,56$ V

Date le seguenti semireazioni di riduzione e i relativi potenziali standard:

$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$ $E° = -2.08$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E° = +0.34$

$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ $E° = +1.61$

Individuare la specie che ha maggiore tendenza a ridursi.

a) Sc^{3+}

b) Sc

c) Cu^{2+}

d) Ce^{4+}

La specie che ha MAGGIORE potenziale standard di riduzione è quella che ha maggiore tendenza a ridursi! Quindi in scala:

$$Ce^{4+} > Cu^{2+} > Sc^{3+}$$

Sc NON può ridursi è nel suo stato di ossidazione minimo.

Quali delle seguenti redox può realizzarsi in condizioni standard?

a) $2Fe^{2+} + Cl_2 \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 2Cl^-$

b) $2Fe^{2+} + I_2 \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 2I^-$

Condizioni standard = concentrazioni unitarie

Condizione necessaria perché la redox si realizzi è che: $E_{CELLA}° > 0$

Considero la reazione a) e divido le due semireazioni di ossidazione e di riduzione:

Ox $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ $E_{ox}° = -E_{red}° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0,77$

Red $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ $E_{red}° (Cl_2/Cl^-) = +1,36$

$E_{CELLA}° = 1,36 - 0,77 = 0,59$ **> 0 SPONTANEA**

Considero la reazione b)

Ox $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ $E_{ox}° = -E_{red}° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0,77$

Red $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ $E_{red}° (I_2/Cl^-) = +0,535$

$E_{CELLA}° = 0,535 - 0,77 = -0,235$ **< 0 NON SPONTANEA**

Calcolare la FEM standard di una pila formata dalle coppie Sn/Sn^{2+} e Br^-/Br_2 .

Dalla tabella dei potenziali standard:

E° (Sn2+/Sn) = ⊖ 0,136 E' spontanea la reazione nel verso opposto (ossidazione)

E° (Br_2/Br^-) = ⊕ 1,065 E' spontanea la reazione nel verso considerato (riduzione)

Quindi:

Ox $Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$

Red $Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$

$E_{CELLA}° = Ered° + Eox° = + 1,065 + (+ 0,136) = + 1,201$ V

Reazione globale:

$Sn + Br_2 \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2Br^-$

Rappresentazione schematica:

Sn / Sn^{2+} (1 M) // Br^- (1 M) / Br_2 (1atm) / Pt

Può Fe^{3+} ossidare Br^- a Br_2 a concentrazioni unitarie?

Se il ferro "ossida" vuole dire che si riduce quindi valuto:

$E_{red}°$ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = + 0,771 V

Dalla tabella si ricava anche:

$E_{red}°$ (Br_2/Br^-) = + 1,065 V

Se il ferro ossida il bromuro allora:

$E_{CELLA}°$= Ered° (Fe^{3+}/Fe^{2+}) + Eox° (Br_2/Br^-)

= (+ 0,771 + (- 1,065)) V = - 0,294 V

Il $E_{CELLA}° < 0$ ➡ Il ferro non può ossidare il bromuro

E' in posizione più alta nella tabella il Ered° ➡ si ossida.

Quale è la FEM standard della pila formata dall'associazione delle coppie: Cd/Cd^{2+} e Cu/Cu^{2+} ?

Qual è l'anodo e quale il catodo?

Qual è il polo positivo + ?

Dalla tabella dei potenziali standard di riduzione ricavo:

$E_{red}°$ (Cd^{2+}/Cd) = - 0,403 V è spontanea la reazione nel senso opposto

$E_{red}°$ (Cu^{2+}/Cu) = + 0,337 V è spontanea la riduzione

Il rame si riduce $\longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$ $E_{red}°$= + 0,337 V

Il cadmio si ossida $\longrightarrow Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$ $E_{ox}°$= + 0,403 V

$E_{CELLA}° = E_{red}° + E_{ox}°$ = (+ 0,337 + 0,403) V = + 0,740 V

La reazione globale redox: $Cu^{2+} + Cd \rightleftharpoons Cu + Cd^{2+}$ è spontanea

ANODO $\longrightarrow$ OSSIDAZIONE (-) (Cd)

CATODO $\longrightarrow$ RIDUZIONE (+) (Cu)

Rame si riduce $\longrightarrow$ agente ossidante

Cadmio si ossida $\longrightarrow$ agente riducente

Perché Cu metallico si scioglie in una soluzione 1M di HNO_3 ma non di HCl (ovvero perché non viene ossidato da HCl)?

Sciogliere Cu metallico significa fare avvenire la seguente semireazione:

$Cu_{(s)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$ $E°_{rid}$ = 0.34 V ($E°_{oss}$ = - 0.34 V)

Nella soluzione di HCl l'unica specie che si può ridurre è H^+:

$2\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ H_2O$ $E°_{rid}$ = 0 V

La redox considerata è quindi:

$2\ H_3O^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + 2\ H_2O + Cu^{2+}_{(aq)}$

$\Delta E°_{cella} = E°_{rid}(cat) - E°_{rid}(an) = E°_{rid}(cat) + E°_{ox}(an)$ = - 0.34 V

Il potenziale di cella è negativo! Il Cu NON si scioglie!

In acido nitrico sono presenti due specie che potrebbero ridursi:

$2\ H_3O^+_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2\ H_2O$ $\qquad E°_{rid} = 0\ \ V$

E' la stessa considerata nel caso di HCl, che non è spontanea!

$NO_3^-{}_{(aq)} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$ $\qquad E°_{rid} = 0{,}96\ \ V$

In questo caso la reazione globale è:

$2HNO_{3(aq)} + 6\ H^+ + 3Cu_{(s)} \rightarrow \mathbf{2}NO_{(g)} + 4\ H_2O_{(l)} + 3Cu^{2+}{}_{(aq)}$

$\Delta°E_{cella} = E°_{rid}(cat) - E°_{rid}(an) = 0{,}96 - 0{,}34 = +\ 0{,}62\ V$

Il potenziale di cella è positivo! Quindi in HNO_3 il Cu metallico si scioglie!

Anche senza bilanciare la reazione globale, i potenziali standard mi permettono a priori di dire se la reazione è possibile o no!

Tutte le relazioni citate valgono anche in condizioni non standard!

L'**Equazione di Nernst** mette in relazione il potenziale di una cella **in condizioni standard**, **E°**, e il potenziale della stessa cella ***in qualsiasi altra condizione sperimentale***, **E.**

$Rid_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Rid_2$

$\Delta E = \Delta E° + RT/nF\ \ln Q = \Delta E° + RT/nF\ \ln ([Ox_1]*[Rid_2])/([Rid_1]*[Ox_2])$

Tutte le ossidoriduzioni possono essere scritte come coppia di semireazioni di riduzione.

$Ox_1 + ne^- \rightarrow Rid_1$ $\qquad E_{rid1} = E° + RT/nF\ \ln [Ox_1]/[Rid_1]$

$Ox_2 + ne^- \rightarrow Rid_2$ $\qquad E_{rid2} = E° + RT/nF\ \ln [Ox_2]/[Rid_2]$

Si usa l'Equazione di Nernst per calcolare i potenziali di riduzione di ciascuna semireazione in condizioni non standard.

$\Delta E = E_{rid1} - E_{rid2} = E_{rid1} + E_{ox2}$

La reazione è Spontanea SSE la f.e.m. > 0

Quindi deve essere: $E_{rid1} - E_{rid2} > 0$.

Qual è la FEM della pila formata dalle coppie Zn/Zn^{2+} e Cu/Cu^{2+} se le concentrazioni di Zn^{2+} e Cu^{2+} sono uguali rispettivamente a 0,1 e 10^{-9} mol/l, a 25 °C ?

ox $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

Red $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$

La reazione globale è: $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Equazione di Nernst (perché non siamo a concentrazioni unitarie)

$$E = E_{CELLA}° - \frac{RT}{nF}\ln Q = E_{CELLA}° - \frac{0,059}{n}\log_{10} Q$$

• n è il numero di moli di elettroni per la redox ➡ n=2

(derivano dal bilancio delle cariche delle due semireazioni)

• Q è il quoziente di reazione [N.B. La reazione è ETEROGENEA! Zn (solido) e Cu (solido)]

$$Q = \frac{(Zn^{2+})}{(Cu^{2+})}$$

$$E_{CELLA}° = E_{cat}° - E_{an}° = +0,337 + (+0,763) = 1,1V$$

$$E_{CELLA} = 1,1V - \frac{0,059}{2}\log_{10}\frac{[10^{-1}]}{[10^{-9}]} = 0,863V$$

Intensità di Corrente: $I = \frac{Q}{t}$ (Q → quantità di carica; t → tempo)

$$1Ampere = \frac{1Coulomb}{1secondo}$$

Q è proporzionale alle moli scambiate nella redox.

1 Faraday (F) è la quantità di carica per 1mole di elettroni.

1 F = 96485 Coulomb ➡ $I(Ampere) = \frac{n \cdot F}{sec}$

LEGGE DI FARADAY : La quantità di una sostanza consumata o prodotta ad un elettrodo in una cella elettrolitica è direttamente proporzionale alla quantità di carica che passa attraverso la cella.

Esempio : per ridurre una mole di Cu^{2+} qual è la carica necessaria?

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

quindi devono passare 2 moli di elettroni, cioè 2F = 96500 x2 C

Se nella cella si ha una corrente di 10 Ampere quanto tempo è necessario?

carica = corrente x tempo

T = 193000/10 s = 19300 s = 5h 21 m 40s

Se la stessa carica passa in un elettrodo di Ag^+ quante moli di metallo si riducono ?

Quanto tempo è necessario per depositare 127,1 g di rame da una soluzione di solfato di rame con una corrente di 2,5 A?

La reazione sarà: (da $CuSO_4/Cu$)

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

Quindi n = 2 moli di elettroni acquistate da 1mole di Cu^{2+} che passa a Cu

Ricavo il tempo: $I = \frac{n \cdot F}{sec}$ ➡ $sec = \frac{n \cdot F}{I}$

1 mole di Cu^{2+} acquista 2 moli di e^-.

Noi abbiamo 127,1 g di Cu da depositare, calcoliamo le moli: $n(Cu) = \frac{127,1(g)}{63,5(\frac{g}{mol})} = 2mol$

Se ho 2moli di Cu da depositare allora le moli di elettroni acquistate saranno: 2 x 2 =4 moli e^-

E il tempo necessario sarà dunque:

$$sec = \frac{n \cdot F}{I} = \frac{4 \cdot 96485(C)}{2,5(A)} = 154376sec = 42,88ore$$

ATTENZIONE

Con la relazione: $$I = \frac{n \cdot F}{sec}$$

Si ricavano le "Moli di Elettroni"

Che non sempre coincidono con le moli di elemento che si riduce (o ossida).

Dalle "Moli di Elettroni" ricavare le "Moli di Elemento".

Quanto rame si deposita in 1ora (in grammi)?

In questo caso è nota la I = 2,5 A e il tempo 1 ora = 3600 sec

➡ calcolo il n°e⁻ ➡ calcolo la massa.

$$I = \frac{n \cdot F}{s}$$

$$n_{e-} = I \cdot \frac{s}{F} = 2{,}5(A) \cdot \frac{3600(sec)}{96485(C)} = 0{,}09mol$$ Moli di elettroni!

1 mole di Cu ➡ 2 moli di e^-, quindi:

$$n(Cu) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{0{,}09}{2} = 0{,}045mol$$

$$m(Cu) = 0{,}045(mol) \cdot 63{,}5(\frac{g}{mol}) = 3g(Cu)$$