

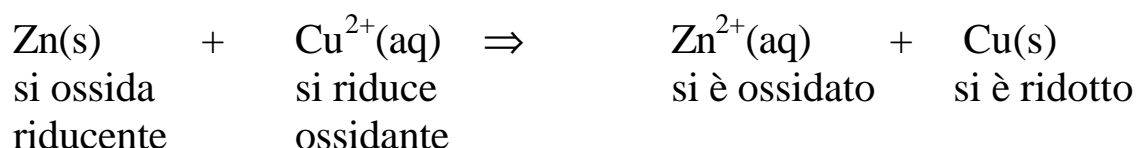
Ossidazione e Riduzione

Reazioni con trasferimento di elettroni

Acquisto di elettroni : Riduzione
Cessione di elettroni : Ossidazione

Sostanza che acquista elettroni : Agente Ossidante, si Riduce
Sostanza che cede elettroni : Agente Riducente, si Ossida

Reazione Redox :



Definizione originale di Riduzione :
conversione di un ossido in un elemento (tipico per i metalli)

Definizione originale di Ossidazione :
conversione di un elemento, tramite ossigeno elementare, nel suo ossido

La riduzione dei minerali ossidici :
Storicamente (4000 BC) : processo di smelting (ad alta T)

Ossido di rame + carbone ⇒ rame + CO/CO₂ (anche per solfuri)

Riduzione del ferro (1000 BC) : a T più alte :

Riduzione dell'alluminio (XIX sec.) : per elettrolisi

Riduzione del magnesio (XX sec.) : processo Pidgeon (alta T)

Diagrammi di Ellingham

Le reazioni redox non sempre sono di equilibrio, ma la termodinamica deve poterci garantire le condizioni in cui una reazione è **possibile**.

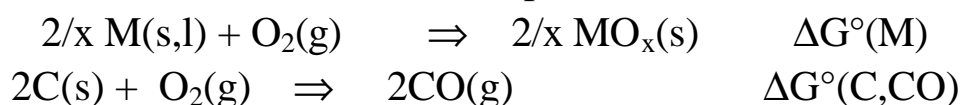
Ovviamente, $\Delta G_{\text{reaz}} < 0$, o, in prima approssimazione, $\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} < 0$

Dato che $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}}$,
un valore negativo indica $K_{\text{eq}} > 1$, ovvero reazione favorevole

Ad alte temperature, le reazioni sono veloci :
ci avviciniamo ad un **controllo termodinamico**, non *cinetico*

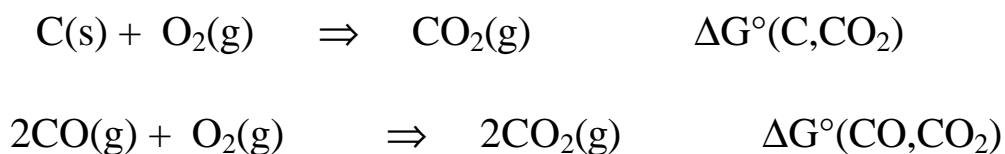
I valori di energia libera dipendono dalla temperatura

Per esempio :

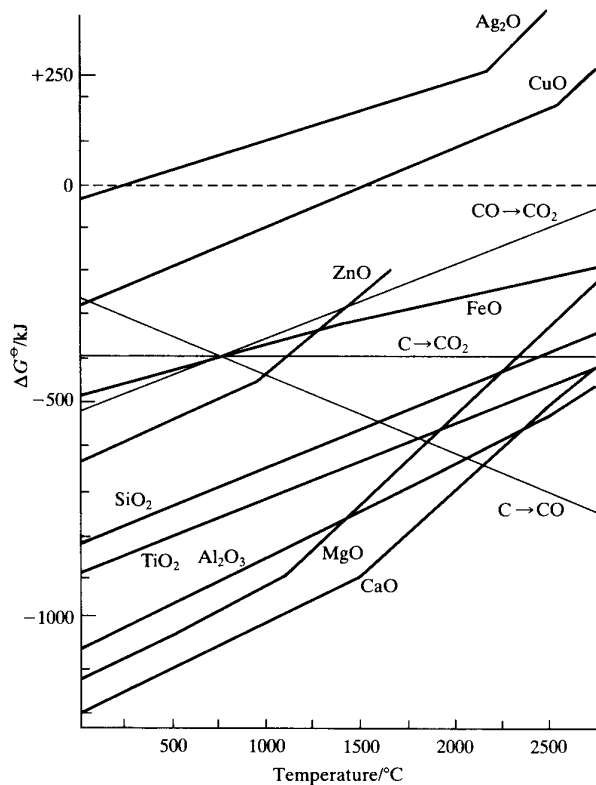


dato che $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$, $d\Delta G^{\circ}/dT = -\Delta S^{\circ}$,
pendenze positive indicano $\Delta S^{\circ} < 0$ ossidazione dei M
pendenze negative indicano $\Delta S^{\circ} > 0$ ossidazione di C

Per le reazioni :

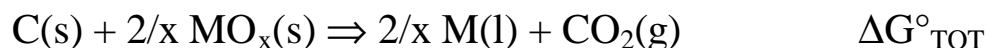


ΔS° è piccolo, ΔG° è circa costante

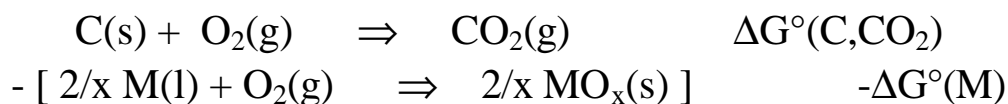


Come si usano i diagrammi di Ellingham ?

La riduzione di un metallo con carbone è :



somma di :



$$\Delta G^\circ_{\text{TOT}} = \Delta G^\circ(\text{C}) - \Delta G^\circ(\text{M})$$

Saranno termodinamicamente favorite solo quelle reazioni per cui

$$\Delta G^\circ_{\text{TOT}} < 0, \text{ ovvero : } \Delta G^\circ(\text{C}) < \Delta G^\circ(\text{M})$$

A che temperatura possono essere ridotti con carbone CuO, ZnO e MgO?

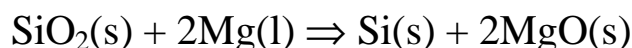
Dal diagramma, per CuO \approx r.t. ; per ZnO \approx 950°, per MgO \approx 2000°C

Altri diagrammi di Ellingham (riduzioni con altri metalli / metatesi)

$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{M}') - \Delta G^\circ(\text{M})$ negativo per la reazione :



Es : per $T < 2200^\circ\text{C}$, $\Delta G^\circ(\text{Si}) > \Delta G^\circ(\text{Mg})$ e quindi si può produrre silicio :



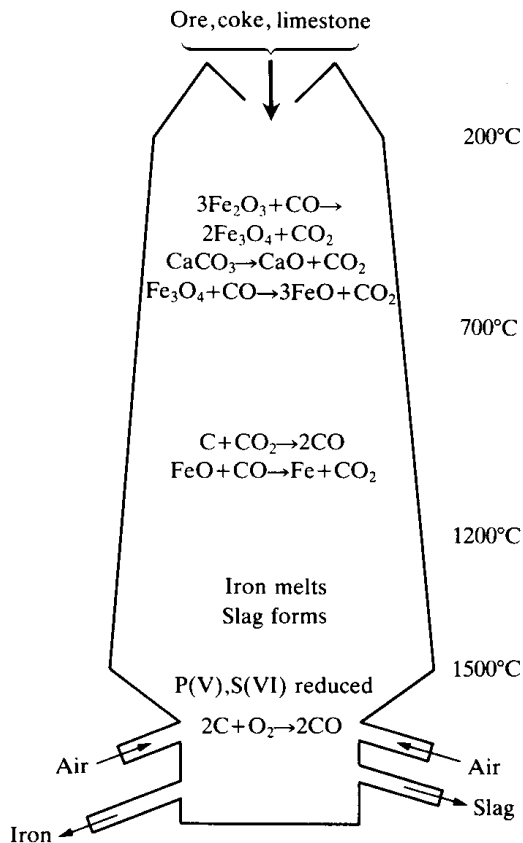
Riduzioni Chimiche :

Estrazione del rame :

Estrazione **pirometallurgica** : Arrostitimento e smelting di Cu
(con produzione di SO₂ !)

Estrazione **idrometallurgica** : riduzione con H₂ o Fe secondo :

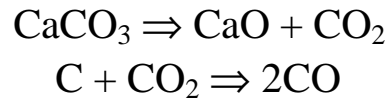
1. Dissoluzione degli ossidi e/o solfuri in acidi + O₂ (soluzioni di Cu²⁺)
2. Riduzione : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$



Estrazione del ferro :

Minerale : Fe₂O₃, Fe₃O₄ + C e CaCO₃

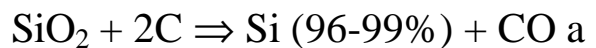
In fornace con gradiente di temperatura



A T < 800°C, CO riduce Fe^{III} a FeO

A T più alte (1000°C), FeO è ridotto da CO a Fe

Estrazione del silicio :



T > 1500°C (+ SiC)

SiC scompare in eccesso di SiO₂: $2\text{SiC} + \text{SiO}_2 \Rightarrow 3\text{Si} + 2\text{CO}$

Purificazione di Si : $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \Rightarrow \text{SiCl}_4$ (distillabile):



Ricristallizzazione dal fuso (fusione a zone o metodo Czochralski) :

Silicio purissimo

Riduzioni elettrolitiche :

Preparazione dell'alluminio (15 milioni ton/anno)

La riduzione pirometallurgica di Al_2O_3 può avvenire a $T > 2000^\circ\text{C}$

Invece, con il Processo Hall-Héroult (1886)

Dalla bauxite : $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$,

1. in $\text{NaOH}(\text{aq})$, si sciolgono solo alluminio e silicio
2. neutralizzazione con CO_2 precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$
3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ è dissolto in criolite fusa (Na_3AlF_6)
4. Bagno elettrolitico ($\Delta E > 4 \text{ V}$): al catodo si riduce Al^{3+} ad $\text{Al}(\text{s})$
(all'anodo si ossida C a CO_2)

Per un processo elettrochimico : processo interno + processo esterno

$$\Delta G_{\text{INT}} + \Delta G_{\text{EST}} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta G = nF\Delta E$$

$$\Delta E_{\text{EXT}} > \Delta E_{\text{INT}}$$

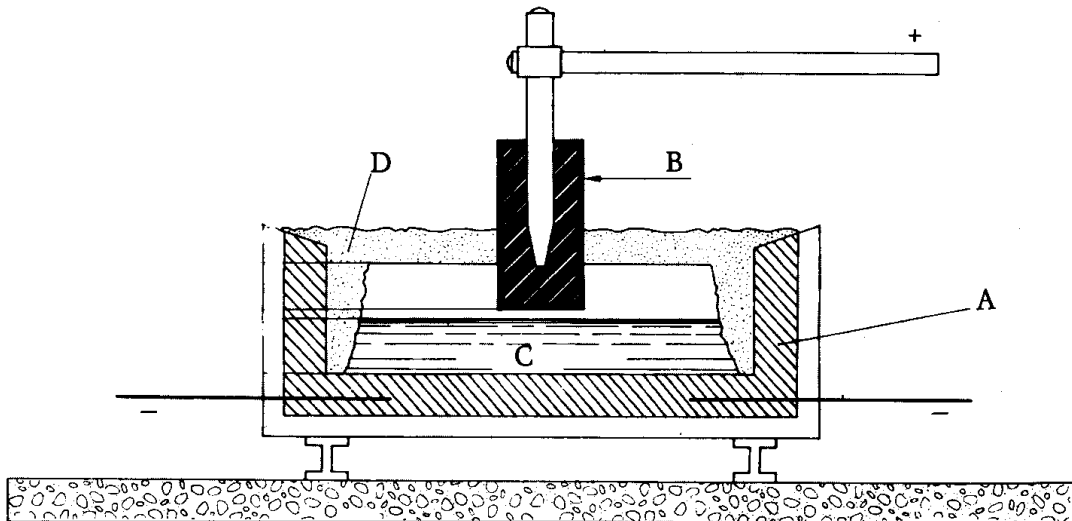
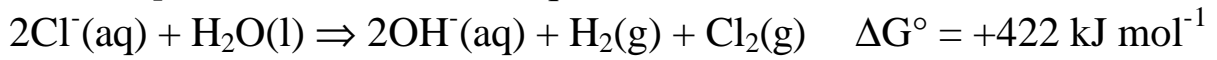


Fig. 7.3. - Cella di elettrolisi per alluminio. La parte inferiore del forno A è di grafite e funge da catodo. Gli anodi B sono pure di grafite (o carbone compresso), C è l'alluminio fuso, D è criolite contenente Al_2O_3 .

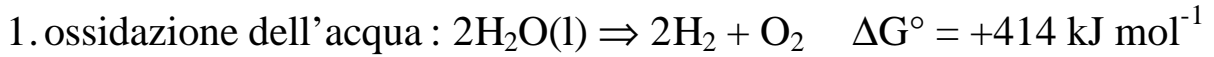
Elementi estratti per ossidazione

Preparazione di Cl₂: in acqua, termodinamicamente sfavorita



Può essere forzata per via elettrochimica.

Attenzione alle: reazioni concorrenti :

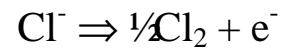
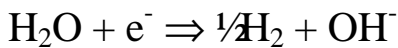
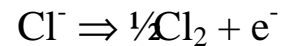
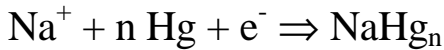


(per fortuna lenta \Rightarrow sovratensione η)

2. riduzione di Na⁺ (da NaCl) : sfavoritissima !

Quindi da NaCl + H₂O si ottiene Cl₂ + NaOH (ed H₂)

Celle ad amalgama :



Celle Soda-Cloro: ad amalgama o a diaframma.

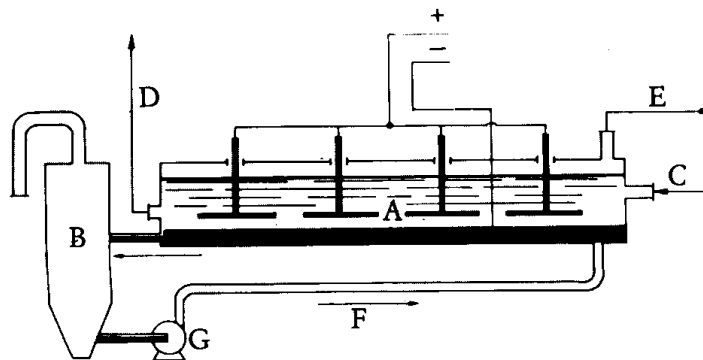
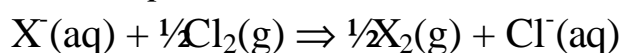


Fig. 8.2. – Cella di elettrolisi ad amalgama per la preparazione di idrossido di sodio NaOH. In A avviene la formazione dell'amalgama e si ha lo sviluppo di cloro. In B si decompone l'amalgama e si sviluppa idrogeno. La salamoia entra da C ed esce da D, il cloro esce da E. L'acqua dopo aver reagito con l'amalgama esce come soda al 40-50%. Il percorso del mercurio (o dell'amalgama) avviene per gravità, salvo in G dove il mercurio viene sollevato da una pompa e riportato, attraverso F, nella cella A.

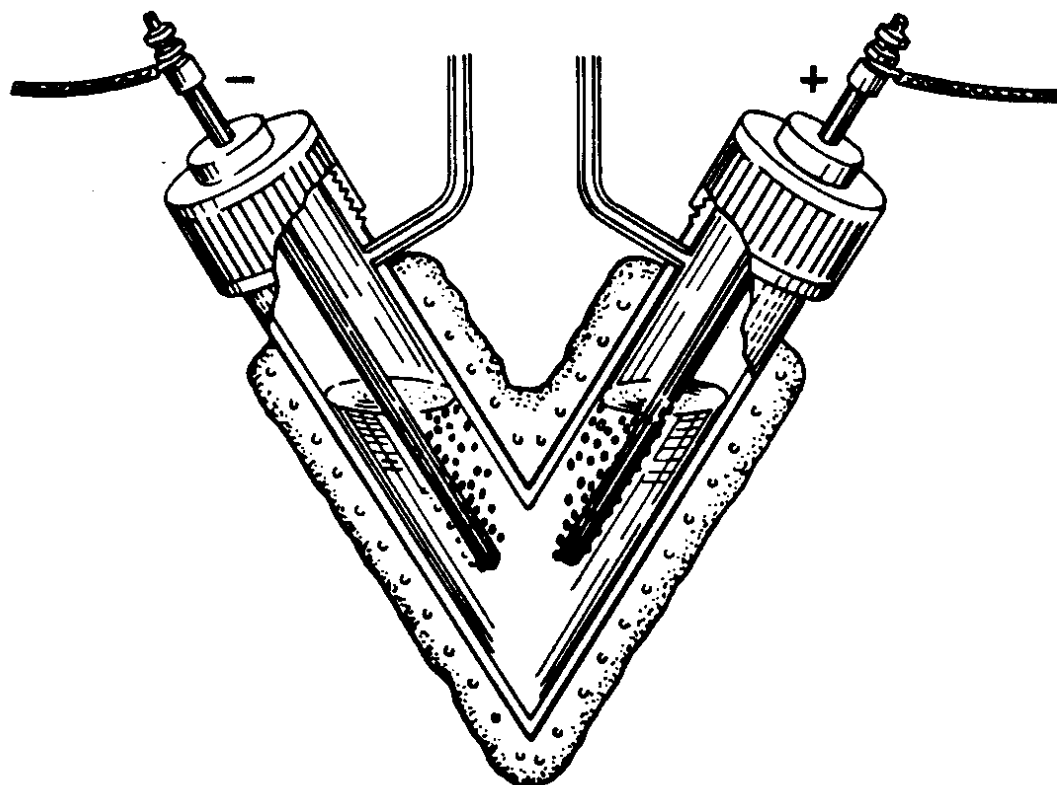
Preparazione di Br₂ ed I₂ :



Preparazione di F₂ :

Soluzioni acquose di F⁻, per elettrolisi, liberano O₂

Soluzioni di HF/KF anidri (T>72°C), per elettrolisi, liberano H₂ ed F₂



Preparazione di S elementare : da miniere di S o da H₂S gas

da H₂S, Processo Claus :

1. $2H_2S + O_2 \Rightarrow 2S + 2H_2O$ (basse T)
2. $2H_2S + 3O_2 \Rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$ (alte T)
3. $2H_2S + SO_2 \Rightarrow (Fe_2O_3, Al_2O_3 \text{ cat.}) 3S + 2H_2O$
4. S viene assorbito in etanolamina : $HOCH_2CH_2NH_2$

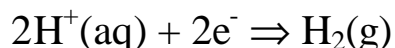
Estrazione dell'oro : Au è nativo, ma impuro :

Au non reagisce con ossigeno (metallo nobile !)

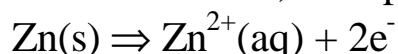
1. Ma in presenza di cianuri è ossidabile: $Au + 2CN^- \Rightarrow [Au(CN)_2]^- + e^-$
2. Si filtrano via le impurezze
3. $[Au(CN)_2]^- (aq) + Zn(s) \Rightarrow 2Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-} (aq)$

Potenziali di Riduzione : aspetti termodinamici

In una semireazione di riduzione, si ha acquisto di elettroni :

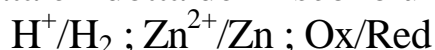


In una semireazione di ossidazione, si ha perdita di elettroni :



Lo stato fisico degli elettroni è trascurabile in una separazione concettuale

Le specie ossidata e ridotta definiscono una coppia redox :



Per convenzione, le semireazioni vengono sempre scritte come riduzioni :

Una reazione redox è la **somma** di una riduzione e di un'ossidazione.

Una reazione redox è la **differenza** di due semireazioni di riduzione.

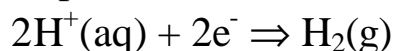
(vedi diagrammi di Ellingham)

Ad ogni semireazione si associa un proprio ΔG° , tale per cui la reazione globale abbia $\Delta G^\circ_{\text{TOT}} = \Delta G^\circ(1) - \Delta G^\circ(2)$.

Una reazione redox avverrà nella direzione per cui $\Delta G^\circ_{\text{TOT}} < 0$

I singoli valori di ΔG° (riduzione) sono sconosciuti, dato che sperimentalmente sono solo misurabili parametri termodinamici di coppie di semireazioni, in una reazione completa.

Per convenzione, si pone a $\Delta G^\circ = 0$ il valore associato a :



nell'elettrodo ad idrogeno, ove $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, $a(\text{H}^+) = 1$

Con questa scelta si osserva sperimentalmente che per la reazione



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{Zn}) - \Delta G^\circ(\text{H}) = \Delta G^\circ(\text{Zn}) - 0 = +147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Chimicamente : la riduzione di ioni zinco è termodinamicamente sfavorita rispetto alla riduzione di ioni idrogeno

La scala termodinamica dei ΔG° può essere convertita
nella scala elettrochimica di E° , usando la $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

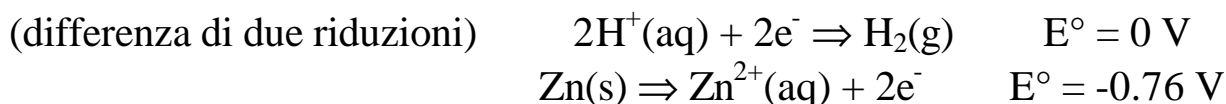
I valori di E° sono i potenziali standard di riduzione, il cui zero di scala è :



Analogamente, per $\text{Zn}(\text{s}) \Rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -\Delta G^\circ/nF = -147000/(2 \cdot 96500) = -0.76 \text{ V}$$

Per la reazione globale $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$:



$$E^\circ = 0 - (-0.76) = +0.76 \text{ V} \quad \text{favorita } (E^\circ > 0, \text{ ovvero } \Delta G^\circ < 0)$$

Si può pertanto sperimentalmente costruire la serie elettrochimica :

Coppie ad E° fortemente positivo Ox/Red Ox è un forte ossidante

....
Coppie ad E° fortemente negativo Ox/Red Red è un forte riducente

Table 8.1. Selected standard reduction potentials at 25°C

Couple	E^\ominus / V
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.76
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$[\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-}(\text{aq})$	+0.87
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$[\text{PtCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.60
$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	+0.36
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.15
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

La specie ridotta di un coppia a potenziale inferiore è capace di ridurre la specie ossidata di una coppia a potenziale superiore

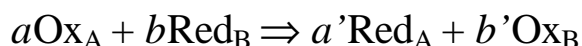
Lo ione MnO_4^- è capace di ossidare Fe^{2+} , Cl^- , Ce^{3+} ?

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$E^\circ = +1.51 \text{ V}$	
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$E^\circ = +0.77 \text{ V}$	SI
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$E^\circ = +1.36 \text{ V}$	SI
$\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$	$E^\circ = +1.76 \text{ V}$	NO

Valutazione dei potenziali attuali in condizioni non-standard :

L'equazione di Nernst

Dalla termodinamica, per la reazione **globale**



$$Q = [\text{Red}_A]^{a'} [\text{Ox}_B]^{b'} / [\text{Ox}_A]^a [\text{Red}_B]^b \quad \text{e} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

è spontanea per $\Delta G < 0$

traducendo con E ed E° , $E = E^\circ - RT/nF \ln Q$ è spontanea per $E > 0$

All'equilibrio, $\Delta G = 0$, $E = 0$ e $Q = K_{\text{eq}}$

$$\text{da cui : } E^\circ = RT/nF \ln K_{\text{eq}}$$

Per una semireazione **parziale** :

$$E = E^\circ - RT/nF \ln Q, \quad \text{ma } Q = [\text{Red}]^{a'} / [\text{Ox}]^a$$

a 25°C, $E = E^\circ - 0.059/n \log_{10} Q$

Cambiare Q in 10Q (un ordine di grandezza) cambia E° solo di $0.059/n \text{ V}$!

Potenziali di Riduzione : Aspetti cinetici

Un potenziale di riduzione *inferiore a zero* indica che una coppia è capace di ridurre (in condizioni standard) H^+ ad idrogeno in soluzioni acquose ;

NON è detto che ciò avvenga, ovvero che esista un percorso o meccanismo di trasferimento cineticamente accessibile

Quali reazioni redox sono veloci e quali lente ?

Indicativamente :

Reazioni tra coppie con E° diversi di almeno 0.6 V sono veloci.

Le altre *possono* essere lente.

Quindi si scioglieranno *velocemente* in H^+ tutti quei metalli con $E^\circ < -0.6$ V

Ferro [$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44$ V] e zinco [$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76$ V] dovrebbero sciogliersi in acqua a pH=7 ($E^\circ(H^+/H_2) = -0.059$ pH = -0.42 V)

Grazie alla sovratensione, si sciolgono solo in ambiente acido $E^\circ_{H^+/H_2} \approx 0$

In laboratorio, come interpretare i seguenti comportamenti chimici ?

Zn scioglie *facilmente* in acidi forti

Cu *non* si scioglie in HCl

Cu si scioglie in HNO_3

Al *non* si scioglie in HNO_3

Al si scioglie in HCl

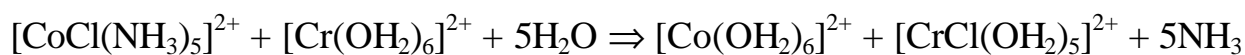
Trasferimento di elettroni : meccanismo a sfere esterne

Processo redox in cui *non avviene* riarrangiamento delle sfere di coordinazione dei centri di reazione redox :
normalmente dà reazioni veloci, con $\ln(\text{velocità di reazione}) \propto E(1)-E(2)$
[in accordo con la teoria di Marcus]

Trasferimento di elettroni : meccanismo a sfere interne

Processo redox in cui avviene un significativo riarrangiamento delle sfere di coordinazione dei centri di reazione redox :

In soluzione acquosa :



Co^{III} inerte (d^6)

Co^{II} labile (d^7)

con trasferimento di Cl^- da Co a Cr, e sostituzione di NH_3 con acqua

Il meccanismo prevede :

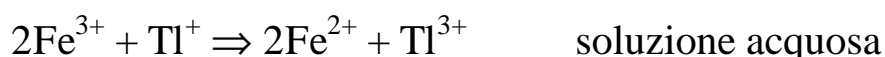
1. formazione di un complesso polinucleare con leganti a ponte
2. trasferimento elettronico mediato dal legante
3. dissociazione dei frammenti mononucleari
4. eventuale sostituzione dei leganti

Questo meccanismo è comune in presenza di leganti polidentati
(SCN^- , CN^- , azoto, N_3^- , μ -alogenuri, pirazine, etc.)

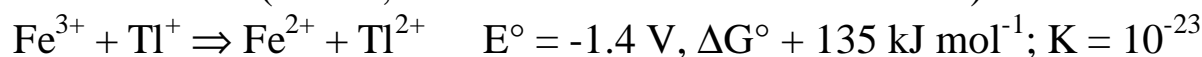
Trasferimento di elettroni : reazioni redox non complementari

Processi redox in cui il numero di elettroni persi e guadagnati dalle specie attive è numericamente differente : spesso reazioni lente.

Il meccanismo deve prevedere diversi passaggi, di cui uno, spesso, ad alta energia di attivazione, come in :



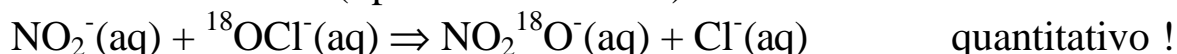
- Il primo passaggio ($\Delta G^\circ > 0$, $K \ll 1$) è il trasferimento **monoelettronico** (veloce, ma termodinamicamente sfavorito):



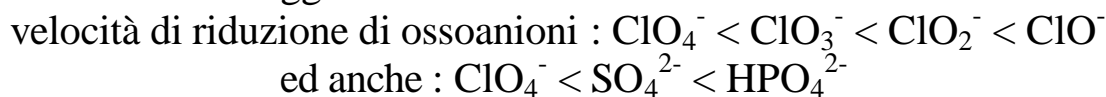
- Il secondo passaggio è il trasferimento **monoelettronico** (lento per mancanza di reagente Tl^{II}): $\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+}$

Trasferimento di atomi in reazioni redox :

Molte reazioni redox prevedono il trasferimento di atomi per sfere interne (tipicamente O ed H) come in :



Per queste reazioni, minore è lo stato di ossidazione dell'atomo centrale, maggiore è la velocità di trasferimento :



Al variare delle dimensioni dell'atomo centrale, ioni grossi sono più reattivi, come in : $\text{ClO}_4^- < \text{BrO}_4^- < \text{IO}_4^-$

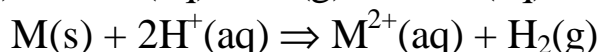
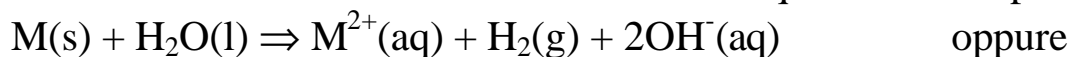
Reazioni che coinvolgono formazione o decomposizione di semplici molecole biatomiche sono tipicamente lente (danno alta sovratensione)

Stabilità redox di ioni o molecole in acqua :

Dipende dalla presenza di reazioni ancillari, come la riduzione od ossidazione dell'acqua, o la riduzione di ossigeno disciolto

Ossidazione da parte dell'acqua : H^I in H_2O può ridursi a H^0 di H_2

Le reazioni di ossidazione di un metallo in acqua sono del tipo:

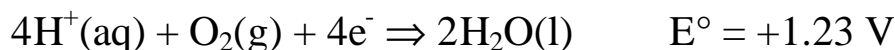


metalli dei gruppi s (tranne Be) e della I transizione (gruppi 3-7, Sc,Ti,V,Cr,Mn)

Riduzione da parte dell'acqua : O^{-II} in H_2O può ossidarsi a O^0 di O_2



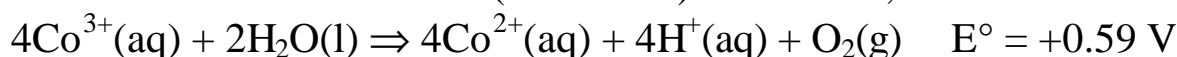
Per la reazione *inversa* di riduzione :



Le reazioni redox a carico dell'acqua sono di importanza estrema in biochimica (fotosintesi, respirazione, etc.) e nell'industria (elettrolisi, etc.)

Il valore $E^\circ = +1.23 \text{ V}$ mostra che H_2O è un riducente molto scarso in ambiente acido. Solo forti ossidanti riescono a far evolvere ossigeno :

Dato che $E^\circ(Co^{3+}/Co^{2+}) = +1.82 \text{ V}$,



la reazione è *spontanea* per $\Delta G^\circ = -227 \text{ kJ mol}^{-1}$

Dato che $E^\circ \approx 0.6 \text{ V}$, la reazione è *veloce*.

Dato che si producono H^+ , un aumento di pH *favorisce* la reazione

Altro tipico ossidante dell'acqua : ioni Ag^{2+}

Molti altri ioni con $E^\circ > 1.23$ danno reazioni lentissime per motivi cinetici

Soluzioni acide di Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$ e MnO_4^{2-} sono *temporaneamente* stabili

La sovratensione dipende dalla natura polielettronica del trasferimento e

dall'inerzia alla rottura di legami multipli $M=O$

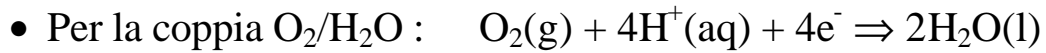
Esistono catalizzatori efficienti a base di Ru, o ossidi misti di metalli

In natura, metalloenzimi con Mn in 4 diversi stati di ossidazione

Il campo di stabilità dell'acqua :

Termodinamicamente, un riducente che riduce H_2O ad H_2 , od un ossidante che ossidi H_2O ad O_2 non possono esistere in acqua.

Effetto **livellante** dell'acqua (analogo a quello per acidi-basi di Brønsted)



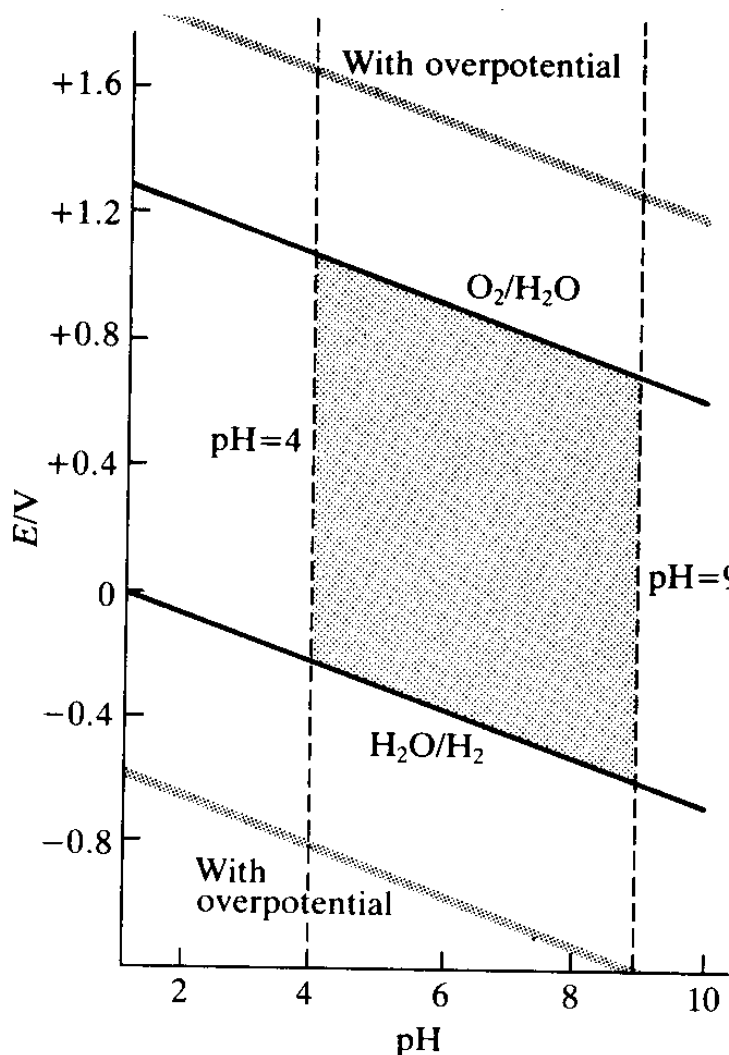
$$n = 4 ; Q = 1/p(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4 \quad E = E^\circ + RT/4F \ln p(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4$$

$$\text{per } p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar, a } 25^\circ\text{C} \quad E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$



$$n = 2 ; Q = p(\text{H}_2)/[\text{H}^+]^2 \quad E = E^\circ - RT/2F \ln p(\text{H}_2)/[\text{H}^+]^2$$

$$\text{per } p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar, a } 25^\circ\text{C} \quad E = - 0.059 \text{ pH}$$



Solo coppie redox che hanno un potenziale tra le rette $E_1 = 1.23 - 0.059\text{pH}$ ed $E_2 = -0.059 \text{ pH}$ saranno stabili in soluzione acquosa

I limiti a pH 4 e 9 sono tipici per le comuni acque superficiali e non di interesse geologico-ambientale

Disproporzionamento :

- Date le coppie: $E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) = +0.16 \text{ V}$,
(*ambidue all'interno del campo di stabilità dell'acqua!*) si osserva che:

$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{Cu}^+(\text{aq})$ spontaneamente genera $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

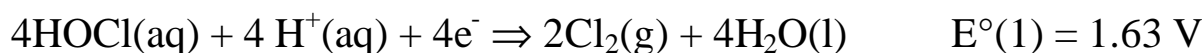
Infatti : $E^\circ_{\text{TOT}} = E^\circ(\text{Cu}^+, \text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+) = 0.52 - 0.16 = +0.36 \text{ V}$

$$\Delta G^\circ = -34.7 \text{ kJ mol}^{-1}; K_{\text{eq}} = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2 = 1.3 \times 10^6$$

- Anche l'acido ipocloroso è instabile e disproporziona :



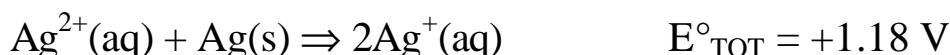
Le due semireazioni *di riduzione* sono :



Infatti : $E^\circ_{\text{TOT}} = E^\circ(1) - E^\circ(2) = 1.63 - 1.43 = +0.20 \text{ V}$

$$\Delta G^\circ = -77.2 \text{ kJ mol}^{-1}; K_{\text{eq}} = 3 \times 10^{13}$$

Comproporzionamento : l'opposto del disproporzionamento

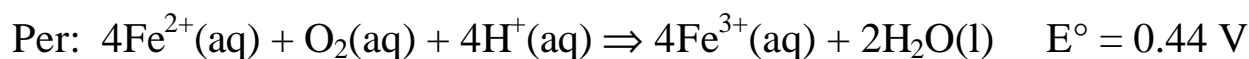


$$\Delta G^\circ = -114 \text{ kJ mol}^{-1}; K_{\text{eq}} = 10^{20}$$

Ossidazione da parte dell'Ossigeno atmosferico :

Soluzioni di sali di Fe^{2+} lentamente si ossidano all'aria a Fe^{3+} , nonostante $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, ben all'interno del campo di stabilità dell'acqua !

La maggior parte del Fe nella crosta terrestre è appunto Fe^{III}



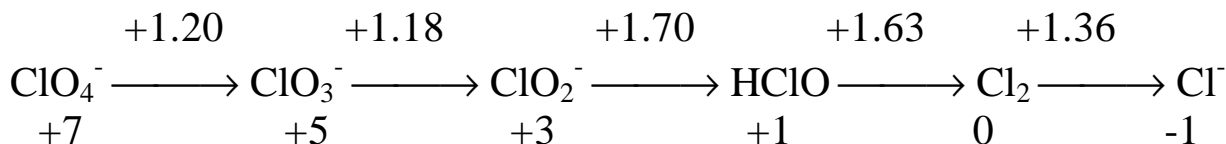
La reazione è lenta dato che $0.44 < 0.6$ (soglia della sovratensione !)

Diagrammi di Latimer

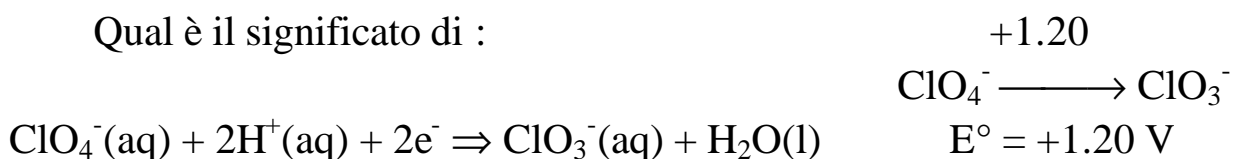
E° / V

Ox \longrightarrow Red

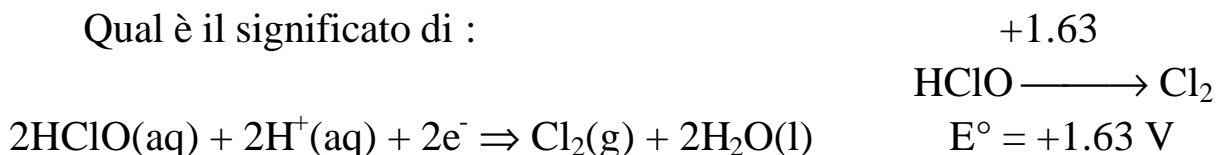
Per l'elemento Cloro in soluzione acida:



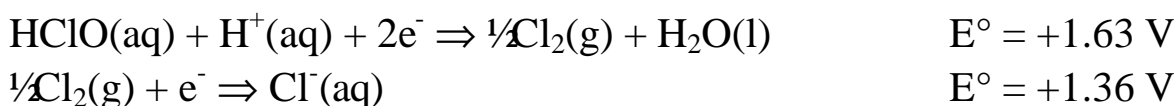
Qual è il significato di :



Qual è il significato di :



Possiamo calcolare $E^\circ(\text{HClO}, \text{Cl}^-)$? $\text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \Rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

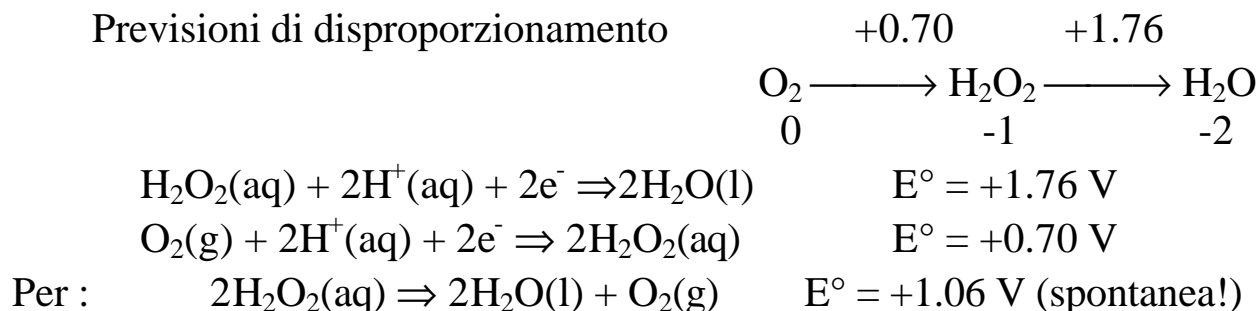


$$-(n_1+n_2)FE^\circ_{\text{TOT}} = \Delta G^\circ_{\text{TOT}} = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -n_1FE^\circ_1 - n_2FE^\circ_2$$

$$E^\circ_{\text{TOT}} = \frac{1}{4}[E^\circ(\text{HClO}, \text{Cl}_2) + E^\circ(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-)] = \frac{1}{4}[1.63 + 1.36] = 1.50 \text{ V}$$

$$\text{in generale : } E^\circ_{13} = [n_1E^\circ_{12} + n_2E^\circ_{23}] / (n_1+n_2)$$

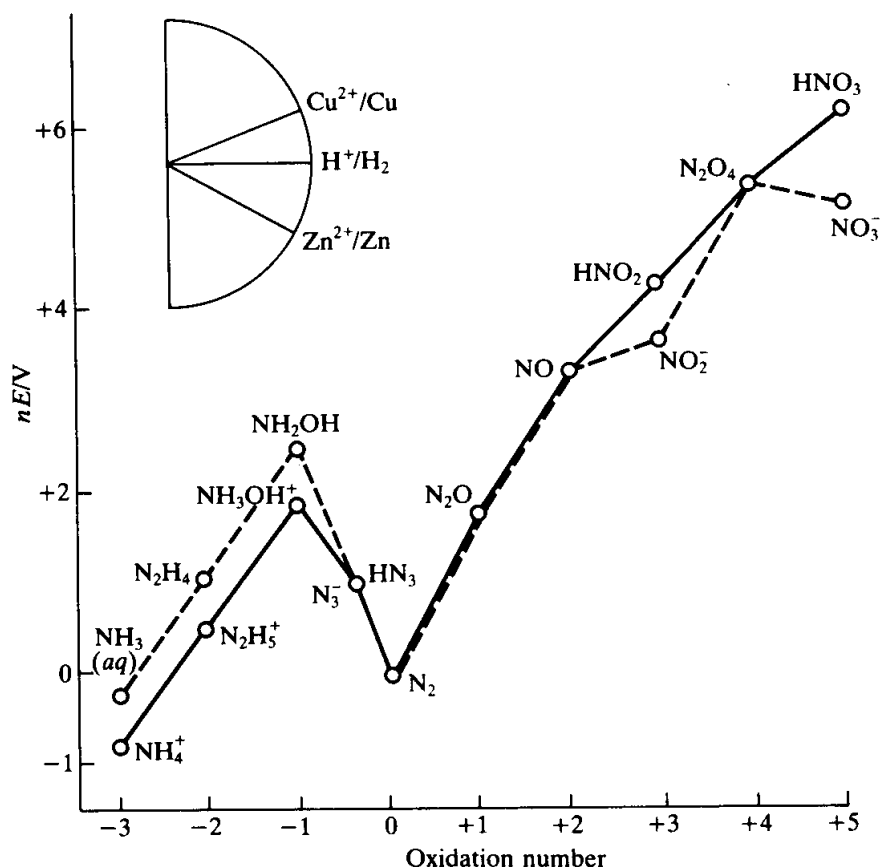
Previsioni di disproporzionamento



In un diagramma di Latimer, sono soggette a disproporzionare specie con valori di E° a sinistra inferiori a quelli di destra

Diagrammi di Frost (per un elemento X)

grafico di nE° per la coppia $X(N)/X(0)$ al variare di N



Come si interpreta ?

- $nE^\circ \propto -\Delta G^\circ$ i valori di nE° indicano la stabilità relativa di X^N rispetto all'elemento (X^0)
- Quanto maggiore è la pendenza, tanto più positivo il potenziale della coppia corrispondente :

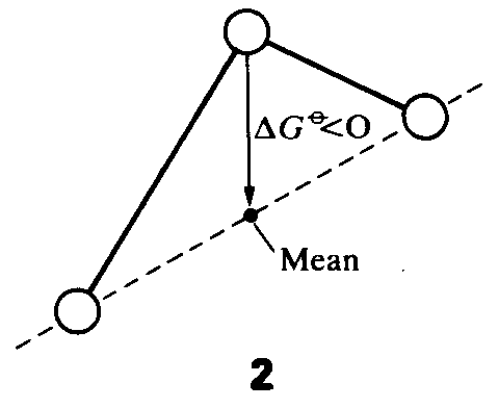
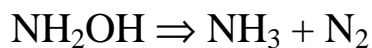
$$d[nE(X^N/X^0)]/dN = [nE(X^{N+1}/X^0) - nE(X^N/X^0)]/(N+1-N) = nE(X^{N+1}/X^N)$$
- Sarà più ossidante la coppia con pendenza maggiore (*positiva*)
 - Sarà più riducente la coppia con pendenza più *negativa*

La pendenza di HNO_3/NO è **maggiore** di quella di Cu^{2+}/Cu
 In acidi, la reazione spontanea sarà: $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \Rightarrow \text{NO} + \text{Cu}^{2+}$

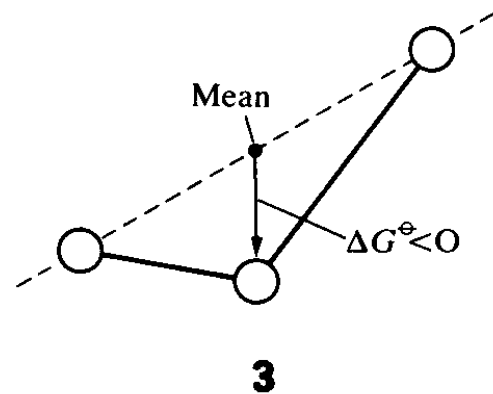
- La pendenza di NO_3^-/NO è **inferiore** di quella di Cu^{2+}/Cu
 Cu non viene ossidato da ioni nitrato in ambiente neutro o basico

- La pendenza HNO_3/N_2 è maggiore di quella di Cu^{2+}/Cu
 La reazione spontanea $\text{HNO}_3 + \text{Cu} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{Cu}^{2+}$ è cineticamente sfavorita

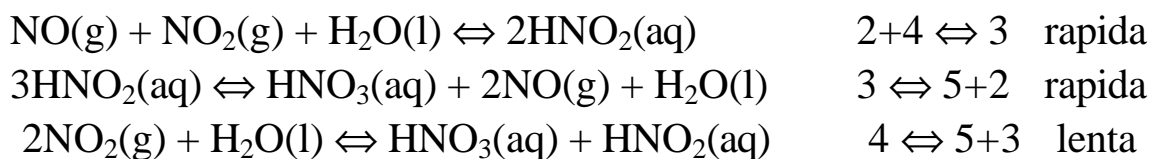
- Un comportamento non monotono, con un massimo, indica che la specie intermedia è instabile rispetto al disproporzionamento: essa è sia un ossidante che un riducente:



- Un comportamento non monotono, con un minimo, indica che le specie estreme sono una ossidante, ed una riducente, forzando così un comproportzionamento: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$



- Quando tre o più punti giacciono approssimativamente sulla stessa linea, non ci sono specie predominanti, ma reazioni spesso d'equilibrio:



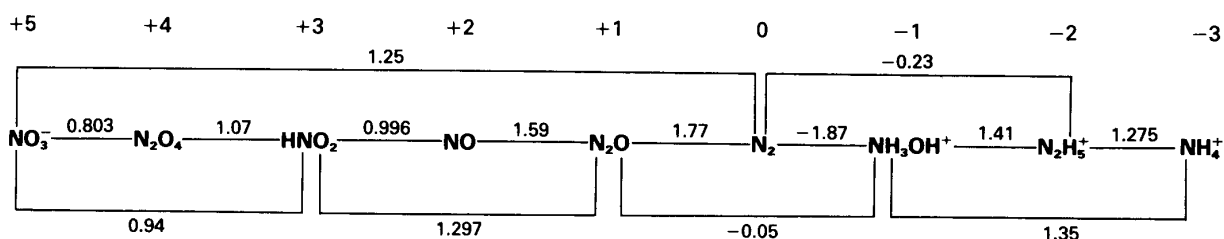
Potenziali di Riduzione : Dipendenza dal pH

I diagrammi di Latimer sono normalmente riportati per pH=0 e pH = 14
 Quelli a pH=14 (pOH=0) sono i diagrammi di Latimer basici (E°_B)

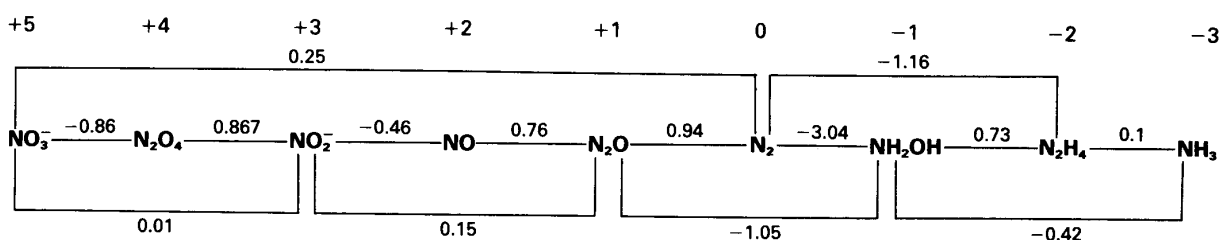
Per l'azoto :

p Block · Group 15/V

Acidic solution

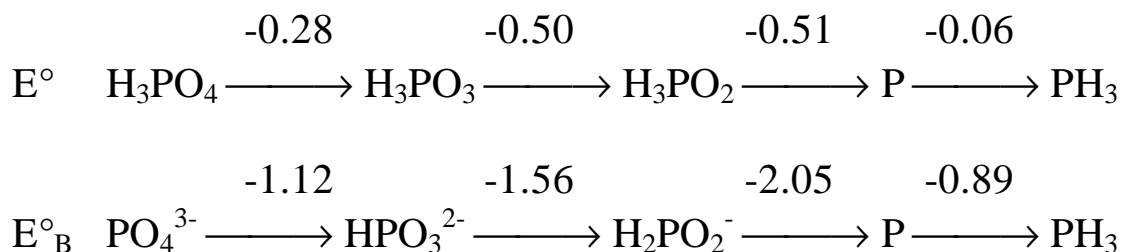


Basic solution



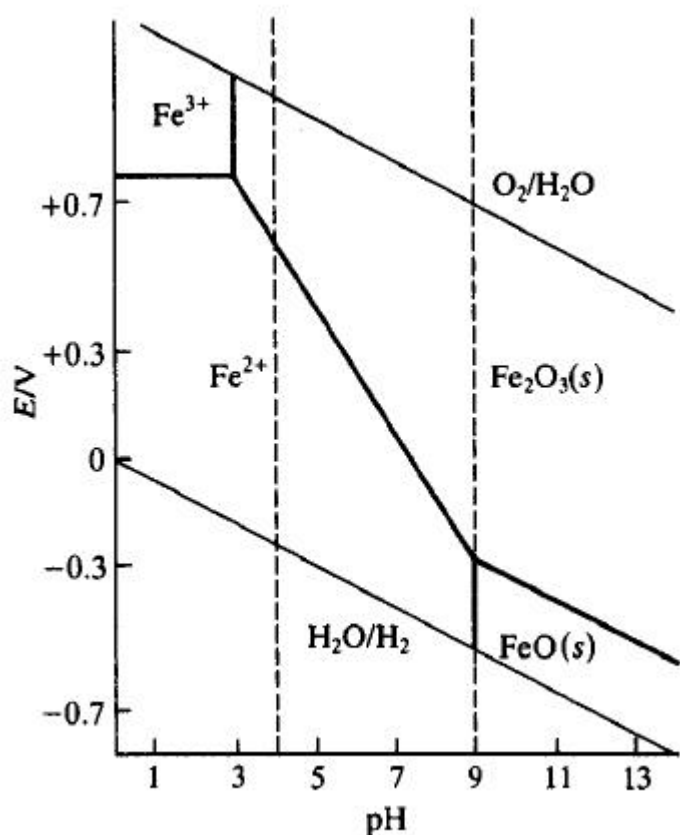
Importante differenza : a pH = 0, HNO_2 disproporziona a HNO_3 ed NO
 a pH = 14, lo ione NO_2^- è stabilizzato !

Per il fosforo :



- Se una riduzione richiede rimozione di ossigeno, consuma H^+ , quindi gli ossoanioni sono più ossidanti in ambiente acido (solforico, fosforico, nitrico, etc.)

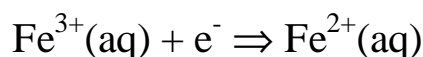
Diagrammi di Pourbaix: relazioni tra attività redox e acidità



Le diverse regioni indicano quali specie sono stabili ad un certo pH;

- Le linee di demarcazione indicano il potenziale delle coppie interessate :

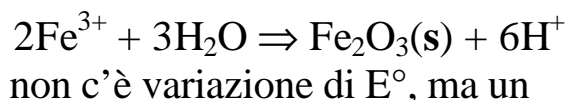
Per la reazione **redox**:



$E^{\circ} = 0.77 \text{ V}$: indipendente dal pH

linea orizzontale

- Per la reazione **acido-base**:



non c'è variazione di E° , ma un limite dettato dalla precipitazione di Fe_2O_3 : Fe^{3+} non esiste a $\text{pH} > 3$ (se non complessato !)

- Per la reazione **redox**: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
il potenziale dipende dal pH secondo :

$$E = E^{\circ} - 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{H}^{+}]^6 = \text{cost}([\text{Fe}^{2+}]) - 0.177\text{pH}$$

linea obliqua con pendenza negativa

- Per la reazione **acido-base**: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq})$
non c'è variazione di E° , ma un limite dettato dalla precipitazione di FeO :
 Fe^{2+} non esiste a $\text{pH} > 9$ (se non complessato !)

- Per la reazione **redox**: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
il potenziale dipende dal pH secondo :

$$E = E^{\circ} - 0.059/2 \log 1/[\text{H}^{+}]^2 = \text{cost} - 0.059\text{pH}$$

linea obliqua con pendenza (un po' meno) negativa

- Due ulteriori linee con pendenza -0.059pH sono aggiunte in corrispondenza delle riduzioni $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^{\circ} = 1.23 \text{ V}$) e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($E^{\circ} = 0 \text{ V}$)

Stabilità e composizione delle acque naturali

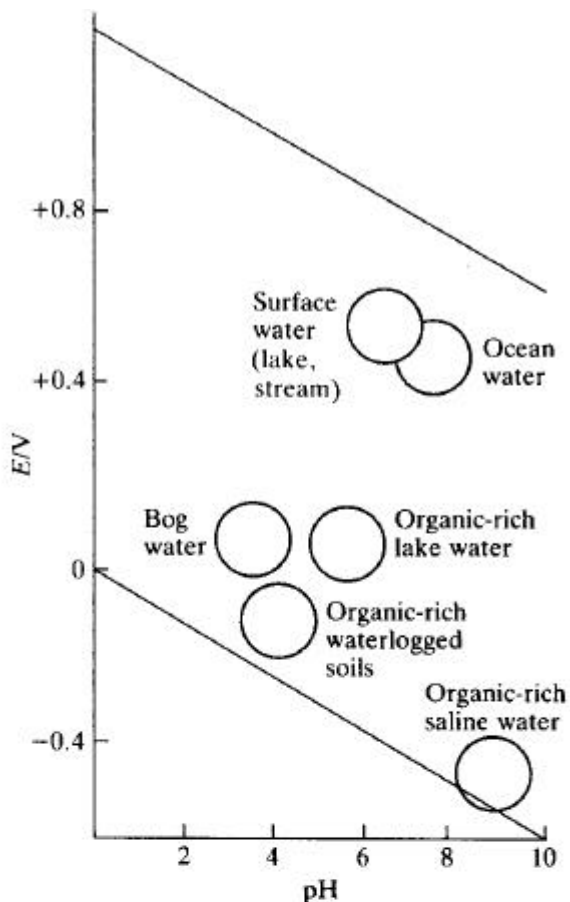


Fig. 8.9 The stability field of water showing regions typical of various natural waters.

- Il pH è tipicamente determinato dalla presenza degli equilibri tra CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}
- Acque fresche e superficiali sono ricche di ossigeno ($E^\circ = 1.23 \text{ V}$)
- In presenza di contaminanti organici, l'ambiente è più riducente
- L'attività biologica riduce O_2 e genera CO_2 (non quella fotosintetica!)

In pratica, i campi di stabilità delle acque naturali possono essere diversi
 Fe^{3+} può esistere in ambiente molto acido:
 non è presente in acque naturali
 Fe^{III} è presente però nei minerali (Fe_2O_3)
 Fe^{2+} è presente solamente in ambiente riducente (paludi: $\text{pH} \approx 4.5$)

Ciclo dinamico del ferro in acqua (profilo di profondità):

- in superficie si forma Fe_2O_3 che tende poi a sedimentare
- sul fondo Fe_2O_3 è ridotto a Fe^{2+}
- per diffusione, Fe^{2+} si sposta in superficie, e ne è riossidato a Fe_2O_3

Dal diagramma di Pourbaix per il manganese:

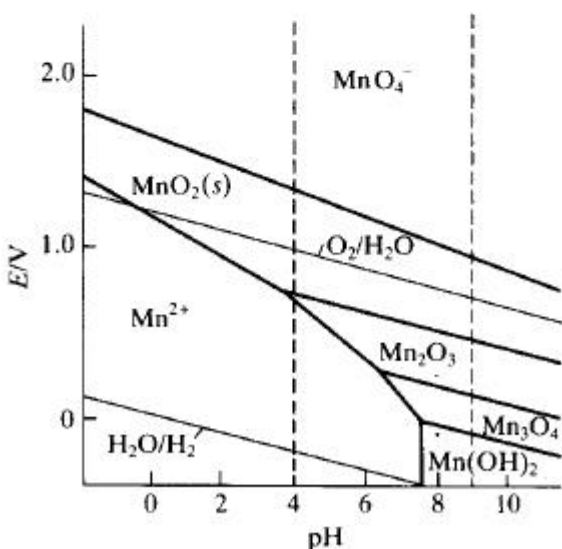
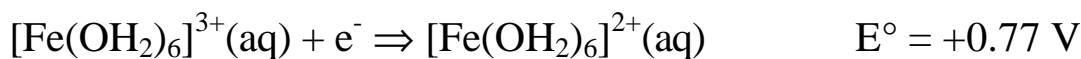


Fig. 8.10 A section of the Pourbaix diagram for Mn. The broken vertical lines represent the normal pH range in natural waters.

- in superficie si forma MnO_2
- in profondità MnO_2 viene ridotto a Mn^{2+}
- per diffusione, Mn^{2+} viene riossidato in superficie a Mn^{IV}

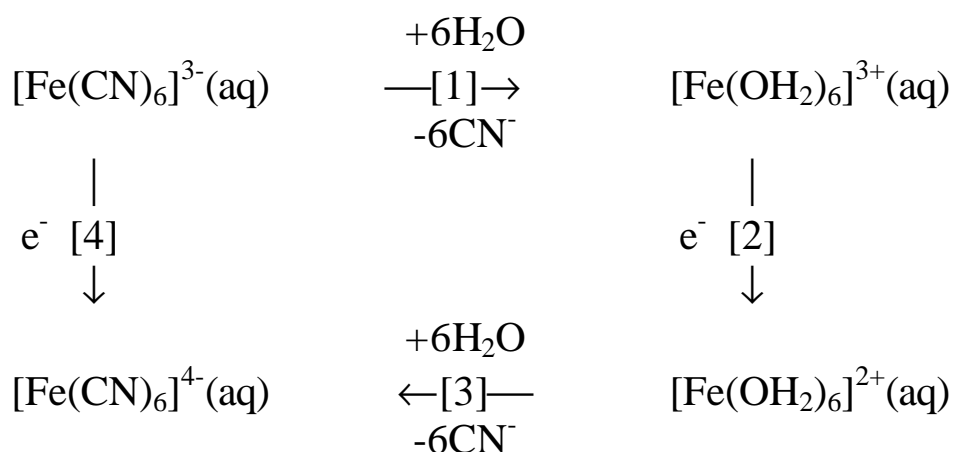
Influenza della formazione di complessi sui potenziali redox

Sperimentalmente :



Ovvero, Fe^{III} è meno ossidante in presenza di ioni cianuro, ovvero :
 Fe^{III} è stabilizzato da CN^- più di Fe^{II}

$$pK_f [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = -31 ; pK_f [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = -24$$



In pratica : [1] + [2] + [3] = [4]

[1] è **molto** sfavorita ($pK_{\text{eq}} = +31$);

[3] è **abbastanza** favorita ($pK_{\text{eq}} = -24$)

[2] è **poco** favorita ($pK_{\text{eq}} = -13$)

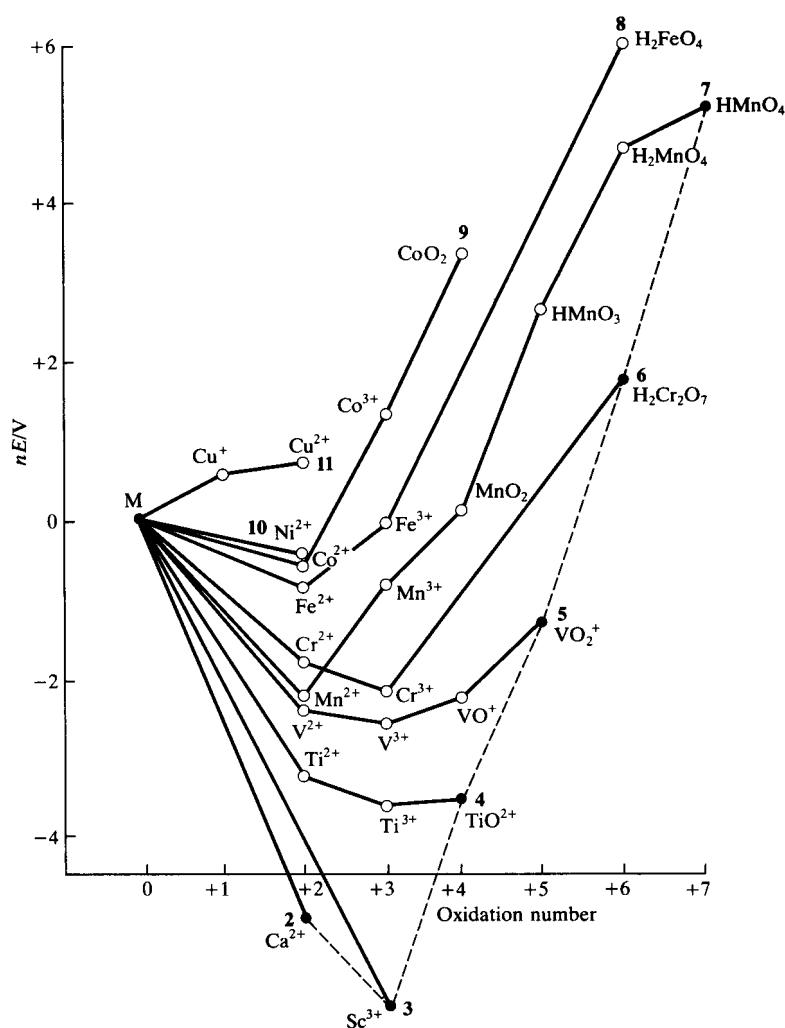
$$pK_{\text{eq}} [4] = \sum pK_{\text{eq}} = -6 \text{ (molto poco favorita)}$$

Stabilità dei metalli in diversi stati di ossidazione :

I metalli del I gruppo hanno solo uno stato di ossidazione accessibile: +I

I metalli del II gruppo hanno solo uno stato di ossidazione accessibile: +II

I metalli della transizione d hanno diversi stati di ossidazione accessibili:



- Lo stato di ossidazione massimo per gli elementi dei gruppi 3-8 coincide col numero del gruppo (NVE !)
- All'inizio della transizione, Scandio esiste solo come Sc^{III}
- Già con Ti, esistono diversi stati di ossidazione accessibili :
 - Ci sono evidenti comportamenti sistematici: le specie più stabili sono ioni +II o +III

- Alti numeri di ossidazione generano specie ossidanti

- I numeri di ossidazione più alti sono ottenibili per ossidazione con ossigeno o cloro (inizio transizione: ScCl_3 , TiCl_4), o fluoro per V e Cr (VF_5 e CrF_6); MnF_7 e FeF_8 probabilmente non esistono per motivi sterici
- Lo stato di ossidazione +II è tanto più stabile quanto si va a destra nel periodo della I transizione :

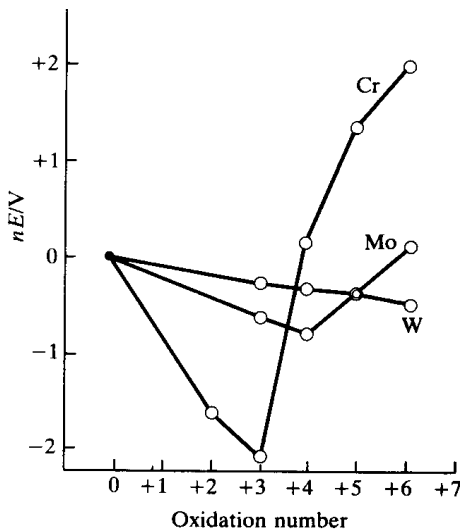
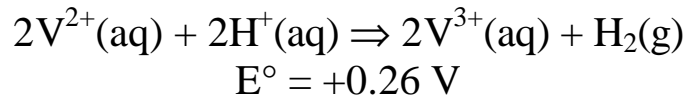


Fig. 8.12 A Frost diagram for the Cr group in the *d* block (Group 6) in acidic solution.

- Sc(II) non esiste ; Ti(II), V(II) e Cr(II) sono ottimi riducenti e vengono ossidati dall'acqua : (pendenze negative nel diagramma di Frost) $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}) < 0\text{V}$



$$E^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.37 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0.26 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.41 \text{ V}$$

- Gli ioni Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II) sono stabili in acqua : (pendenze positive nel diagramma di Frost) $E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}) > 0 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = +1.8 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.778 \text{ V}$$

Comportamento di gruppo :

Cr^{VI} è molto più ossidante di Mo^{VI} e W^{VI} :

- MoO_3 e WO_3 non sono ossidanti forti come il bicromato
 - II e III transizione permettono stati di ossidazione più alti ($\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_4$)
- II e III transizioni sono simili tra di loro ma differenti dalla I

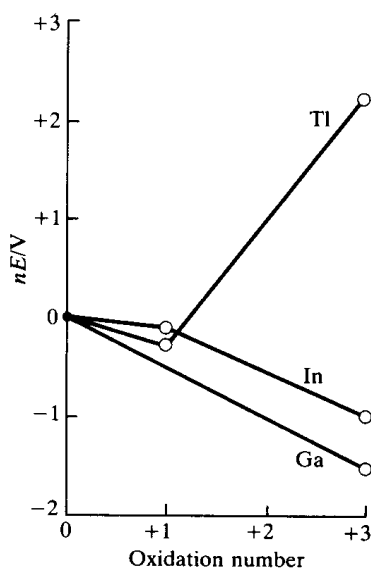


Fig. 8.13 A Frost diagram for the early *p*-block metals.

Metalli dei gruppi p

Alti stati di ossidazione sono sfavoriti per elementi pesanti grazie all'effetto del doppietto inerte: gli elettroni s non molto contratti e difficilmente rimovibili:

- B, Al e Ga sono invariabilmente +III
- In esiste come +I e +III; $E^\circ(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = -0.40 \text{ V}$
- Tl quasi sempre come Tl(I); $E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = +1.26 \text{ V}$

- Si e Ge sono invariabilmente +IV
- Sn esiste come +II e +IV; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0.13 \text{ V}$
- Pb esiste quasi sempre come +II; $E^\circ(\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}) = +1.8 \text{ V}$

Lantanidi:

- I metalli sono tutti altamente elettropositivi e vengono ossidati facilmente a ioni Ln(II) o Ln(III):

$$E^\circ(\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}) \text{ tra } -2.2 \text{ e } -2.8 \text{ V}$$

Gli ioni bivalenti sono **forti** riducenti:

$$E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}) \text{ tra } -2.6 \text{ e } -0.3 \text{ V}$$

- Ce^{4+} è un ottimo ossidante da laboratorio $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.72 \text{ V}$

Attinidi:

Tipicamente danno ioni Ac^{3+} , tranne che per Th(IV), Pa(IV), U(IV), U(V), U(VI) e Np(IV); spesso gli acquoioni sono ossoioni lineari ($\text{MO}_2^+/\text{MO}_2^{2+}$)

