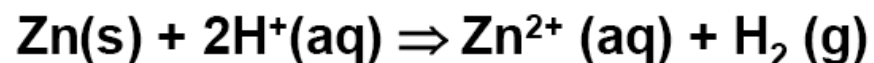
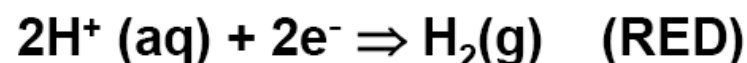




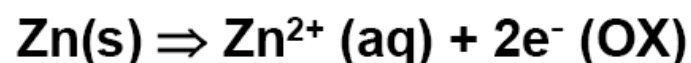
Reazioni di Ossidazione e Riduzione = Reazioni con trasferimento di elettroni



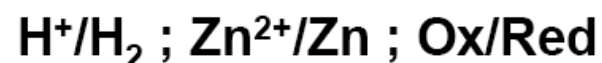
scomponibili in una semireazione di riduzione (acquisto di elettroni) :



e una semireazione di ossidazione (perdita di elettroni) :



Specie ossidata e ridotta definiscono una coppia redox :



Per convenzione, le semireazioni vengono normalmente considerate come riduzioni.

Reazione redox : **somma** di una riduzione e di un'ossidazione
o **differenza** di due semireazioni di riduzione.

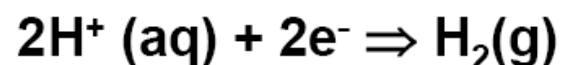
Ad ogni semireazione di riduzione si associa un ΔG° e per la reazione globale si ha: $\Delta G^\circ_{TOT} = \Delta G^\circ(\text{red1}) - \Delta G^\circ(\text{red2})$. (1)

Una reazione red-ox avviene nella direzione per cui $\Delta G^\circ_{TOT} < 0$

Red2 per come è scritta la (1) avviene come ox se $\Delta G^\circ_{TOT} < 0$

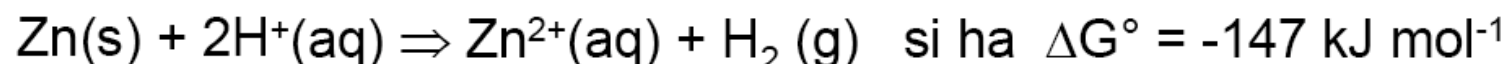
I singoli valori di $\Delta G^\circ(\text{red})$ non sono determinabili: sperimentalmente sono misurabili solo parametri termodinamici di coppie di semireazioni, in una reazione red-ox completa.

Per convenzione, si pone $\Delta G^\circ = 0$ per la reazione:



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

Con questa scelta, per la reazione in condizioni standard, si ottiene sperimentalmente:



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - \Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - \Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

la riduzione di Zn^{2+} è termodinamicamente sfavorita rispetto alla riduzione di ioni idrogeno.

Scala elettrochimica degli E°

La scala termodinamica dei ΔG° è connessa alla scala elettrochimica degli E° . Da $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ si ottengono i ΔG° per semireazioni di riduzione, che diventano $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ per reazioni red-ox complete.

Reazioni red-ox spontanee in condizioni standard se $\Delta G^\circ < 0$, cioè $\Delta E^\circ > 0$

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

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, per la semireazione $2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Analogamente, per $\text{Zn}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn} (\text{s})$

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

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

(differenza delle due riduzioni indicate)

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

Coppie ad $E^\circ(\text{ox/red})$ fortemente positivo $\Rightarrow$ ox è un forte ossidante

Coppie ad $E^\circ(\text{ox/red})$ fortemente negativo $\Rightarrow$ red è un forte riducente

Table 6.1 Selected standard potentials at 25°C

Couple	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+3.05
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+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
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	+1.23
$[\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-}(\text{aq})$	+0.87
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$[\text{PtCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.76
$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq})$	+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
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

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

L'equazione di Nernst

Valutazione dei potenziali in condizioni non-standard :

Dalla termodinamica, per la reazione **globale**



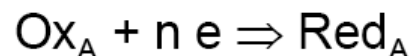
e $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ è spontanea per $\Delta G < 0$; passando a ΔE° ed ΔE ,

$\Delta E = -\Delta G/nF = -\Delta G^\circ/nF - RT/nF \ln Q = \Delta E^\circ - RT/nF \ln Q$, spontanea per $\Delta E > 0$

All'equilibrio, $\Delta G = 0$, $\Delta E = 0$ e

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

Per una **semireazione**:



$E = E^\circ - RT/nF \ln Q$, e $Q = [\text{Red}_A]/[\text{Ox}_A]$

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

Cambiare Q in $10Q$ (un ordine di grandezza) E cambia solo di $0.059/n$ V!

Table 6.2 The relation between K and $E^\ominus$

$E^\ominus / \text{V}$	K
+2	10^{34}
+1	10^{17}
0	1
-1	10^{-17}
-2	10^{-34}



Il campo di stabilità in 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.

Si ha un **effetto livellante dell'acqua** (analogo a quello per acidi-basi)

Per la coppia $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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

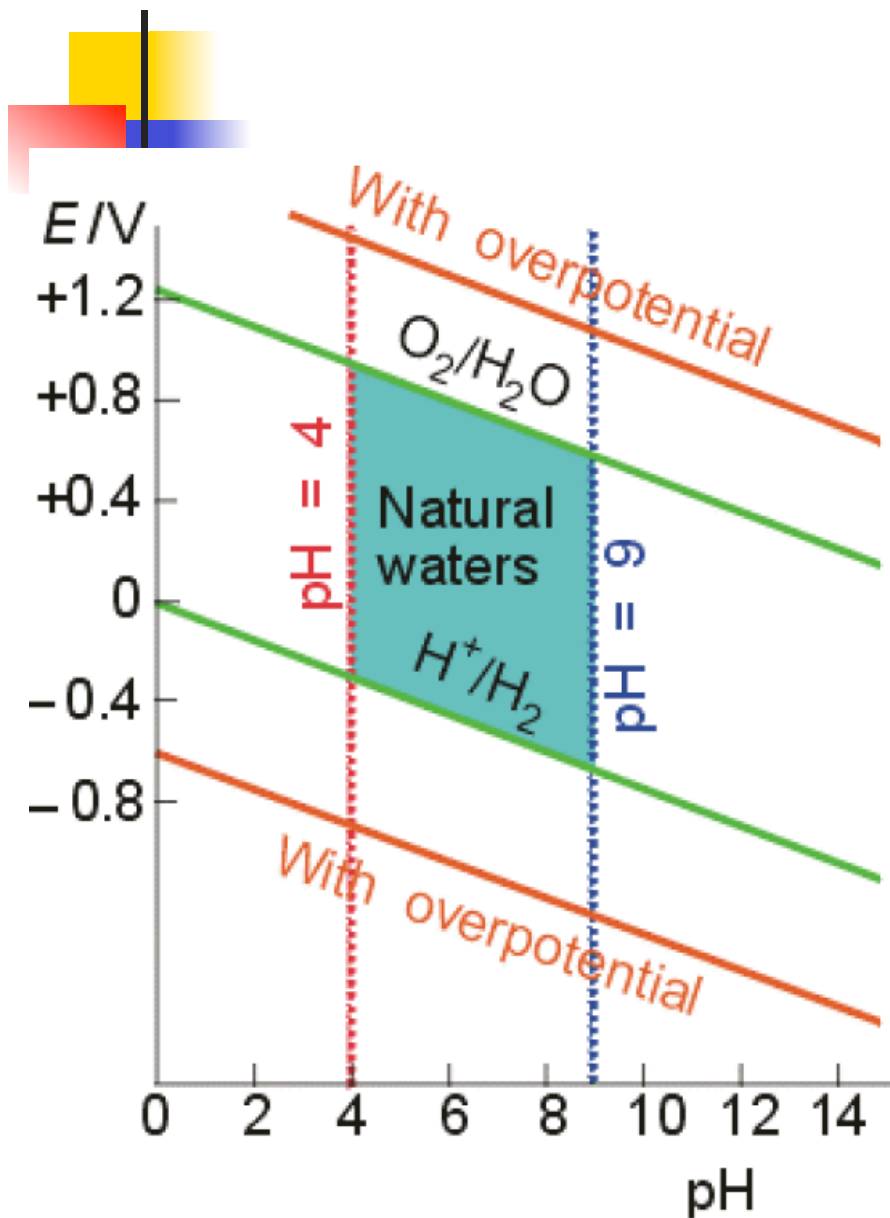
per $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, a 25°C $E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$

Per la coppia H^+/H_2 : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

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

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

In generale vediamo che si ha un diminuire dei potenziali al crescere di pH



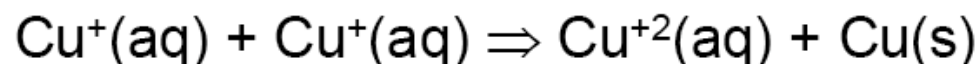
Saranno stabili in soluzione acquosa solo coppie redox con potenziale tra le rette $E1 = 1.23 - 0.059pH$ e $E2 = -0.059 pH$

I limiti a pH 4 e 9 sono tipici per le comuni acque superficiali

In pratica H_2O viene ossidata ad O_2 da specie ossidate di coppie redox con $E > (E1 + 0.5)V$ e viene ridotta a H_2 da specie ridotte di coppie redox con $E < (E2 - 0.6)V$ essendo la sovratensione per lo sviluppo di O_2 e di H_2 0.5 - 0.6V

Disproporzionamento :

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



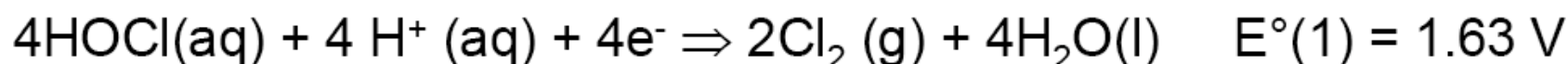
Infatti : $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.52 - 0.16 = +0.36 \text{ V}$

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

Anche l'acido ipocloroso è instabile e disproporciona :



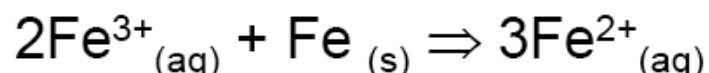
Le due semireazioni *di riduzione* sono :



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

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

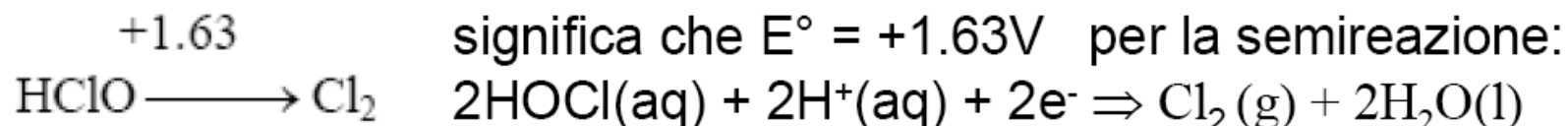
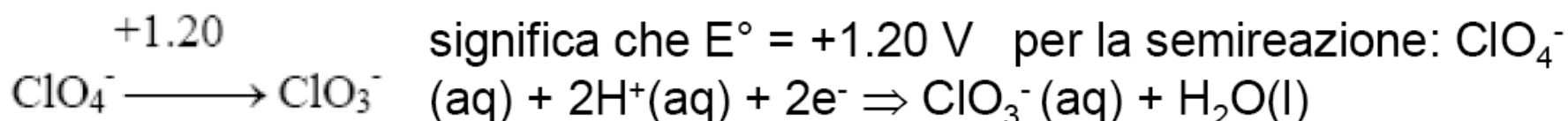
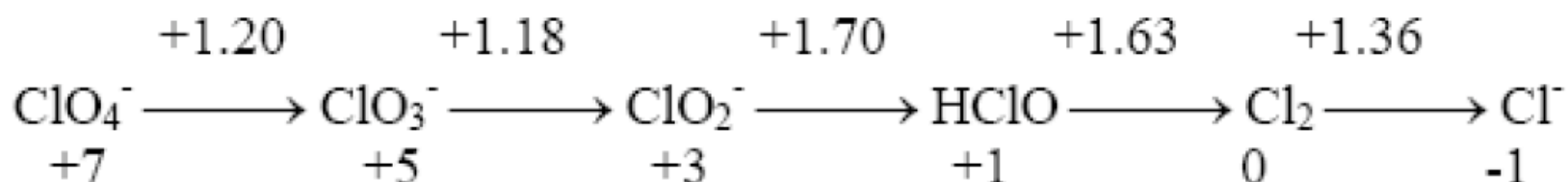
Comproporzionamento : l'opposto del disproporzionamento



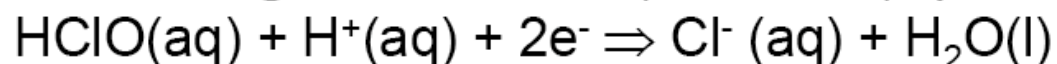
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ e $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$, $\Delta E^\circ = +1.21 \text{ V}$

Rappresentazione diagrammatica dei potenziali: Diagrammi di Latimer

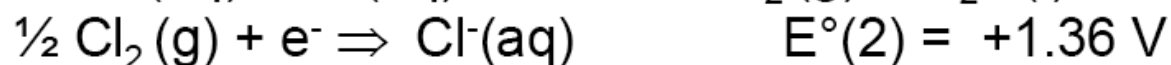
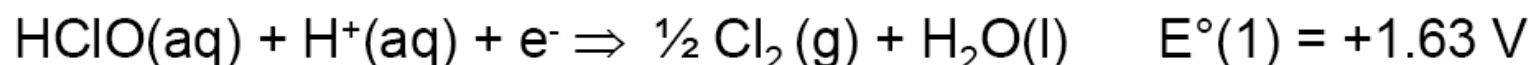
Per il Cloro in soluzione acida:

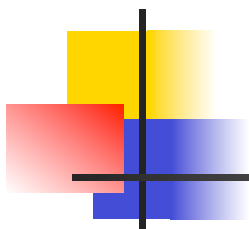


Si possono facilmente calcolare anche gli E° tra coppie di specie non contigue: ad es. $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-)$ per la reazione



Questa reazione è la somma delle due reazioni:





L' E°_{TOT} non è la somma di $E^\circ(1)$ e $E^\circ(2)$ ma

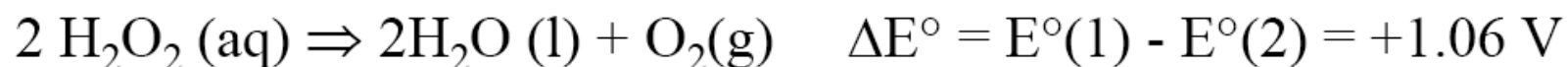
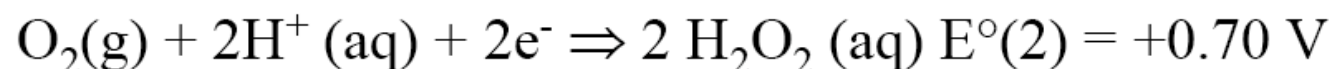
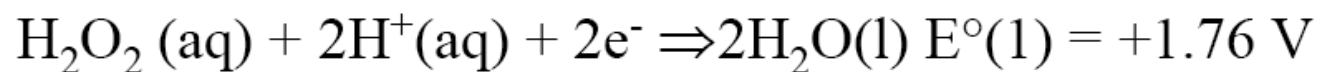
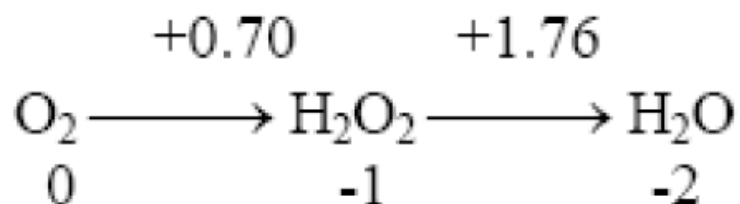
$$\Delta G^\circ_{\text{TOT}} = \Delta G^\circ(1) + \Delta G^\circ(2) = -n_1 F E^\circ(1) - n_2 F E^\circ(2) = \\ -(n_1 + n_2) F E^\circ_{\text{TOT}} \quad \text{e quindi:}$$

$$E^\circ_{\text{TOT}} = [n_1 E^\circ(1) + n_2 E^\circ(2)] / (n_1 + n_2) = [n_1 E^\circ(1) + n_2 E^\circ(2)] / (n_{\text{TOT}})$$

$$E^\circ_{\text{TOT}} = [E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/2 = [1.63 + 1.36]/2 = 1.50 \text{ V}$$

Diagrammi di Latimer - Previsioni disproporzionamento

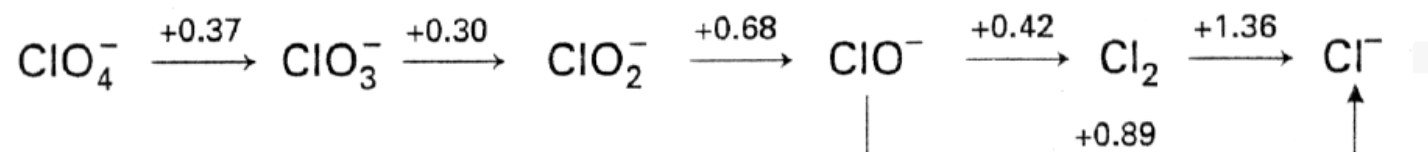
Acqua ossigenata in ambiente acido (pH = 0)



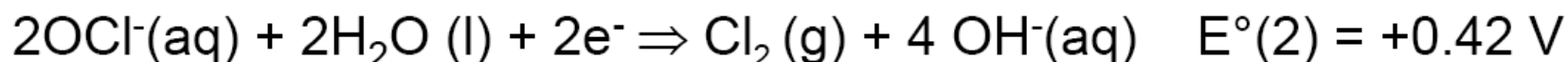
Disproporzionamento H_2O_2 spontaneo!

Sempre, quando nei diagrammi di Latimer il potenziale standard alla destra di una specie è maggiore di quello a sinistra, si ha **disproporzionamento**. Notare che i numeri di ossidazione crescono destra verso sinistra.

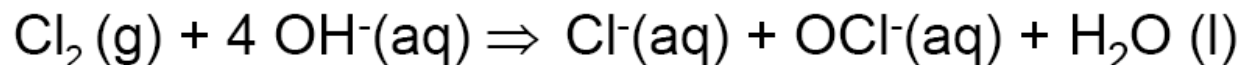
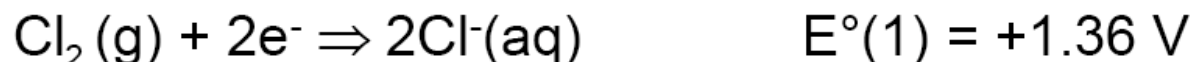
Per il Cloro in soluzione basica:



quindi $E^\circ = +0.42\text{V}$ per la semireazione:



e $E^\circ = +1.36\text{V}$ per la semireazione (red):



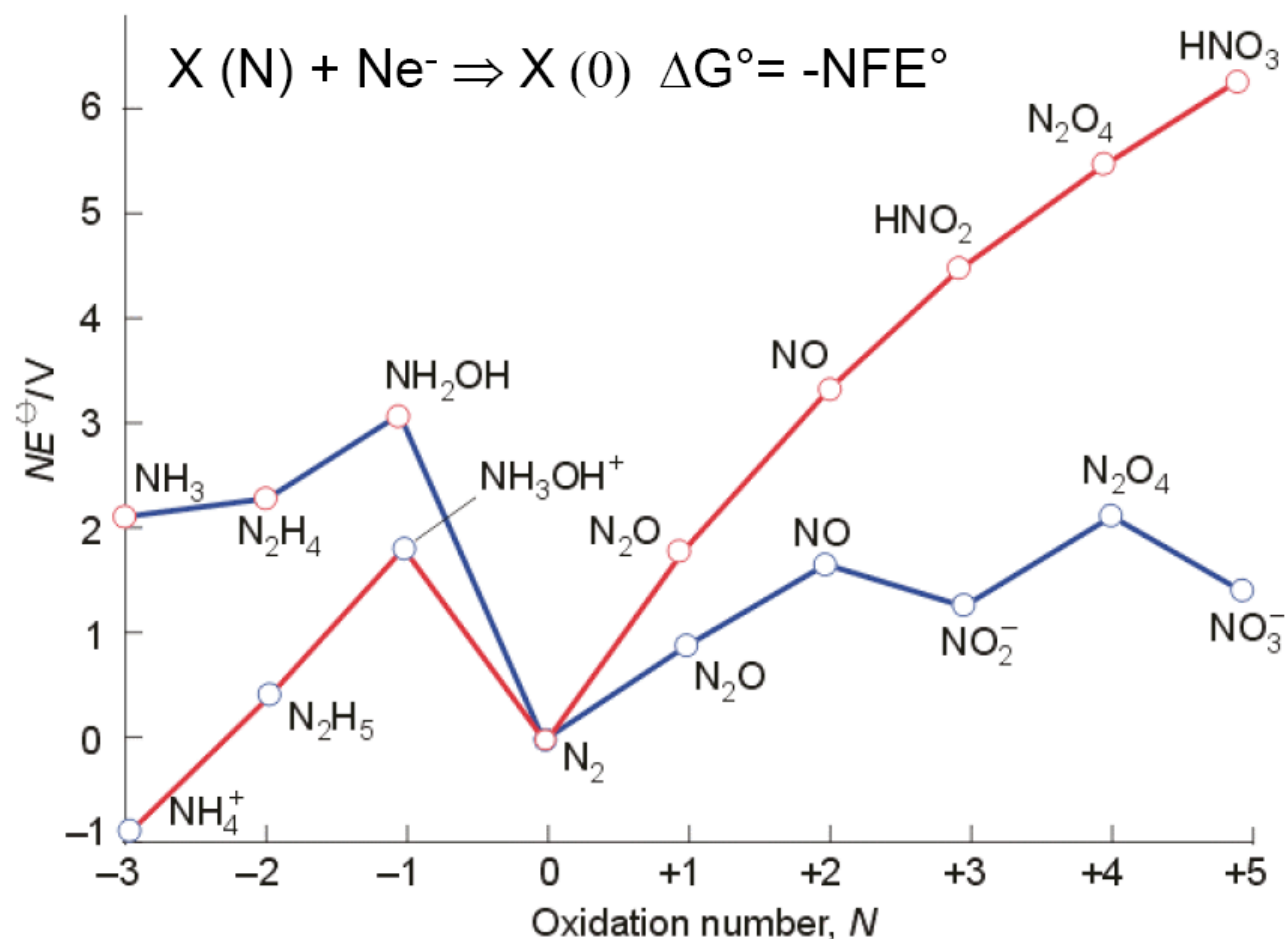
$$\Delta E^\circ = E^\circ(1) - E^\circ(2) = +0.94\text{ V}$$

Cl_2 è instabile rispetto al disproporzionamento a $\text{pH} = 14$ con $[\text{OH}^-] = 1$

Diagrammi di Frost

per un elemento X: grafico di NE° per la coppia $X^{(N)}/X^{(0)}$ al variare di N

$NE^\circ \propto -\Delta G_F^\circ$: valori di NE° danno la **stabilità relativa di $X^{(N)}$ rispetto a $X^{(0)}$** :
più positivo è nE° , più negativo è ΔG° e maggiore la tendenza a ridursi
(instabilità) di un dato stato ossidato $X^{(N)}$ rispetto a $X^{(0)}$



Nei diagrammi di Frost:

Quanto maggiore è la pendenza di un segmento tra due specie, tanto più positivo il potenziale della coppia corrispondente :

Date le due semireazioni:



La differenza tra la (2) e la (1) è:

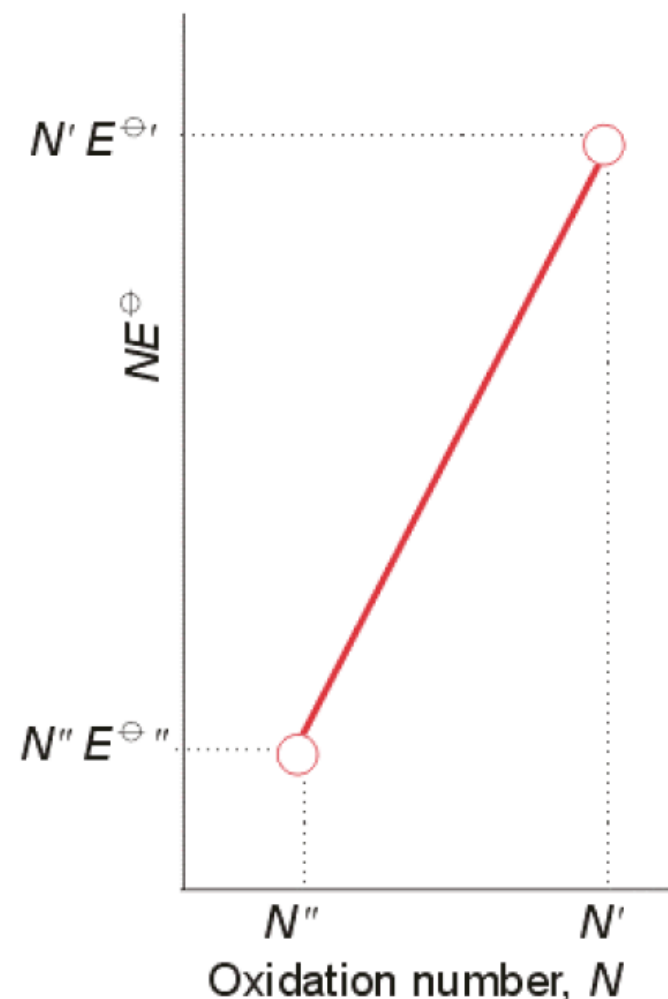


$$\text{Con } \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ'} - \Delta G^{\circ''} = -F(N'E^{\circ'} - N''E^{\circ''}) = -F(N' - N'')E^{\circ}$$

Quindi, per una coppia qualsiasi:

$$E^{\circ} = (N'E^{\circ'} - N''E^{\circ''}) / (N' - N'')$$

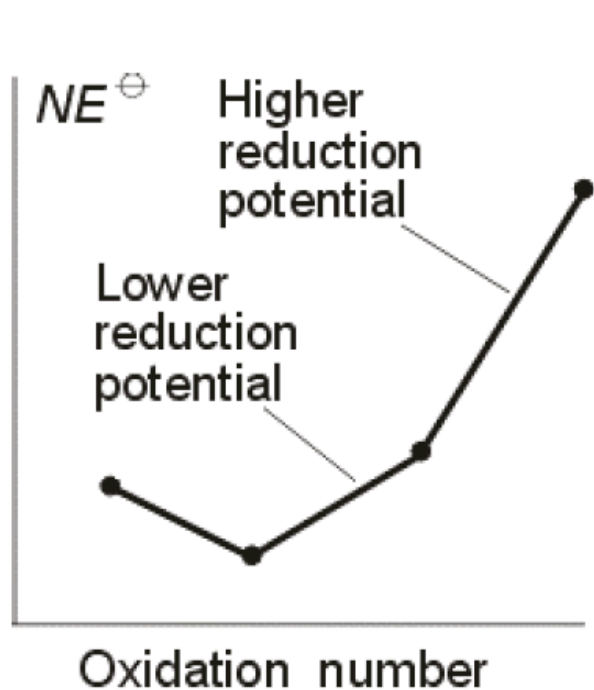
che è proprio la pendenza tra i due punti nel diagramma di Frost



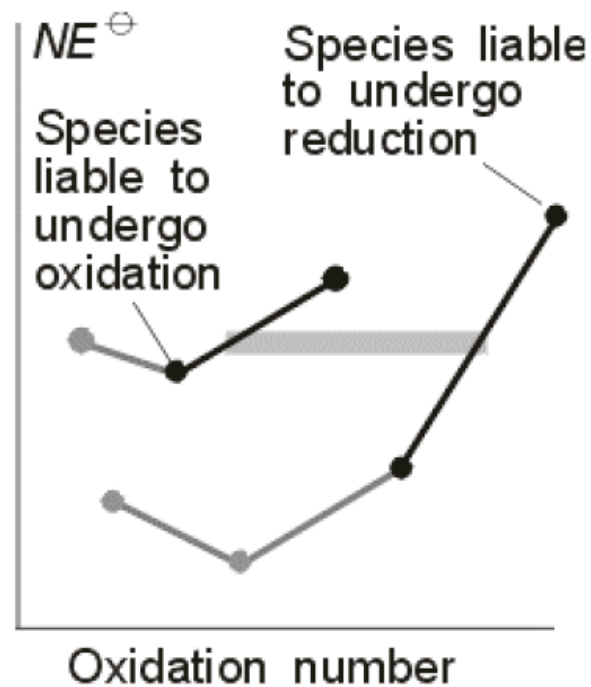


Sarà più ossidante la coppia con pendenza maggiore (*positiva*)

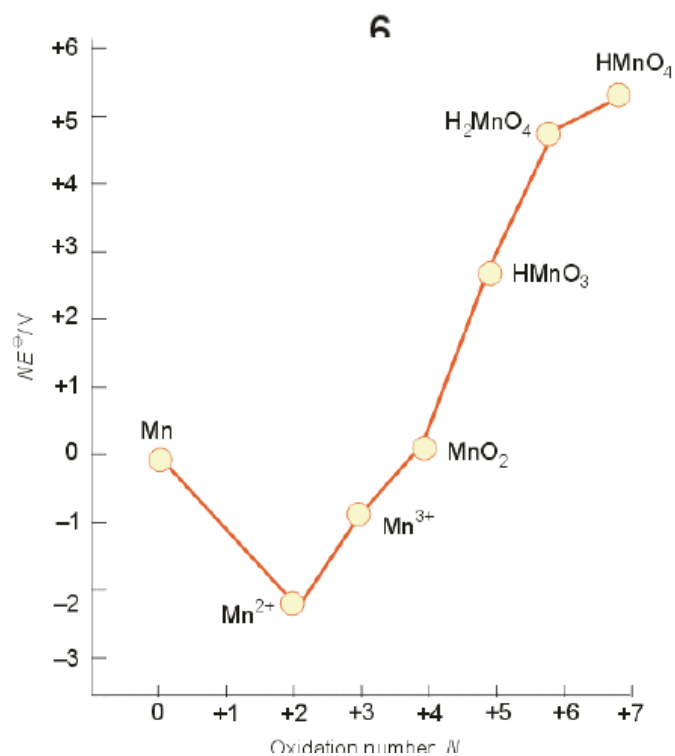
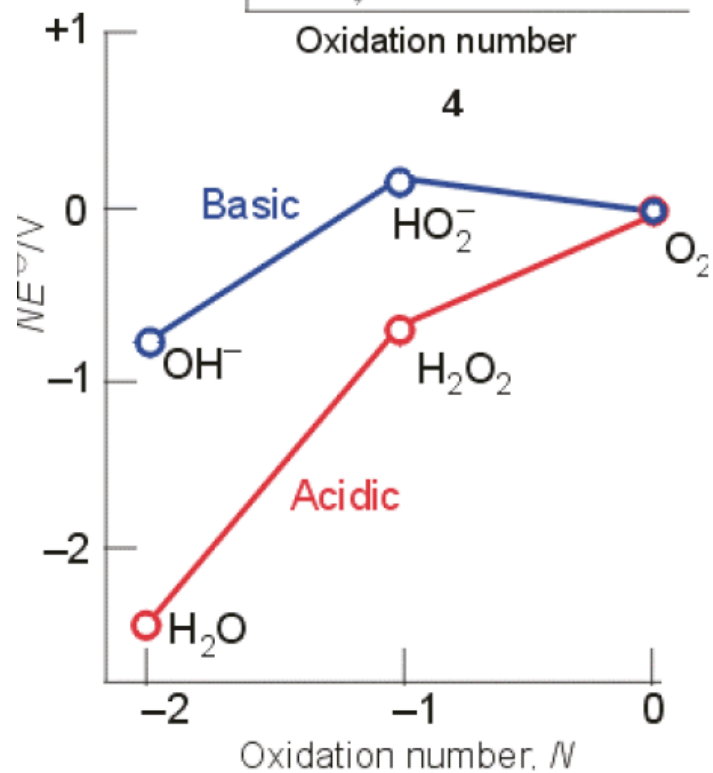
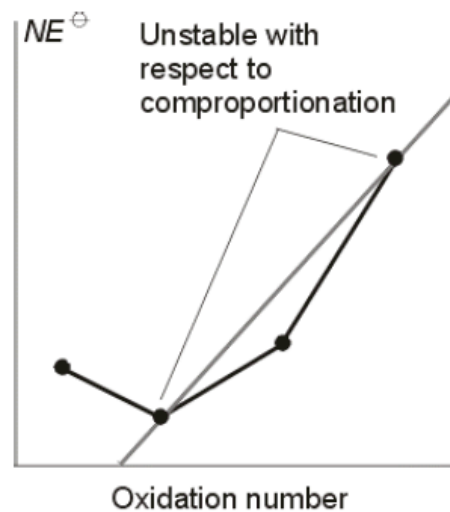
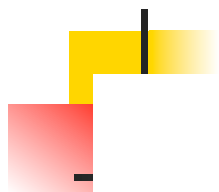
Sarà più riducente la coppia con pendenza *più negativa*



2



3

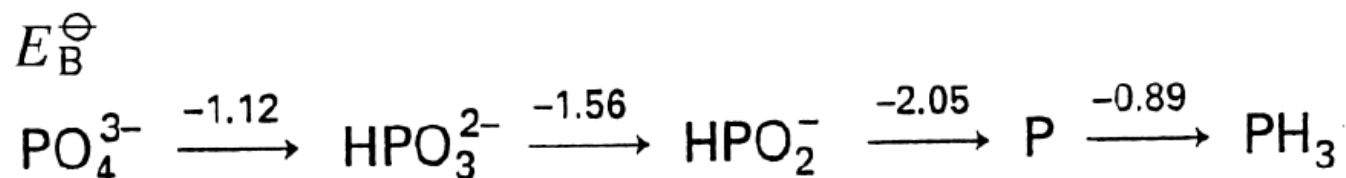
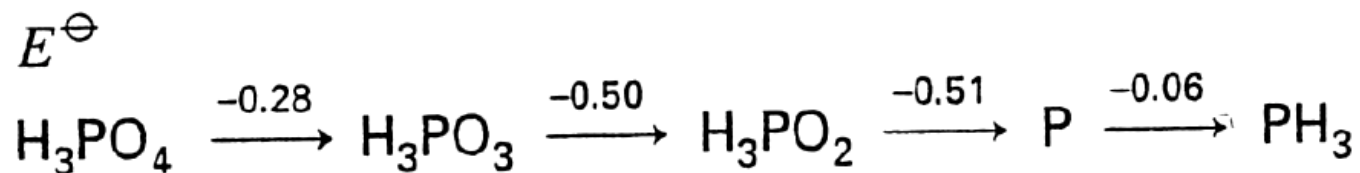


Dipendenza dei potenziali dal pH

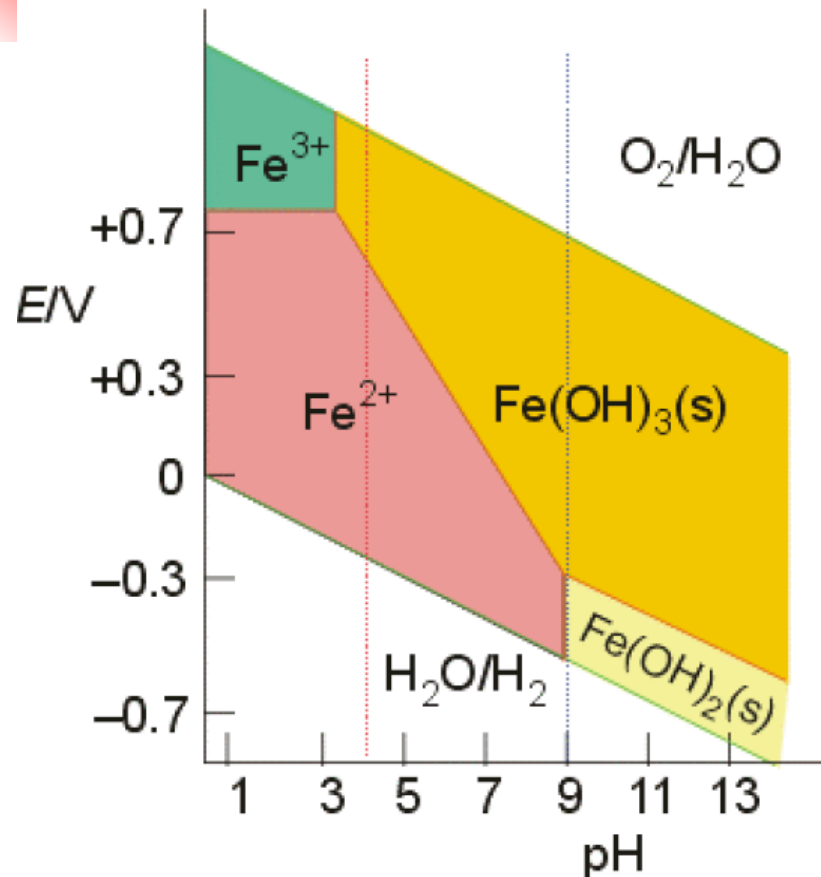
I diagrammi di Latimer e di Frost normalmente sono dati a $\text{pH} = 0$, $a(\text{H}^+) = 1$ e/o a $\text{pH} = 14$, $a(\text{OH}^-) = 1$.

Riduzioni che coinvolgono oxoanioni sono favorite in ambiente acido perché vengono consumati H^+ o (se si preferisce) vengono prodotti OH^- .

Riduzioni: elettroni a sin $\Rightarrow$ H^+ a sin o OH^- a dx. Più elevati i potenziali di riduzione di queste specie in ambiente acido.



Diagrammi di Pourbaix



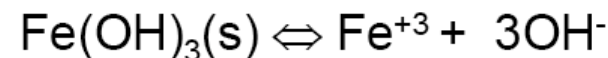
Versione semplificata di diagramma di Pourbaix per specie di Fe in presenza di H₂O ([Feⁿ⁺] = 1.0 10⁻⁵)

Condizioni di pH e potenziale per cui le specie rappresentate sono termodinamicamente stabili.

Ad esempio l'equilibrio $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$
 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$

linea orizzontale perché non dipende da pH fino a che non inizia la precipitazione di idrossido di Fe³⁺.

Da quel punto la concentrazione di Fe³⁺ è dettata dalla K_{ps} di Fe(OH)₃.



$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 6.3 \cdot 10^{-38}$$

precipitazione indipendente da coppie redox ⇒ linea verticale;

se $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ precipitazione inizia a
 $[\text{OH}^-] = (K_{\text{ps}}/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3} = (6.3 \cdot 10^{-33})^{1/3} = 1.8 \cdot 10^{-11}$

$$\text{pOH} = 10.7 \quad \text{pH} = 14.0 - \text{pOH} = 3.2$$

Linea $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$: dipende da pH ed è una redox $\Rightarrow$ ha pendenza negativa: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$

Possiamo scrivere $E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}^{+2}) - 0.059 \log [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^3$ (1)

Quanto vale $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}^{+2})$?

è difficile perché, come si vede nel diagramma, non avviene in condizioni standard di $[\text{OH}^-]$ (pH = 14) né di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (pH = 0)

Possiamo utilizzare $E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2})$ esprimendo $[\text{Fe}^{+3}]$ in funzione della $K_{\text{ps}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 6.3 \cdot 10^{-38}$

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log [\text{Fe}^{+3}] / [\text{Fe}^{+2}] =$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log K_{\text{ps}} / [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^3 \quad \text{da cui}$$

$$E = \{E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log K_{\text{ps}}\} - 0.059 \log [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^3 \quad \text{e confrontando}$$

con la (1) $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}^{+2}) = E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log K_{\text{ps}} = (0.77 - 2.20)\text{V}$
 $= -1.43 \text{ V} \quad (\text{a pH} = 14)$

Esprimo ora la (1) in funzione del pH sostituisco $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ e ho

$$E = E^\circ + 0.059 \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^3 / [\text{Fe}^{+2}] K_w^3) = E^\circ + 0.059(42) + 0.059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]^3 / [\text{Fe}^{+2}] =$$

$$= -1.43\text{V} + 2.48\text{V} - 0.177\text{pH} - 0.059 \log [\text{Fe}^{+2}] = 1.05\text{V} - 0.177\text{pH} - 0.059 \log [\text{Fe}^{+2}]$$

1.05V è l' E° della reazione $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{e}^- + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + \frac{9}{2} \text{H}_2\text{O}$

Per la linea di equilibrio: $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2\text{OH}^-$

$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^2 = 7.9 \cdot 10^{-15}$ precipitazione indipendente da coppie redox; per $[\text{Fe}^{+2}] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ avviene a

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{ps}} / [\text{Fe}^{+2}])^{1/2} = (7.9 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 2.8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.7 \quad \text{pH} = 14.0 - \text{pOH} = 9.3$$

La linea di equilibrio: $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

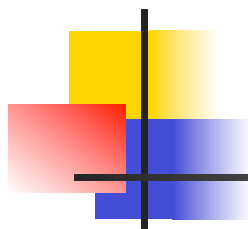
è una redox e dipende da pH $\Rightarrow$ linea con pendenza negativa ma meno della $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$. Posso procedere come in quel caso:

Possiamo scrivere $E = E^\circ(\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) / \text{Fe(OH)}_2(\text{s})) - 0.059 \log [\text{OH}^-]$ (2)

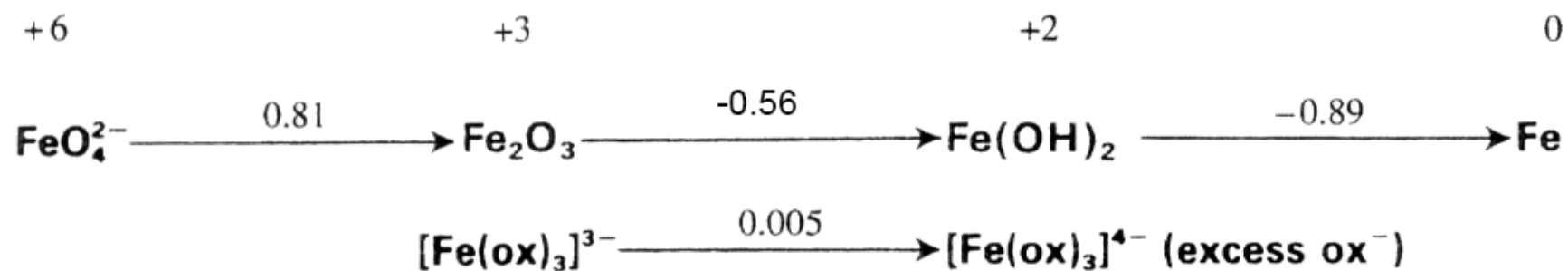
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log [\text{Fe}^{+3}] / [\text{Fe}^{+2}] \quad \text{ricavando } [\text{Fe}^{+3}] \text{ e } [\text{Fe}^{+2}] \text{ da}$$
$$K_{\text{ps}}(\text{Fe(OH)}_3) = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 6.3 \cdot 10^{-38} \quad K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^2 = 7.9 \cdot 10^{-15}$$
$$[\text{Fe}^{+3}] = 6.3 \cdot 10^{-38} / [\text{OH}^-]^3 \quad [\text{Fe}^{+2}] = [7.9 \cdot 10^{-15} / [\text{OH}^-]^2]$$

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log \{ (6.3 \cdot 10^{-38} / [\text{OH}^-]^3) ([\text{OH}^-]^2 / 7.9 \cdot 10^{-15}) \} =$$
$$= E^\circ(\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}) + 0.059 \log(8.0 \cdot 10^{-24}) - 0.059 \log [\text{OH}^-] =$$

$$= (0.77 - 1.36)\text{V} - 0.059 \log [\text{OH}^-] = -0.59\text{V} - 0.059 \log [\text{OH}^-] = -0.59\text{V} + 0.059 \text{pOH}. \quad \text{Quindi a pH} = 0 \quad E = -0.59\text{V} + (0.059) \cdot 14 \text{ V} = 0.24 \text{ V}$$

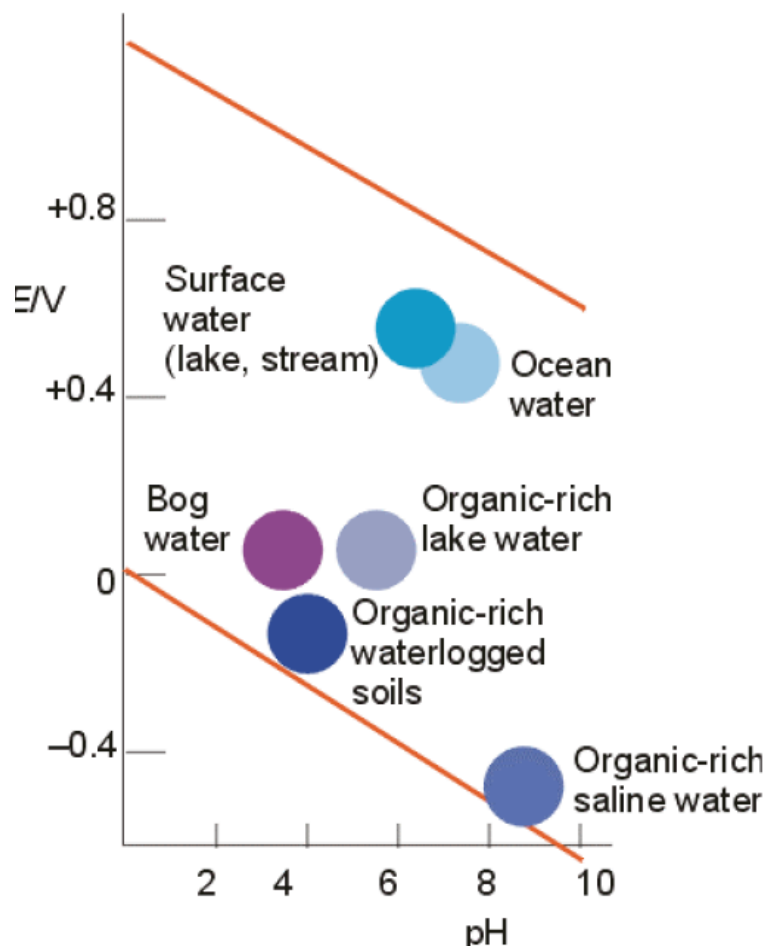


Basic solution



Stabilità redox delle specie e composizione in acque naturali

I diagrammi di Pourbaix aiutano a identificare le specie presenti in condizioni di pH e potenziale definito. In acque naturali pH è in genere determinato dagli equilibri tra CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} . Le acque superficiali sono ricche di O_2 ($E^\circ = 1.23\text{V}$).

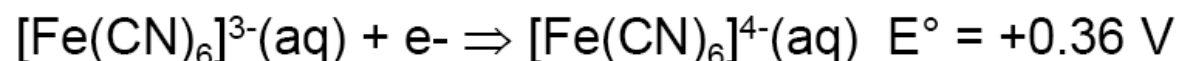
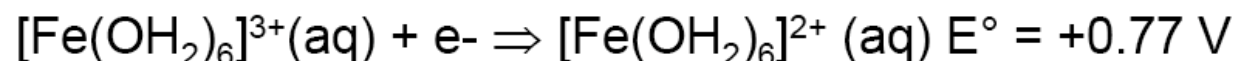


L'attività biologica (respirazione, ossidazioni varie - non quella fotosintetica!) riduce $[\text{O}_2]$ e genera CO_2 . In presenza di contaminanti organici, l'ambiente è quindi riducente, specialmente sul fondo.

Ciclo dinamico del ferro in acqua (in funzione della profondità):

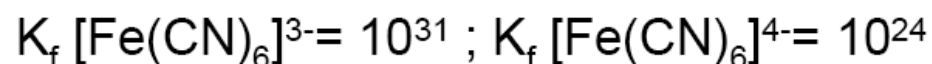
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ può esistere solo in ambiente molto acido; quindi non è presente in acque naturali. C'è però Fe(III) nei minerali (Fe_2O_3) e in zone superficiali delle acque dove è il prodotto di ossidazione di $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Fe_2O_3 tende poi a sedimentare dove viene ridotto a Fe^{2+} . Per diffusione, Fe^{2+} raggiunge le zone superficiali, ed è riossidato a Fe_2O_3 etc.

Influenza della formazione di complessi su potenziali redox

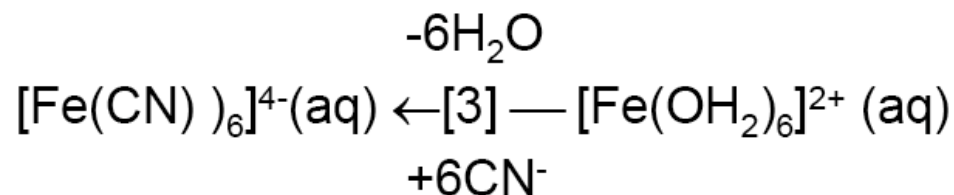
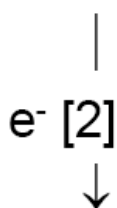
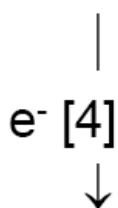
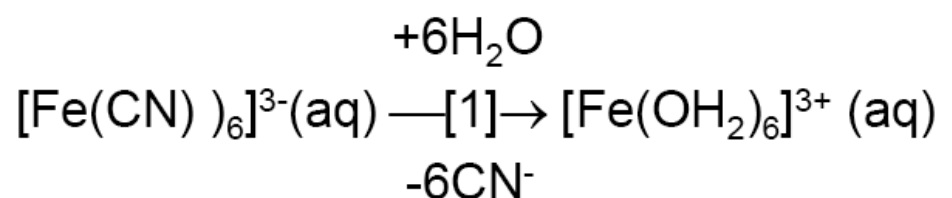


Fe(III) è meno ossidante in presenza di ioni cianuro, ovvero :

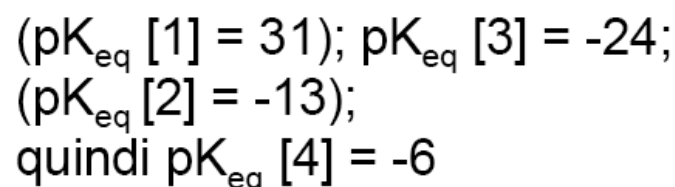
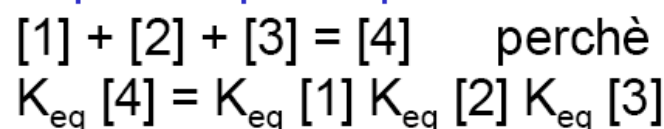
Fe(III) è stabilizzato da CN^- più di Fe(II)



Le K_f dei complessi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ si riflettono nell' E° della coppia).



In pratica per le pK :



Il fatto che $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ abbia una K_f molto più grande di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ rende $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ un ossidante più debole di $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ come si vede confrontando gli E° delle due coppie. Stabilizzo la specie ossidata più di quella ridotta.

Potenziali di Riduzione : Aspetti cinetici

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, che esista un percorso o meccanismo di trasferimento cineticamente accessibile

Quali reazioni redox sono veloci e quali lente ?

Indicativamente :

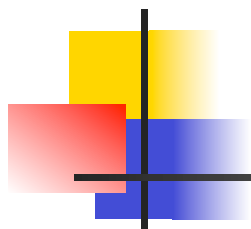
Reazioni tra coppie con E° diversi di almeno 0.6 V sono veloci (a meno che si abbia passivazione). Altre red-ox *possono* essere lente.

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

Il ferro [$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44$ V] dovrebbe sciogliersi in acqua a pH=7

($E^\circ(H^+ /H_2) = -0.059$ pH = -0.42 V) Per la sovratensione, si scioglie solo in ambiente acido $E^\circ(H^+ /H_2) \approx 0$. Discorsi analoghi valgono per Zn, Cr, Al, Mg etc.

Ci possono essere anche effetti di passivazione ad esempio di HNO_3 conc. con Al, Fe, Cr, Cu



Come interpretare i seguenti comportamenti chimici ?

Zn si scioglie *facilmente* in acidi forti

Cu *non* si scioglie in HCl

Cu si scioglie in HNO_3

Al *non* si scioglie in HNO_3 concentrato ma solo diluito

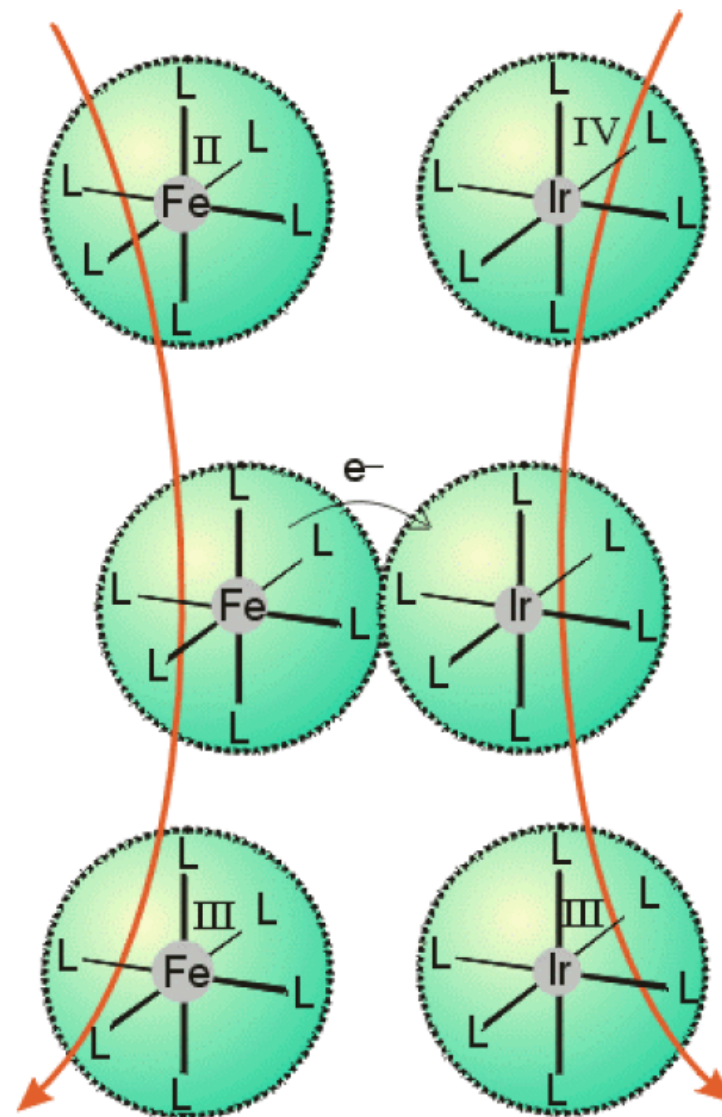
Al si scioglie in HCl

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:

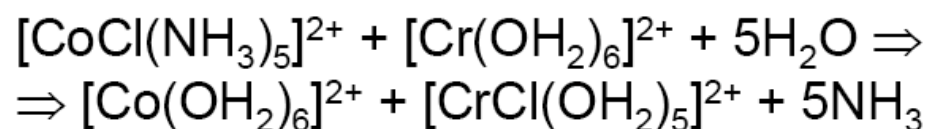
$$\ln(\text{velocità di reazione}) \propto E(1) - E(2)$$



Trasferimento di elettroni : meccanismo a sfere interne

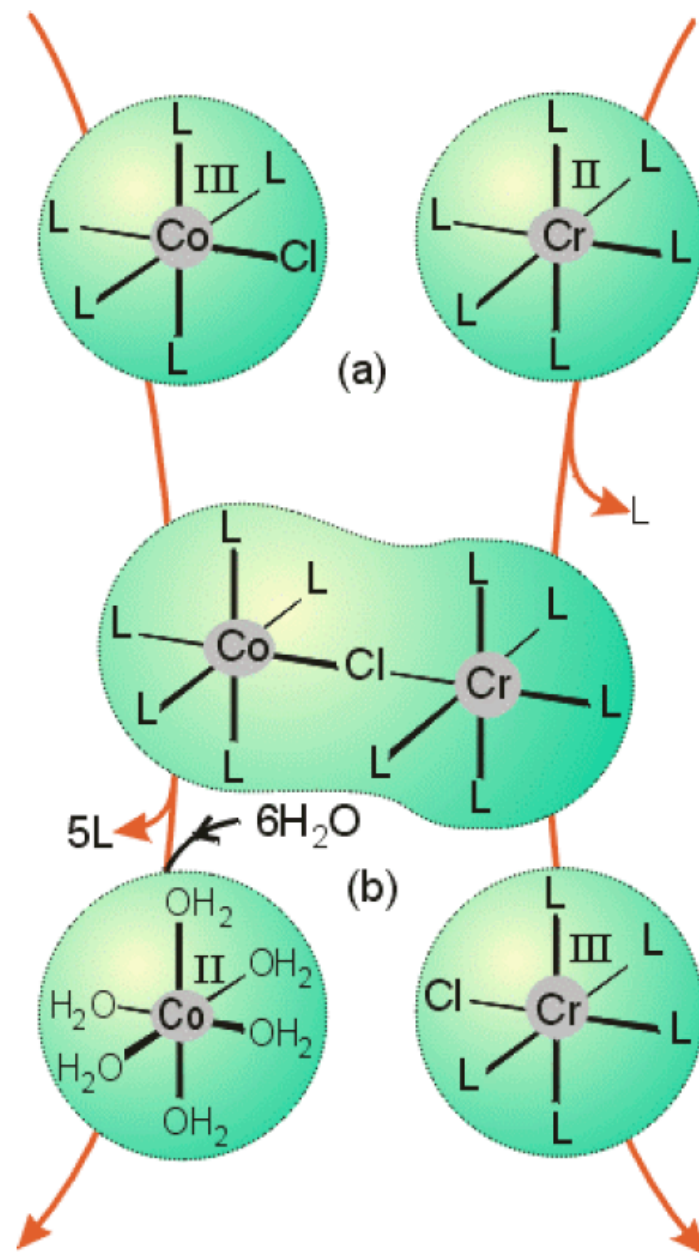
Processo redox in cui avviene un significativo riarrangiamento delle sfere di coordinazione dei centri di reazione redox :

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



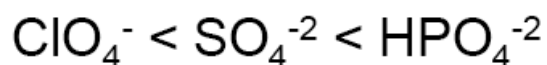
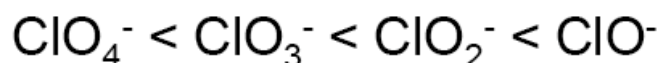
Il meccanismo prevede :

1. formazione di un complesso polinucleare con leganti a ponte
2. trasferimento elettronico mediato dal legante
3. dissociazione in frammenti mononucleari
4. eventuale sostituzione dei leganti
5. In genere maggiore è la differenza tra i potenziali delle due coppie, più grande è la velocità

Questo meccanismo è comune in presenza di leganti polidentati (SCN⁻, CN⁻, azoto, N₃³⁻, μ -alogenuri, pirazine, etc.)

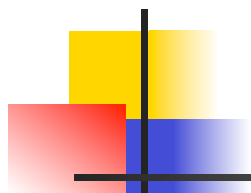
Meccanismi a sfere interne comuni per ossanioni:

In genere velocità diminuiscono all'aumentare di nr. di ox



Ha anche importanza il raggio dell'atomo centrale: la velocità aumenta all'aumentare del raggio a parità di nr. di ox





Generalizzazioni empiriche

Quando si sviluppano molecole biatomiche neutre (O_2 , Cl_2 , H_2 etc.)
meccanismi complicati, sovratensione ca. 0.5-0.6 V, reazioni lente!

In generale sono lente anche le reazioni redox “non complementari”:
cambiamento di numero di ossidazione sulla specie ossidante e
riducente sono diverse.

Devono avvenire in più passaggi.

Esempi: reazioni tra ossanioni (in cui le differenze di nr di ox è spesso 2,
con metalli di transizione in cui le redox avvengono in passi di un e^-

Extraction of Metals

-the chemistry behind

Oxygen	46.71	1774
Silicon	27.69	1824
Aluminum	8.07	1825
Iron	5.05	ancient
Calcium	3.65	1808
Sodium	2.75	1807
Potassium	2.58	1807
Magnesium	2.08	1755
Titanium	0.62	1791
Hydrogen	0.14	1776
Phosphorus	0.13	1669
Carbon	0.094	ancient
Manganese	0.09	1774
Sulfur	0.052	ancient
Barium	0.05	1808
Chlorine	0.045	1774
Chromium	0.035	1797
Fluorine	0.029	1886
Zirconium	0.025	1789
Nickel	0.019	1751

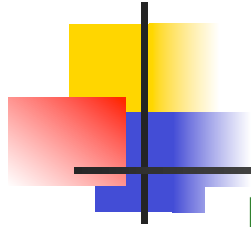
92 %

99.5 %

All other
elements =
0.03 %

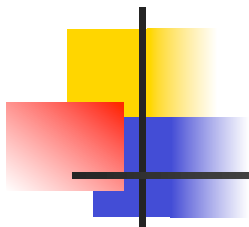
99.97 %

Need for
efficient
separation
techniques



Methods of Separation / Extraction

- 1. Mechanical separation**
- 2. Thermal decomposition**
- 3. Displacement of one element by other**
- 4. High temperature chemical reduction**
- 5. Electrolytic reduction**

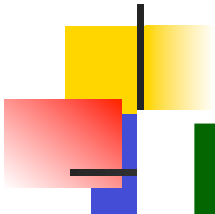


Mechanical separation

Free elemental form – unreactive elements

Coinage & Pt metals

Gold; 19.3 g/cm^{-3} , separated by *panning*



Thermal decomposition

Unstable compounds $\xrightarrow{\Delta}$ Constituent elements



Marsh test: As, Sb salt + $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

$\text{As/SbH}_3 \rightarrow$ Silver mirror of the metal

Decomposition of NaN_3 to Na and N_2

Mond process; production of nickel

van Arkel process

Displacement of one element by other

In principle, any element may be displaced by another element which has more negative E° in electrochemical series.

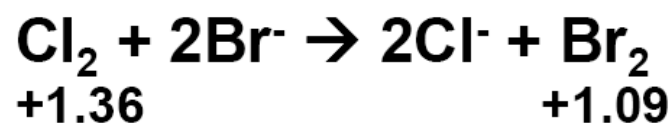
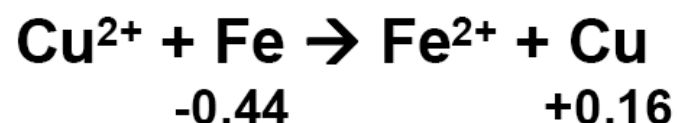
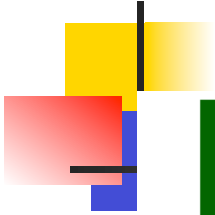


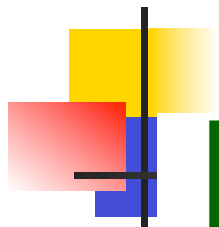
Table 5.2 Selected standard potentials at 298 K; further values are included in *Resource section 2*

Couple	E° / 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
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$[\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-}(\text{aq})$	+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



High temperature chemical reduction

1. **Many metals are found as their oxides**
2. **Oxide Ores: Directly reduced (smelted) to the metal. General reducing agents: C , Al, Si, H₂. Carbon is the most widely used reducing agent (can form carbide)**
3. **Sulfide Ores: First roasted to convert them to oxide and then reduced to the metal (for thermodynamic reasons oxides rather than sulfides used) (SELF REDUCTION)**
4. **Other metals as reducing agents**



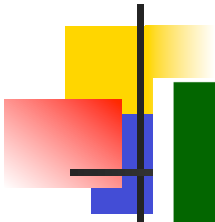
Electrolytic reduction

- 1. Electron – the strongest known reducing agent.**
- 2. Highly electropositive metals, e.g. alkaline earth metals are produced this way (Electrolytic reduction of their fused halides)**
- 3. Ionic materials (salts) are electrolyzed – reduction at cathode**
- 4. Excellent method, gives pure metal, but expensive**



Methods of Separation / Extraction

- 1. Mechanical separation**
- 2. Thermal decomposition**
- 3. Displacement of one element by other**
- 4. High temperature chemical reduction**
- 5. Electrolytic reduction**



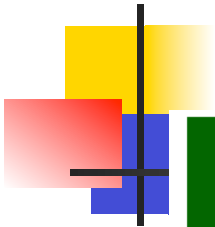
High-T chemical reduction Thermodynamic considerations

1. Used to identify which reactions are spontaneous under the prevailing conditions.
2. To choose most economical reducing agent and reaction condition

Criterion for spontaneity

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

- Negative ΔG° corresponds to $K > 1$; favorable reaction
- Kinetics is not important as reductions are done at high. temp & fast

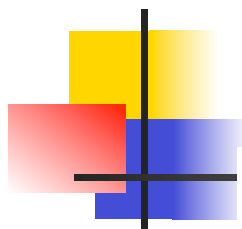


High-T chemical reduction Thermodynamic considerations

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$$

For the formation of metal oxide,
 $2M(s) + O_2(g) \rightarrow 2MO(s)$

- ΔS is negative; because oxygen gas is used up.
- If temperature is raised, $T\Delta S$ becomes more negative
- Thus the free energy change (ΔG°) increases with an increase in temperature



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$$

The free energy changes that occur when one gram molecule of a common reactant (O_2) is used, is plotted against temperature.

This graph is called Ellingham Diagram

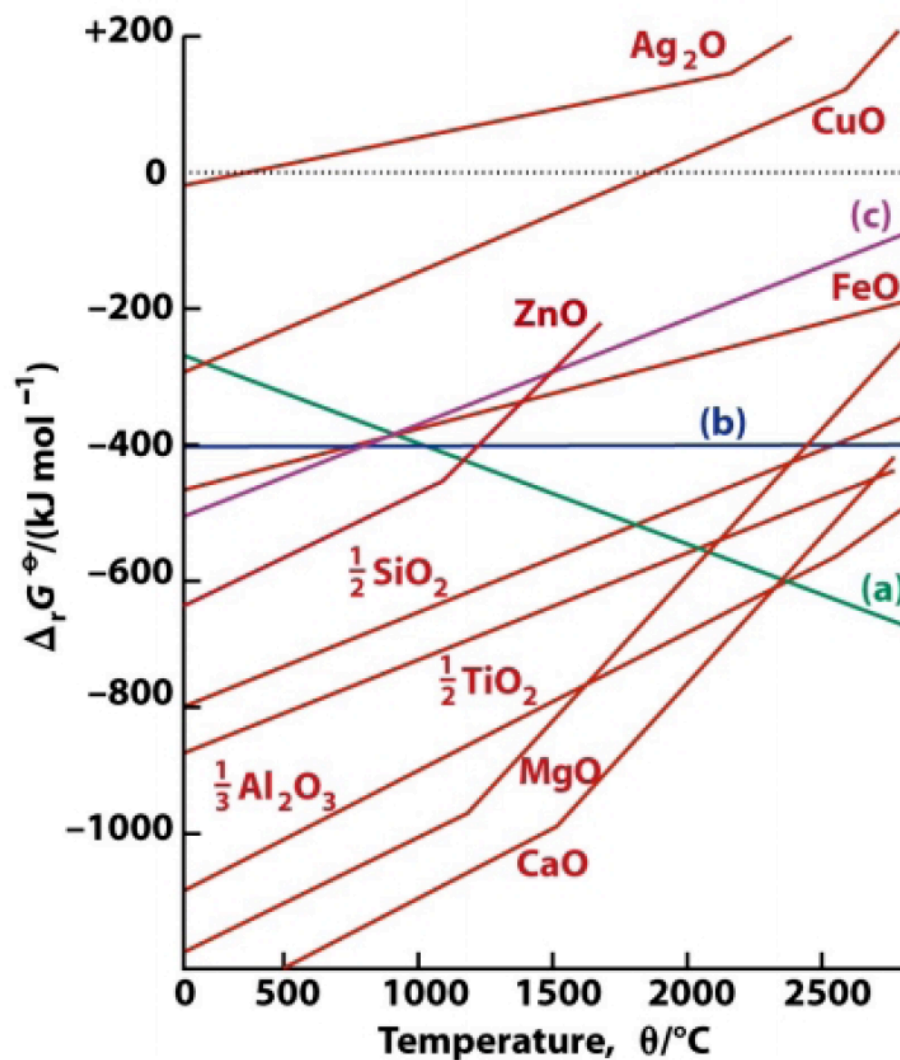
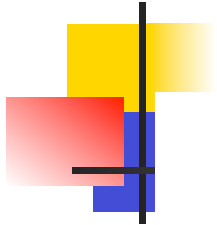


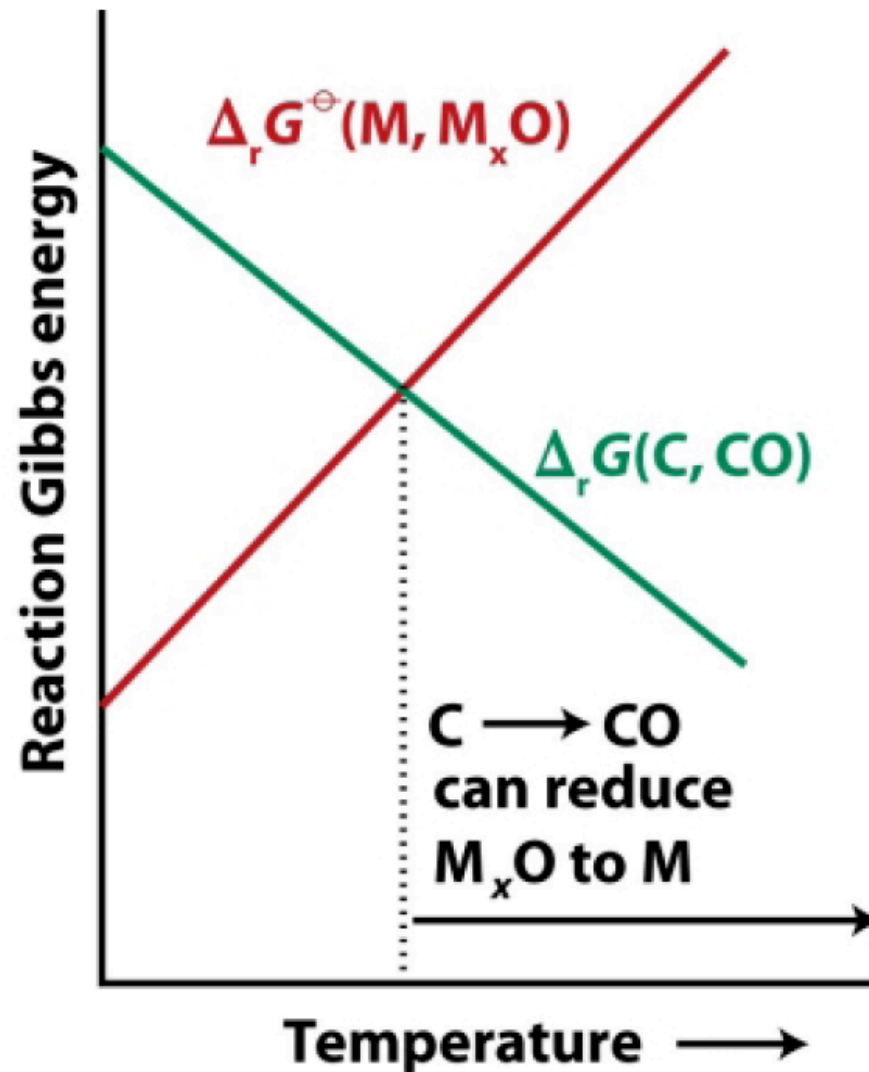
Figure 5-16
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



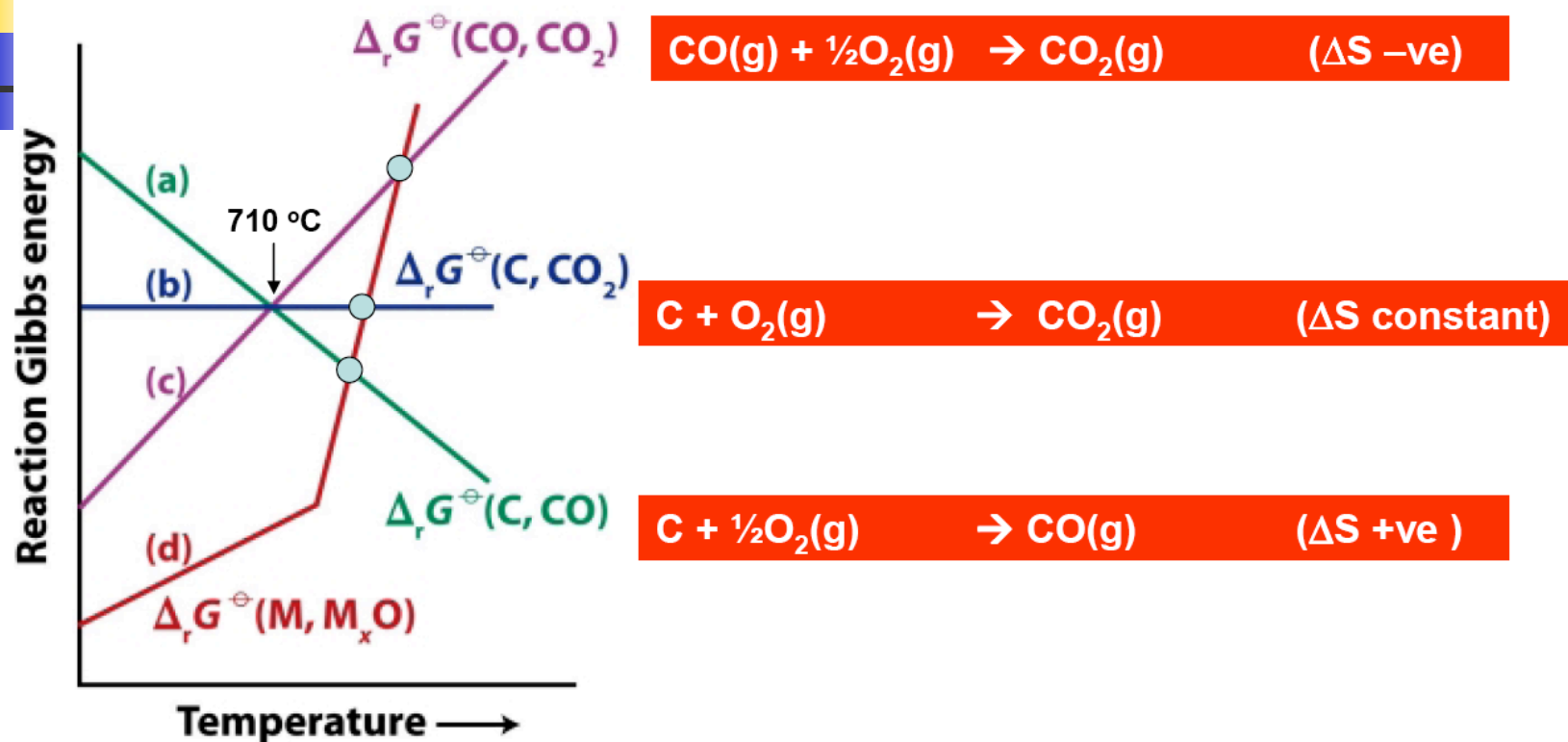
Properties of Ellingham diagram

- All metal oxide curves slop upwards
- If materials melt / vaporize, the slope changes
- When the curve crosses $\Delta G^\circ = 0$, decomposition of oxide begins (Ag, Au, Hg)
- Electropositive metal curves are at the bottom of the diagram
- Any metal will reduce the oxide of other metal which is above in Ellingham diagram (the ΔG° will become more negative by an amount equal to the difference between the two graphs at a particular temperature)

Carbon as the reducing agent



$$\Delta G^\ominus = \Delta G^\ominus(C, CO) - \Delta G^\ominus(M, MO)$$



When $\text{C} \rightarrow \text{CO}$ line is below $\text{M} \rightarrow \text{MO}$ line, C reduces the MO and produces CO .
 When $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ line is below $\text{M} \rightarrow \text{MO}$ line, C reduces the MO and produces CO_2 .
 When $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ line is below $\text{M} \rightarrow \text{MO}$ line, CO reduces the MO and produces CO_2 .

The three curves intersect at 710 °C
 Below 710 °C, CO is better reducing agent.
 Above 710 °C, carbon is better reducing agent.

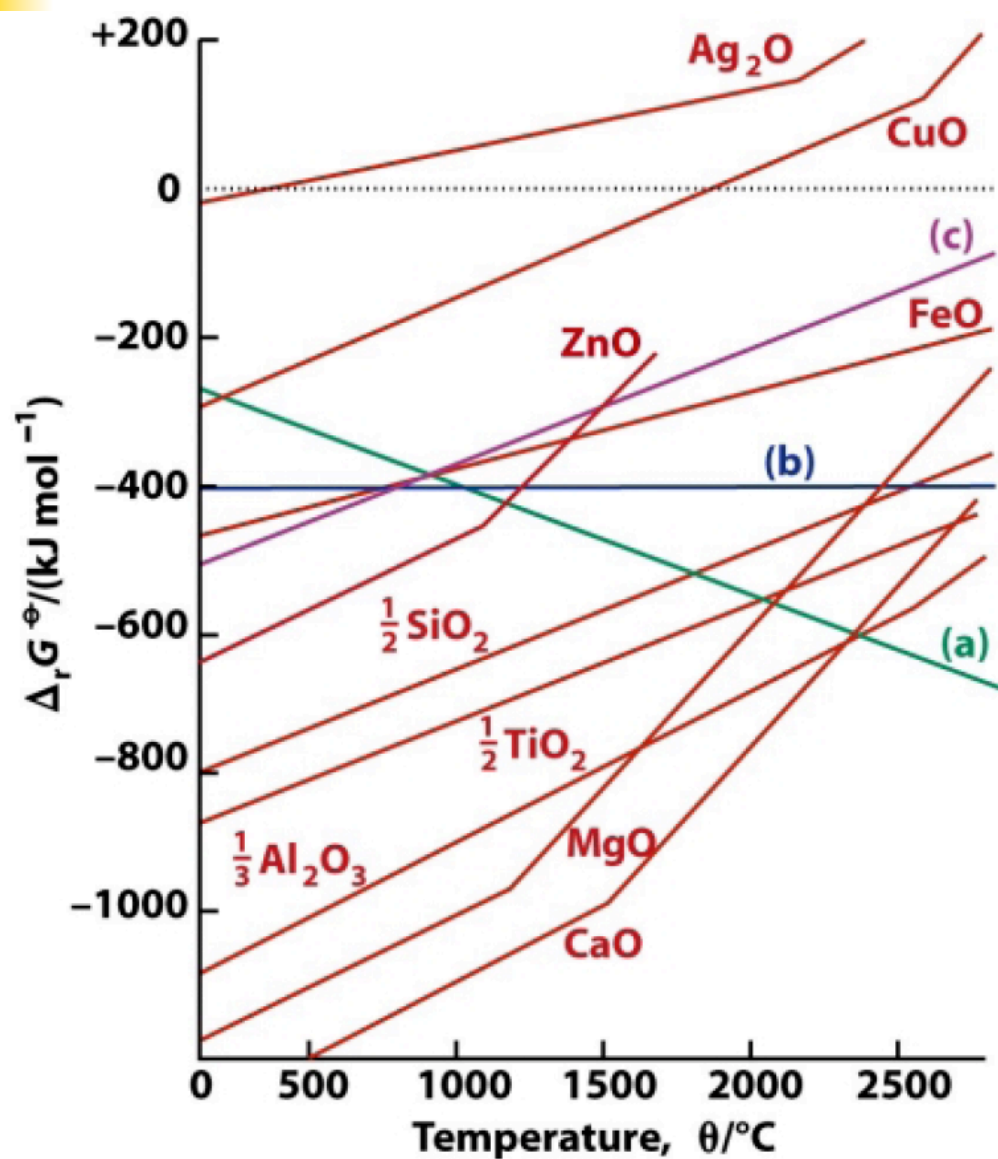
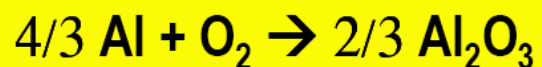
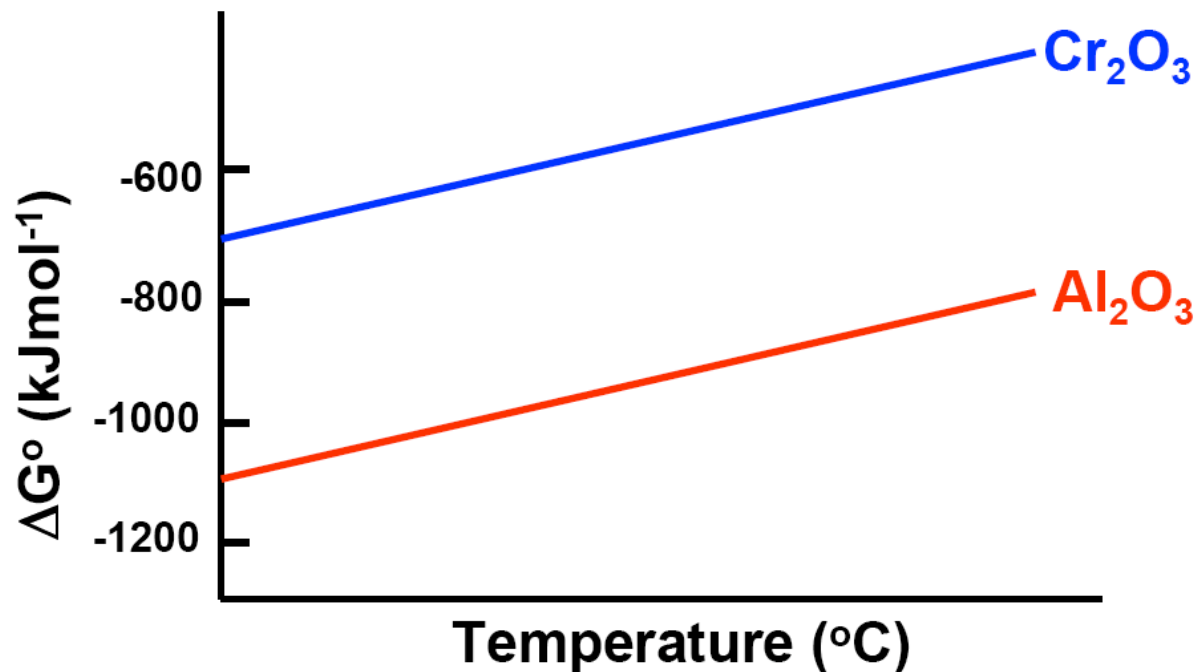


Figure 5-16
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

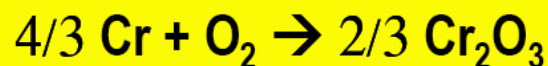
Using ED, find out what is the lowest temp. at which ZnO can be reduced to Zn by carbon. What is the overall reaction?

What is the minimum temp. required for the reduction of MgO by carbon?

Thermit Process – Sacrificial Method



$$\Delta H = -266 \text{ Kcal/mol}$$

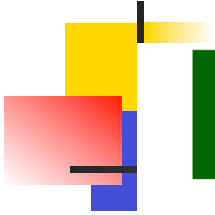


$$\Delta H = -180 \text{ Kcal/mol}$$

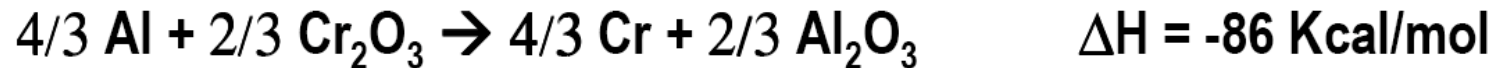


$$\Delta H = -86 \text{ Kcal/mol}$$

$\Delta G \approx \Delta H$ (since ΔS is similar)



Thermit Process – Details



ΔG is negative at all temperatures.

ΔS is very small since there are no gaseous products

Hence, ΔG is approximately same at different temperatures

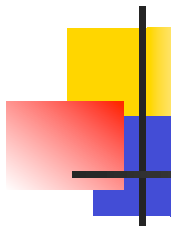
However Al reduction requires higher temperature to trigger off.

Kinetic factor: Activation energy

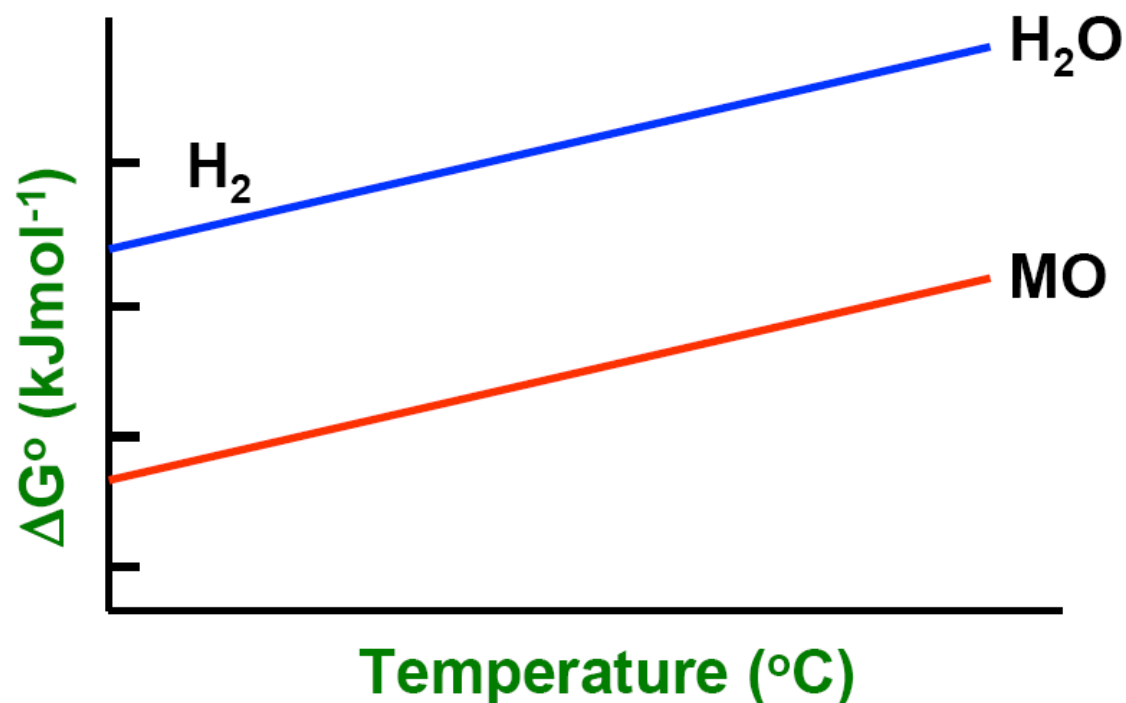
Priming the reaction with Mg-ribbon and barium peroxide / a $\text{KNO}_3 + \text{S} + \text{Al}$ pellet is necessary.

The reduction is usually exothermic. Once initiated, the whole mass gets reduced spontaneously.

Alloy formation with Al can take place in some cases.



H₂ -Poor reducing agent



- $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; entropy decreases
- points upwards and runs parallel to many MO curves.
- Up above in the diagram
- Metal hydride formation
- Dissolved (interstitial) hydrogen – poor properties



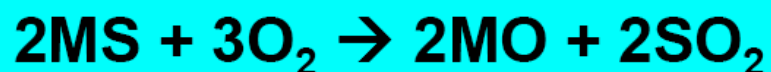
Reduction of Metal Sulfides

Many metals, which are chemically soft, occur as sulfide ores. e.g. Cu, Hg, Zn, Fe, etc.

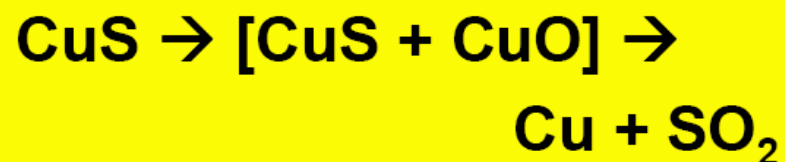
Carbon is not a good reducing agent to for sulfide ores.

$MS + C \rightarrow CS_2$ has no slope in ED.

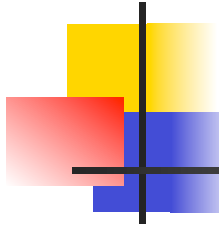
First roasted to MO and
then reduced to metal



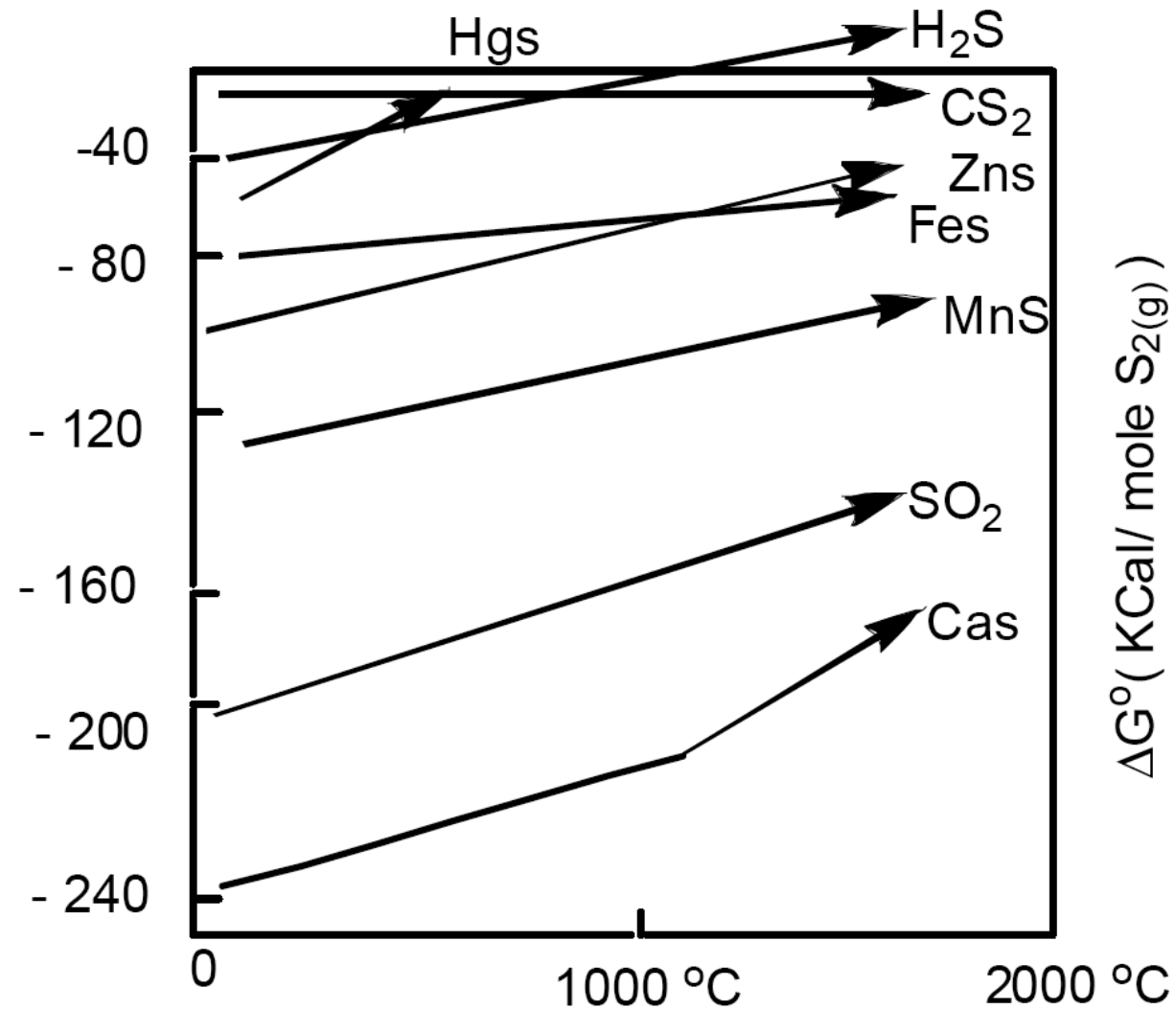
Self reduction:



H_2 is also a poor reducing agent for metal sulfides.

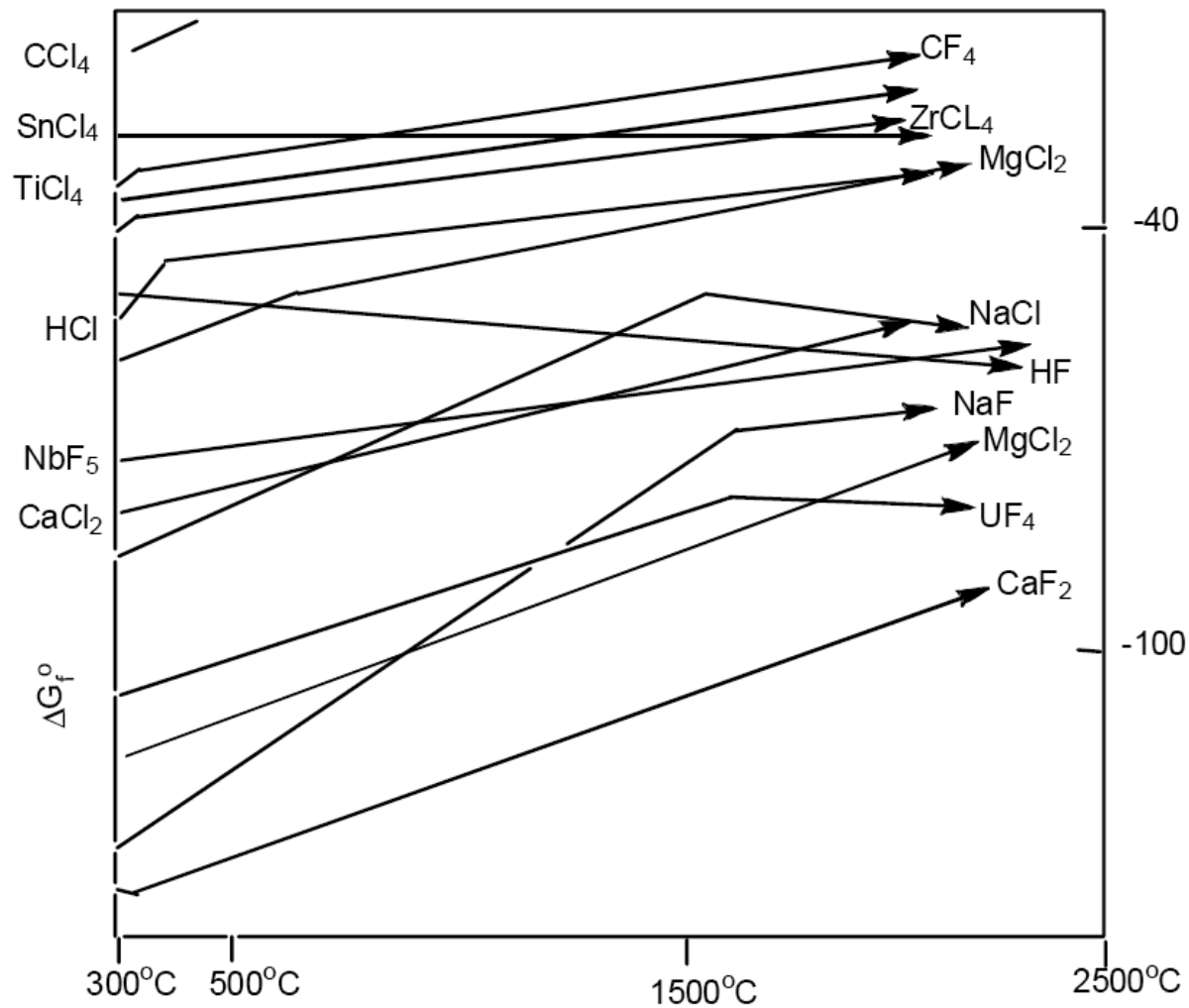


Ellingham diagram – Metal Sulfides





Ellingham diagram – Metal Halides



Purification of Elements

Special attention to metals

1. Fusion, distillation, crystallization.

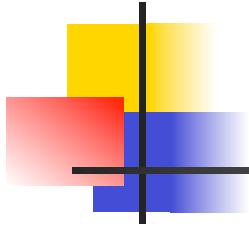
- Fusion removed adsorbed gases (SO_2 , O_2 , etc.)
- Distillation of volatile metals to remove impurities
- Fractional distillation of OsO_4 and RuO_4 from other Pt-metals in the presence of oxidising agents.
- Fractional Crystallization of Pt/Ir as $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$

2. Oxidative refining

- When impurities have more affinity to oxygen than the metal.
- Pig iron contains C, Si, P, and Mn, which can be purified by blowing air through the molten metal in Bessimer Convertor.
- CO , SiO_2 , P_4O_{10} , MnO formed combine with added CaO to give slag
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MnSiO_3

3. Thermal Decomposition

- Carbonyl (Mond process) for purification of Fe, Ni, etc.
- Van Arkel de Boer's filament growth method (ZrI_4 , BI_3 , etc.)
- Decomposition of Hydrides (AsH_3 , SbH_3 etc.)



Purification of Elements

Special attention to metals

- 4. Electrolytic refining**
- 5. Zone refining**
- 6. Chromatographic methods**
- 7. Solvent Extractions**
- 8. Ion-Exchange Methods**