

Red-Ox v1

## 4.1. IL SIGNIFICATO DEI FENOMENI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Le reazioni di ossido-riduzione (redox) sono quelle che comportano cambiamenti nello stato di ossidazione dei reagenti. Tuttavia è più immediato visualizzare queste reazioni come reazioni di trasferimento di elettroni da una specie ad un'altra. Lo ione cadmio solubile,  $\text{Cd}^{2+}$ , per esempio, viene rimosso dalle acque di scarico attraverso la reazione il con ferro metallico. La reazione globale è:



Questa reazione è la somma di due semireazioni, una semireazione di riduzione, in cui lo ione cadmio accetta due elettroni e viene ridotto:



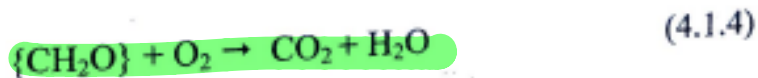
ed una semireazione di ossidazione, in cui il ferro elementare viene ossidato:



Quando queste due semireazioni sono sommate algebricamente, gli elettroni si annullano da entrambe le parti e ne risulta la reazione completa, descritta

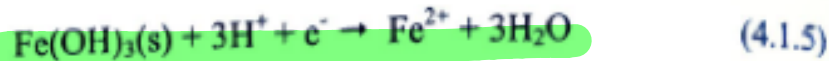
dall'equazione 4.1.1.

I fenomeni di ossidoriduzione sono altamente significativi nella chimica ambientale delle acque naturali e delle acque di scarico. In un lago, per esempio, la riduzione dell'ossigeno ( $O_2$ ) da parte della materia organica, rappresentata da  $\{CH_2O\}$ ,

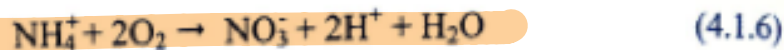


porta ad una riduzione del livello di ossigeno che può essere fatale per i pe-

schi. La velocità con cui le acque di scarico vengono ossidate è cruciale per l'operatività di un impianto di trattamento dei liquami. In un bacino la riduzione del ferro(III) insolubile a ferro(II) solubile,



provoca la contaminazione dell'acqua a causa del ferro, che è difficile da rimuovere negli impianti di trattamento delle acque. In acqua l'ossidazione dell' $NH_4^+$  a  $NO_3^-$ ,



è essenziale per portare l'azoto ammoniacale in una forma assimilabile dalle alghe. Possono essere citati molti altri esempi dei modi attraverso cui i tipi, le

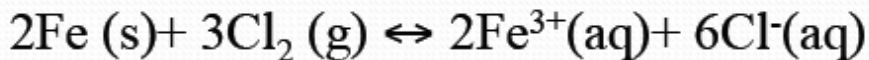
# INTRODUZIONE

- Differenti micro-ambienti saranno caratterizzati da diversi livelli redox
- Quindi una rappresentazione dettagliata delle condizioni redox dipenderà dalla comprensione delle dinamiche dei sistemi acquatici.
- In ogni caso il modello dell'equilibrio fornisce una condizione limite verso la quale il sistema tende ad evolvere.

- **Ossidazione**: Perdita di elettroni.
- **Riduzione**: Guadagno di elettroni.
- **Riducente**: Specie che perde elettroni.
- **Ossidante**: Specie che guadagna elettroni.
- **N° di ossidazione**: la carica elettrica che un atomo in un composto dovrebbe acquistare se gli elettroni di legame fossero associati all'atomo più elettronegativo.
  
- In una reazione redox, uno o più atomi in un composto aumenta il numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti (ossidazione), uno o più atomi in un composto diminuisce il numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti (riduzione).

# SEMI-REAZIONI DI OX e RED

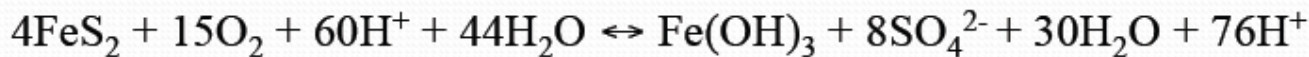
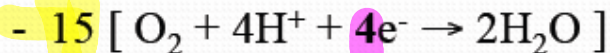
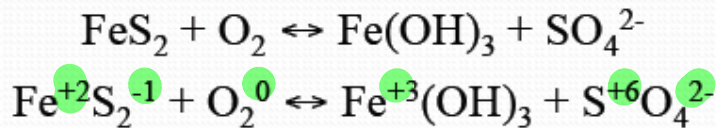
La reazione di ossido-riduzione:



Può essere scritta come la somma di due semi-reakzioni redox:

- $2\text{Fe} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 6\text{e}^-$  (ossidazione)
- $3\text{Cl}_2^0 + 6\text{e}^- \leftrightarrow 6\text{Cl}^-$  (riduzione)
- Tutte le reazioni di ossido-riduzione possono essere rappresentate come la somma di due semi-reakzioni ( o reazioni di semi-cella), una di riduzione e l'altra di ossidazione.
- La separazione delle reazione redox in due semireazioni è utile per il bilanciamento della reazione.

# BILANCIAMENTO REAZIONE RED-OX



- Questa reazione è responsabile dell'acidificazione dell'acqua di drenaggio delle miniere di solfure. Da notare che si formano 4 moli di  $\text{H}^+$  per mole di pirite ossidata.

# ATTIVITÀ ELETTRONICA

- Il pH (  $\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$  ) misura la tendenza relativa di una soluzione ad accettare o donare protoni.
- In modo analogo è possibile definire un parametro che misuri "l'intensità" redox di una soluzione e che viene indicato come **attività elettronica** ( $\text{pe}$ ):

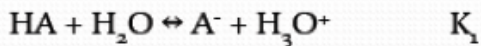
$$\text{pe} = -\log\{e^-\}$$

- **$\text{pe}$  determina l'attività elettronica all'equilibrio e misura la tendenza di una soluzione ad accettare o donare elettroni.**
- **$\text{pe}$  è una proprietà della soluzione e non del singolo equilibrio chimico**, così come il pH è una proprietà della soluzione e non di un singolo equilibrio.

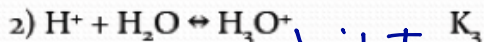
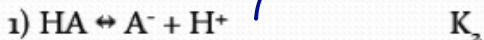


# ATTIVITA' ELETTRONICA (pε)

## Reazione acido - base



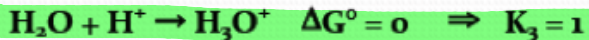
La reazione può essere suddivisa in due semireaz.:



*Dissoziazione*  
*idratazione*

**Per convenzione alla reazione di idratazione del protone (2) si assegna in modo arbitrario**

$$\Delta G^\circ = 0$$



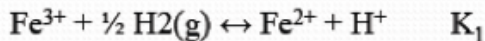
$$K_1 = K_2 \cdot K_3 = K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

~~$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$~~

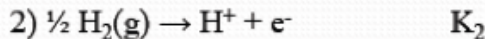
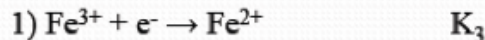
~~$$\log[\text{H}^+] = \log K_1 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$~~

~~$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$~~

## Reazione redox



La reazione può essere suddivisa in due semireazioni:



**Per convenzione alla reazione di ossidazione (riduzione) di H<sub>2</sub> (2) si assegna in modo arbitrario**

$$\Delta G^\circ = 0$$



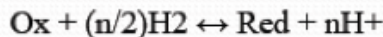
$$K_1 = K_2 \cdot K_3 = K_2 = \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\}} \{\text{e}^-\}$$

$$\{\text{e}^-\} = K_1^{-1} \frac{\{\text{Fe}^{2+}\}}{\{\text{Fe}^{3+}\}}$$

$$-\log\{\text{e}^-\} = \log K_1 + \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}}$$

$$\text{p}\epsilon = \text{p}\epsilon^\circ + \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}} \quad \text{dove } \text{p}\epsilon^\circ = \log K_1$$

In generale per la reazione:



$$\text{p}\epsilon = \text{p}\epsilon^\circ + (1/n)\log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} \quad \text{dove } \text{p}\epsilon^\circ = (1/n)\log K$$

$$K_1 = K_2 \cdot \underset{\uparrow}{K_3} = K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\varphi_p [H^+] = \varphi_p K_1 + \varphi_p \frac{[HA]}{[A^-]}$$

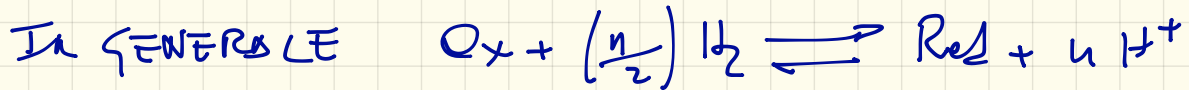
$$pH = pK_1 + \varphi_p \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$K_1 = K_2 \cdot \frac{K_3}{1} = K_1 = \frac{\{Fe^{4+}\}}{\{Fe^{3+}\} \{e^-\}}$$

$$\{e^-\} = \frac{\{Fe^{2+}\}}{\{Fe^{3+}\} K_1} \Rightarrow -\lg \{e^-\} = -\lg \frac{1}{K_1} - \lg \frac{\{Fe^{2+}\}}{\{Fe^{3+}\}}$$

$$-\lg \{e^-\} = \lg K_1 + \lg \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{Fe^{2+}\}}$$

$$pE = pE^0 + \lg \frac{\{Fe^{3+}\}}{\{Fe^{2+}\}} \quad \text{dove } pE^0 = \lg K_1$$



$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \quad \text{dove } pE^0 = \left(\frac{1}{n}\right) \lg K$$

# ATTIVITÀ ELETTROINICA

- In generale si può scrivere:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{\circ} + \frac{1}{n} \log \frac{\prod_i [\text{Ox}]^{n_i}}{\prod_j [\text{Red}]^{n_j}} \quad p\varepsilon^{\circ} = \frac{1}{n} \log K$$

- **Esempio 1.** Calcolare i valori  $p\varepsilon$  dei seguenti sistemi in condizioni di equilibrio:

- 1 • Una soluzione acida di  $\text{Fe}^{3+} 10^{-5} \text{ M}$  e  $\text{Fe}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$  ( $\log K=13$ ).
- 2 • Un'acqua con  $\text{pH}=7.5$  in equilibrio con l'atmosfera ( $\log K=41.55$ ).
- Un'acqua con  $\text{pH}=8$  contenente  $\text{Mn}^{2+} 10^{-5} \text{ M}$  in equilibrio con  $\text{MnO}_2(\text{s})$  ( $\log K=40.84$ ).

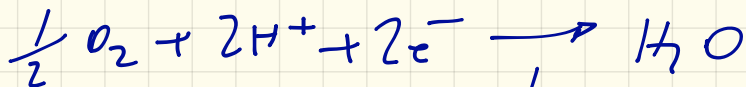
SOLUZIONE ACIDA DI  $Fe^{3+}$   $10^{-5}M$  ed  $Fe^{2+}$   $10^{-3}M$

Calcolare il valore dell'attività elettronica in condizioni di EQUILIBRIO

$$\begin{aligned} pE &= pE_0 + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= 13 + \lg \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 11 \end{aligned}$$

---

$H_2O$  a  $pH$  7,5 in equilibrio con atmosfera. Calcolare attività elettronica per il sistema in condizioni di equilibrio



$$pE = pE_0 + \frac{1}{n} \lg (p_{O_2}^{1/2} \cdot [H^+]^2)$$

$$\begin{aligned} &= 12,78 + \frac{1}{2} \lg [0,2 \cdot (10^{-7,5})^2] = 13,43 \end{aligned}$$

## GRAFICI Eq C-pe

- L'espressione logaritmica  $p\varepsilon = p\varepsilon^o + \frac{1}{n} \log \frac{\prod_i [Ox]^{n_i}}{\prod_j [Red]^{n_j}}$

può essere rappresentata graficamente in un diagramma logC-pe, usando il pe come variabile indipendente.

- Per esempio nel caso della coppia  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , combinando la costante dell'equilibrio  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$  e il corrispondente bilancio di massa:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e^-]}$$

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

$$K = \frac{Fe_T - (Fe^{3+})}{(Fe^{3+}) [e^-]}$$

$$(Fe^{2+}) = Fe_T - (Fe^{3+})$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{e}^-]}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{3+}] &= K ([\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{e}^-]) \\ [\text{Fe}^{2+}] &= K [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{e}^-] + [\text{Fe}^{3+}] \\ [\text{Fe}^{2+}] &= [\text{Fe}^{3+}] (K \cdot [\text{e}^-] + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K \cdot [\text{e}^-] + 1} \\ &\downarrow \\ &= \frac{[\text{Fe}^{2+}] / K}{\frac{K \cdot [\text{e}^-] + 1}{K}} \end{aligned}$$

Ergebnis per K

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot K^{-1}}{[\text{e}^-] + K^{-1}}$$

Analysante per  $[Fe^{2+}]$

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{1+}][e^-]}$$

$$= \frac{[Fe^{2+}]}{([Fe_T] - [Fe^{2+}])([e^-])} \Rightarrow$$

$$[Fe^{2+}] = [Fe_T] - [Fe^{1+}]$$

$$[e^-] K ([Fe_T] - [Fe^{1+}]) = [Fe^{1+}]$$

$$[Fe^{2+}] = K [Fe_T] [e^-] - [e^-] K_1 [Fe^{1+}]$$

$$[Fe^{2+}] (1 + [e^-] \cdot K_1) = K [Fe_T] [e^-]$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{K [Fe_T] [e^-]}{1 + [e^-] \cdot K} \quad \begin{array}{l} \text{lin lin 2} \\ \text{per} \\ K \end{array}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{K [Fe_T] \cdot [e^-] / K}{\frac{1}{K} + \frac{[e^-] K}{K}}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Fe_T] [e^-]}{[e^-] + K^{-1}}$$



Ricordarsi che:

$$pE_0 = \lg K_1$$

$$pE = pE^0 + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{Fe_T [e^-]}{[e^-] + K^{-1}}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{Fe_T \cdot K^{-1}}{[e^-] + K^{-1}}$$

per  $[e^-] \gg K^{-1}$   $[Fe^{2+}] = \frac{Fe_T [e^-]}{[e^-]} \quad \lg [Fe^{3+}] = \lg Fe_T$

$$pE = pE^0 + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{Fe_T}$$

$$\lg [Fe^{3+}] = \lg Fe_T + pE - pE^0$$

Ansatzwerte per

$$[Fe^{2+}] = \frac{Fe_T [e^-]}{[e^-] + K^{-1}}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{Fe_T \cdot K^{-1}}{[e^-] + K^{-1}}$$

$$[e^-] \ll K^{-1}$$

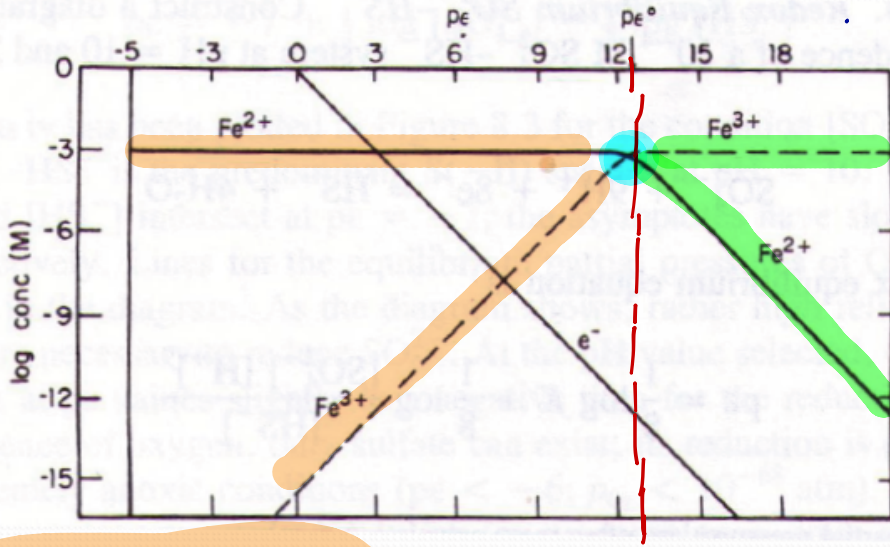
$$[Fe^{3+}] = \frac{Fe_T \cdot K^{-1}}{K^{-1}}$$

$$p_f [Fe^{3+}] = p_f Fe_T$$

$$pE = pE^0 + p_f \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$pE = pE^0 + p_f \frac{Fe_T}{[Fe^{2+}]}$$

$$p_f [Fe^{2+}] = p_f Fe_T + pE^0 - pE$$



equilibrio Red-ox  
 $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  per  
 $F_{eT} = 10^{-3} \text{ M}$   
 in presenza di pE

Ricordiamo che  
 $pE^{\circ} = \frac{1}{n} \lg K$   
 $= 13$

per  $[e^-] \gg K^{-1}$

$$\lg(\text{Fe}^{2+}) = \lg F_{eT}$$

$$\lg(\text{Fe}^{3+}) = \lg F_{eT} + pE - pE^{\circ}$$

$$\lg(\text{Fe}^{3+}) = \lg F_{eT}$$

$$\text{per } pE = pE^{\circ} = 13$$

$[e^-] \ll K^{-1}$

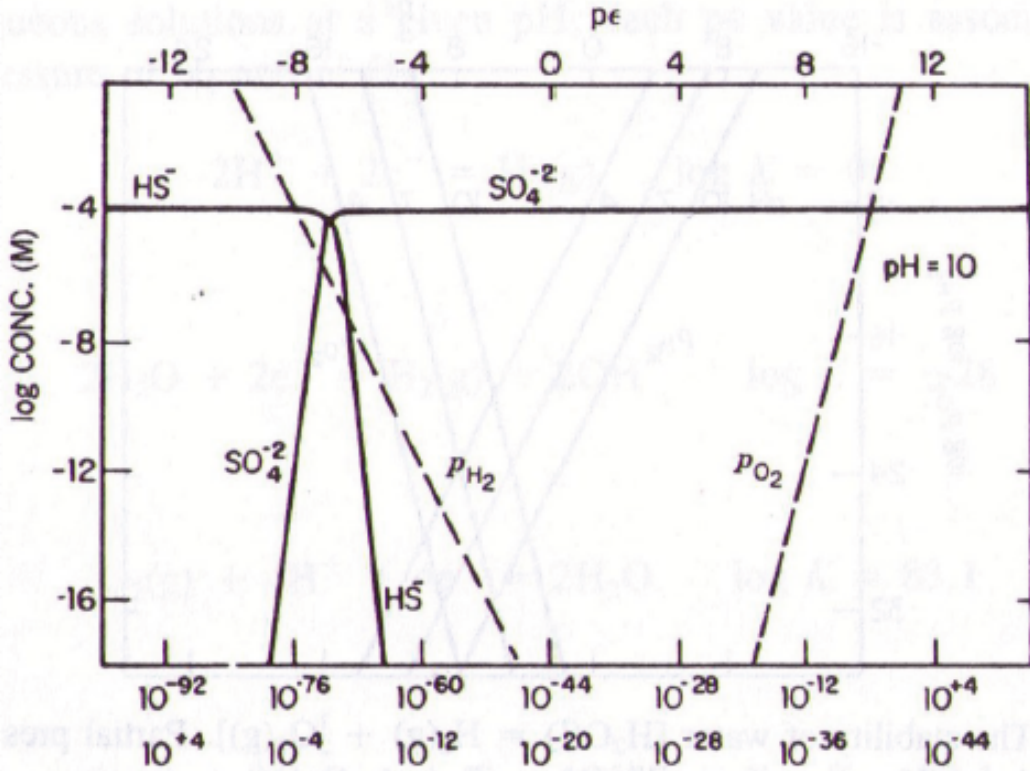
$$\lg(\text{Fe}^{3+}) = \lg F_{eT}$$

$$\lg(\text{Fe}^{2+}) = \lg F_{eT} + pE - pE^{\circ}$$

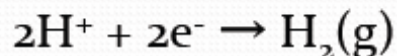
$$\lg(\text{Fe}^{2+}) = \lg F_{eT}$$

$$\Leftarrow \text{per } pE = pE^{\circ} = pE$$

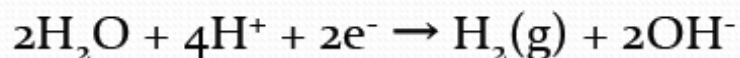
# EQUILIBRIO RED-OX di S' IN FUNZIONE di $pE$ e $pH$ / $eS_T = 10^{-4}$



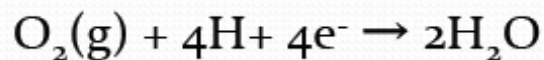
Nel caso della riduzione e ossidazione dell'acqua, per ogni valore di pH, il valore di  $p\epsilon$  è associato alla pressione parziale di  $H_2$  e  $O_2$ .



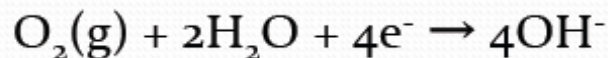
$$\log K = 0$$



$$\log K = -28$$



$$\log K = 83.1$$



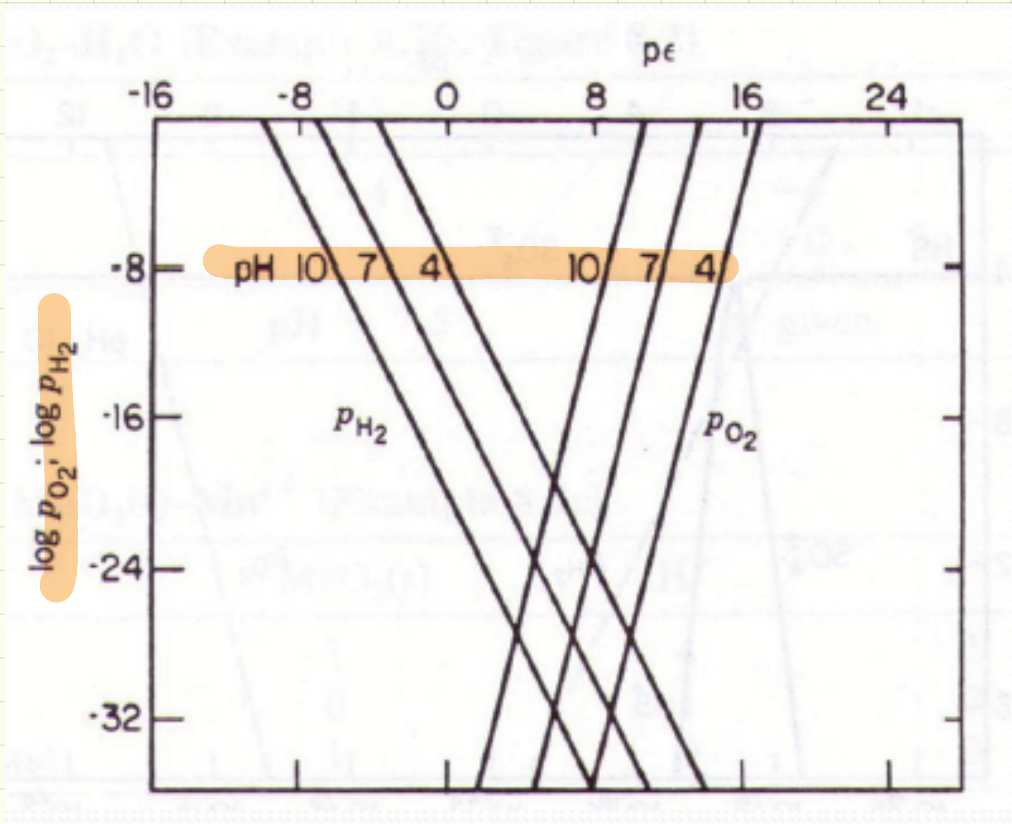
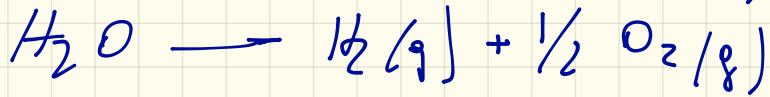
$$\log K = 27.1$$

Le equazioni relative all'equilibrio redox in forma logaritmica sono:

$$\log p_{H_2} = 0 - 2pH - 2p\epsilon$$

$$\log p_{O_2} = -83.1 + 4pH + 4p\epsilon$$

# STABILITÀ DELL' $H_2O$ A DIVERSI pH



# POTENZIALE DI ELETTRODO

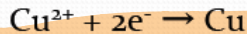
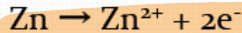
Potenziale nato dalla separazione di carica per la dissoluzione di  $Zn^{2+}$  dalla barra di Zn che genera  $Mn^{2+}$  sulla superficie. Lo stesso per  $W/Cu^{2+}$

Si consideri la reazione di ossido-riduzione



Il  $\Delta G_r = -50.8 \text{ kcal/mole}$  indica che la reazione procede spontaneamente verso i prodotti con trasferimento di elettroni da Zn a  $Cu^{2+}$ .

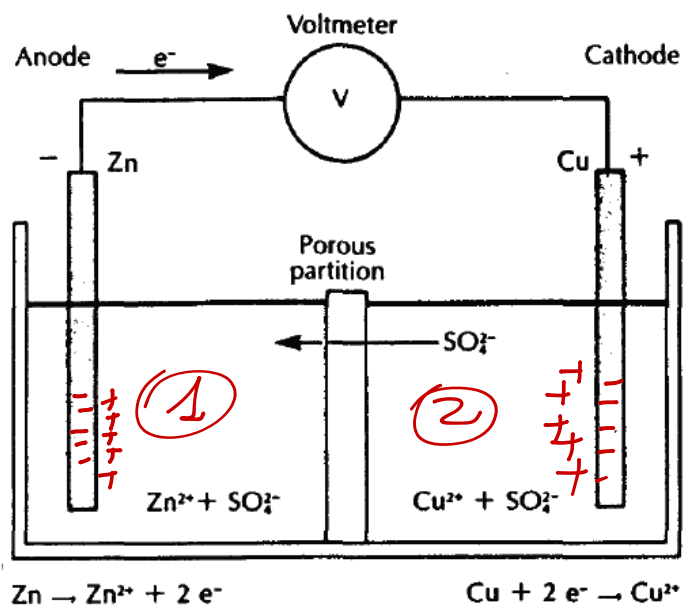
La reazione può essere suddivisa nelle due semi-reazioni



che vengono fatte avvenire in due semi-celle costituite da due elettrodi di Cu e Zn metallici immersi in soluzioni contenenti  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Collegando i due elettrodi con un filo conduttore si misura una differenza di potenziale ( $\Delta E$ ) legata al valore di  $\Delta G_r$  della reazione.

# PILA DI DANIEL

Diagramma di una cella elettrolitica Zn-Cu. I due elettrodi metallici sono immersi nelle soluzioni di  $ZnSO_4$  e  $CuSO_4$  separate da un sottile poroso e collegate esternamente.



$$E_{H, \frac{Cu}{Cu^{2+}}} = +0,34 V$$

$$E_{H, \frac{Zn}{Zn^{2+}}} = -0,76 V$$

Si crea flusso di elettroni dalla specie con  $\varphi$  minore a quella con  $\varphi$  maggiore (tallo Zn al Cu)



Non siamo in grado di misurare  $\varphi$  di ogni elettrodo.

Possiamo però trovare la FORZA ELETTROMOTRICE ( $F_{em}$ ) cioè la differenza di  $\varphi$  tra i due elettrodi, tramite VOLTMETRO.

Se siamo in grado di reversibilità il lavoro UTILE della reazione  $\Delta G$  della cella elettrochimica

La differenza di potenziale ( $\Delta E$ ) generata da una reazione redox condotta in un cella elettrochimica prende il nome di forza elettromotrice (FEM).

La FEM corrisponde al lavoro eseguito  $W_u$  per unità di carica  $\Delta E = W_u/nF$ . In condizioni di reversibilità  $W_u = -\Delta G_r$   $\Delta G_r = -nF\Delta E$

Consideriamo:  $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$

All'equilibrio vale l'equazione:  $K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{37.24}$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][Cu]}{[Cu^{2+}][Zn]}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -2.3025 RT \log K = -50.8 \text{ kcal} \quad \Delta G_r^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$$

$$F \text{ (costante di Faraday)} = 96489 \text{ C mol}^{-1} = 23.06 \text{ kcal/V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta E^{\circ} = -\Delta G_r^{\circ}/(2F) = 50.8 \text{ kcal}/(2 \text{ mol} \cdot 23.06 \text{ kcal V}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 1.1 \text{ V}$$

$$\Delta E = \frac{W_u}{nF}$$

$$W_u = -\Delta G_r$$

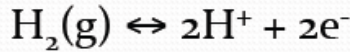
$$\Delta E = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

$$\Delta G_r = -nF\Delta E$$

# ELETTRODO STANDARD DI IDROGENO (SHE)

- Per determinare un ordine alle reazioni di semi-cella, si assegna arbitrariamente il valore di  $E = 0.00 \text{ V}$  per la reazione:

$$P = 1 \text{ atm} \\ [H^+] = 1 \text{ M}$$



$E^0_{\frac{H_2}{H^+}} = 0,0$  Potenziale  
ELETTRODO  
STANDARD

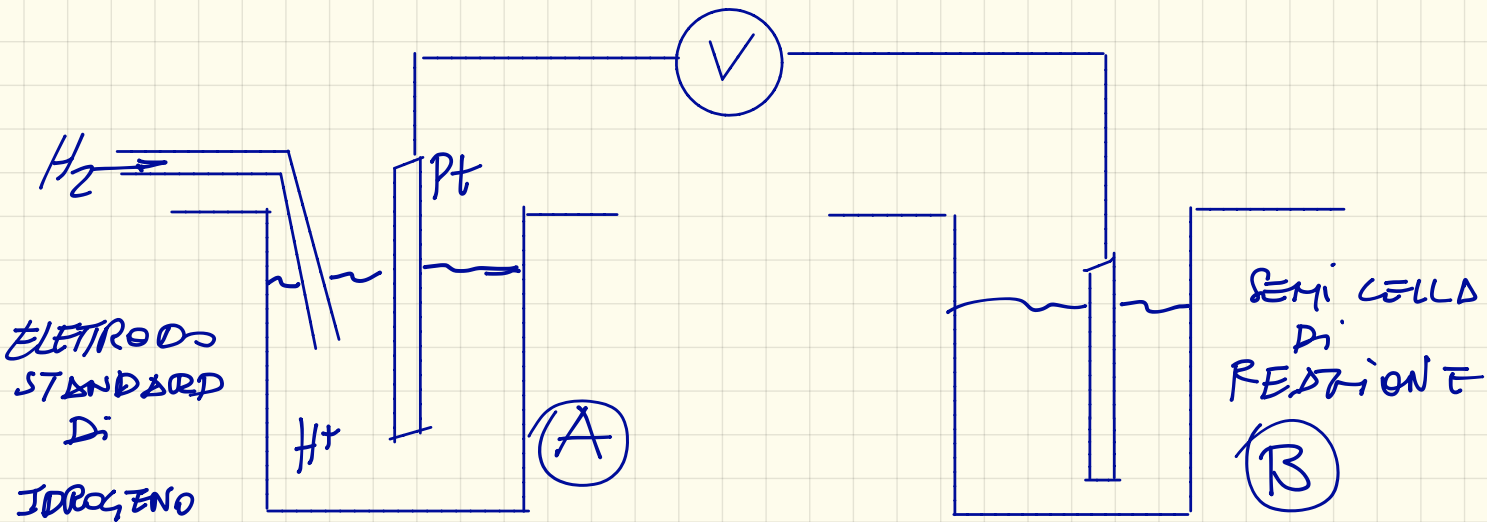
dove  $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$  e  $pH = 0$ . In altre parole,  $E^0 = 0.00 \text{ V}$ .

Questo equivale alla convenzione:

$$\Delta G^0 (H^+) = \Delta G^0 (e^-) = 0.00 \text{ kcal/mole.}$$

- Collegando l'SHE** ad un altro elettrodo che corrisponde ad una reazione di semi-cella si può misurare il valore di  $E^0$  per la reazione di semi-cella.

↳ si costruisce con un elettrodo inerte (filo di Pt) immerso in una soluzione acida  $[H^+] = 1 \text{ M}$  in cui viene fatto gorgogliare  $H_2$   
 $P = 1 \text{ atm}$



Misura il potenziale elettrico standard  
 come differenza tra i due elettrodi (due semi elettrolitici)  
 sono usate al potenziale dell'elettrodo (B) perché l'elettrodo  
 (A) SHE/elettrodo standard di idrogeno) è usate a 0 per convenzione

**Table 16.3** Electromotive Series Presented as Electrode Half-reactions in Order of Decreasing Strengths as **Reducing Agents<sup>a</sup>**

Reducing agent	Oxidizing agent	Standard electrode potential, V
Cs	Cs <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup> -3.03
Li	Li <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup> -3.04
K	K <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup> -2.94
Ba	Ba <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -2.91
Sc	Sr <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -2.90
Ca	Ca <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -2.87
Na	Na <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup> -2.71
Rb	Rb <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup> -2.60
Y	Y <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -2.40
Mg	Mg <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -2.36
La	La <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -2.36
Ce	Ce <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -2.32
Sc	Sc <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -2.03
Be	Be <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -1.97
Th	Th <sup>4+</sup>	+ 4 e <sup>-</sup> -1.83
Al	Al <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -1.70
U	U <sup>4+</sup>	+ 4 e <sup>-</sup> -1.38
Mn	Mn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -1.18
Nb	Nb <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -1.10
V	V <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -0.87
Zn	Zn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.76
Cr	Cr <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -0.74
S <sup>2-</sup>	S	+ 2 e <sup>-</sup> -0.44
Fe	Fe <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.41
Cd	Cd <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.40
Co	Co <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.28
Ni	Ni <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.24
Mo	Mo <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup> -0.20
Sn	Sn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.14
Pb	Pb <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup> -0.13

H <sub>2</sub>	→ 2 H <sup>+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	0.00
Bi	→ Bi <sup>3+</sup>	+ 3 e <sup>-</sup>	+0.29
Cu	→ Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0.34
Cu	→ Cu <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0.52
2 I <sup>-</sup>	→ I <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0.53
Se <sup>2-</sup>	→ Se	+ 2 e <sup>-</sup>	+0.67
Ag	→ Ag <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0.80
Hg	→ Hg <sup>2+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+0.85
Pd	→ Pd <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	+0.92
2 Br <sup>-</sup>	→ Br <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	+1.08
Pt	→ Pt <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	+1.19
2 Cl <sup>-</sup>	→ Cl <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	+1.36
Au	→ Au <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+1.69
Pt	→ Pt <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	+2.64
2F <sup>-</sup>	→ F <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	+2.88

<sup>a</sup> Based on  $G_f^\circ$  values in the Appendix.

Scrivendo le reazioni di semicella come semireazioni di riduzione,  $E^0$  indica la posizione della semireazione nella serie elettrochimica rispetto a SHE.

# EQUAZIONE DI NERST

- Il valore di  $E_H^0$  si riferisce alla FEM di una semireazione (rispetto a SHE) quando tutti i reagenti e prodotti sono nel loro stato standard, e.g., per



- $E^0$  è la FEM per  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0$ . Nel caso in cui le concentrazioni siano diverse da quelle standard si usa l'equazione di Nerst:

$$E_H = E_H^0 + \frac{2.3025 RT}{nF} \log Q$$

→ fattore di correzione per il  $Q$

→ QUOTIENTE DI REAZIONE  
costante di eq. in condizioni costanti

$Q = 1$   
STATO STANDARD

Espressione della  $K_{eq}$  quando non siamo in condizioni di equilibrio

costante di FARADAY 96489 C/mole

Nel caso della semireazione precedente:

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]; \quad n = 2$$

Quindi:

$$E_H = E_H^0 + \frac{2.3025 RT}{2F} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

A 25°C si ha in questo caso:

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = E^0 + 0.0296 \log[\text{Zn}^{2+}]$$

o nel caso più generale a 25°C:

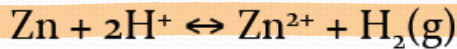
$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Dalla eq di NERNST a 25°C (come vista prima)

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg Q$$

## POTENZIALE DI ELETTRODO ( $E_H$ )

- Il potenziale di elettrodo  $E_H$  è definito come la FEM tra una reazione di semi-cella in ogni stato e SHE. Per esempio,  $E_H$  per la reazione considerata sopra è definita dalla reazione globale:



da cui:

$$E_H = E_H^0 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

- Tuttavia, dalla definizione di SHE,  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$  e  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ , quindi:

$$E_H = E_H^0 + 0.0296 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

# POTENZIALE DI ELETTRODO e ATTIVITÀ ELETTRONICA

- L'attività elettronica è chiaramente legata al potenziale di elettrodo. Ricordando che:

$$\Delta G^\circ = -nFE_H^\circ$$

$$\text{e che } \Delta G^\circ = -RT \ln K_1$$

$$K_1 = -\frac{\Delta G^\circ}{RT \cdot 2.3}$$

si ha:

$$p\varepsilon^\circ = \frac{1}{n} \log K_1 = \frac{1}{n} \frac{-\Delta G^\circ}{2.3RT} = \frac{1}{n} \frac{nF}{2.3RT} E_H^\circ = \frac{F}{2.3RT} E_H^\circ$$

e in modo analogo:

$$p\varepsilon^\circ = \frac{F}{2.3RT} E_H^\circ$$

$$p\varepsilon = \frac{F}{2.3RT} E_H$$



## DIAGRAMMI $E_H$ -pH $p\varepsilon$ -pH

- Fino ad ora sono stati usati due tipi di grafici, il primo per rappresentare la distribuzione delle specie in un particolare stato di ossidazione in funzione del pH, ed il secondo per rappresentare la distribuzione delle specie nei diversi stati di ossidazione ( $p\varepsilon$  o  $E_H$ ) per un dato valore di pH.

Chiaramente, questi diagrammi possono essere combinati per dare un grafico  $p\varepsilon$ -pH (o  $E_H$ -pH).

- Si ricorda che le reazioni di ossido-riduzione che avvengono in soluzione acquosa sono spesso lontane dalle condizioni di equilibrio, cosa di cui si deve tener conto nella valutazione e nell'uso di questi grafici.

## DIAGRAMMI $E_H - pH$ o $pE - pH$

- Le linee di confine tra le regioni di stabilità delle diverse specie sono definite considerando la semireazione, es.  $Fe^{2+} + e^- \leftrightarrow Fe^{3+}$  e scrivendo la corrispondente equazione in funzione di  $pE$  (oppure  $E_H$ ).

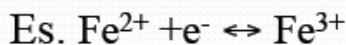
$$pE = pE^{\circ} + \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

- Nel caso in cui nel rapporto tra le specie chimiche compaiono due soluti si pone  $[Red] = [Ox] = \frac{1}{2} C_{TOT}$ , ovvero fissata la concentrazione totale delle specie in soluzione si considera la linea di confine quando la specie ossidata e ridotta sono in uguali concentrazioni.

## DISGRAMMI $E_H - pH$ o $pE - pH$

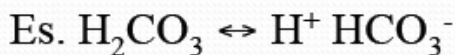
Nel disegnare le linee di confine tra le regioni di predominanza si osserva che:

- Semireazioni in cui **non sono** prodotti o consumati ioni  $H^+$  o  $OH^-$  saranno rappresentate da linee orizzontali (nessuna dipendenza dal pH).



$$pE = pE^\circ + \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

- Equilibri non redox in cui non si ha consumo o produzione di elettroni saranno rappresentate da linee orizzontali (nessuna dipendenza da pE).



$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$$

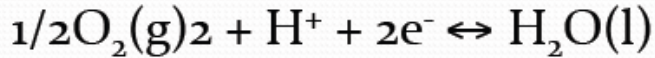
- Semireazioni in cui sono prodotti o consumati ioni  $H^+$  o  $OH^-$  saranno rappresentate da rette oblique (dipendenza sia da pE sia da pH). Es.



$$pE = pE_0 + \log[ClO^-] - \frac{1}{2}\log[Cl_2] - 2pH$$

# LIMITE DI STABILITÀ IN ACCONA DISPERENTI $E_H$ -pH

## • Limite superiore



$$E_H^0 = \Delta G^0 / (nF) = -56.69 / (2 \cdot 23.06) = 1.23 \text{ V}$$

$$E_H = E_H^0 + 0.0295 \log (p_{O_2}^{1/2} [H^+]^2)$$

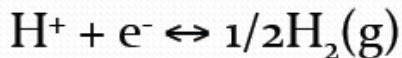
$$E_H = 1.23 + 0.0148 \log p_{O_2} - 0.0592 \text{ pH}$$

- Sulla superficie terrestre,  $p_{O_2}$  non può essere maggiore di 1 Atm quindi

$$E_H = 1.23 - 0.0592 \text{ pH}$$

$E_H$  proporzionale a  $-pH$

## Limite inferiore:



$$E_{\text{H}} = 0 + 0.059 \log ([\text{H}^+]/p_{\text{H}_2}^{1/2})$$

ponendo ancora  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ Atm.} \Rightarrow E_{\text{H}} = -0.059 \text{ pH}$

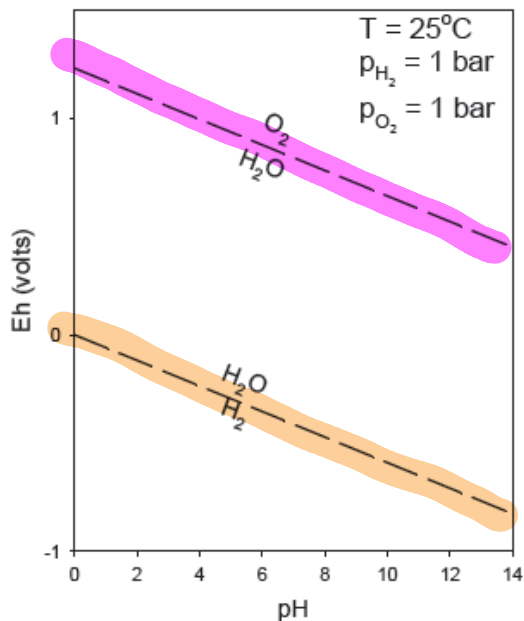


Diagramma  $E_{\text{H}}$ -pH rappresentante i limiti di stabilità (termodinamica) di una specie redox in acqua.

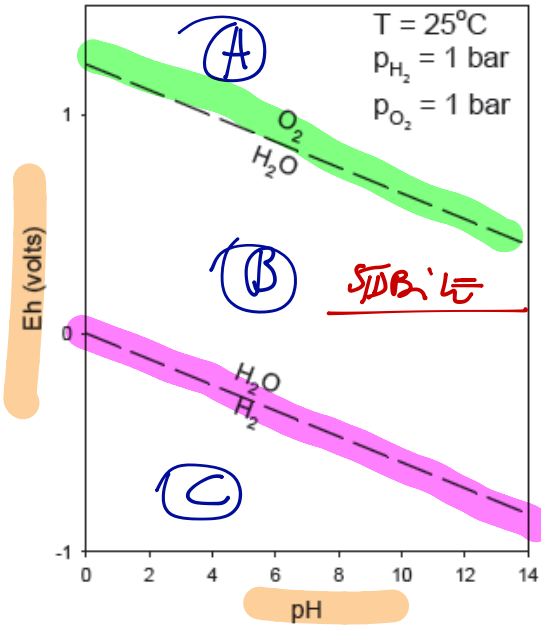
In acqua sono stabili solo quelle specie chimiche con potenziali di riduzione inferiori a quello della coppia  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  e superiori a quello della coppia  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

## LIMITE SUPERIORE

$$E_H = 1,23 - 0,0592$$

## LIMITE INFERIORE

$$E_H = -0,059 \text{ pH}$$



(A)

E alto: reagisce con  
H<sub>2</sub>O e lo ossida

(B)

E medio, STABILE oltutto  
non reagisce con H<sub>2</sub>O

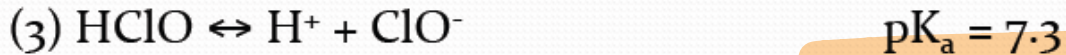
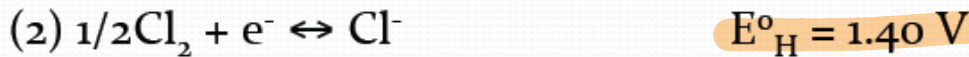
(C) E basso

Reagisce con H<sub>2</sub>O e lo riduce. Ci sono  
microorganismi che producono H<sub>2</sub> per vivere e  
(ferroproteine, zolfo, batteri)..

# DIAGRAMMA $E_H$ -pH per il sistema $\text{Cl}_2 - \text{Cl}^- - \text{HClO}^-$

- **Esempio.** Determinare il diagramma  $E_H$ -pH per il sistema  $\text{Cl}_2 - \text{Cl}^- - \text{HClO}^-$  con  $\text{Cl}_T = 10^{-4} \text{ M}$ .

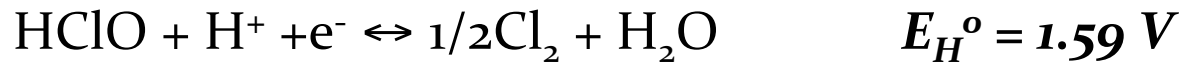
- Le reazioni da considerare sono le seguenti:



- Il bilancio di massa è:
- $\text{Cl}_T = 10^{-4} \text{ M} = 2[\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-]$

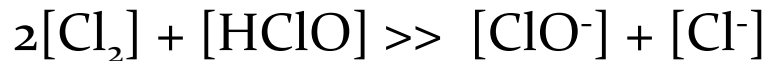
$Cl_2$  in soluzione acquosa è stabile a pH bassi  
 al punto il pH disproporziona in  $Cl^-$  e  $HClO$

• Confine  $HClO/Cl_2$ :



$$E_H = E_H^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Cl_{2(aq)}]^{1/2}}{[H^+][HClO]}$$

Al confine per definizione si deve avere  $[Cl_2] = [HClO]$ . Inoltre in questa regione si ha:



$$2[Cl_2] + [HClO] = 10^{-4} \Rightarrow 3[Cl_{2(aq)}] = 10^{-4} \Rightarrow [Cl_{2(aq)}] = 3.3 \cdot 10^{-5}$$

$$[HClO] = Cl_T - 2[Cl_{2(aq)}] = 10^{-4} - 2 \times 3.3 \cdot 10^{-5} = 3.3 \cdot 10^{-5}$$

$$E_H = 1.59 - 0.0592 \times \log \frac{(3.3 \cdot 10^{-5})^{1/2}}{[H^+] \times 3.3 \cdot 10^{-5}} = 1.59 - 0.0592 \times \log \frac{174}{[H^+]}$$

$$E_H = 1.46 - 0.0592pH \quad (\text{Linea 3 nel grafico 7.4})$$

con HClO non avviene perché acido forte. Si forma  $Cl_2$  e  $HClO$  !!



• **Confine  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  :**

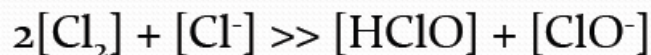


$$E_H^0 = 1.40 \text{ V}$$

*Indipendente dal  
pH*

$$E_H = E_H^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]^{1/2}}$$

Al confine per definizione si deve avere  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]$ . Inoltre in questa regione si ha:



$$2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] = 10^{-4} \Rightarrow 3[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] = 10^{-4} \Rightarrow [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] = 3.3 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Cl}^-] = \text{Cl}_T - 2[\text{Cl}_{2(\text{aq})}] = 10^{-4} - 2 \times 3.3 \cdot 10^{-5} = 3.3 \cdot 10^{-5}$$

$$E_H = 1.40 - 0.0592 \times \log \frac{3.3 \cdot 10^{-5}}{(3.3 \cdot 10^{-5})^{1/2}} = 1.40 - 0.0592 \times \log(5.75 \cdot 10^{-3})$$

$$E_H = 1.53 \quad (\text{Linea 4 nel grafico 7.4})$$

- **Confine HClO/ClO<sup>-</sup> :**



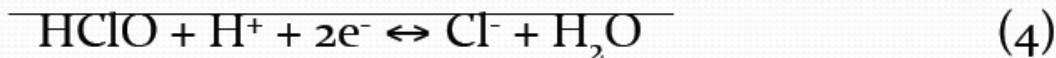
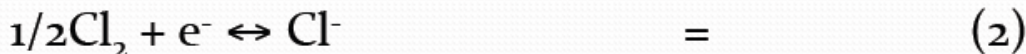
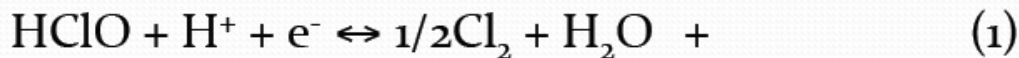
$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]}$$

Al confine per definizione si deve avere  $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$  da cui:

$$[\text{H}^+] = K_a \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 7.5 \quad (\text{Linea 5 nel grafico 7.4})$$

- **Confine HClO/Cl<sup>-</sup> :** *HClO non è stabile in H<sub>2</sub>O*

Per ottenere l'equazione chimica che descrive il confine HClO /ClO<sup>-</sup> si sommano le equaz. 1 e 2:



$$\Delta G^0(4) = \Delta G^0(1) + \Delta G^0(2)$$

$$+n_4 E_H^0(4) = n_1 E_H^0(1) + n_2 E_H^0(2)$$

$$E_H^0(4) = \frac{n_1 E_H^0(1) + n_2 E_H^0(2)}{n_4} = \frac{1.59 + 1.40}{2} = 1.50 \text{ V}$$

$$E_H = E_H^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cl^-]}{[H^+][HClO]}$$

Al confine per definizione si deve avere  $[Cl^-] = [HClO]$ .

Inoltre in questa regione si ha:

$$[Cl^-] + [HClO] \gg 2[Cl_2] + [ClO^-] = 10^{-4}$$

$$2[Cl^-] = 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5}$$

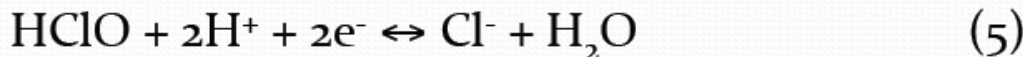
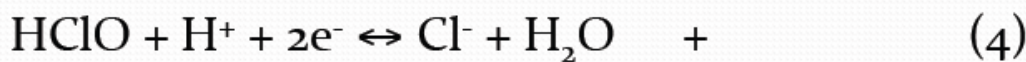
$$[HClO] = Cl_T - [Cl^-] = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$E_H = 1.50 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{5.0 \cdot 10^{-5}}{5.0 \cdot 10^{-5} [H^+]}$$

$$E_H = 1.50 - 0.296pH \quad (\text{Linea 6 nel grafico 7.4})$$

### Confine ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> :

Per ottenere l'equazione chimica che descrive il confine ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> si sommano le equaz. 5 e 6:



$$\Delta G^0(5) = \Delta G^0(4) + \Delta G^0(3)$$

$$-n_5 F E_H^0(5) = -n_4 F E_H^0(4) - RT \ln K_a$$

$$E_H^0(5) = \frac{n_4 E_H^0(4)}{n_5} + \frac{RT \ln K_a}{n_5 F} = \frac{2 \times 1.50}{2} + \frac{0.0592 \log(10^{-7.5})}{2} = 1.278 \text{ V}$$

$$E_H(5) = E_H^0(5) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cl^-]}{[HClO][H^+]^2}$$

$$[Cl^-] + [ClO^-] \gg 2[Cl_2] + [HClO] = 10^{-4}$$

$$2[Cl^-] = 10^{-4} \quad \Rightarrow \quad [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$[ClO^-] = Cl_T - [Cl^-] = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$E_H(5) = 1.278 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{5.0 \cdot 10^{-5}}{5.0 \cdot 10^{-5} [H^+]^2}$$

$$E_H = 1.278 - 0.592pH \quad (\text{Linea 7 nel grafico 7.4})$$

### Confine $ClO^-/Cl_2$ :

Dall' esame del grafico appare evidente che a destra della linea (3) e al di sotto della linea (4)  $Cl_2$  non è la specie predominante da cui ne deriva che non esiste una linea di confine tra  $ClO^-$  e  $Cl_2$ .

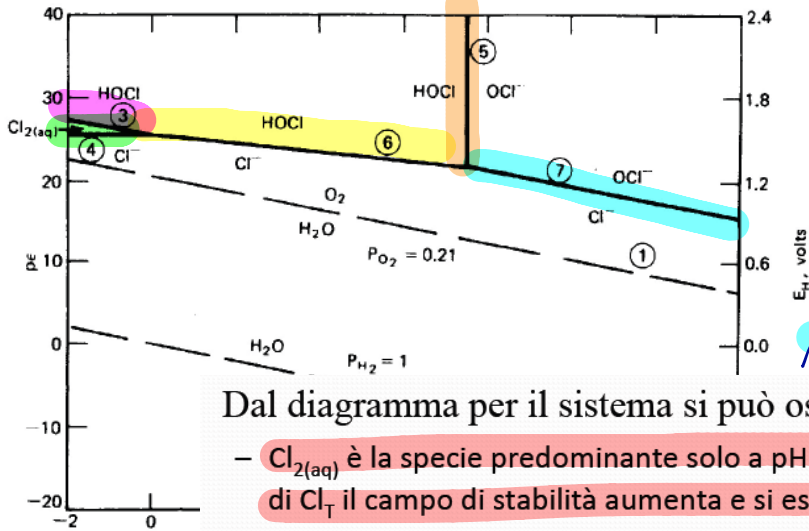


Fig. 7-4. The pe-pH

Dal diagramma per il sistema si può osservare che:

- $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  è la specie predominante solo a pH molto bassi. All' aumentare di  $\text{Cl}_T$  il campo di stabilità aumenta e si estende a pH maggiori
- A pH più elevati  $\text{Cl}_2$  disproporziona a  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HClO}$
- Lo ione  $\text{Cl}^-$  è la specie più stabile in soluzione acquosa
- $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$  sono ossidanti più forti rispetto a  $\text{O}_2$ , e quindi ossidano l'acqua a  $\text{O}_2$  secondo la reazione:  

$$\text{HClO} \leftrightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$$

Questa reazione molto lenta avviene solo se catalizzata, ad esempio dalla luce ultravioletta. Questo è alla base della perdita di attività delle soluzioni di cloro quando esposte alla luce solare.

$$\textcircled{13} E_H = 1,46 - 0,0592 \text{ pH}$$

$$E_H = 1,53 \textcircled{14}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,5 \textcircled{15}$$

$$\textcircled{16} E_H = 1,5 - 0,79 \text{ pH}$$

$$\textcircled{17} E_H = 1,278 - 0,592 \text{ pH}$$

# DIAGRAMMA $E_H$ -pH PER IL SISTEMA $CH_4$ -C-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

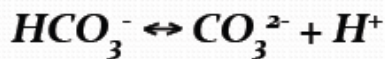
- **Esempio.** Determinare il diagramma  $E_H$ -pH per il sistema  $CH_4$ -C-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> con  $C_T = 10^{-3}$  M.
- **Confine  $H_2CO_3^0/HCO_3^-$ :**



$$K = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3^0]}$$

Per definizione il confine si ha per  $[H_2CO_3^0] = [HCO_3^-]$   
quindi  $K = [H^+]$  e **pH = -log K = 6.42.**

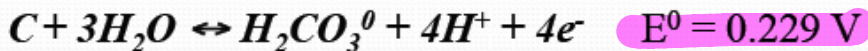
• **Confine  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ :**



$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Per definizione il confine si ha per  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$  quindi  $K = [\text{H}^+]$  e **pH = -log K = 10.33.**

• **Confine  $\text{H}_2\text{CO}_3^0/\text{C}(\text{grafite})$ :**



$$E_H = 0.229 + \frac{0.0592}{4} \log([\text{H}^+]^4 [\text{H}_2\text{CO}_3^0])$$

Si deve assegnare il valore di  $\Sigma\text{C}$ . In questo caso si pone  $\Sigma\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$ . Poiche  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$  è predominante,  $[\text{H}_2\text{CO}_3^0] \approx \Sigma\text{C}$ .

$$E_H = 0.229 + \frac{0.0592}{4} \log(10^{-3}) - 0.0592 \text{ pH}$$

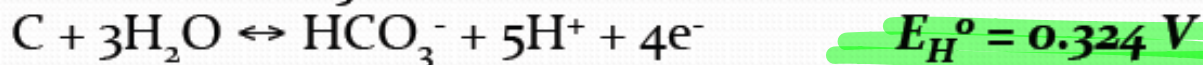
$$E_H = 0.184 - 0.0592 \text{ pH}$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^0][\text{H}^+]^4}{[\text{C}][\text{H}_2\text{O}]^3}$$

$$E_H = E_H^0 + \frac{0.0592}{n} \log Q$$



• **Confine  $\text{HCO}_3^-/\text{C}(\text{grafite})$ :**



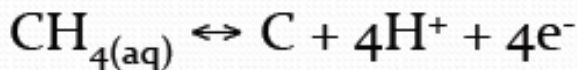
$$E_H = 0.324 + \frac{0.0592}{4} \log\left([\text{H}^+]^5 [\text{HCO}_3^-]\right)$$

Poiche  $\text{HCO}_3^-$  è predominante,  $[\text{HCO}_3^-] \approx \Sigma\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$

$$E_H = 0.324 + \frac{0.0592}{4} \log\left(10^{-3}\right) - 0.074 \text{ pH}$$

$$E_H = 0.280 - 0.074 \text{ pH}$$

- **Confine  $\text{CH}_{4(aq)}/\text{C}(\text{grafite})$ :**



$$E_H^\circ = 0.0898 \text{ V}$$

$$E_H = 0.0898 + \frac{0.0592}{4} \log\left([\text{H}^+]^4 [\text{CH}_{4(aq)}]^{-1}\right)$$

Poiche  $\text{CH}_{4(aq)}$  è predominante,  $[\text{CH}_4] \approx \Sigma\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$

$$E_H = 0.0898 + \frac{0.0592}{4} \log(10^3) - 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_H = 0.134 - 0.0592 \text{ pH}$$

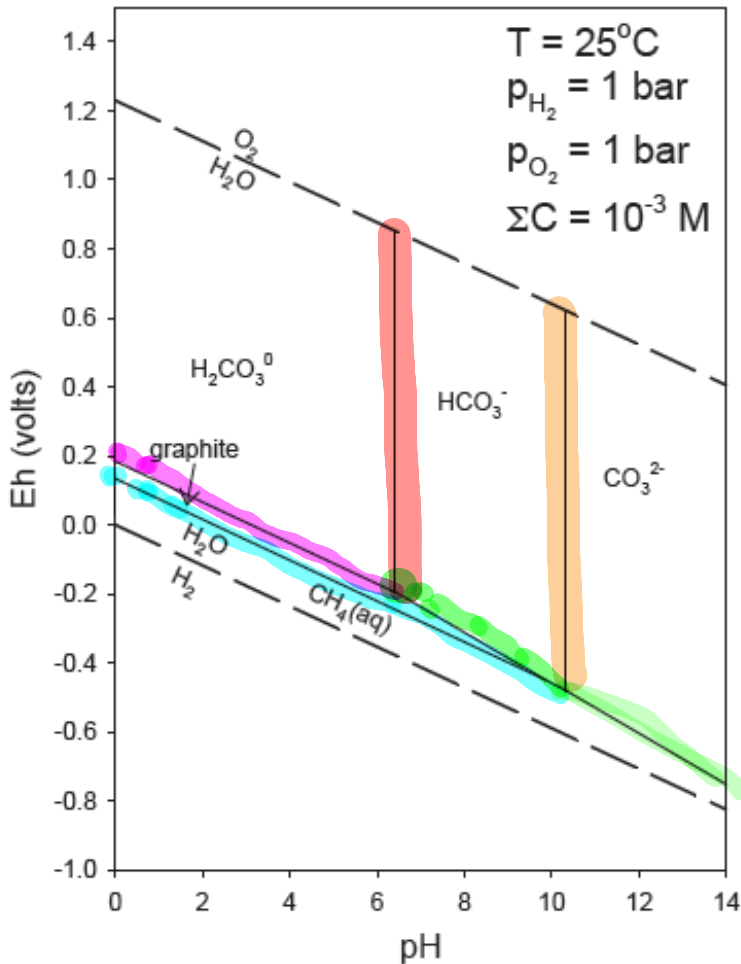
- **Confine  $CH_{4(aq)}/CO_3^{2-}$ :**



$$E_H = 0.283 + \frac{0.0592}{8} \log \left( \frac{[H^+]^{10} [CO_3^{2-}]}{[CH_{4(aq)}]} \right)$$

Per definizione il confine si ha per  $[CH_{4(aq)}] = [CO_3^{2-}]$ , quindi

$$E_H = 0.283 - 0.074pH$$



$$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^- \quad \text{pH} = -\log K = 6.42$$

$$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} \quad \text{pH} = -\log K = 10.33$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{C}(\text{graphite}) \quad E_H = 0.184 - 0.0592 \text{ pH}$$

$$\text{HCO}_3^- / \text{C} \quad E_H = 0.280 - 0.074 \text{ pH}$$

$$\text{CO}_3^{2-} / \text{C} \quad E_H = 0.134 - 0.0592 \text{ pH}$$

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} \quad E_H = 0.183 - 0.074 \text{ pH}$$

## DEFINIZIONE DI $p\varepsilon^\circ(W)$ e $p\varepsilon^\circ(pH)$

- In precedenza si è definito  $p\varepsilon^\circ$  come il valore dell'attività elettronica per una coppia redox in cui le specie chimiche sono nel loro stato standard.
- Nel caso di semireazioni in cui sono coinvolti ioni  $H^+$ , lo stato standard prevede una conc. 1 M che corrisponde a un  $pH=0$ . Questa condizione differisce in modo significativo da quella normalmente riscontrata in un'acqua naturale.
- E' opportuno definire il valore di  $p\varepsilon^\circ(W)$  che si riferisce ad uno stato standard in cui  $[H^+] = 10^{-7}$  e quindi  $pH=7$ .
  - Si ricorda che il valore di  $p\varepsilon^\circ(W)$  corrisponderà al valore di  $p\varepsilon^\circ$  per quelle semireazioni che non coinvolgono ioni  $H^+$ .
- In generale si può definire il valore di  $p\varepsilon^\circ(pH)$  riferito allo stato standard che corrisponde ad un dato  $pH$ .

# DEFINIZIONE DI $p\varepsilon^\circ(W)$ e $p\varepsilon^\circ(pH)$

$p\varepsilon^\circ(pH)$  può essere calcolato da  $p\varepsilon^\circ$  usando l'equazione riportata a fianco, dove  $n_H$  e  $n_e$  sono il numero di  $H^+$  e di  $e^-$  coinvolti nella semireazione

$$p\varepsilon^\circ(pH) = p\varepsilon^\circ - \frac{n_H}{n_e} pH$$

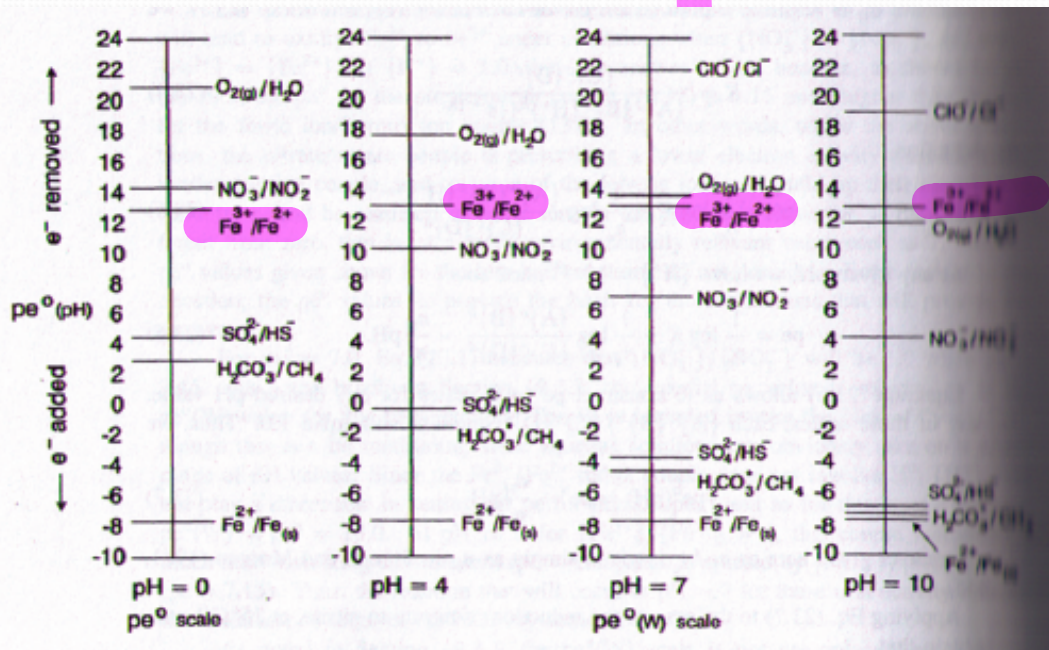


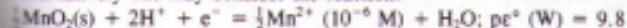
Table 8.6a. Equilibrium Constants of Redox Processes Pertinent in Aquatic Conditions (25°C)

Reaction		$pe^\circ (= \log K)$	$pe^\circ (W)^a$
(1) $\frac{1}{2}O_2(g) + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}H_2O$	+20.75	+13.75
(2) $\frac{1}{2}NO_3^- + \frac{1}{2}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{10}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2O$	+21.05	+12.65
(3) $\frac{1}{2}MnO_2(s) + \frac{1}{2}HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O$	—	+8.9 <sup>b,c</sup>
(4) $\frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{2}H_2O$	+14.15	+7.15
(5) $\frac{1}{2}NO_3^- + \frac{2}{3}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	+14.90	+6.15
(6) $\frac{1}{6}NO_3^- + \frac{1}{3}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{1}{3}H_2O$	+15.14	+5.82
(7) $\frac{1}{2}CH_3OH + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}CH_4(g) + \frac{1}{2}H_2O$	+9.88	+2.88
(8) $\frac{1}{4}CH_2O + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{4}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	+6.94	-0.06
(9) $FeOOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+ + e^-$	$= FeCO_3(s) + 2H_2O$	—	-0.8 <sup>b,c</sup>
(10) $\frac{1}{2}CH_2O + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}CH_3OH$	+3.99	-3.01
(11) $\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{1}{3}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{6}S(s) + \frac{2}{3}H_2O$	+6.03	-3.30
(12) $\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{2}{3}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{6}H_2S(g) + \frac{1}{3}H_2O$	+5.25	-3.50
(13) $\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	+4.25	-3.75
(14) $\frac{1}{2}S(s) + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}H_2S(g)$	+2.89	-4.11
(15) $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$	+2.87	-4.13
(16) $\frac{1}{6}N_2(g) + \frac{1}{3}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{3}NH_4^+$	+4.68	-4.68
(17) $H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}H_2(g)$	0.0	-7.00
(18) $\frac{1}{24}CO_2(g) + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{24}(\text{glucose}) + \frac{1}{4}H_2O$	-0.20	-7.20
(19) $\frac{1}{2}HCOO^- + \frac{1}{2}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}CH_2O + \frac{1}{2}H_2O$	+2.82	-7.68
(20) $\frac{1}{4}CO_2(g) + H^+ + e^-$	$= \frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{4}H_2O$	-1.20	-8.20
(21) $\frac{1}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+ + e^-$	$= \frac{1}{2}HCOO^-$	-4.83	-8.33

<sup>a</sup>Values for  $pe^\circ (W)$  apply to the electron activity for unit activities of oxidant and reductant in neutral water, that is, at pH = 7.0 for 25°C.

<sup>b</sup>These data correspond to  $(HCO_3^-) = 10^{-3}$  M rather than unity and so are not exactly  $pe^\circ (W)$ ; they represent typical aquatic conditions more nearly than  $pe^\circ (W)$  values do.

<sup>c</sup>Alternatively one may consider the reaction.

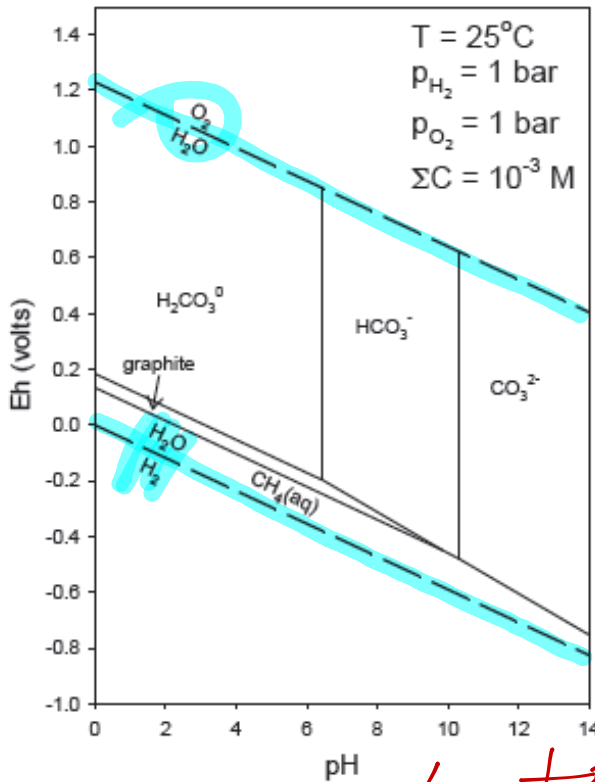


# CONTROLLO DEL POTENZIALE REDOX

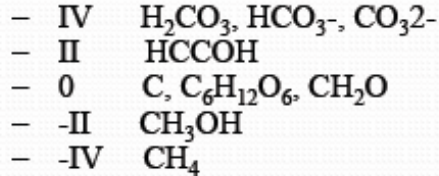
- Si ricorda che  $p_e$  è una proprietà del sistema e non delle singole coppie redox. Quindi in soluzione acquosa esiste un unico valore di  $p_e$  (oppure di  $E_h$ ).
- Gli elementi che controllano le condizioni redox in soluzione acquosa sono essenzialmente il carbonio, l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto, il ferro, lo zolfo e il manganese (COHNISM).
- In soluzione acquosa possono essere presenti altri elementi con comportamento redox (arsenico, cromo, piombo, mercurio ecc.). La posizione delle loro coppie redox, tuttavia dipende essenzialmente dal valore di  $p_e$  dato dagli elementi che controllano l'attività redox (COHNISM).



# Il sistema $H_2O - (organico)$

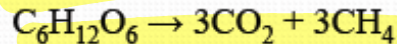


- Il carbonio può esistere in diversi stati di ossidazione:



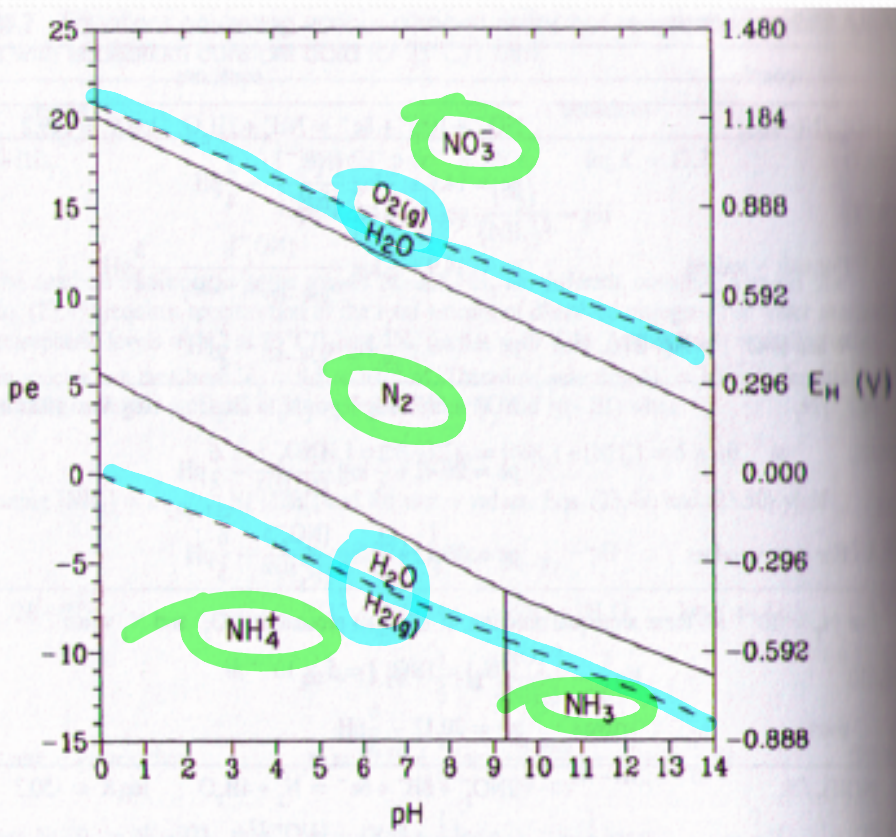
- Nel diagramma si può notare l'assenza di una regione di predominanza per il carbonio organico. Non vi sono condizioni di  $pE$  ( $E_h$ ) o  $pH$  in cui il carbonio organico è stabile.

- In condizioni di equilibrio il carbonio organico dovrebbe disproporzionare secondo la reazione:



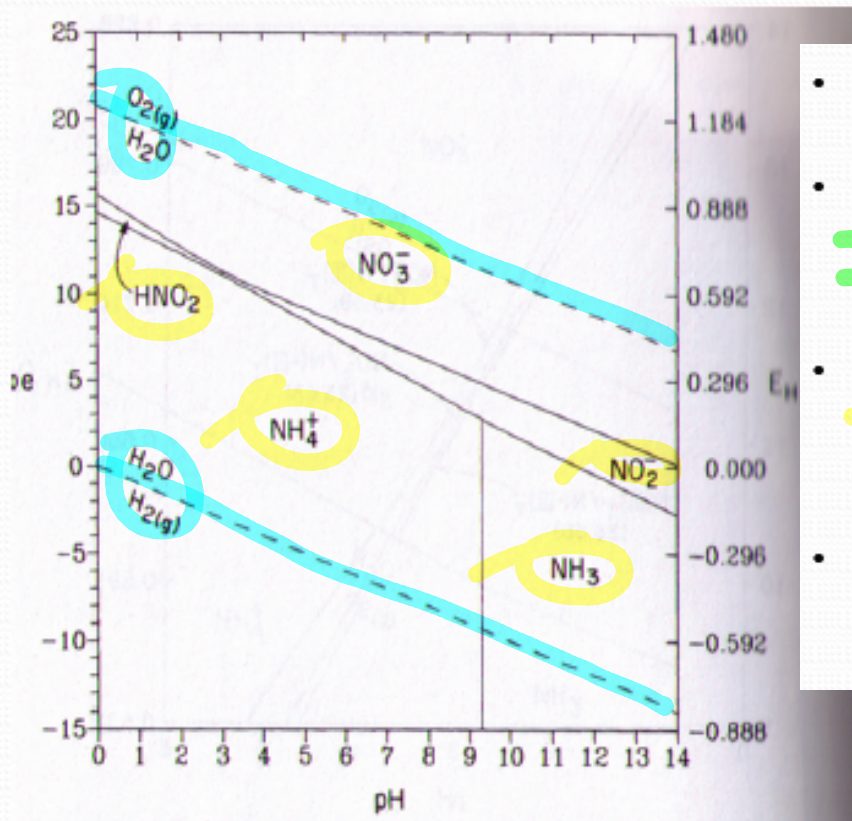
Le sostanze ossidate non considerate

# SISTEMA $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$



- L'azoto in acqua può esistere negli stati di ossidazione:
  - V  $\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$
  - III  $\text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$
  - 0  $\text{N}_2$
  - -III  $\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$
- Il diagramma di predominanza mostrato di fianco è ottenuto considerando l' $\text{N}_2$  come specie redox attiva
- Si può notare in questo caso la mancanza di una regione di predominanza per l' $\text{N}(\text{III})$  ( $\text{HNO}_2$ ).
- Inoltre dal grafico si nota che l' $\text{N}_2$  dovrebbe essere ossidato in condizioni ossidanti a  $\text{NO}_3^-$

# SISTEMA $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$

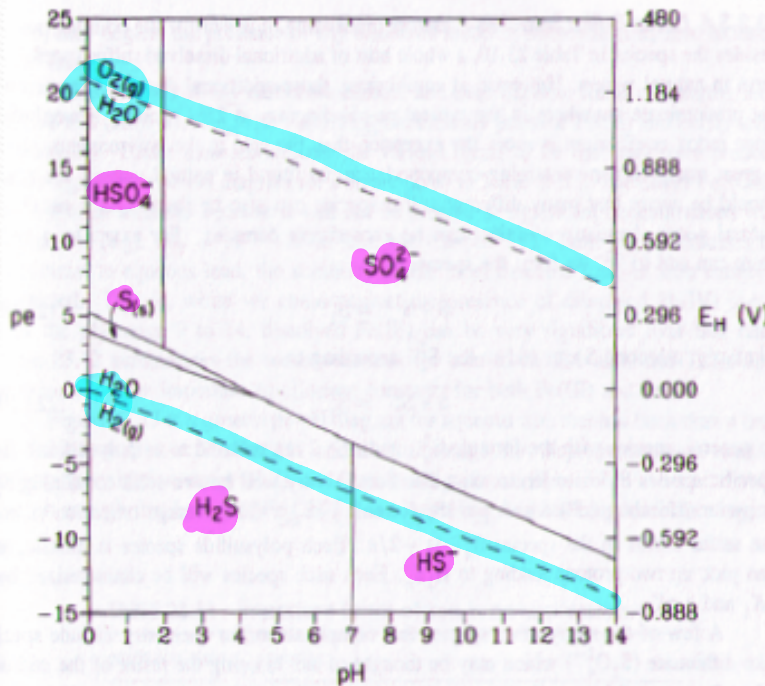


- $N_T = 10^{-3} \text{ M}$   $T=25^\circ\text{C}$
- Se l' $\text{N}_2$  viene considerato **non redox attivo** si ottiene il diagramma di predominanza mostrato di fianco.
- $\text{N}_2$  è cineticamente inerte e quindi può in genere essere considerato non attivo dal punto di vista redox.
- Se l' $\text{N}_2$  fosse redox attivo, l' $\text{O}_2$  atmosferico dovrebbe ossidarlo a  $\text{NO}_3^-$ .

# SISTEMA $\text{HS}^- - \text{S} - \text{SO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$

la specie predominante più stabile è  $\text{SO}_4^{2-}$  e solo a pH bassi predomina  $\text{HS}^-$  (il primo solfuro)

$$S_T = 1 \times 10^{-3}$$



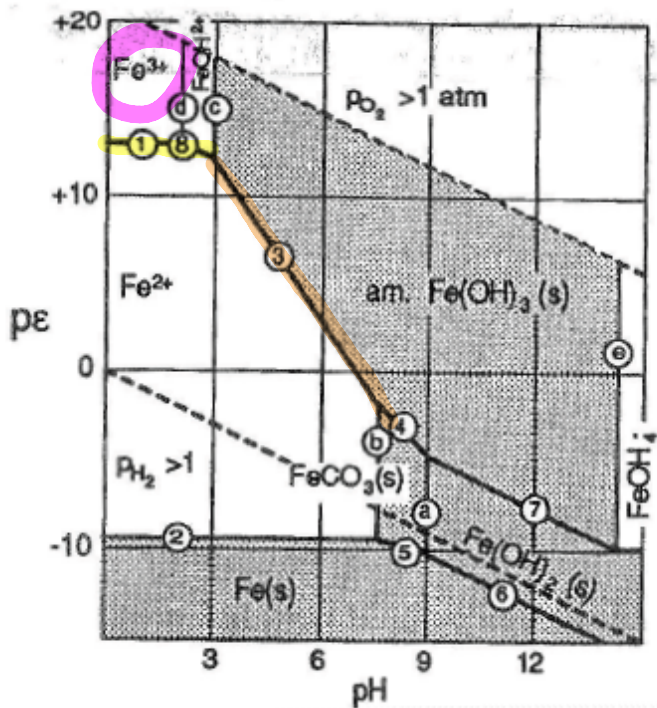
- Lo zolfo in acqua può esistere negli stati di ossidazione:

- VI  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$
- IV  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$
- 0 S
- -II  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

- Come mostrato nel diagramma di predominanza a fianco lo zolfo(III) non ha una regione di predominanza. Infatti questa specie non è implicata in reazioni redox mediate da microorganismi.

- S ha una regione di predominanza solo per pH < 5. Per valori di pH maggiori S disproporziona a HS<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

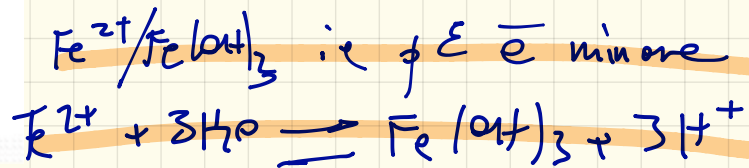
SISTEMA  $Fe-H_2O-CO_2$ . Diagramma pE-pH  
 con rappresentati: campo di predominanza e stabilità  $Fe^{2+}$   
 sistema  $Fe-CO_2-H_2O$



$Fe^{3+}$  è + solubile a  
 pH bassi e pE alti.

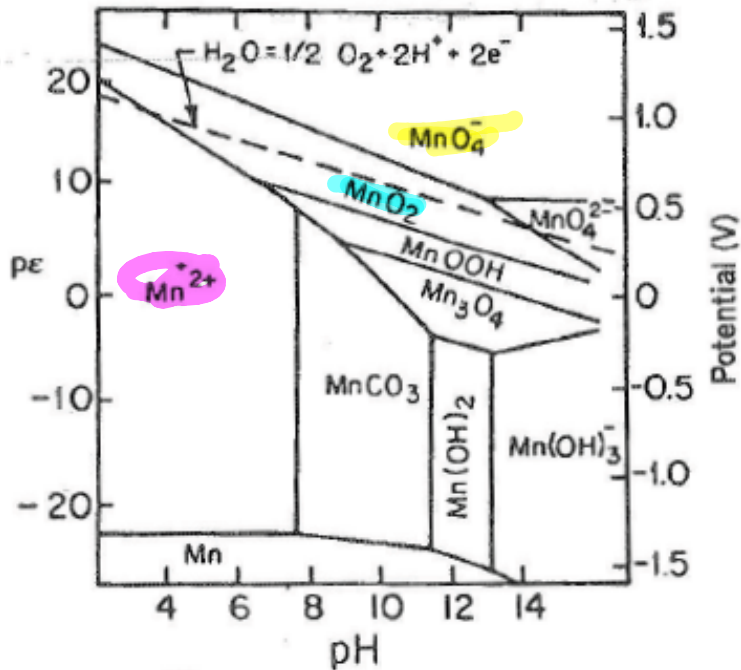
ma aumentando il pH precipita  
 come idrossido di Ferro.

La coppia  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  il pE di  
 separazione è alto. Poi non dipende  
 dal pH (non è vero  $H^+$  in gioco).



# SISTEMA $Mn-H_2O-CO_2$ .

Diagramma  $pE$ - $pH$  con i campi di predominanza e stabilità.



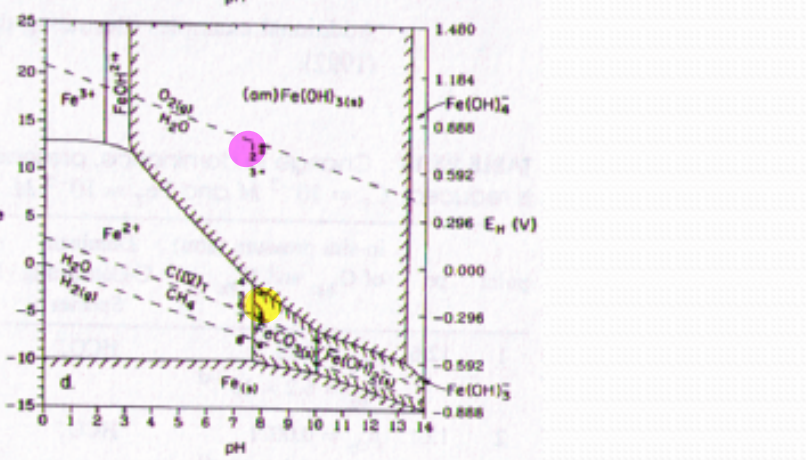
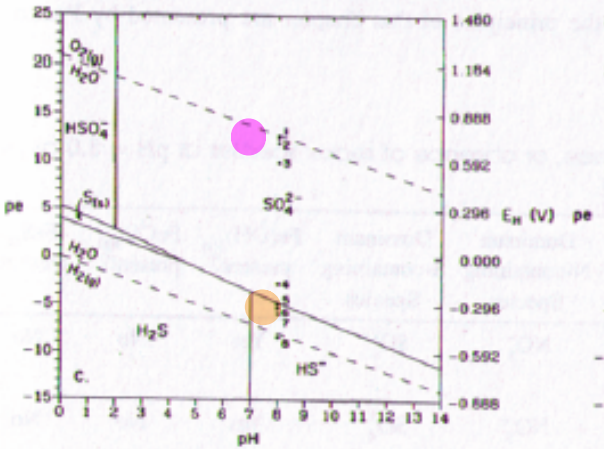
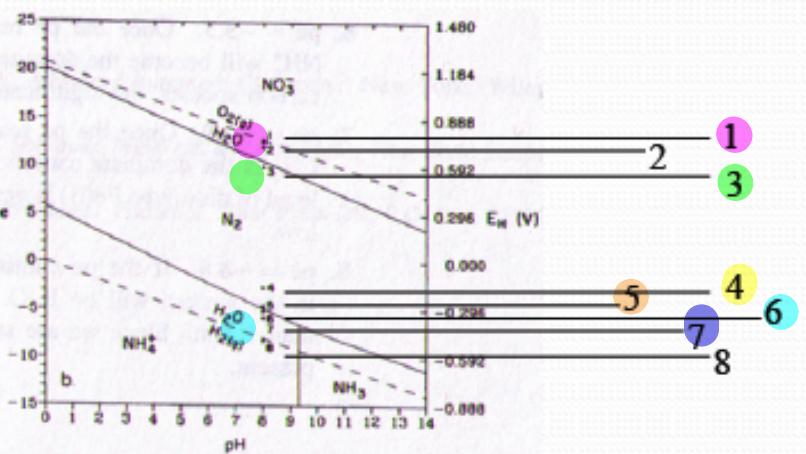
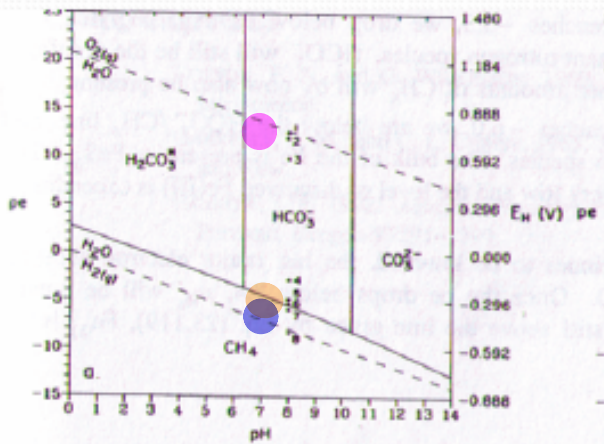
$MnO_4^-$  molto u.o. (+7)

Se  $pH$  bassi mette il

$MnO_4^-$  in acidi ottengo  $Mn^{2+}$   
(per esempio  $S^{2-}$  in  $H_2S$ ) incolore

Se non c'è abbastanza acido  
è buona  $MnO_2$  (br).

# SUCCESSIONE DELLE REAZIONI REDOX



# SUCCESSIONE DELLE REAZIONI REDOX

1.  $p\epsilon = 12.6$  ( $E_H = 0.76$  V) Soluzione in equilibrio con l' $O_2$  atmosferico ( $p_{O_2} = 0.21$  atm). Il potenziale è molto elevato. C, N, S, Fe e Mn sono presenti come  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe(OH)_3$  e  $MnO_2$ .
2.  $p\epsilon = 12.1$  ( $E_H = 0.72$ ) L' $O_2$  è stato in parte ridotto a  $H_2O$ . La diminuzione del potenziale di 0.4 V corrisponde alla diminuzione di 100 volte la quantità di  $O_2$  in soluzione acquosa.
3.  $p\epsilon = 10.0$  ( $E_H = 0.59$  V) In queste condizioni l' $O_2$  è quasi completamente esaurito. Il potenziale è sostenuto da  $NO_3^-$  che si riduce a  $N_2$ .
4.  $p\epsilon = -2.8$  ( $E_H = -0.17$  V) Anche lo ione  $NO_3^-$  è quasi completamente esaurito. Il potenziale è sostenuto da  $Fe(OH)_3$  che si riduce a  $FeCO_3$ .
5.  $p\epsilon = -4.9$  ( $E_H = -0.29$ ) L'accettore di elettroni successivo è lo ione  $SO_4^{2-}$  che si riduce a  $HS^-$ . Per valori inferiori a questo potenziale  $HS^-$  diviene la specie predominante dello zolfo. Si noti che anche i confini delle coppie  $HCO_3^-/CH_4$  e  $N_2/NH_4^+$  sono molto vicini per cui inizia anche la riduzione di queste due specie.  
Per la presenza di  $HS^-$   $FeCO_3$  si converte in  $FeS$  molto meno solubile



## SUCCESSIONE DELLE REAZIONI REDOX

- $p\epsilon = -5.3$  ( $E_H = -0.31$  V) Al di sotto di questo potenziale  $N_2$  si è ridotto a  $NH_4^+$  che diventa la specie dell'azoto predominante.
- $p\epsilon = -5.3$  ( $E_H = -0.36$  V) Al di sotto di questo potenziale  $HCO_3^-$  si è ridotto a  $CH_4$  che diventa la specie predominante del carbonio. Il ferro è presente completamente come FeS per cui la concentraz. di Fe(II) disciolto è molto bassa
- $p\epsilon = -8.4$  ( $E_H = -0.50$ ) A questo potenziale il principale accettore di elettroni è  $H_2O$  che si riduce a  $H_2$ .