

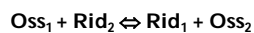
ELETTROCHIMICA

Tratta delle trasformazioni tra energia chimica ed energia elettrica

Alla base ci sono reazioni di ossidoriduzione, cioè con scambio di elettroni tra reagenti e prodotti della reazione

REAZIONI REDOX

Le reazioni di ossido-riduzione avvengono con scambio di elettroni tra un agente ossidante e uno riducente.



La tendenza riducente o ossidante di una sostanza dipende dal suo *potenziale redox*.

SCHEMA REAZIONE REDOX



NUMERO DI OSSIDAZIONE



La reazione avviene con scambio di elettroni lo ione ferro(II) ne perde uno e si *ossida* lo ione cerio(IV) lo acquista e si *riduce*.

Lo ione cerio(IV) è un **ossidante** e lo ione ferro(II) è un **riducente**.

Fe^{+2} ha numero di ossidazione +2

Ce^{+4} ha numero di ossidazione +4

Fe^{+3} ha numero di ossidazione +3

Ce^{+3} ha numero di ossidazione +3

Come assegno i numeri di ossidazione a ioni o molecole poliatomiche?
p.es HCl, KMnO_4 , H_2CO_3 , CO_2

NUMERO DI OSSIDAZIONE

Alcuni elementi possono assumere N.O. differente, a seconda della molecola di cui fanno parte.

Fe ha N.O. = +2 in FeO (ossido ferroso), ma
→ ha N.O. = +3 in Fe_2O_3 (ossido ferrico).

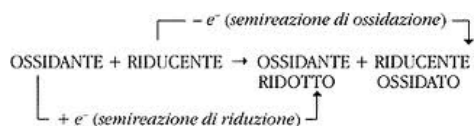
Il N.O. dello zolfo è +4 in SO_2 (anidride solforosa),
→ +6 in SO_3 (anidride solforica) e in H_2SO_4

Il N.O. dell'azoto è -3 nell'ammoniaca, NH_3 ,
→ +5 nell'acido nitrico HNO_3 .

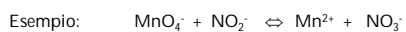
REGOLE PER LA DETERMINAZIONE DEL N.O.

- Atomi e molecole allo stato elementare (H_2 , N_2 , He, S_8) = 0
- Elementi del gruppo I = +1 ; Elementi del Gruppo II = +2
- Idrogeno = +1, tranne che negli idruri del I e II gruppo (LiH , MgH_2) dove n.o. = -1
- Ossigeno = -2, tranne che nei perossidi (-1), superossidi (-1/2) e in F_2O (+2)
- Alogeni (gruppo VII) nei composti binari = -1
- Qualsiasi ione monoatomico = carica dello ione
- La somma dei n.o. in una molecola neutra Σ n.o. = 0, in uno ione poliatomico Σ n.o = carica dello ione

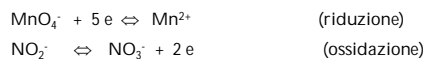
2 SEMIREAZIONI



BILANCIAMENTO DI EQUAZIONI REDOX

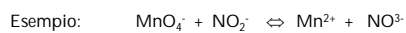


Si scompone la reazione in 2 *semireazioni* e si bilancia la carica aggiungendo gli elettroni scambiati:

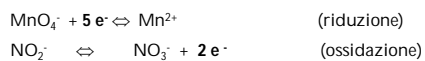


BILANCIAMENTO DI EQUAZIONI REDOX

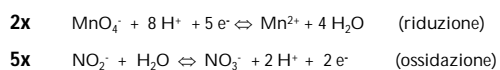
Poiché è necessario conoscere la stechiometria della reazione per effettuare un titolazione bisogna saper bilanciare le equazioni redox.



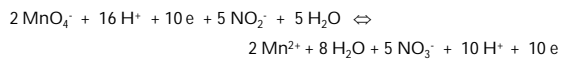
Prima si bilancia la carica aggiungendo elettroni:



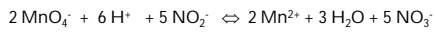
Poi si bilanciano le gli elettroni scambiati nelle 2 *semireazioni*. In questo esempio si moltiplica la prima semireazione per 5 e la seconda per 2:



Quindi si ricombinano le 2 semireazioni aggiungendo H⁺, OH⁻ o H₂O (siamo in ambiente acquoso!).



che diventa:



POTENZIALE REDOX

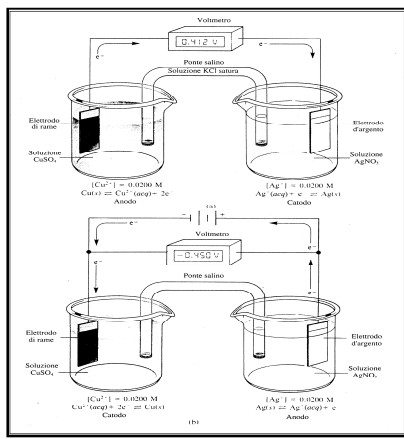
Il potenziale redox di una coppia (ridotto/ossidato) viene calcolato mettendolo in relazione a quello di una coppia (H₂/H⁺) il cui valore viene posto uguale a zero.

Per comprendere i potenziali redox bisogna sapere come funziona una cella elettrochimica. Ne esistono 2 tipi:

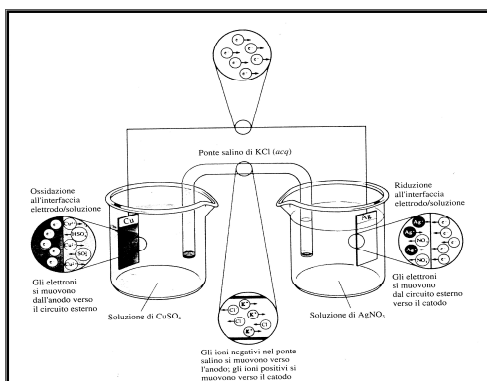
- celle galvaniche
- celle elettrolitiche

cella galvanica
(reazione spontanea)

cella elettrolitica
(reazione forzata)



Movimento di carica (corrente) in una cella galvanica



POTENZIALE REDOX



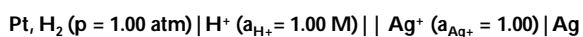
Il valore di potenziale (E) misurato in una cella galvanica è una misura della tendenza della reazione ad avvenire.

Il potenziale redox di una coppia viene misurato nei confronti dell'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno

→ **coppia redox H_2/H^+ come riferimento**

Questa è una semicella (elettrodo) è costituita da un filo di Pt ricoperto di nero di platino immerso in una soluzione acquosa di ioni H^+ con attività unitaria (circa 1 M) su cui viene gorgogliato H_2 alla pressione di 1 atm.

Il potenziale elettrodo standard E^0 è definito come il potenziale di un elettrodo con reagenti e prodotti ad attività unitaria nei confronti dell'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno



Per convenzione IUPAC (international union of pure and applied chemistry) le semireazioni si scrivono nel verso della riduzione e il segno del potenziale è uguale alla carica dell'elettrodo confrontato con SHE

Il segno in pratica indica se la riduzione è spontanea rispetto a SHE

Tabella 15-1	
Potenziari elettrodi standard*	
Reazioni	E° a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Ag}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

* Vedi Appendice 4 per un elenco più esteso.

EQUAZIONE DI NERST

Il potenziale di una semicella (elettrodo) dipende dalle concentrazioni dei reagenti

Si deve utilizzare l'equazione di Nerst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{rid}}}{a_{\text{ox}}}$$

In pratica si usa questa versione

$$E = E^\circ - 0.059 / n \log [\text{rid}] / [\text{ox}] \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

E° = potenziale formale, misurato empiricamente in determinate condizioni sperimentali, compensa le variazioni di attività e l'effetto di altri equilibri su quello redox.

$$2 \text{Fe}^{+3} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^-$$

$$2 \text{Fe}^{+3} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} \quad E^\circ = 0.771$$

$$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- \quad E^\circ = 0.536$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2$$

$$E_{\text{I}_3^-} = E^\circ_{\text{I}_3^-} - 0.059/2 \log [\text{I}^-]^3 / [\text{I}_3^-]$$

All'equilibrio:

$$2 (E^\circ_{\text{Fe}^{3+}} - E^\circ_{\text{I}_3^-}) / 0.059 = \log [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Fe}^{3+}]^2 + \log [\text{I}_3^-] / [\text{I}^-]^3 =$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-] / [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3$$

$$\log K_e = 2 (0.771 - 0.536) / 0.059 = 7.939 \quad K_e = 8.7 \times 10^7$$

CURVE DI TITOLAZIONE

Nelle curve di titolazione si grafica il potenziale (E) verso il volume di titolante.

Si assume che il sistema sia sempre in equilibrio (reazione molto veloce). Quindi è possibile calcolare E da una delle semireazioni.

In pratica si calcola E usando la semireazione che ha concentrazioni di reagenti e prodotti apprezzabili (semireazione dell'analita prima del punto di equivalenza e del titolante dopo il punto di equivalenza).

Al punto di equivalenza si calcola il potenziale dal rapporto delle concentrazioni della reazione totale e dai potenziali standard.

$$\text{Fe}^{+2} + \text{Ce}^{+4} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + \text{Ce}^{+3}$$

$$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} \quad E^{\circ'} = 0.68 \text{ V (H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M)}$$

$$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3} \quad E^{\circ'} = 1.44 \text{ V (H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M)}$$

E iniziale: indefinito

E dopo 10 mL di Ce⁴⁺:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \text{mmol Fe}^{2+} - \text{mmol [Ce}^{4+}] / V = (50 \times 0.05) - (10 \times 0.1) / 55 = 2 / 55$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \text{mmol [Ce}^{4+}] / V = 0.5 / 55$$

$$E = +0.68 - 0.059/1 \log 2 / 0.5 = 0.64 \text{ V}$$

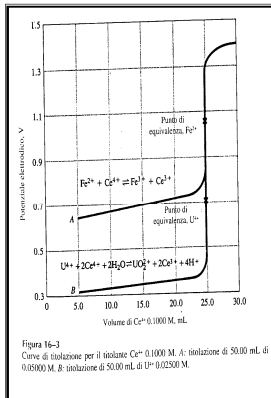
E al punto di equivalenza:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \quad \text{e} \quad [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

$$2E_{\text{eq}} = E^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}} - 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

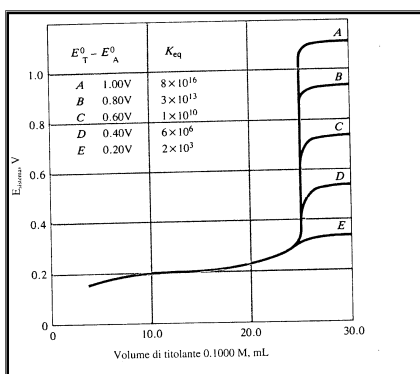
$$E_{\text{eq}} = E^{\circ'}_{\text{Ce}^{4+}} + E^{\circ'}_{\text{Fe}^{3+}} / 2 = (1.44 - 0.68) / 2 = 1.06$$

Oltre il punto di equivalenza E si calcola dalla semireazione del Ce



EFFETTO DELLA K_e

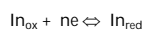
(reazione monoelettronica $E^\circ_{\text{analita}} = 0.200 \text{ V}$)



INDICATORI

Indicatori specifici, p.es. l'amido da un complesso blu con lo iodio e il SCN⁻ rosso con Fe³⁺

Indicatori redox, Rispondono alle variazioni di potenziale del sistema funzionano in modo analogo agli indicatori acido-base



$$E = E^\circ - 0.059/n \log [\text{In}_{\text{red}}] / [\text{In}_{\text{ox}}]$$

La variazione di colore sarà netta per $2 \times 0.059 / n$ corrispondente alla variazione da 1/10 a 10/1 del rapporto $[\text{In}_{\text{red}}] / [\text{In}_{\text{ox}}]$

In molti casi nella reazione redox dell'indicatore sono coinvolti H⁺.

Tipici indicatori redox sono i complessi Fe³⁺ e derivati della fenantrolina.

Le titolazioni redox sono facilmente rilevabili mediante sistemi potenziometrici!

SEGUE

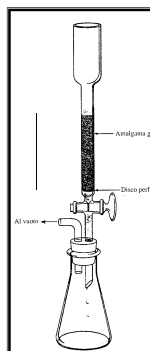
REAGENTI TIPI DI TITOLAZIONI REDOX

Spesso è necessario riportare l'analita ad un singolo stato di ossidazione prima di effettuare la titolazione. Se vogliamo titolare utilizzando un ossidante standard dovremo usare un agente riducente ausiliario per l'analita e viceversa. Il reagente ausiliario deve reagire quantitativamente con l'analita.

Per la riduzione si impiegano metalli quali Zn, Cd, Al, Ni.

Un riduttore Jones è costituito da un amalgama di Zn con Hg. L'amalgama inibisce la formazione di H₂ per riduzione di H⁺.

Un riduttore Walden è costituito da Ag metallico granulare. Il campione viene passato in soluzione di HCl



Reagenti ausiliari di ossidazione:

Bismutato di sodio. Trasforma il Mn²⁺ in MnO₄

Persolfato di ammonio. $S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2 SO_4^{2-}$ $E^\circ = 2.01 V$ viene usato per il MnO₄⁻, Ce⁴⁺ e Cr₂O₇²⁻

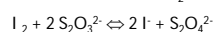
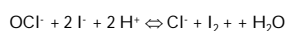
Perossido di idrogeno. $H_2O_2 + 2e + 2H^+ \leftrightarrow 2 H_2O$ $E^\circ = 1.78 V$

Le reazioni vengono effettuate in soluzione il reagente in eccesso viene eliminato per filtrazione (bismutato) o portando ad ebollizione (H₂O₂ e S₂O₈²⁻)

RIDUCENTI STANDARD

Il maggior problema nell'uso dei riducenti standard è quello dell'ossidazione da parte dell'O₂ atmosferico. I più usati sono Fe²⁺ (stabile un giorno in acido) e tiosolfito di sodio.

Il tiosolfito viene standardizzato con KIO₃ (standard primario) e utilizzato con KI. La riduzione da parte di KI dell'analita produce I₂ che viene titolato.



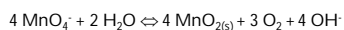
Come indicatore si usa l'amido le cui catene di β-amilosio legano reversibilmente lo iodio e danno un colore blu. Non deve essere presente α-amilosio che da un colore rosso ma lega irreversibilmente.

L'amido deve essere aggiunto poco prima del punto di equivalenza perché si decompone rapidamente in presenza di I₂

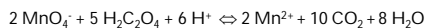
OSSIDANTI STANDARD

Permanganato e cerio(IV): sono ossidanti forti con E° paragonabile (intorno a 1.5 V). Possono venire usati per lo stesso tipo di analiti. Le differenze sono nella stabilità delle soluzioni, nell'individuazione del punto di equivalenza e nel costo dei reagenti.

MnO_4^- : non è molto stabile in soluzione acquosa perché ossida l' H_2O



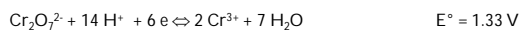
Deve essere quindi standardizzato con ossalato di sodio:



Ha un intenso color porpora e la sua scomparsa può indicare il punto di equivalenza.

Ce^{4+} : è molto stabile, necessita di indicatore (complesso Fe^{2+} - 1,10-fenantrolina) è più costoso del permanganato.

Dicromato di potassio:



È stabile ed è sufficientemente puro da poter essere utilizzato come standard primario necessita di indicatore (acido difenilammino-solfonico). Viene usato spesso per la titolazione del Fe^{2+} .

Iodio



È un debole ossidante che serve a titolare riducenti forti. Viene usato soprattutto perché il sistema dispone di un indicatore stabile e reversibile (amido). Deve essere sciolto in soluzioni contenenti KI in cui è ragionevolmente solubile.



Necessita di standardizzazione con tiosolfato di sodio
