

SCHEDA 7 – EQUILIBRI DI OSSIDORIDUZIONE

Una reazione di **ossidoriduzione** è una reazione in cui vi è uno scambio di elettroni fra un elemento che ne perde (= **si ossida**) e uno che ne acquista (= **si riduce**). Il **numero di ossidazione** di un elemento si ricava sottraendo dal numero di elettroni iniziali che tale elemento ha in base alla sua appartenenza ad un determinato gruppo della tavola periodica, il numero di elettroni che gli restano dopo aver formato legami, considerando come persi gli elettroni condivisi con elementi più elettronegativi e acquistati gli elettroni condivisi con elementi meno elettronegativi. O ha quasi sempre numero di ossidazione (-2) nei propri composti, con l'eccezione dei perossidi, mentre H ha numero di ossidazione (+1) quando è legato a non metalli. La somma dei numeri di ossidazione degli elementi costituenti una molecola neutra è 0, nel caso di uno ione la somma deve corrispondere alla carica dello ione.

Per bilanciare un'ossidoriduzione occorre anzitutto individuare l'ossidazione e la riduzione, quindi calcolare il minimo comune multiplo degli elettroni messi in gioco tra le due in modo da avere lo stesso numero di elettroni persi dal riducente e acquistati dall'ossidante. A questo punto si può introdurre un opportuno numero di ioni H^+ oppure OH^- per bilanciare le cariche elettriche che compaiono nell'equazione, e successivamente il necessario numero di molecole d'acqua per bilanciare gli atomi di H. Al termine di queste operazioni, gli atomi di O devono risultare pareggiati.

La tendenza di una sostanza a ridursi è misurata dal suo potenziale standard di riduzione E° , riportato in un'apposita tabella e ottenuto per confronto con il riferimento dello zero arbitrario costituito dalla riduzione dell'idrogeno: $2 H^+ + 2 e^- = H_2(g)$. Tutte le sostanze con $E^\circ < 0$ hanno più difficoltà di H^+ a ridursi. Infatti:

$$\Delta G^\circ = - n F \Delta E^\circ$$

Se il sistema non è in condizioni standard, ovvero se le concentrazioni (o pressioni parziali) delle specie presenti non sono unitarie, il valore di ΔE va calcolato utilizzando la legge di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + (0,059/n) \log Q^{-1}$$

in cui Q è il quoziente di reazione e n è il numero di elettroni scambiati nel processo.

Una pila è un dispositivo che utilizza il verificarsi di una reazione di ossidoriduzione spontanea per generare energia elettrica. Un'elettrolisi è invece un processo in cui viene consumata energia elettrica per fare avvenire una reazione di ossidoriduzione non spontanea. In quest'ultimo caso, se sono presenti nella cella elettrolitica più specie in grado di ossidarsi o di ridursi, si riduce al catodo (-) la specie con potenziale di riduzione maggiore, mentre si ossida all'anodo (+) la specie con potenziale di riduzione minore.

Per stabilire la quantità di prodotto formato a ciascun elettrodo si applica la **legge di Faraday**:

$$\text{moli di prodotto} = \frac{\text{intensità di corrente (A)} \times \text{tempo (s)}}{n F}$$

PROBLEMI

Quali, fra i seguenti metalli, si sciolgono in una soluzione acquosa acida a pH 0 ? Spiegare.

Zn Cu Al Pt Ag Sn

Calcolare K_{eq} a 25°C per la reazione (da bilanciare): $ClO_4^-(aq) + H^+ + Au = Cl^-(aq) + H_2O + Au^{3+}(aq)$

[R. $K = 1,6 \times 10^{-20}$]

Calcolare K_{eq} per la reazione (da bilanciare): $Fe^{3+}_{(aq)} + Fe = Fe^{2+}_{(aq)}$

[R. $K = 8,5 \times 10^{17}$]

Bilanciare la reazione $ClO_4^- + Mn^{2+} + H_2O = Cl^- + MnO_2 + H_3O^+$ e calcolarne ΔE a pH 7, con $[Mn^{2+}] = [ClO_4^-] = [Cl^-] = 1\text{ M}$.

[R. 0,579 V]

Calcolare ΔE per la pila $Co/Co^{2+} (aq, 10^{-4}\text{ M}) // Ni^{2+} (aq, 0,01\text{ M}) / Ni$, scrivendo la reazione nel verso in cui avviene spontaneamente e indicando le polarità degli elettrodi.

[R. 0,082 V]

Un pezzetto di Na metallico da 20 mg viene gettato in un recipiente contenente 12 L di acqua pura. Considerando che Na si ossida completamente (scrivere la reazione bilanciata), calcolare il pH finale della soluzione acquosa risultante.

[R. pH 9,86]

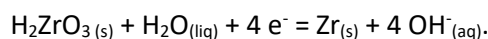
Una pila è costituita da un elettrodo di rame con $[Cu^{2+}] = 5 \times 10^{-3}\text{ M}$ e da un elettrodo di platino immerso in una soluzione 0,02 M di ioni NO_3^- , su cui è mantenuta una pressione di 1 atm di NO gassoso. La differenza di potenziale misurata è di 0,29 V. Scrivere la reazione spontanea che avviene in questa pila e calcolare il pH della soluzione al catodo.

[R. pH = 4,6]

Una pila, costituita da un elettrodo standard di argento e da un elettrodo di Cd immerso in una soluzione di ioni Cd^{2+} , ha una forza elettromotrice di 1,29 V. Calcolare $[Cd^{2+}]$.

[R. $8,9 \times 10^{-4}\text{ M}$]

Il reattore nucleare di Fukushima era contenuto in un “guscio” di lega di Zr. Quando questo, ad alta temperatura, è venuto a contatto con acqua, ha dato luogo allo sviluppo di $H_{2(g)}$ che ha poi generato un’esplosione. Noto che il potenziale della reazione:



è di $-2,36\text{ V}$, indicare la reazione redox complessiva bilanciata che ha portato allo sviluppo di idrogeno e calcolarne il potenziale standard.

[R. $\Delta E^\circ = 1,54\text{ V}$]

Calcolare il pH di un elettrodo a idrogeno ($p(H_2) = 1\text{ atm}$) che, collegato con un elettrodo standard Ag^+ / Ag , dà un ΔE di 0,96 V.

[R. pH = 2,7]

Una pila è costituita da un elettrodo standard Sn^{2+} / Sn e da un elettrodo a idrogeno con $p(H_2) = 1\text{ atm}$ e pH 1,5. Indicare la reazione spontanea che avviene in questa pila, le polarità degli elettrodi e calcolare ΔE .

[R. Sn anodo, $\Delta E = +0,049\text{ V}$]

In una cella elettrolitica contenente 10 L di soluzione acquosa in cui sono stati sciolti 136,4 g di ZnCl_2 e 134,5 g di CuCl_2 vengono immersi due elettrodi, fra i quali viene fatta passare per 3h20' una corrente elettrica di 2,5A. Cosa si forma al catodo, e in che quantità?

[R. 9,88 g Cu]

Una cella elettrolitica contiene una soluzione acquosa neutra di NaI (ioduro di sodio). Sapendo che all'anodo, al termine del processo, si sono formati 25 g di I_2 (s), quanti g di prodotto (specificare quale) si saranno contemporaneamente formati al catodo?

[R. 0,197 g di H_2]

Una pila, costituita da un elettrodo standard di argento e da un elettrodo di Cu immerso in una soluzione di ioni Cu^{2+} , ha una forza elettromotrice di 0,48 V. Calcolare $[\text{Cu}^{2+}]$.

[R. 0,21 M]

Si desidera depositare 25 g di Ni metallico su un catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione acquosa 1M di ioni Ni^{2+} facendo passare una corrente di 4,5 A. Quanto tempo sarà necessario? In quale ambito di pH dovrà essere la soluzione acquosa perché possa scaricarsi Ni?

[R. 5,07 h; pH > 4,35]