

Le soluzioni

Una soluzione è una miscela omogenea di più sostanze

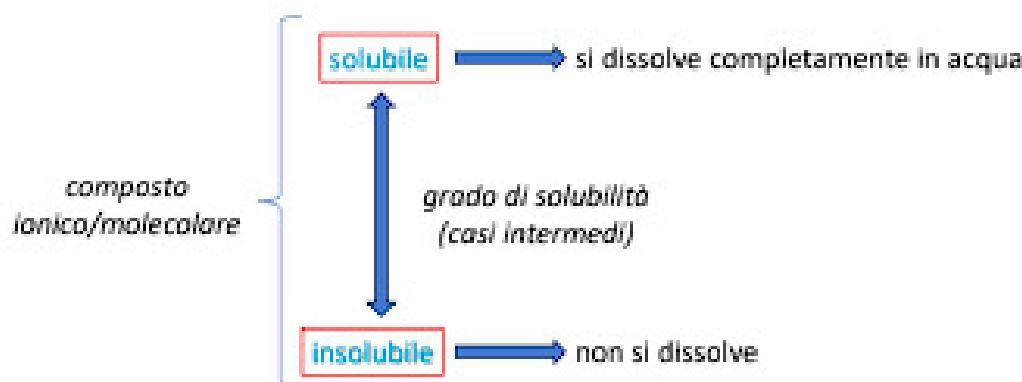


soltu concentrato : la concentrazione di soluto/i è relativamente alta
diluita : la concentrazione di soluto/i è relativamente bassa

Solubilità di una sostanza:

è la quantità di sostanza che si scioglie in una data quantità di solvente ad una data T.

Solubilità e costante del prodotto di solubilità



Solubilità e costante del prodotto di solubilità

ad esempio



K_{ps} = costante del prodotto di solubilità

Il valore di K_{ps} è una misura della solubilità di un dato composto in acqua

Solubilità e costante del prodotto di solubilità

TABELLA 18.1 Alcune costanti del prodotto di solubilità a 25 °C*

Soltos	Equilibrio di solubilità	K_{ps}
Aluminio idrossido	$\text{Al}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$	1.3×10^{-13}
Bario carbonato	$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	5.1×10^{-9}
Bario solfato	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Calcio carbonato	$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	2.8×10^{-9}
Calcio fluoruro	$\text{CaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	5.3×10^{-9}
Calcio solfato	$\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	9.1×10^{-4}
Cromo(II) idrossido	$\text{Cr}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	6.3×10^{-11}
Ferro(II) idrossido	$\text{Fe}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	4×10^{-18}
Piombo(II) cloruro	$\text{PbCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.6×10^{-5}
Piombo(II) bromuro	$\text{PbBr}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq})$	2.8×10^{-11}
Piombo(II) ioduro	$\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$	7.1×10^{-9}
Magnesio carbonato	$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	3.5×10^{-8}
Magnesio fluoruro	$\text{MgF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	3.7×10^{-8}
Magnesio idrossido	$\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-11}
Magnesio fosfato	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	1×10^{-25}
Mercurio(II) cloruro	$\text{HgCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.3×10^{-14}
Argento bromuro	$\text{AgBr}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	5.0×10^{-11}
Argento carbonato	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	6.5×10^{-11}
Argento cloruro	$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-10}
Argento clorato	$\text{AgClO}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-11}
Argento ioduro	$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	8.5×10^{-17}
Selenio carbonato	$\text{SeCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Se}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Selenio solfato	$\text{SeSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Se}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	3.2×10^{-7}

Il valore di K_{ps} di un dato composto varia al variare di T



è la costante di equilibrio relativa al processo di dissoluzione

Relazione tra solubilità S e K_{ps}

oss.: la solubilità di un composto è la quantità di quel composto che può essere disciolta in una data quantità di liquido

def.: la solubilità molare (S) è la solubilità espressa in moli per litro (mol/L)

$$K_{ps} \neq S$$

Espressione della costante del prodotto di solubilità K_{ps}

TABELLA 18.1 Alcune costanti del prodotto di solubilità a 25 °C*

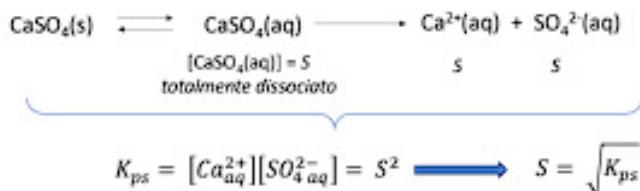
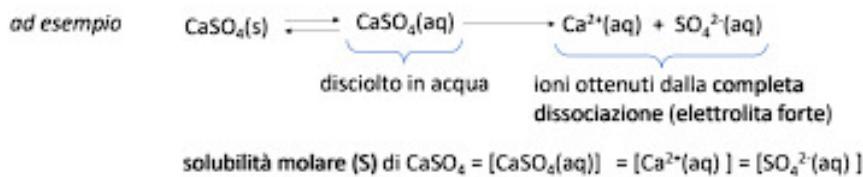
Soltos	Equilibrio di solubilità	K_{ps}
Aluminio idrossido	$\text{Al}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$	1.3×10^{-13}
Bario carbonato	$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	5.1×10^{-9}
Bario solfato	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Calcio carbonato	$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	2.8×10^{-9}
Calcio fluoruro	$\text{CaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	5.3×10^{-9}
Calcio solfato	$\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	9.1×10^{-4}
Cromo(II) idrossido	$\text{Cr}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	6.3×10^{-11}
Ferro(II) idrossido	$\text{Fe}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	4×10^{-18}
Piombo(II) cloruro	$\text{PbCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.6×10^{-5}
Piombo(II) bromuro	$\text{PbBr}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq})$	2.8×10^{-11}
Piombo(II) ioduro	$\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$	7.1×10^{-9}
Magnesio carbonato	$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	3.5×10^{-8}
Magnesio fluoruro	$\text{MgF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	3.7×10^{-8}
Magnesio idrossido	$\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-11}
Magnesio fosfato	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	1×10^{-25}
Mercurio(II) cloruro	$\text{HgCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.3×10^{-14}
Argento bromuro	$\text{AgBr}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	5.0×10^{-11}
Argento carbonato	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	6.5×10^{-11}
Argento cloruro	$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	1.8×10^{-10}
Argento clorato	$\text{AgClO}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-11}
Argento ioduro	$\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	8.5×10^{-17}
Selenio carbonato	$\text{SeCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Se}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	1.1×10^{-10}
Selenio solfato	$\text{SeSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Se}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	3.2×10^{-7}

$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

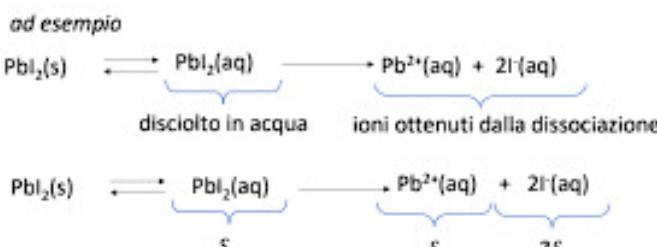
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2$$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Relazione tra solubilità S e K_{ps}



Relazione tra solubilità S e K_{ps}



$$\text{solubilità molare } (S) \text{ di PbI}_2 = [\text{PbI}_2(\text{aq})] = [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] = \frac{1}{2}[\text{I}^-(\text{aq})]$$

$$K_{ps} = [\text{Pb}_{\text{aq}}^{2+}][\text{I}_{\text{aq}}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 \longrightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

K_{ps} e solubilità

	K_{ps}	S mol/L		K_{ps}	S mol/L
CaSO_4	2.3×10^{-4}	1.5×10^{-2}		3.07×10^{-11}	5.54×10^{-6}
PbI_2	7.9×10^{-9}	1.2×10^{-3}	$\times 10^5$	2.06×10^{-13}	3.72×10^{-5}

$$K_{ps}(\text{CaSO}_4) \gg K_{ps}(\text{PbI}_2) \quad S(\text{CaSO}_4) \gg S(\text{PbI}_2)$$

$$K_{ps}(\text{FeCO}_3) \gg K_{ps}(\text{Mg(OH)}_2) \quad S(\text{FeCO}_3) \ll S(\text{Mg(OH)}_2) //$$

è possibile confrontare direttamente i valori delle costanti K_{ps} solo se i due sali presentano reazioni di dissociazione con identica stechiometria

	K_{ps}	S mol/L
CaSO_4	2.3×10^{-4}	1.5×10^{-2}
FeCO_3	3.07×10^{-11}	5.54×10^{-6}

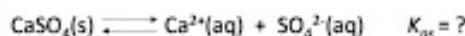
$$K_{ps}(\text{CaSO}_4) \gg K_{ps}(\text{FeCO}_3) \quad S(\text{CaSO}_4) \gg S(\text{FeCO}_3)$$

	K_{ps}	S mol/L
PbI_2	7.9×10^{-9}	1.2×10^{-3}
Mg(OH)_2	2.06×10^{-13}	3.72×10^{-5}

$$K_{ps}(\text{PbI}_2) \gg K_{ps}(\text{Mg(OH)}_2) \quad S(\text{PbI}_2) \gg S(\text{Mg(OH)}_2)$$

Relazione tra solubilità e K_{ps}

esempio: la solubilità in acqua di solfato di calcio a 25°C è 0.2 g / 100 mL. Calcolare il valore di K_{ps} a questa temperatura



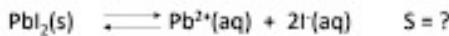
$$K_{ps} = [\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}][\text{SO}_{\text{aq}}^{2-}] = S^2 \quad [\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}] = [\text{SO}_{\text{aq}}^{2-}] = S$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \frac{0.2 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \\ S = \frac{0.2 \text{ g}}{0.1 \text{ L}} \\ S = 0.015 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right. + 136 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$K_{ps} = (0.015)^2 = 2.3 \times 10^{-4}$$

Relazione tra solubilità e K_{ps}

Esempio: calcolare la solubilità molare dello ioduro di piombo in acqua a 25°C sapendo che la sua K_{ps} a questa temperatura è 7.9×10^{-9}



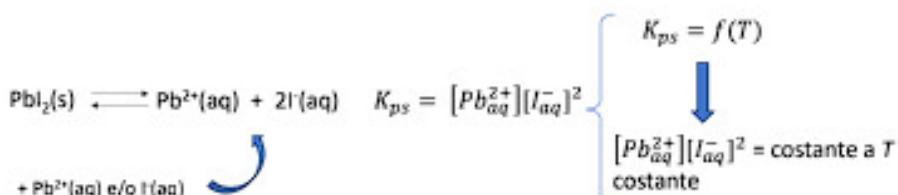
$$K_{ps} = [\text{Pb}_{\text{aq}}^{2+}][\text{I}_{\text{aq}}^-]^2 = 4S^3 \longrightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.9 \times 10^{-9}}{4}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

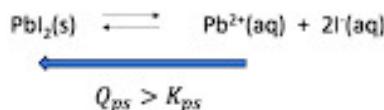
Princípio di Le Châtelier

Quando un sistema all'equilibrio è sottoposto a una variazione di temperatura, pressione o concentrazione delle specie reagenti, il sistema reagisce in modo da compensare parzialmente la perturbazione raggiungendo un nuovo stato di equilibrio

Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità



Se è presente un'altra fonte di ioni $\text{Pb}_{\text{aq}}^{2+}$ e/o I_{aq}^- : l'equilibrio di solubilità si sposta a sinistra verso la formazione di $\text{PbI}_2(\text{s})$



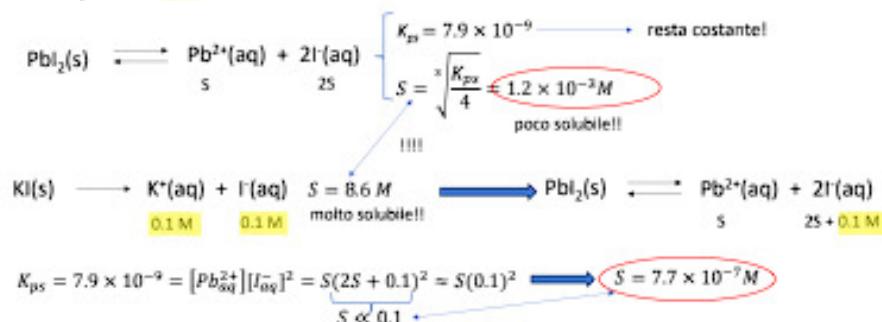
Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

effetto dello ione comune

La solubilità di un composto ionico è più bassa nelle soluzioni che già contengono uno dei suoi ioni rispetto all'acqua pura

Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

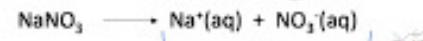
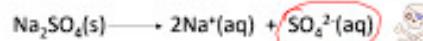
esempio: calcolare la solubilità molare dello ioduro di piombo in una soluzione contenente ioduro di potassio 0.1 M.



Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

In quale soluzione è più solubile BaSO_4 ?

- (a) una soluzione 0.10 M di $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- (b) una soluzione 0.10 M di Na_2SO_4
- (c) una soluzione 0.10 M di NaNO_3
- (d) acqua pura



nessuno ione in comune con BaSO_4

e rispetto all'acqua pura?

Effetto dello ione diverso (non comune) negli equilibri di solubilità: effetto sale

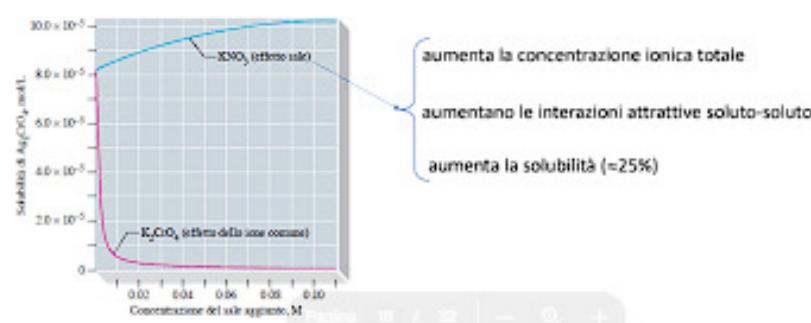
effetto dello ione comune: sposta l'equilibrio di dissociazione diminuendo la solubilità di un composto (principio di Le Châtelier)

effetto dello ione non comune: ha un effetto meno marcato rispetto al precedente ed è riferito agli ioni che non prendono parte all'equilibrio di solubilità del composto in esame

effetto dello ione non comune: tende ad aumentare la solubilità di un soluto poco solubile

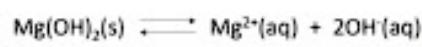
Effetto dello ione diverso (non comune) negli equilibri di solubilità: effetto sale

ad esempio: variazione della solubilità di Ag_2CrO_4 in presenza di K_2CrO_4 o KNO_3



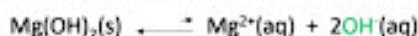
Effetto del pH negli equilibri di solubilità

Si consideri ad esempio l'equilibrio di dissociazione di Mg(OH)_2 :



$K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$ molto poco solubile in H_2O a pH = 7

praticamente insolubile in H_2O a pH > 7 (effetto ione comune OH^-)



latte di magnesia
(comune antiacido)

sospensione aquosa
(fluido eterogeneo)

molto più solubile in H_2O a pH < 7 (eccesso ioni H_3O^+)



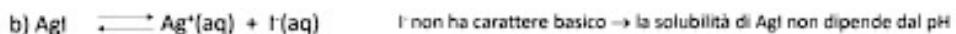
$$Q_{\text{sp}} < K_{\text{sp}}$$



Effetto del pH negli equilibri di solubilità

In generale, la solubilità di un composto ionico contenente un anione con caratteristiche basiche (sia forti sia deboli) aumenta all'aumentare dell'acidità della soluzione (diminuzione del pH)

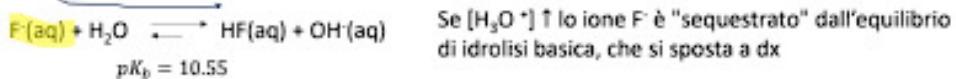
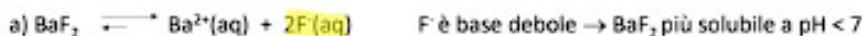
Indicare per ognuno dei seguenti composti se la solubilità è maggiore in soluzione acida o neutra.



Effetto del pH negli equilibri di solubilità

In generale, la solubilità di un composto ionico contenente un anione con caratteristiche basiche (sia forti sia deboli) aumenta all'aumentare dell'acidità della soluzione (diminuzione del pH)

la solubilità è maggiore in soluzione acida:

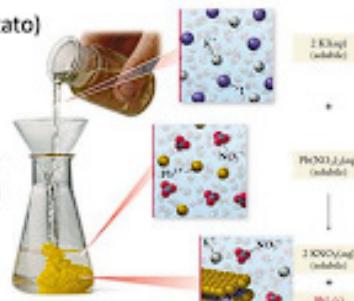


Reazioni di "precipitazione"



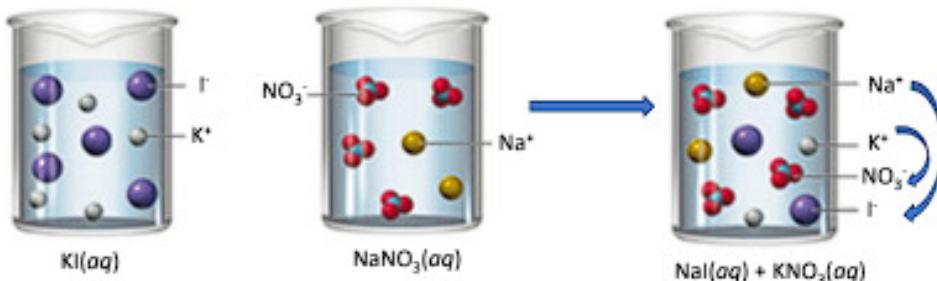
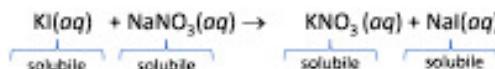
Sono reazioni in cui si forma un solido (o precipitato) quando si mescolano due soluzioni.

In una reazione di precipitazione, due soluzioni che contengono composti solubili si mescolano e precipita un composto insolubile



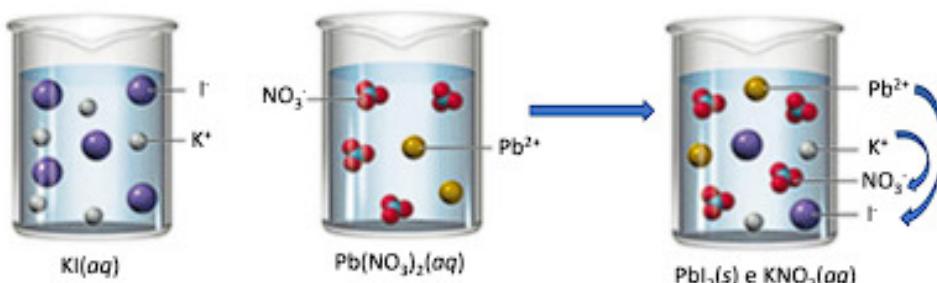
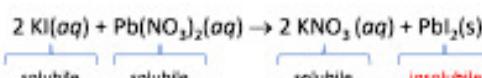
Reazioni di "precipitazione"

ad esempio



Reazioni di "precipitazione"

oppure



Reazioni di "precipitazione"

Una reazione di precipitazione si verifica quando, miscelando due soluzioni contenenti sostanze ioniche, si forma un composto insolubile dalla combinazione dell'anione di uno dei due composti ionici con il catione dell'altro.

Reazioni di "precipitazione"

Si consideri, ad esempio, la dissoluzione di CaF₂ in acqua



$$K_{ps} = [\text{Ca}_{aq}^{2+}][\text{F}_{aq}^-]^2$$

concentrazioni delle varie specie all'equilibrio

$$Q_{ps} = [\text{Ca}_{aq}^{2+}][\text{F}_{aq}^-]^2$$

prodotto ionico (quoziente di reazione) concentrazioni in un qualsiasi momento della reazione

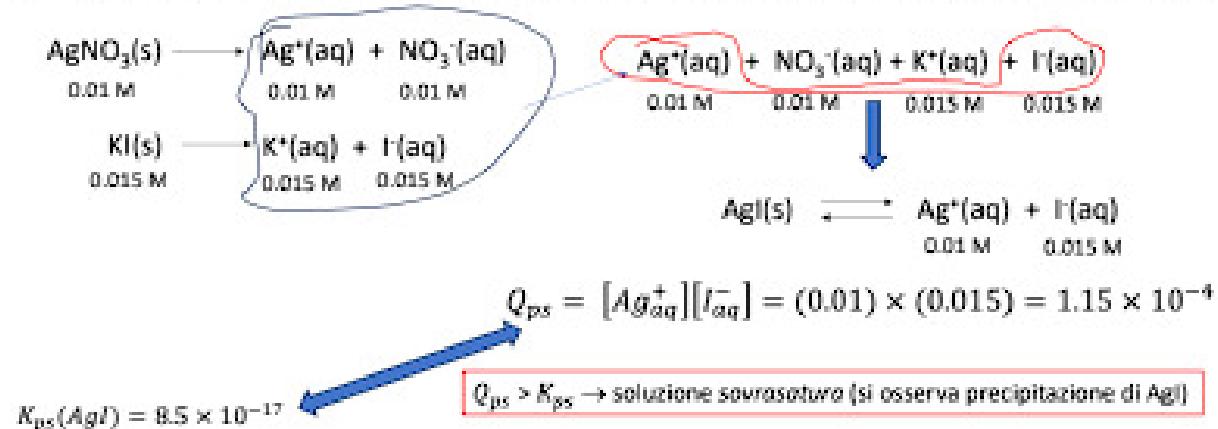
se $Q_{ps} = K_{ps}$ → soluzione satura

se $Q_{ps} < K_{ps}$ → soluzione insatura (non si osserva precipitazione)

se $Q_{ps} > K_{ps}$ → soluzione sovrassatura (si osserva precipitazione)

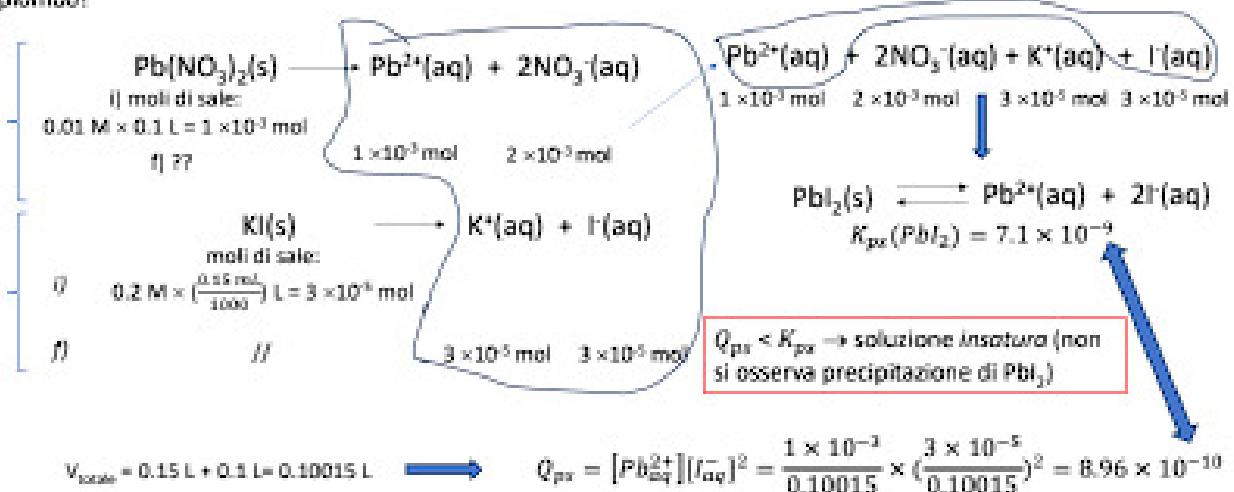
Reazioni di "precipitazione"

Si immagini, ad esempio, di mescolare AgNO_3 0.01 M (conc. finale) con KI 0.015 M (conc. finale)



Reazioni di "precipitazione"

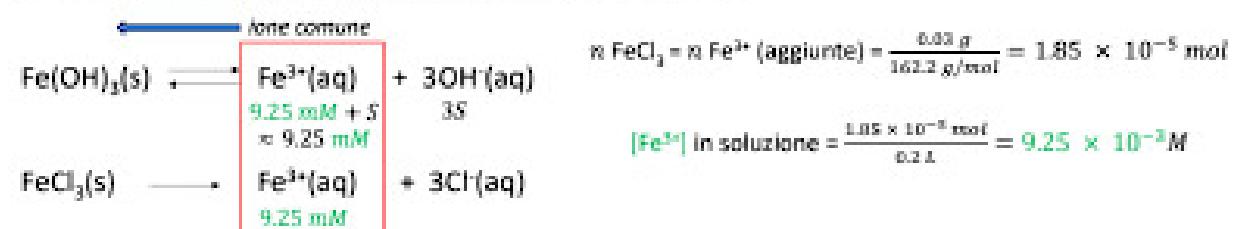
Se si aggiungono 0.15 mL di KI 0.2 M a 100 mL di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M si avrà la formazione di un precipitato di ioduro di piombo?



Esercizio di riepilogo

30 mg di Fe(OH)_3 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$) vengono posti in 200 mL di acqua e quindi vengono aggiunti 30 mg di FeCl_3 . ($S = 1.96 \times 10^{-10}$ in H_2O)

1- Determinare la solubilità dell'idrossido in tale soluzione.



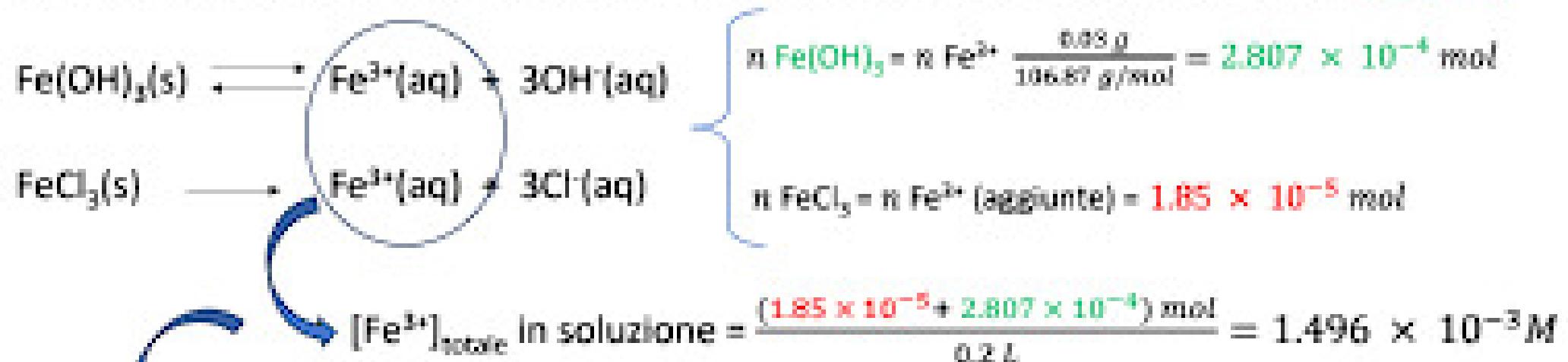
$$K_{ps \text{ Fe(OH)}_3} = [\text{Fe}_{aq}^{3+}][\text{OH}_{aq}^-]^3 = 9.25 \times 10^{-6} \times [\text{OH}_{aq}^-]^3 = 4 \times 10^{-38} \Rightarrow [\text{OH}_{aq}^-]^3 = \frac{K_{ps \text{ Fe(OH)}_3}}{[\text{Fe}_{aq}^{3+}]}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}_{aq}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps \text{ Fe(OH)}_3}}{[\text{Fe}_{aq}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{9.25 \times 10^{-6}}} = 1.63 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow S \text{ di } \text{Fe(OH)}_3 = \frac{1}{3} [\text{OH}_{aq}^-] = 5.43 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Esercizio di riepilogo

30 mg di Fe(OH)_3 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$) vengono posti in 200 mL di acqua e quindi vengono aggiunti 30 mg di FeCl_3 . ($S = 1.96 \times 10^{-10}$ in H_2O)

2- Determinare il pH al quale occorre portare la soluzione per solubilizzare tutto il Fe(OH)_3 .



$$K_{ps \text{ Fe(OH)}_3} = [\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}][\text{OH}_{\text{aq}}^-]^3 = 1.496 \times 10^{-3} \times [\text{OH}_{\text{aq}}^-]^3 = 4 \times 10^{-38} \rightarrow$$

$$[\text{OH}_{\text{aq}}^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{1.496 \times 10^{-3}}} = 2.99 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] = 3.34 \times 10^{-3} \text{ M}$
 $\rightarrow \text{pH} = 2.47$

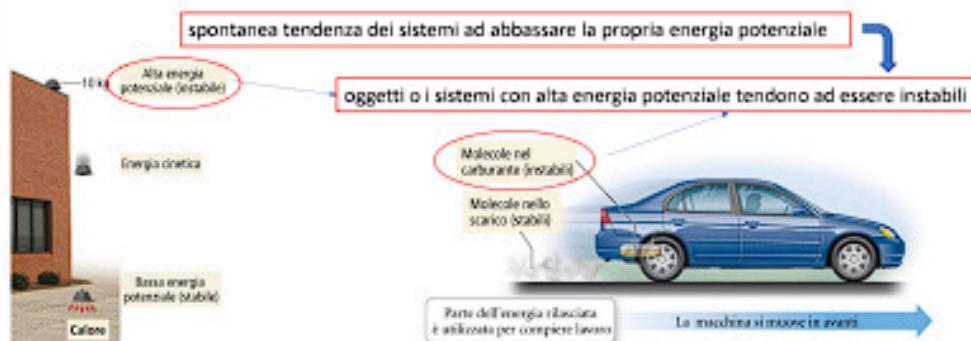
PREVEDERE LA SPONTANEAITÀ DI UN PROCESSO CHIMICO: UN APPROCCIO TERMODINAMICO

Spontaneità delle Reazioni Chimiche

- | | |
|------------------------------|---|
| <i>Equilibrio Chimico</i> | • Legge di azione di massa: costante di equilibrio
• prevedere direzione di una reazione: quoziente di reazione, principio di Le Châtelier |
| <i>Aspetti Cinetici</i> | { velocità di una reazione |
| <i>Aspetti Termodinamici</i> | { energia in gioco durante una reazione |

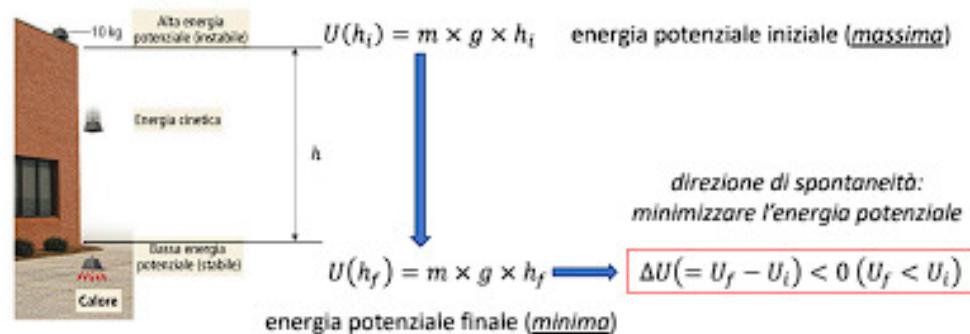
Energia: partner fondamentale delle trasformazioni chimiche e fisiche

Legge della conservazione dell'energia:
durante una trasformazione chimica o fisica la quantità totale di energia in gioco resta costante

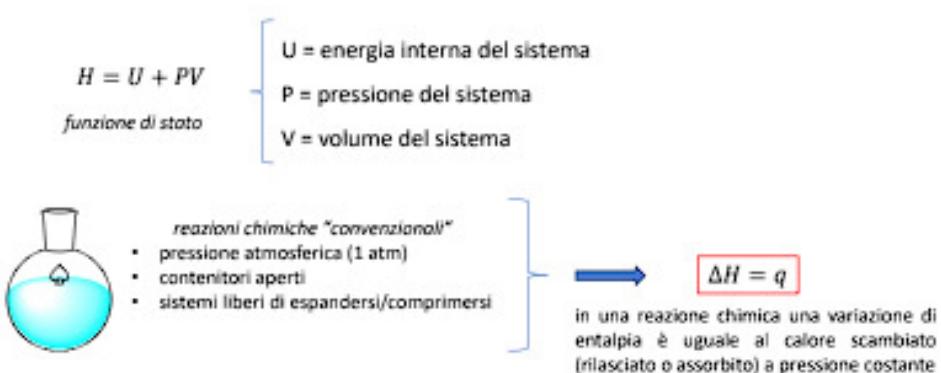


Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: energia libera G

In analogia al processo fisico della caduta di un grave



Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: entalpia H



Spontaneità dei Processi Chimici: entalpia

molti processi chimici spontanei sono associati ad un rilascio di calore ($\Delta H < 0$): processi esotermici

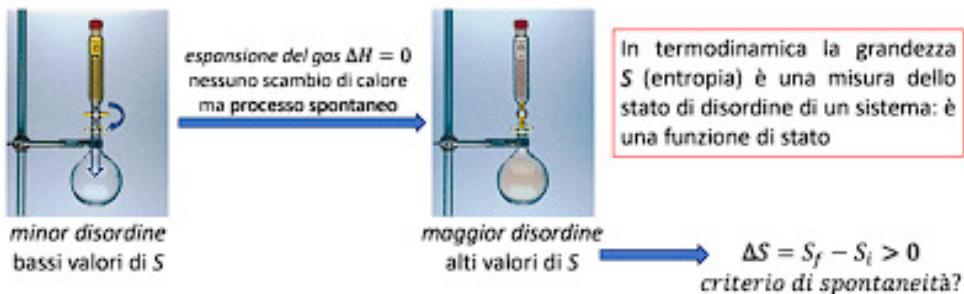
tuttavia esistono molti esempi di processi endotermici ($\Delta H > 0$) accompagnati però da un assorbimento di calore, altrettanto spontanei: solubilizzazione di alcuni soluti in acqua etc.

Il valore della variazione di entalpia ΔH associata ad un processo chimico non può essere utilizzato, da solo, per prevedere anche la spontaneità di questo processo

Spontaneità dei Processi Chimici: entropia S

criterio di spontaneità:

un processo spontaneo è associato ad una diminuzione di energia potenziale
un processo spontaneo è altresì associato ad una spontanea tendenza alla dispersione: verso un aumento dello stato di disordine



Spontaneità dei Processi Chimici: ΔS

in termodinamica



Universo = Sistema + Ambiente

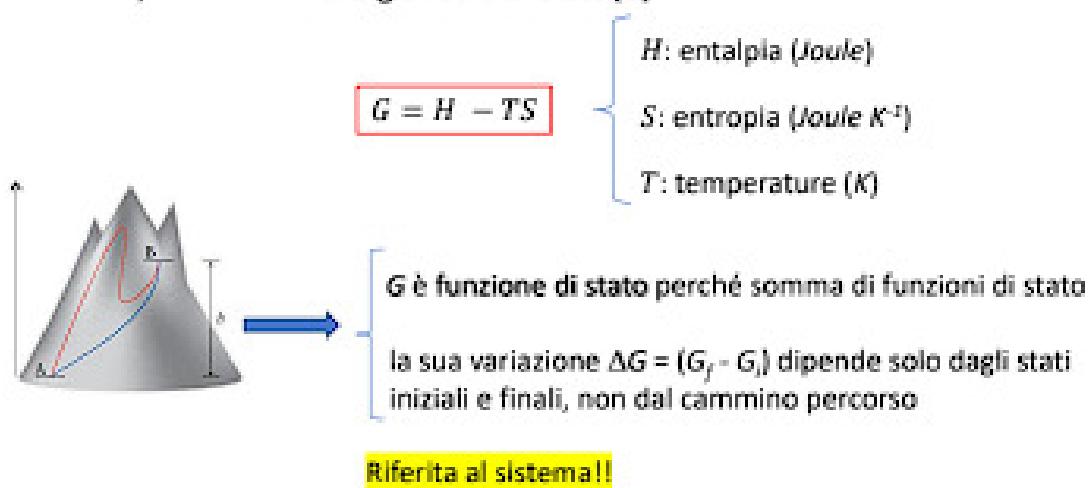
criterio di spontaneità
 $\Delta S_{universo} = \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} > 0$

criterio di non spontaneità
 $\Delta S_{universo} = \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} < 0$

criterio di equilibrio
 $\Delta S_{universo} = \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} = 0$

Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: energia libera G

La grandezza termodinamica che determina la direzione di spontaneità dei processi chimici (T e P costanti) è nota come **energia libera di Gibbs (G)**



Spontaneità dei Processi Chimici: ΔG

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} \xrightarrow{T \text{ e } P \text{ costanti}} -T\Delta S_{universo} = \Delta G_{sistema}$$

dove avviene la reazione!

criterio di spontaneità
 $\Delta S_{universo} > 0$

criterio di spontaneità
 $\Delta G < 0$

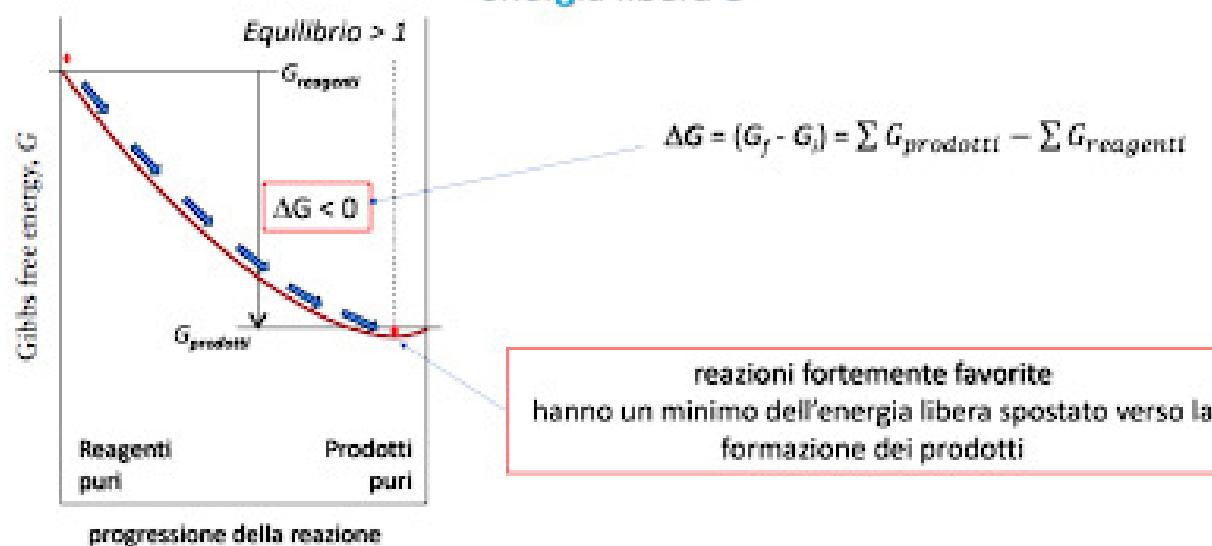
criterio di non spontaneità
 $\Delta S_{universo} < 0$

criterio di non spontaneità
 $\Delta G > 0$

criterio di equilibrio
 $\Delta S_{universo} = 0$

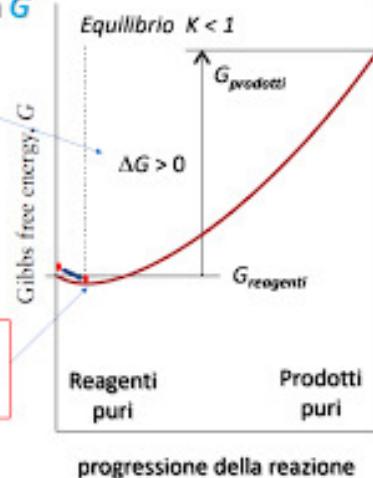
criterio di equilibrio
 $\Delta G = 0$

Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: energia libera G



Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: energia libera G

$$\Delta G = (G_f - G_i) = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}}$$



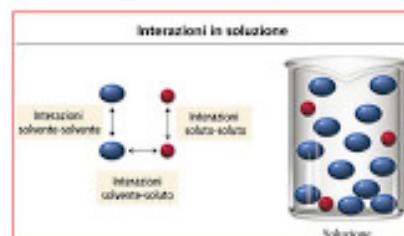
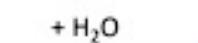
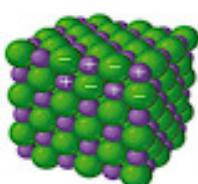
reazioni fortemente sfavorite
hanno un minimo dell'energia libera spostato verso
la formazione dei reagenti

Spontaneità dei Processi Chimici: $\Delta G < 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$				
	ΔH	ΔS	ΔG	processo
processo esotermico	<0	>0	<0	spontaneo
	<0	<0	<0	se $ T\Delta S < \Delta H$ spontaneo
	>0	>0	<0	se $ T\Delta S > \Delta H$ spontaneo
processo endotermico	>0	<0	>0	non spontaneo

Spontaneità dei Processi Chimici: $\Delta G < 0, \Delta H > 0$

esempio: dissoluzione endotermica di un soluto in acqua $\Delta H_{\text{sol}} = -\Delta H_f + \Delta H_{\text{izr}} > 0$



reticollo cristallino:
struttura altamente ordinata

soluzione:
struttura "disordinata":
aumento dell'entropia $\Delta S \uparrow$

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}}$$

$\downarrow > 0$ $\downarrow \gg 0$ $\rightarrow T\Delta S_{\text{sol}} > \Delta H_{\text{sol}} \rightarrow \Delta G_{\text{sol}} < 0$

dissoluzione endotermica spontanea grazie al contributo entropico!!

Spontaneità delle Reazioni Chimiche: ΔG° vs ΔG

in condizioni standard

in condizioni non standard

$$\Delta G^\circ$$

$$\Delta G$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

- Q è il quoziente di reazione, e può variare
- ΔG può cambiare durante la reazione poiché dipende dalla composizione del sistema
- ΔG° costante a T costante

Spontaneità delle Reazioni Chimiche: relazione ΔG° e K

per una generica reazione chimica all'equilibrio (in condizioni non standard):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

\downarrow

$\Delta G = 0$ condizione di equilibrio

$Q = K$ costante di equilibrio

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0 \longrightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K \longrightarrow \boxed{\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \longrightarrow \boxed{K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}}$$

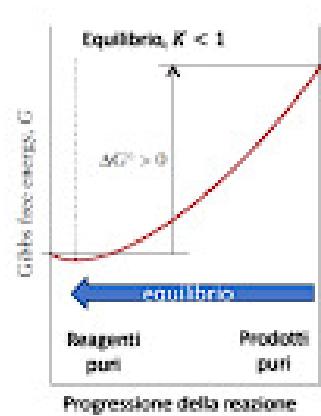
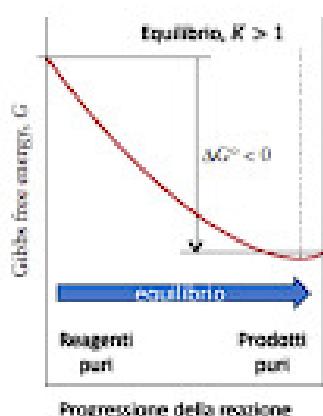
Spontaneità delle Reazioni Chimiche: relazione ΔG° e K

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\boxed{K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}}$$

$\Delta G^\circ < 0$	$\ln K > 0$	$K > 1$	reazione favorita
$\Delta G^\circ > 0$	$\ln K < 0$	$K < 1$	reazione sfavorita
$\Delta G^\circ = 0$	$\ln K = 0$	$K = 1$	nessuna direzione di reazione particolarmente favorita

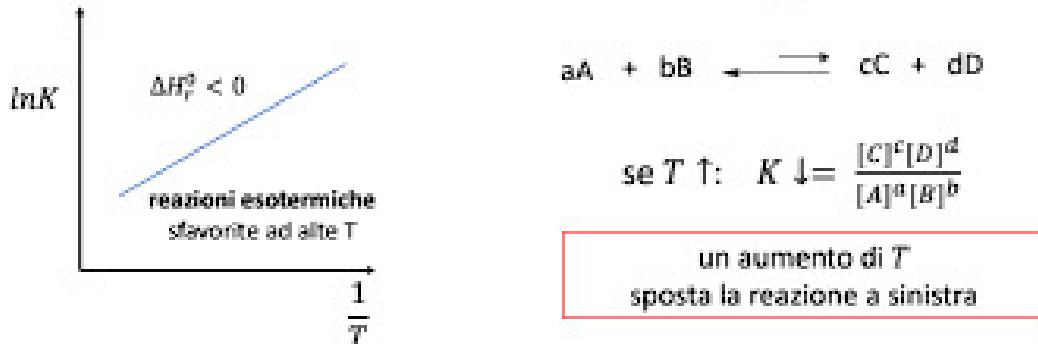
Spontaneità delle Reazioni Chimiche: relazione ΔG° e K



Effetto di una variazione di Temperatura sull'equilibrio chimico: relazione ΔH° e K

per una generica reazione chimica all'equilibrio:

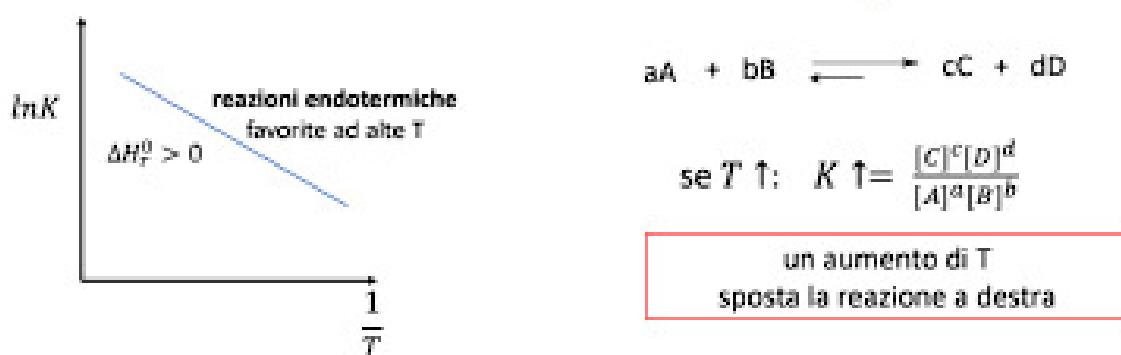
$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad \underline{\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0} \quad \ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^0}{R} \quad \left. \right\} y = -mx + q$$



Effetto di una variazione di Temperatura sull'equilibrio chimico: relazione ΔH° e K

per una generica reazione chimica all'equilibrio:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad \underline{\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0} \quad \ln K = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_r^0}{R} \quad \left. \right\} y = -mx + q$$



Focus: Principio di Le Châtelier

Effetto di una variazione di temperatura sull'equilibrio chimico

Principio di Le Châtelier

Si considera il calore in gioco (q) durante una reazione

Reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$): $A + B \rightleftharpoons C + D + q$

favorite da aumento di $T (+ q)$

favorite a T basse

un aumento di $T (+ q)$

sposta la reazione a sinistra

Reazioni endotermiche ($\Delta H > 0$): $A + B + q \rightleftharpoons C + D$

favorite da aumento di $T (+ q)$

favorite a T alte

un aumento di $T (+ q)$

sposta la reazione a destra

tuttavia....

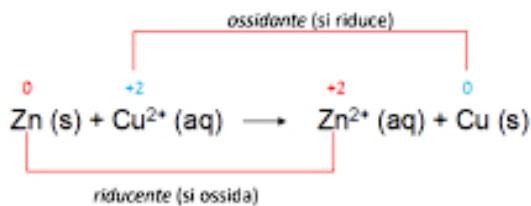
$K = f(T)$ la costante di equilibrio varia al variare della temperatura!

L'equilibrio si sposta quindi di conseguenza!



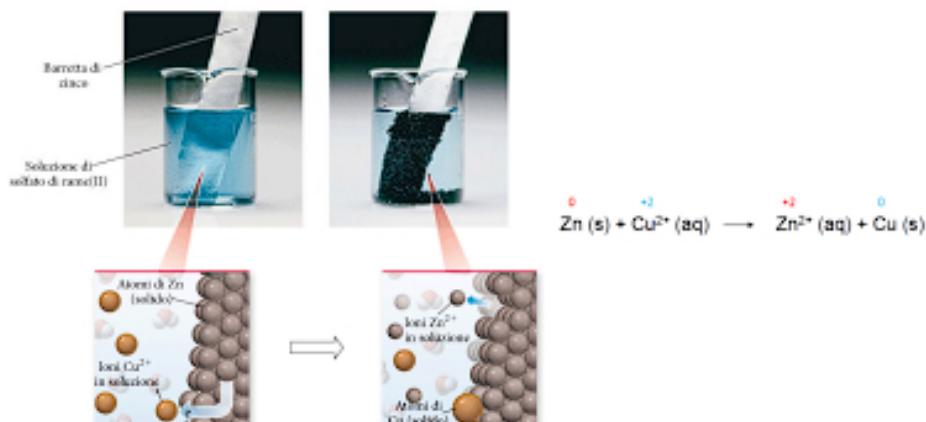
Elettrochimica

Reazioni redox:



questa reazione è spontanea?

Elettrochimica



Elettrochimica

barra di Cu in soluzione di ioni Ag⁺



spontaneo

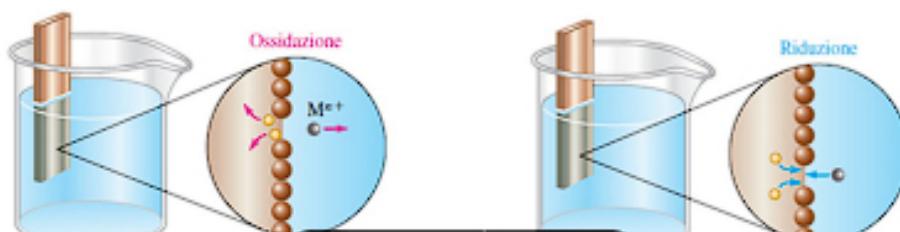
barra di Cu in soluzione di ioni Zn²⁺



non spontaneo

Elettrochimica: semipila

semipila: elettrodo metallico M(s) parzialmente immerso in una soluzione dei suoi ioni Mⁿ⁺



Elettrochimica: cella voltagica



semireazione di **ossidazione**: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$

semireazione di **riduzione**: $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Ag(s)}$

immaginiamo di:

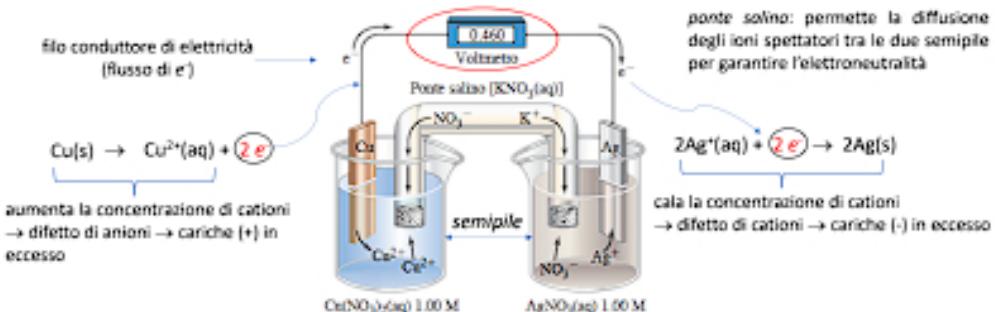
- separare fisicamente le due semireazioni
- unire le due semipile con un conduttore elettrico

e^-

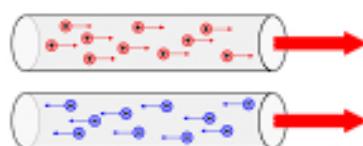


Elettrochimica: cella voltagica

una cella voltagica (o galvanica) è una cella elettrochimica che produce corrente elettrica da una reazione chimica spontanea



Elettrochimica: corrente e differenza di potenziale



corrente elettrica I :

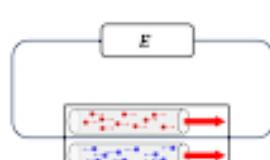
quantità di carica elettrica q che attraversa una determinata superficie nell'unità di tempo t

$$I(A) = \frac{dq(C)}{dt(s)}$$

A = ampere
 C = coulomb
 s = secondo

Elettrochimica: corrente e differenza di potenziale

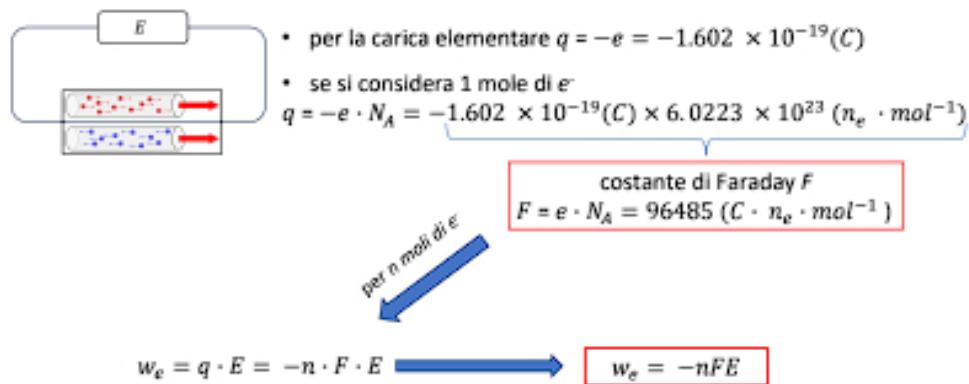
La differenza di potenziale E , espressa in volt (V) è la misura della differenza di energia potenziale per unità di carica



$$w_e(J) = q(C) \cdot E(V) \quad \longrightarrow \quad \frac{w_e(J)}{q(C)} = E(V)$$

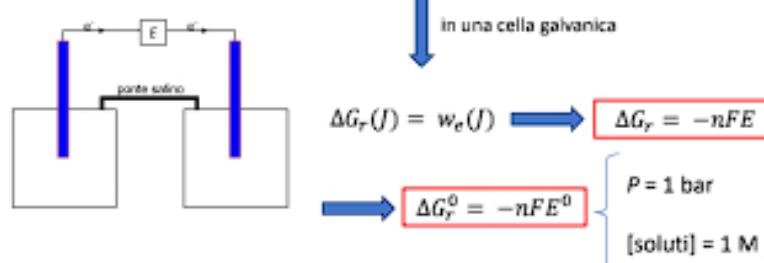
$$\longrightarrow \text{SI: } 1 \text{ Volt (V)} = 1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$$

Elettrochimica: lavoro elettrico w_e



Elettrochimica: relazione $\Delta G_r = w_e$

ΔG_r = massimo lavoro (energia) di non espansione per un reazione a P e T costanti



la differenza di potenziale fra i due elettrodi è il potenziale di cella E_{cella} o *fem* della cella

criterio di spontaneità di una cella elettrochimica (in condizioni standard)

- Tra i due compartimenti (anodo e catodo) viene misurata una differenza di potenziale, definita potenziale di cella (E_{cella}) o *fem*
- In condizioni standard (1 bar e concentrazione soluti 1 M) la differenza di potenziale misurata corrisponde al potenziale di cella standard (E_{cella}^0)



$$\Delta G_r^0 = -nFE_{cella}^0$$

Per una reazione spontanea: $\Delta G_r^0 < 0 \rightarrow E_{cella}^0 > 0$

Per una reazione non spontanea: $\Delta G_r^0 > 0 \rightarrow E_{cella}^0 < 0$

nessuna direzione di reazione particolarmente favorita: $\Delta G_r^0 = 0 \rightarrow E_{cella}^0 = 0$

Correlazione $\Delta G_r^0 - E_{cella}^0 - K$

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0$$

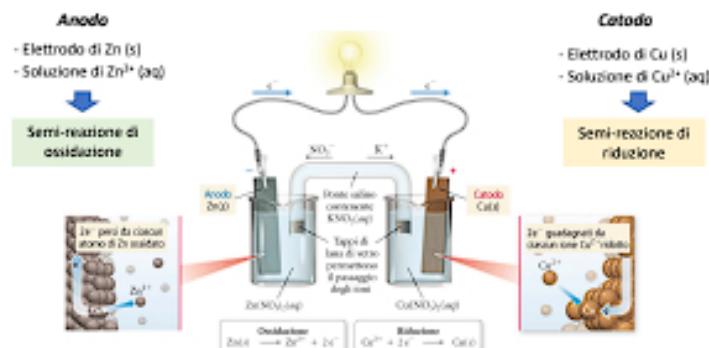
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

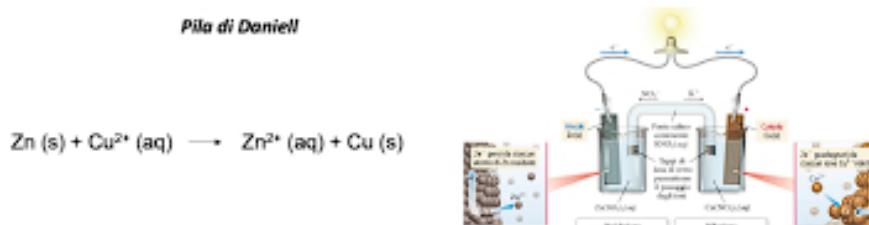
$$E_{cella}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

La cella galvanica è una cella elettrochimica in cui la **reazione redox spontanea** viene svolta su due compartimenti separati (catodo e anodo).

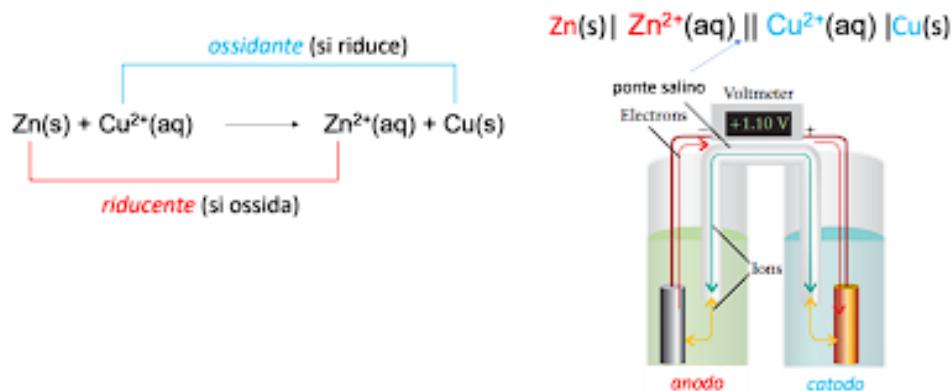


Rappresentazione di una cella elettrochimica



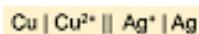
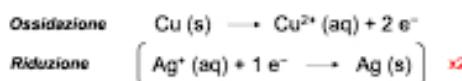
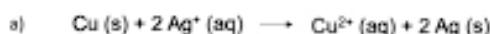
- All'**anodo** avviene l'**ossidazione**: $\text{Zn (s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$
- Al **catodo** avviene la **riduzione**: $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow \text{Cu (s)}$
- Il ponte salino garantisce l'**elettroneutralità** delle soluzioni all'anodo e al catodo
- La reazione è spontanea e produce un **lavoro elettrico**

Rappresentazione di una cella elettrochimica



Rappresentazione di una cella elettrochimica

esempio: scrivere i diagrammi di cella associati alla seguente reazione redox



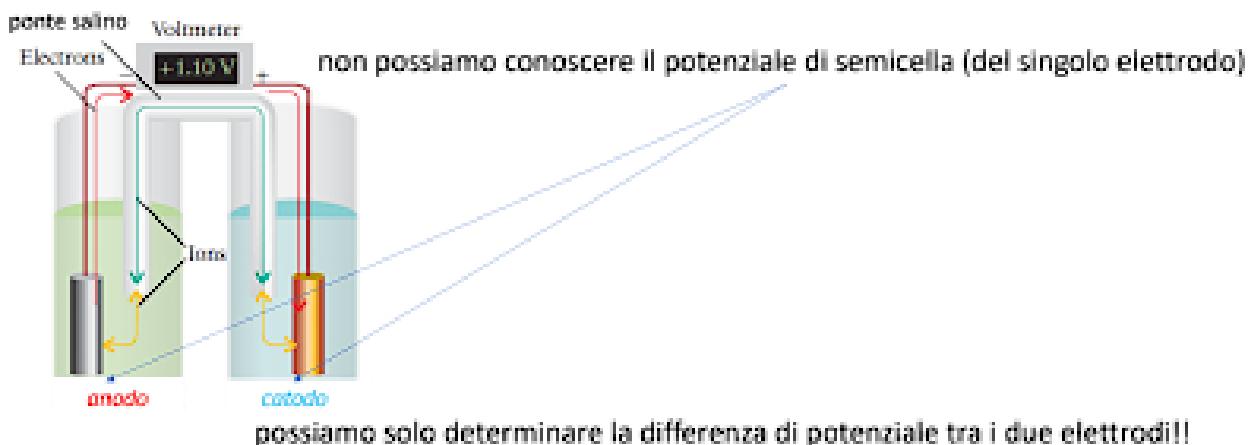
Rappresentazione di una cella elettrochimica

esempio: scrivere i diagrammi di cella associati alla seguente reazione redox

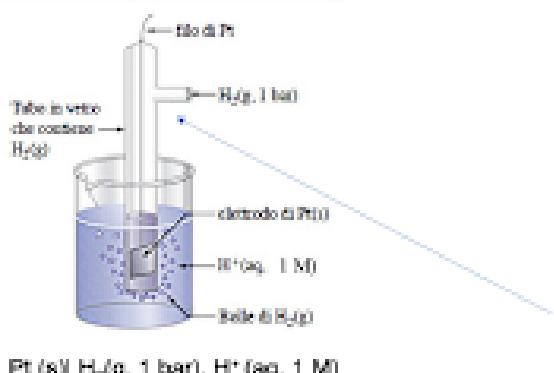


Potenziale elettrodico standard

problema pratico



Potenziale elettrodico standard



$\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}), \text{H}^+(\text{aq}, 1 \text{ M})$

elettrodo standard a idrogeno (SHE)
elettrodo inerte di platino immerso in una soluzione 1 M di HCl con idrogeno gassoso alla pressione di 1 bar che gorgoglia nella soluzione



Potenziale elettrodico standard

Determinare il potenziale di elettrodo standard :

- Si collega l'elettrodo SHE (anodo) con un'altra semicella (catodo), ad esempio Zn(s)|Zn²⁺(aq)



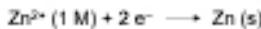
- si può misurare la differenza di potenziale tra le due semipile
- avendo assegnato all'elettrodo SHE un potenziale di riduzione $E^\circ = 0 \text{ V}$, si può determinare il potenziale di riduzione della coppia redox nell'altra semicella

$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{destra}}^\circ - E_{\text{sinistra}}^\circ = E_{\text{cattodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ = E_{\text{cattodo}}^\circ - E_{\text{SHE}}^\circ (= 0 \text{ V})$$

Potenziale elettrodico standard

Determinare il potenziale di elettrodo standard per la semireazione

Esempio:



Viene misurato un potenziale di cella standard $E_{\text{cella}}^\circ = -0.763 \text{ V}$

$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{cattodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ + E_{\text{SHE}}^\circ = 0 \text{ V}$$
$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ \quad \rightarrow \quad E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = -0.763 \text{ V}$$

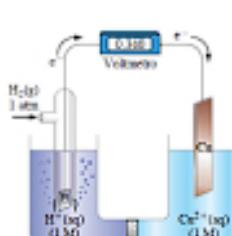


$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ = -0.763 \text{ V vs SHE}$$

potenziale di riduzione rispetto a SHE

Potenziale elettrodico standard

Esempio: Determinare il potenziale di elettrodo standard per la semireazione



Viene misurato un potenziale di cella standard $E_{\text{cella}}^\circ = +0.34 \text{ V}$

$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{cattodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ + E_{\text{SHE}}^\circ = 0 \text{ V}$$
$$E_{\text{cella}}^\circ = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ \quad \rightarrow \quad E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = +0.34 \text{ V}$$



Potenziale elettrodico standard: serie elettrochimica

serie elettrochimica

è la classificazione dei potenziali standard di riduzione di coppie in equilibrio redox

Potenziale elettrodico standard: serie elettrochimica

Reazione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
Soluzioni acide		
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+2.86
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+2.07
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}$	+1.88
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}$	+1.70
$\text{Cl}^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	$\text{Cl}^{-}/\text{Cl}^{2-}/\text{H}$	+1.72
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{MnO}_4^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$	+1.79
$\text{PbO}_4^{2-}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{PbO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{PbO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$	+1.68
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{H}$	+1.32
$\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Mo}^{2+}/\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}$	+1.20
$\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{I}_3^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+1.29
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+1.05
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NO}/\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+0.96
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}^+\text{Ag}/\text{H}$	+0.80
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}$	+0.95
$\text{I}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+0.55
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}/\text{H}$	+0.52
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	+0.17
$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}/\text{H}$	+0.04
$\text{S}(s) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}/\text{H}$	-0.04
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2/\text{H}_2/\text{H}$	0.0

Potenziale elettrodico standard: serie elettrochimica

Reazione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
2H⁺(aq) + 2e⁻ → H₂(g)		
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}$	0.0
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})/\text{H}$	-0.125
$\text{Se}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}(\text{s})$	$\text{Se}^2+/Se/\text{H}$	-0.130
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	$\text{Fe}^2+/Fe/\text{H}$	-0.448
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}/\text{H}$	-0.783
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}/\text{H}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}/\text{H}$	-2.372
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	$\text{Na}^+/\text{Na}/\text{H}$	-2.714
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}/\text{H}$	-2.868
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	$\text{K}^+/\text{K}/\text{H}$	-2.901
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	$\text{Li}^+/\text{Li}/\text{H}$	-3.05

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

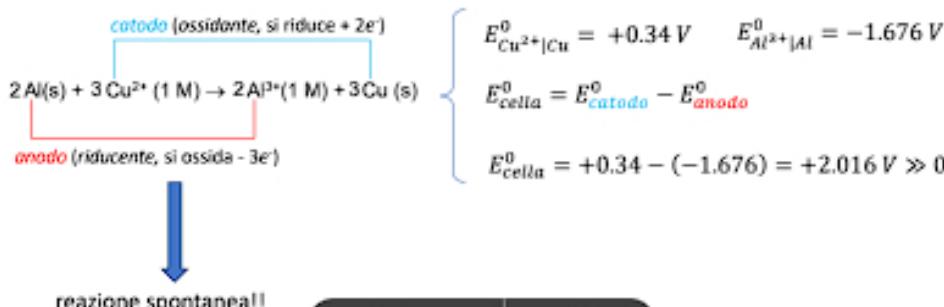
reazione spontanea: $\Delta G_r^0 < 0 \rightarrow E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 > 0$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 \rightarrow \begin{array}{l} \text{potenziale standard di riduzione della} \\ \text{specie che si ossida} \end{array}$$

potenziale standard di riduzione della
specie che si riduce

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

es. l'alluminio metallico è in grado di ridurre lo ione Cu^{2+} in soluzione acquosa?



Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

reazione spontanea: $E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{cattodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 > 0$

qualsiasi semireazione di riduzione presente nella serie elettrochimica sarà spontanea quando è accoppiata con una semireazione che sta più in basso nella serie.

Reazione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
Riduzione acido		
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{F}_2(\text{g})$	+2.86
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.36
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	+1.01
$\text{I}_2(\text{g})/\text{aq} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+(\text{aq})$	+1.00
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}/\text{H}^+$	+1.21
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/3\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2/\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$	+1.09
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2$	+1.36
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+$	+1.11
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{MnO}_2/\text{H}^+/\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^+/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Br}^-(\text{aq}), \text{H}^+/6\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{aq})/\text{Br}_2$	+1.05
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NO}(\text{g}), \text{H}^+/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$	+0.95
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	Ag^+/Ag	+0.800
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+0.695
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	$\text{Mn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$	+0.555
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	Cu^{2+}/Cu	+0.330
$\text{Se}^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{Se}^{2-}/\text{H}_2\text{Se}$	+0.19
$\text{Se}^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{3-}(\text{aq})$	$\text{Se}^{2-}, \text{Se}^{3-}/\text{H}^+$	+0.14
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{H}^+/\text{H}_2\text{S}/\text{S}$	+0.14
$\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^+/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	Al^{3+}/Al	-1.66

qualsiasi semireazione di riduzione sarà spontanea quando accoppiata con una semiresezione che sta più in basso nella serie.



$$E_{cell_2}^{\circ} = +0.52 - (-1.662) = +2.18 \text{ V} \gg 0$$

In questo caso ad esempio si riesce a prevedere che una barra di Al(s) immersa in una soluzione di ioni $Cu^{2+}(aq)$ verrà portata in soluzione, formando ioni Al^{3+} e Cu^{2+} , ma non il contrario.

Reazione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
Salviette acidiche		
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{+}(aq)$	$\text{H}^+(\text{aq})\text{Fe}^{2+}\text{I}(p)$	+1.86
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 96\text{KJ}$	$\text{H}^+\text{O}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{I}(p)$	+0.07
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4e^- \rightarrow \text{S}^{2-}(aq)$	$\text{SO}_4^{2-}\text{I}, \text{S}^{2-}\text{I}(p)$	+0.01
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{O}\text{I}(p)$	+1.30
$\text{Cr}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}(aq)$	$\text{Cr}^{2+}\text{I}, \text{Cr}^{3+}\text{I}(p)$	+1.21
$\text{MnO}_4^{-(aq)} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 216\text{KJ}$	$\text{MnO}_4^-\text{H}^+\text{MnO}_4^{2-}\text{I}(p)$	+1.20
$\text{HgO}_2(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{HgO}_2(\text{s}) + 216\text{KJ}$	$\text{HgO}_2\text{SO}_4\text{H}^+\text{O}_2\text{I}(p)$	+1.08
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(aq)$	$\text{Cl}^-\text{Cl}\text{I}(p)$	+1.36
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{Cu}^{+}(aq) + 736\text{KJ}$	$\text{Cu}^{2+}\text{I}, \text{Cu}^{+}\text{I}(p)$	+1.11
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 216\text{KJ}$	$\text{Mn}^{2+}\text{I}, \text{H}^+\text{MnO}_2\text{I}(p)$	+1.11
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{H}^+\text{O}_2\text{H}_2\text{O}\text{I}(p)$	+1.29
$\text{Br}^{2-}(aq) + 12\text{H}^+(\text{aq}) + 10e^- \rightarrow \text{Br}^{-}(\text{s}) + 416\text{KJ}$	$\text{Br}^{2-}\text{I}, \text{H}^+\text{Br}^{-}\text{I}(p)$	+1.20
$\text{Br}^{-}(\text{s}) \rightarrow \text{Br}^{2-}(aq)$	$\text{Br}^{-}\text{Br}^{2-}\text{I}(p)$	-1.00
$\text{MnO}_4^{-(aq)} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}(\text{aq}) + 216\text{KJ}$	$\text{MnO}_4^-\text{H}^+\text{MnO}_4^{2-}\text{I}(p)$	+0.86
$\text{Ag}^{+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$	$\text{Ag}^+\text{I}\text{Ag}$	+0.80
$\text{Fe}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(aq)$	$\text{Fe}^{2+}\text{I}, \text{Fe}^{3+}\text{I}(p)$	+0.71
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^+\text{O}_2\text{I}(p)$	+0.69
$\text{MnO}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{MnO}(s)$	MnO_2I	+0.55
$\text{Ca}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	$\text{Ca}^+\text{I}\text{Ca}$	+0.50
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 80\text{KJ}$	$\text{HSO}_4^-\text{H}^+\text{SO}_4^{2-}\text{I}(p)$	+0.19
$\text{Se}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{4+}(aq)$	$\text{Se}^{2+}\text{I}, \text{Se}^{4+}\text{I}(p)$	+0.14
$\text{Si}(s) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Si}(s)$	$\text{H}^+\text{Si}\text{H}_2\text{I}(p)$	+0.14
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^+\text{H}_2\text{I}(p)$	0.0
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	$\text{Al}^{3+}\text{I}\text{Al}$	+1.60

qualsiasi semireazione di riduzione sarà spontanea quando accoppiata con una semireazione che sta più in basso nella serie.



$$E^0 = -1.662 \pm 0.52 \equiv -2.18 \text{ eV} \quad 0$$

Razione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
Riduzione urile		
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{\circ}/\text{Fe}^{2+}\text{H}_2\text{O}$	+2.06
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{\circ}(\text{aq}) + 96\text{kJ}$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}, \text{Cu}^{\circ}/\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$	+0.1
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.30
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.21
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{PbO}_2/\text{PbO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{Cl}^{2-}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 78\text{kJ}$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.32
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Mn}^{2+}/\text{H}^{+}/\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	+1.229
$\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12\text{H}^{+}(\text{aq}) + 10e^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{I}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{aq})/\text{Br}_2$	+1.05
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}^+/(\text{Ag})$	+0.800
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{\circ}/\text{Fe}^{2+}$	-0.01
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}_2$	+0.05
$\text{Li}(\text{s}) + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{LiC}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$	$\text{Li}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-0.25
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ca}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Ca}^{\circ}/\text{Ca}^{2+}$	+0.520
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	-0.1
$\text{Se}^{6+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{4+}(\text{aq})$	$\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$	+0.14
$\text{Sr}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{S}$	+0.14
$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2/\text{IV}$	0.0
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	$\text{Al}^{\circ}/\text{Al}^{3+}$	-1.662

qualsiasi semireazione di riduzione sarà spontanea quando accoppiata con una semireazione che sta più in basso nella serie



$$E_{\text{cella}}^0 = +0.8 - (0.52) = +0.28 \text{ V} > 0$$

In questo caso invece si riesce a prevedere che una barra di Cu(s) immersa in una soluzione di ioni Ag⁺[aq] verrà portata in soluzione, formando ioni Cu⁺ e Ag⁺, ma non il contrario!

Razione di semi-cellula di riduzione	Schemi della semi-cellula	Potenziale standard di riduzione, V
Riduzione urile		
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{\circ}/\text{Fe}^{2+}\text{H}_2\text{O}$	+2.06
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{\circ}(\text{aq}) + 96\text{kJ}$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}, \text{Cu}^{\circ}/\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$	+0.1
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.30
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.21
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{PbO}_2/\text{PbO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{Cl}^{2-}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 78\text{kJ}$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.32
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Mn}^{2+}/\text{H}^{+}/\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	+1.229
$\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12\text{H}^{+}(\text{aq}) + 10e^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{I}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	$\text{Br}^-(\text{aq})/\text{Br}_2$	+1.05
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	$\text{Ag}^+/(\text{Ag})$	+0.800
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{\circ}/\text{Fe}^{2+}$	-0.01
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}_2$	+0.05
$\text{Li}(\text{s}) + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{LiC}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$	$\text{Li}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-0.25
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ca}^{\circ}(\text{aq})$	$\text{Ca}^{\circ}/\text{Ca}^{2+}$	+0.520
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{O}$	-0.1
$\text{Se}^{6+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Se}^{4+}(\text{aq})$	$\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$	+0.14
$\text{Sr}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2\text{S}$	+0.14
$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}^{+}/\text{H}_2/\text{IV}$	0.0
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	$\text{Al}^{\circ}/\text{Al}^{3+}$	-1.662

qualsiasi semireazione di riduzione sarà spontanea quando accoppiata con una semireazione che sta più in basso nella serie

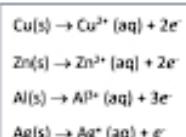


$$E_{\text{cella}}^0 = +0.52 - 0.8 = -0.28 \text{ V} \blacksquare 0$$

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

Esercizio. Prevedere se metalli come Cu, Zn, Al, Ag vengono dissociati da una soluzione di HCl 1 M. ($E_{\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$; $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.676 \text{ V}$; $E_{\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ V}$; $E_{\text{H}^{\circ}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$)

dissoluzione dei metalli:



sono tutte reazioni di ossidazione! reazione all'**anodo**

chi è quindi l'agente ossidante? i protoni forniti da HCl, che si riducono: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

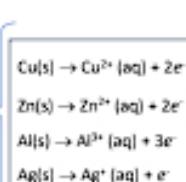
reazione al **catalo**

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

Prevedere se metalli come Cu, Zn, Al, Ag vengono dissociati in soluzione 1 M di HCl. ($E_{\text{Cu}^{\circ}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$; $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.676 \text{ V}$; $E_{\text{Ag}^{\circ}/\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ V}$; $E_{\text{H}^{\circ}/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$)

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catalo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{SHE}}^0 - E_{\text{metallo}}^0$$

dissoluzione dei metalli:



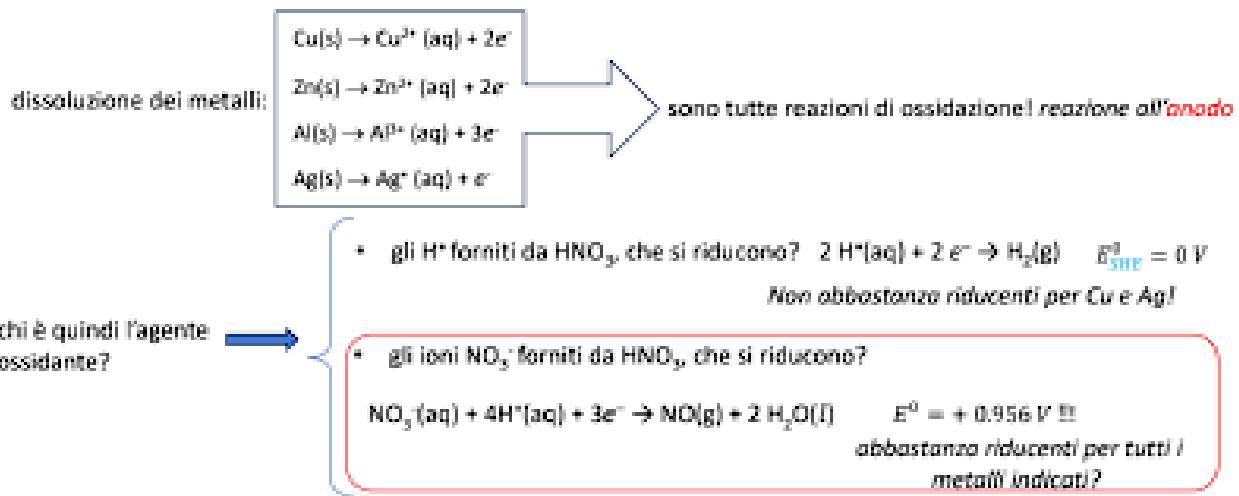
$$\begin{aligned} E_{\text{cella}}^0 &= 0 - 0.34 = -0.34 \text{ V} < 0 \text{ non spontaneo} \\ E_{\text{cella}}^0 &= 0 - (-0.76) = +0.76 \text{ V} > 0 \text{ spontaneo} \\ E_{\text{cella}}^0 &= 0 - (-1.676) = +1.676 \text{ V} > 0 \text{ spontaneo} \\ E_{\text{cella}}^0 &= 0 - 0.8 = -0.8 \text{ V} < 0 \text{ non spontaneo} \end{aligned}$$

In queste condizioni la dissoluzione avviene solo per Zn a Al!!

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

esercizio. Prevedere se metalli come Cu, Zn, Al, Ag vengono disciolti da una soluzione di HCl 1 M. ($E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.34\text{ V}$; $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76\text{ V}$; $E_{Al^{3+}/Al}^{\circ} = -1.676\text{ V}$; $E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} = +0.8\text{ V}$; $E_{H^{+}/H_2}^{\circ} = 0\text{ V}$)

E se utilizzessimo 1 M HNO₃ al posto di HCl?



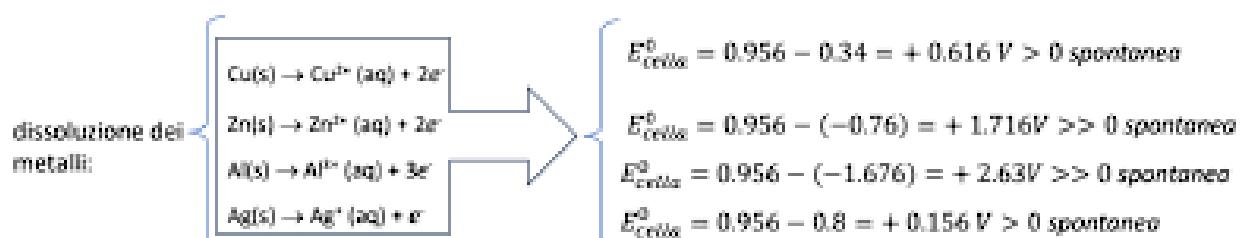
Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

Prevedere se metalli come Cu, Zn, Al, Ag vengono scolti in soluzione 1 M di HCl. ($E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0.34\text{ V}$; $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76\text{ V}$; $E_{Al^{3+}/Al}^{\circ} = -1.676\text{ V}$; $E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} = +0.8\text{ V}$; $E_{H^{+}/H_2}^{\circ} = 0\text{ V}$)

E se utilizzessimo 1 M HNO₃, al posto di HCl?

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{cata}do}^0 - E_{\text{anodo}do}^0 = E_{\text{SHE}}^0 - E_{\text{metalla}}^0$$

$$E_{\text{HgO}_2/\text{Hg}}^{\circ} = +0.956 \text{ V}$$



in 2 M HNO₃, la dissoluzione avviene in tutti i casi!!

Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

Esempio: Possono essere spontanee le seguenti reazioni di ossido-riduzione in condizioni standard? ($E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$; $E_{N_2^{2+}/N_2}^{\circ} = -0.23 \text{ V}$; $E_{Ca^{2+}/Ca}^{\circ} = -2.76 \text{ V}$)



$$E_{\text{coul}}^0 = E_{\text{capoda}}^0 - E_{\text{anoda}}^0$$

$$E_{\text{cell,la.}}^0 = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{cella}^0 = -0.23 - (-0.76) = +0.99 \text{ V} > 0$$

spontaneous



$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{coul}^0 = -2.76 - (-0.76) = -2 \text{ } V < 0$$

non spontaneous