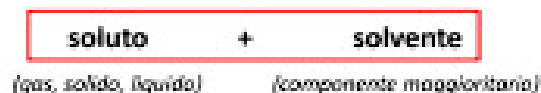


## Le soluzioni

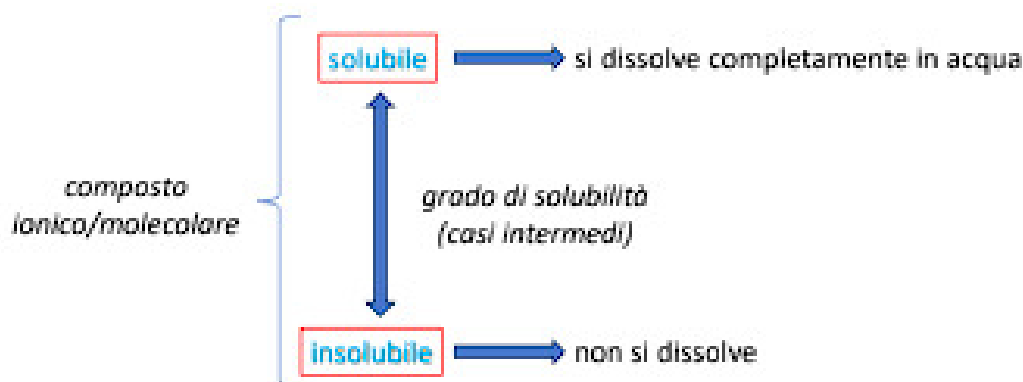
Una soluzione è una miscela omogenea di più sostanze



soluzione { *concentrata* : la **concentrazione** di soluto/i è relativamente alta  
*diluita* : la **concentrazione** di soluto/i è relativamente bassa

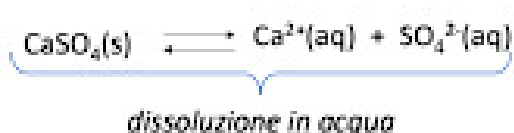
Solubilità di una sostanza:  
è la quantità di sostanza che si scioglie in una data quantità di solvente ad una data T.

## Solubilità e costante del prodotto di solubilità



## Solubilità e costante del prodotto di solubilità

ad esempio



$$K = \frac{[\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4 \text{s}]} = \text{[Ca}_{\text{aq}}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$K_{ps}$  = 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\*

Soluto	Equilibrio di solubilità	$K_{ps}$
Alluminio idrossido	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-38}$
Bario carbonato	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5,1 \times 10^{-9}$
Bario solfato	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Calcio carbonato	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,8 \times 10^{-9}$
Calcio fluoruro	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	$5,3 \times 10^{-9}$
Calcio solfato	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$9,1 \times 10^{-6}$
Cromo(III) idrossido	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$6,3 \times 10^{-31}$
Ferro(III) idrossido	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$4 \times 10^{-38}$
Piombo(II) cloruro	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	$1,6 \times 10^{-5}$
Piombo(II) cromoato	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2,8 \times 10^{-13}$
Piombo(II) ioduro	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$	$7,1 \times 10^{-9}$
Magnesio carbonato	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,5 \times 10^{-8}$
Magnesio fluoruro	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	$3,7 \times 10^{-8}$
Magnesio idrossido	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-11}$
Magnesio iodato	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Mg^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$	$1 \times 10^{-25}$
Mercurio(II) cloruro	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-18}$
Argento bromuro	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$	$5,0 \times 10^{-13}$
Argento carbonato	$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$8,5 \times 10^{-12}$
Argento cloruro	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-10}$
Argento cromoato	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-12}$
Argento ioduro	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$	$8,5 \times 10^{-17}$
Selenio carbonato	$SeCO_3(s) \rightleftharpoons Se^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Selenio solfato	$SeSO_4(s) \rightleftharpoons Se^{4+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3,2 \times 10^{-7}$

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\*

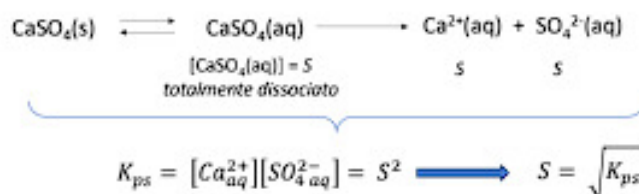
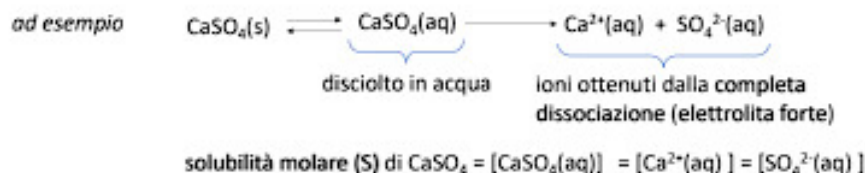
Soluto	Equilibrio di solubilità	$K_{ps}$
Alluminio idrossido	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-38}$
Bario carbonato	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5,1 \times 10^{-9}$
Bario solfato	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Calcio carbonato	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,8 \times 10^{-9}$
Calcio fluoruro	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	$5,3 \times 10^{-9}$
Calcio solfato	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$9,1 \times 10^{-6}$
Cromo(III) idrossido	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$6,3 \times 10^{-31}$
Ferro(III) idrossido	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	$4 \times 10^{-38}$
Piombo(II) cloruro	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	$1,6 \times 10^{-5}$
Piombo(II) cromoato	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2,8 \times 10^{-13}$
Piombo(II) ioduro	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$	$7,1 \times 10^{-9}$
Magnesio carbonato	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2,5 \times 10^{-8}$
Magnesio fluoruro	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	$3,7 \times 10^{-8}$
Magnesio idrossido	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-11}$
Magnesio iodato	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Mg^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$	$1 \times 10^{-25}$
Mercurio(II) cloruro	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-18}$
Argento bromuro	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$	$5,0 \times 10^{-13}$
Argento carbonato	$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$8,5 \times 10^{-12}$
Argento cloruro	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-10}$
Argento cromoato	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-12}$
Argento ioduro	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$	$8,5 \times 10^{-17}$
Selenio carbonato	$SeCO_3(s) \rightleftharpoons Se^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Selenio solfato	$SeSO_4(s) \rightleftharpoons Se^{4+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3,2 \times 10^{-7}$

$$K_{ps} = [Al_{aq}^{3+}][OH_{aq}^{-}]^3$$

$$K_{ps} = [Ca_{aq}^{2+}][F_{aq}^{-}]^2$$

$$K_{ps} = [Mg_{aq}^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

## Relazione tra solubilità $S$ e $K_{ps}$



## Relazione tra solubilità $S$ e $K_{ps}$



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

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

## $K_{ps}$ e solubilità

	$K_{ps}$	$S$ mol/L		$K_{ps}$	$S$ mol/L	
$\text{CaSO}_4$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$\rightleftharpoons$	$\text{FeCO}_3$	$3.07 \times 10^{-11}$	$5.54 \times 10^{-6}$
$\text{PbI}_2$	$7.9 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mg(OH)}_2$	$2.06 \times 10^{-13}$	$3.72 \times 10^{-5}$
	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-2}$		$\times 10^{-11}$	$\times 10^{-5}$	

$K_{ps}(\text{CaSO}_4) \gg K_{ps}(\text{PbI}_2)$      $S(\text{CaSO}_4) \gg S(\text{PbI}_2)$      $K_{ps}(\text{FeCO}_3) \gg K_{ps}(\text{Mg(OH)}_2)$      $S(\text{FeCO}_3) \gg S(\text{Mg(OH)}_2)$  //

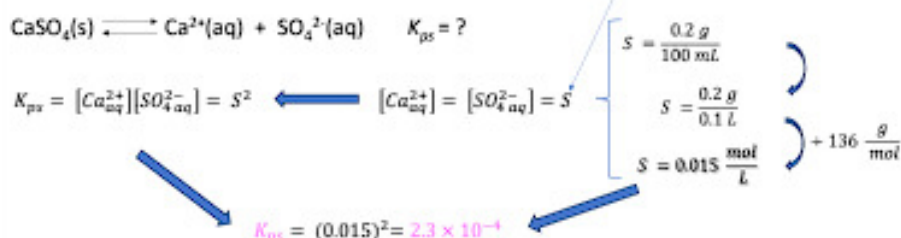
è possibile confrontare direttamente i valori delle costanti  $K_{ps}$  solo se i due sali presentano reazioni di dissociazione con identica stechiometria

	$K_{ps}$	$S$ mol/L		$K_{ps}$	$S$ mol/L	
$\text{CaSO}_4$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-2}$		$\text{PbI}_2$	$7.9 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-3}$
$\text{FeCO}_3$	$3.07 \times 10^{-11}$	$5.54 \times 10^{-6}$		$\text{Mg(OH)}_2$	$2.06 \times 10^{-13}$	$3.72 \times 10^{-5}$

$K_{ps}(\text{CaSO}_4) \gg K_{ps}(\text{FeCO}_3)$      $S(\text{CaSO}_4) \gg S(\text{FeCO}_3)$      $K_{ps}(\text{PbI}_2) \gg K_{ps}(\text{Mg(OH)}_2)$      $S(\text{PbI}_2) \gg S(\text{Mg(OH)}_2)$

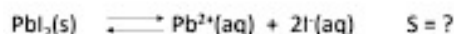
## Relazione tra solubilità e $K_{ps}$

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



## 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  $7.9 \times 10^{-9}$



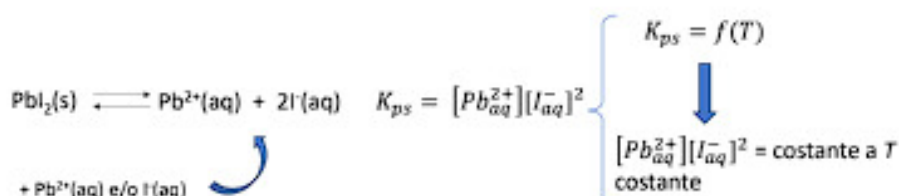
$$K_{ps} = [\text{Pb}_{\text{aq}}^{2+}][\text{I}_{\text{aq}}^{-}]^2 = 4S^3 \longrightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.9 \times 10^{-9}}{4}} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

## Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

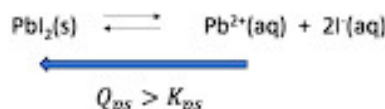
### Principio di Le Châtelier

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  $\text{I}_{\text{aq}}^{-}$ : l'equilibrio di solubilità si sposta a sinistra verso la formazione di  $\text{PbI}_2(\text{s})$



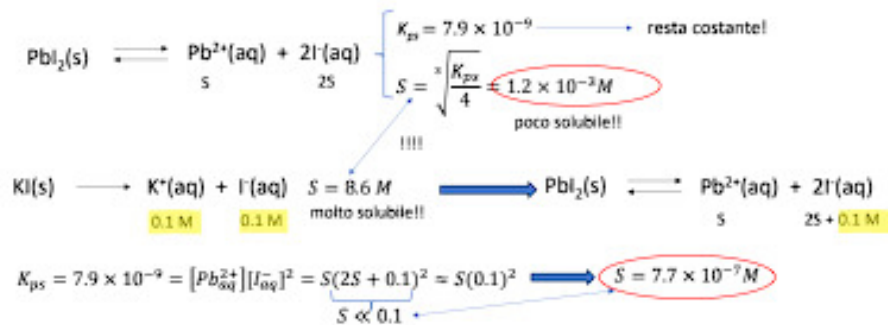
## Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

### 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

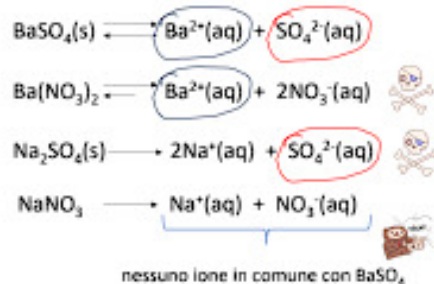
esempio: calcolare la solubilità molare dello ioduro di piombo in una soluzione contenente ioduro di potassio **0.1 M**.



## Effetto dello ione comune negli equilibri di solubilità

In quale soluzione è più solubile  $\text{BaSO}_4$ ?

- (a) una soluzione 0.10 M di  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- (b) una soluzione 0.10 M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- (c) una soluzione 0.10 M di  $\text{NaNO}_3$
- (d) acqua pura



e rispetto all'acqua pura?

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

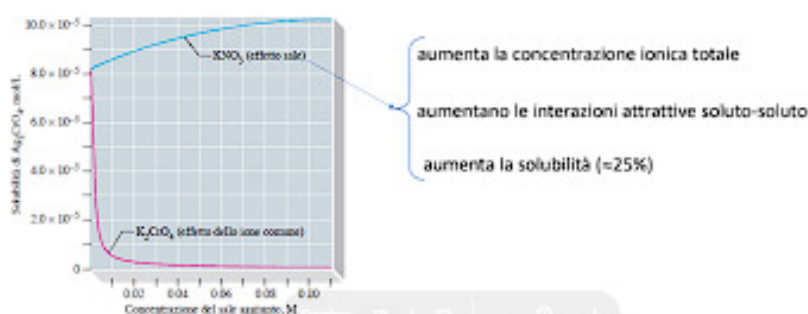
**effetto dello ione comune:** sposta l'equilibrio di dissociazione diminuendo la solubilità di un composto (principio di Le Châtelier)

**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

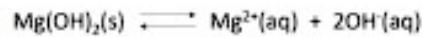
## Effetto dello ione diverso (non comune) negli equilibri di solubilità: effetto sale

ad esempio: variazione della solubilità di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  in presenza di  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  o  $\text{KNO}_3$



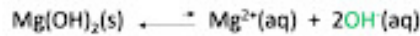
## Effetto del pH negli equilibri di solubilità

Si consideri ad esempio l'equilibrio di dissociazione di  $\text{Mg(OH)}_2$ :

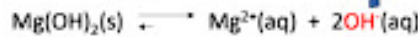


$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11}$  molto poco solubile in  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} = 7$

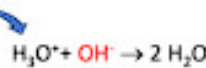
praticamente insolubile in  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} > 7$  (effetto ione comune  $\text{OH}^-$ )



molto più solubile in  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pH} < 7$  (eccesso ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ )



$Q_{ps} < K_{ps}$



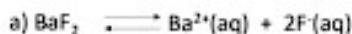
latte di magnesia  
(comune antiacido)

sospensione acquosa  
(fluido eterogeneo)

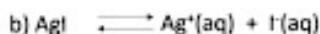
## Effetto del pH negli equilibri di solubilità

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)

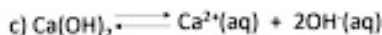
Indicare per ognuno dei seguenti composti se la solubilità è maggiore in soluzione acida o neutra.



$\text{F}^-$  è base debole  $\rightarrow \text{BaF}_2$  più solubile a  $\text{pH} < 7$



$\text{I}^-$  non ha carattere basico  $\rightarrow$  la solubilità di  $\text{AgI}$  non dipende dal pH



$\text{OH}^-$  è base forte  $\rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  più solubile a  $\text{pH} < 7$

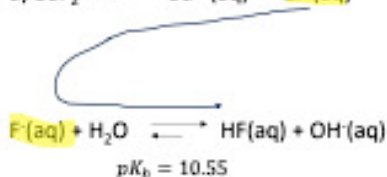
## Effetto del pH negli equilibri di solubilità

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:



$\text{F}^-$  è base debole  $\rightarrow \text{BaF}_2$  più solubile a  $\text{pH} < 7$



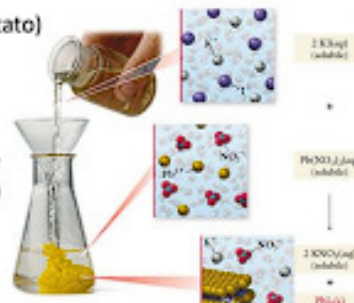
Se  $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$  lo ione  $\text{F}^-$  è "sequestrato" dall'equilibrio di idrolisi basica, che si sposta a dx

## Reazioni di "precipitazione"



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

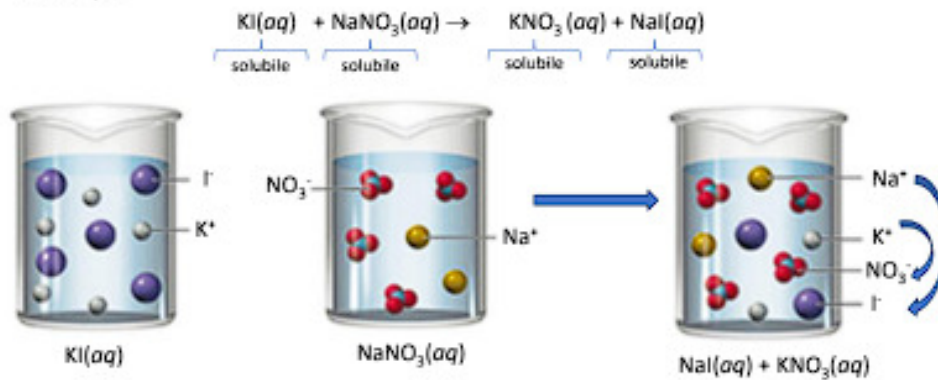
In una reazione di precipitazione, due soluzioni che contengono composti solubili si mescolano e precipita un composto insolubile





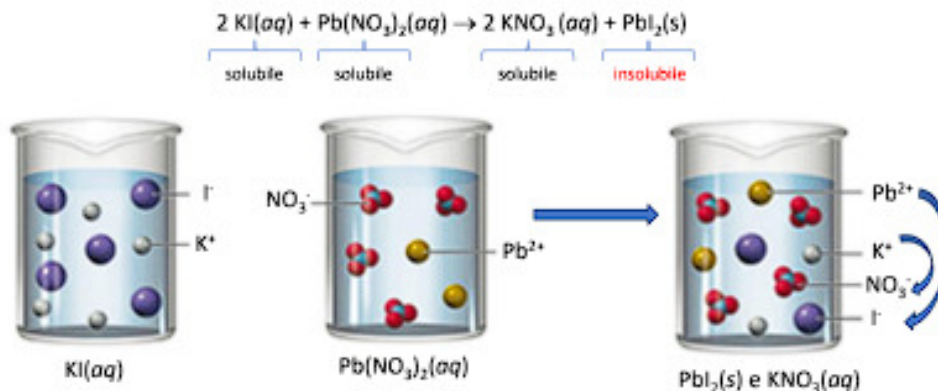
## Reazioni di precipitazione

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  $\text{CaF}_2$  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

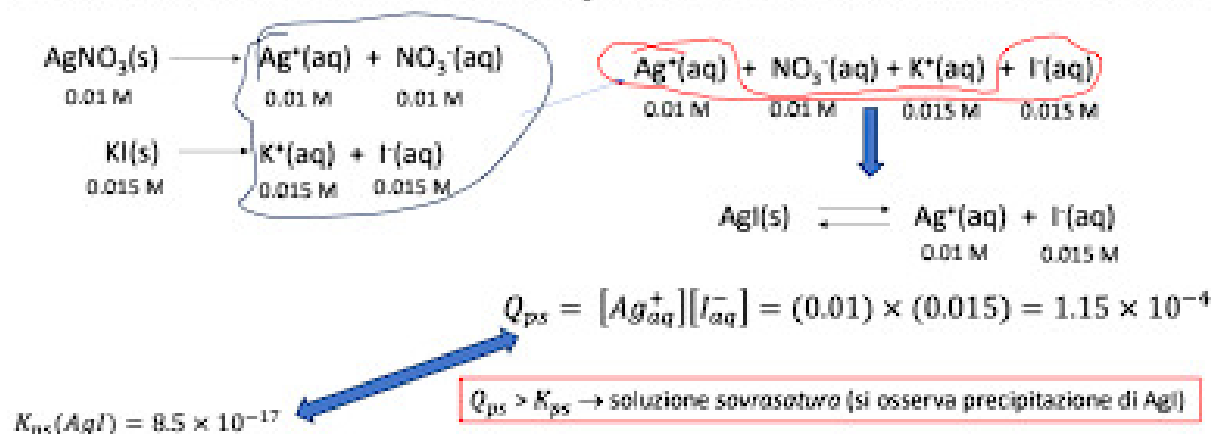
se  $Q_{ps} = K_{ps} \rightarrow$  soluzione *satura*

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

se  $Q_{ps} > K_{ps} \rightarrow$  soluzione *sovrasatura* (si osserva precipitazione)

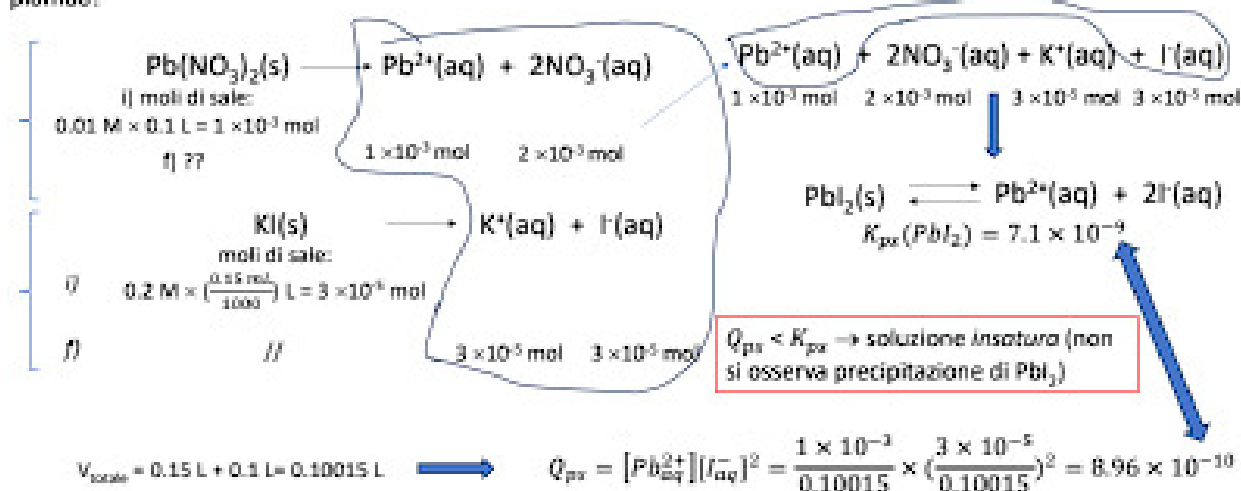
## Reazioni di "precipitazione"

Si immagini, ad esempio, di mescolare  $\text{AgNO}_3$  0.01 M (conc. finale) con KI 0.015 M (conc. finale)



## Reazioni di "precipitazione"

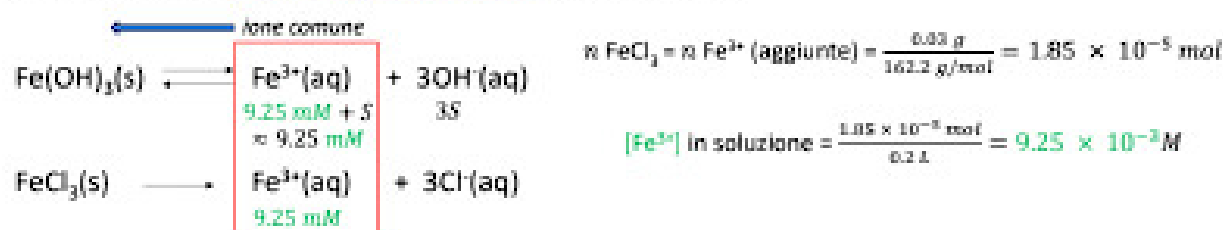
Se si aggiungono 0.15 mL di KI 0.2 M a 100 mL di  $Pb(NO_3)_2$  0.01 M si avrà la formazione di un precipitato di ioduro di piombo?



## Esercizio di riepilogo

30 mg di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{\text{ss}} = 4 \times 10^{-38}$ ) vengono posti in 200 mL di acqua e quindi vengono aggiunti 30 mg di  $\text{FeCl}_3$  ( $S = 1.96 \times 10^{-10}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )

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



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

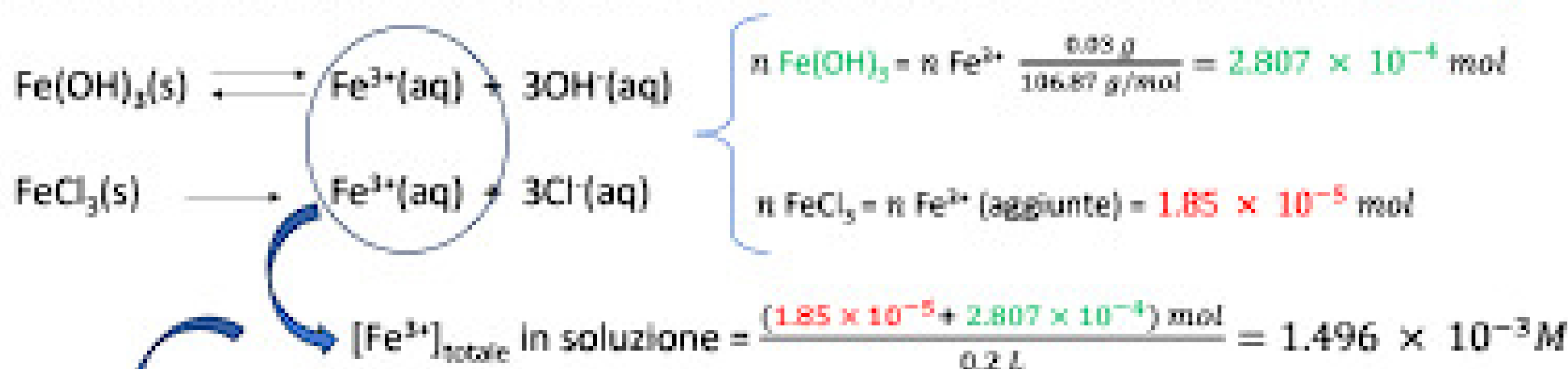
$$\Rightarrow [OH^-]_{aq} = \sqrt{\frac{K_{sp} Fe(OH)_3}{Fe^{3+}}} = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-38}}{9.25 \times 10^{-3}}} = 1.63 \times 10^{-12} M \Rightarrow 5 \text{ dl } Fe(OH)_3 = \frac{1}{5} [OH^-]_{aq} = 5.43 \times 10^{-13} M$$



## Esercizio di riepilogo

30 mg di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$ ) vengono posti in 200 mL di acqua e quindi vengono aggiunti 30 mg di  $\text{FeCl}_3$ . ( $S = 1.96 \times 10^{-10}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ )

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



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

$$[\text{OH}_{\text{aq}}^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{1.496 \times 10^{-3}}} = 2.99 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \left\{ \begin{array}{l}
 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] = 3.34 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 \Rightarrow \text{pH} = 2.47
 \end{array} \right.$$

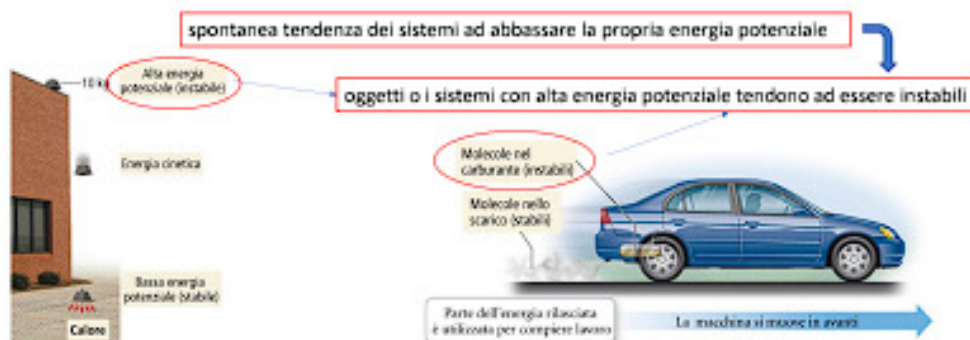
## PREVEDERE LA SPONTANEITA' DI UN PROCESSO CHIMICO: UN APPROCCIO TERMODINAMICO

### Spontaneità delle Reazioni Chimiche

Equilibrio Chimico	<ul style="list-style-type: none"><li>• Legge di azione di massa: costante di equilibrio</li><li>• prevedere direzione di una reazione: quoziente di reazione, principio di Le Châtelier</li></ul>
Aspetti Cinetici	velocità di una reazione
Aspetti Termodinamici	energia in gioco durante una reazione

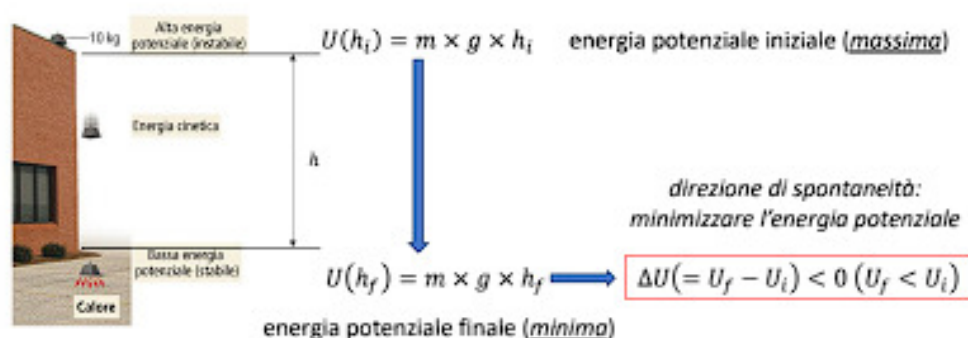
### Energia: partner fondamentale delle trasformazioni chimiche e fisiche

**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 $H$

$H = U + PV$   
funzione di stato

$U$  = energia interna del sistema  
 $P$  = pressione del sistema  
 $V$  = volume del sistema

 reazioni chimiche "convenzionali"

- pressione atmosferica (1 atm)
- contenitori aperti
- sistemi liberi di espandersi/comprimersi

$\Delta H = q$

In una reazione chimica una variazione di entalpia è uguale al calore scambiato (rilasciato o assorbito) a pressione costante

### Spontaneità dei Processi Chimici: entalpia

molte reazioni chimiche spontanee sono associate 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  $\Delta H$  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

 *minor disordine*  
bassi valori di  $S$

espansione del gas  $\Delta H = 0$   
nessuno scambio di calore  
ma processo spontaneo

 *maggior disordine*  
alti valori di  $S$

In termodinamica la grandezza  $S$  (entropia) è una misura dello stato di disordine di un sistema: è una funzione di stato

$\Delta S = S_f - S_i > 0$   
criterio di spontaneità?

### Spontaneità dei Processi Chimici: $\Delta S$

in termodinamica



Universo = Sistema + Ambiente

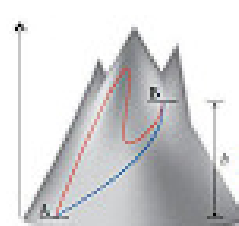
criterio di spontaneità  
 $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$

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

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

## 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 ( $G$ )



$$G = H - TS$$

{

$H$ : entalpia (Joule)

$S$ : entropia (Joule  $K^{-1}$ )

$T$ : temperature (K)


$G$  è funzione di stato perché somma di funzioni di stato

la sua variazione  $\Delta G = (G_f - G_i)$  dipende solo dagli stati iniziali e finali, non dal cammino percorso

Riferita al sistema!!

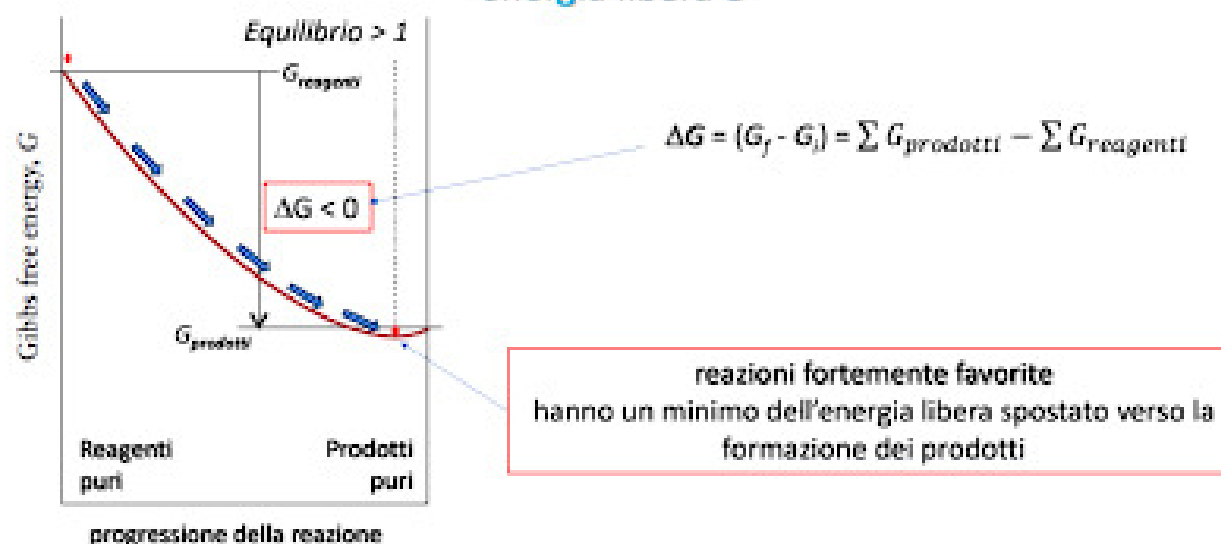
### Spontaneità dei Processi Chimici: $\Delta G$

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

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 $\Delta G = 0$

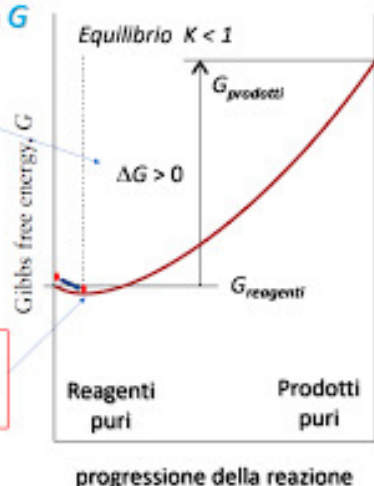
## Spontaneità delle Reazioni Chimiche e dei processi chimici in generale: energia libera G



## 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: $\Delta G < 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$			
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
processo esotermico	$< 0$	$> 0$	$< 0$
	$< 0$	$< 0$	$< 0$
processo endotermico	$> 0$	$> 0$	$< 0$
	$> 0$	$< 0$	$> 0$

processo spontaneo

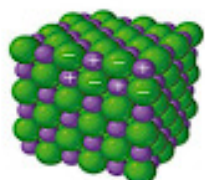
se  $|T\Delta S| < \Delta H$  spontaneo

se  $|T\Delta S| > \Delta H$  spontaneo

non spontaneo

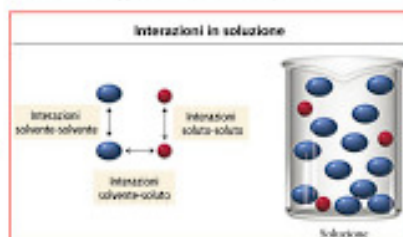
## Spontaneità dei Processi Chimici: $\Delta G < 0$ , $\Delta H > 0$

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



reticolo cristallino:  
struttura altamente ordinata

+ H<sub>2</sub>O



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

$$\Delta G_{\text{sol}} = \underbrace{\Delta H_{\text{sol}}}_{> 0} - T \underbrace{\Delta S_{\text{sol}}}_{\gg 0} \Rightarrow T\Delta S_{\text{sol}} > \Delta H_{\text{sol}} \rightarrow \Delta G_{\text{sol}} < 0$$

dissoluzione endotermica spontanea grazie al contributo entropico!!

## Spontaneità delle Reazioni Chimiche: $\Delta G^\circ$ vs $\Delta G$

in condizioni standard

$$\Delta G^\circ$$

in condizioni non standard

$$\Delta G$$

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

- $Q$  è il quoziente di reazione, e può variare
- $\Delta G$  può cambiare durante la reazione poiché dipende dalla composizione del sistema
- $\Delta G^\circ$  costante a T costante

## Spontaneità delle Reazioni Chimiche: relazione $\Delta G^\circ$ e $K$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 \text{ condizione di equilibrio} \\ Q = K \text{ costante di equilibrio} \end{array} \right.$$

↓

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

## Spontaneità delle Reazioni Chimiche: relazione $\Delta G^\circ$ e $K$

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

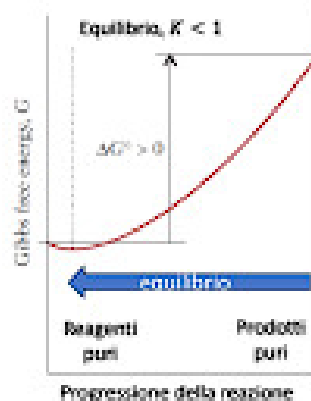
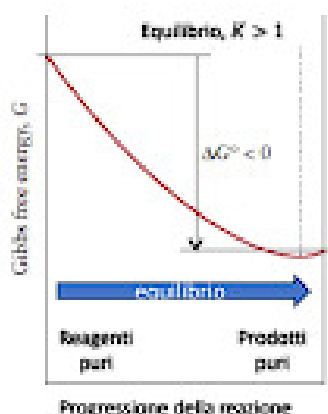
$$\boxed{K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}}$$

$\Delta G^\circ < 0$        $\ln K > 0$        $K > 1$       *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 $\Delta G^\circ$ e $K$

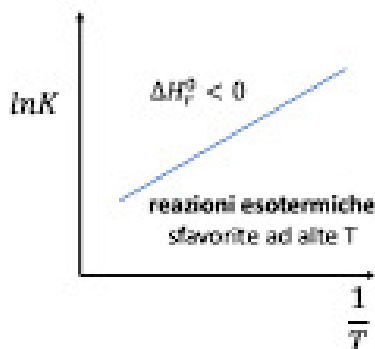




## Effetto di una variazione di Temperatura sull'equilibrio chimico: relazione $\Delta H^\circ$ e $K$

per una generica reazione chimica all'equilibrio:

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



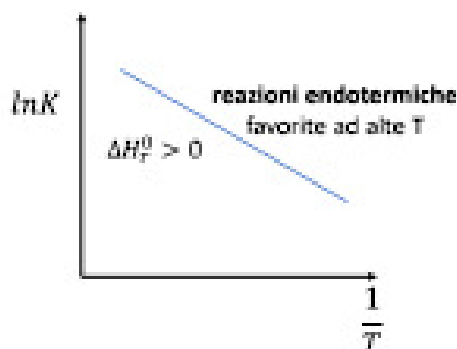
$$\text{se } T \uparrow: K \downarrow = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

un aumento di  $T$   
sposta la reazione a sinistra

## Effetto di una variazione di Temperatura sull'equilibrio chimico: relazione $\Delta H^\circ$ e $K$

per una generica reazione chimica all'equilibrio:

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



$$\text{se } T \uparrow: K \uparrow = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

un aumento di  $T$   
sposta la reazione a destra

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

sfavorite 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!

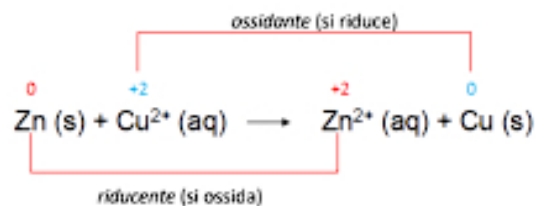


L'equilibrio si sposta quindi di conseguenza!



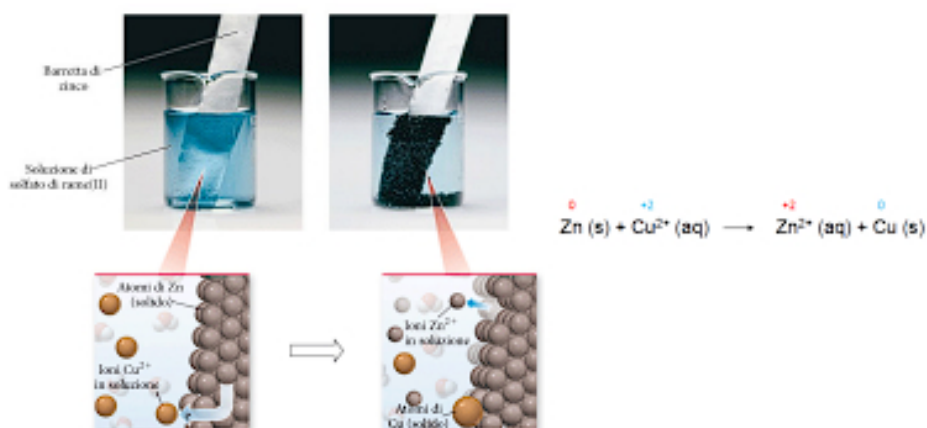
## Elettrochimica

Reazioni redox:



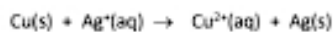
questa reazione è spontanea?

## Elettrochimica



## Elettrochimica

barra di Cu in soluzione di ioni  $\text{Ag}^+$



spontanea

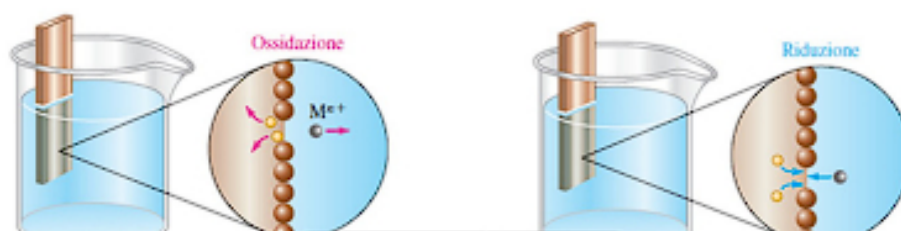
barra di Cu in soluzione di ioni  $\text{Zn}^{2+}$



non spontanea

## Elettrochimica: semipila

**semipila:** elettrodo metallico  $\text{M}(\text{s})$  parzialmente immerso in una soluzione dei suoi ioni  $\text{M}^{n+}$



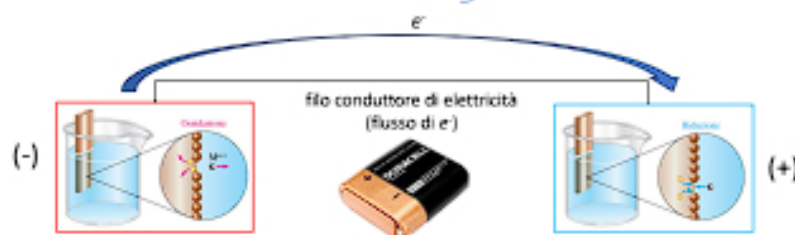
## Elettrochimica: cella voltaica

ad esempio:  $\text{Cu(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$  spontaneo

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

immaginiamo di:

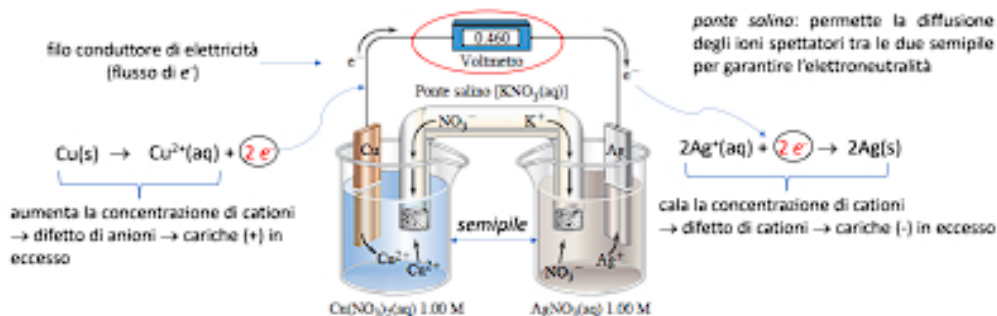
1. separare fisicamente le due semireazioni
2. unire le due semipile con un conduttore elettrico



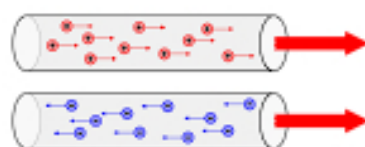
## Elettrochimica: cella voltaica

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

ad esempio:  $\text{Cu(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag(s)}$



## 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

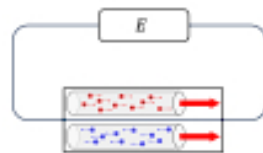
## Elettrochimica: corrente e differenza di potenziale

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

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

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

## Elettrochimica: lavoro elettrico $w_e$



- per la carica elementare  $q = -e = -1.602 \times 10^{-19} (C)$
- se si considera 1 mole di  $e^-$   
 $q = -e \cdot N_A = -1.602 \times 10^{-19} (C) \times 6.0223 \times 10^{23} (n_e \cdot mol^{-1})$

$$\text{costante di Faraday } F \\ F = e \cdot N_A = 96485 (C \cdot n_e \cdot mol^{-1})$$

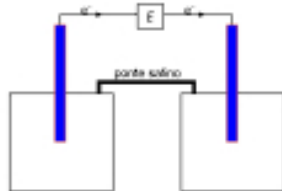
per  $n$  moli di  $e^-$

$$w_e = q \cdot E = -n \cdot F \cdot E \longrightarrow w_e = -nFE$$

## Elettrochimica: relazione $\Delta G_r - w_e$

$\Delta G_r$  = massimo lavoro (energia) di non espansione per un reazione a  $P$  e  $T$  costanti

in una cella galvanica



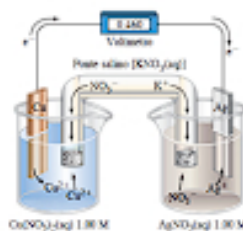
$$\Delta G_r(J) = w_e(J) \longrightarrow \Delta G_r = -nFE$$

$$\Delta G_r^0 = -nFE^0 \quad \left\{ \begin{array}{l} P = 1 \text{ bar} \\ [\text{soluti}] = 1 \text{ M} \end{array} \right.$$

la differenza di potenziale fra i due elettrodi è il potenziale di cella  $E_{\text{cella}}$  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* ( $E_{\text{cella}}$ ) o *fem*
- in condizioni standard (1 bar e concentrazione soluti 1 M) la differenza di potenziale misurata corrisponde al *potenziale di cella standard* ( $E_{\text{cella}}^0$ )



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

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

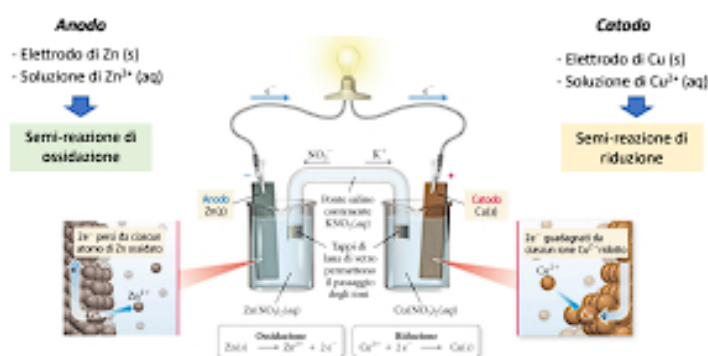
Per una reazione non spontanea:  $\Delta G_r^0 > 0 \rightarrow E_{\text{cella}}^0 < 0$

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

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

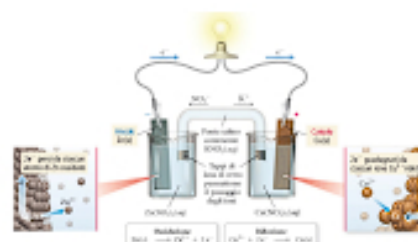
$$\begin{array}{ccc} & \Delta G_r^0 & \\ \Delta G_r^0 = -nFE^0 \swarrow & & \searrow \Delta G_r^0 = -RT \ln K \\ E_{\text{cella}}^0 & & K \\ & E_{\text{cella}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K & \\ & K = e^{\frac{nFE^0}{RT}} & \end{array}$$

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



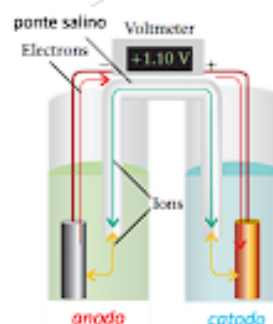
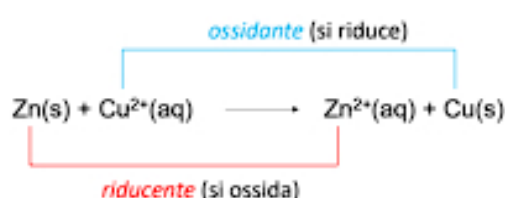
### Rappresentazione di una cella elettrochimica

*Pila di Daniel!*



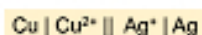
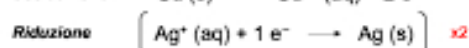
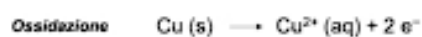
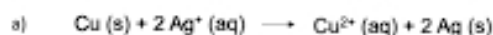
- All'**anodo** avviene l'**ossidazione**:  $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$
- Al **catodo** avviene la **riduzione**:  $\text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-} \rightarrow \text{Cu (s)}$
- Il **ponte salino** garantisce l'**elettroneutralità** delle soluzioni 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*



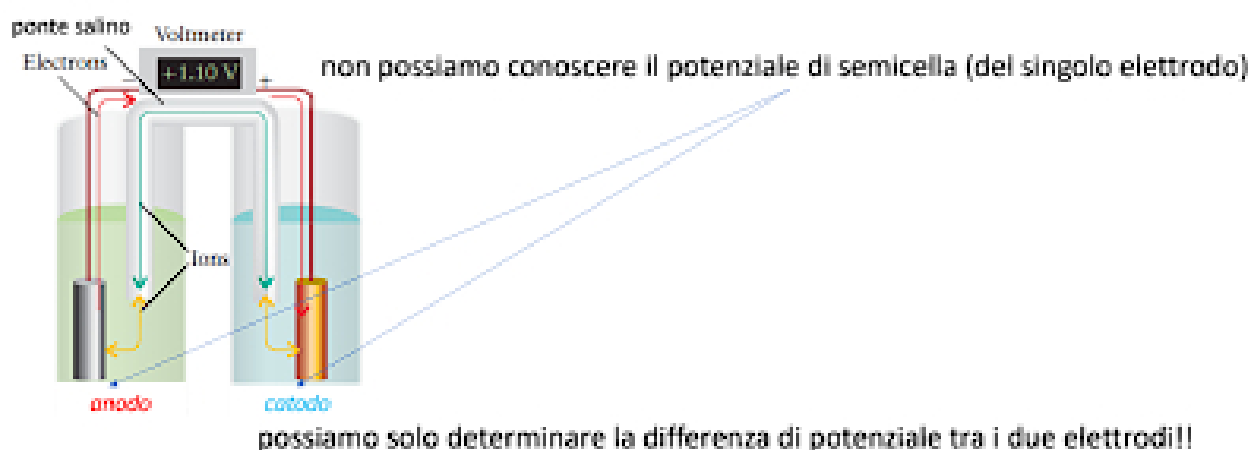
# Rappresentazione di una cella elettrochimica

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

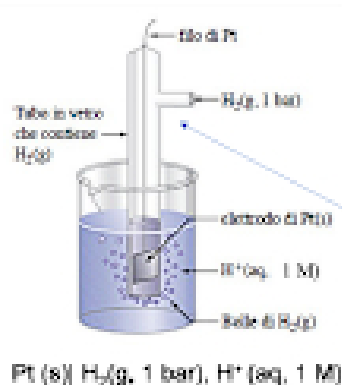


## Potenziale elettrodico standard

*problema pratico*



## Potenziale elettrodico standard



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 elettrodo standard

Determinare il potenziale di elettrodo standard :

- Si collega l'elettrodo SHE (anodo) con un'altra semicella (catodo), ad esempio  $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$



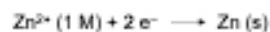
- si può misurare la differenza di potenziale tra le due semipile
- avendo assegnato all'elettrodo SHE un potenziale di riduzione  $E^0 = 0 \text{ V}$ , si può determinare il potenziale di riduzione della coppia redox nell'altra semicella

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

## Potenziale elettrodo standard

Determinare il potenziale di elettrodo standard per la semireazione

Esempio:



Viene misurato un **potenziale di cella standard**  $E_{\text{cella}}^0 = -0.763 \text{ V}$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 - E_{\text{SHE}}^0 = 0 \text{ V}$$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 \Rightarrow E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V}$$

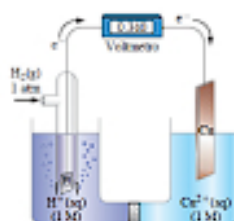
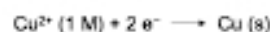


$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V vs SHE}$$

potenziale di riduzione rispetto a SHE

## Potenziale elettrodo standard

Esempio: Determinare il potenziale di elettrodo standard per la semireazione



Viene misurato un **potenziale di cella standard**  $E_{\text{cella}}^0 = +0.34 \text{ V}$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{SHE}}^0 = 0 \text{ V}$$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 \Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$$



## Potenziale elettrodo standard: serie elettrochimica

serie elettrochimica

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

## Potenziale elettrodo standard: serie elettrochimica

$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo(SHE)}^0 > 0$

forti ossidanti  
semireazione di riduzione favorita  
potere ossidante ↑

Reazione di semi-cella di riduzione	Schemi della semi-cella	Potenziale standard di riduzione, V
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$F^+   F_2   Pt$	+2.868
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O(l)$	$H^+   O_2, Pt   H$	+1.229
$SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}   SO_4^{2-}   Pt$	+2.05
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H_2O_2   H^+   Pt$	+1.763
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl_2   Cl^-   Pt$	+1.36
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br_2   Br^-   Pt$	+1.07
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-   MnO_2, H^+   Pt$	+1.67
$IO_3^-(aq) + 5H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons I^-(aq) + 6OH^-(aq)$	$IO_3^-   I^-, OH^-   Pt$	+1.49
$O_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}(aq)$	$O_2   O^{2-}   Pt$	+1.36
$CrO_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	$CrO_7^{2-}   Cr^{3+}   Pt$	+1.32
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-   H^+   MnO_2   Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H^+   O_2   Pt$	+1.229
$K_2O_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq) + 2H_2O(l)$	$K_2O_2   OH^-   Pt$	+1.29
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br_2   Br^-   Pt$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	$NO_3^-   H^+   NO   Pt$	+0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+   Ag$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}   Fe^{2+}   Pt$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2   H^+   O_2   Pt$	+0.68
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$I_2   I^-   Pt$	+0.54
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^{2+}   Cu$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}   H^+   SO_2   Pt$	+0.17
$Se^{6+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{4+}(aq)$	$Se^{6+}   Se^{4+}   Pt$	+0.15
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	$H^+   H_2S   S$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+   H_2   Pt$	0.0

↓ potere riducente

## Potenziale elettrodo standard: serie elettrochimica

↑ potere ossidante

Reazione di semi-cella di riduzione	Schemi della semi-cella	Potenziale standard di riduzione, V
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+   H_2   Pt$	0.0
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	$Pb^{2+}   Pb$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	$Sn^{2+}   Sn$	-0.14
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	$Fe^{2+}   Fe$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	$Zn^{2+}   Zn$	-0.76
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	$Al^{3+}   Al$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	$Mg^{2+}   Mg$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	$Na^+   Na$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	$Ca^{2+}   Ca$	-2.87
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	$K^+   K$	-2.93
$Li^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	$Li^+   Li$	-3.05

↓ potere riducente

forti riducenti  
semireazione di riduzione sfavorita

$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo(SHE)}^0 < 0$

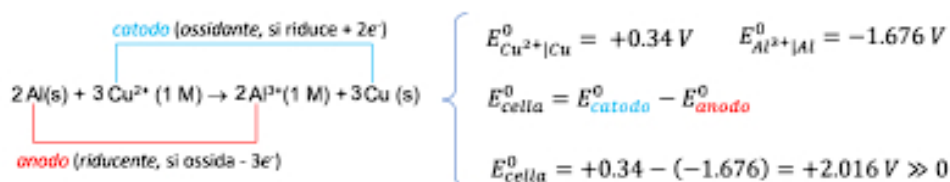
## Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

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



## 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?



reazione spontanea!!

# Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

reazione spontanea:  $E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0 > 0$

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-cella di riduzione	Schemi delle semi-celle	Potenziale standard di riduzione, V
<b>Soluzione acida</b>		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$F^-   F_2   Pt$	+2.86
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	$H^+   O_2, O_2   Pt$	+1.23
$SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_8^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}   S_2O_8^{2-}   Pt$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H_2O_2   H^+   Pt$	+1.76
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	$Cu^{2+}   Cu^+   Pt$	+0.17
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-   MnO_2   H^+   Pt$	+1.70
$PrO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PrSO_3(s) + 2H_2O(l)$	$PrSO_3   PrO_2   SO_4^{2-}   H^+   Pt$	+1.49
$ClO_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl^-   ClO_2   Pt$	+1.36
$CoO^{2+}(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 1Co^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Co^{2+}   CoO^{2+}   Pt$	+1.32
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Mn^{2+}   H^+   MnO_2   Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H^+   O_2   Pt$	+1.23
$IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O(l)$	$IO_3^-   I_2   H^+   Pt$	+1.20
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br^-   Br_2   Pt$	+1.06
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	$NO_3^-   H^+   NO   Pt$	+0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+   Ag$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}   Fe^{2+}   Pt$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2   H^+   O_2   Pt$	+0.68
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$I^-   I_2   Pt$	+0.53
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^+   Cu$	+0.52
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}   H^+   SO_2   Pt$	+0.17
$Sa^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sa^{0}(aq)$	$Sa^{2+}   Sa^{0}   Pt$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+   H_2   Pt$	0.0
<hr/>		
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	$Al^{3+}   Al$	-1.66

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



$E_{cella}^0 = +0.52 - (-1.662) = +2.18 V > 0$

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  $Cu(s)$ , ma non il contrario!

Reazione di semi-cella di riduzione	Schemi delle semi-celle	Potenziale standard di riduzione, V
<b>Soluzione acida</b>		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$F^-   F_2   Pt$	+2.86
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	$H^+   O_2, O_2   Pt$	+1.23
$SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_8^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}   S_2O_8^{2-}   Pt$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H_2O_2   H^+   Pt$	+1.76
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	$Cu^{2+}   Cu^+   Pt$	+0.17
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-   MnO_2   H^+   Pt$	+1.70
$PrO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PrSO_3(s) + 2H_2O(l)$	$PrSO_3   PrO_2   SO_4^{2-}   H^+   Pt$	+1.49
$ClO_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl^-   ClO_2   Pt$	+1.36
$CoO^{2+}(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 1Co^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Co^{2+}   CoO^{2+}   Pt$	+1.32
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Mn^{2+}   H^+   MnO_2   Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H^+   O_2   Pt$	+1.23
$IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O(l)$	$IO_3^-   I_2   H^+   Pt$	+1.20
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br^-   Br_2   Pt$	+1.06
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	$NO_3^-   H^+   NO   Pt$	+0.96
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+   Ag$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}   Fe^{2+}   Pt$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2   H^+   O_2   Pt$	+0.68
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$I^-   I_2   Pt$	+0.53
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^+   Cu$	+0.52
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}   H^+   SO_2   Pt$	+0.17
$Sa^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sa^{0}(aq)$	$Sa^{2+}   Sa^{0}   Pt$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+   H_2   Pt$	0.0
<hr/>		
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	$Al^{3+}   Al$	-1.66

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



$E_{cella}^0 = -1.662 - 0.52 = -2.18 V < 0$

Reazione di semi-cella di riduzione	Schema della semi-cella	Potenziale standard di riduzione, V
<b>Soluzioni acide</b>		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$F_2 F^-(aq)$	+2.86
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	$H^+ O_3, O_2 Pt$	+2.07
$SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-} Pt$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H_2O_2, H^+ Pt$	+1.76
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl_2, Cl^-(aq) Pt$	+1.32
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-(aq), H^+ Pt$	+1.20
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons BrO_2(l) + 3H_2O(l)$	$BrO_3^-(aq), BrO_2(l), H^+ Pt$	+1.09
$ClO_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl_2 ClO_2 Pt$	+1.36
$CuO_2^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cu^{2+}(aq) + 7H_2O(l)$	$Cu^{2+}, CuO_2^{2-} Pt$	+1.32
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Mn^{2+}, H^+ MnO_2 Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H^+ O_2 Pt$	+1.229
$IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O(l)$	$IO_3^-, H^+ I_2 Pt$	+1.20
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br_2 Br^-(aq) Pt$	+1.065
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-(aq), H^+ MnO_2 Pt$	+1.056
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+ Ag$	+0.80
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	$Pb^{2+} Pb$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2, H^+ O_2 Pt$	+0.695
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$I_2 I^-(aq) Pt$	+0.535
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^+ Cu$	+0.52
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}, H^+ SO_2 Pt$	+0.17
$Se^{6+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{4+}(aq)$	$Se^{6+}, Se^{4+} Pt$	+0.14
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	$H^+ H_2S S$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+ H_2 Pt$	0.0
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	$Al^{3+} Al$	-1.662

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



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

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  $Ag(s)$ , ma non il contrario!

Reazione di semi-cella di riduzione	Schema della semi-cella	Potenziale standard di riduzione, V
<b>Soluzioni acide</b>		
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	$F_2 F^-(aq)$	+2.86
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	$H^+ O_3, O_2 Pt$	+2.07
$SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-}(aq)$	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-} Pt$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H_2O_2, H^+ Pt$	+1.76
$Cl_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl_2, Cl^-(aq) Pt$	+1.32
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-(aq), H^+ Pt$	+1.20
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons BrO_2(l) + 3H_2O(l)$	$BrO_3^-(aq), BrO_2(l), H^+ Pt$	+1.09
$ClO_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	$Cl_2 ClO_2 Pt$	+1.36
$CuO_2^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cu^{2+}(aq) + 7H_2O(l)$	$Cu^{2+}, CuO_2^{2-} Pt$	+1.32
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	$Mn^{2+}, H^+ MnO_2 Pt$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	$H^+ O_2 Pt$	+1.229
$IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons I_2(s) + 6H_2O(l)$	$IO_3^-, H^+ I_2 Pt$	+1.20
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	$Br_2 Br^-(aq) Pt$	+1.065
$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	$MnO_4^-(aq), H^+ MnO_2 Pt$	+1.056
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	$Ag^+ Ag$	+0.80
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	$Pb^{2+} Pb$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	$H_2O_2, H^+ O_2 Pt$	+0.695
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	$I_2 I^-(aq) Pt$	+0.535
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	$Cu^+ Cu$	+0.52
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + SO_2(g)$	$SO_4^{2-}, H^+ SO_2 Pt$	+0.17
$Se^{6+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{4+}(aq)$	$Se^{6+}, Se^{4+} Pt$	+0.14
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	$H^+ H_2S S$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	$H^+ H_2 Pt$	0.0
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	$Al^{3+} Al$	-1.662

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

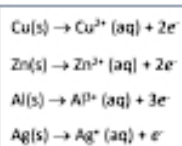


$$E_{cella}^0 = +0.52 - 0.8 = -0.28 V < 0$$

## 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. ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34 V$ ;  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 V$ ;  $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.676 V$ ;  $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.8 V$ ;  $E_{H^+/H_2}^0 = 0 V$ )

dissoluzione dei metalli:



sono tutte reazioni di ossidazione! reazione all'anodo

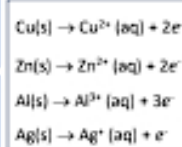
chi è quindi l'agente ossidante?  $\rightarrow$  i protoni forniti da HCl, che si riducono:  $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$   
reazione al catodo

## Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

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

$$E_{cella}^0 = E_{catodo}^0 - E_{anodo}^0 = E_{SHE}^0 - E_{metallo}^0$$

dissoluzione dei metalli:



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

In queste condizioni la dissoluzione avviene solo per Zn e 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. ( $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^0 = -1.676 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ V}$ ;  $E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ )

E se utilizzassimo 1 M  $\text{HNO}_3$  al posto di HCl?

dissoluzione dei metalli:

$$\begin{array}{l} \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \\ \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \\ \text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \\ \text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \end{array}$$

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

chi è quindi l'agente ossidante?

- gli  $\text{H}^+$  forniti da  $\text{HNO}_3$ , che si riducono?  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$   $E_{\text{SHE}}^0 = 0 \text{ V}$   
Non abbastanza riducenti per Cu e Ag!
- gli ioni  $\text{NO}_3^-$  forniti da  $\text{HNO}_3$ , che si riducono?  
 $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $E^0 = +0.956 \text{ V}$   $\equiv$   
abbastanza riducenti per tutti i metalli indicati?

## Prevedere la direzione spontanea di una reazione di ossido-riduzione

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

E se utilizzassimo 1 M  $\text{HNO}_3$  al posto di HCl?

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

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}}^0 = +0.956 \text{ V} \quad \text{reazione al catodo}$$

dissoluzione dei metalli:

$$\begin{array}{l} \text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \\ \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \\ \text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \\ \text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \end{array}$$

$$\begin{array}{l} E_{\text{cella}}^0 = 0.956 - 0.34 = +0.616 \text{ V} > 0 \text{ spontanea} \\ E_{\text{cella}}^0 = 0.956 - (-0.76) = +1.716 \text{ V} \gg 0 \text{ spontanea} \\ E_{\text{cella}}^0 = 0.956 - (-1.676) = +2.63 \text{ V} \gg 0 \text{ spontanea} \\ E_{\text{cella}}^0 = 0.956 - 0.8 = +0.156 \text{ V} > 0 \text{ spontanea} \end{array}$$

in 1 M  $\text{HNO}_3$  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? ( $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 = -0.23 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}}^0 = -2.76 \text{ V}$ )



$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0$$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{cella}}^0 = -0.23 - (-0.76) = +0.53 \text{ V} > 0$$

spontanea



$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{catodo}}^0 - E_{\text{anodo}}^0$$

$$E_{\text{cella}}^0 = E_{\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$$

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

non spontanea