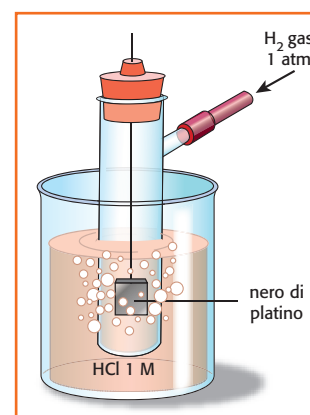


Potenziali standard di riduzione a 25 °C di alcune coppie redox

Come misurare la tendenza a ossidarsi/ridursi? Il sistema scelto è quello di costruire una serie di pile ciascuna formata da una delle coppie redox oggetto di studio e da una semicella (elettrodo di riferimento) uguale per tutte: essa costituisce lo 0 della scala. L'elettrodo scelto è l'**elettrodo di riferimento a idrogeno (SHE)** basato sulla coppia H^+/H_2 (Figura 1). Per convenzione a tale coppia redox è stato assegnato potenziale 0; alle coppie che funzionano da ossidanti nei suoi confronti (cioè che si riducono ossidando l'idrogeno a ione H^+) è stato assegnato valore positivo, mentre alle coppie che si ossidano (quindi che riducono lo ione H^+), valore negativo. Tanto maggiore è la tensione della pila, tanto maggiore è l'energia liberata e quindi la tendenza ad avvenire della reazione considerata.

Dalle misure di differenza di potenziale raccolte è stato così possibile costruire la **scala dei potenziali di riduzione standard E°** , che misura la tendenza di una coppia redox a ridursi: *tanto maggiore è il valore di potenziale, tanto maggiore è la tendenza a ridursi e quindi il potere ossidante*. Il termine "standard" si riferisce alle condizioni operative in cui si determina E: **t = 25 °C = P; 1 atm; C delle specie in soluzione = 1 M** (Tabella 1).

Reazione all'elettrodo			
Elemento	Forma ossidata	Forma ridotta	Potenziale di riduzione E° (V)
fluoro	$F_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 F^-$	+2,87
oro	$Au^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Au$	+1,68
permanganato	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
cloro	$Cl_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,36
ossigeno	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	$\rightleftharpoons 2 H_2O$	+1,23
platino	$Pt^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Pt$	+1,20
bromo	$Br_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,07
argento	$Ag^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Ag$	+0,80
mercurio	$Hg_2^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 Hg$	+0,79
iodio	$I_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2 I^-$	+0,54
rame	$Cu^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Cu$	+0,34
idrogeno	$2 H^+ + 2 e^-$	$\rightleftharpoons H_2$	0,00
piombo	$Pb^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Pb$	-0,13
stagno	$Sn^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Sn$	-0,14
nicel	$Ni^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Ni$	-0,25
cobalto	$Co^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Co$	-0,28
cadmio	$Cd^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Cd$	-0,40
ferro	$Fe^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Fe$	-0,44
cromo	$Cr^{3+} + 3 e^-$	$\rightleftharpoons Cr$	-0,74
zinco	$Zn^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Zn$	-0,76
manganese	$Mn^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Mn$	-1,18
alluminio	$Al^{3+} + 3 e^-$	$\rightleftharpoons Al$	-1,66
magnesio	$Mg^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Mg$	-2,37
sodio	$Na^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Na$	-2,71
calcio	$Ca^{2+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons Ca$	-2,87
potassio	$K^+ + e^-$	$\rightleftharpoons K$	-2,93



▲ Fig. 1 L'elettrodo standard a idrogeno è riferito alla coppia $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$ ed è formato da una lamina di platino immersa in una soluzione acida, contenente ioni H^+ 1 M, su cui gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm. Il metallo Pt non partecipa alla reazione e serve solo come supporto.

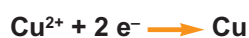
◀ Tabella 1 Potenziali standard di riduzione a 25 °C di alcune coppie redox.



La scala è particolarmente utile perché ci permette di sapere quale elemento tra due coppie redox qualsiasi fungerà da ossidante o da riducente: la specie con maggior E° si riduce e l'altra si ossida. Facciamo un esempio considerando le coppie redox:



La coppia Cu^{2+}/Cu ha E° maggiore, quindi la reazione è di riduzione, mentre la coppia Pb^{2+}/Pb costituirà l'anodo, in cui avviene l'ossidazione. Le due semireazioni, scritte nel verso effettivo, sono:



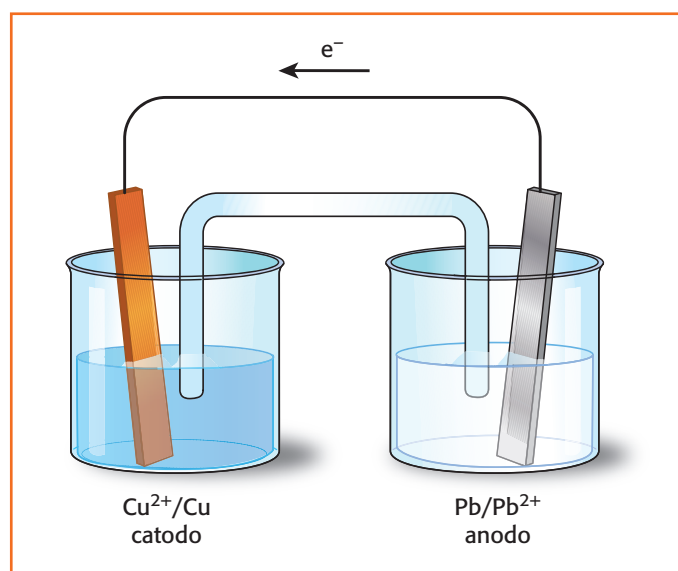
da cui la reazione globale:



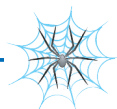
Quindi la pila che potrebbe costruire è questa:



che si riferisce al sistema rappresentato nella Figura 2.



◀ Fig. 2 Pila rame/piombo.



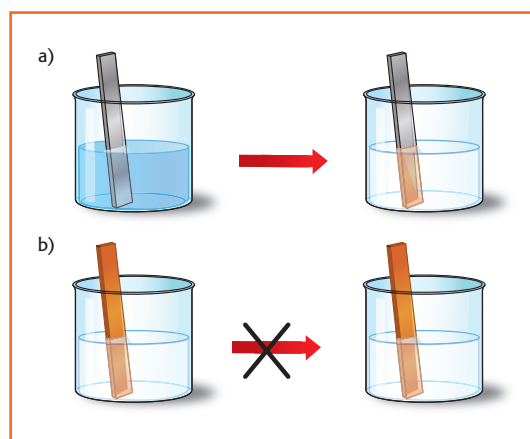
È possibile anche calcolare la tensione della pila, applicando la legge generale:

$$\text{tensione della pila} = E = E_c - E_a$$

nel nostro caso si ha:

$$E = E_c - E_a = 0,34 - (-0,13) = 0,34 + 0,13 = 0,437 \text{ V}$$

Dal punto di vista chimico, si comprende anche come una lamina di piombo immersa in un sale di rame, reagisca ricoprendosi di rame, mentre non avviene il contrario, dal momento che i reagenti nella reazione (1) sono Cu^{2+} e Pb, cioè sale di rame e piombo metallico, e la reazione non è reversibile (Figura 3).



◀ Fig. 3

- a) La riduzione dello ione Cu^{2+} a Cu metallico che si deposita sulla lamina di piombo, mentre il piombo si ossida a Pb^{2+} e la soluzione diventa incolore.
- b) La reazione inversa non avviene per cui una lamina di rame immersa in una soluzione di solfato di piombo(II) non dà nessuna reazione.

VERIFICA LA TUA PREPARAZIONE

1. Nella scala dei potenziali standard di riduzione dall'alto in basso aumenta

- A la tendenza a ossidarsi.
- B il potenziale E° .
- C il potere ossidante.
- D la tendenza a ridursi.

2. Individua l'affermazione corretta sulla scala dei potenziali standard di riduzione.

- A Lo ione Cu^{2+} ossida lo stagno metallico a ione Sn^{2+} .
- B Lo ione Sn^{2+} ossida il rame metallico a ione Cu^{2+} .
- C Lo ione Cu^{2+} ossida lo ione Sn^{2+} .
- D La scala non fornisce sufficienti informazioni sul comportamento delle coppie Cu^{2+}/Cu ; Sn^{2+}/Sn .

3. Individua l'affermazione non corretta sulla scala dei potenziali standard di riduzione.

- A Una lamina di argento in una soluzione di sale di stagno si ricopre di stagno metallico.
- B Una lamina di stagno in una soluzione di sale di argento si ricopre di argento metallico.
- C Sono vere entrambe le affermazioni precedenti.
- D Sono false entrambe le affermazioni precedenti.

Soluzioni: 1. A; 2. A; 3. B.

