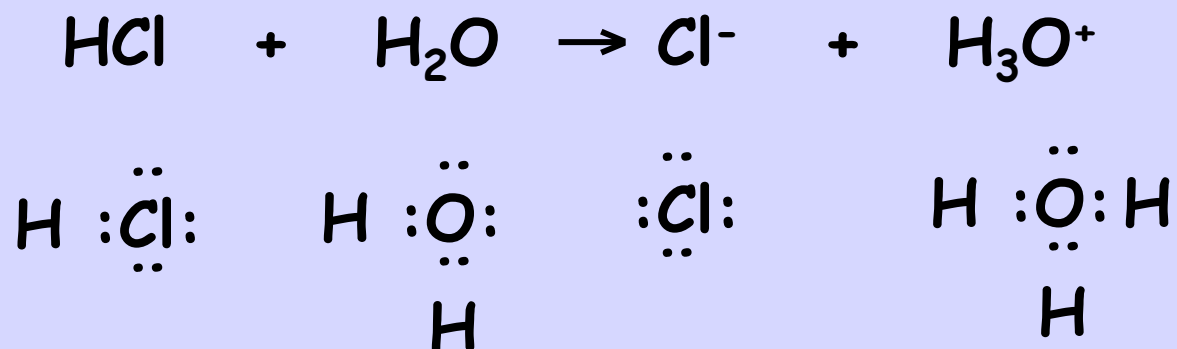


Reazioni di ossido-riduzione

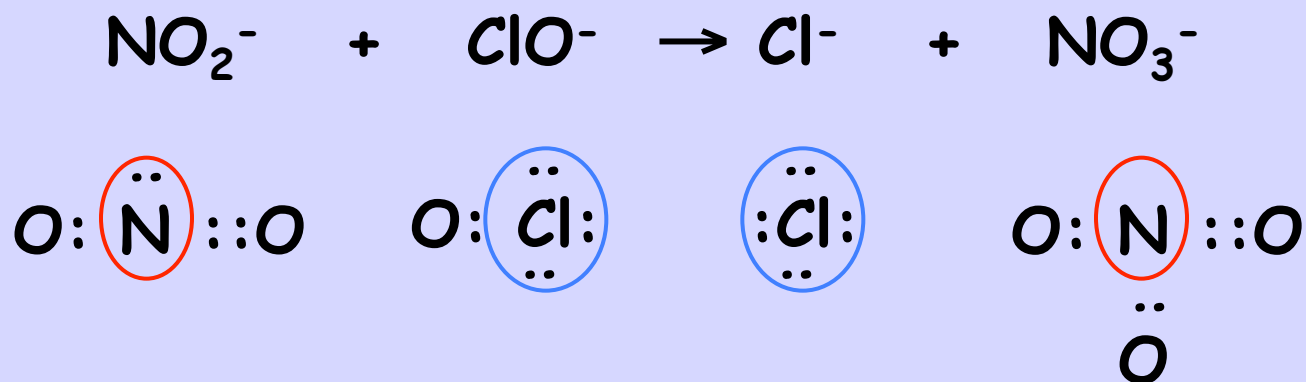
Secondo la teoria di Bronsted-Lowry le reazioni acido-base possono essere considerate processi di scambio protonico:



In questi processi gli elementi che si scambiano il protone non subiscono una modifica "sostanziale" della struttura elettronica.

In pratica l'unica modifica che si osserva è che, in seguito allo scambio protonico, la coppia del legame H-X diventa un coppia di non-legame :X e la carica totale diminuisce di una unità.

Al contrario, in altri processi è facile osservare che la "situazione" elettronica di alcuni elementi cambia drasticamente:



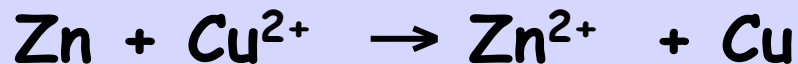
Nell'esempio precedente osserviamo che l'azoto, passando da nitrito a nitrato, viene "depauperato" di elettroni dal terzo atomo di ossigeno.

Dall'altra parte, il cloro, passando da ipoclorito a cloruro, riacquista elettroni.

Si noti che le modifiche alla struttura elettronica subite dai due elementi, N e Cl, sono diametralmente opposte.

Con reazioni di ossido-riduzione si intende una vasta classe di reazioni che implicano un trasferimento elettronico effettivo o formale.

Ad esempio il trasferimento elettronico è effettivo nella reazione:



Mentre è formale in:



Per caratterizzare questo tipo di reazioni è stato definito il **numero di ossidazione** di un atomo in un composto.

Questo numero corrisponde ad una **carica fittizia dell'atomo in questione nella molecola considerata**, carica assegnata secondo certe regole.

Nel caso particolare di una specie monoatomica, atomo neutro o ione, lo stato di ossidazione è uguale alla carica:

Specie	Na ⁺	Cl ⁻	S ²⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺
n. ox.	+1	-1	-2	+2	+3

Nel caso di una molecola o di uno ione poliatomico l'assegnazione del numero di ossidazione agli atomi costituenti è basata sulla seguente assunzione:

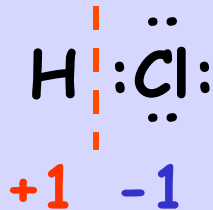
Entrambi gli elettroni di legame vengono assegnati all'atomo più elettronegativo.

In un composto formato ioni monoatomici questa è la carica ionica effettiva che ha lo ione:

Es: NaCl

Na ha numero di ossidazione +1 e Cl ha num. di ossidazione -1

Per una molecola legata da un legame covalente, es. HCl:



I due elettroni di legame sono assegnati entrambi al cloro.

Se gli atomi di un legame sono dello stesso elemento, i due elettroni di legame sono assegnati uno ad ogni atomo:



Non è però necessario conoscere la formula di Lewis di una data molecola per assegnare i numeri di ossidazione ai vari atomi che la compongono.

È in genere sufficiente applicare le seguenti regole:

1- Il numero di ossidazione di un atomo in una **sostanza elementare**, in qualsiasi forma allotropica è **zero**.

Ad esempio, il n.o. del Cl in Cl_2 , o del O in O_2 o O_3 , o del C in grafite e diamante è zero.

2- Il numero di ossidazione di un atomo del **gruppo IA** (metalli alcalini) in tutti i composti è **+1**; quello di un atomo del **gruppo IIA** (metalli alcalino-terrosi) in tutti i composti è **+2**.

- 3- Il numero di ossidazione del **fluoro** è sempre **-1**.
- 4- Il numero di ossidazione degli **alogeni** è **-1** eccetto che nei composti con ossigeno o con altri alogeni.
Es: BrCl (Il cloro ha n. ox. = **-1**, il bromo = **+1**)
- 5- Il numero di ossidazione dell'**ossigeno** è generalmente **-2** eccetto i perossidi, come H_2O_2 e Na_2O_2 in cui è **-1**.
- 6- Il numero di ossidazione **idrogeno** è generalmente **+1** eccetto che negli idruri metallici, come LiH , NaH in cui è **-1**.
- 7- La somma dei numeri di ossidazione degli atomi di una molecola neutra è zero, di uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.

Esempi:



$$x_{\text{H}} + x_{\text{Cl}} + 4x_{\text{O}} = 0$$

$$1 + x_{\text{Cl}} + 4(-2) = 0$$

$$x_{\text{H}} = +1 \quad x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{Cl}} = 8 - 1 = +7$$



$$x_{\text{Cl}} + 4x_{\text{O}} = -1$$

$$x_{\text{Cl}} + 4(-2) = -1$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{Cl}} = 8 - 1 = +7$$



$$x_{\text{Cl}} + x_{\text{O}} = -1$$

$$x_{\text{Cl}} + (-2) = -1$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{Cl}} = 2 - 1 = +1$$



$$x_{\text{N}} + 3x_{\text{O}} = -1$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{N}} + 3(-2) = -1$$

$$x_{\text{Cl}} = 6 - 1 = +5$$



$$x_{\text{S}} + 4x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{S}} + 4(-2) = -2$$

$$x_{\text{Cl}} = 8 - 2 = +6$$



$$x_{\text{Mn}} + 4x_{\text{O}} = -1$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{Mn}} + 4(-2) = -1$$

$$x_{\text{Cl}} = 8 - 1 = +7$$



$$2x_{\text{Cr}} + 7x_{\text{O}} = -2$$

$$x_{\text{O}} = -2$$

$$2x_{\text{Cr}} + 7(-2) = -2$$

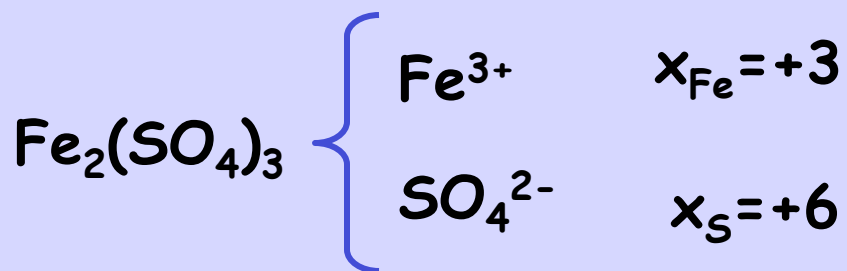
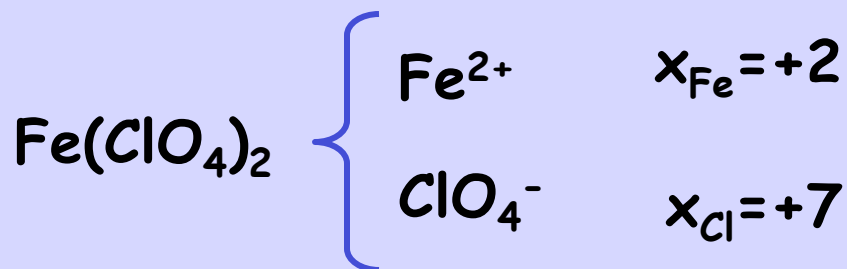
$$2x_{\text{Cr}} = 14 - 2 = +12$$

$$x_{\text{Cr}} = +12/2 = +6$$

Nel caso di composti ionici è conveniente considerare separatamente gli ioni: ciò richiede però la conoscenza degli anioni poliatomici più comuni.

Consideriamo ad esempio $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$

Riconoscendo l'anione ClO_4^- si deduce che il catione sarà Fe^{2+}



Reazioni di ossido-riduzione

Si consideri la seguente reazione:



Poiché la carica degli ioni implicati non varia con la reazione, non è affatto evidente che questa sia una reazione di ossido-riduzione, cioè che vi sia un trasferimento di elettroni.

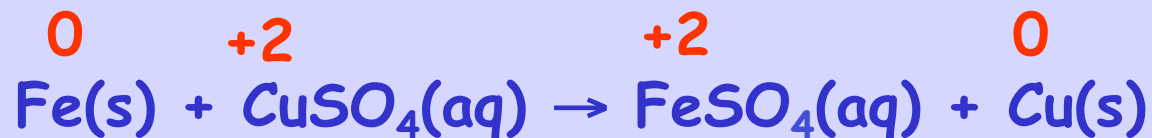
La maniera migliore per identificare una reazione di ossido-riduzione è di osservare se si ha variazione dei numeri di ossidazione. Questo si può fare scrivendo i numeri di ossidazione per i principali elementi (in genere né O né H) sopra le formule delle sostanze implicate.



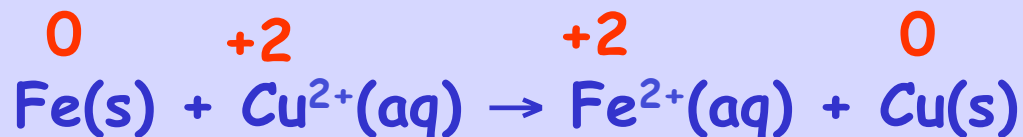
Si vede così che il cloro passa dallo stato di ossidazione +1 a -1 mentre l'azoto passa da +3 a +5: si ha quindi un trasferimento formale di due elettroni dall'azoto al cloro.

In generale una reazione di ossido-riduzione è definita come una reazione in cui si ha trasferimento di elettroni fra le specie reagenti o in cui gli atomi variano il loro numero di ossidazione.

In alcuni casi il trasferimento elettronico è evidente solo quando la reazione è scritta in forma ionica netta. Ad esempio la reazione:

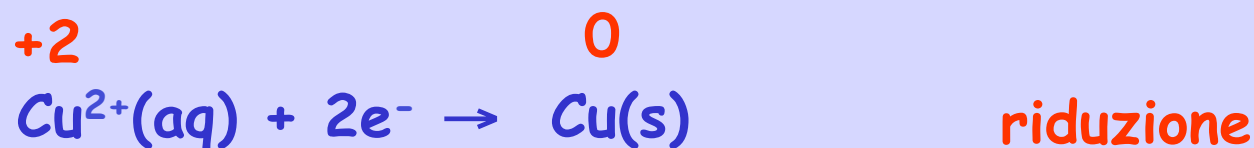


in forma ionica diventa:



Una reazione di ossido-riduzione può essere separata in due semireazioni una delle quali implica una perdita di elettroni (**ossidazione**) mentre l'altra implica un acquisto di elettroni (**riduzione**).

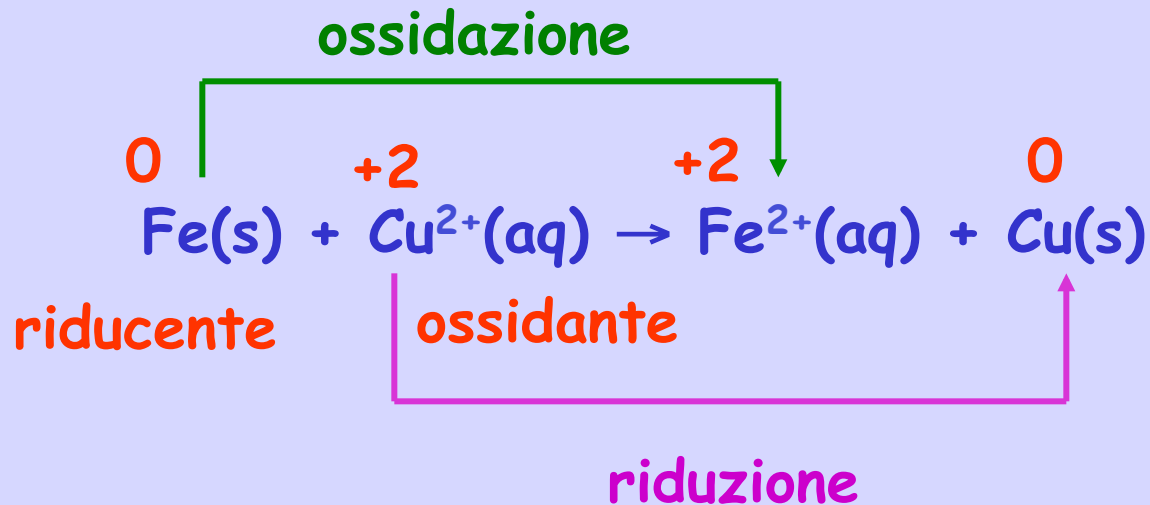
Ad esempio per la reazione precedente:



In generale nell'ossidazione si ha un aumento del numero di ossidazione, mentre nella riduzione si ha una diminuzione del numero di ossidazione.

Si definisce **ossidante** una specie che ossida altre specie e che perciò nella reazione si riduce (Cu^{2+}).

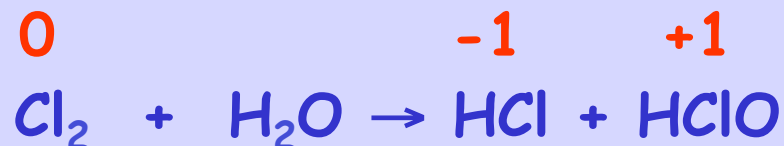
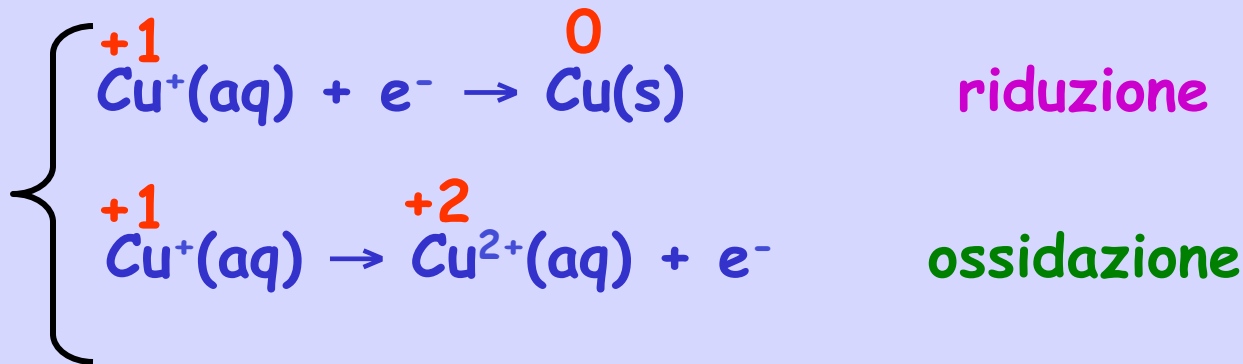
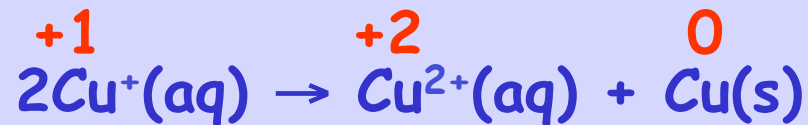
Si definisce **riducente** una specie che riduce altre specie e che perciò nella reazione si ossida (Fe).



Reazioni di disproporzionamento o dismutazione

Sono una classe particolare di reazioni di ossido-riduzione in cui una stessa specie si ossida e si riduce.

Ad esempio:

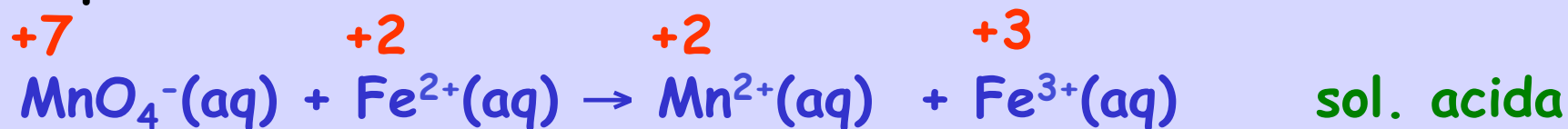


Bilanciamento delle Equazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

- 1- Identificare gli elementi che si ossidano e quelli che si riducono
- 2- Scrivere le due semireazioni di ossidazione e riduzione in forma incompleta.
- 3- In ognuna bilanciare la massa degli elementi che si ossidano/riducono
- 4- In ognuna aggiungere gli elettroni necessari per il processo di ossidazione/riduzione
- 5- Bilanciare le semireazioni rispetto alla carica elettrica usando H^+ per soluzioni acide o OH^- per soluzioni basiche
- 6- Completare il bilanciamento di O (e H) usando H_2O
- 7- Combinare le semireazioni bilanciate in modo da avere lo stesso numero di elettroni scambiati

Esempio:



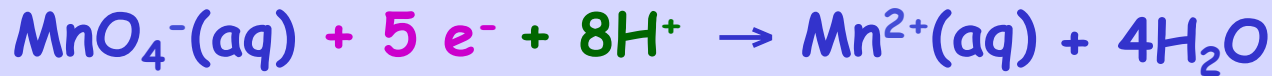
Le due semireazioni incomplete sono:



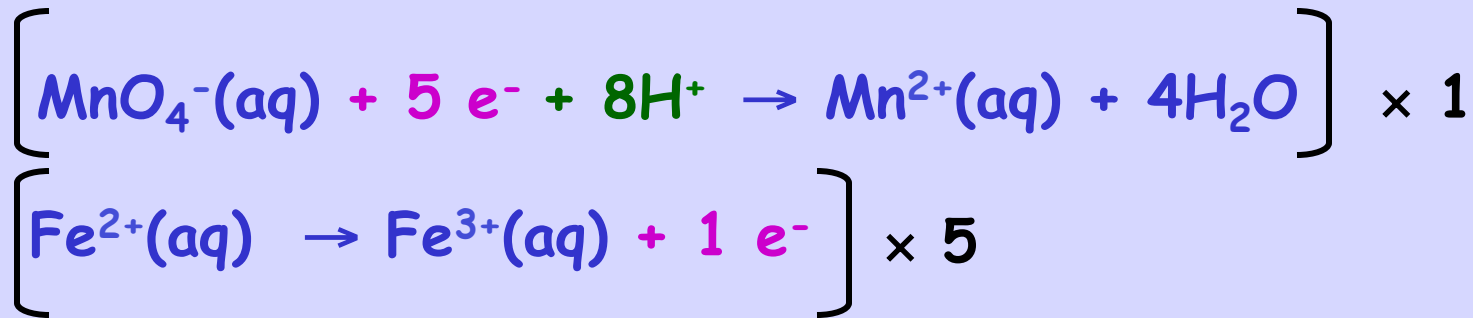
Controlliamo il bilancio di carica. La seconda semireazione è già bilanciata sia per la carica che per la massa. Il bilancio di carica per la prima, poiché siamo in ambiente acido, va effettuato con ioni H^+ (x ioni)



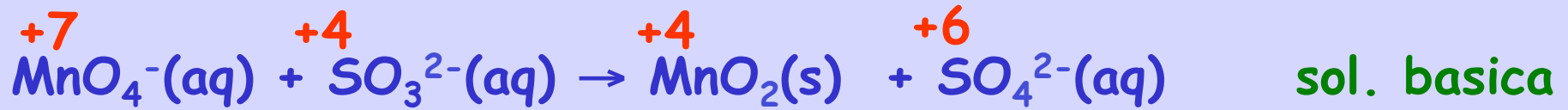
Il bilancio di massa va effettuato con H₂O



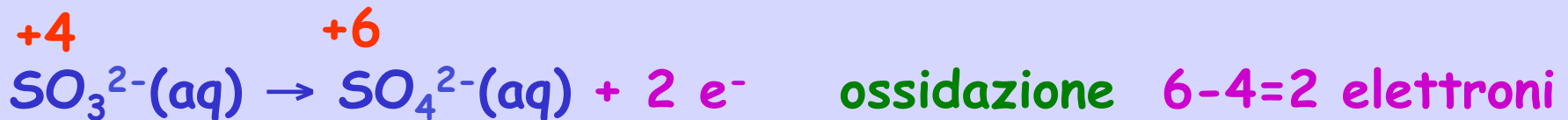
A questo punto le due semireazioni vanno moltiplicate per dei fattori tali che quando esse vengono sommate gli elettroni si eliminino:



Esempio:



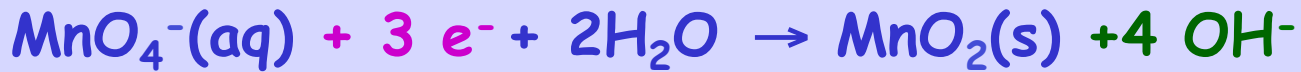
Le due semireazioni incomplete sono:



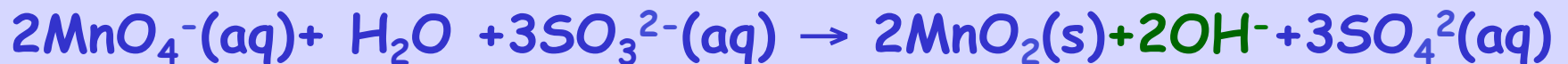
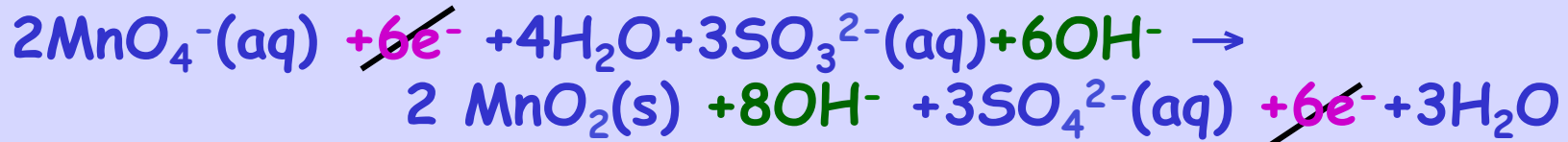
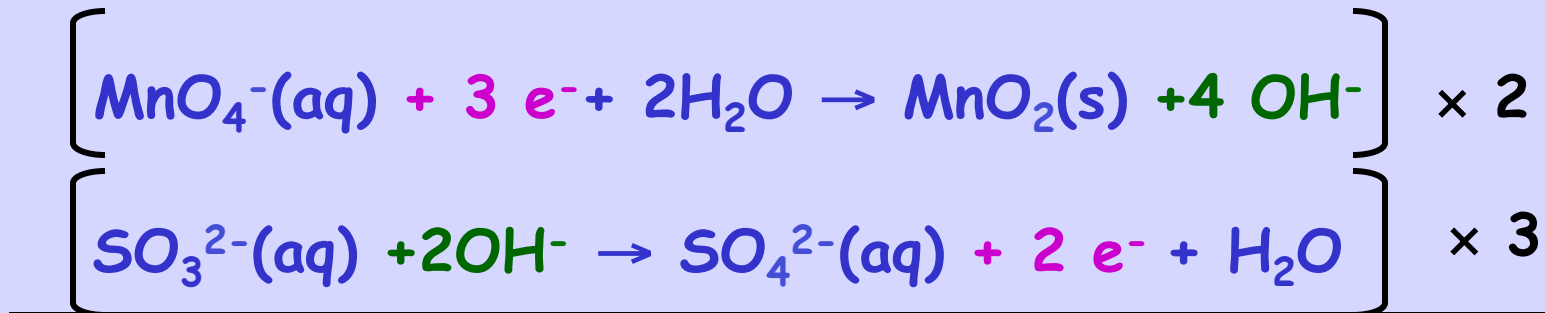
Il bilancio di carica, poiché siamo in ambiente basico, va effettuato con ioni OH^-



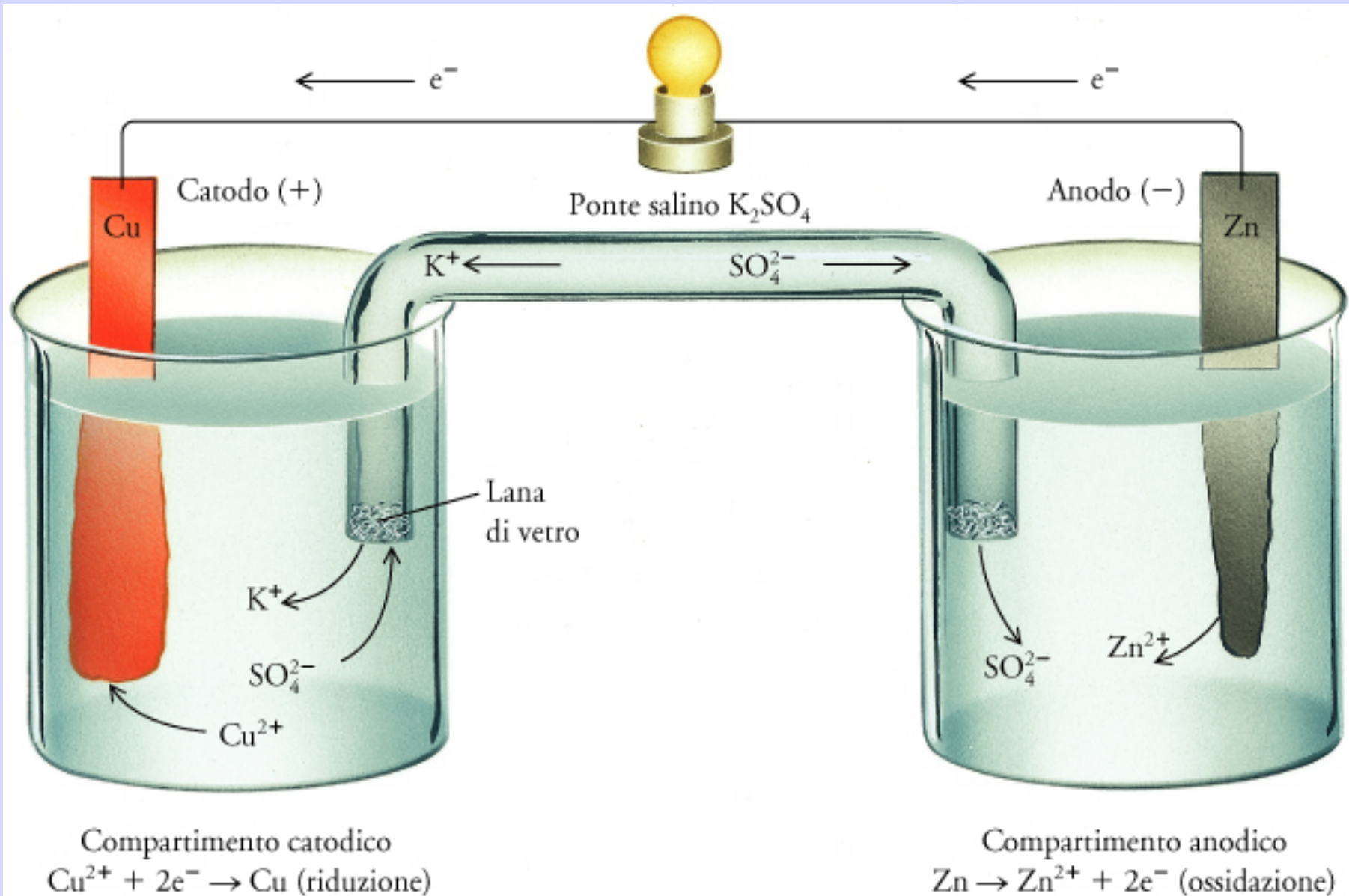
Il bilancio di massa va effettuato con H₂O



A questo punto le due semireazioni vanno moltiplicate per dei fattori tali che quando esse vengono sommate gli elettroni si eliminino:



Elettrochimica



Una cella voltaica consiste di due semicelle in cui avvengono le due semireazioni separate: (1) barra di Zn in una soluzione di Zn^{2+} ; (2) barra di Cu in una soluzione di Cu^{2+} .

Affinché avvenga la reazione di ossidoriduzione le due semicelle devono presentare due collegamenti:

- Collegamento elettrico necessario per il flusso di elettroni

- Collegamento ionico realizzato tramite il **ponte salino**

necessario perché via via che la reazione procede si producono ioni positivi Zn^{2+} nella cella di sinistra e si consumano ioni positivi Cu^{2+} nella cella di destra: se gli ioni negativi (nel caso in figura SO_4^{2-}) non potessero diffondere da destra a sinistra si avrebbe un accumulo di carica positiva nella semicella di sinistra che impedirebbe il flusso di elettroni.

Il ponte salino è in genere costituito da un tubo contenente un elettrolita in un gel in modo da impedire il mescolamento delle due soluzioni.

Una semicella è in genere costituita da un elemento metallico detto **elettrodo** che stabilisce il collegamento elettrico fra la semireazione ionica e il conduttore metallico.

Si definisce:

anodo l'elettrodo al quale si ha l'ossidazione

catodo l'elettrodo al quale si ha la riduzione

In una cella gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo per cui l'anodo ha segno negativo e il catodo ha segno positivo



Si noti come la somma delle due semireazioni rappresenta la reazione netta di ossidoriduzione che avviene nella cella voltaica e viene detta reazione della cella.

Entrambe le semicelle precedenti sono costituite da un elettrodo metallico immerso in una soluzione di un suo ione.

ELETTROLISI

Una **cella elettrolitica** è una cella nella quale una corrente fa avvenire una reazione chimica che altrimenti non avverrebbe in quanto non spontanea. Il processo che avviene in una cella elettrolitica è detto **elettrolisi**.

L'elettrolisi è un processo molto utile per la preparazione di alcuni elementi fortemente riducenti difficilmente ottenibili per via chimica, quali



Una cella elettrolitica è generalmente più semplice di un cella voltaica, in quanto:

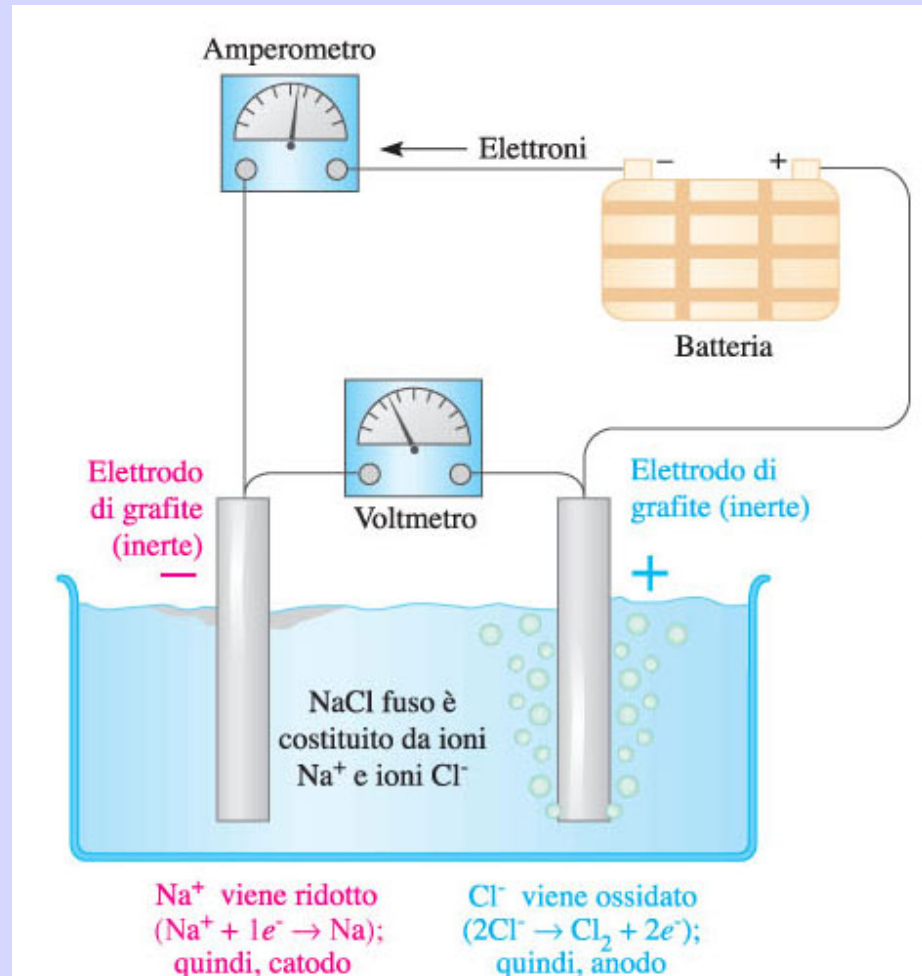
- non è necessario far avvenire separatamente le due semireazioni
- La polarità degli elettrodi è imposta dalla sorgente esterna di corrente elettrica

Possiamo distinguere due tipi di elettrolisi:

- elettrolisi di sali fusi
- elettrolisi di soluzioni acquose di sali

Elettrolisi di sali fusi

L'elettrolisi di sali fusi è semplice da trattare perché le possibili semireazioni sono solo quelle che coinvolgono i due ioni che sostituiscono il sale. Consideriamo ad esempio una cella elettrolitica per l'elettrolisi di NaCl fuso



Cella elettrolitica per NaCl in soluzione acquosa

