

## REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE (REDOX)

Sono reazioni in cui vengono trasferiti elettroni.

Reazioni di **ossidazione** reazioni in cui  
una specie chimica **perde elettroni**

es.  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$  si dice che la specie **si è ossidata**

Reazioni di **riduzione** reazioni in cui  
una specie chimica **acquista elettroni**

es.  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  si dice che la specie **si è ridotta**

Reazioni di **ossido-riduzione**:

i processi di ossidazione e riduzione devono avvenire contemporaneamente, e le specie chimiche devono reagire in rapporti stechiometrici tali che il numero degli elettroni persi nell'ossidazione sia uguale al numero degli elettroni guadagnati nella riduzione.

Quindi i processi di ossidazione e di riduzione visti prima non esistono singolarmente, ma ognuno è parte di un processo completo di scambio di elettroni. Risulta conveniente comunque separare il processo completo nelle due **semireazioni** di ossidazione e riduzione

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$  semireazione di ossidazione

$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  semireazione di riduzione

Per ottenere la reazione completa di ossido-riduzione è necessario che il numero di elettroni coinvolto nelle singole equazioni sia uguale

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$  x 4

$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  x 3

$4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 12\text{e}^-$

$3\text{O}_2 + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{O}^{2-}$

$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{O}^{2-}$

I risultanti ioni ferro e ioni ossido si combinano per formare  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'ossido ferrico.

Questo è il processo che avviene nella formazione della ruggine, per effetto della corrosione del ferro da parte dell'ossigeno (tale reazione ha velocità significativa solo in presenza di acqua)

Nelle reazioni di ossido-riduzione si ha una variazione del numero di ossidazione (o stato di ossidazione) delle specie coinvolte

Il numero di ossidazione è come una carica formale positiva o negativa che si ottiene assegnando gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo

**Regole per assegnare il numero di ossidazione (n.o.)**

1) Per un atomo allo stato elementare il n.o. è 0

es. Na, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Fe, S ... n.o. = 0

2) Per uno ione monoatomico, il n.o. è uguale alla sua carica

es. Na<sup>+</sup> n.o. = +1, Ca<sup>2+</sup> n.o. = +2, Cl<sup>-</sup> n.o. = -1, S<sup>2-</sup> n.o. = -2

3) Il n.o. del fluoro è sempre -1, il n.o. dei metalli alcalini è sempre +1, il n.o. dei metalli alcalino-terrosi è sempre +2

4) Il n.o. dell'idrogeno è sempre +1, tranne negli idruri dove è combinato con i metalli e dove il n.o. è -1

es. in HCl, in H<sub>2</sub>O, in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, in KOH n.o. H = +1

in NaH, CaH<sub>2</sub> n.o. H = -1

5) Il n.o. dell'ossigeno è sempre -2, tranne nei perossidi dove è -1

es. CO<sub>2</sub>, FeO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n.o. O = -2

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (perossido di idrogeno) n.o. O = -1

6) Nei sali degli idracidi, gli elementi del VII gruppo hanno n.o. -1, quelli del VI hanno n.o. -2

es. NaBr n.o. Br = -1, CaCl<sub>2</sub> n.o. Cl = -1, KI n.o. I = -1

Na<sub>2</sub>S, FeS n.o. S = -2

7) In un composto poliatomico, la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi deve essere uguale a zero se si tratta di una molecola neutra, oppure uguale alla carica totale se si tratta di uno ione.

In questo modo si può ricavare il n.o. di tutti gli atomi presenti

es. H<sub>2</sub>O n.o. H = +1, n.o. O = -2 2(+1) + (-2) = 0

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n.o. H = +1, n.o. O = -2, n.o. S = x

2(+1) + x + 4(-2) = 0 2 + x - 8 = 0 x = +6

es. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (ione solfato) n.o. O = -2, n.o. S = x

x + 4(-2) = -2 x - 8 = -2 x = +6

**N.B.** uno stesso elemento può avere n.o. diversi in diversi composti

es. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ione tiosolfato) n.o. O = -2, n.o. S = x

2x + 3(-2) = -2 2x - 6 = -2 2x = +4 x = +2

es. S<sup>2-</sup> (ione solfuro) n.o. S = -2

es. S n.o. = 0

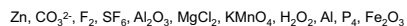
es. SO<sub>2</sub> (anidride solforosa) n.o. O = -2, n.o. S = x

x + 2(-2) = 0 x - 4 = 0 x = +4

es. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (acido solforoso) oppure

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ione solfito) n.o. S = +4

Es. Calcolare il numero di ossidazione di tutti gli atomi dei seguenti composti:



Nelle reazioni di ossido-riduzione il numero di ossidazione varia:

n.o. aumenta la specie cede elettroni si ossida  
(riducente)

n.o. diminuisce la specie acquista elettroni si riduce  
(ossidante)

### Bilanciamento di una reazione redox

1) Attribuire i rispettivi n.o. ed identificare le specie che si ossidano e si riducono

2) Scrivere la reazione in forma ionica (acidi forti, basi forti e sali come completamente dissociati, acidi e basi deboli non dissociati, tutti gli altri composti non dissociati)

3) Scrivere separatamente le due semireazioni

- ◆ di ossidazione del riducente
- ◆ di riduzione dell'ossidante

Acidi forti: HCl, HNO<sub>3</sub>,  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HBr  
Basi forti: gli idrossidi dei  
metalli alcalini e alcalino-  
terrosi

4) Bilanciare entrambe le semireazioni

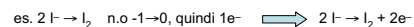
(a) bilancio di massa dell'atomo che varia n.o.



(b) scrivere il numero di elettroni che viene scambiato (a sinistra della freccia se la specie acquista elettroni, cioè si riduce; a destra della freccia se la specie cede elettroni, cioè si ossida)

*Il numero degli elettroni scambiato corrisponde alla variazione del n.o.*

**N.B.** nel caso in cui l'atomo che varia n.o. sia più di uno, il numero degli elettroni scambiato va moltiplicato per il numero degli atomi presenti



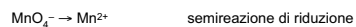
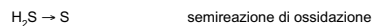
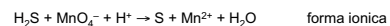
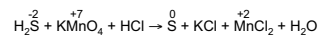
(c) bilanciare le cariche (rendere con carica uguale i membri di destra e di sinistra dell'equazione chimica) utilizzando H<sup>+</sup> se si è in ambiente acido ed OH<sup>-</sup> se si è in ambiente alcalino.

(d) completare il bilanciamento di massa di H ed O con H<sub>2</sub>O

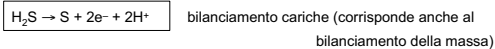
5) Sommare le due semireazioni tenendo conto dell'uguaglianza del numero degli elettroni ceduti ed acquistati

6) Riscrivere la reazione bilanciata in forma molecolare

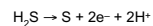
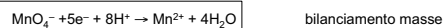
Es. ambiente acido



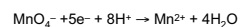
bilanciamento della semireazione di ossidazione



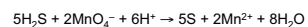
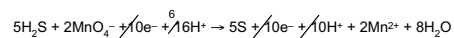
bilanciamento della semireazione di riduzione



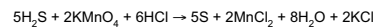
× 5  
uguagliare il numero degli elettroni scambiati



× 2

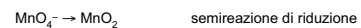
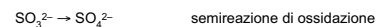
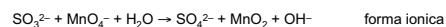
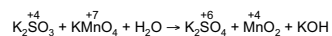


reaz. bilanciata in forma ionica

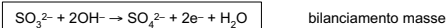
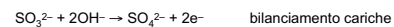


reaz. bilanciata in forma molecolare

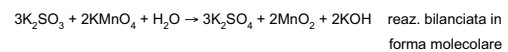
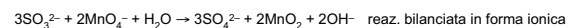
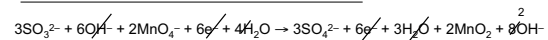
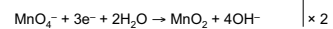
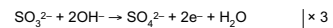
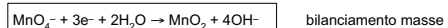
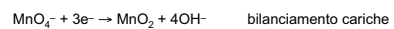
Es. ambiente alcalino



bilanciamento della semireazione di ossidazione

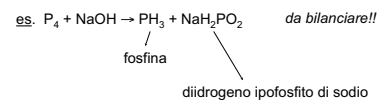
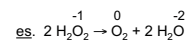


bilanciamento della semireazione di riduzione



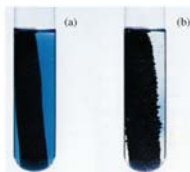
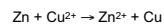
### Reazioni di disproportionazione

Reazioni di ossido-riduzione in cui lo stesso reagente si ossida e si riduce



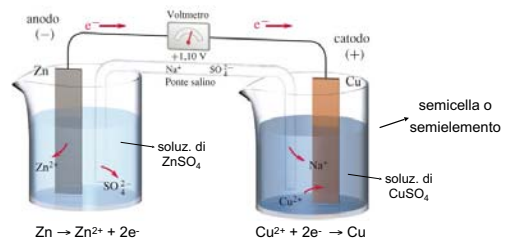
### CELLE GALVANICHE

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



Costruendo una **cella galvanica** (o **pila**) si può sfruttare una trasformazione chimica per produrre energia elettrica.

Si fanno avvenire le due semireazioni di ossidazione e di riduzione in due ambienti fisicamente separati, e si costringono gli elettroni a percorrere un filo conduttore.



**Elettrodi**

<b>CATODO</b> <i>(consonante-consonante)</i>	<b>RIDUZIONE</b>	polo positivo (+), dove si prendono elettroni
<b>ANODO</b> <i>(vocale-vocale)</i>	<b>OSSIDAZIONE</b>	polo negativo (-), dove si liberano elettroni

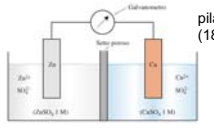
**Semicella (o semielemento):** l'insieme di un elettrodo e della soluzione, contiene cioè una *coppia redox*, ossia una coppia di sostanze in cui un elemento ha numeri di ossidazione diversi

**Ponte salino:** contiene una soluzione di un sale non elettroattivo, come Na2SO4, o KNO3 ecc., che rilascia ioni in modo da garantire l'*elettroneutralità* delle soluzioni, e permettere quindi il passaggio di corrente elettrica.

Infatti, a seguito dell'ossidazione (produzione di ioni Zn2+), nel compartimento anodico ci sarebbe un eccesso di carica positiva, mentre a seguito della riduzione (consumo di Cu2+) nel compartimento catodico ci sarebbe un eccesso di carica negativa. Questo arresterebbe il flusso degli elettroni dall'anodo al catodo e la pila non funzionerebbe.



pila di Volta (1799):  
dischi di rame e zinco separati da panni imbevuti di acido



pila Daniell (1836)

Tipi di elettrodi e schematizzazione delle pile:

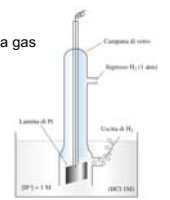
- metallo stesso della coppia redox **es.** pila Daniell  

$$\underbrace{\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (1\text{M})}_{\text{anodo a sinistra}} || \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) | \text{Cu}$$
 = interfaccia elettrodo-soluzione  
 || = ponte salino o setto poroso

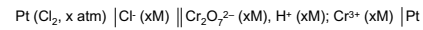
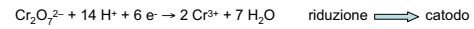
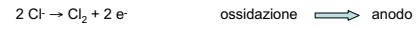
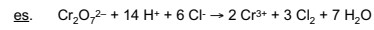
- elettrodo inerte (in genere platino) e coppia redox in soluzione  
**es.**  $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$        $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$   

$$\text{Pt} | \text{Cr}^{3+} (x\text{M}); \text{Cr}^{2+} (x\text{M}) || \text{Fe}^{3+} (x\text{M}); \text{Fe}^{2+} (x\text{M}) | \text{Pt}$$
 elettrodo | forma ossidata; forma ridotta |

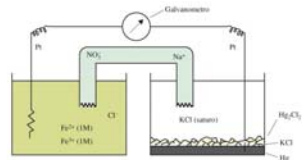
- elettrodo a gas



lamina di platino "platinato" su cui gorgoglia H2  
 semireazione:  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 (g)$   
 schema semielemento:  
 $\text{Pt} (\text{H}_2, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+ (1\text{M}) ||$

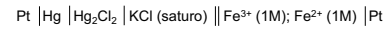
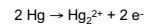


es.

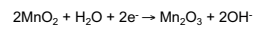
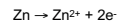
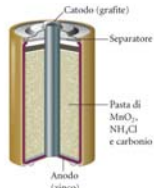


elettrodo a calomelano saturo (SCE)

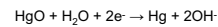
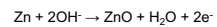
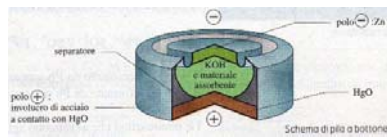
(elettrodo di riferimento)



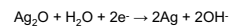
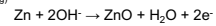
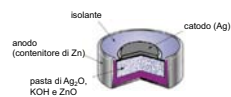
### Comune pila a secco AA (pila Leclanché)



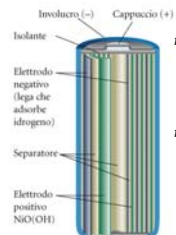
### Pila a bottone (pila Ruben-Mallory)



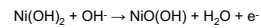
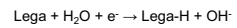
### Pila a bottone nei pacemaker



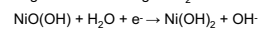
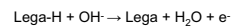
### Pila ricaricabile nichel-idruro di metallo (Ni-MH)



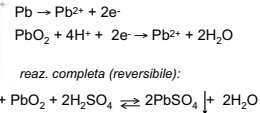
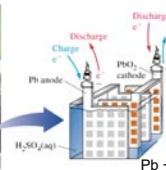
fase di ricarica:



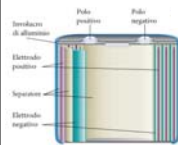
funzionamento:



**Batteria acida a piombo (nell'automobile, ricaricabile)**

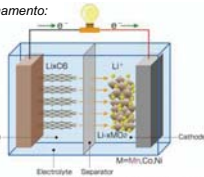


**Pila a ioni litio**



**anodo:** grafite con  $\text{Li}^+$   
**catodo:** ossidi metallici con  $\text{Li}^+$   
 non avviene una reaz. redox, ma un movimento di ioni litio

funzionamento:

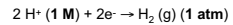


La **Forza elettromotrice di una pila (f.e.m.)** può essere misurata con un galvanometro, si esprime in volt (V), è sempre positiva, ed è determinata dalla tendenza ad ossidarsi (*potenziale di ossidazione*) della coppia redox che funziona da anodo e dalla tendenza a ridursi (*potenziale di riduzione*) della coppia redox che funziona da catodo.

È quindi una misura della tendenza della reazione redox ad avvenire.

Scegliendo una **coppia redox di riferimento**, e misurando la forza elettromotrice di celle galvaniche costruite con essa e tutte le altre coppie redox come altro semielemento, si può costruire una scala della tendenza redox di ogni singola coppia redox.

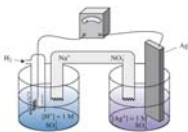
Come riferimento è stato preso l'**elettrodo normale a idrogeno**,



Per convenzione, a 25 °C, il **potenziale normale** (o **standard**) dell'elettrodo normale a idrogeno assume il valore  **$E^\circ = 0.000\text{ V}$**

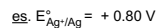
Costruendo delle pile con l'elettrodo normale a idrogeno e differenti coppie redox in condizioni standard, ossia concentrazione 1 M per tutte le specie in soluzione e pressione 1 atm per le specie gassose, si possono determinare i **potenziali normali o standard** ( $E^\circ$  forma ossidata/forma ridotta), definiti tutti come **potenziali di riduzione**.

es.

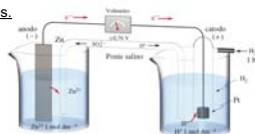


coppie redox che agiscono da catodo, cioè si riducono (e si consuma  $\text{H}_2$ )

$E^\circ$  positivo

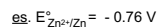


es.



coppie redox che agiscono da anodo, cioè si ossidano (e si sviluppa  $\text{H}_2$ )

$E^\circ$  negativo







Si può costruire una pila utilizzando in entrambe le semicelle la **stessa coppia redox** ?



**SI** prendendo concentrazioni diverse! (eq. di Nernst)  $\Rightarrow$  **pila a concentrazione**

es. Ag AgNO<sub>3</sub> c<sub>1</sub> = 0.10M Ag AgNO<sub>3</sub> c<sub>2</sub> = 0.01M

c<sub>1</sub> > c<sub>2</sub>  $\Rightarrow$  semicella 1 è il catodo Ag<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → Ag

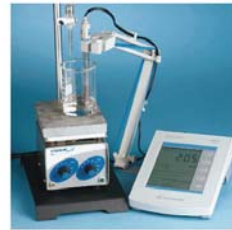
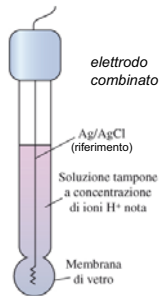
$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \log c_1 - (E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \log c_2) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \log c_1 - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0.0592 \log c_2$$

$$\Delta E = 0.0592 \log \frac{c_1}{c_2}$$

quando [Ag<sup>+</sup>]<sub>1</sub> = [Ag<sup>+</sup>]<sub>2</sub> la reazione si ferma e ΔE=0, cioè la pila è scarica

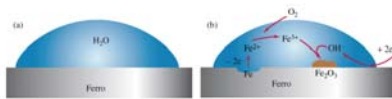
...una applicazione delle celle a concentrazione: **elettrodo a idrogeno per la misura del pH**  
**pH-metro**

l'elettrodo a idrogeno, poco pratico, è sostituito da un elettrodo a vetro:



titolazione seguita con un pH-metro

### Corrosione dei metalli

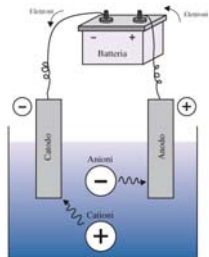


...e protezione



## ELETTROLISI

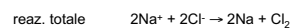
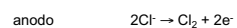
Con una **cella elettrolitica** si può sfruttare energia elettrica per produrre una trasformazione chimica.



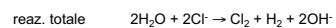
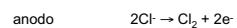
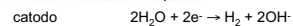
**CATODO RIDUZIONE** polo negativo (-)

**ANODO OSSIDAZIONE** polo positivo (+)

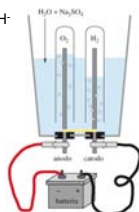
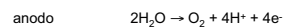
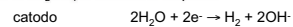
es. elettrolisi di NaCl come sale fuso



es. elettrolisi di NaCl in soluzione acquosa



es. elettrolisi di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in soluzione acquosa



**Galvanoplastica:** deposizione di un metallo su una superficie conduttrice

es. lattine per alimenti in acciaio rivestite di stagno, resistente alla corrosione

