

Può una reazione acido-base essere anche redox?

CLAUDIO GIOMINI*

GIANCARLO MARROSU*

MARIO E. CARDINALI**

Riassunto

Si cerca di individuare, tra le reazioni acido-base, quelle che possano allo stesso tempo esser considerate anche redox, distinguendo i due casi secondo Brønsted e secondo Lewis. Avendo specificato i requisiti cui le reazioni debbano soddisfare, si discutono alcuni esempi; il numero delle reazioni che pienamente corrispondono a tali requisiti sembra molto limitato.

Abstract

A search for acid-base reactions that can be considered redox as well is presented. A distinction is made between the Brønsted and the Lewis cases. After specifying the requirements to be satisfied, some examples are discussed; the number of reactions that completely match the requirements seems to be quite small.

Introduzione

Le due ampie classi delle reazioni acido-base e redox sono in genere considerate come escludentisi a vicenda. Tuttavia, reazioni che possano allo stesso tempo esser riguardate come appartenenti all'una e all'altra classe effettivamente esistono; individuarle sarà l'obiettivo di questo articolo. Ci limiteremo a considerare reazioni che effettivamente avvengano, e non estenderemo il discorso a reazioni ipotizzate facendo ricorso a specie instabili e inusuali, capaci di esistere solo in condizioni del tutto particolari. Per le considerazioni che seguono, converrà distinguere tra i due casi secondo Brønsted-Lowry e secondo Lewis.

Reazioni secondo Brønsted-Lowry

Il caso generale, ed unico, per le reazioni acido-base secondo Brønsted-Lowry che siano anche redox, è rappresentato dall'equazione (1), dove HA è un qualsiasi acido che reagisca con lo ione idruro per produrre idrogeno molecolare e lo ione A^- :



Discuteremo l'argomento con riferimento all'importante

caso particolare della reazione dello ione idruro con l'acqua, descritto dall'equazione (2) qui di seguito:



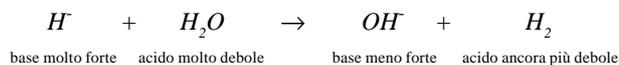
Chiaramente, questa è una reazione redox e, in particolare, è una disproportionazione inversa, dove l'idrogeno, unico elemento che subisca variazioni del numero d'ossidazione, è presente con tutti e tre i numeri d'ossidazione che gli sono consentiti, e cioè +1, -1, e 0. Inoltre, uno dei due atomi d'idrogeno della molecola d'acqua conserva il suo numero d'ossidazione +1 anche nello ione idrossido OH^- , cosicché può dirsi che l'idrogeno gioca nella reazione il duplice ruolo di elemento redox ed elemento non-redox.

Ma altrettanto chiaramente la stessa reazione può essere considerata della classe acido-base secondo Brønsted-Lowry. Infatti, in essa ha luogo un trasferimento di uno ione H^+ tra H_2O e H^- , i quali vengono trasformati nei corrispondenti base OH^- ed acido H_2 coniugati.

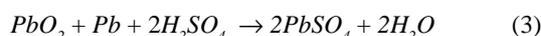
Ulteriori elementi didatticamente rilevanti concernenti questa reazione sono i seguenti:

1) il valore molto negativo del potenziale elettrochimico standard della coppia H_2/H^- (-2,23 V rispetto al semielemento standard ad idrogeno) significa che lo ione H^- è un fortissimo riducente, cosicché la reazione in questione è largamente spontanea nel senso termodinamico del termine;

2) il fatto che H^- sia una base molto forte non le consente di esistere come tale in un mezzo acquoso, ma la obbliga a venir rimpiazzata dalla base OH^- meno forte. Può anche osservarsi che H_2 , acido coniugato di H^- , è un "non acido", e cioè un acido ancor più debole dell'acqua. Come al solito, la reazione acido-base secondo Brønsted procede prevalentemente nella direzione che trasforma acido e base più forti in acido e base più deboli:



3) se fosse possibile costruire una pila basata sulla reazione in questione, l'idrogeno si svilupperebbe sia al catodo sia all'anodo; ovviamente, sarebbe necessario un mezzo non acquoso, almeno per l'anodo. Quest'ultimo particolare è comunque condiviso con tutte le disproportionazioni inverse che vengano fatte svolgere per via elettrochimica; basti pensare alla reazione che alimenta gli accumulatori al piombo, descritta dall'equazione (3)



dove il solfato di piombo si forma su ambedue gli elettrodi.

* Dipartimento ICMMPPM - via del Castro Laurenziano, 7 - I-00161 Roma. E-mail: Claudio.Giomini@uniroma1.it

** Dipartimento di Chimica - via Elce di Sotto, 10 - I-61100 Perugia

Può una reazione acido-base essere anche redox?

Reazioni secondo Lewis

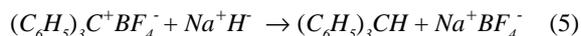
Reazioni acido-base secondo Lewis, che riguardino acidi "primari" diversi dallo ione H^+ , e che possano esser anche considerate reazioni redox, possono esistere, purché, nell'acido primario, l'atomo carente di elettroni, che agisce da accettore della coppia solitaria, sia più elettronegativo dell'atomo donatore della coppia medesima presente nella base.

Ma, ad una prima disamina, esempi così netti come quelli di cui alle equazioni (1) o (2) sembrano difficili da trovare, a meno di non far ricorso a specie chimiche molto inusuali e instabili, o di considerare singoli atti elementari di reazione anziché reazioni complete. Ciò di cui in effetti siamo in cerca è una reazione reale, e non immaginaria, consistente in un unico atto elementare, paragonabile a quella che è la reazione acido-base secondo Lewis "per eccellenza"



nella quale si realizza unicamente la condivisione di una coppia solitaria di elettroni, non accompagnata da altri eventi chimici concomitanti o susseguenti.

Ebbene, i sali di triarilcarbonio, che sono tipici accettori di ioni idruro [1], reagiscono con gli idruri ionici per dare il triarilmetano corrispondente. La reazione, descritta dall'equazione (5) nel caso del tetrafluoroborato di trifenilcarbonio,



dovrebbe soddisfare alle condizioni richieste. Infatti, mentre nessun legame covalente si spezza o si forma (eccetto quello dativo connesso con la condivisione della coppia solitaria di elettroni), il numero d'ossidazione del carbonio terziario varia (almeno nominalmente) da +1 a -1, e quello dell'idrogeno dell'idruro da -1 a +1.

Relativamente a reazioni in fase gassosa, tra gli accettori di coppie elettroniche, l'ossigeno monoatomico, meglio se nello stato eccitato 1D , è quello che mostra i migliori requisiti per soddisfare alle nostre richieste. Ad esempio, è del tutto verosimile che, oltre all'ossigeno molecolare [2], anche quello monoatomico reagisca con la trifluorammina per formare l'ossido di trifluorammina; anzi, il fatto che la reazione si compia in presenza di scariche elettriche avvalorava questa ipotesi. Pertanto, la reazione di cui all'equazione (6)



soddisfarebbe ai requisiti specificati, se non fosse per il fatto che l'ossigeno monoatomico è una specie a vita media breve in condizioni ordinarie.

Tuttavia, esso è abbondante (anche nello stato 1D) e a vita media relativamente lunga nell'alta atmosfera [3], dove si forma continuamente a causa di processi fotochimici, e si distrugge continuamente a causa di processi chimici. In particolare, la reazione dell'ossido nitrico con l'ossigeno monoatomico può effettivamente aver luogo nell'alta atmosfera secondo l'equazione (7)



a causa della presenza dell'ossido nitrico rilasciato dai motori degli aerei supersonici (*en passant*, poiché il sistema NO/NO_2 distrugge cataliticamente l'ozono, questa è una delle ragioni per cui gli ambientalisti si oppongono agli aerei civili che volino a quota molto alta). La stessa reazione può esser fatta avvenire anche in condizioni di laboratorio, e viene usata per rilevare la presenza di ossigeno monoatomico, in quanto è accompagnata da una chemiluminescenza giallo-verdastra [4]. Questa è dunque allo stesso tempo una reazione acido-base secondo Lewis e una redox; l'unico inconveniente che impedisce di considerarla equivalente all'archetipo delle reazioni acido-base di Lewis, rappresentato dall'equazione (4), è che il legame dativo, che è un legame singolo, si trasforma in un legame di ordine 1,5 contestualmente alla sua formazione, a causa della risonanza tra le varie strutture canoniche attribuibili alla molecola NO_2 .

Un'altra reazione che avviene nell'alta atmosfera, e a cui partecipa l'ossigeno monoatomico, è descritta dall'equazione (8)

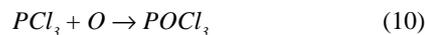


È una reazione molto importante, in quanto ad essa è dovuta l'esistenza dello strato di ozono, il cui diradamento desta tante preoccupazioni. Se siamo d'accordo con l'idea [5] che agli atomi d'ossigeno della molecola dell'ozono debbano assegnarsi numeri d'ossidazione diversi da zero, anche questa è allo stesso tempo una reazione acido-base secondo Lewis e una redox, come quella dell'equazione (7), e con lo stesso inconveniente.

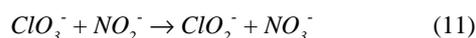
A questo proposito, la reazione di formazione dell'anidride carbonica dal monossido di carbonio e dall'ossigeno monoatomico, descritta dall'equazione (9),



sarebbe ancor meno accettabile, in quanto il legame dativo iniziale si trasformerebbe immediatamente in un legame doppio. Altrettanto poco accettabile sarebbe la reazione, solo formalmente analoga a quella dell'equazione (6), di formazione dell'ossicloruro di fosforo dall'ossigeno monoatomico e dal tricloruro di fosforo



perché il legame fosforo-ossigeno non sarebbe un legame dativo puro, ma piuttosto un legame doppio, implicante la partecipazione degli orbitali d dell'atomo di fosforo. Esempi ancor meno soddisfacenti possono venire da reazioni in fase soluzione come quella dell'equazione (11)



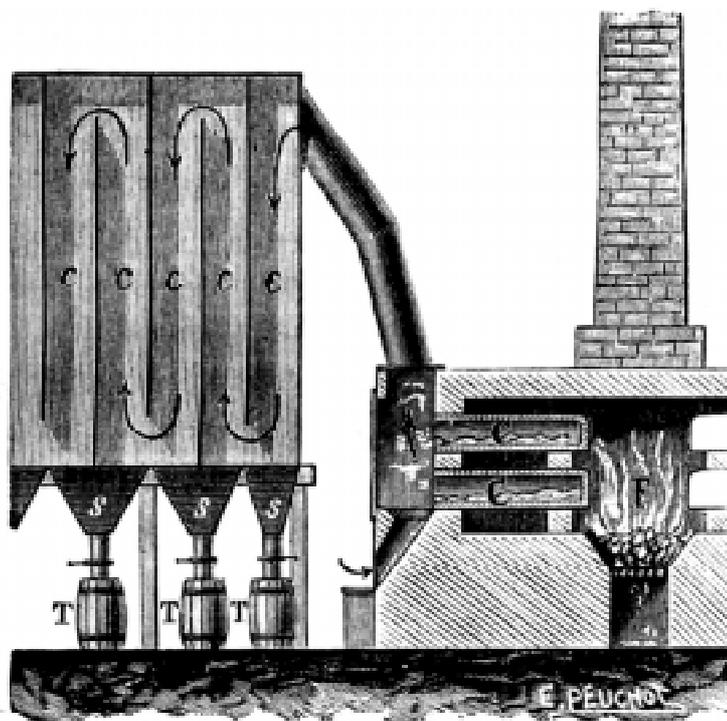
È ben vero che, oltre ad essere una redox, tale reazione può venir considerata come una competizione tra le due basi NO_2^- e ClO_2^- per l'atomo d'ossigeno. Tuttavia essa non soddisfa la richiesta di essere equivalente alla reazione dell'equazione (4), in quanto la formazione del legame dativo, che è al cuore della teoria di Lewis sugli acidi e le basi, è concomitante con la scissione di un altro legame.

Conclusioni

Reazioni acido-base che realmente avvengano e possano, a pieno titolo ed allo stesso tempo, essere considerate anche redox esistono, ma sono molto rare. Quelle secondo Brønsted sono, a nostro parere, tutte riconducibili al caso descritto dall'equazione (1). Per quelle secondo Lewis, date anche le restrizioni che abbiamo posto, i casi pienamente soddisfacenti che siamo riusciti a trovare sono descritti dalle equazioni (5) e (6); casi sempre meno soddisfacenti sono quelli delle equazioni da (7) ad (11).

Bibliografia

- [1] M.T. Reetz, W. Stephan, *Angew. Chem.*, 1977, **89** (1), 46.
- [2] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text*. 3rd edition, Interscience Publishers, New York (USA) 1972, p. 366.
- [3] C. Baird, *Environmental chemistry*. Chapter 2, W.H. Freeman & Co., New York (USA) 1995.
- [4] J.C. Bailar jr *et al.*, Editors, *Comprehensive inorganic chemistry*. Vol. I, Pergamon Press, Oxford (UK) 1973, p. 197-198, p. 330.
- [5] C. Giomini, G. Marrosu, *Educ. Chem.*, 2004, **41**, 121.



Fabrication du blanc de zine.