



SCUOLA DI RICERCA EDUCATIVA E DIDATTICA CHIMICA "ULDERICO SEGRE"

XIV edizione, 16-25 novembre 2022

in ricordo di Antonio Floriano



Analisi epistemologica dei processi redox

Elena Ghibaudi - Dip. Chimica, Università di Torino

Giovanni Villani - ICCOM-CNR, Pisa

18 novembre 2022

Eugenio Torracca sulla nascita del GNSFC nel 1986 : «L'idea originaria era di **fornire una versione più corretta dei concetti di base della Chimica, spesso distorti e resi poco comprensibili** per un accumulo di effetti di disturbo (o di omissioni) nel passaggio dalla letteratura chimica, al manuale universitario, fino al libro di testo per la scuola secondaria»

Luigi Cerruti sulla nascita del GNSFC nel 1986: «L'obiettivo era ricostruire una storia dell'epistemologia della chimica» al fine di pervenire ad una «**caratterizzazione culturale della nostra scienza**» in quanto, riprendendo le parole di Leonello Paoloni: «Resta ignorata la necessità che la chimica sia inserita nel contesto culturale comune della società»

Leonello Paoloni (1983): «Nel contesto legislativo che governa gli ordinamenti scolastici, e che esprime perciò la scala dei valori culturali comuni alla maggioranza dei cittadini, **la chimica è considerata unicamente sotto il profilo tecnico e viene rifiutata come scienza**, cioè come una manifestazione dell'attività cognitiva dell'uomo rispetto alla problematica della composizione dei corpi materiali. Tale ruolo è invece riconosciuto alla fisica»

Osservabili e modelli.....

To see what a chemist sees one needs to know what a chemist knows.

Knowing what a single sentence means, means understanding an entire language.

Knowing what model-talk means means understanding an entire science.

HA Bent, J.Chem. Educ., (1984) 61, 774-777

Due domande per chi insegna

1. **Quali modelli** sono stati utilizzati per interpretare questo tipo di trasformazioni chimiche? Quale campo di validità hanno tali modelli?
2. **Quali questioni** sono insite nel loro utilizzo e dovrebbero essere tenute presenti nella prassi didattica?

Modelli redox

4

4 modelli → 4 possibili definizioni di processo redox

Reazioni con O	Inclusione o cessione di Ossigeno in una specie chimica
Reazioni con H	Inclusione o cessione di Idrogeno in una specie chimica
Acquisto o perdita di elettroni	Scambio di elettroni tra la specie che si ossida e quella che si riduce
Variazione del numero di ossidazione N	Ossidazione = aumenta N Riduzione = diminuisce N

Questi due modelli sono quelli storicamente più antichi; sono ancora molto usati in chimica organica

Questo modello funziona bene per descrivere a livello microscopico le ossidazioni/riduzioni di ioni monoatomici

Questo modello è il più generale

Modelli redox

5

Reazioni con O	Macroscopico	Modello empirico. Trasferimento effettivo di specie chimiche e/o elettroni, per il quale esistono evidenze empiriche : ad essi viene dunque associato un significato fisico diretto .
Reazioni con H		
Acquisto o perdita di elettroni	Microscopico	
Variazione del numero di ossidazione N	Formale	Modello teorico

Tabella 1 I modelli redox e le loro forme.

Modello	Forma	
	Verbale	Simbolica
Trasferimento di ossigeno Modello O	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento di ossigeno è un processo redox	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$
Trasferimento d'idrogeno Modello H	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento d'idrogeno è un processo redox	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$
Trasferimento di elettroni Modello E	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento di elettroni è un processo redox	$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$
Variazione del numero di ossidazione Modello NO	Qualsiasi processo in cui si abbia variazione del numero di ossidazione di uno o più elementi è un processo redox	Tutte le tipologie precedenti e molte trasformazioni organiche

Livelli relativi di astrazione dei modelli redox

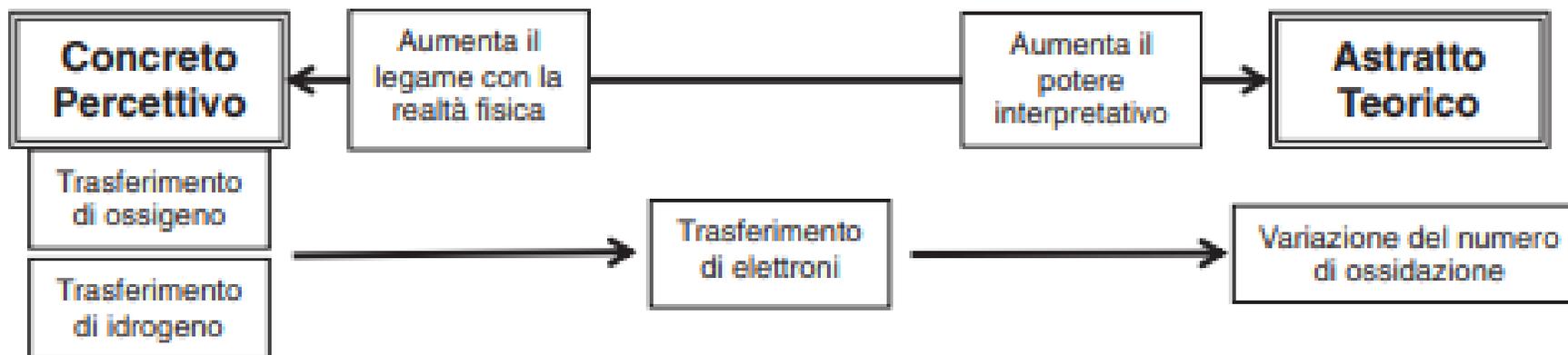


Figura 1 Livelli relativi di astrazione dei modelli di ossidoriduzione (Soudani, 1998).

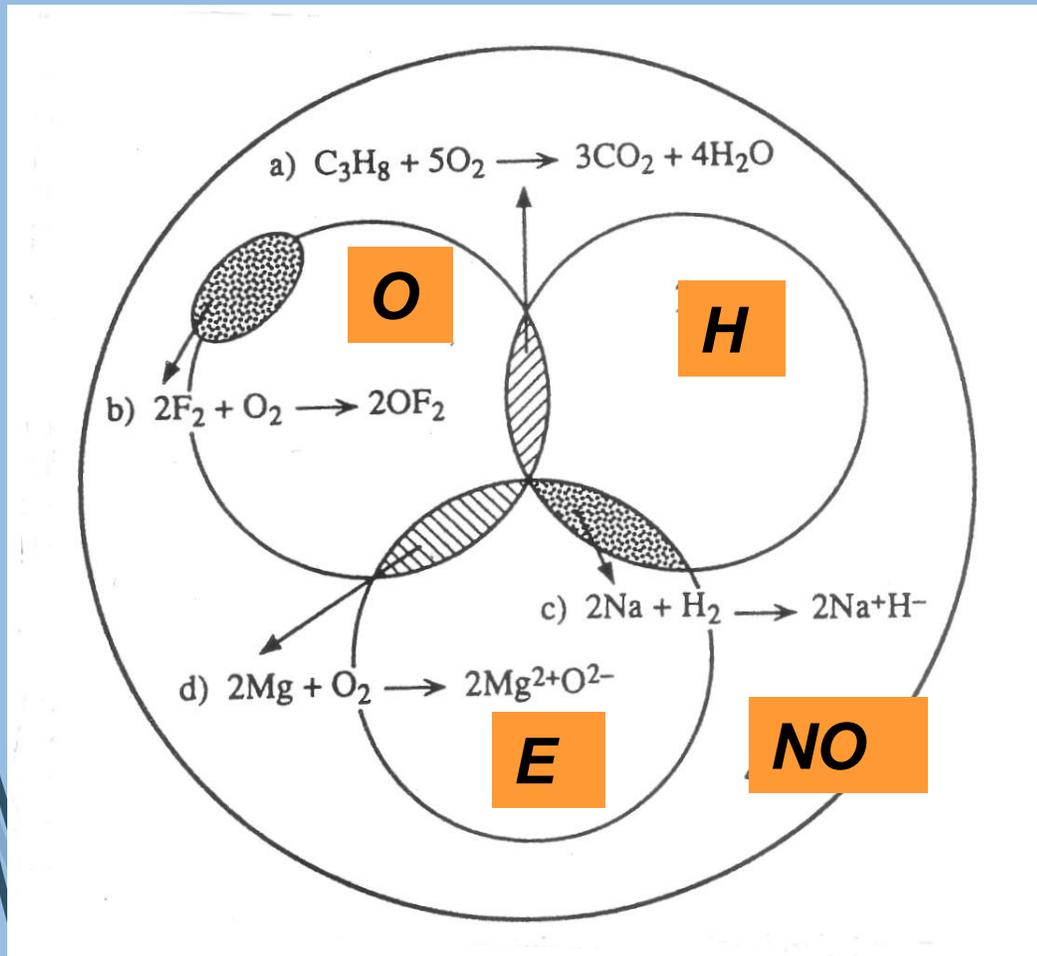
“Qualsiasi modello teorico si presenta come una *sintesi* di differenti modelli empirici.

Il passaggio da un modello empirico a un modello teorico permette sovente di **accrescere, oltre l’universalità del modello, la sua estensione.**”

B.Walliser

Modelli redox

8



Zona a: campo di validità comune al modello O e H

Zona c: campo di validità comune al modello H e al modello E. Presenta un'anomalia del modello H.

Nei casi



l'acquisizione di idrogeno corrisponde a un'ossidazione secondo il modello E.

Zona d: comprende tutte le reazioni che possono essere interpretate sia con il modello O (trasferimento di ossigeno) sia con il modello E (trasferimento di elettroni)

Il campo di validità del modello teorico NO include gli altri tre

Tabella 2 Esempi di redox secondo i tre modelli O, E e NO.

	Modello O	Modello E	Modello NO
$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	<u>è redox</u> : Li si ossida e O si riduce	<u>è redox</u> : Li cede elettroni e O li riceve	<u>è redox</u> : Li aumenta n. o., O lo diminuisce
$4\text{Au} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au}_2\text{O}_3$	<u>è redox</u> : Au si ossida e O si riduce	<u>non è redox</u> : gli elettroni vengono condivisi	<u>è redox</u> : Au aumenta n.o., O lo diminuisce
$2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OF}_2$	<u>è redox</u> : F si ossida e O si riduce	<u>non è redox</u> : gli elettroni vengono condivisi	<u>è redox</u> : O aumenta n. o., F lo diminuisce. Contrariamente al modello O, l'agente ossidante qui risulta il fluoro
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	<u>non è redox</u> : l'ossigeno non partecipa al fenomeno	<u>non è redox</u> : gli elettroni vengono condivisi	<u>è redox</u> : H aumenta n. o., I lo diminuisce
$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{H}_2$	<u>non è redox</u> : l'ossigeno non partecipa al fenomeno	<u>non è redox</u> : gli elettroni vengono condivisi	<u>è redox</u> : C aumenta n. o., Br lo diminuisce
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	<u>non è redox</u> : l'ossigeno non partecipa al fenomeno	<u>non è redox</u> : gli elettroni vengono condivisi	<u>è redox</u> : C aumenta n. o., H lo diminuisce
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$	<u>è redox</u> nel senso che un atomo di C e uno di H cambiano la loro coordinazione con l'ossigeno	<u>non è redox</u> : non si ha un trasferimento di elettroni, ma solo una redistribuzione degli elettroni di legame	<u>è redox</u> se si considera il n.o. di ogni singolo atomo di C: C metilico aumenta n. o., C carbonilico lo diminuisce <u>non è redox</u> se si considera il n.o. medio di tutti gli atomi C nella molecola: esso rimane infatti invariato

La voce della IUPAC

10

Una ossidazione è:

1. La rimozione completa e netta di uno o più elettroni da una entità molecolare (detta anche 'de-elettronazione').
2. Un incremento del n.o. di qualsiasi atomo entro qualsiasi substrato.
3. L'acquisto di ossigeno e/o la perdita di idrogeno da parte di un substrato organico

Tiene insieme modelli diversi !!

Sovrapposizione di modelli

11

Il rapporto più problematico è quello esistente tra **modello E** e **modello NO**, in quanto esiste una affermata tendenza a confondere i due modelli, attribuendo alla variazione del n.o. un significato fisico che non possiede.

“Le reazioni redox sono reazioni nelle quali si ha variazione del numero di ossidazione di ioni o atomi.

La *specie chimica* che si ossida *cede elettroni ed aumenta il numero di ossidazione*. La *specie chimica* che si riduce *acquista quegli elettroni, diminuendo il numero di ossidazione*.”

da un testo scolastico

Identificare la modifica di n.o. di *specifici atomi* nelle molecole con l'acquisizione o la perdita di elettroni da parte di *quegli atomi* implica affermare un ***rapporto diretto di causa-effetto*** che nella realtà è ***insostenibile***: il meccanismo dei processi redox è ***sistemico***.

Sisler&VanderWerf, J. Chem. Educ. (1980) 57: 42

I modelli redox hanno una funzione **descrittiva e predittiva** del comportamento di un sistema chimico, ma **non sono modelli meccanicistici**. Ogni volta che li si tratta come modelli meccanicistici **si opera una forzatura sul piano epistemologico** che si traduce in incongruenza logica e in una prassi didattica contraddittoria e dunque inefficace

Solo processi redox che coinvolgono **specie semplici** possono comportare un reale scambio elettronico tra **singoli atomi**.



Quando sono in gioco **ioni poliatomici** diventa **arbitrario** affermare che gli elettroni vanno ad uno specifico atomo:



Due semireazioni:



L'identificazione di Fe^{2+} come riducente non pone problemi

Però Mn non può acquisire da solo 5 elettroni! Inoltre si trascura il ruolo degli H^+ evidenziato dalla dipendenza della reazione dal pH.

Nel modello NO la descrizione del sistema è dichiaratamente formale e **non le si deve attribuire carattere di ipotesi meccanicistica**

Il ruolo giocato dagli idrogenioni nell'assorbire gli elettroni introdotti nel sistema in molte semireazioni è generalmente oscurato dalla completa identificazione della carica con il n.o.

Alcune osservazioni:

- **Spesso i modelli sono confusi tra loro:** In molti testi e situazioni didattiche si fa **implicitamente riferimento a modelli distinti** (es. il numero di ossidazione e il trasferimento elettronico), **senza esplicitarlo** e senza evidenziarne la diversa natura e il campo di validità.
- **Ogni modello comporta una differente definizione di processo redox:** ciò che è redox per un modello potrebbe non esserlo per un altro modello.
- **C'è il rischio di confondere il livello della spiegazione formale con quello della realtà fisica:** ad es., la variazione di N.O. non esprime un meccanismo!

G. Villani

Numero, grado o stato di ossidazione?

Interpretazione microscopica delle redox

Before we can identify an oxidation-reduction reaction, we must have a bookkeeping system—a way of keeping track of electrons gained by the substance being reduced and electrons lost by the substance being oxidized. The concept of oxidation numbers (also called *oxidation states*) was devised as a way of doing this. **Brown et al.**

Aspetti microscopici

16

Il *numero di ossidazione* è, come detto, una carica formale.

Il *grado di ossidazione* non ha un significato “assoluto”, ma solo relativo.

Lo *stato di ossidazione*?

In generale, lo stato di un sistema è la “condizione” in cui si trova il sistema.

Esempio di un gas in Termodinamica.

Dato il sistema di “n” moli di una gas, il suo stato è determinato da P, V e T. Se si assume nota la legge dei gas perfetti ($PV = nRT$), due variabili sono sufficienti per determinare lo stato del sistema.

Nelle reazioni redox:

Il numero di ossidazione è un “indicatore” del grado relativo di ossidazione in un insieme di stati di ossidazione possibili per quel atomo.

Essendo il numero di ossidazione un “indicatore” dello stato del sistema, ed essendo gli stati microscopici discreti, esso è assunto come **numero intero**.

I metalli di transizione, avendo molte possibili configurazioni elettroniche (stati di ossidazione), hanno molti possibili numeri di ossidazione.

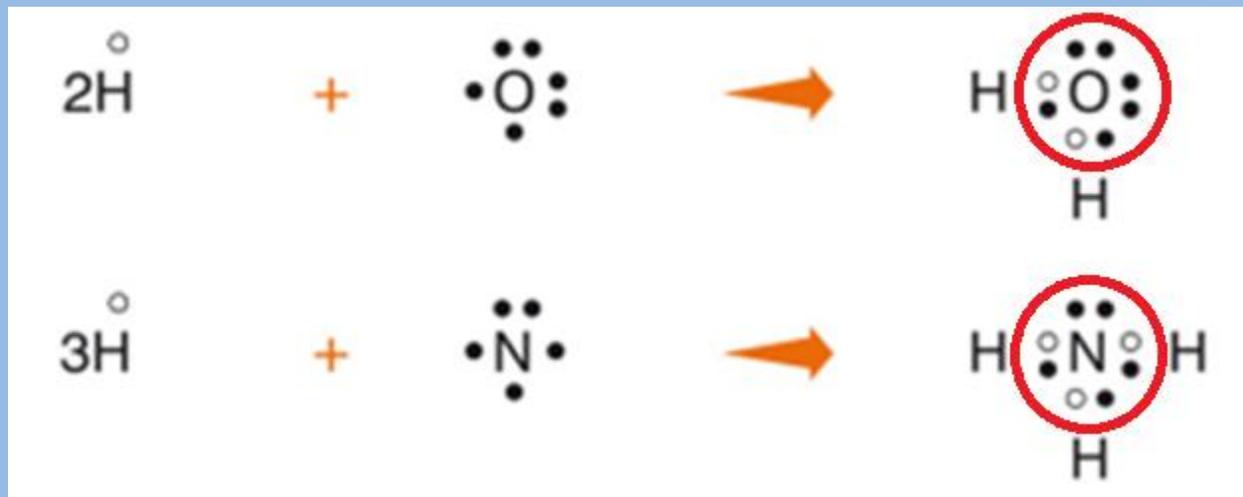
Il numero di ossidazione in sé ha scarso significato; quello che acquista un significato per i chimici è la sua **variazione**.

L'assunzione del numero di ossidazione zero per gli atomi degli elementi ci dice che la situazione elettronica dell'**atomo nell'elemento** è assunta come punto di **riferimento**: atomo isolato o in interazione con atomi uguali.

La variazione del numero di ossidazione si collega, quindi, alla **differenza di situazione elettronica** tra quella dell'atomo nell'elemento e quella dello stesso atomo (legato ad atomi diversi) all'interno di una molecola. Nelle redox la variazione può essere anche tra lo stesso atomo in due molecole differenti.

Il segno **positivo o negativo** del numero di ossidazione esprime una densità di carica **minore o maggiore** intorno all'atomo nella molecola rispetto a quella dell'atomo nell'elemento.

La variazione del numero di ossidazione può essere visualizzata con le formule di Lewis come differenza tra gli elettroni nella molecola e nel atomo.



Regole per assegnare i numeri di ossidazione.

Il valore assoluto del numero di ossidazione può essere collegato alla **valenza** sia per legami covalenti sia per quelli ionici.

Esempio n.o. 1 e -2 in H₂O; n.o. 1 e -2 in Na₂O:
monovalente H e Na, bivalente O

Il collegamento alla valenza non è valido negli elementi molecolari. Il legame tra atomi uguali non viene considerato. Es. H₂

Sia le formule di Lewis sia i numeri di ossidazione sono dei modelli semplici. La densità elettronica molecolare, infatti, **non può essere “divisa” in maniera semplice sui singoli atomi della molecola** e, quindi, il numero di ossidazione diviene una carica formale.

Allo stesso modo, la **variazione del numero di ossidazione non è descrivibile con cariche intere** (elettroni).

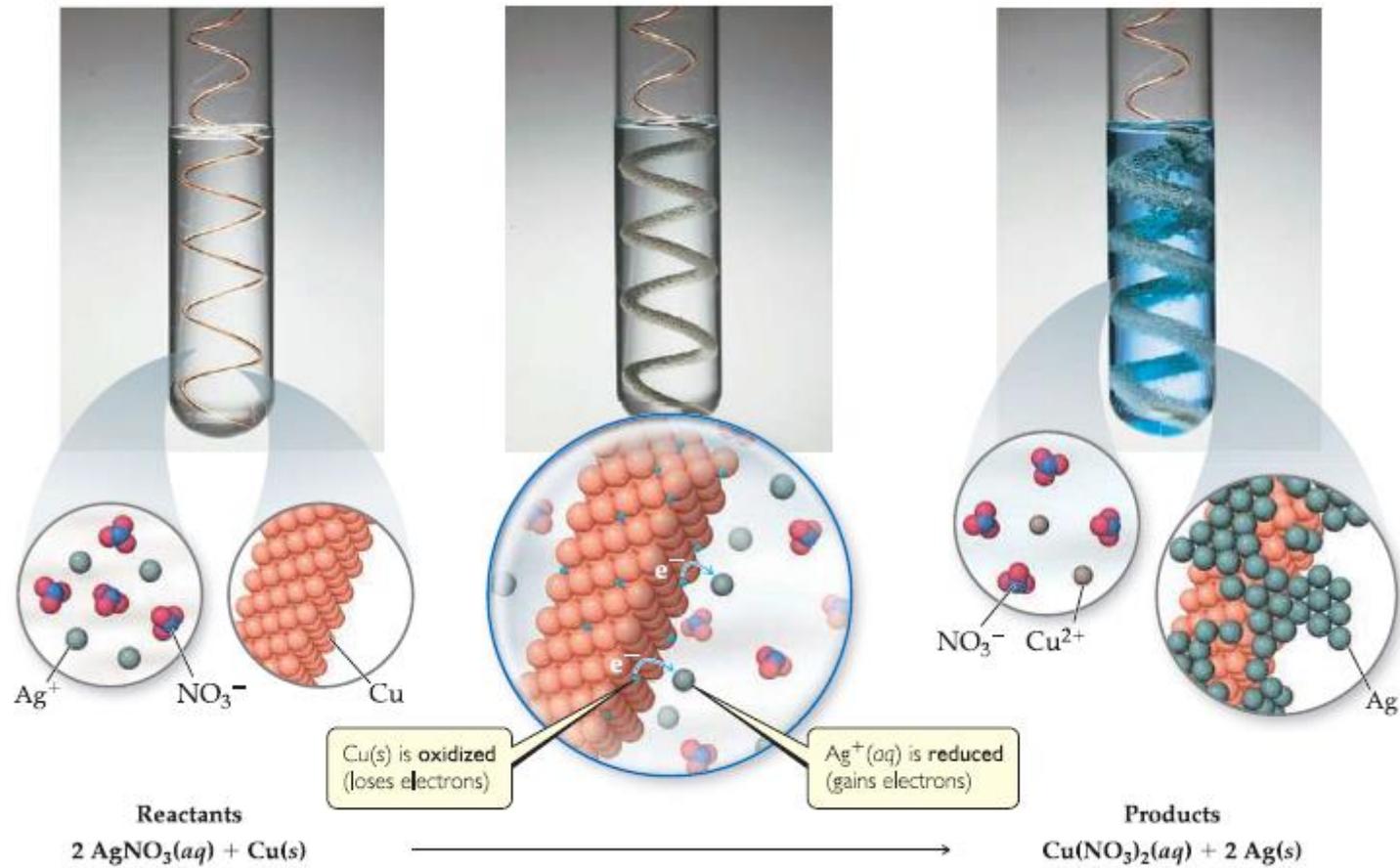
Anche quando siamo in casi apparentemente semplici ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$) della chimica inorganica, per esempio ioni monoatomici, dobbiamo tener conto che lo ione in acqua è idratato e, quindi, è una molecola del tipo $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$.

Es. conducibilità in acqua (catene di ponti idrogeno).

Nelle applicazioni (come nelle celle galvaniche) l'immagine classica è quella del movimento di specifici elettroni considerati come palline.

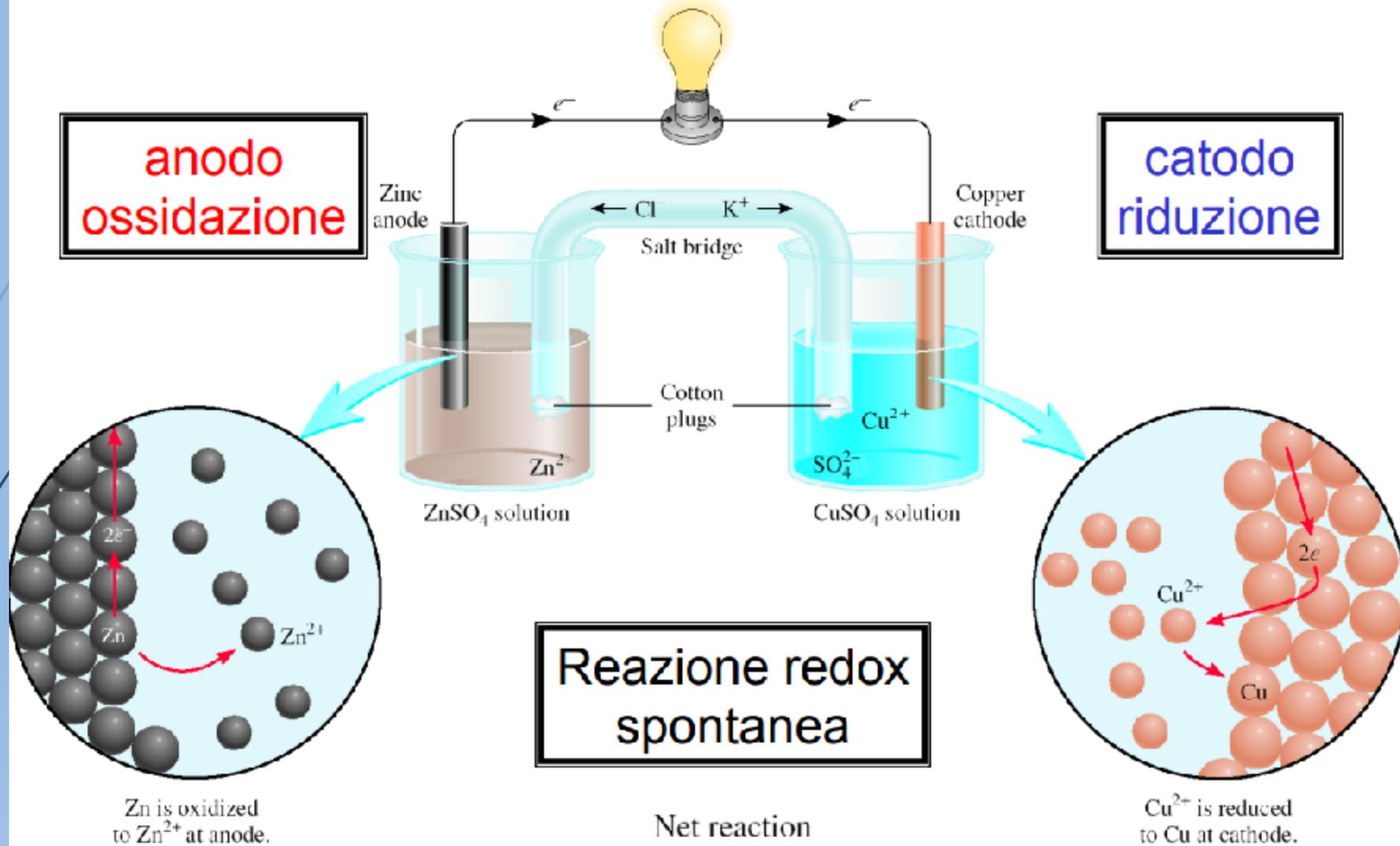
GO FIGURE

Why does this solution turn blue?



▲ **Figure 4.14** Reaction of copper metal with silver ion. When copper metal is placed in a solution of silver nitrate, a redox reaction forms silver metal and a blue solution of copper(II) nitrate.

Celle Galvaniche



Sembrerebbe che la situazione delle redox in chimica inorganica sia semplice, mentre quella in chimica organica sia complessa.

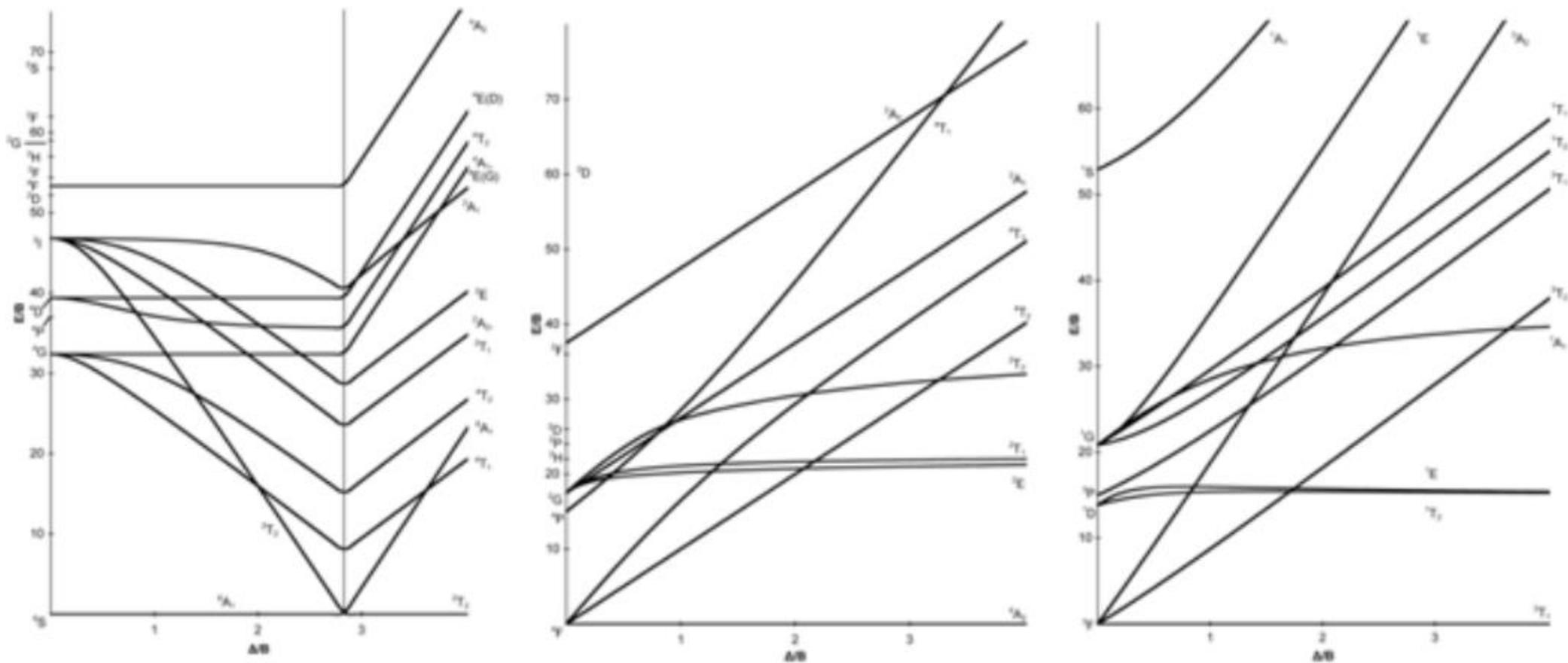
Anche in chimica inorganica, tuttavia, dobbiamo capire quanto il modello particellare e classico dell'elettrone sia applicabile.

Non c'è niente di quantistico dell'elettrone (onda/particella), niente dell'indeterminazione, niente dell'indistinguibilità degli elettroni: gli elettroni sono palline che si muovono da un atomo all'altro.

Es. della Teoria di Marcus (energia di riorganizzazione)

Se "approfondiamo" la descrizione microscopica, la differenza tra le redox in chimica inorganica e quelle in chimica organica diviene meno marcata di quella che sembrerebbe da questi modelli semplici.

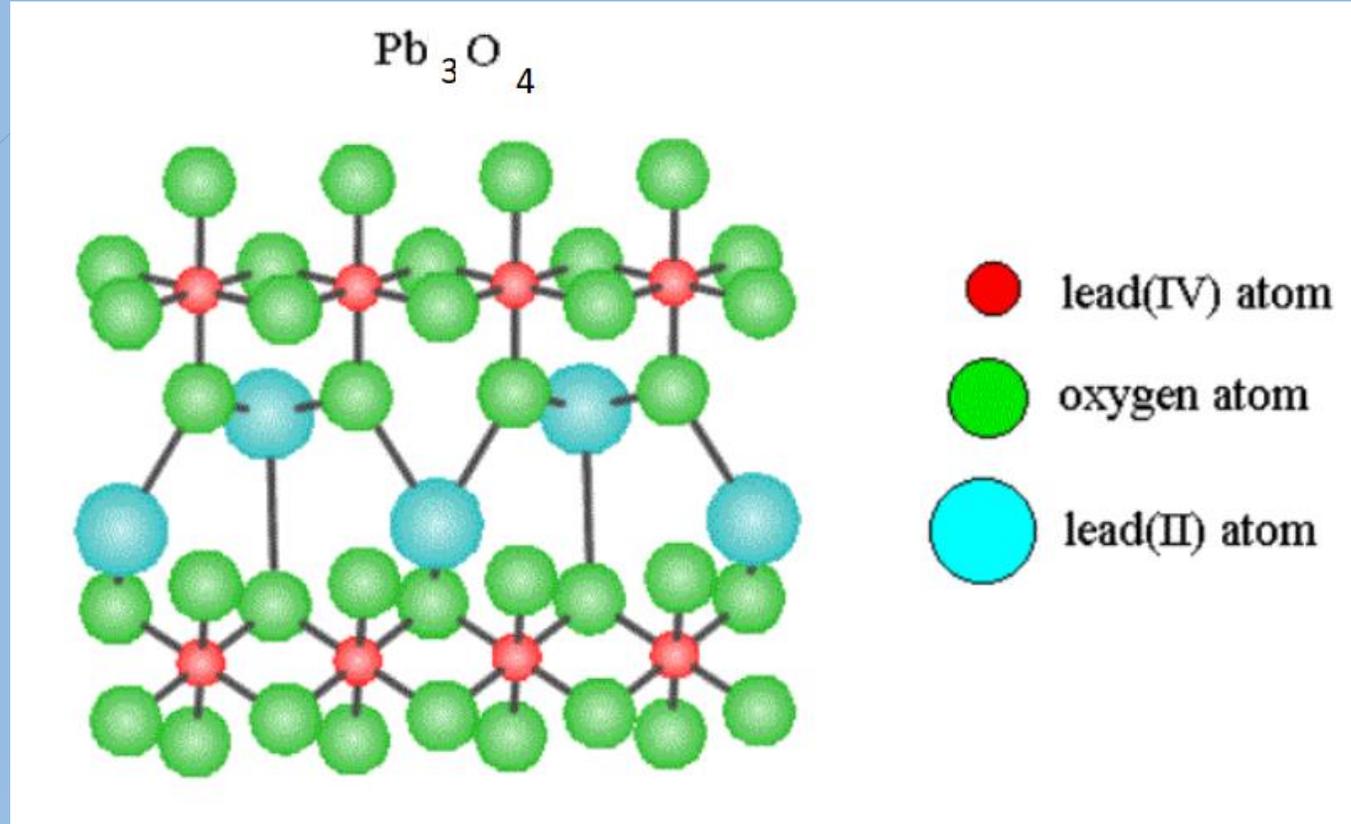
Manganese



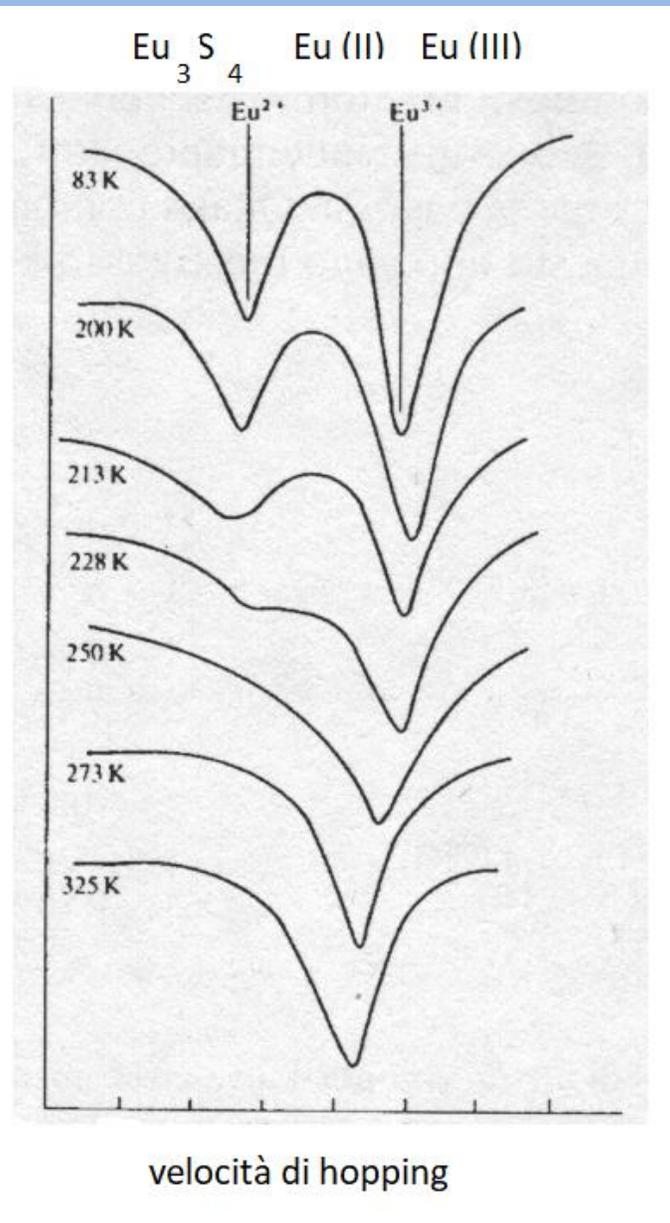
Diagrammi di Tanabe e Sugano rispettivamente per gli ioni d^5 , d^3 e d^2

Composti a valenza mista

24



Il blu di Prussia in due forme:
quella solubile $\text{KFe(II)[Fe(III)(CN)}_6]$
quella insolubile $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



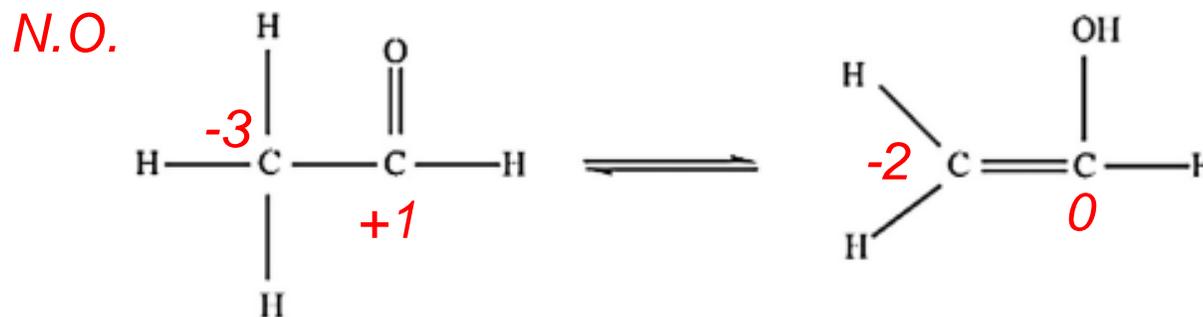


Figura 3 Tautomeria cheto enolica.

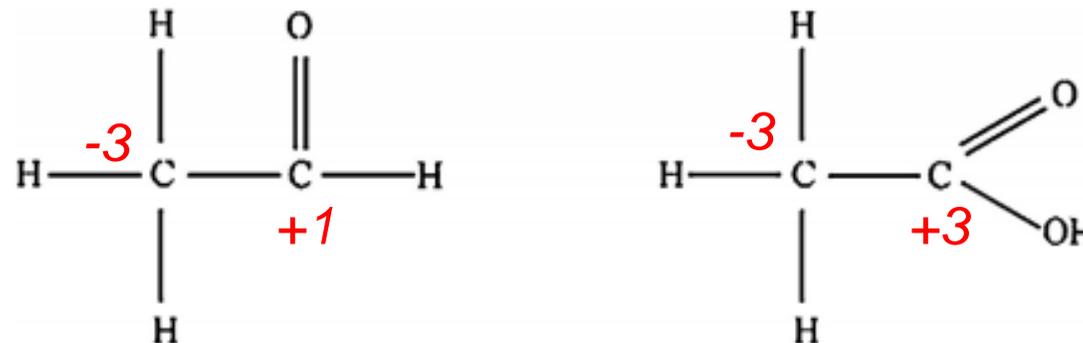


Figura 4 Formule di struttura di aldeide acetica (sinistra) e acido acetico (destra).

*Redox interna:
cambia la
situazione di
legame di un C*

il N.O. ha anche un valore euristico e, se assegnato a ogni atomo di carbonio entro una molecola organica, consente di evidenziare la/le porzioni molecolari interessate dal processo redox (ciò è palese nella ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico, che vede il n.o. del C metilico invariato, mentre varia quello del C carbonilico)

Criteri di identificazione delle redox in chimica inorganica e organica

La trattazione e l'identificazione dei processi redox differisce sensibilmente tra chimica organica e inorganica.

Nel primo ambito prevalgono i modelli di trasferimento elettronico e di variazione del N.O.

Nel secondo prevalgono modelli di trasferimento di H e O e/o altri atomi elettronegativi. Più recentemente sono state avanzate proposte che si riferiscono a **variazioni nella distribuzione della densità elettronica** nella molecola allo stato ridotto o ossidato.

Le due discipline hanno esigenze esplicative differenti e quindi adottano schemi esplicativi distinti.

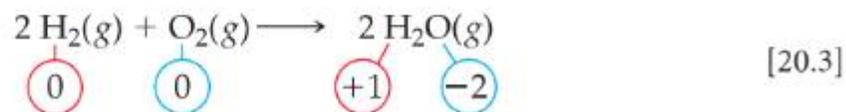
Definizione di redox da testi di chimica generale

28

When an atom, ion, or molecule becomes more positively charged (that is, when it loses electrons), we say that it has been *oxidized*. Loss of electrons by a substance is called **oxidation**. The term *oxidation* is used because the first reactions of this sort to be studied were reactions with oxygen. Many metals react directly with O₂ in air to form

Brown, Chemistry: The central science 13^o edition, Pearson, pp.138-139

In a reaction such as Equation 20.2, a clear transfer of electrons occurs. In some reactions, however, the oxidation numbers change, but we cannot say that any substance literally gains or loses electrons. For example, in the combustion of hydrogen gas,



hydrogen is oxidized from the 0 to the +1 oxidation state and oxygen is reduced from the 0 to the -2 oxidation state, indicating that Equation 20.3 is an oxidation-reduction reaction. Water is not an ionic substance, therefore, a complete transfer of electrons from hydrogen to oxygen does not occur as water is formed. So, while keeping track of oxidation states offers a convenient form of “bookkeeping,” you should not generally equate the oxidation state of an atom with its actual charge in a chemical compound. [↔ \(Section 8.5, “Oxidation Numbers, Formal Charges, and Actual Partial Charges”\)](#)

pp.859

Nella quasi totalità dei testi di chimica generale si definisce la redox come un processo di trasferimento elettronico tra atomi. Questo viene quasi sempre posto in relazione diretta e causale con la variazione di N.O. Salvo poi affermare che, nonostante il cambio di N.O. segnali un trasferimento elettronico, nei composti covalenti questo trasferimento non è completo.

Oxidation Numbers

Before we can identify an oxidation-reduction reaction, we must have a bookkeeping system—a way of keeping track of electrons gained by the substance being reduced and electrons lost by the substance being oxidized. The concept of oxidation numbers (also called *oxidation states*) was devised as a way of doing this. Each atom in a neutral substance or ion is assigned an **oxidation number**. For monatomic ions the oxidation number is the same as the charge. For neutral molecules and polyatomic ions, the oxidation number of a given atom is a hypothetical charge. This charge is assigned by artificially dividing up the electrons among the atoms in the molecule or ion. We use the following rules for assigning oxidation numbers:

1. For an atom in its **elemental form**, the oxidation number is always zero. Thus, each H atom in the H_2 molecule has an oxidation number of 0 and each P atom in the P_4 molecule has an oxidation number of 0.
2. For any **monatomic ion** the oxidation number equals the ionic charge. Thus, K^+ has an oxidation number of +1, S^{2-} has an oxidation number of -2, and so forth.

Brown, Chemistry: The central science 13^o edition, Pearson, pp.138-139

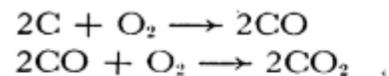
Il numero di ossidazione viene presentato come **carica ipotetica (senza spiegare cosa il termine significhi)**, le cui regole di assegnazione sono date senza giustificazione. Viene posto in diretta relazione con gli elettroni scambiati.

Non si presenta il modello del N.O. né alcun modello. Quelle che vengono presentate come 'regole' sono – in realtà - il risultato dell'applicazione di **un'unica regola, coerente**, che però non viene richiamata.

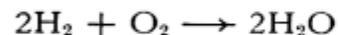
Definizione di redox da testi di chimica generale

30

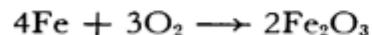
The Generalized Usage of the Word "Oxidation." When charcoal burns in air it forms the gases carbon monoxide and carbon dioxide:



When hydrogen burns in air it forms water:



Iron, when red hot, burns in oxygen to form iron oxide, and it also reacts slowly with air ("rusts") under ordinary conditions:

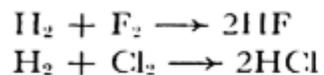


This process of combining with oxygen was named *oxidation* many years ago.

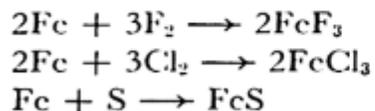
It was then recognized by chemists that combination with a non-metallic element other than oxygen closely resembles combination with oxygen. Carbon burns in fluorine more vigorously than in oxygen:



Hydrogen burns in fluorine and in chlorine:



Iron burns in fluorine, and when heated combines readily with chlorine and also with sulfur:



Because of the similarity of these reactions, they have come to be described as involving a generalized sort of oxidation.

Pauling, General chemistry, p. 245

Modello O

Prima presenta l'ossidazione come combinazione con O e poi generalizza

Definizione di redox da testi di chimica generale

31

Oxidation and Electron Transfer. In accordance with this usage, we say that metallic sodium is oxidized to sodium ion when it burns in chlorine:



Here we have written sodium chloride as Na^+Cl^- to show that it consists of ions. The *oxidation of the metallic sodium is the process of removing an electron from each sodium atom:*



Reduction. The reverse process to that of oxidation is called reduction. (The word comes from the usage "The ore [such as Fe_2O_3] is reduced to the metal.") The reduction of sodium ion to metallic sodium is not an easy process. It was first achieved by Davy, by electrolysis (Chap. 9).

The Electronic Definitions of Oxidation and Reduction. From these examples we see the justification for the modern usage of the words

"oxidation" and "reduction": **Oxidation is the removal of electrons from an atom or group of atoms. Reduction is the addition of electrons to an atom or group of atoms.**

Professor E. C. Franklin of Stanford University made use of the terms *de-electronation* in place of "oxidation" and *electronation* in place of "reduction." It is useful to remember the following statements: **Oxidation is de-electronation. Reduction is electronation.**

Pauling, General chemistry, p. 246

Il riferimento allo scambio elettronico è – per Pauling – un **modo più moderno** di leggere i processi redox.

Cita il termine **elettronazione**

11-2. Oxidation Numbers of Atoms

In the foregoing discussion of oxidation-reduction reactions the examples discussed have involved the interconversion of atoms and ions. It is convenient to extend the idea of electron transfer in such a way as to permit it to be applied to all substances. This is done by introducing the concept of *oxidation number*.

The oxidation number of an atom is a number which represents the electric charge that the atom would have if the electrons in a compound were assigned to the atoms in a certain way. The assignment of electrons is somewhat arbitrary, but the procedure is useful because it permits a simple statement to be made about the valences of the elements in a compound without considering its electronic structure in detail, and because it can be made the basis of a simple method of balancing equations for oxidation-reduction reactions.

1. *The oxidation number of a monatomic ion in an ionic substance is equal to its electric charge.*
2. *The oxidation number of atoms in an elementary substance is zero.*
3. *In a covalent compound of known structure, the oxidation number of each atom is the charge remaining on the atom when each shared electron pair is assigned completely to the more electronegative of the two atoms sharing it. A pair shared by two atoms of the same element is split between them.*
4. *The oxidation number of an element in a compound of uncertain structure may be calculated from a reasonable assignment of oxidation numbers to the other elements in the compound.*

Pauling, General chemistry, pp. 249-250

Questo modo di introdurre il N.O. è più coerente rispetto a Brown, in quanto si preoccupa di **segnalarne l'aspetto formale** e di specificare il significato e la finalità di questa operazione.

Qui si **specifica la regola del modello**: assegnare gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo.

Definizione di redox da testi di chimica organica

33

Mc Murry – Organic chemistry

p. 281 - *the word oxidation has a slightly different meaning in organic chemistry from what you might have previously learned. In general chemistry, an oxidation is defined as the loss of one or more electrons by an atom. In organic chemistry, however, an oxidation is a reaction that results in a loss of electron density by carbon, caused either by bond formation between carbon and a more electronegative atom—usually oxygen, nitrogen, or a halogen—or by bond-breaking between carbon and a less electronegative atom—usually hydrogen. Note that an oxidation often adds oxygen, while a reduction often adds hydrogen.*

p. 360 - Sect. 10.8

Oxidation - Decreases electron density on carbon by:

- forming one of these: C-O C-N C-X
- or breaking this: C-H

Reduction - Increases electron density on carbon by:

- forming this: C-H
- or breaking one of these: C-O C-N C-X

Qui si sottolinea la differenza nella definizione di redox inorganica e organica. In organica, l'ossidazione comporta una **perdita di densità elettronica da parte del C**.

Evidenzia che questa definizione include i modelli H e O

Definizione di redox da testi di chimica organica

34

Smith – Organic chemistry, p.147

Compounds that contain many C–H bonds and few C–Z bonds are said to be in a **reduced state**, whereas those that contain few C–H bonds and more C–Z bonds are in a **more oxidized state**. CH₄ is thus highly reduced, while CO₂ is highly oxidized.

Because Z is more electronegative than C, replacing C–H bonds with C–Z bonds decreases the electron density around C. Loss of electron density = **oxidation**.

- **Oxidation** is the *loss* of electrons.
- **Reduction** is the *gain* of electrons.

Oxidation and reduction are opposite processes. As in acid–base reactions, there are always two components in these reactions. **One component is oxidized and one is reduced.**

To determine if an organic compound undergoes **oxidation** or reduction, we concentrate on the carbon atoms of the starting material and product, and **compare the relative number of C–H and C–Z bonds**, where Z = an element *more electronegative* than carbon (usually O, N, or X). **Oxidation** and reduction are then defined in two complementary ways.

- **Oxidation** results in an *increase* in the number of C–Z bonds; or
- **Oxidation** results in a *decrease* in the number of C–H bonds.
- **Reduction** results in a *decrease* in the number of C–Z bonds; or
- **Reduction** results in an *increase* in the number of C–H bonds.

Figure 4.18 illustrates the **oxidation** of CH₄ by replacing C–H bonds with C–O bonds (from left to right). The symbol [O] indicates **oxidation**. Because reduction is the reverse of **oxidation**, the molecules in Figure 4.18 are progressively reduced moving from right to left, from CO₂ to CH₄. The symbol [H] indicates reduction.

Acquisizione o perdita di elettroni

Aumento o diminuzione di legami C-Z e C-H

p.427 - All reducing agents provide the **equivalent of two hydrogen atoms**, but there are **three types of reductions**, differing in how H₂ is added.

Definizione di redox da testi di chimica organica

35

Vollhardt – Organic chemistry

p.297 - Oxidation and reduction have special meanings in organic chemistry. We can readily recognize inorganic oxidation and reduction processes as the loss and gain of electrons, respectively.

With organic compounds, it is often less clear whether electrons are being gained or lost in a reaction. Hence, organic chemists find it more useful to define oxidation and reduction in other terms. A process that **adds electronegative atoms such as halogen or oxygen to, or removes hydrogen from, a molecule constitutes an oxidation.** Conversely, the removal of halogen or oxygen or the addition of hydrogen is defined as reduction. You can readily visualize this definition in the step-by-step oxidation of methane, CH_4 , to carbon dioxide, CO_2 .

La voce della IUPAC

10

Una ossidazione è:

1. La rimozione completa e netta di uno o più elettroni da una entità molecolare (detta anche 'de-elettronazione').
2. Un incremento del n.o. di qualsiasi atomo entro qualsiasi substrato.
3. L'acquisto di ossigeno e/o la perdita di idrogeno da parte di un substrato organico

Tiene insieme modelli diversi !!

Ancora la IUPAC....

Tutte le ossidazioni soddisfano i criteri 1 e 2 e molte anche il 3, ma ciò non è sempre facile da dimostrare. Alternativamente, una ossidazione può essere descritta come la ***trasformazione di un substrato organico che può essere razionalmente suddiviso in stadi o processi semplici***. Questi ultimi consistono nella rimozione di 1 o più elettroni dal substrato, seguita o preceduta dal guadagno o la perdita di acqua e/o idrogenioni o ioni idrossido, o dalla sostituzione nucleofila operata dall'acqua o dal suo inverso e/o da un riarrangiamento intramolecolare.

Questa ***definizione formale*** consente di stabilire una correlazione descrittiva dell'idea originaria di ossidazione (combinazione con ossigeno) così come della sua estensione alla rimozione di idrogeno, o di altri processi strettamente affini a questo tipo di trasformazione (che, nel corrente uso del termine in chimica organica, sono generalmente considerati come ossidazioni, compiute da “agenti ossidanti”) alla definizione 1”

IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 1997

Harry H. Sisler
and Calvin A. VanderWerf
University of Florida
Gainesville, FL 32601

Oxidation-Reduction

An example of chemical sophistry

J chem ed 1980

to be a chemical change.

Some have sought to resolve the difficulty involved in defining oxidation-reduction reactions in terms of electron transfer by defining an oxidation reaction as one in which the electron density about the "oxidized" atom has been decreased and reduction as one in which the electron density about the "reduced" atom has been increased. As a matter of fact gain

in the inclusion in the oxidation-reduction category of practically all chemical changes. For example, Lewis acid-base reactions would be a type of oxidation-reduction with the acid corresponding to the oxidizing agent and the base to the reducing agent. Similarly electrophilic reagents could be clas-

able, perhaps we can consider defining oxidation-reduction in terms of the possibility of separating the reaction into half-cell reactions; that is, the possibility that the reaction may be carried out in an electrochemical cell. Two defects in this definition are immediately obvious. In the first place, this definition would be very difficult to apply and considerable

other than aqueous systems, the data necessary for application of this definition are simply not available. Secondly, the use of such a definition would place a very narrow limit upon the concept of oxidation-reduction, a limit which would exclude many reactions which are commonly considered to be oxidation-reduction reactions. This would force those who would

Sull'uso della variazione di densità elettronica intorno all'atomo ossidato o ridotto

Sulla def di redox come processi sui quali posso costruire una cella elettrochimica

in which the concept is defined in terms of change in oxidation state. The oxidation states are defined in terms of rules which are recognized as largely arbitrary. Some writers have sought to tie the definition of oxidation states to electronic conditions within the molecules or ions of the materials being considered, but it is just as easy to show that such efforts are futile as it is to show that the definition of oxidation-reduction in terms of electron transfer is futile. The question that we would like to propose is the one of considering whether it is time to lay the concept of oxidation-reduction quietly to rest, as chemists in the past have been willing to lay to rest other obsolete concepts. The concept of oxidation-reduction now has enjoyed its half century of recognition after its theoretical base has disappeared, and we would like to suggest that those of us who are interested in chemical education and in chemical research should seek other terms which can be applied more definitively and hence be more useful both to research chemists and to those seeking to understand something about this field. Finding such an alternative set of concepts will not be easy. Nevertheless, we believe that far too much energy on the part of research chemists and chemical educators has already been exerted in seeking to fit this obsolete oxidation-reduction concept into theoretical terms. It is now time that we either dispose of it altogether or, at the least, recognize its arbitrariness and present it honestly to our students.

*La
classificazione
in redox è
inutile
o
superata?*

Harry H. Sisler
and Calvin A. VanderWerf
University of Florida
Gainesville, FL 32601

Oxidation-Reduction

An example of chemical sophistry

J chem Ed 1980

- *Nella vostra didattica fate riferimento ad un modello redox preferenziale?*
- *Segnalate che si tratta di modelli?*
- *Quanto enfatizzate l'aspetto fenomenico, prima di introdurre la interpretazione teorica?*
- *Alcuni propongono di ridefinire le redox come processi nei quali avviene una redistribuzione di densità elettronica intorno ad alcuni atomi. Vi sembra una via praticabile? Quali pro e contro?*
- *Il numero di ossidazione è un intero, ma di fatto serve a formalizzare variazioni continue. Come conciliare questi due aspetti apparentemente contraddittori?*
- *La contestualizzazione storica delle redox e il nesso con altri concetti fondanti (es. il concetto di legame) potrebbero aiutare a comprendere meglio la natura e lo scopo dei processi redox?*