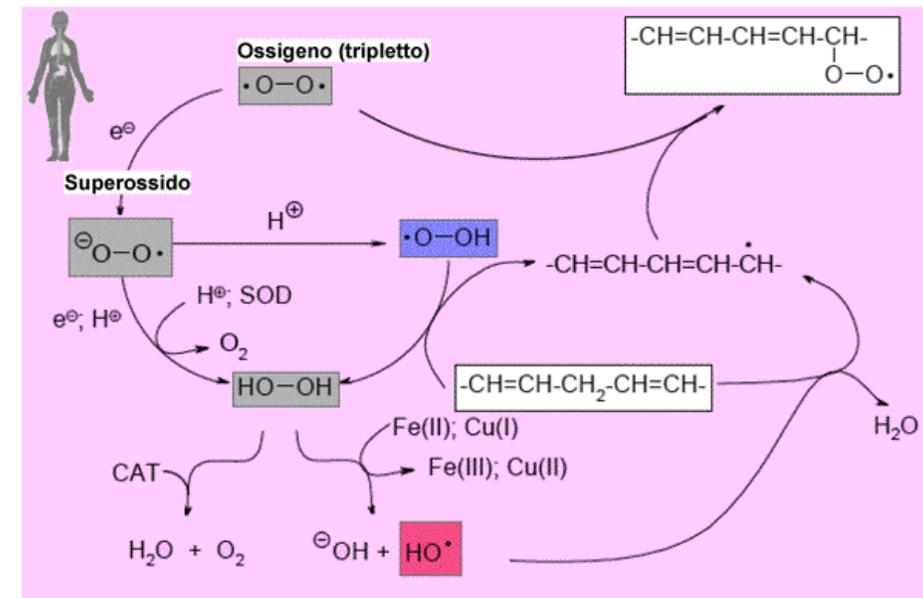


Le basi delle ossido-riduzioni



Numero di ossidazione

Il numero di ossidazione di un atomo in un composto (abbreviato, n.o.), detto anche grado di ossidazione o stato di ossidazione, è definito come la carica, in valore e segno, che un atomo assumerebbe se, in un ipotetico processo di rottura di tutti i legami presenti nella specie chimica in esame, gli elettroni di ogni singolo legame venissero attribuiti all'atomo che maggiormente li attrae

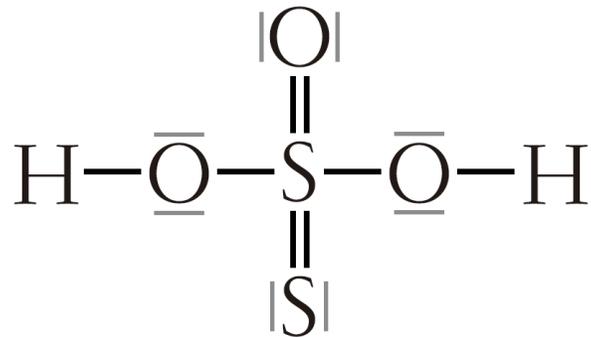
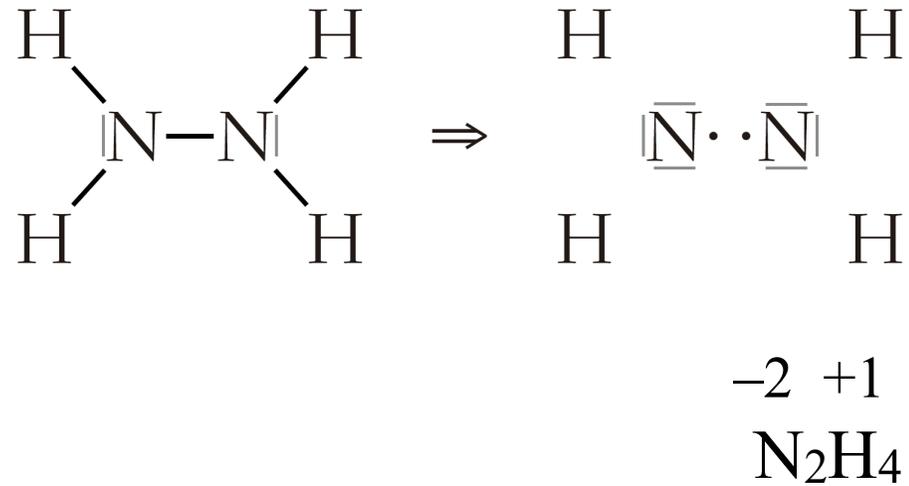
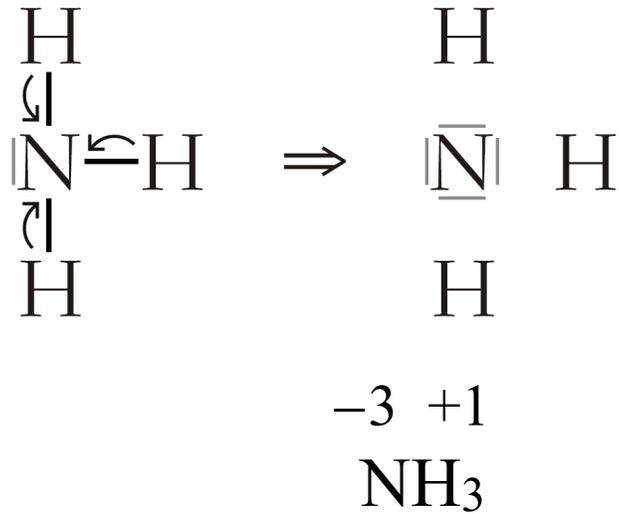
Nei composti ionici formati da ioni monoatomici, il numero di ossidazione di ogni atomo corrisponde alla sua carica ionica reale: in CaCl_2 , Ca ha n.o. = +2 e Cl ha n.o. = -1

Nei composti covalenti e negli ioni poliatomici bisogna attribuire ai vari atomi gli elettroni di legame (che in realtà sono condivisi, per cui, in questi casi il numero di ossidazione, non corrispondendo alla reale carica presente sull'elemento, non ha significato fisico) sulla base della struttura di Lewis del composto e delle seguenti regole:

- a. gli elettroni di un legame covalente tra due atomi uguali vengono attribuiti uno per atomo*
- b. gli elettroni di un legame covalente tra due atomi diversi vengono entrambi attribuiti all'atomo verso cui il legame è polarizzato*

La differenza tra il numero di elettroni esterni di un atomo e il numero di elettroni che gli vengono attribuiti in questo modo arbitrario rappresenta il numero di ossidazione dell'atomo in quel determinato composto

Partendo dalle strutture di Lewis



S: n.o. medio = +2
 S (centrale): n.o. = +4
 S (periferico): n.o. = 0

L'analisi della struttura di Lewis permette di spiegare perché in alcuni casi sono riportati n.o. frazionari

Confusione tra i termini valenza e numero di ossidazione
Errore comune riguarda l'azoto: n.o. = +5 \longrightarrow pentavalente

A cosa serve il numero di ossidazione?

Il numero di ossidazione viene usato per:

- classificare "famiglie" di composti (nomenclatura), ricordando che un aumento del numero di ossidazione di un elemento ha sul legame lo stesso effetto di un aumento di elettronegatività
- valutare alcune proprietà chimiche (acido-base, redox)
- interpretare alcune proprietà fisiche come il magnetismo
- bilanciare una classe molto importante di reazioni chimiche, quelle di ossido-riduzione

Reazioni di ossido-riduzione: elettroni in transito

Nelle reazioni di ossido-riduzione alcuni atomi cambiano il loro numero di ossidazione:

- un aumento del n.o. corrisponde ad una perdita di elettroni
- una diminuzione del n.o. corrisponde ad un acquisto di elettroni
- il numero di elettroni acquistati o persi da un atomo è uguale alla differenza tra i suoi n.o. iniziale e finale

Per quanto riguarda la reazione



i numeri di ossidazione indicano che il calcio ha perso 2 elettroni e il cloro ne ha acquistato 1 per ciascun atomo; in questo caso l'ipotesi corrisponde alla realtà (CaCl_2 è infatti un composto ionico)

In altri casi, come ad esempio per la reazione



alla variazione nel numero di ossidazione non corrisponde una reale perdita o acquisto di elettroni, ma solo una variazione nella polarità dei legami covalenti, o nel numero di legami covalenti polari

Anche in questi casi, però, le variazioni nei numeri di ossidazione vengono considerate come perdita o acquisto netti di elettroni

- L'acquisto di elettroni (n.o. diminuisce) è detto **riduzione**
- La perdita di elettroni (n.o. aumenta) è detta **ossidazione**
- L'elemento che acquista elettroni "si riduce", e quello che li perde "si ossida"

Terminologia introdotta da Lavoisier

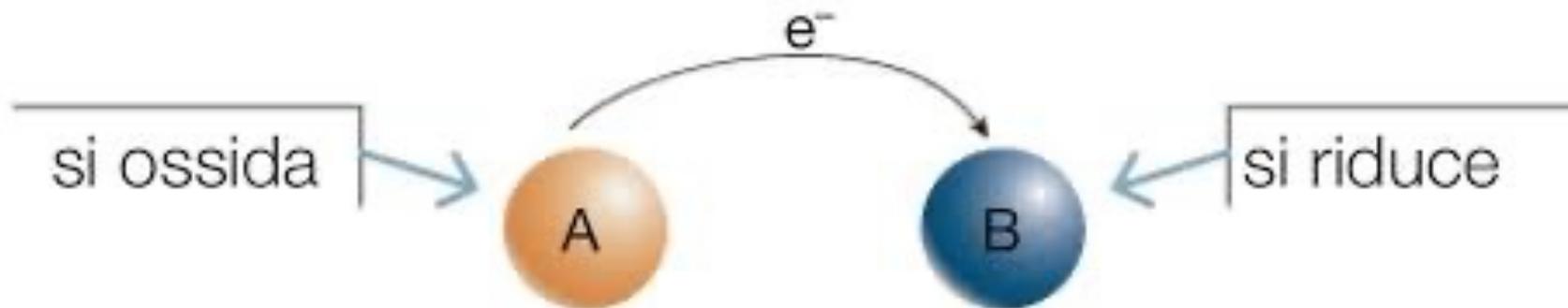
Ossidazione: il metallo si trasforma in ossido

Riduzione: nel passaggio da ossido a metallo, la massa del minerale si riduce



Poiché in una reazione chimica non si possono né creare né distruggere elettroni, non può esistere un'ossidazione senza una simultanea riduzione:

- il numero di elettroni persi nella prima deve essere uguale al numero di elettroni acquistati nella seconda
- una reazione di ossido-riduzione è una reazione di trasferimento di elettroni da uno o più atomi ad altri atomi (da cui il nome ossido-riduzione)



La presenza di un elemento capace di ridursi favorisce l'ossidazione di un altro elemento e viceversa:

- il reagente che contiene l'elemento che si riduce viene detto **ossidante** (permette l'ossidazione di un'altra specie chimica)
- il reagente che contiene l'elemento che si ossida viene detto **riducente** (permette la riduzione di un'altra specie chimica)

Lessico deliberatamente difficile?

Dal punto di vista grammaticale, il termine **ossidante** è un participio presente che è una forma attiva; indica cioè la specie che permette l'ossidazione di un'altra specie e, così facendo, essa stessa si riduce

Due punti di vista diversi: **si riduce** o **si ossida** riguarda uno specifico reagente, mentre **ossidante** o **riducente** è l'effetto di un reagente su un altro reagente

Anche se nessuna specie chimica è un ossidante o un riducente in senso assoluto, vi sono specie che vengono comunemente e largamente usate come tali

Ossidante	Elemento che si riduce	n.o. iniziale	n.o. finale
Sn^{4+}	stagno	+4	+2
PbO_2	piombo	+4	+2
O_2	ossigeno	0	-2
O_3	ossigeno	0	-2
H_2O_2	ossigeno	-1	-2
H_2SO_4	zolfo	+6	+4
HNO_3	azoto	+5	+4, +3, +2, -3*
F_2	fluoro	0	-1
ClO_3^-	cloro	+5	0, -1#
HClO/ClO^-	cloro	+1	0, -1#
Cl_2	cloro	0	-1
BrO_3^-	bromo	+5	0, -1#
Br_2	bromo	0	-1
IO_3^-	iodio	+5	0, -1#
I_2	iodio	0	-1
$\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	cromo	+6	+3
MnO_4^-	manganese	+7	+6, +4, +2#
MnO_2	manganese	+4	+2
Fe^{3+}	ferro	+3	+2
Ce^{4+}	cerio	+4	+3

*) dipende dal riducente usato e dalle concentrazioni;
#) dipende dall'acidità della soluzione

Riducente	Elemento che si ossida	n.o. iniziale	n.o. finale
Na	sodio	0	+1
Sn^{2+}	stagno	+2	+4
$\text{HNO}_2, \text{NO}^{2-}$	azoto	+3	+5
$\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{AsO}_3^{3-}$	arsenico	+3	+5
H_2O_2	ossigeno	-1	0
$\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$	zolfo	-2	0, +4, +6*
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	zolfo	+2	+2, +5#, +6*
$\text{SO}_2/\text{SO}_3^{2-}$	zolfo	+4	+6
I^-	iodio	-1	0
Fe^{2+}	ferro	+2	+3

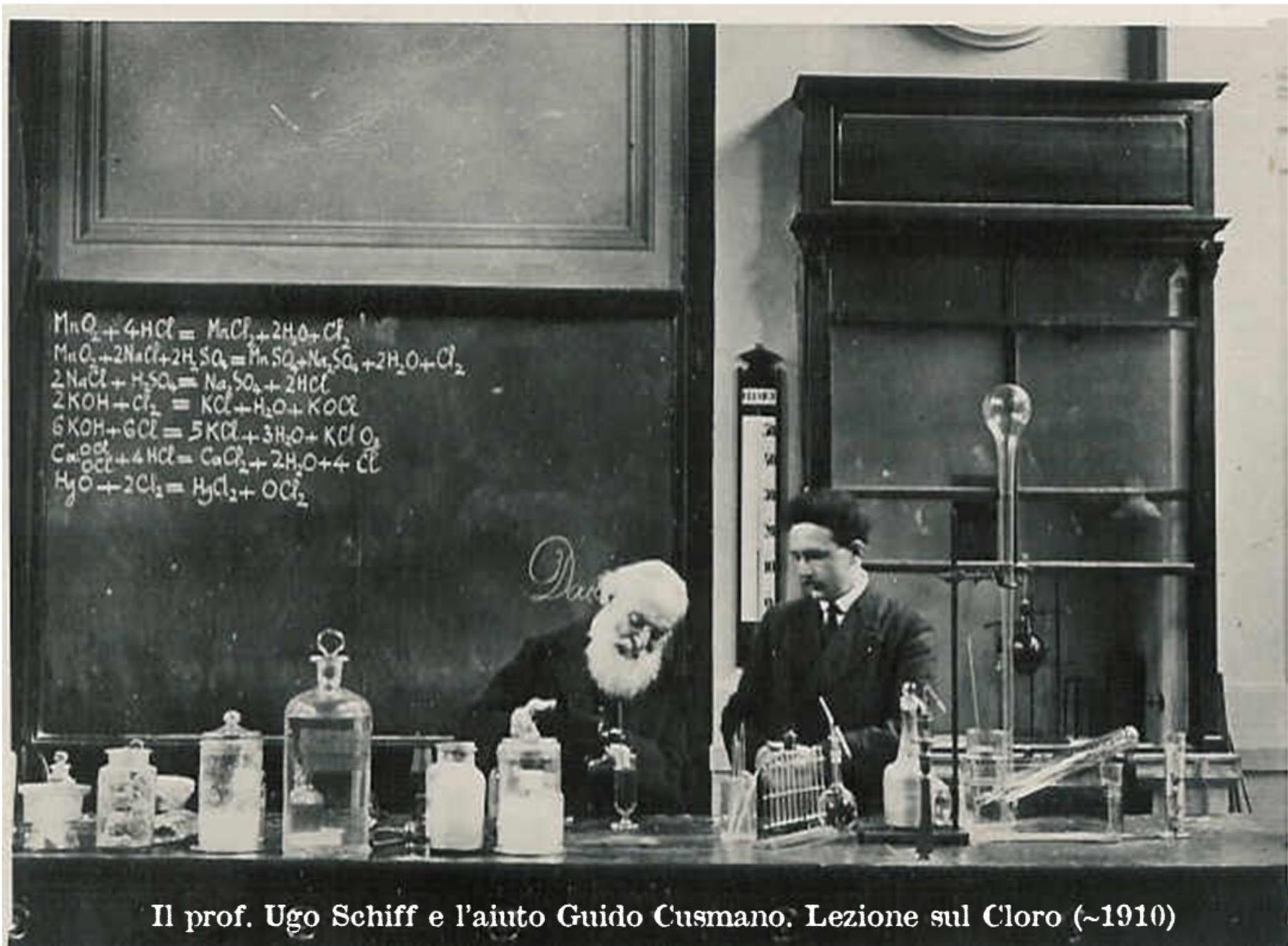
*) dipende dall'ossidante; #) come ione $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Reazioni di ossido-riduzione: bilanciamento

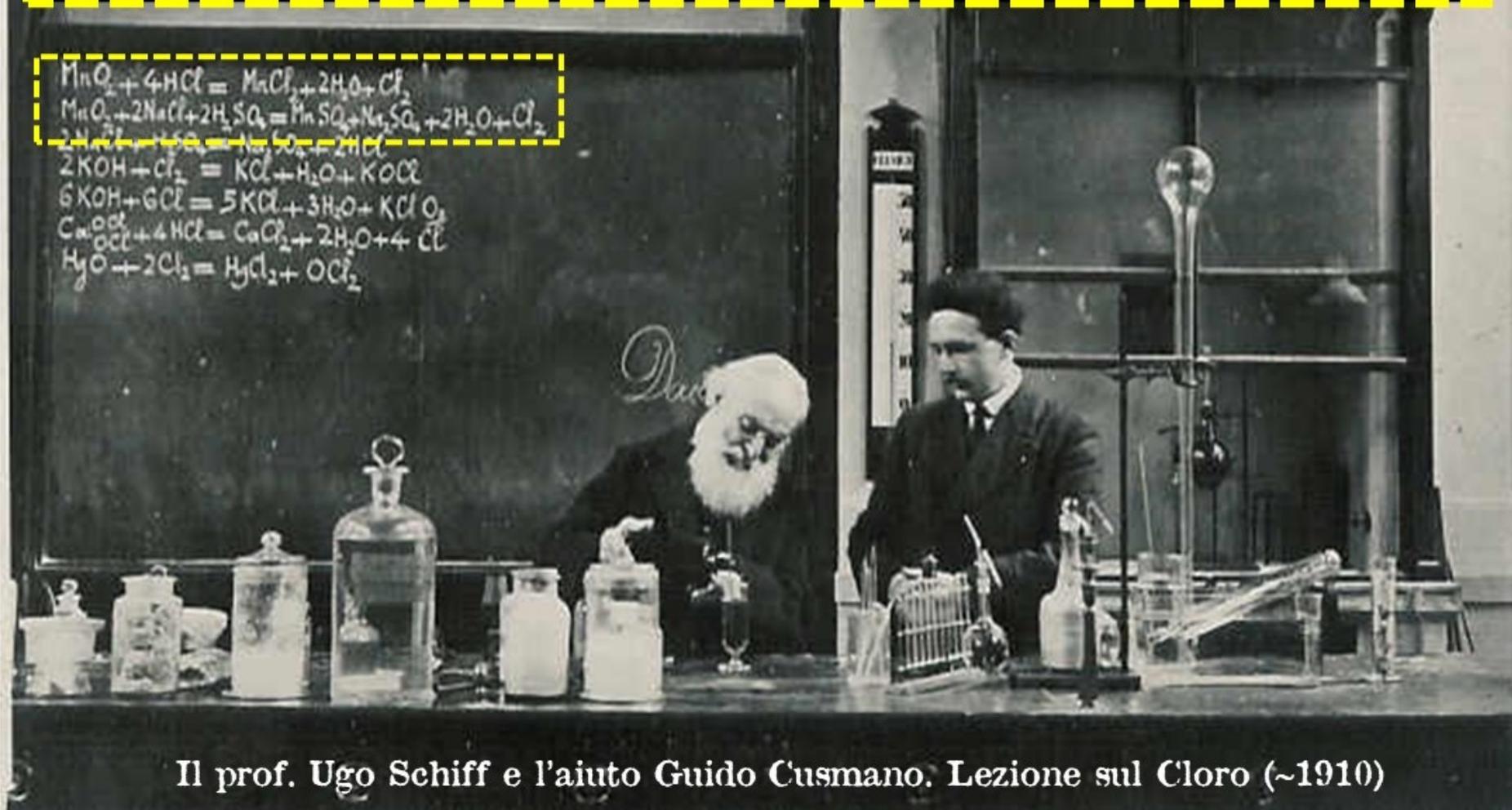
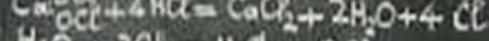
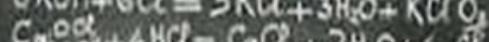
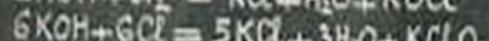
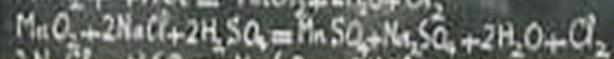
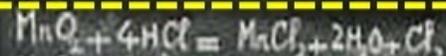
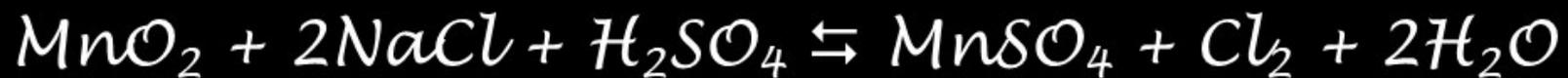
Stechiometria (per la scuola) elementare

1. Un'equazione chimica è una semplice descrizione dei fatti: so quali sono i reagenti e quali sono i prodotti
2. Devo solo scrivere i coefficienti

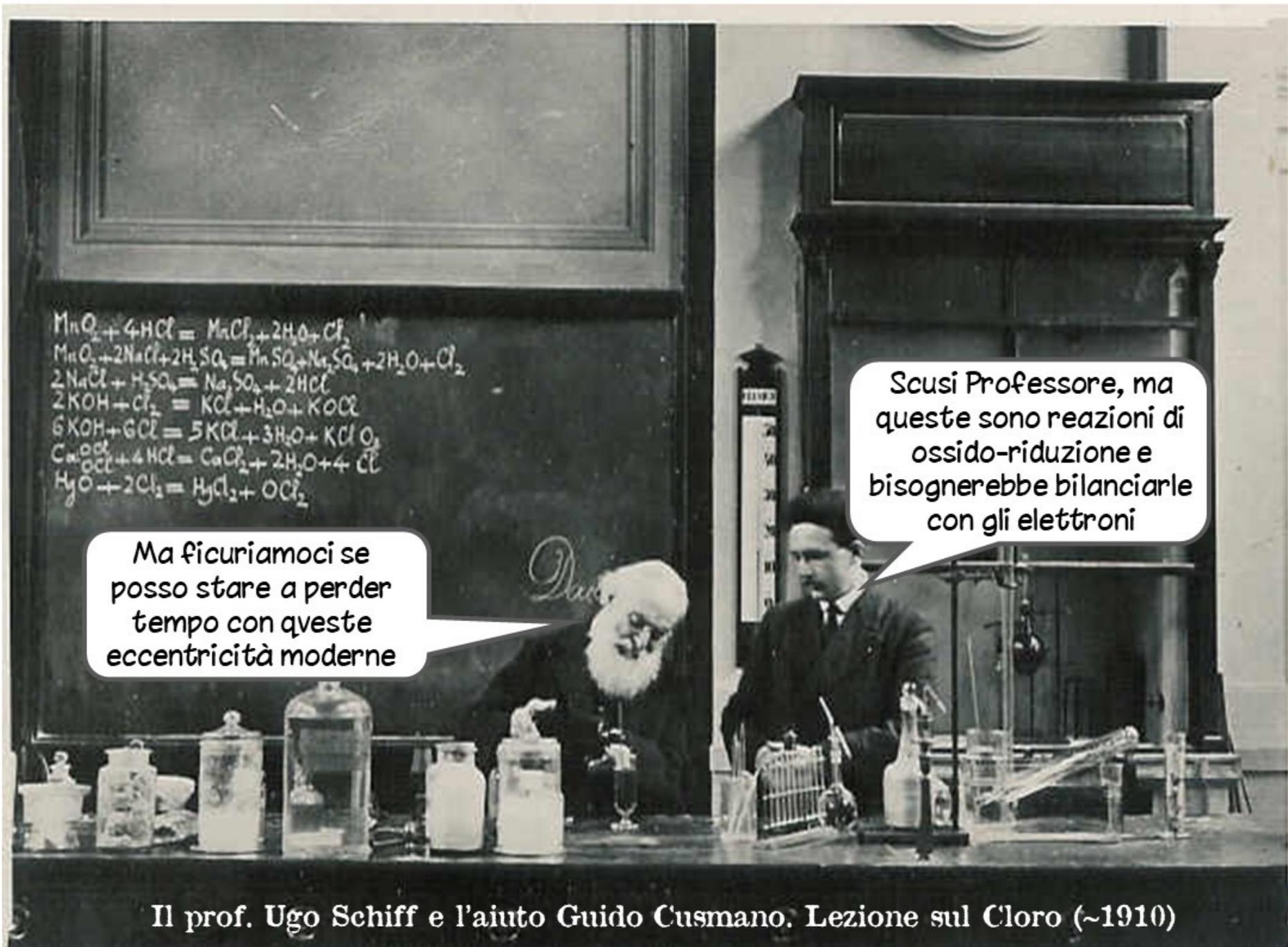




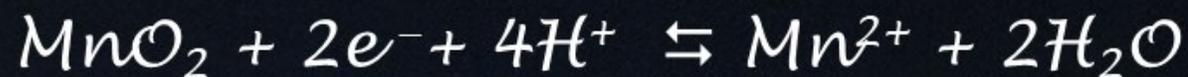
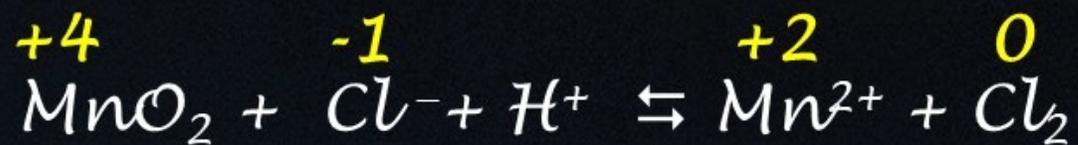
Il prof. Ugo Schiff e l'aiuto Guido Cusmano. Lezione sul Cloro (~1910)

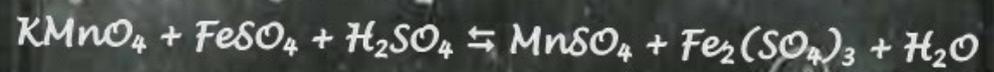
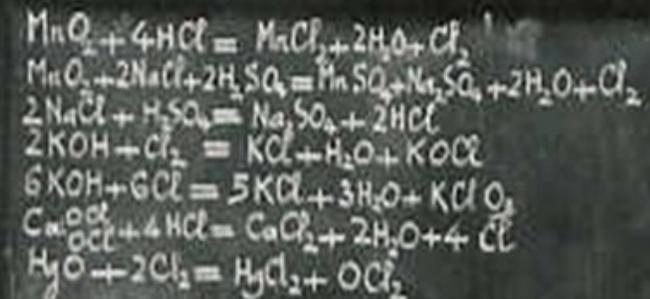
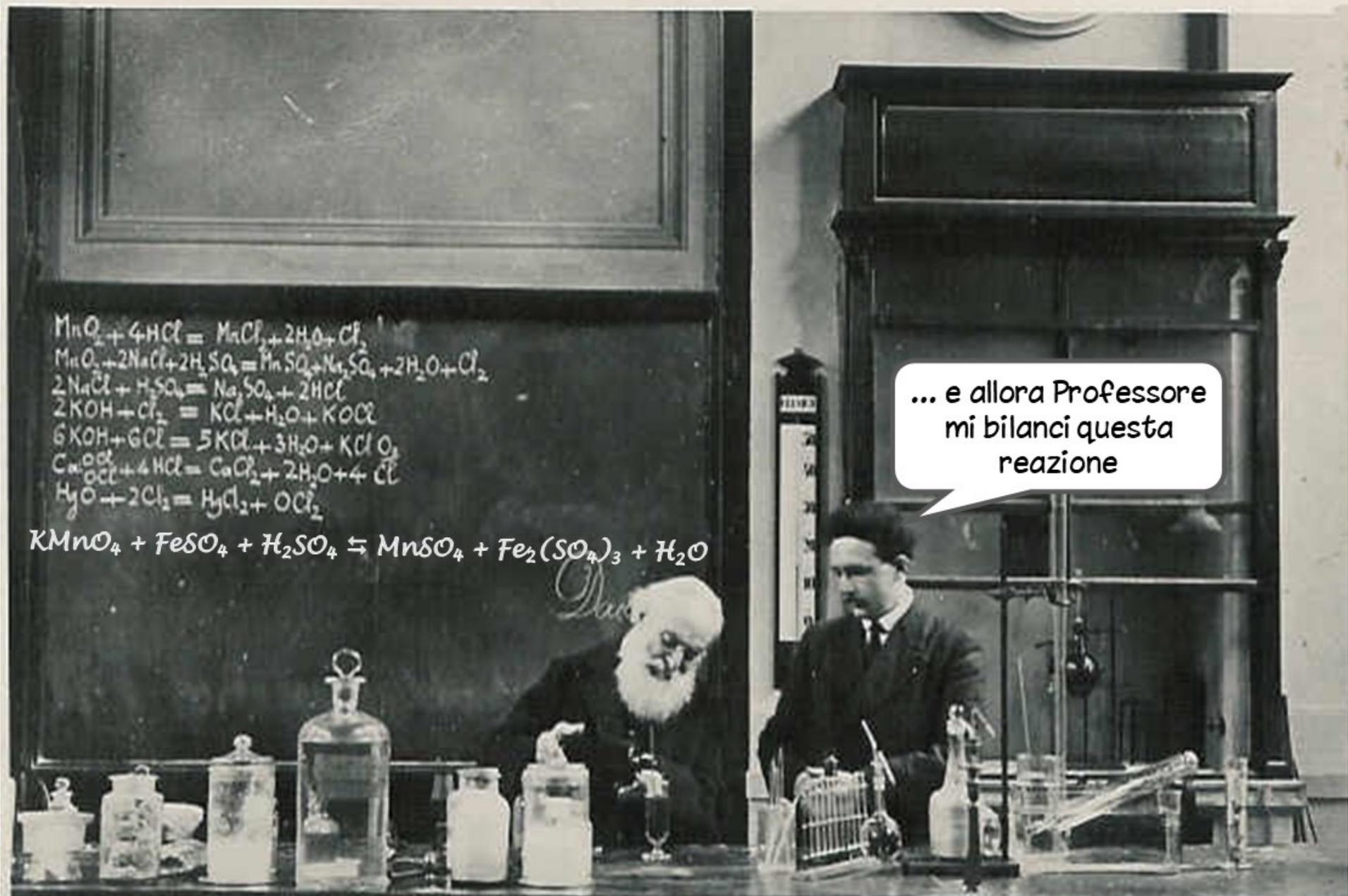


Il prof. Ugo Schiff e l'aiuto Guido Cusmano. Lezione sul Cloro (~1910)



Il prof. Ugo Schiff e l'aiuto Guido Cusmano. Lezione sul Cloro (~1910)

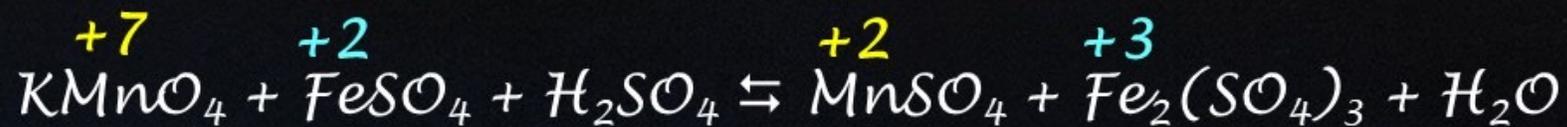




... e allora Professore
mi bilanci questa
reazione

Il prof. Ugo Schiff e l'aiuto Guido Cusmano. Lezione sul Cloro (~1910)

Stechiometria (per la scuola) superiore: le ossido-riduzioni



Come mi accorgo che ho a che fare con un'ossido-riduzione

Guardo se fra reagenti e prodotti qualche elemento ha cambiato il numero di ossidazione

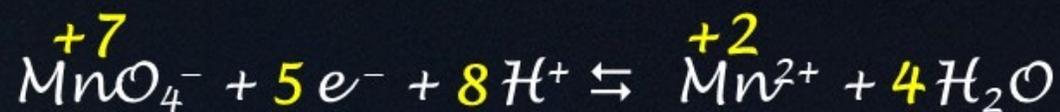
Scrivo la reazione nel modo più aderente alla realtà della soluzione (forma ionica). Elimino i contraioni degli ioni redox attivi (K^+ e SO_4^{2-})





Scrivo le semireazioni; per ciascuna bilancio:

1. gli elettroni
2. le cariche elettriche (aggiungendo H^+ o OH^-)
3. gli idrogeni e gli ossigeni (aggiungendo molecole di H_2O)





Scrivo le semireazioni per bilanciare

1. gli elettroni

2. le cariche

3. gli idrogeni
molecole

MA IO LE OSSIDO-
RIDUZIONI LE SO
BILANCIARE ANCHE
SENZA SCRIVERE LE
SEMIREAZIONI

5Fe^{2+}

MnO_4^-

4H^+

\rightleftharpoons

$5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Reazioni di ossido-riduzione: bilanciamento

Separazione, che non è solo formale, di una reazione di ossido-riduzione in due semi-reazioni

Metodo minimalista: si prendono in considerazione solo gli atomi che cambiano il n.o.

- semi-reazione di ossidazione (perdita di elettroni)



- semi-reazione di riduzione (acquisto di elettroni)



Bilancio degli elettroni fra le due semireazioni e bilancio delle altre specie atomiche

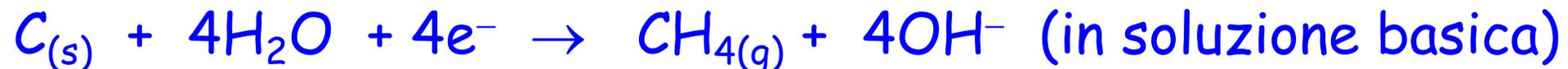
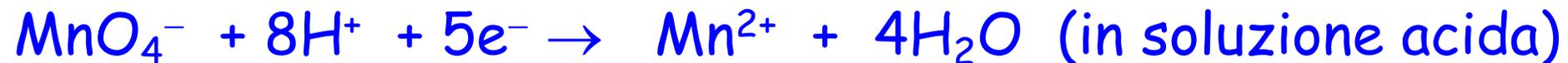
Reazioni di ossido-riduzione: bilanciamento

Il metodo chimicamente più corretto, soprattutto per le reazioni che avvengono in soluzione, è quello di considerare nelle semi-reazioni le specie chimiche realmente coinvolte, eventualmente bilanciando le cariche con H^+ o OH^- e gli idrogeni e gli ossigeni aggiungendo molecole di H_2O

- semi-reazione di ossidazione (perdita di elettroni)



- semi-reazione di riduzione (acquisto di elettroni)



Reazioni di ossido-riduzione: bilanciamento

Bilancio degli elettroni fra il riducente e l'ossidante e somma delle due semi-reazioni

Un punto da sottolineare

Poiché le due semi-reazioni avvengono nello stesso ambiente, si deve usare lo stesso ione per bilanciare le cariche

Un aspetto più complesso che necessita di svariati prerequisiti

Per identificare le specie realmente coinvolte nelle semi-reazioni, occorre considerare quelle che effettivamente sono dissociate in ioni (non lo sono i solidi e i gas e gli elettroliti deboli) e anche quelle più probabili per l'ambiente di reazione (ad es., NO_3^- indipendentemente dall'ambiente; HClO in ambiente acido e ClO^- in ambiente basico)

Reazioni di ossido-riduzione: non solo chimica inorganica

Le reazioni di ossido-riduzione in chimica organica:

combustione

ossidazione di alcoli, aldeidi e chetoni

riduzione di acidi carbossilici, aldeidi e chetoni

.....

.....

Le reazioni di ossido-riduzione in biochimica:

fotosintesi

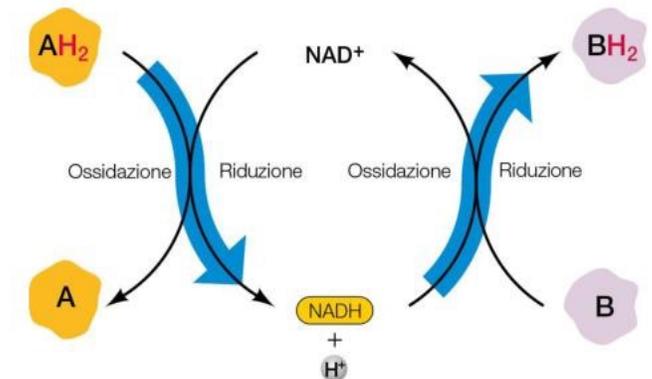
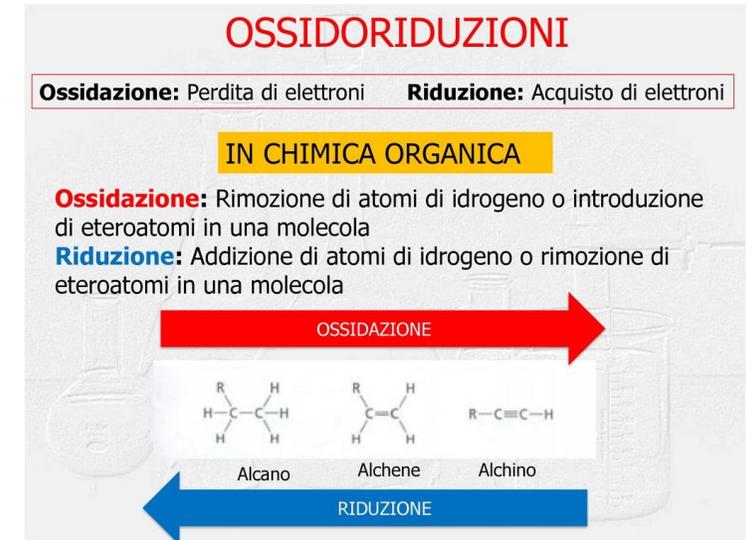
fermentazioni

enzimi

.....

.....

Uso dei numeri di ossidazione?



Nelle cellule le reazioni redox sono generalmente accompagnate da coenzimi che funzionano da trasportatori di elettroni e di atomi di idrogeno

Aggregate Redox Species Method - An Improved Oxidation Number Change Method for Balancing Redox Equations

Eni Generalić^{1, *}, Nives Vladislavić²

¹Informatics Support Center, Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Split, Croatia

²Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Split, Croatia

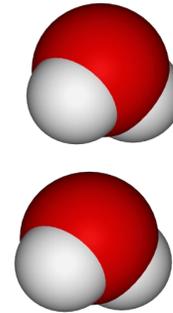
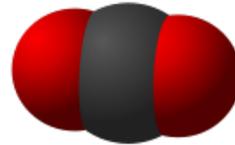
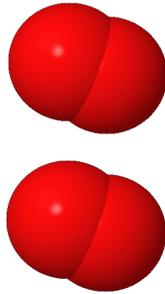
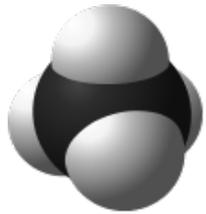
Abstract

This paper presents a variation of the oxidation number change method for balancing redox equations that is applicable to any type of redox reaction including ionic and molecular reactions. The Aggregate Redox Species (ARS) method is particularly suitable for reactions that cannot be "cleanly" separated into partial reactions of oxidation and reduction. This method solves the problem by aggregating all species with redox atoms into one equation, balancing the redox atoms in them and "freezing" their stoichiometric coefficients. Non-redox species are added to the "frozen" equation (ARS equation), after which all other atoms and charges are balanced. A program developed based on the suggested method proved to be successful at solving a large variety of redox equations, thus demonstrating that the oxidation number change method is a systematical and highly applicable method for balancing redox equations.

In ogni reazione i tre livelli della chimica



Simbolico



Ultra-microscopico



Macroscopico

I coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica collegano il mondo simbolico a quello ultra-micro e macro

Reazioni di ossido-riduzione: rapporti ponderali

Per calcolare la quantità di una specie chimica che reagisce con una determinata quantità di un'altra normalmente ci si basa sui coefficienti stechiometrici

Per le reazioni di ossido-riduzione questo problema può essere risolto con un metodo che prescinde dal bilanciamento della reazione e che, per esprimere la quantità di specie chimica, al posto della mole utilizza una nuova unità di misura, l'**equivalente**

$$ME(Ox) = \frac{MM(Ox)}{x_{Ox}} \qquad ME(Red) = \frac{MM(Red)}{x_{Red}}$$

$$n_{eq}(Ox) = \frac{\text{massa}(Ox)}{ME(Ox)} \qquad n_{eq}(Rd) = \frac{\text{massa}(Red)}{ME(Red)}$$

Pro e contro di questo metodo

I «contro» nell'uso degli equivalenti

I concetti di mole, massa molare e peso molecolare sono quantità fisse e caratteristiche di ogni specie chimica, mentre equivalente, massa equivalente e peso equivalente dipendono anche dalla reazione e di conseguenza per una stessa specie possono avere più valori

Inoltre, se è possibile etichettare una soluzione indicandone la sua molarità, non è possibile farlo in maniera univoca con la normalità

Una soluzione che contiene 1 mole di KMnO_4 in un litro ha una concentrazione:

- 1 M (sempre)
- 1 N (se MnO_4^- passa a ione MnO_4^{2-})
- 3 N (se MnO_4^- passa a MnO_2)
- 5 N (se MnO_4^- passa a ione Mn^{2+})

La IUPAC sconsiglia di usare gli equivalenti

Reazioni di ossido-riduzione e celle galvaniche

Si tratta di due modi diversi con cui si possono far avvenire i processi di trasferimento elettronico per cui, da un punto di vista didattico, conviene trattare insieme e connettere i due argomenti

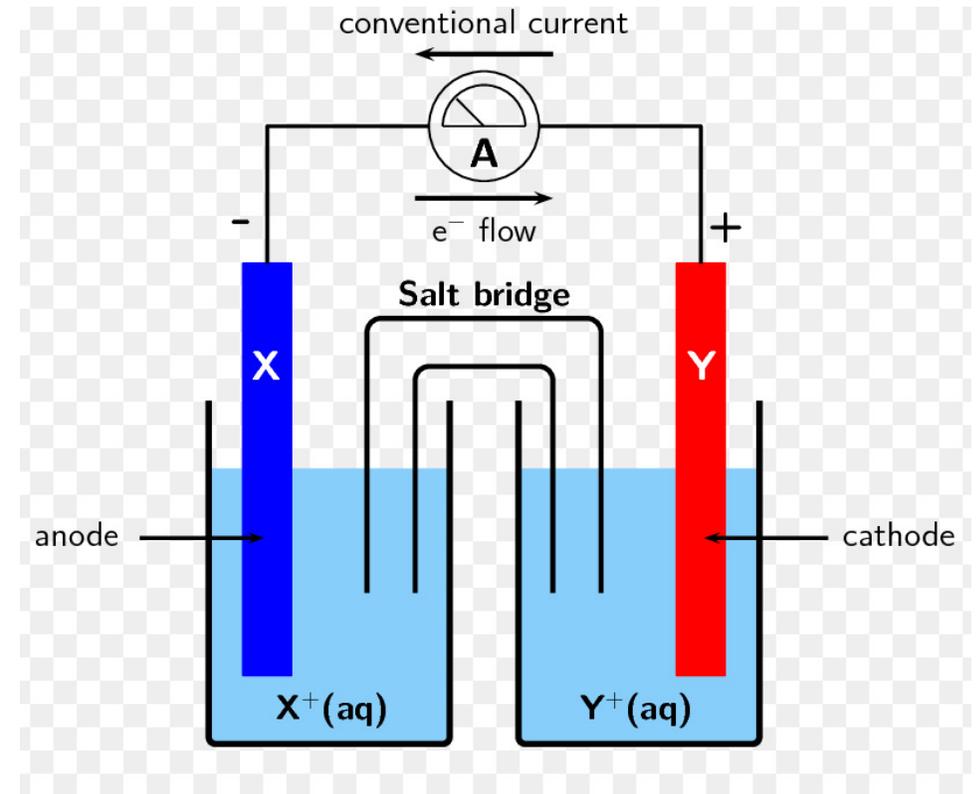
Il modo comune di far avvenire una reazione di ossido-riduzione consiste nel mescolare in soluzione i reagenti: in questo caso l'energia liberata dalla reazione viene dissipata in calore



Reazioni di ossido-riduzione e celle galvaniche

Se invece si separano fisicamente in modo appropriato i partner della reazione, il sistema ottenuto è capace di produrre corrente elettrica a spese di una reazione chimica spontanea

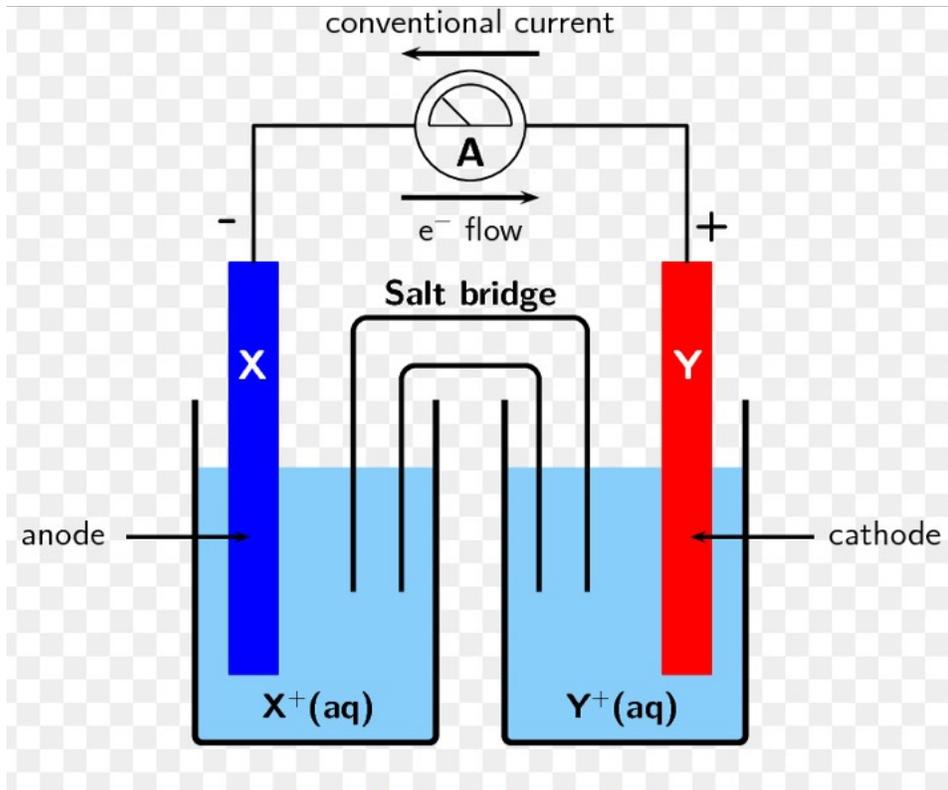
Cella galvanica: sistema in cui l'energia liberata dalla reazione non viene completamente dissipata sotto forma di calore, ma è convertita, almeno in parte, in lavoro elettrico utilizzabile



Cella galvanica

Celle galvaniche

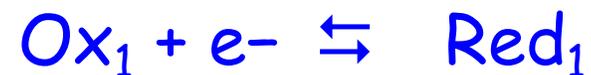
Qualsiasi ossido-riduzione che avvenga in soluzione può essere utilizzata, almeno in teoria, per costruire una cella galvanica



Cella galvanica

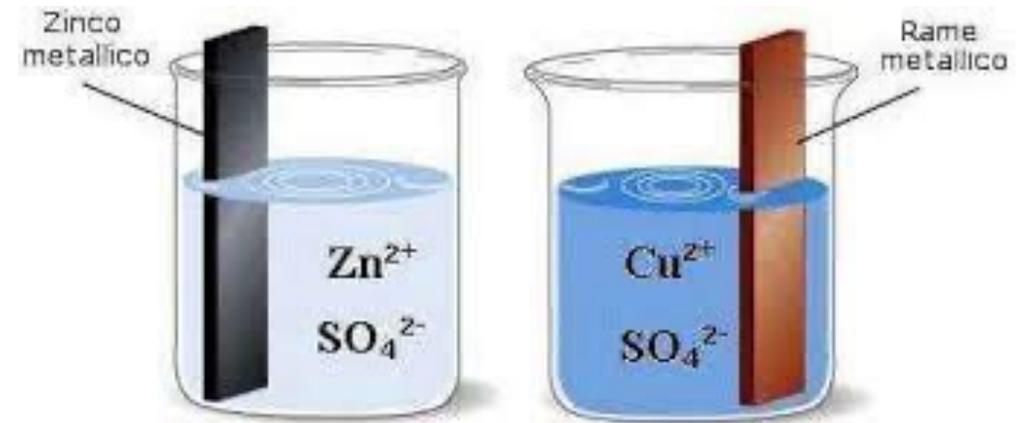
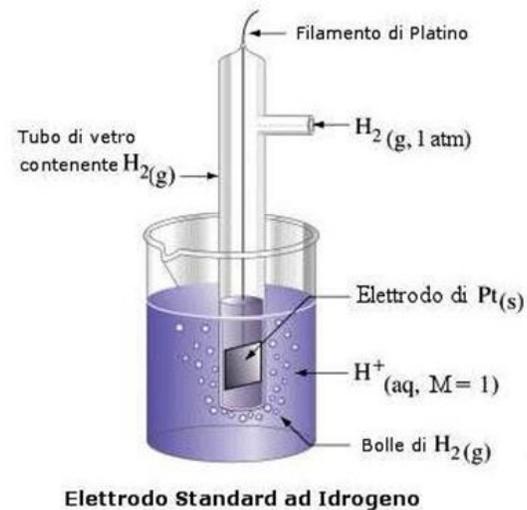
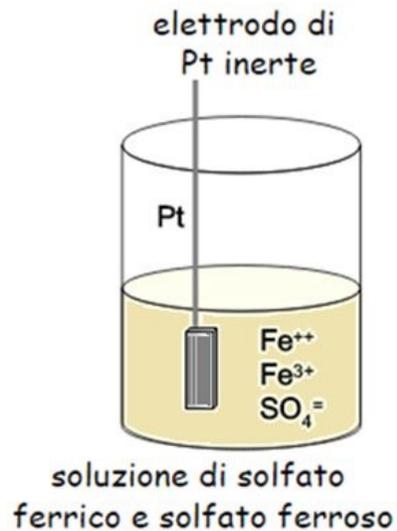
La cella galvanica è formata da due semicelle ciascuna delle quali deve contenere i reagenti e i prodotti (compreso H^+ o OH^-) delle due semi-reazioni che costituiscono la reazione di ossido-riduzione

Ogni semicella contiene quindi una coppia redox

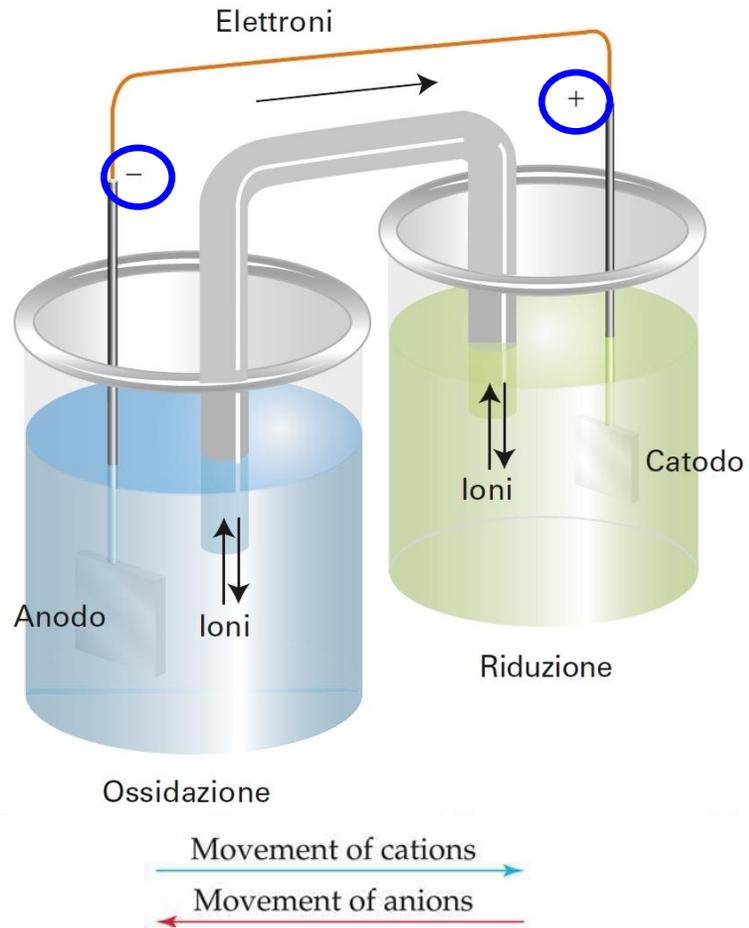


Celle galvaniche

Oltre ai reagenti e ai prodotti della semi-reazione, nella semicella deve anche essere presente un elettrodo (materiale conduttore); quando la semi-reazione coinvolge un metallo allo stato elementare, esso può essere l'elettrodo



Celle galvaniche



Le due semicelle devono essere messe in comunicazione attraverso un un ponte salino (compensare le cariche positive che scompaiono o si formano nelle semicelle)

Quando i due elettrodi sono collegati attraverso il circuito esterno, in una delle due semicelle avviene una semi-reazione di ossidazione, mentre nell'altra avviene una semi-reazione di riduzione

L'elettrodo della semicella in cui avviene l'ossidazione viene chiamato anodo (ha segno -), mentre quello della semicella in cui si verifica la riduzione è detto catodo (ha segno +)

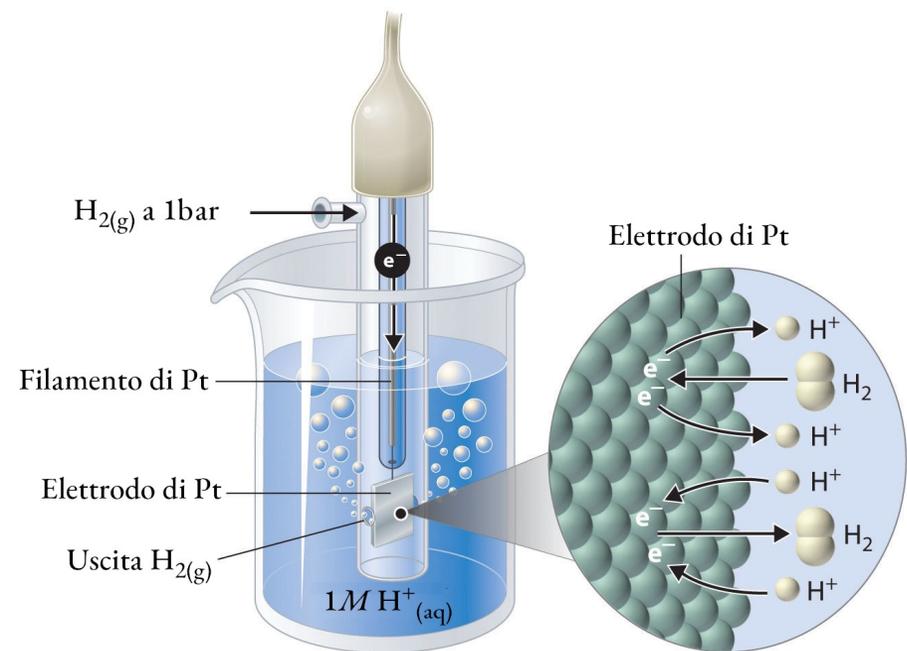
Semicelle in condizioni standard

Queste semicelle devono contenere tutte le specie (non solide) coinvolte nella semi-reazione, compreso H^+ (o OH^-), a concentrazione 1 M (pressione = 1 bar nel caso di un gas) a $T = 25^\circ C$

Il potenziale di queste semicelle è detto potenziale standard ed è indicato come E° (V)

**Elettrodo normale a idrogeno (NHE):
semicella di riferimento**

Per convenzione il potenziale standard di questa semicella è:
 $E^\circ = 0$ (V)



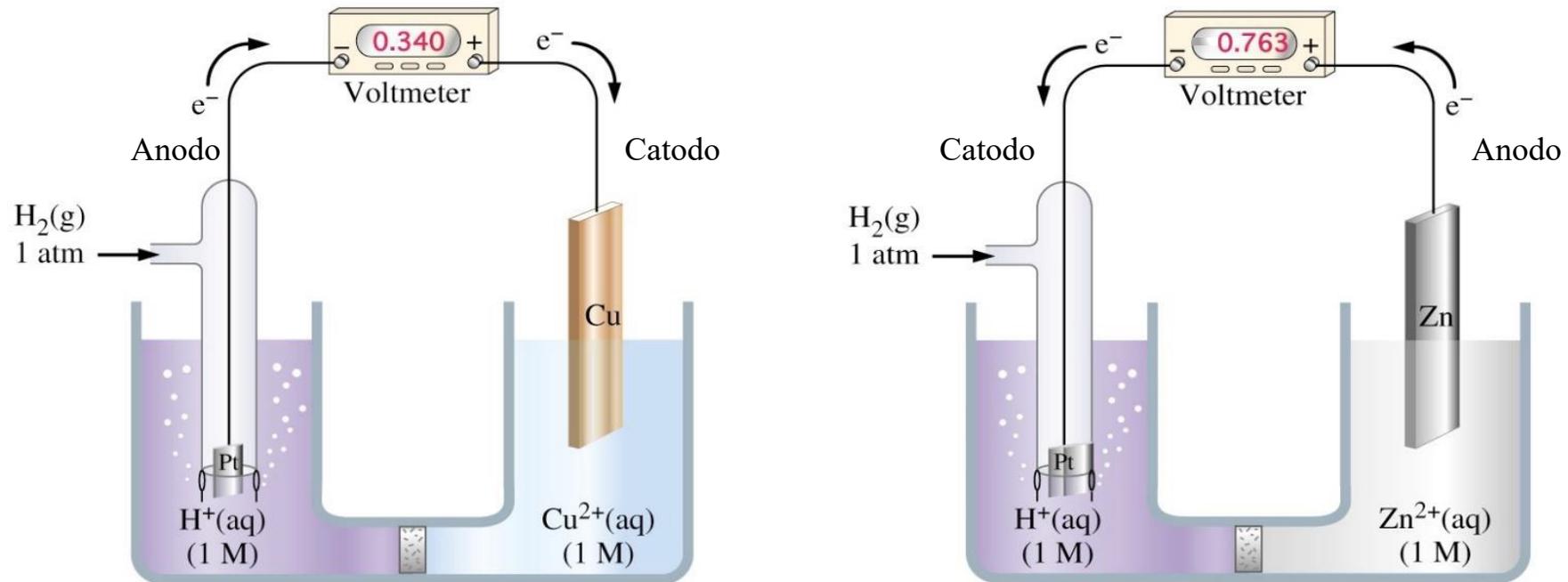
Semireazione sulla superficie di Pt
 $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

Potenziale delle semicelle in condizioni standard

Ogni semicella in condizioni standard viene accoppiata all'elettrodo normale a idrogeno; dalla misura della f.e.m. della cella si ricava

l' E° di ogni semicella:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$



Potenziale delle semicelle in condizioni standard

Convenzione con cui si scrivono le semi-reazioni:

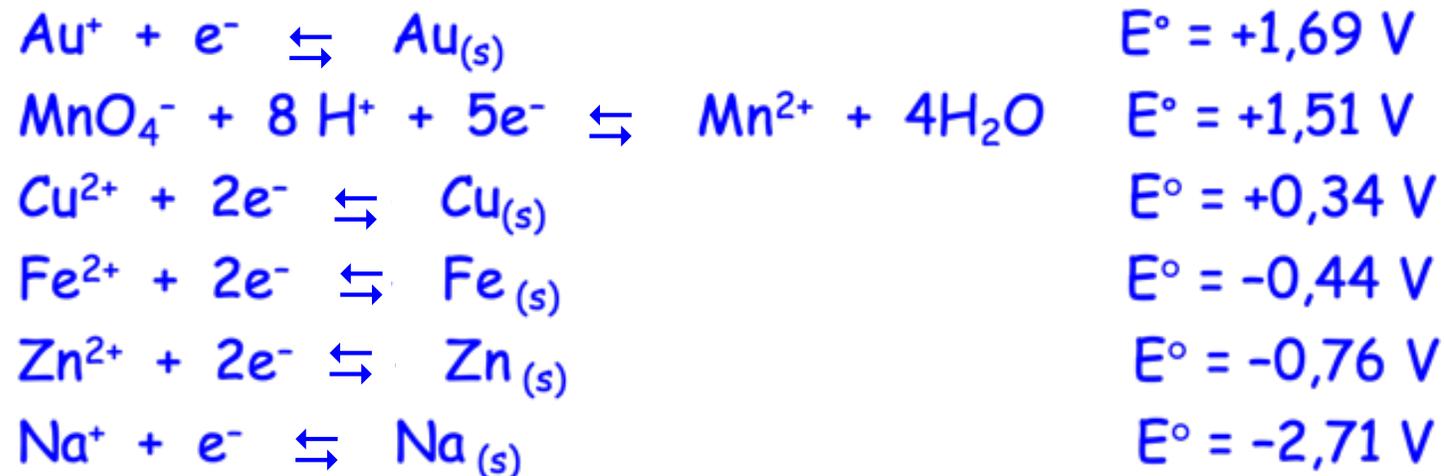
le semi-reazioni vengono scritte nel verso della riduzione

Convenzione del segno del potenziale:

$E^\circ > 0$ se la semicella prende elettroni da NHE

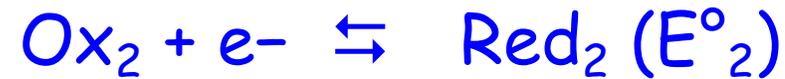
$E^\circ < 0$ se la semicella cede elettroni a NHE

Tutte le semi-reazioni di riduzione messe in ordine di E° decrescente costituiscono la Serie dei Potenziali Normali di Riduzione



Come prevedere l'andamento di un processo redox sulla base dei valori di E° delle semi-reazioni

Date due semi-reazioni



possono avvenire le due seguenti reazioni:



La reazione che avviene è quella per la quale $\Delta E^\circ > 0$

Come prevedere l'andamento di un processo redox sulla base dei valori di E° delle semi-reazioni

Regole empiriche

- l'ossidante Ox_1 ossida tutte le forme ridotte delle semi-reazioni di riduzione che si trovano sotto nella Serie dei Potenziali Normali di Riduzione
- il riducente Red_2 riduce tutte le forme ossidate delle semi-reazioni di riduzione che si trovano sopra nella Serie dei Potenziali Normali di Riduzione

Scendendo nella Serie dei Potenziali Normali di Riduzione decresce il potere ossidante di Ox e cresce il potere riducente di Red

Come prevedere l'andamento di un processo redox sulla base dei valori di E° delle semi-reazioni

Quando una specie chimica contiene un elemento che può ridursi (ossidarsi) a due o più numeri di ossidazione diversi, per identificare la semi-reazione favorita, è necessario ricorrere al prodotto fra il numero degli elettroni coinvolti e il potenziale standard di riduzione:

$$n \times E^\circ$$

Sono favorite (e quindi più probabili) le semi-reazioni di riduzione che hanno il prodotto maggiore e quelle di ossidazione che hanno il prodotto minore

Come prevedere l'andamento di un processo redox sulla base dei valori di E° delle semi-reazioni

Ad esempio, date le seguenti tre semi-reazioni di permanganato, un riducente con $E^\circ < 1,51 \text{ V}$ può ridurre MnO_4^- a MnO_2 , Mn^{3+} o Mn^{2+}

Semireazione	E° (V)	$n \times E^\circ$ (V)
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	+5,04
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,50	+6,00
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51	+7,55

La riduzione favorita, però, è quella a Mn^{2+} dal momento che ha il più alto valore di $n \times E^\circ$

Potenziale di riduzione e concentrazione

I potenziali di riduzione variano al variare delle concentrazioni delle varie specie coinvolte nella semi-reazione

Questa dipendenza è espressa dall'equazione di Nernst:

$$E_T = E^\circ_T - \frac{R \times T}{n \times F} \ln Q$$

E_T = potenziale di riduzione alla temperatura T

E°_T = potenziale di riduzione standard alla stessa temperatura

R = costante universale dei gas espressa in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

T = temperatura assoluta

n = numero di elettroni coinvolti nella semi-reazione bilanciata

F = costante di Faraday che rappresenta la carica elettrica di una mole di elettroni

Q = quoziente di reazione applicato alla semi-reazione scritta nel senso della riduzione e bilanciata (non devono comparire il solvente, le specie solide o liquide pure e neanche gli elettroni, dal momento che il loro numero è già riportato nella frazione che moltiplica $\ln Q$)

Potenziale di riduzione e concentrazione

Usualmente i potenziali di riduzione vengono considerati a 25°C per cui, passando da logaritmi naturali a decimali e dati i valori di R e F, l'equazione di Nernst diventa:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Ad esempio, per la semi-reazione



l'equazione di Nernst è:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{14} \log \frac{p(\text{Cl}_2)}{[\text{ClO}_4^-]^2 \times [\text{H}^+]^{16}}$$

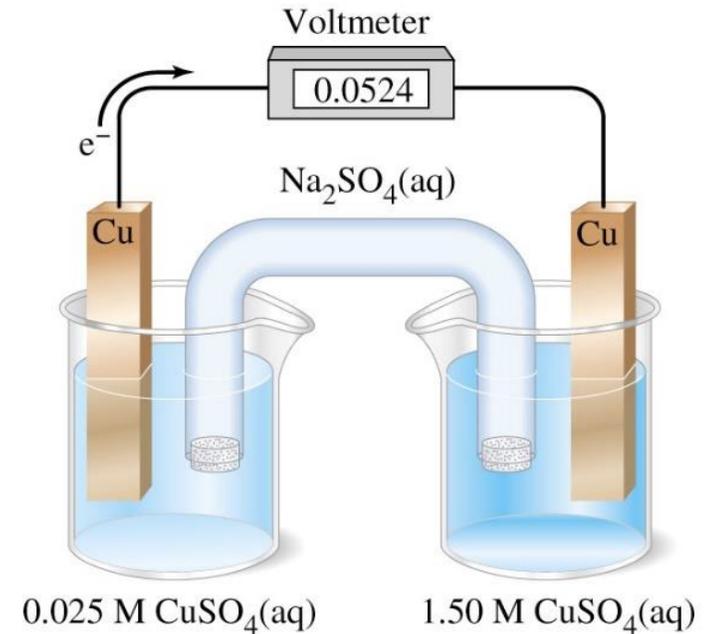
Accoppiando due semicelle in condizioni non standard, per stabilire i processi che avvengono valgono le stesse regole viste per le semicelle in condizioni standard

Celle galvaniche a concentrazione

La dipendenza dei potenziali dalle concentrazioni permette di costruire celle galvaniche con la stessa coppia redox nelle due semicelle, purché a concentrazioni diverse, dette celle galvaniche a concentrazioni

Ad es., collegando due semicelle, una formata da Cu immerso in una soluzione di Cu^{2+} 0,025 M e l'altra da Cu immerso in una soluzione di Cu^{2+} 1,5 M, nella prima si ha l'ossidazione di Cu a Cu^{2+} (anodo), mentre nella seconda si ha la riduzione di Cu^{2+} a Cu (catodo) in quantità esattamente equivalente

La cella cessa di funzionare (i potenziali delle due semicelle si uguagliano) quando le concentrazioni di Cu^{2+} nelle due semicelle diventano uguali



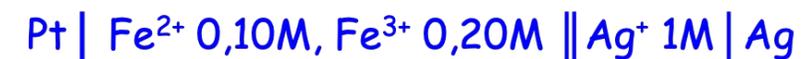
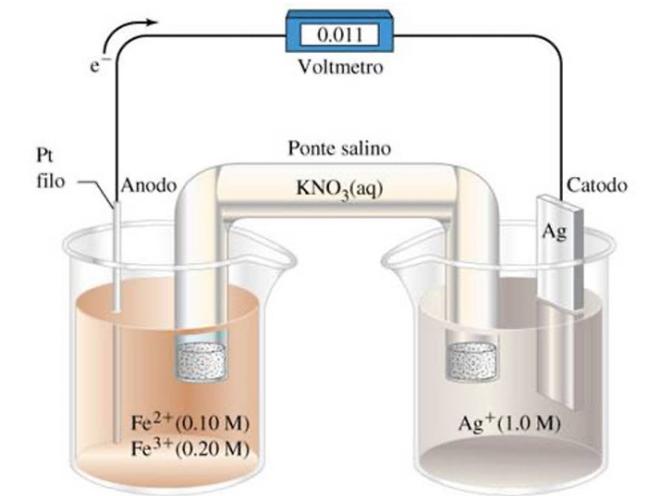
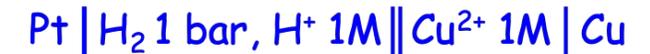
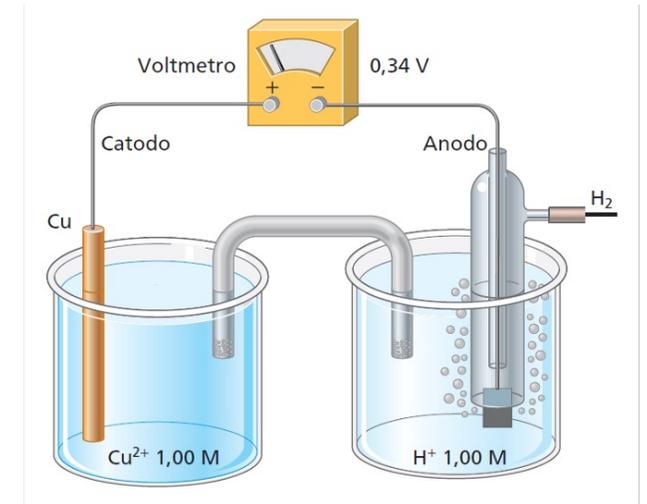
L'energia elettrica prodotta deriva da un aumento dell'entropia

Rappresentazione sintetica di una cella galvanica

Partendo da sinistra:

- l'anodo
- i reagenti e i prodotti della semi-reazione di ossidazione (tranne l'acqua, ma H^+ o OH^-) e la loro concentrazione
- i reagenti e i prodotti della semi-reazione di riduzione (tranne l'acqua, ma H^+ o OH^-) e la loro concentrazione
- il catodo

Le linee verticali indicano le separazioni tra fasi diverse, mentre la doppia linea indica la giunzione tra le due semicelle



Potenziale di riduzione e pH

Di solito per valutare l'andamento di una reazione di ossido-riduzione in condizioni non standard si usano i valori di E° ; questo non può essere fatto quando sono coinvolti ioni H^+ (o OH^-) la cui concentrazione, potendo variare di molti ordini di grandezza, influenza pesantemente i valori di Q e quindi quelli dei potenziali

Ad esempio, in ambiente acido ($pH = 0$):



Si può dedurre che la reazione complessiva che avviene spontaneamente è quella di comproporzione del cloro:

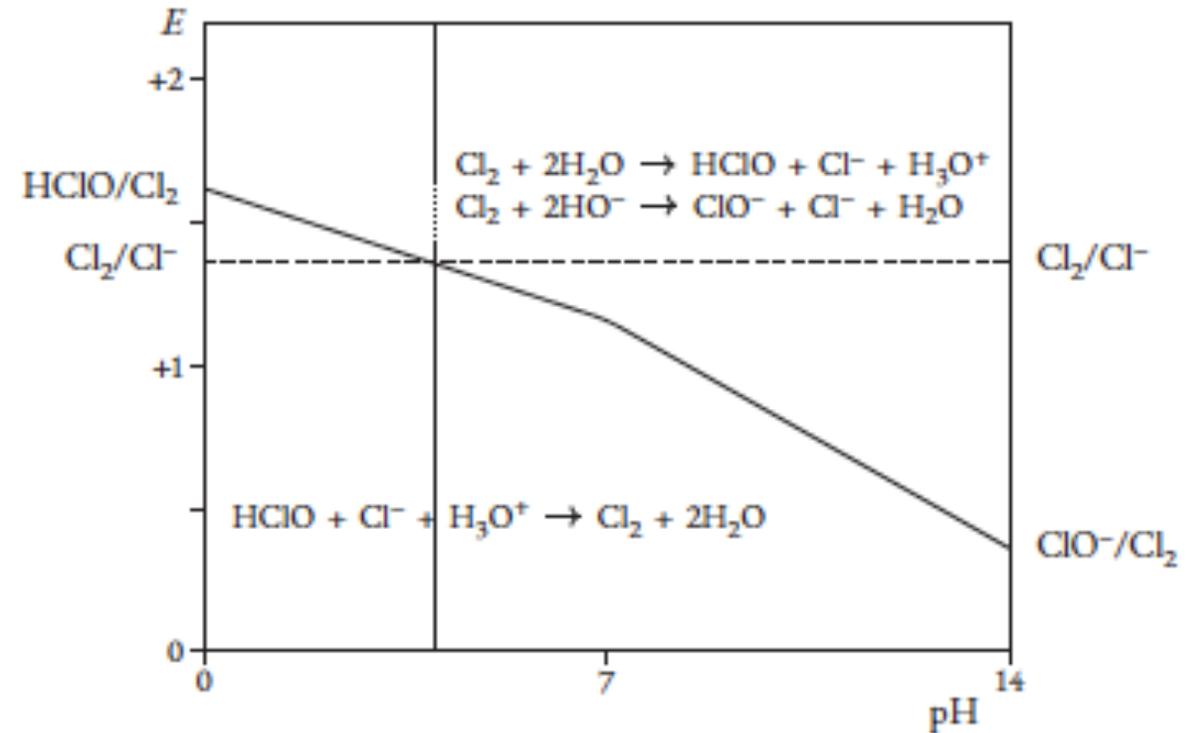


N.B. Questo è il motivo per cui non si deve mescolare candeggina con acido muriatico

In ambiente basico (pH = 14) invece:



In queste condizioni la reazione spontanea è la disproporzione di Cl_2 , inversa a quella che avviene in ambiente acido:



Dipendenza dal pH dei potenziali di riduzione delle coppie HClO/Cl_2 (ClO^-/Cl_2) e Cl_2/Cl^- e della loro reazione

Semicelle a potenziale costante

È utile avere semicelle il cui potenziale rimane costante (o per lo meno vari molto poco) durante il funzionamento per un tempo più o meno lungo; un metodo semplice per raggiungere lo scopo è quello di costruire semicelle che coinvolgono solo specie solide (come avviene nelle pile commerciali), ma è anche possibile operare in modo che la concentrazione delle specie coinvolte rimanga costante

Semicelle a potenziale costante

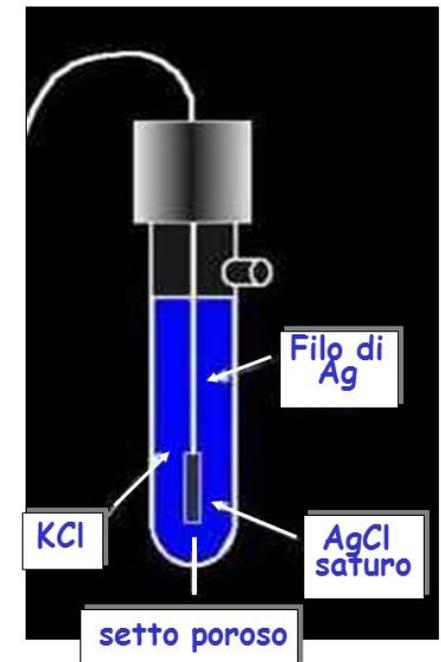
Una semicella di questo tipo è costituita da un elettrodo di argento metallico immerso in una soluzione satura di AgCl in presenza di $\text{AgCl}_{(s)}$ e contenente KCl saturo; la concentrazione di Ag^+ nella soluzione e quindi il potenziale di riduzione della semicella sono determinati dal prodotto di solubilità di AgCl e dal forte eccesso di Cl^- :

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-]$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{R \times T}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{ps}}$$

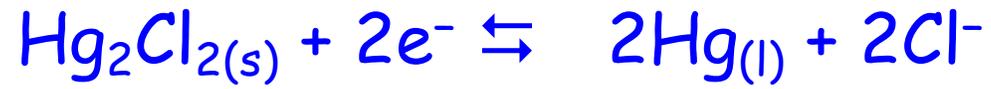
Questa semicella è usata come riferimento (a 25 °C ha un potenziale di riduzione pari a +0,199 V vs NHE)

Elettrodo ad Ag/AgCl



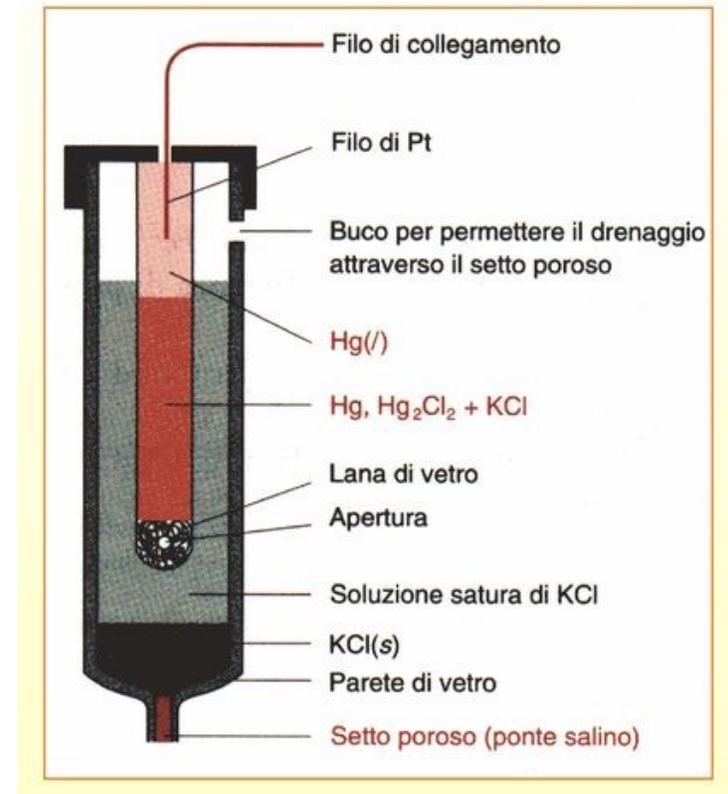
Semicelle a potenziale costante

Un'altra semicella che funziona a potenziale pressoché costante si basa sulla semi-reazione:



L'elettrodo è costruito depositando una pasta formata da mercurio e calomelano su un filo di platino ed è immerso in una soluzione satura di KCl

Anche questa semicella viene usata come riferimento ed è detta elettrodo a calomelano saturo (SCE); a 25 °C ha un potenziale di riduzione pari a +0,241 V rispetto a NHE

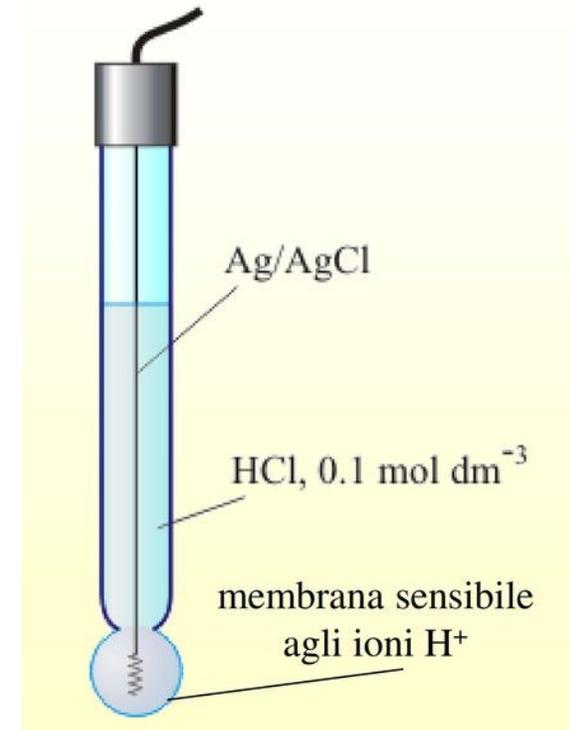


Semicella per la determinazione del pH

Per determinare la concentrazione idrogenionica di una soluzione si potrebbe usare qualsiasi semi-reazione che coinvolge ioni H^+ (o ioni OH^-); in pratica si utilizzano i cosiddetti elettrodi a vetro

L'elettrodo a vetro è costruito in modo tale che il suo potenziale è funzione della concentrazione di H^+ della soluzione in cui è immerso essendo capace di "comunicare" con la soluzione attraverso una sottile membrana di un vetro permeabile agli ioni H^+

Potenziometri predisposti per le misure di pH vengono detti piaccametri e permettono di valutare il pH con una precisione molto maggiore degli indicatori



Celle galvaniche e lavoro elettrico

La trattazione termodinamica può essere limitata facendo notare che tra i due elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale ΔE , ΔE° in condizioni normali

Se da un elettrodo all'altro passano «n» mol di elettroni si compie un lavoro elettrico pari a:

$$\text{lavoro elettrico} = \Delta E^\circ \times nF$$

Celle galvaniche e lavoro elettrico

Se e quando si conoscerà l'equazione di Gibbs-Helmholtz, si dirà che questo lavoro elettrico corrisponde all'energia libera

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

I due contributi di calore e aumento del disordine che compaiono nell'equazione sono quelli che si (dis)perdono nella reazione cortocircuitata nel becher

Nel caso delle celle galvaniche

$$\Delta G^\circ = -(\Delta E^\circ \times nF)$$

Questa relazione permette di ricavare la K di una reazione di ossido-riduzione dal valore di ΔE°

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \times \Delta E^\circ$$

Costanti di equilibrio di reazioni di ossido-riduzione a 25 °C, in funzione di ΔE° e del numero n di elettroni scambiati

ΔE° (V)	n	K
0,050	1	7,0
0,050	2	$4,9 \times 10^1$
0,050	3	$3,4 \times 10^2$
0,10	1	$4,9 \times 10^1$
0,10	2	$2,4 \times 10^3$
0,10	3	$1,2 \times 10^5$
0,20	1	$2,4 \times 10^3$
0,20	2	$5,7 \times 10^6$
0,20	3	$1,4 \times 10^{10}$
0,50	1	$2,8 \times 10^8$
0,50	2	$7,8 \times 10^{16}$
0,50	3	$2,2 \times 10^{25}$

Reazioni di ossido-riduzione e reazioni acido-base: analogie

- 3) come una reazione di ossido-riduzione coinvolge due coppie redox coniugate, così una reazione acido-base avviene fra due coppie acido-base coniugate
- 4) come una specie chimica è condizionata nella propria attività ossidante o riducente dal partner, così non si può parlare in senso assoluto di comportamento acido o basico di una specie chimica, perché questa proprietà è condizionata dalla presenza di un'altra coppia acido-base coniugata
- 5) le reazioni di dismutazione, in cui un'unica specie funziona da ossidante e da riducente, (ad es. $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$), sono analoghe alla reazione di autoprotolisi, dove la stessa specie si comporta sia da acido che da base

Reazioni di ossido-riduzione e reazioni acido-base: analogie

- 6) come il potenziale di riduzione è una misura della tendenza ad acquistare elettroni della forma ossidata di una coppia redox coniugata, così la costante di dissociazione basica misura la forza con cui il componente basico di una coppia acido-base acquista un protone
- 7) come la coppia redox H^+/H_2 è il riferimento comune per misurare le proprietà ossido-riduttive di tutte le coppie redox, così l'acqua viene usata come riferimento comune per misurare le proprietà delle coppie acido-base

Importante differenza: in una coppia redox possono essere coinvolti più elettroni (MnO_4^-/Mn^{2+}), in una coppia acido-base, in accordo con la teoria di Lowry-Brønsted, è coinvolto sempre un solo protone ($H_3PO_4/H_2PO_4^-$; HSO_4^-/SO_4^{2-})