

REAZIONI REDOX (Reazioni di OSSIDO-RIDUZIONE)

Sono reazioni molto diffuse che trovano numerosissime applicazioni in ambito chimico (chimica industriale, elettrochimica, chimica biologica,...)

Sono reazioni in cui i reagenti si scambiano elettroni

- Quando una specie chimica cede elettroni, la specie si ossida.
- Quando una specie chimica acquista elettroni, la specie si riduce.

Perciò una reazione redox coinvolge una specie che si ossida ed una che si riduce.

I prodotti della reazione saranno le forme ossidate e ridotte dei reagenti.

In analogia con le reazioni acido-base secondo Bronsted-Lowry, in una reazione redox si identificano due coppie di sostanze.

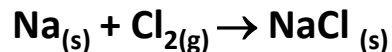
Ogni specie chimica sarà perciò presente sotto forma di una coppia redox che sarà costituita dalla sua forma ossidata e da quella ridotta.

Le reazioni redox sono caratterizzate dal fatto che gli elementi che cedono o acquistano elettroni cambiano il proprio numero di ossidazione.

In particolare:

- quando un elemento si riduce il suo numero di ossidazione diminuisce.
- quando un elemento si ossida il suo numero di ossidazione aumenta.

Bilanciamento di una reazione redox



Il Na ha N.Ox. = 0

Il Cl_2 ha N.Ox. = 0

in NaCl Il sodio ha N.Ox. = + 1 ed il cloro – 1.

Per cui, il sodio aumenta il N.Ox. e quindi si ossida, mentre il cloro diminuisce il suo N. Ox. e quindi si riduce.

I due processi redox possono essere rappresentati separatamente attraverso due semi-reazioni che devono essere bilanciate :

- Ossidazione:



- Riduzione

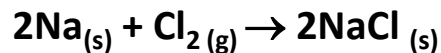


Per bilanciare la reazione complessiva bisogna fare in modo che il numero di elettroni scambiato tra i reagenti sia uguale.

Quindi bisognerà moltiplicare x 2 la semireazione di ossidazione del sodio:



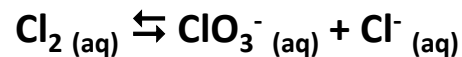
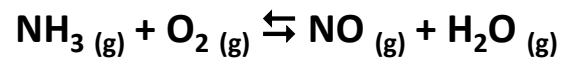
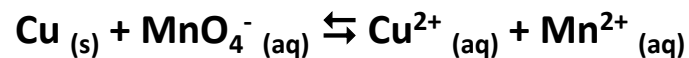
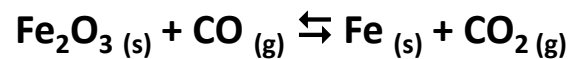
In questo modo, sommando le due semireazioni, si avrà la reazione complessiva bilanciata:



Metodo di bilanciamento delle reazioni redox mediante le semireazioni

- scomporre la reazione redox in semireazioni indicanti i processi di riduzione e ossidazione.
- bilanciare le semireazioni; prima gli elementi che scambiano gli elettroni e poi eventualmente bilanciando ossigeno ed idrogeno (se presenti) utilizzando le specie H_2O , H^+ (o H_3O^+) o OH^- .
- moltiplicare le semireazioni bilanciate per i fattori necessari affinché nella reazione complessiva i reagenti scambino un numero uguale di elettroni.
- sommare le semireazioni e semplificare le specie chimiche uguali eventualmente presenti sia nei reagenti che nei prodotti.
- controllare il bilanciamento della reazione complessiva

Esempi:



(questa è una reazione di [disproporzionamento](#) in cui la stessa specie chimica dà origine sia al processo di ossidazione che a quello di riduzione).

ELETTROCHIMICA

Studia la relazione tra *l'energia chimica*, collegata alla *trasformazione della materia*, e *l'energia elettrica*, collegata al *trasferimento di elettroni*.

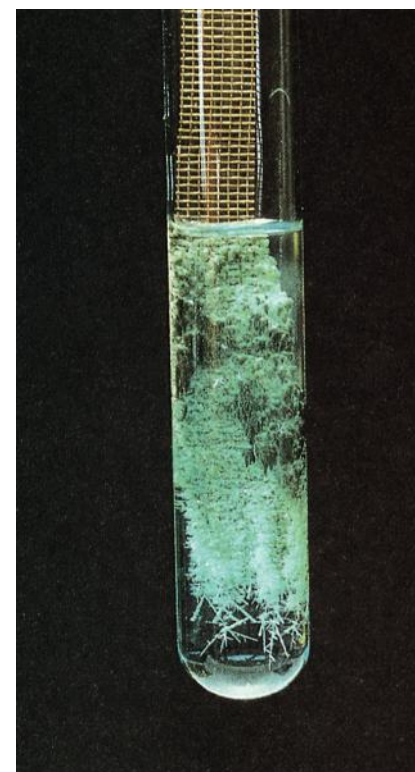
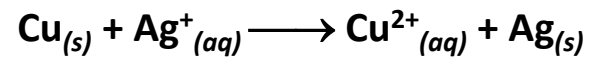
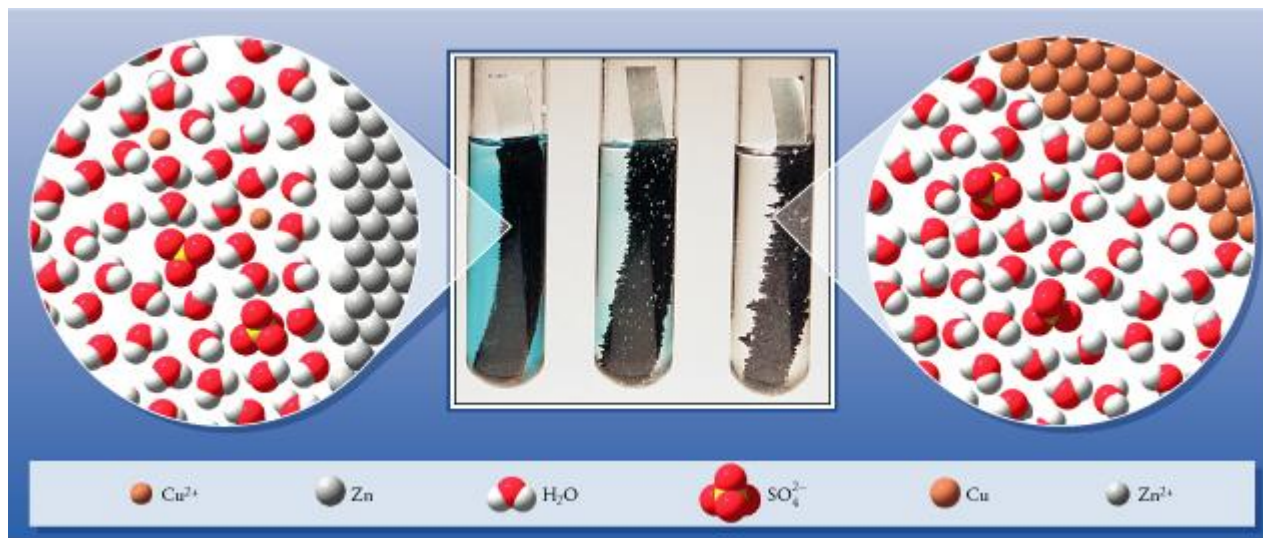
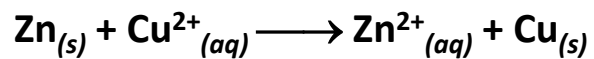
Per questo motivo tutte le reazioni chimiche di interesse in ambito elettrochimico sono quelle in cui avviene uno scambio di elettroni (reazioni redox).

La trasformazione tra l'energia elettrica e quella chimica viene sfruttata realizzandola nelle celle elettrochimiche.

In particolare:

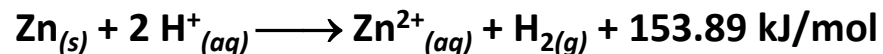
- La conversione dell'energia chimica in energia elettrica viene realizzata sfruttando reazioni redox spontanee che vengono condotte all'interno di celle elettrochimiche chiamate celle galvaniche o pile.
- La conversione dell'energia elettrica in energia chimica viene realizzata facendo avvenire reazioni redox non spontanee all'interno di celle elettrochimiche dette celle elettrolitiche.

Esempi di reazioni redox non realizzate in celle elettrochimiche:



La cella galvanica

Consideriamo come esempio la seguente reazione redox spontanea:



La reazione può essere formalmente divisa nelle due semireazioni di ossidazione e riduzione:



Se si vuole sfruttare questa reazione per produrre energia elettrica è necessario fare avvenire il processo chimico in maniera tale da poter far passare gli elettroni in un filo conduttore.

Se la reazione viene fatta avvenire in un singolo contenitore questo non avviene perché gli elettroni verranno scambiati direttamente dalle specie chimiche coinvolte.

Invece, facendo avvenire le due semireazioni in contenitori diversi (detti semicelle), possiamo forzare gli elettroni a scorrere dal contenitore dove vengono liberati (cioè dove avviene l'ossidazione) a quello in cui vengono consumati (cioè dove avviene la riduzione) attraverso un filo elettrico esterno

In questo modo è possibile trasformare l'energia prodotta dalla reazione in lavoro elettrico.

Realizzazione di una cella galvanica:

Immergiamo un pezzo di Zn metallico in un contenitore contenente una soluzione di ioni Zn^{2+} in concentrazione 1 M (semicella 1). In un altro contenitore (semicella 2), immergiamo un pezzo di Pt metallico in una soluzione contenente ioni H^+ in concentrazione 1 M e facciamo gorgogliare H_2 gassoso (alla pressione parziale di 1 atm) sul Pt.

Le due semicelle vengono collegate elettricamente attraverso un filo conduttore che unisce i due metalli (Zn e Pt).

Per completare il circuito e permettere il funzionamento della cella galvanica si inserisce un tubo a U (*ponte salino*) riempito con una soluzione satura di un sale solubile, per esempio KCl.

Il ponte salino ha un ruolo fondamentale poiché dal momento che nella semicella di ossidazione vengono prodotti ioni positivi (Zn^{2+}) e nella semicella di riduzione vengono consumati ioni positivi (H^+) si creerebbe uno squilibrio di cariche elettriche che non permetterebbe alle soluzioni contenute nelle semicelle di essere elettricamente neutre (condizione che deve essere sempre soddisfatta). Lo squilibrio di carica viene compensato dal ponte salino nel quale gli ioni negativi (nell'esempio Cl^-) fluiranno laddove c'è un accumulo di carica positiva (nell'esempio nella semicella 1), mentre gli ioni positivi (K^+) fluiranno laddove c'è un accumulo di carica negativa (semicella 2).

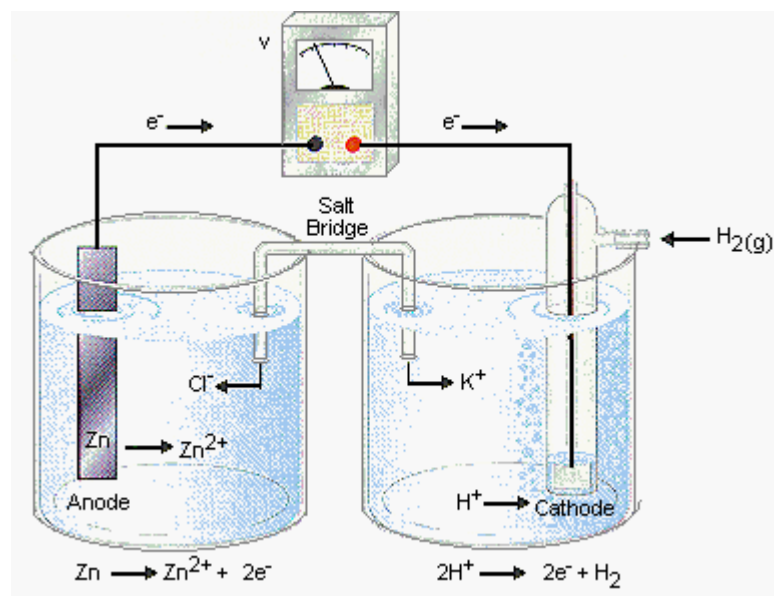
Ovviamente è necessario che il sale contenuto nel ponte salino sia inerte nei confronti della reazione redox che viene fatta avvenire nella cella.

Abbiamo creato un sistema in cui gli elettroni possono fluire da una semicella all'altra.

Gli atomi di Zn sulla superficie del metallo perdono elettroni formando ioni Zn^{2+} che vanno nella soluzione. Gli elettroni rilasciati fluiscono invece nel circuito e si possono muovere verso il Pt dove vengono acquistati dagli ioni H^+ per formare H_2 .

Quindi in una **CELLA GALVANICA** (detta anche **CELLA VOLTAICA** o **PILA**) una reazione redox spontanea viene sfruttata per generare corrente elettrica. Le due semicelle vengono comunemente chiamate elettrodi.

- l'elettrodo al quale avviene la semireazione di ossidazione si chiama anodo e rappresenta il polo negativo della cella
- l'elettrodo al quale avviene la semireazione di riduzione si chiama catodo e rappresenta il polo positivo della cella.



Il potenziale di cella

Il potenziale di una cella galvanica (anche definito forza elettromotrice, fem, della cella) indica la capacità della cella di fare lavoro elettrico, ovvero di spingere gli elettroni attraverso il circuito.

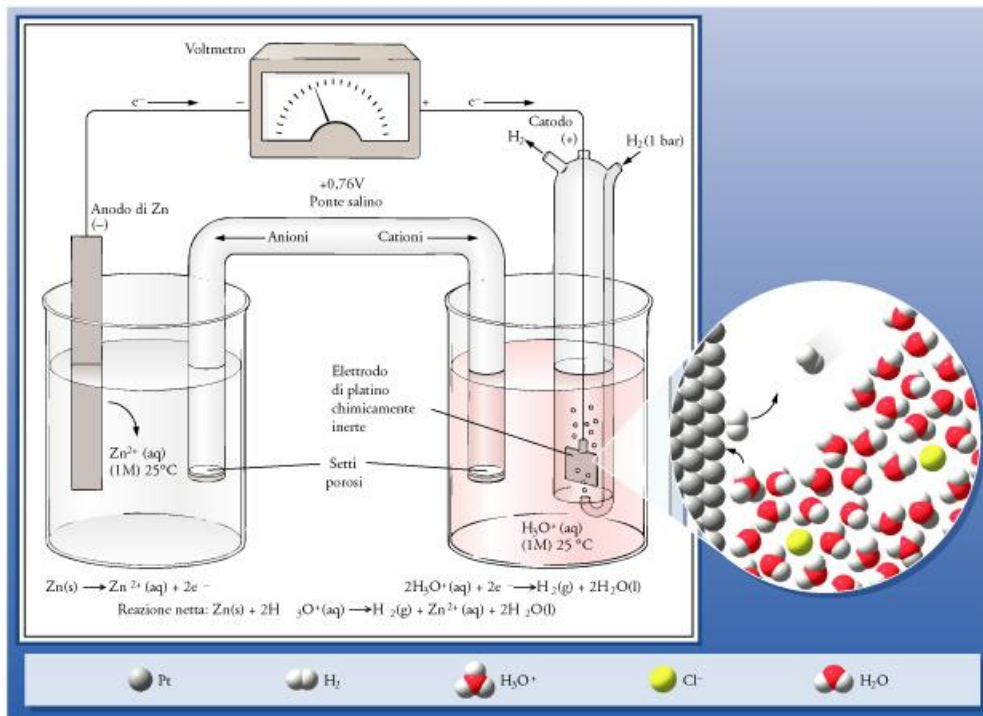
Rappresenta la differenza tra i potenziali delle due semicelle che costituiscono la cella. Analogamente ad altre grandezze termodinamiche, il valore assoluto del potenziale di cella non è misurabile sperimentalmente.

E' però possibile ottenere sperimentalmente la differenza tra il potenziale di due semicelle. Per questo motivo, attraverso la scelta di una semicella di riferimento è possibile confrontare tra loro i potenziali di semicelle diverse.

L'elettrodo di riferimento che è stato scelto è *l'elettrodo standard ad idrogeno (SHE) che non è altro che il catodo della pila descritta in precedenza (una lamina di Pt spugnoso immerso in una soluzione di HCl 1 M, su cui gorgoglia H_2 gassoso alla pressione di 1 atm.)*

Per convenzione a questo elettrodo è stato assegnato un potenziale di 0 V.

Quindi per poter determinare sperimentalmente il potenziale di un qualunque elettrodo lo si collega all'elettrodo SHE e attraverso un voltmetro si esegue la lettura del potenziale di cella. Poiché il potenziale dell'elettrodo SHE è zero, quello letto è il potenziale della semicella di interesse.



Il potenziale di una cella galvanica dipende anche dalla concentrazione di tutte le specie coinvolte nella reazione, dalla pressione parziale degli eventuali gas coinvolti nella reazione e dalla temperatura di lavoro. Perciò per poter confrontare i potenziali di semicelle diverse occorre fissare alcune condizioni.

Tali condizioni vengono definite standard e sono:

- **La concentrazione di tutti i soluti coinvolti nel processo redox deve essere pari a 1 M.**
- **La pressione parziale di tutti i gas coinvolti nel processo redox deve essere pari a 1 atm.**
- **La temperatura di lavoro è 25 °C.**

I potenziali di cella misurati in queste condizioni si chiamano *potenziali standard* e vengono indicati come E° .

Per poter confrontare correttamente i valori dei potenziali standard di semicelle diverse è necessario che questi siano riferiti allo stesso processo redox (ossidazione o riduzione).

Di norma si preferisce utilizzare i potenziali standard di riduzione.

Il potenziale standard di una cella galvanica fornisce anche informazioni sulla *spontaneità della reazione redox che avviene nella cella*.

Infatti esiste una relazione che lo lega alla variazione di energia libera standard ΔG° della reazione:

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

dove n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione redox bilanciata ed F è la costante di Faraday ($\approx 96500 \text{ C mol}^{-1}$).

Quindi, affinché una reazione redox sia spontanea e possa essere utilizzata per produrre energia elettrica, il valore di E° deve essere positivo ($E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$).

Se una reazione redox non è spontanea nella direzione in cui viene scritta, lo sarà nella direzione inversa.

	semi-reazione	$E^{\circ}_{\text{red}} \text{ (V)}$
Elevata tendenza ad ossidarsi ↓	$\text{K}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{K}$	-2.924
	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Ba}$	-2.90
	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Ca}$	-2.76
Forti Riducenti	$\text{Na}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Na}$	-2.7109
	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Mg}$	-2.375
	$\text{H}_2 + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{H}^-$	-2.23
	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Al}$	-1.706
	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Mn}$	-1.04
	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Zn}$	-0.7628
	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74
	$\text{S} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{S}^{2-}$	-0.508
	$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41
	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Fe}$	-0.409
	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Co}$	-0.28
	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Ni}$	-0.23
	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Sn}$	-0.1364
	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Pb}$	-0.1263
	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Fe}$	-0.036
	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{H}_2$	0.0000
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.0895
	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \longrightarrow \text{Cu}^+$	0.158
	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Cu}$	0.3402

	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \longrightarrow 4 \text{OH}^-$	0.401
	$\text{Cu}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Cu}$	0.522
	$\text{I}_3^- + 2 \text{e} \longrightarrow 3 \text{I}^-$	0.5338
	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	0.588
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.770
	$\text{Ag}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Ag}$	0.7996
	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Hg}$	0.851
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{OH}^-$	0.88
	$\text{HNO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e} \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.96
	$\text{Br}_{2(aq)} + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{Br}^-$	1.087
	$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e} \longrightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1.19
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.195
	$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Pt}$	1.2
	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.208
	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.33
	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.3583
	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.467
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.491
Elevata tendenza a ridursi ↓	$\text{Au}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Au}$	1.68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.776
	$\text{Co}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	1.842
Forti Ossidanti	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2.05
	$\text{F}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow 2 \text{HF}$	3.03

**Quali informazioni si possono trarre analizzando i valori dei potenziali standard?
E' possibile dedurre se una reazione redox è spontanea oppure no.**

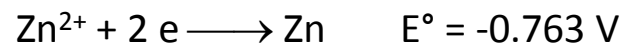
Il potenziale standard di una cella galvanica è la differenza tra il potenziale del catodo (cioè dove avviene il processo di riduzione) e quello dell'anodo (cioè dove avviene il processo di ossidazione):

$$\Delta E^0_{cella} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo}$$

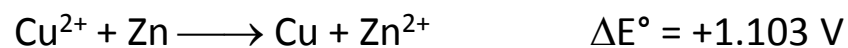
Importante: entrambi i potenziali standard devono riferirsi allo stesso processo (es. riduzione).

Se ΔE risulta essere positivo allora la reazione è spontanea nel senso in cui è stata scritta, se è negativo la reazione sarà spontanea nella direzione inversa.

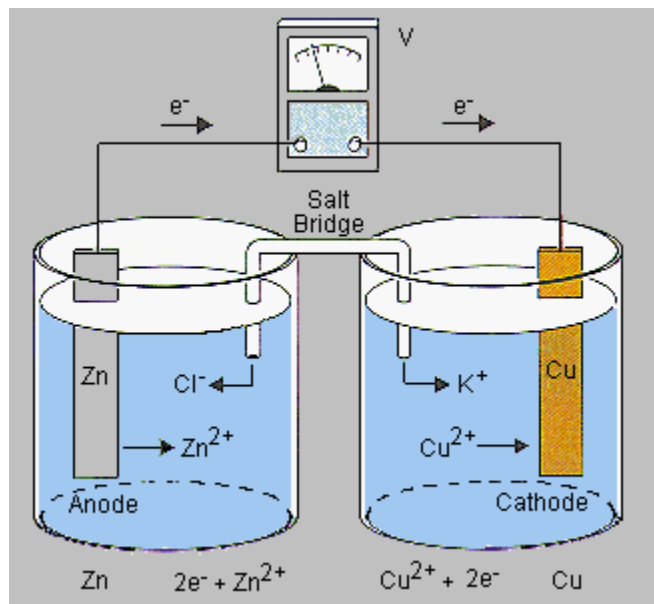
ES: PILA DANIELL



non spontanea

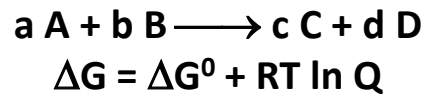


spontanea



Il potenziale di cella in condizioni non standard

Avendo definito la relazione che lega il potenziale standard E° alla variazione di energia libera standard ΔG° , è ragionevole pensare che in condizioni non standard il potenziale di cella ΔE sia collegato al ΔG da una relazione simile ($\Delta G = -n F \Delta E$)



dove R è la costante universale dei gas ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e Q è il quoziente di reazione descritto dalle concentrazioni delle specie chimiche coinvolte nella reazione:

$$\Delta G = -n F \Delta E \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

PERTANTO

$$-n F \Delta E = -n F E^\circ + RT \ln Q \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

DIVIDENDO TUTTI I TERMINI PER $(-nF)$:



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

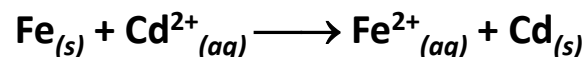
Equazione di Nernst; a 25°C (298K) l'equazione diventa:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Quando la reazione arriva all'equilibrio ($Q = K_{eq}$) il potenziale della cella sarà 0. Quindi:

$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$
$$\log K_{eq} = \frac{n \Delta E^{\circ}}{0.0592} \longrightarrow K_{eq} = 10^{\left(\frac{n \Delta E^{\circ}}{0.0592}\right)}$$

Determinare il potenziale della cella in cui viene fatta avvenire la reazione:



a) condizioni standard

$$\Delta E = \Delta E^0 = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}} - E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}}$$

$$\Delta E = -0.4 - (-0.41) = 0.01 \text{ V}$$

b) IN CONDIZIONI NON STANDARD: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$

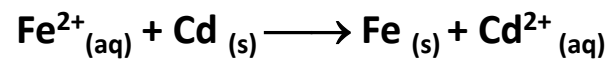
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = +0.01 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} =$$

$$\Delta E = +0.01 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.10}{1.0} = 0.04 \text{ V}$$

c) in condizioni non standard: $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$

$$\Delta E = +0.01 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0}{0.10} = -0.02 \text{ V}$$

La reazione in queste condizioni non avviene nel verso scritto, ma in quello opposto.



In alternativa a questo metodo, il potenziale di una cella può essere determinato calcolando prima i potenziali di riduzione delle due semicelle separatamente attraverso l'equazione di Nerst:

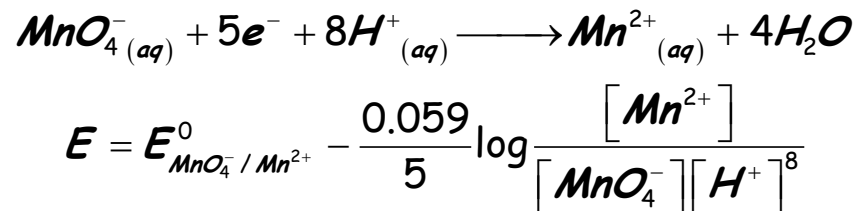
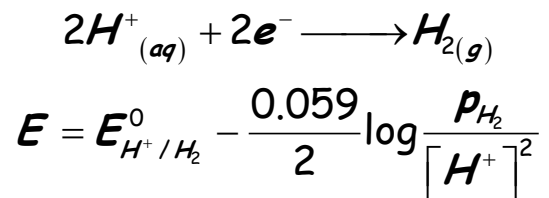
$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]} = -0.4 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1} = -0.43 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Fe^{2+}]} = -0.41 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1} = -0.41 \text{ V}$$

e poi facendo la differenza tra il valore più positivo (che rappresenta la semicella che funge da catodo) e quello meno positivo (che rappresenta l'anodo).

$$\Delta E = E_{Fe^{2+}/Fe} - E_{Cd^{2+}/Cd} = -0.41 - (-0.43) = 0.02 \text{ V}$$

Nello scrivere l'equazione di Nerst per una semicella (oppure per la cella intera) bisogna indicare la concentrazione di tutte le specie solubili coinvolte e la pressione parziale delle specie gassose.



Elettrolisi

Le pile utilizzano l'energia prodotta durante una reazione chimica spontanea per trasportare elettroni attraverso un circuito esterno. E' però possibile costruire una cella che utilizzi corrente elettrica per fare avvenire reazioni redox che altrimenti non avverrebbero spontaneamente (processo di elettrolisi).

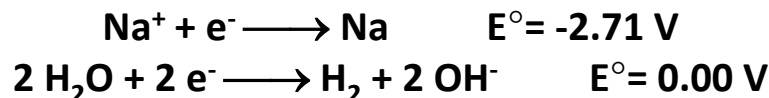
Tali celle prendono il nome di **celle elettrolitiche**.

Vediamo cosa succede elettrolizzando una soluzione acquosa di NaCl.

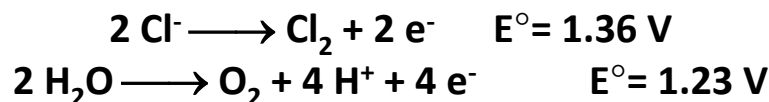
Una sorgente di corrente continua è collegata ad una coppia di elettrodi inerti immersi nella soluzione di NaCl: gli ioni Na^+ si muoveranno verso l'elettrodo negativo mentre gli ioni Cl^- si muoveranno verso l'elettrodo positivo.

Inoltre sono anche possibili l'ossidazione e la riduzione dell'acqua:

Elettrodo negativo (catodo):



Elettrodo positivo (anodo):

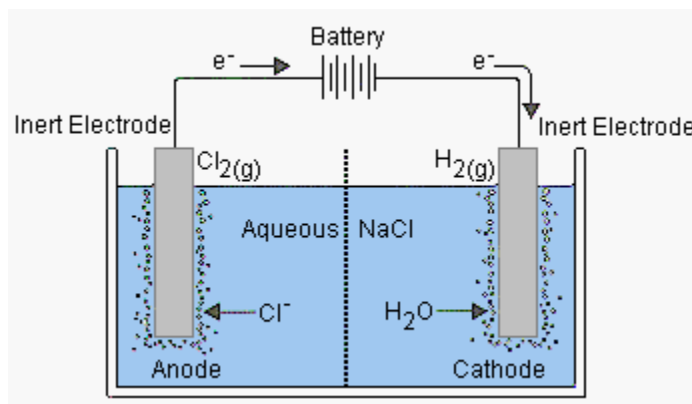


Per prevedere quale saranno le reazioni che avverranno ai due elettrodi occorre analizzare i valori dei potenziali standard.

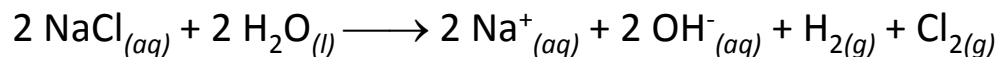
- La semireazione che avverrà di preferenza al catodo sarà quella caratterizzata da un potenziale di riduzione più positivo.

- La semireazione che avverrà di preferenza all'anodo sarà quella caratterizzata da un potenziale di riduzione meno positivo.

Di conseguenza al catodo si ridurrà di preferenza l'acqua (liberando H_2) , mentre all'anodo la notevole similitudine nei potenziali standard farebbe prevedere la produzione di una miscela di Cl_2 ed O_2 .



In realtà, dato che le condizioni sperimentali differiscono notevolmente da quelle standard, risulta favorita all'anodo la produzione di Cl_2 . In definitiva l'elettrolisi di una soluzione acquosa di NaCl produce H_2 e Cl_2 gassosi ed una soluzione di NaOH .



I processi elettrolitici sono molto importanti a livello industriale dove costituiscono uno dei metodi principali per la produzione e la raffinazione dei metalli.

Per esempio i metalli alcalini possono essere ottenuti allo stato metallico attraverso l'elettrolisi di loro sali allo stato fuso.

