

ZANICHELLI

Simonetta Klein

Il racconto della chimica

ZANICHELLI

Capitolo 18

Le redox e l'elettrochimica

ZANICHELLI

Sommario

1. Le reazioni di ossidoriduzione o redox
2. Chimica ed elettricità

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

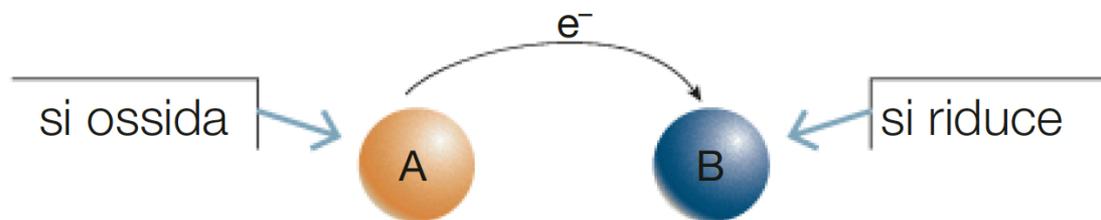
L'**elettrochimica** studia la relazione tra fenomeni chimici e fenomeni elettrici.

Le sue applicazioni riguardano diversi sistemi e sono numerose:

- **processi biologici** come la fotosintesi
- l'estrazione, la lavorazione e la corrosione dei **metalli**
- la produzione di **elettricità** mediante reazioni chimiche
- le scorte di elettricità presenti nelle **pile**.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Le **reazioni di ossidoriduzione** o **redox** sono dei processi nei quali certi atomi A cedono elettroni ad altri atomi B che li acquistano.



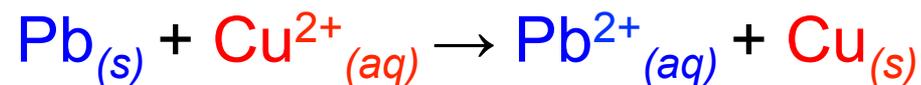
La cessione di elettroni è detta **ossidazione**: l'atomo A si ossida.

L'acquisto di elettroni è detto **riduzione**: l'atomo B si riduce.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Ogni ossidazione è accompagnata dalla corrispondente riduzione. Per questo si parla di ossidoriduzione.

Per esempio nella reazione:



Il piombo ha ceduto elettroni, quindi si è ossidato, lo ione rame li ha acquistati e si è ridotto.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

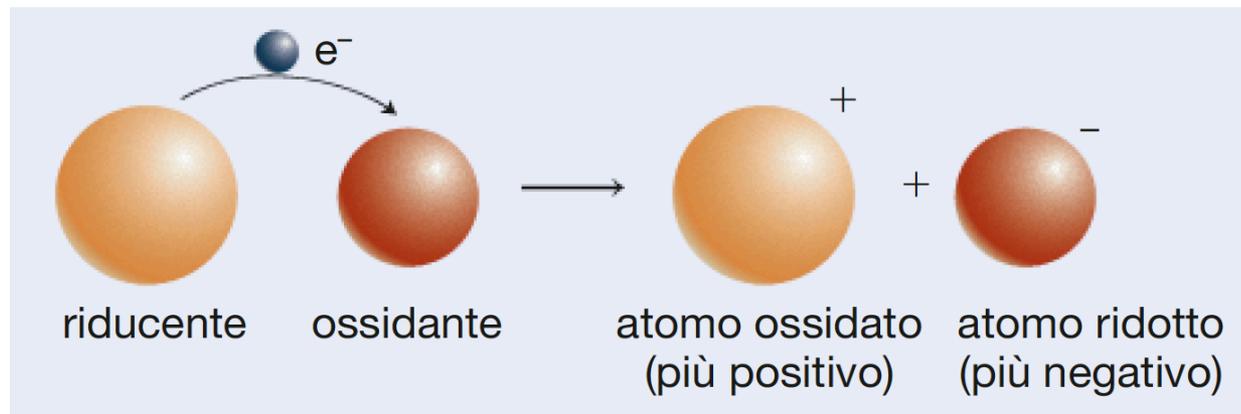
Per evidenziare il trasferimento di elettroni, l'equazione chimica si può dividere in due **semireazioni**:



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

In ogni redox la sostanza che si ossida provoca la riduzione di un altro reagente, perciò è detta **riducente**.

La specie che si riduce provocando l'ossidazione dell'altra si chiama **ossidante**.



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Il **numero di ossidazione n.o.** corrisponde alla carica elettrica convenzionale che un atomo possiede.

Coincide con la carica reale negli ioni monoatomici, mentre è puramente convenzionale negli atomi impegnati in uno o più legami covalenti. In tal caso il n.o. viene calcolato attribuendo gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Il numero di ossidazione è pari a zero per tutti gli atomi allo stato elementare.

Nella scrittura simbolica il n.o. si scrive tra parentesi in apice, con la notazione algebrica del segno. Per esempio lo ione solfato SO_4^{2-}



Per **attribuire i numeri di ossidazione** ci sono convenzioni pratiche che è utile seguire per rendere più facile e automatica la procedura.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Regola A: stato elementare. Negli atomi allo stato elementare il n.o. è uguale a zero.

Regola B: specie neutra. In una specie chimica neutra la somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi è zero.

Regola C: ione monoatomico. In uno ione monoatomico il n.o. coincide con la carica dello ione. Per esempio Cu^{2+} ha n.o. pari a +2.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Regola D: ione poliatomico. In uno ione poliatomico la somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi è pari alla carica dello ione.

Regola E: idrogeno. H in tutti i composti, esclusi gli idruri metallici, ha n.o. = +1.

Regola F: l'ossigeno. O in tutti i composti, esclusi i perossidi, ha n.o. = -2. Nei perossidi ha invece n.o. = -1.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

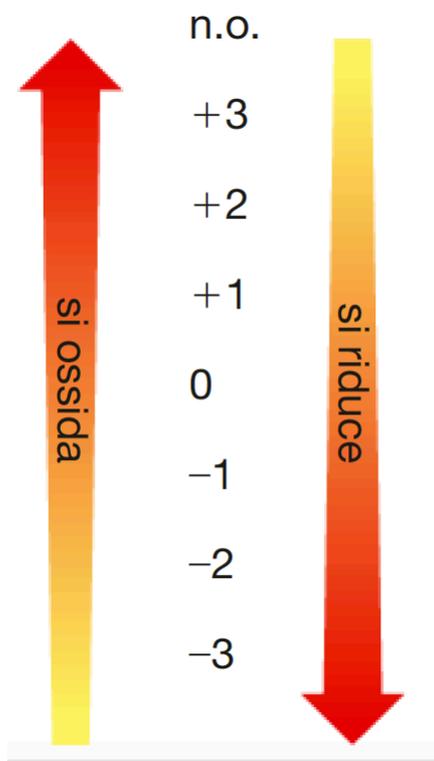
Regola G: metalli alcalini. I metalli del gruppo I in tutti i composti hanno n.o. = +1.

Regola H: metalli alcalino-terrosi. I metalli del gruppo II in tutti i composti hanno n.o. = +2.

Regola I: alogenuri. Gli ioni alogenuro del gruppo VII hanno n.o. = -1.

Regola L: ioni poliatomici inalterati. Negli ioni poliatomici che partecipano inalterati a un processo redox i n.o. dei singoli atomi non variano.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox



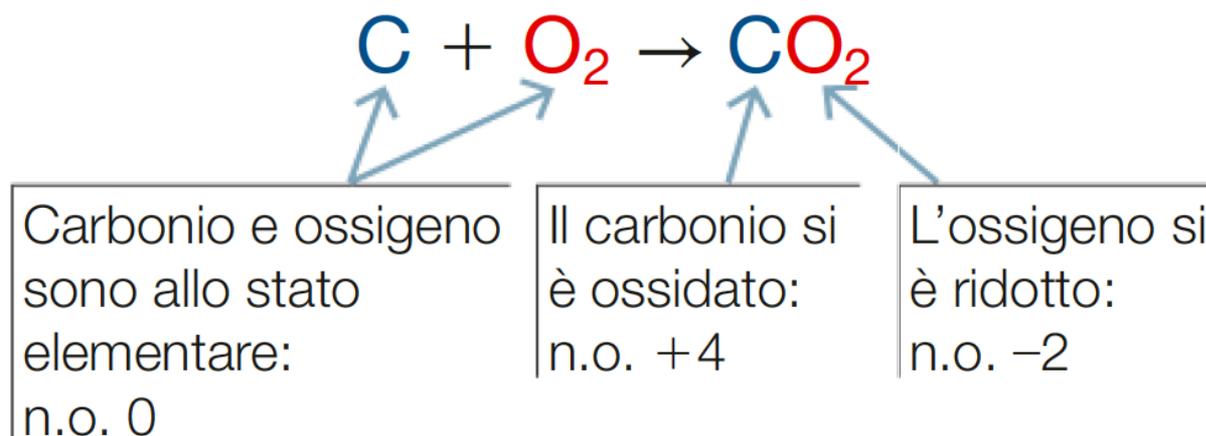
Un atomo si ossida quando il suo numero di ossidazione aumenta algebricamente. Un atomo si riduce se il suo n.o. cala.

Due specie chimiche che differiscono per il numero di ossidazione di un atomo costituiscono una **coppia di ossidoriduzione** o **coppia redox**. Per esempio Mg^{2+}/Mg .

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Ogni volta che si forma un ossido per reazione di un metallo o di un non metallo con l'ossigeno avviene una redox: l'ossigeno acquista elettroni dall'altro elemento.

Anche la combustione è una reazione redox.



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

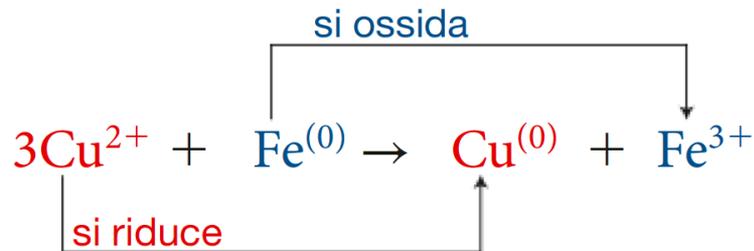
Per **bilanciare** una redox bisogna tener presente che il numero di elettroni ceduti dagli atomi che si ossidano deve essere uguale al numero di elettroni catturati dagli atomi che si riducono.

È necessario seguire alcune regole:

1. **Le formule.** Si scrivono le formule di tutti i reagenti e di tutti i prodotti.
2. **I numeri di ossidazione.** Si attribuiscono i n.o. a tutti gli atomi.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

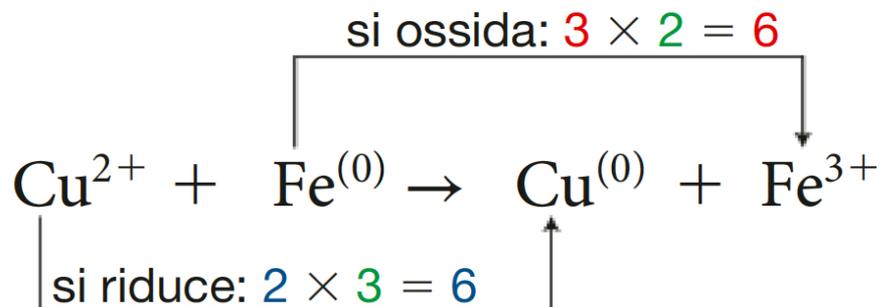
3. **Le coppie redox.** Si individuano le coppie redox e si uniscono con due frecce, sulle quali si scrive rispettivamente «si ossida» e «si riduce».



4. **Il numero di elettroni scambiati.** Si scrive su ciascuna freccia il numero di elettroni acquistati o ceduti.

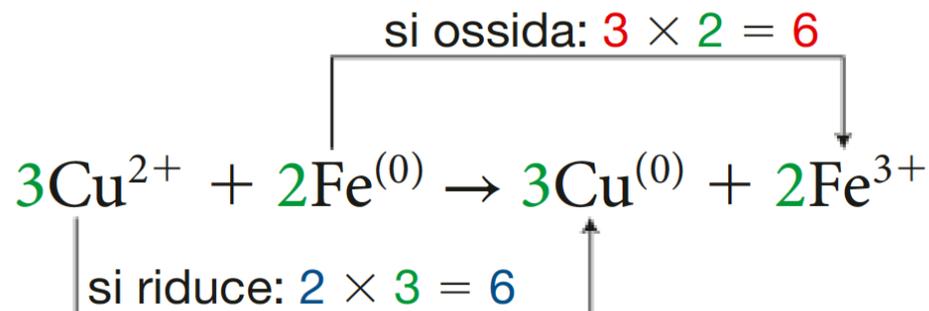
Le reazioni di ossidoriduzione o redox

5. I coefficienti matematici. Si moltiplicano i numeri degli elettroni scambiati per i coefficienti che, rispettivamente, danno lo stesso prodotto (minimo comune multiplo).



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

6. I coefficienti stechiometrici. Si trascrivono i coefficienti così trovati sull'equazione alle estremità delle rispettive frecce.



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Lo stesso risultato si ottiene separando l'equazione in due semireazioni:



I coefficienti di ciascun reagente devono essere scelti in modo che gli elettroni ceduti con la semireazione di ossidazione siano uguali a quelli acquistati nella semireazione di riduzione.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

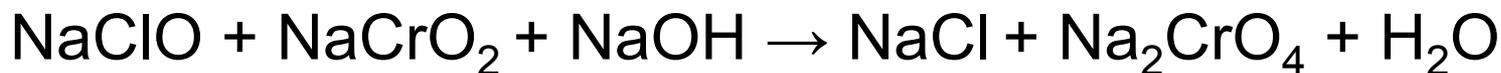
Nelle reazioni in soluzione acquosa quasi sempre sono coinvolti **ioni H^+ e ioni OH^-** , che , pur non partecipando allo scambio di elettroni, influenzano direttamente il processo.

Pertanto per bilanciare un'equazione di ossidoriduzione in soluzione acquosa occorre specificare se l'ambiente è acido o basico.

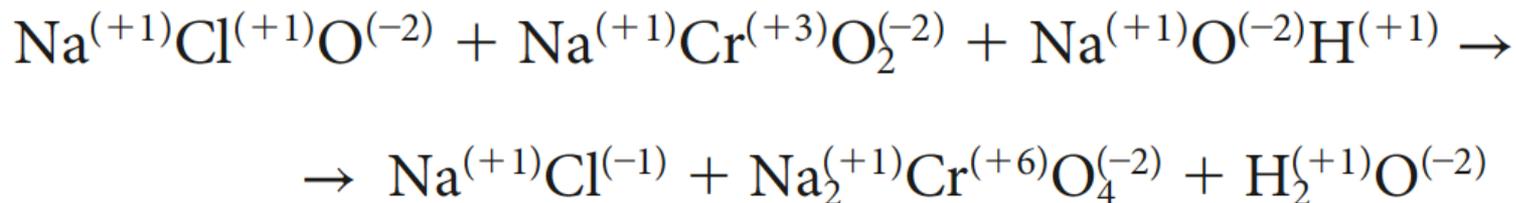
Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Per una redox reale, con tutte le specie scritte in **forma neutra**, la sequenza di operazioni da seguire per bilanciare la reazione risulta un po' più complessa.

1. Le formule

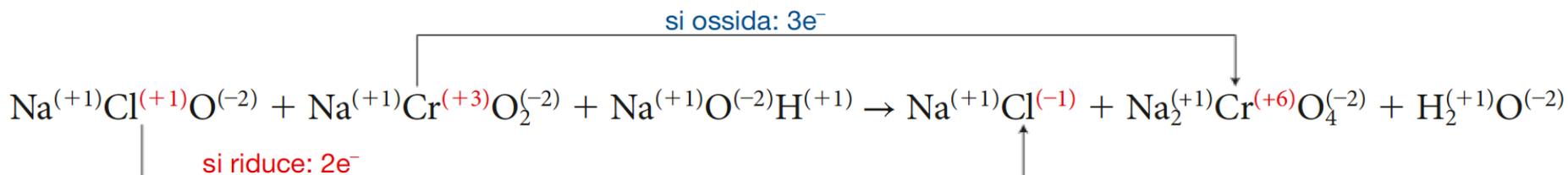


2. I numeri di ossidazione

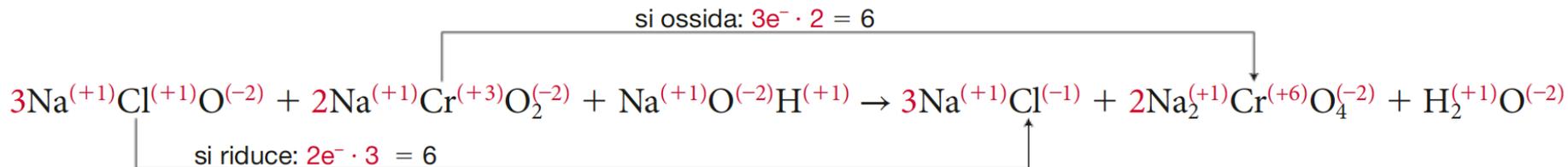


Le reazioni di ossidoriduzione o redox

3. Le coppie redox



4. Il numero di elettroni scambiati. Si bilanciano gli elettroni scrivendo i coefficienti davanti ai singoli componenti della coppia redox.

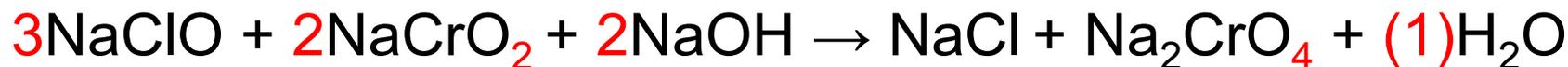


Le reazioni di ossidoriduzione o redox

5. e 6. I coefficienti matematici e stechiometrici.

Restano da bilanciare l'idrossido di sodio e l'acqua.

Si analizzano in successione Na, H e O.

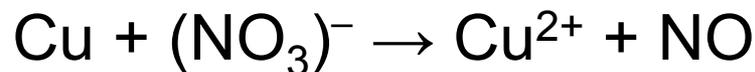


Come in ogni bilanciamento, se il controllo finale non dà un risultato corretto occorre ricominciare dal punto 1.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Si esamina ora il bilanciamento per una reazione scritta in **forma ionica**.

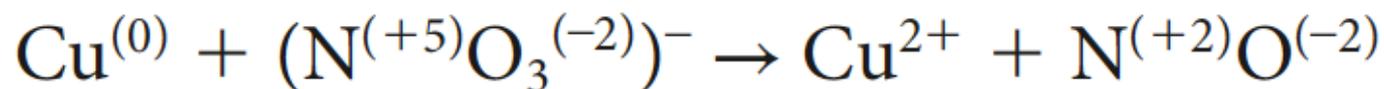
1. Le formule. È necessario sapere se il pH della soluzione è acido o basico.



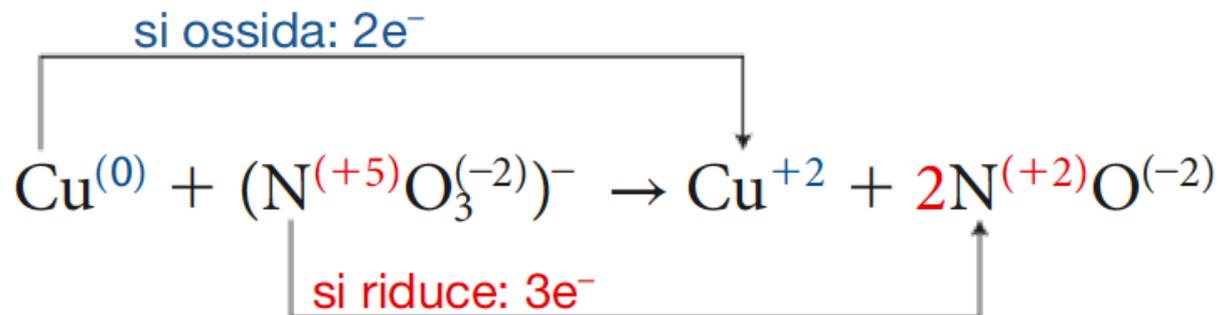
In questo esempio la redox avviene in ambiente acido.

Le reazioni di ossidoriduzione o redox

2. I numeri di ossidazione

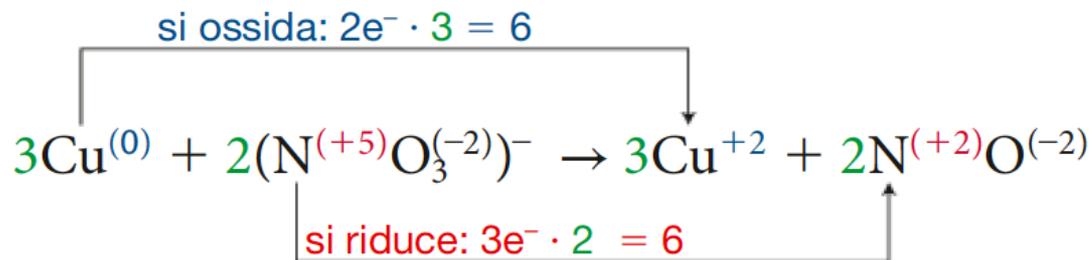


3. Le coppie redox

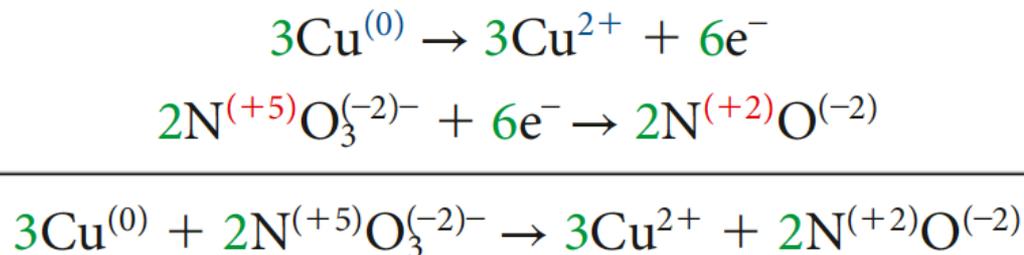


Le reazioni di ossidoriduzione o redox

4. Il numero di elettroni scambiati



3. e 4. Con le semireazioni

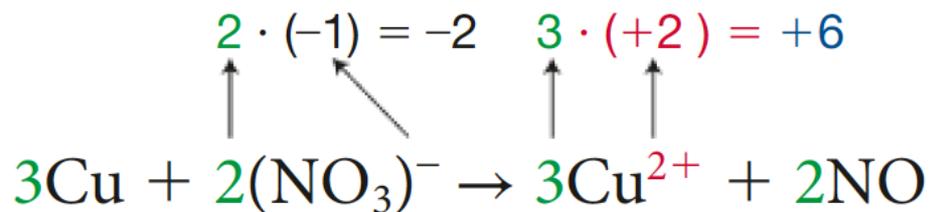


Le reazioni di ossidoriduzione o redox

5. **Le cariche effettive e gli ioni H⁺**. Gli ioni in soluzione sono NO³⁻, Cu²⁺ e gli H⁺ dovuti all'ambiente acido.

Per bilanciare si sommano le cariche totali effettive degli ioni presenti tra i reagenti e si ripete il calcolo per i prodotti.

Se i valori sono diversi tra loro si aggiungono H⁺ tra i reagenti o i prodotti per bilanciare le cariche.

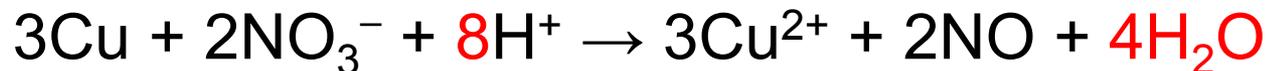


Le reazioni di ossidoriduzione o redox



Se l'ambiente è basico, il procedimento è il medesimo ma si usano gli OH^- al posto degli H^+ per il bilanciamento finale della carica.

6. L'acqua. Infine è necessario aggiungere molecole d'acqua tra i reagenti o i prodotti per bilanciare gli atomi di O o H totali.



Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Non tutte le redox sono permesse. Per esempio l'ossidazione del rame e la riduzione di ioni argento è spontanea, mentre l'inverso non avviene.

I processi spontanei avvengono con diminuzione di energia libera:

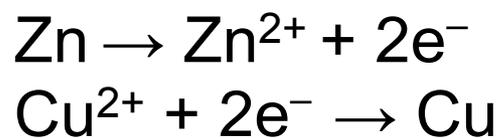
$$G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} < 0$$



Chimica ed elettricità

L'energia liberata da una redox spontanea può essere convertita in energia elettrica mediante i dispositivi chiamati **pile**.

Si prenda come esempio una lamina di zinco immersa in una soluzione di CuSO_4 .



Gli elettroni ceduti dallo zinco metallico agli ioni rame percorrono uno spazio breve, ma se si convogliassero lungo un filo conduttore si genererebbe una **corrente elettrica**.

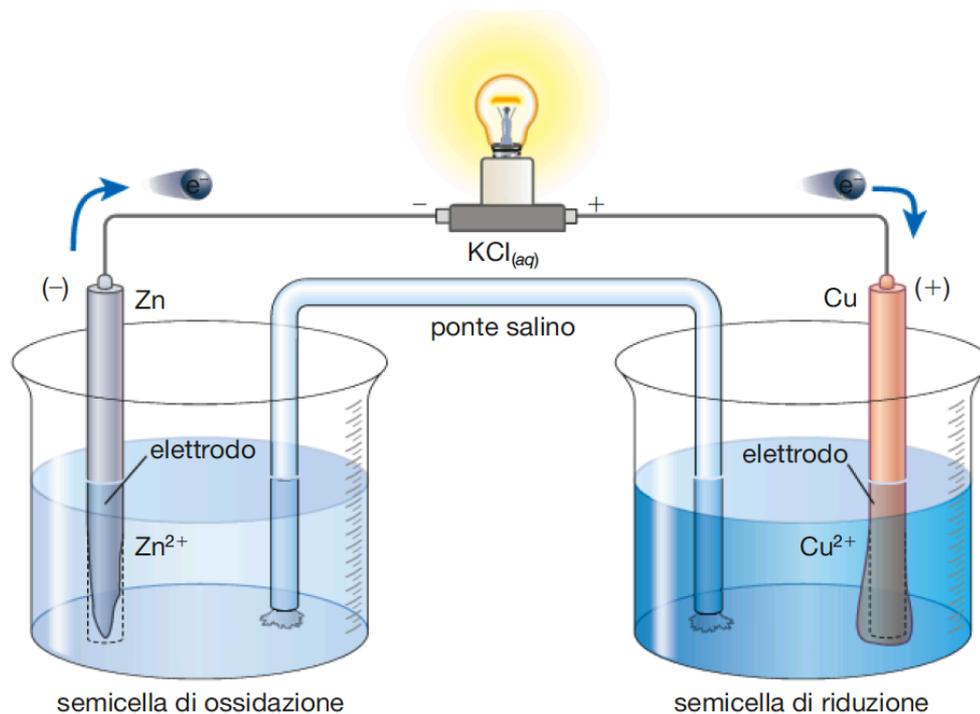
Chimica ed elettricità

Una **pila di Daniell**, o **cella galvanica**, è costituita da due recipienti separati nei quali sono immerse rispettivamente due lamine, una di rame e una di zinco.

La lamina di rame è immersa in una soluzione di un sale di rame, per esempio CuSO_4 , quella di zinco è immersa in una soluzione di un sale di zinco, per esempio $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Chimica ed elettricità

Le laminette sono unite da un filo metallico e le due soluzioni sono unite da un tubo piegato ad U, detto **ponte salino**, contenente un sale come KCl.

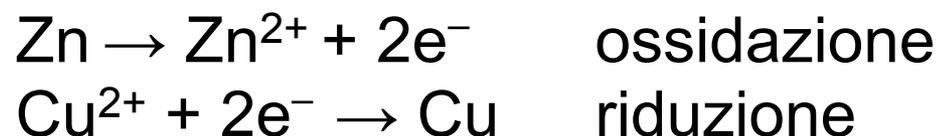


Chimica ed elettricità

Gli elettroni che fluiscono dallo Zn verso il Cu lungo il filo conduttore generano una corrente elettrica che può accendere una lampadina o essere misurata con un **voltmetro**.

Ciascuno dei due recipienti con il rispettivo contenuto è detto **semicella** o **semielemento galvanico**.

Dopo un certo tempo la laminetta di rame si coprirà di un'incrostazione scura (Cu di deposito), mentre la laminetta di zinco si sarà corrosa.



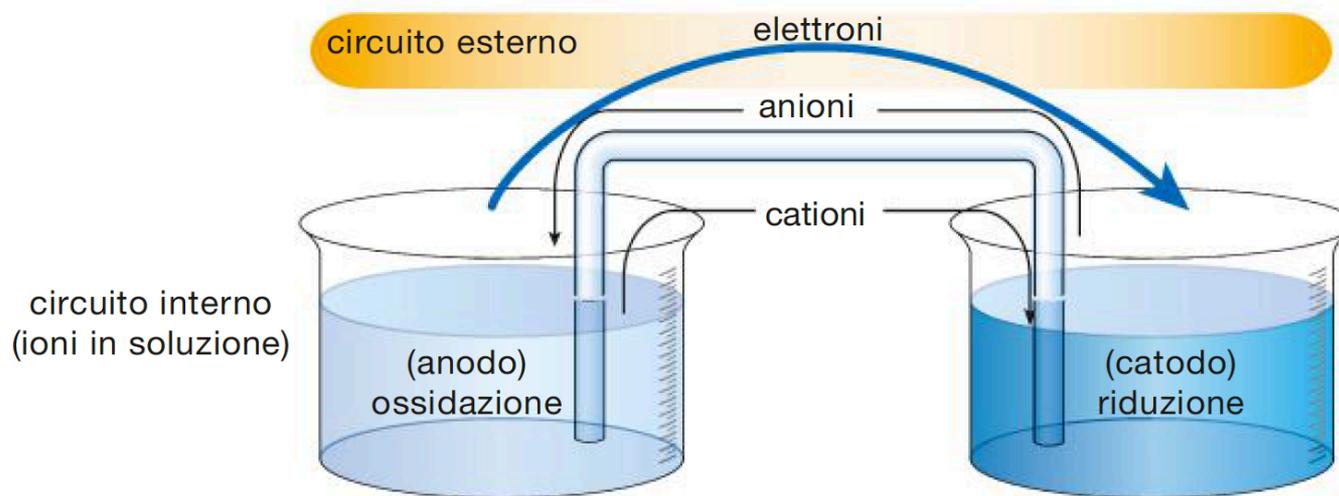
Chimica ed elettricità

Il **ponte salino** serve a neutralizzare le cariche elettriche che si generano nel corso dell'esperimento.

Contiene un sale che non partecipa alla redox, ma rilascia ioni positivi nella semicella che si carica negativamente (Cu) e ioni negativi nella semicella che si carica positivamente (Zn).

Chimica ed elettricità

In una pila l'estremità nella quale avviene l'ossidazione (Zn) è detta **anodo**, quella in cui avviene la riduzione (Cu) è chiamata **catodo**.



Chimica ed elettricità

La pila di Daniell si può usare per stimare la capacità ossidante di una specie chimica e confrontarla con un'altra.

Si usa una semicella di riferimento fissa, alla quale si abbinano di volta in volta altre semicelle che contengono le specie chimiche da esaminare.

La semicella di riferimento è costituita dal cosiddetto **elettrodo normale a idrogeno** nel quale la coppia redox è $\text{H}_2/2\text{H}^+$.

Chimica ed elettricità

Le misurazioni si svolgono in condizioni standard di temperatura, pressione e concentrazione delle soluzioni. Più alto è il potenziale misurato, maggiore è il potere ossidante della specie chimica in esame.

Si ottiene un valore standard da abbinare alle coppie redox detto **potenziale standard E^0** .



Chimica ed elettricità

Se E^0 è positivo gli elettroni fluiscono dall'elettrodo a idrogeno alla semicella metallica dove avviene la riduzione.

Valori di E^0 negativi indicano che nella semicella metallica avviene la reazione di ossidazione.

La scala dei potenziali standard, detta **serie elettrochimica degli elementi**, riunisce tutti i valori di E^0 delle coppie redox conosciute.

Il potenziale standard dell'idrogeno è uguale a zero.

Chimica ed elettricità

| ossidante + ne^- | | riduzione ← ossidazione → | riducente | E° (V) | |
|--------------------------|---|------------------------------|----------------------|---------------------------|--------|
| $F_{2(g)}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $2F_{(aq)}^-$ | + 2,87 |
| $Au_{(aq)}^{3+}$ | + | $3e^-$ | \rightleftharpoons | $Au_{(s)}$ | + 1,50 |
| $Cl_{2(g)}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $2Cl_{(aq)}^-$ | + 1,36 |
| $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+$ | + | $4e^-$ | \rightleftharpoons | $2H_2O_{(l)}$ | + 1,23 |
| $Hg_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Hg_{(l)}$ | + 0,85 |
| $Ag_{(aq)}^+$ | + | e^- | \rightleftharpoons | $Ag_{(s)}$ | + 0,80 |
| $Fe_{(aq)}^+$ | + | e^- | \rightleftharpoons | $Fe_{(aq)}^{2+}$ | + 0,77 |
| $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ | + | $4e^-$ | \rightleftharpoons | $4OH_{(aq)}^-$ | + 0,40 |
| $Cu_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Cu_{(s)}$ | + 0,34 |
| $2H_{(aq)}^+$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $H_{2(g)}$ | 0,00 |
| $Pb_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Pb_{(s)}$ | - 0,13 |
| $Sn_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Sn_{(s)}$ | - 0,14 |
| $Ni_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Ni_{(s)}$ | - 0,26 |
| $Fe_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Fe_{(s)}$ | - 0,45 |
| $Cr_{(aq)}^{3+}$ | + | $3e^-$ | \rightleftharpoons | $Cr_{(s)}$ | - 0,74 |
| $Zn_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Zn_{(s)}$ | - 0,76 |
| $2H_2O_{(l)}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$ | - 0,83 |
| $Al_{(aq)}^{3+}$ | + | $3e^-$ | \rightleftharpoons | $Al_{(s)}$ | - 1,66 |
| $Mg_{(aq)}^{2+}$ | + | $2e^-$ | \rightleftharpoons | $Mg_{(s)}$ | - 2,37 |
| $Na_{(aq)}^+$ | + | e^- | \rightleftharpoons | $Na_{(s)}$ | - 2,71 |
| $K_{(aq)}^+$ | + | e^- | \rightleftharpoons | $K_{(s)}$ | - 2,93 |

ossidanti più forti

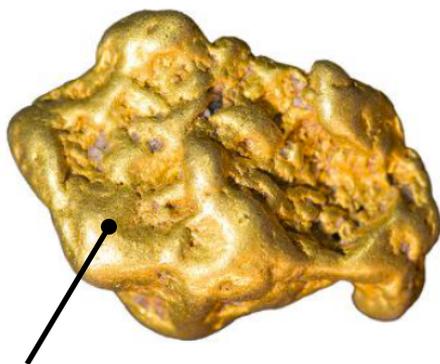
si riducono più facilmente

riducenti più forti

si ossidano più facilmente

Chimica ed elettricità

Pochissimi **metalli** si trovano in natura allo stato elementare. La maggior parte ha numero di ossidazione positivo e si trova combinata a specie chimiche con cariche negative come ossidi, carbonati, solfati, ecc.



Oro, è un metallo nativo: in natura si trova anche allo stato elementare



Carbonato ferroso (FeCO_3), un minerale detto siderite

Chimica ed elettricità

Per ricavare il metallo dal minerale che lo contiene, lo ione positivo M^{n+} deve essere ridotto allo stato elementare M^0 con una redox in cui la semireazione di riduzione è:



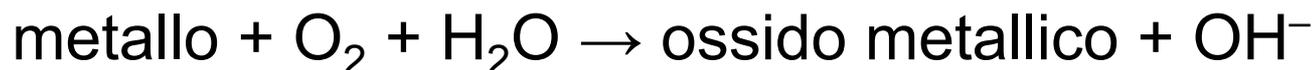
Gli elettroni devono essere sottratti a un riducente R che si ossida:



L'ordine con cui i metalli sono stati scoperti coincide con l'andamento dei potenziali standard. E^0 minori richiedono condizioni di lavorazione più drastiche e quindi tecnologie più avanzate.

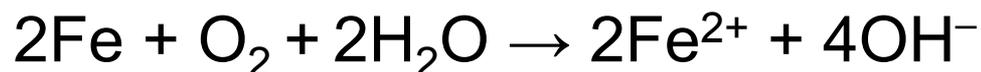
Chimica ed elettricità

I metalli esposti all'aria subiscono l'azione dell'ossigeno e dell'umidità che possono provocarne l'**ossidazione**, con formazione di ossidi metallici:



In alcuni casi, l'ossido metallico forma uno strato sottile sulla superficie che previene un'ulteriore ossidazione (passivazione superficiale).

Nel caso del ferro invece l'ossidazione ha conseguenze più deterioranti. La reazione iniziale è:



Chimica ed elettricità

Gli ioni Fe^{2+} si ossidano a Fe^{3+} , formando la ruggine. La ruggine è un solido dal colore bruno che si sfalda facilmente lasciando esposta la superficie del ferro sottostante, che può andare incontro a ulteriore ossidazione. Tale processo è chiamato **corrosione**.

Per proteggere i manufatti in ferro è possibile:

- verniciarli o plastificarli, isolando il metallo
- zincarli in modo che lo Zn, che si ossida più facilmente del Fe, si sacrifichi al suo posto
- cromarli o impiegare acciai inossidabili che a contatto con l'aria si passivano.

Chimica ed elettricità

L'**elettrolisi** è un processo con il quale, in una cella elettrolitica, si realizza una reazione di ossidoriduzione sfruttando l'apporto di energia elettrica esterna.

Per ottenere l'elettrolisi si immergono due elettrodi collegati con un generatore di tensione in una soluzione elettrolitica.

All'accensione dell'interruttore del generatore fra due elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale elettrico. Gli ioni positivi (cationi) migrano verso il polo negativo (catodo), gli ioni negativi (anioni) si spostano verso l'elettrodo positivo (anodo).

Chimica ed elettricità

Al polo positivo gli ioni negativi cedono elettroni ossidandosi, mentre al polo negativo gli ioni positivi catturano elettroni riducendosi.

