

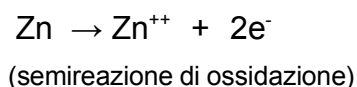
le **OSSIDO-RIDUZIONI**
 sono trasformazioni chimiche in cui
varia lo stato di ossidazione di almeno un elemento,
 e quindi
si verifica un trasferimento di elettroni



OSSIDAZIONE

- aumento dello stato di ossidazione
- perdita di elettroni

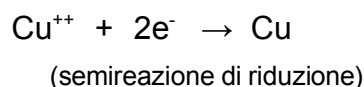
Es.:



RIDUZIONE

- diminuzione dello stato di ossidazione
- acquisto di elettroni

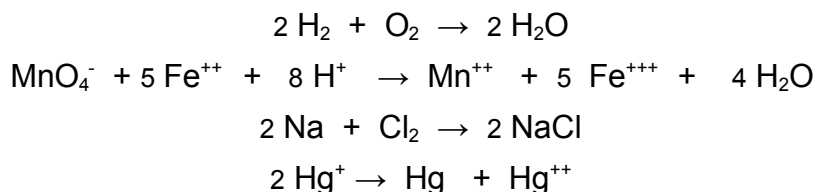
Es.:



E' bene ricordare che:

- un processo di ossidazione è sempre accompagnato da uno di riduzione, e viceversa (infatti, se una specie acquista elettroni, un'altra dovrà cederli)
- per stabilire se una certa reazione è una ossido-riduzione, basta scrivere gli stati di ossidazione di ogni elemento sia per i reagenti sia per i prodotti e vedere se qualcuno cambia
- per bilanciare una ossido-riduzione, a parte i casi più semplici, bisogna tenere conto degli elettroni acquistati o ceduti dalle specie in gioco

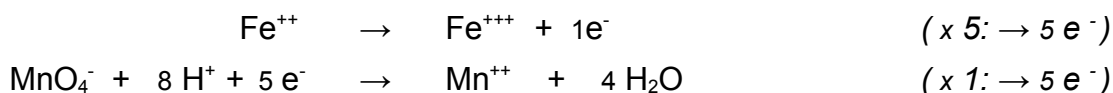
Qualche esempio di ossido-riduzione:



BILANCIAMENTO DELLE OSSIDORIDUZIONI (con le semireazioni): UN ESEMPIO

Bilanciare la reazione: $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{++} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$

Si scrivono le due semireazioni e "si moltiplicano" per numeri interi in modo che gli elettroni ceduti corrispondano a quelli acquistati:



... poi si somma



TENDENZA A OSSIDARSI E RIDURSI DI ALCUNE SPECIE CHIMICHE

coppie 'forma ridotta/forma ossidata'	potenziale standard di riduzione * (V)		
K / K^+	- 2,92	MINIMA TENDENZA A RIDURSI	MASSIMA TENDENZA A OSSIDARSI
Ca / Ca^{++}	- 2,87		
Na / Na^+	- 2,71		
Al / Al^{+++}	- 1,66		
Zn / Zn^{++}	- 0,76		
Fe / Fe^{++}	- 0,44		
Sn / Sn^{++}	- 0,16		
Pb / Pb^{++}	- 0,13		
H_2 / H^+	0	← <u>riferimento convenzionale</u>	
Cu / Cu^{++}	+ 0,34	MASSIMA TENDENZA A RIDURSI	MINIMA TENDENZA A OSSIDARSI
Fe^{++} / Fe^{+++}	+ 0,77		
Ag / Ag^+	+ 0,81		
O_2 / H_2O	+ 1,23		
Cl_2 / Cl	+ 1,36		
Au / Au^+	+ 1,50		
MnO_4^- / Mn^{++}	+ 1,52		
H_2O_2 / H_2O	+ 1,77		
F_2 / F^-	+ 2,85		

* Trattandosi di un passaggio di elettroni, ossidazione e riduzione sono fenomeni anche di tipo 'elettrico', per questo è possibile costruire una scala in cui la tendenza a ridursi è espressa in VOLT; vedremo in seguito che questo è direttamente collegato alla costruzione delle 'pile'.

Questa serie permette di stabilire quali reazioni di ossidoriduzione possono avvenire nella realtà, ad esempio:

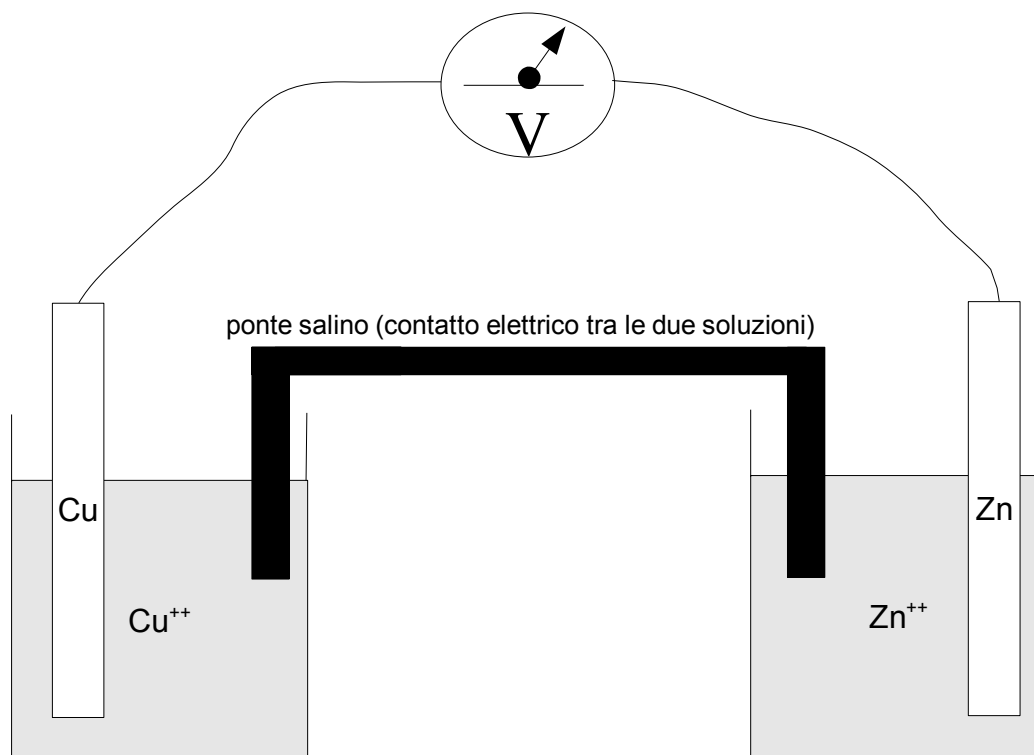
- La reazione $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$ **avviene** poiché si ha riduzione di Cu^{++} e ossidazione di Zn, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione $Cu + Zn^{++} \rightarrow Cu^{++} + Zn$ **NON avviene** poiché si avrebbe riduzione di Zn^{++} e ossidazione di Cu, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2$ **avviene** poiché si ha ossidazione dello zinco e riduzione dell'idrogeno, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per l'idrogeno rispetto allo zinco: **ecco perché lo zinco viene corrosato dall'acido cloridrico!**
- La reazione $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{++} + H_2$ **NON avviene** poiché si avrebbe ossidazione del rame e riduzione dell'idrogeno, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto all'idrogeno: **ecco perché il rame non viene corrosato dall'acido cloridrico!**

la **PILA** (cella elettrochimica)

se si fanno avvenire **OSSIDAZIONE** e **RIDUZIONE** in recipienti separati
ma collegati elettricamente

IL PASSAGGIO DI ELETTRONI AVVIENE ATTRAVERSO IL CIRCUITO ESTERNO

Ad esempio la 'pila Daniell' è così costituita:



semireazione di RIDUZIONE

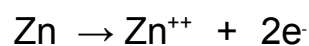


elettrodo **POSITIVO**

(vengono 'catturati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$$

semireazione di OSSIDAZIONE



elettrodo **NEGATIVO**

(vengono 'liberati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

Reazione complessiva: **$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$**

Schematizzazione della pila: **$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$**

Tensione (d.d.p.) *: **$\text{d.d.p.} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = + 0,34 \text{ V} - (- 0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$**

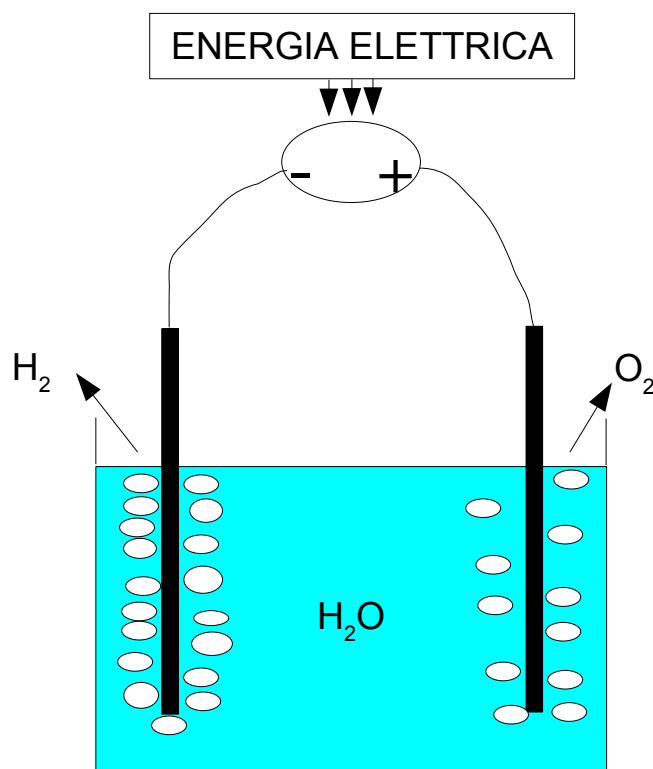
**(in condizioni standard: concentrazioni 1 mol/L, T=25°C)*

**LA PILA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI PRODUCE ENERGIA ELETTRICA
MEDIANTE REAZIONI REDOX SPONTANEE**

l' **ELETTROLISI** (celle elettrolitiche)

LA CELLA ELETTROLITICA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI SPENDE ENERGIA ELETTRICA
PER FAR AVVENIRE REAZIONI REDOX NON SPONTANEE

Ad esempio l'elettrolisi dell'acqua è così effettuata:



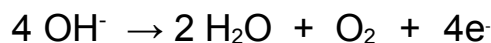
semireazione di RIDUZIONE



avviene all'elettrodo **NEGATIVO**

(bisogna 'fornire' elettroni)

semireazione di OSSIDAZIONE



elettrodo **POSITIVO**

(bisogna 'togliere' elettroni)



Nota sui termini 'ANODO' e 'CATODO' (... è facile fare confusione!)

Con il termine **CATODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la reazione di **RIDUZIONE**

Con il termine **ANODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la reazione di **OSSIDAZIONE**

QUINDI

- | | | | |
|---------------------|----------|---|-----------|
| • nell'elettrolisi: | anodo(+) | e | catodo(-) |
| • nella pila: | anodo(-) | e | catodo(+) |