**Elena Ghibaudi**
Dipartimento di Chimica, Università di Torino
elena.ghibaudi@unito.it

# "Prospettive per il miglioramento della didattica universitaria dopo l'esperienza della pandemia": *con.Scienze* tenta un bilancio dell'esperienza della DAD

**RIASSUNTO** Il 24 settembre scorso con.Scienze ha organizzato una giornata di convegno per fare un bilancio sull'esperienza della DAD. La giornata ha visto contributi trans-disciplinari e sessioni disciplinari, che hanno consentito la condivisione di buone pratiche e la discussione dei molti aspetti critici della formazione on line. Nel riportare il resoconto della giornata e, in particolare, della sessione parallela dedicata alla chimica, cogliamo l'occasione per offrire qualche spunto di riflessione sulla didattica a distanza.

**ABSTRACT** On September 24th, 2021, con.Scienze organized a one-day conference to reflect on the experience of on-line teaching. The conference featured trans-disciplinary contributions and disciplinary sessions, which allowed the sharing of good practices and the discussion of the many critical aspects of online training. This is a short report of the conference and, more in details, of the parallel session devoted to chemistry. We also offer some provocative reflections on the experience of on-line teaching.

## Introduzione

I tre semestri appena trascorsi sotto il segno della pandemia hanno visto l'introduzione di notevoli cambiamenti nella didattica universitaria, con un ampio ricorso ai mezzi informatici e alla Didattica a Distanza (DAD). La conferenza nazionale dei presidenti e dei direttori delle strutture universitarie di Scienze e Tecnologie (con.Scienze) ha voluto fare il punto della situazione organizzando una giornata di convegno, che ha avuto luogo il 24 settembre 2021 in modalità on line [1].
La sfida rappresentata dal ricorso forzato alla didattica on line, reso necessario dall'epidemia di Covid-19, è stata enorme. Lo spirito della giornata voluta da con.Scienze sembra essere bene espresso dalle parole di Katherine Ives che, in un contributo pubblicato su *Digital Learning In Higher Educ.,* scrive: "My point isn't that amidst the turmoil of the past 12 months, institutions and educators new to online should have somehow found the reserves of strength they needed to build a rich and compelling online learning experience. That would have been nearly impossible. It's more about how we pick up the pieces: how we ensure that at the end of this long, brutal year, we can take and share what we've learned, *examine our mistakes and triumphs, and use them to make something better moving forward* that not only advances the field but also improves outcomes for students" [2].
La sfida è dunque quella di fare meglio, a partire dall'esame critico di un'esperienza che è stata ricca di inventiva, ma anche di problemi che dobbiamo avere l'onestà di affrontare.

## Il programma della giornata

Durante la sessione plenaria mattutina sono stati affrontati temi di interesse transdisciplinare, mentre le sessioni parallele pomeridiane sono state dedicate alle singole discipline (matematica, fisica, chimica, biologia, scienze della Terra, informatica, scienze naturali ed ambientali).
La giornata è proseguita con le relazioni dei rapporteur delle sessioni parallele (per la chimica, il rapporteur era chi scrive), seguita dalle considerazioni conclusive del prof. Anzellotti (Università di Trento).
Gli interventi della sessione mattutina hanno spaziato su temi di interesse trasversale: la prof.ssa Marchisio

(Univ. Torino) ha offerto una panoramica di strumenti di E-learning utili a realizzare una didattica integrata; una stimolante riflessione sull'impatto della DAD sugli aspetti relazionali dell'insegnamento è stata proposta dalla prof.ssa Cosenza (Univ. Bologna) la quale ci ha ricordato che "in video *ci si vede*, di persona *ci si incontra*"; il 'learning engagement' e la sfida della DAD come strumento di partecipazione è stato l'oggetto della relazione della prof.ssa De Waal (Univ. Venezia). Il prof. Centorrino (Univ. Messina) ha commentato alcuni dati statistici sull'accesso e la fruizione della DAD da parte della popolazione scolastica e universitaria, in relazione al problema del Digital Divide e delle sue conseguenze sociali. La percezione della DAD da parte degli studenti universitari e dei docenti sono state discusse dalla prof.ssa Luppi (Univ. Bologna) e dal prof. Testa (Univ. Napoli) che hanno evidenziato punti di forza e di debolezza, unitamente al grande sforzo di adattamento operato da studenti e docenti durante la pandemia. Il prof. Barolo (Univ. Padova) ha invece condiviso quanto egli stesso ha appreso dalla DAD. Ne è risultato un panorama caratterizzato da luci e ombre: dalla percezione - sul lato studente - di una didattica 'impoverita' all'acquisizione di nuovi strumenti didattici prima sconosciuti, dalla perdita di interazione con i soggetti più fragili al più facile accesso agli studi universitari da parte di studenti lavoratori, ecc.

## La sessione pomeridiana dedicata alla chimica

Gli otto contributi orali ospitati nella sessione pomeridiana (selezionati tra tutti quelli pervenuti agli organizzatori) hanno permesso di condividere esperienze pertinenti tre diversi campi di azione:

a. la formazione universitaria vera e propria;
b. le azioni di orientamento realizzate nell'ambito del PLS;
c. le iniziative di Federchimica (a segnare lo stretto rapporto che la chimica – diversamente da altre scienze – intrattiene con il mondo produttivo e industriale).

Per quanto riguarda la DAD sui corsi curriculari (punto a), Laura Baldini (Univ. Parma) ha affrontato il problema della formazione laboratoriale in tempo di lockdown; Eleonora Polo (Univ. Ferrara) ha condiviso le difficoltà di organizzare la formazione dei formatori, ossia i corsi di didattica della chimica, in assenza di interazione diretta con gli studenti; Elena Petricci (Univ. Siena) ha illustrato l'esperienza della Faculty Community of Learning presso la propria università; infine, Giulia Panzarella (Univ. Catanzaro) ha presentato uno strumento didattico virtuale ideato appositamente per gli studenti di chimica farmaceutica.

Sul lato dell'orientamento e delle iniziative di formazione e supporto (punto b) rivolte ad insegnanti della scuola secondaria sono intervenuti Eleonora Aquilini (DD-SCI), Francesco Sansone (Univ. Parma) e Guido de Guidi (Univ. Catania). Pur nella diversità delle esperienze, sono state evidenziate: la possibilità di raggiungere un pubblico più vasto rispetto alle modalità in presenza; la proposizione di modalità laboratoriali anche non convenzionali, realizzabili sia in un "tradizionale" laboratorio chimico sia in contesto casalingo, per supplire all'impossibilità di svolgere laboratori in presenza e per stimolare gli studenti a riconoscere la presenza della chimica in contesti quotidiani; l'ideazione di attività che promuovono lo sviluppo di soft skills e di metacognizione (ad esempio, mediante la realizzazione di filmati da parte di studenti, chiamati a fornire spiegazioni e interpretazioni dei fenomeni presi in esame o a riesaminare le fasi di realizzazione e gli esiti delle proprie esperienze di laboratorio).

Infine (punto c), il dott. Maglia (Federchimica) ha presentato il percorso didattico on line "Costruirsi un futuro nell'industria chimica" ideato da Federchimica a complemento della formazione universitaria dei chimici.

## Punti di forza e di debolezza della didattica on line realizzata in tempi di pandemia

Una volta superato il senso di smarrimento dovuto al rapido imporsi dello scenario pandemico, tutta la filiera della formazione si è trovata costretta a reinventarsi, nel tentativo di operare efficacemente anche in regime emergenziale. Sono immediatamente emersi due aspetti, come due facce inseparabili di una stessa medaglia:

- *l'immenso sforzo creativo* da parte dei formatori, che ha evidenziato potenzialità inespresse degli strumenti informatici per la formazione a distanza in diversi campi;
- *i rischi connessi all'apprendimento on line*, primo fra tutti quello di una banalizzazione dell'apprendere.

Tutte le relazioni presentate nella sessione 'chimica' del convegno sono state espressione di entrambi gli aspetti, nella misura in cui hanno proposto soluzioni originali, funzionali a garantire la continuità del rapporto studenti-docenti in situazioni di emergenza e utili per arricchire l'offerta formativa anche in tempi di 'normalità'; tuttavia, gli stessi relatori non hanno mancato di segnalare i limiti e i rischi della formazione a distanza e dell'ampio ricorso alle tecnologie informatiche.

Proveremo, dunque, a sintetizzare i punti di forza e debolezza delle attività didattiche svolte in ambito universitario, così come sono emersi dalle relazioni presentate a congresso.

Tra gli ***aspetti positivi*** segnaliamo:
La *duplice consapevolezza* che la DAD non può essere uno strumento sostitutivo rispetto alla didattica in presenza, ma che d'altra parte la digitalizzazione non potrà più essere ignorata nella progettazione dei percorsi di formazione.

- Gli sforzi compiuti per *mantenere delle modalità di apprendimento attivo e la conseguente scoperta e utilizzo di nuovi strumenti per la didattica* (blog, forum, sessioni di esercitazioni in piccoli gruppi in stanze virtuali, assegnazione di compiti agli studenti e condivisione dei risultati mediante piattaforme digitali, ecc.). Sono ancora le parole di Ives a suggerire che questa esperienza sia stata comune a diversi contesti culturali: "Emerging approaches to online discussion—which were brand-new to many students a year ago—are doing far more than just acting as a replacement for face-to-face discussions, enabling students to reflect and engage with their peers in meaningful new ways" [2].
- Un'accresciuta consapevolezza *dell'importanza della comunicazione* tra docente e studenti e *dell'aspetto sociale dell'apprendimento*: molti hanno adottato modalità che permettessero un certo grado di interattività anche via web (sia pure limitato, in mancanza di altre possibilità). In questo senso, si è percepita una netta *preferenza per le lezioni in streaming* rispetto alle lezioni asincrone.
- La *possibilità di riascolto* delle lezioni da parte degli studenti, offerta dalla disponibilità di lezioni registrate.
- La possibilità di offrire agli studenti *materiale filmato* (autoprodotto o prodotto da istituzioni scientifiche prestigiose) per *approfondire temi specifici e/o a supporto e completamento delle attività di laboratorio* svolte in presenza.
- La possibilità di *demandare* ad attività on line (registrazioni, funzioni di Moodle, ecc.) *alcuni argomenti semplici* (ad esempio, la nomenclatura chimica), con conseguente guadagno di tempo per temi più critici da svolgere in presenza.
- L'ideazione di *attività che promuovono lo sviluppo di soft skill e di metacognizione, specialmente in relazione alle attività di laboratorio*.
- *L'acquisizione di nuove competenze digitali* da parte di docenti e studenti.
- Alcune comodità e vantaggi (soprattutto di natura economica e di dispendio di tempo) per gli *studenti fuori-sede*.

Tra gli ***aspetti problematici e i rischi della DAD,*** segnaliamo:

- La consapevolezza che l'utilizzo della DAD, se esclusivo - come è accaduto durante il primo semestre COVID - comporta una *modifica significativa degli obiettivi formativi e delle competenze acquisite* (ad esempio, nei corsi di laboratorio, la pratica diretta delle tecniche di laboratorio viene a mancare, con conseguente carenza di addestramento manuale e al problem-solving legato alla pratica di laboratorio). Per questa ragione, il ricorso esclusivo alla DAD rischia di essere incompatibile con le competenze che devono caratterizzare la figura professionale del chimico.
- *Il rischio della perdita o dell'impoverimento delle possibilità di discussione in tempo reale* di quanto accade in laboratorio durante i vari passaggi del lavoro, fondamentale per l'apprendimento e la comprensione del nesso tra teoria e pratica.
- *Il rischio di un minor coinvolgimento degli studenti*, in particolare per quelli con maggior difficoltà di apprendimento o con difficoltà di accesso alla rete. Questi ultimi aspetti, se non adeguatamente presi in carico, potrebbero diventare seri elementi di discriminazione.
- *La riduzione o – al limite – l'assenza della dimensione sociale e cooperativa* dell'apprendimento e l'assenza di interazione diretta docente/studente nella modalità asincrona. Ci ricorda Mino Conte: "di una lezione è decisivo anche ciò che viene perso: il non-archiviabile, il non-registrabile" [3]. Operando on line viene inevitabilmente a mancare gran parte di quella comunicazione non verbale tra docente e studenti che gioca un ruolo rilevante nell'orientare il docente durante la lezione.
- *La tentazione di usare la DAD come rimedio contro la numerosità delle classi*. È diffuso il timore che la DAD, invece di diventare uno strumento aggiuntivo a disposizione dei formatori, possa aprire una via alla spersonalizzazione e al livellamento verso il basso della qualità della didattica, mediante riproposizione, anno dopo anno, di lezioni registrate o la creazione di corsi di laurea interamente on line, secondo il modello delle università telematiche.
- Il rischio di *inclusione segregante* (espressione proveniente dall'ambito sociologico) per quegli studenti che accedono ai corsi universitari on line, ma apprendono nell'isolamento delle loro stanze, senza contatto diretto con i docenti, i compagni e la realtà universitaria: una modalità che garantisce alle categorie più deboli l'accesso

alle informazioni, ma non alla costruzione partecipata della conoscenza, diventando un potenziale veicolo di ingiustizia sociale[1] [4].

- *Molte difficoltà tecniche nella gestione degli esami on-line e difficoltà valutative*, legate a comportamenti non sempre corretti da parte degli studenti, che sfruttano le limitazioni di controllo degli esami on line.
- *Elevate difficoltà di gestione della didattica frontale in modalità ibrida*, nella quale il docente rischia di essere "più intento ad orchestrare acrobaticamente i flussi comunicativi tra chi c'è e chi non c'è" [3] che non ad insegnare: paradossalmente, in assenza di alternative, la modalità sincrona on line appare preferibile a molti, purché l'on line sia progettato *ad hoc*.
- Il problema specifico degli *immatricolati nell'a.a. 2020-2021, che sono al secondo anno di DAD* (1 anno di scuola superiore e 1 di università), con evidenti ripercussioni sulle conoscenze pregresse e sulla qualità dell'apprendimento.
- Il problema del *riconoscimento professionale del tempo dedicato dai docenti alla progettazione della didattica*, che risulta dilatato rispetto alla didattica tradizionale. L'attuale sistema di valutazione della docenza non dispone di indicatori che consentano di apprezzare questo aggravio di lavoro.
- La *stanchezza* manifestata da studenti e docenti dopo tre semestri di attività on line
- L'esito di *numerosi studi* (ben precedenti l'emergenza pandemica) che mettono in luce *criticità, e pericoli del digitale sui processi di apprendimento*, rilevate in contesti scolastici che hanno fatto largamente ricorso alle nuove tecnologie [5-8].

## Alcune osservazioni conclusive a cura del rapporteur della sessione dedicata alla chimica

Le considerazioni fin qui esposte riguardano sia aspetti pedagogico/didattici sia aspetti organizzativi/logistici della DAD, evidenziati dai relatori della sessione dedicata alla chimica e ripresi in sessione plenaria dalla relazione del rapporteur.

Chi scrive ha poi ritenuto di concludere proponendo alcune considerazioni più generali - di natura politica, in senso lato - largamente ispirate dal dibattito pubblico suscitato da quest'ultimo anno e mezzo di DAD:[2] le riportiamo qui di seguito.

Ci pare che un approccio intellettualmente onesto al tema della didattica a distanza non possa prescindere da una domanda essenziale, che sta sullo sfondo degli inevitabili cambiamenti in corso: *quale idea di università e di scuola abbiamo e vogliamo promuovere?* Prescindere da questa domanda equivarrebbe a *governare una nave senza averne fissato la rotta*.

Fernanda Mazzoli ci ricorda che la partita in gioco con l'informatizzazione dell'insegnamento "è grande e va ben oltre la fine di questo anno scolastico: coinvolge in profondità modelli culturali ed educativi, nonché la stessa organizzazione del lavoro dei docenti" [9]. In altri termini, questa forma di didattica mediata dalla tecnologia *non è uno strumento neutrale* [10]. Se, come afferma Mazzoli, la scuola (ma anche l'università) è "luogo di elaborazione di percorsi individuali e collettivi di crescita culturale ed affettiva" [9], siamo chiamati a tenerne conto nel valutare l'opportunità e le modalità attraverso le quali fare ricorso ai mezzi informatici.

Un rischio denunciato da vari studiosi è quello di dimenticare *la differenza tra informazione e conoscenza* [11], ossia tra sintassi e semantica. L'acquisizione di conoscenza comporta la *costruzione di significati*: non è pura processazione di contenuti, ma elaborazione personale dei medesimi, che implica uno sforzo di appropriazione critica da realizzarsi in una dimensione sociale.[3]

Ma allora *la DAD non si può ridurre alla lezione registrata* (richiesta a gran voce da una significativa percentuale di studenti), che rischia di diventare il

[1] Scrive Ahern: "We're at a juncture when these two movements—towards democratization of content and access to connections — could either be combined in interesting ways or problematically divide into a segregated system where the paywalls begin to crop up around human interaction in online courses. The risk is that we leave out students who can't pay in the equivalent of the large lecture hall. The most motivated will master the content, but they won't emerge with the robust network of peers who could go on to connect them to job opportunities" [4].

[2] Tale dibattito ha avuto luogo secondo modalità per lo più informali, utilizzando il web e le pagine dei giornali come agorà. Pochissime sono state le iniziative istituzionali atte a promuovere un confronto della comunità accademica sulla DAD: tra queste segnaliamo la giornata di studi organizzata da un gruppo di docenti dell'Università di Padova il 26 novembre 2020, dal titolo "Le ragioni dell'emergenza, le ragioni della didattica" (programma disponibile a questo URL: https://ilbolive.unipd.it/sites/default/files/2020-11/giornata%20di%20studi_DEF%281%29.pdf; video registrazioni degli interventi dei relatori sono disponibili sul canale You Tube dell'Università di Padova)

[3] A questo proposito, Ahern distingue tra "*Content-Driven* experiences" (MOOCs, Khan Academy videos, TED videos, etc.)" e "*Connection-Driven* experiences", che enfatizzano il ruolo della relazione docente-studenti nell'apprendimento. E osserva che "These two models — content-driven learning and connection-driven learning — draw from different philosophies: an assessment-driven camp that conceives of learning as mastery over content vs. the Vygotskian tradition that thinks of learning as something that is socially constructed or done with other people" [4].

*trionfo della didattica trasmissiva* e di un modello di apprendimento comportamentista vecchio di 50 anni, dimostrando l'inconsistenza dell'equazione *"innovazione tecnologica = innovazione didattica"*. Solo la consapevolezza che il nostro ruolo è quello di *formatori, e non di informatori* ci può preservare dall'aderire acriticamente a un modello educativo che comporta un rischio di unidimensionalità della formazione, proprio nel momento in cui si invoca la necessità di approcci complessi alla realtà.

Che sia necessario aggiornare le abitudini didattiche nelle forme e nei modi è fuor di dubbio: l'emergenza pandemica ci offre questa opportunità e siamo chiamati a coglierla senza esitazioni, ma anche senza ingenuità.

Ad esempio, non possiamo dimenticare che una nuova didattica richiede disponibilità al cambiamento non solo da parte dei docenti, ma anche degli studenti i quali - a fronte della possibilità di una interazione a distanza - devono garantire "*assiduità di discussioni online, circolazione continua di materiali di lavoro, nonché la presenza fisica alternata alla frequenza da remoto*" [12]. Ciò implica intervenire sulla regolamentazione degli obblighi di frequenza, sia pure on line. Inoltre, la realizzazione di una significativa ed efficace esperienza di didattica a distanza richiede una profonda revisione dell'organizzazione della didattica universitaria, atta a garantire *classi ristrette e adeguatezza tecnologica*, con le conseguenti implicazioni in termini di numerosità del personale docente e di investimenti economici.

Va infine ricordato che il *miglioramento della didattica universitaria non passa solo o necessariamente attraverso la DAD*. La didattica migliora anche coltivando le nostre competenze didattiche e la nostra consapevolezza epistemologica rispetto alle materie che siamo chiamati ad insegnare. È qui opportuno richiamare il *grande lavoro svolto dalla DDSCI*, in particolare attraverso la Scuola di Didattica "Ulderico Segre" che è specificamente indirizzata ai docenti universitari [13] e la rivista Chimica nella Scuola [14].[4]

In conclusione, la DAD ci pone di fronte alla sfida di inventare modalità di ibridazione tra imperativi di ordine tecnico e la necessità di *costruire significati*, che non riduca la didattica a una brutale assimilazione di informazioni mediante le tecnologie informatiche. Occorre dunque *operare creativamente per conciliare il campo di possibilità offerto dalle tecnologie informatiche con un pensiero forte sul modello educativo e formativo che desideriamo perseguire* e promuovere, a beneficio delle generazioni che siamo chiamati a formare [15]. ■

## Bibliografia e sitografia *(data di ultima consultazione dei siti: 26 ottobre 2021)*


[1] Le relazioni e le videoregistrazioni delle sessioni del convegno sono disponibili a questo URL: http://www.conscienze.it/convegni_.asp

[2] K. Ives, *Digital Learning in Higher Educ.*, 2021: https://www.edsurge.com/news/2021-07-12-online-learning-is-not-the-enemy

[3] M. Conte, 2020, *Insegnare dopo la pandemia: quale didattica per quale università*: https://www.universitadelfuturo.it/docs/peril26novembre.pdf

[4] A. Ahearn, *Digital Learning in Higher Educ.*, 2017: https://www.edsurge.com/news/2017-09-07-are-we-re-creating-segregated-education-online

[5] M. Spitzer, *Demenza digitale. Come la nuova tecnologia ci rende stupidi,* Corbaccio, Milano, 2013.

[6] L. Maffei, *Elogio della lentezza,* Il Mulino, Bologna, 2014.

[7] M. Benasayag, *Il cervello aumentato, l'uomo diminuito*, Erickson, Trento, 2016.

[8] P. Bihouix, K. Mauvilly, *Le désastre de l'école numérique. Plaidoyer pour une école sans écran,* Seuil, Paris, 2016.

[9] F. Mazzoli, 2020, *Per un approccio critico alla DAD*: https://www.roars.it/online/per-un-approccio-critico-alla-dad/

[10] F. D'Auria, 2020, *Scuola non vuol dire solo insegnare. Il futuro della didattica dopo lo stato di emergenza*: https://ilbolive.unipd.it/it/news/scuola-non-vuol-dire-solo-insegnare-futuro

[11] M. Benasayag, *La tirannia dell'algoritmo*, Vita e pensiero, Milano, 2020.

[12] Gruppo DiSLL UniPD (2020) *Le ragioni dell'emegenza: sui limiti della didattica a distanza:* https://www.leparoleelecose.it/?p=39553

[13] Divisione di Didattica della società Chimica Italiana: https://www.soc.chim.it/it/node/2557; https://www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/scuoladididattica

[14] Chimica nella Scuola, 2021: https://www.soc.chim.it/it/riviste/cns/catalogo

[15] Manifesto Università del futuro, 2020: https://www.universitadelfuturo.it/manifesto.html


[4] Segnalo che il numero 2 del 2021 di CnS contiene numerosi interventi e proposte sulla DAD (https://www.soc.chim.it/CnS/2021/2).

**Daniele Macciò**, **Massimo Ottonelli** e **Marina Alloisio**
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova
massimo.ottonelli@unige.it

# Il bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione: l'approccio termodinamico

**RIASSUNTO** Il bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione (o redox) rappresenta una delle principali difficoltà incontrate dagli studenti, negli insegnamenti di chimica di base. Tale difficoltà può essere affrontata a differenti livelli di approfondimento a seconda del percorso di studio scelto e della funzione, complementare o di base, svolta dalle discipline chimiche nell'ambito dello stesso percorso di studio. Questo articolo è focalizzato sull'impiego del metodo termodinamico come strumento didattico versatile e flessibile per il bilanciamento delle reazioni redox nell'ambito di studi universitari. Punti di forza, possibili criticità e modalità di utilizzo di questo approccio saranno discussi prendendo come riferimento reazioni di ossidoriduzione in soluzione acquosa.

**ABSTRACT** The balancing of redox reactions represents one of the main difficulties encountered by students in the teaching of basic chemistry. This problem can be addressed differently depending on the academic course and the function, complementary or basic, exerted by the chemical disciplines within the course itself. This article focuses on the use of the thermodynamic method as a versatile and flexible teaching tool for balancing redox reactions in academic studies. Strengths, possible criticalities, and application methods of this approach will be discussed using redox reactions in aqueous solution.

## 1. Introduzione: aspetti generali

Le reazioni di ossidoriduzione (o redox) sono un importante argomento della Chimica Generale, trattato, nei libri di testo, con diversi approcci [1], riconducibili alle seguenti tipologie metodologiche: *a*) algebriche [2], di carattere generale; *b*) basate sul numero di ossidazione [3]; *c*) ionico-elettroniche, note anche come metodo delle semireazioni [4]; *d*) metodo termodinamico [5], che costituisce una naturale evoluzione del precedente approccio. In tutti i casi, gli studenti devono essere in grado, in base alle conoscenze acquisite, di bilanciare la reazione redox espressa in forma ionica o completa in cui sono presenti specie chimiche ausiliarie, denominate "spettatrici", necessarie per la salificazione degli ioni presenti in soluzione. I metodi algebrici, non trattati in questo articolo, hanno carattere generale e interdisciplinare, presentando aspetti didattico-pedagogici molto interessanti, anche se possono presentare il rischio di diventare una semplice procedura mnemonica [6-8]. In particolare, possono risultare svincolati dai concetti di chimica generale che implicano l'identificazione sia della specie ossidante (ovvero quella che acquista elettroni riducendosi) sia di quella riducente (ovvero quella che cede elettroni ossidandosi) e dal successivo bilanciamento del flusso di elettroni trasferiti tra l'ossidante e il riducente, come invece richiesto dagli altri metodi sopracitati. Fra essi, quello basato sul numero di ossidazione rappresenta l'approccio più diretto, anche se in letteratura [9] è stato evidenziato che una delle maggiori difficoltà concettuali incontrate dagli studenti nel bilanciamento delle reazioni redox sia riconducibile alla comprensione del concetto di numero di ossidazione, spesso confuso con la carica effettiva dell'elemento. Non comprendono, infatti, che il numero, o stato, di ossidazione di un elemento è introdotto per tenere conto "della contabilità" degli elettroni scambiati tra la specie ossidante e quella riducente. Nella scuola secondaria superiore, ma anche in alcuni corsi accademici, la determinazione del numero di ossidazione è molto spesso rimandata all'applicazione di semplici regole empiriche, derivanti da una obsoleta definizione IUPAC [10], secondo le quali lo stato di ossidazione:

1. di un elemento è pari a zero;
2. di uno ione monoatomico è pari alla sua carica;
3. del fluoro nei suoi composti è pari a -1;
4. dei metalli alcalini è pari a +1;

5. dei metalli alcalino terrosi è pari a +2;
6. dell'ossigeno è pari a -2 tranne il caso dei perossidi in cui è pari a -1 o nei composti con il fluoro, in cui è pari a zero se legato a un solo atomo di fluoro oppure a +2 se legato a due atomi di fluoro;
7. dell'idrogeno è pari a +1 se legato a non metalli oppure -1 se legato a metalli;
8. per un composto la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli atomi costituenti è pari a zero se il composto è neutro o pari alla carica dello ione se il composto è elettricamente carico.

Queste regole non sono però di validità generale, non tenendo conto di tutte le situazioni che si possono presentare e che sono integrate come eccezioni come, per esempio, nel caso di superossidi, ozonuri o composti organici. Per superare questa criticità si dovrebbe fare riferimento all'attuale definizione del numero di ossidazione [11], correlata alla potenziale o effettiva elettrovalenza dell'atomo considerato, che riprende una proposta avanzata da Latimer [12]. Inoltre, considerando che usualmente i primi argomenti trattati nell'insegnamento di Chimica Generale sono correlati alla descrizione dei concetti legati alla struttura atomica, questo aspetto può essere integrato nella trattazione della struttura di Lewis di una molecola [13], slegando così il concetto di numero di ossidazione da quello di carica [14].
Anche il metodo ionico-elettronico, o delle semireazioni, consente una connessione diretta con i concetti di specie ossidante o riducente, stato di ossidazione e trasferimento elettronico [9]. Quest'ultimo aspetto è formalmente evidenziato dalla suddivisione della reazione nei sottoprocessi di ossidazione e di riduzione dal momento che gli elettroni scambiati sono aggiunti come "prodotti" nella semireazione di ossidazione e come "reagenti" in quella di riduzione. Ciò facilita il processo di bilanciamento complessivo della reazione redox, anche se può comportare un allungamento dei tempi di risoluzione. Le semireazioni sono solitamente espresse in forma ionica e questo presuppone che lo studente sia in grado di riconoscere le corrette specie chimiche da prendere in considerazione in funzione dell'ambiente di reazione. Dopo aver bilanciato le singole semireazioni, il bilanciamento della redox complessiva in forma ionica si ricava immediatamente uguagliando il numero di elettroni scambiati tra la specie ossidante e quella riducente. Da quest'ultima, una volta identificati gli ioni spettatori, è abbastanza semplice passare alla forma completa. In sintesi, la procedura per ottenere il bilanciamento della reazione, assumendo come riferimento la forma ionica, può essere algoritmizzata come segue.

*a.* Identificare correttamente le specie presenti in soluzione; nel dettaglio:
- se il composto è ionico si riportano i corrispondenti ioni solvatati. Per esempio, nel caso di $ZnCl_2$ avremo formalmente $Zn^{2+}_{(aq)}$ e $Cl^-_{(aq)}$,
- se il composto è ionico ma insolubile resta indicato tal quale (per esempio, AgCl),
- se il composto è un acido o una base forte si riportano gli ioni derivanti dalla sua dissociazione, tenendo presente che nel caso dell'acido la specie cationica da considerare è $H_3O^+$,
- se il composto è un acido o una base debole si deve indicare la specie prevalente (ovvero la forma dissociata o indissociata) che è correlata al pH della soluzione; questa informazione può essere fornita come dato esplicito del problema o implicitamente in base alle specie chimiche coinvolte nella reazione; per esempio, si indica $HNO_2$ ($NH_3$) come tale in ambiente acido (basico), in forma ionica $NO_2^-$ ($NH_4^+$) in ambiente basico (acido).

*b.* Identificare le coppie redox ossidato/ridotto, che definiscono la semireazione di riduzione e quella di ossidazione omettendo gli ioni spettatori.

*c.* Procedere al bilanciamento sia di massa sia di carica delle singole semireazioni: il bilancio di carica che si effettua per primo, si ottiene aggiungendo, dall'opportuno lato della semireazione, ioni $H_3O^+$ se la reazione avviene in soluzione acida, o ioni $OH^-$ se la reazione avviene in soluzione basica; infine, si completa con il bilancio di massa, verificando la congruenza degli atomi di ossigeno.

*d.* Moltiplicare le semireazioni per gli opportuni fattori in modo tale da eguagliare gli elettroni da ambo i lati, che si annulleranno a vicenda; eliminando le specie chimiche ridondanti si ottiene l'equazione redox bilanciata in forma ionica.

*e.* Se richiesto, passare alla forma completa.

Per tutti i metodi fin qui illustrati il bilanciamento di una redox corrisponde essenzialmente alla risoluzione di una reazione chimica assegnata in termini stechiometrici. La reazione ha assegnati reagenti e prodotti e sono da determinarne unicamente i coefficienti stechiometrici. Questo tipo di approccio didattico è giustificato dal fatto che l'identificazione dei prodotti di reazione richiede una preparazione di base che non sempre gli studenti del primo anno posseggono, tanto più se frequentano un corso di laurea di classe diversa da quelle di Chimica. L'approccio termodinamico che proponiamo consente di ricavare contemporaneamente i coefficienti stechiometrici e i prodotti di reazione di una redox anche a studenti dal

limitato bagaglio culturale in Chimica Generale, grazie all'utilizzo consapevole delle tabelle dei potenziali standard di riduzione. Inoltre, potendo trovare applicazione a diversi livelli di apprendimento della classe, il metodo garantisce al docente una maggiore libertà di programmazione dei contenuti, come sarà specificato nel prossimo paragrafo, in cui saranno discussi diversi esempi relativi all'applicazione di questo approccio nella sua formulazione base o avanzata. La versatilità del metodo consente il suo utilizzo agli inizi dell'insegnamento di Chimica Generale come insieme di regole finalizzate alla semplice risoluzione di reazioni redox. Tuttavia, il metodo può anche essere frazionato nei suoi aspetti e ripreso nel corso del programma dell'insegnamento in funzione del grado di approfondimento che si vuole raggiungere dei concetti correlati al suo utilizzo.

## 2. Il metodo termodinamico

Questo approccio si basa sul metodo ionico-elettronico al quale sono affiancate informazioni aggiuntive di tipo termodinamico. In particolare, si fa riferimento alle informazioni ricavabili dalle tabelle dei potenziali standard di riduzione[1] (in forma ionica) espresse sinteticamente nella forma:

$$a[\text{Specie Chimica Ossidata}] + n_i e^- \rightleftharpoons c[\text{Specie Chimica Ridotta}] \quad (1)$$

in cui $n_i$ è il numero di elettroni coinvolti nella semireazione.

A ogni semireazione è associato un potenziale[2] standard[3] $E^0$ (di riduzione) correlato con la capacità della specie ossidata di "sottrarre" elettroni dall'elettrodo standard a idrogeno; più è positivo più è forte la tendenza a ridursi. Un tipico esempio di semireazione riportata nelle tabelle dei potenziali standard di riduzione [4] è:

$$NO_3^-{}_{(aq)} + 4H_3O^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad E^0 = 0{,}957\ V \quad (2)$$

Nel guidare lo studente ad utilizzare le tabelle dei potenziali standard per bilanciare la reazione e, al contempo, identificare i prodotti di reazione, da un punto di vista didattico, è consigliabile adottare i seguenti accorgimenti.

1) La natura delle specie chimiche presenti in soluzione è dettata dalle condizioni di reazione, in ottemperanza alla regola *c* del metodo ionico-elettronico. Per esempio, consideriamo l'acido ipocloroso, se si opera in ambiente basico lo ione da considerare sarà l'anione ipoclorito mentre in quello acido, essendo un acido debole, sarà la forma indissociata. Ne consegue che avremo due differenti semireazioni di riduzione in funzione del pH (acido o basico) a cui corrispondono due diversi potenziali standard:

$$ClO^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-{}_{(aq)} + 2OH^-{}_{(aq)} \quad E^0 = 0{,}890\ V \quad (3)$$

$$HClO_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad E^0 = 1{,}490\ V \quad (4)$$

dal confronto dei potenziali standard ($E^0_4 > E^0_3$) è evidente che l'azione ossidante (quindi la tendenza a ridursi) dell'acido ipocloroso è più efficace in ambiente acido. Ne consegue che l'utilizzo di tabelle complete di semireazioni riferite sia all'ambiente acido sia a quello basico è fondamentale per determinare correttamente i prodotti della reazione assegnata.

2) Le informazioni di natura cinetica che possono influenzare lo sviluppo della reazione redox devono essere fornite, anche in forme meramente qualitative che privilegiano la semplicità di notazione rispetto alla correttezza formale. Un tipico esempio è dato dalla semireazione di riduzione dell'acido nitrico che può avere due differenti decorsi, descritti dalle equazioni 2 e 5:

$$2NO_3^-{}_{(aq)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_{4(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad E^0 = 0{,}803\ V \quad (5)$$

quest'ultima è cineticamente "predominante" quando l'acido nitrico è concentrato[5] mentre la semireazione 2 lo diventa quando esso è diluito.

3) Nelle tabelle dei potenziali standard le semireazioni sono solitamente riportate già bilanciate, il che co-

[1] Esiste anche un'altra convenzione basata sulle semireazioni di ossidazione, schematizzabili come
$b[\text{Specie Chimica Ridotta}] \rightleftharpoons d[\text{Specie Chimica Ossidata}] + ne^-$
considerata, in generale, la reversibilità della reazione le considerazioni fatte per la convenzione basata sulle semireazioni di riduzione posso essere facilmente invertite nel caso delle semireazioni di ossidazione.

[2] Tale potenziale corrisponde al valore della forza elettromotrice fornita da una cella galvanica costituita da un elettrodo standard a idrogeno (a cui è assegnato convenzionalmente un valore di $E^0$ pari a 0,000 V) e dall'elettrodo relativo alla semireazione rispetto alla quale si vuole misurare il potenziale.

[3] Con la dizione standard si definiscono le condizioni di misura adottate per la determinazione del potenziale che corrispondono a una temperatura di 298 K (25°C), pressione di 1 bar (1 atm) e concentrazioni unitarie delle specie chimiche coinvolte, nella semireazione.

[4] Nel caso si considerassero quelli di ossidazione si avrebbe: $NO_{(g)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NO_3^-{}_{(aq)} + 4H_3O^+ + 3e^-$ $E^0 = -0{,}957$ V.

[5] Il tetrossido di diazoto è in realtà in equilibrio con il biossido di azoto secondo la reazione; $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$.

stituisce un problema dal punto di vista didattico, poiché non consente lo sviluppo delle abilità dello studente a bilanciare una redox.
Conseguentemente sarebbe auspicabile che le semireazioni fornite allo studente contenessero il numero minimo di informazioni, come proposto nel seguente esempio:

$$NO_3^-{}_{(aq,dil.)} + \ldots \rightleftharpoons NO_{(g)} + \ldots \qquad E^0 = 0{,}957\ V \tag{6}$$

$$NO_3^-{}_{(aq,conc.)} + \ldots \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}N_2O_{4(g)} + \ldots \qquad E^0 = 0{,}803\ V \tag{6bis}$$

In questo modo sono indirettamente incluse informazioni cinetiche (vedi il precedente punto) e lo studente dovrà identificare lo stato di ossidazione dell'elemento coinvolto nella coppia specie ossidata/ridotta, determinare il numero di elettroni scambiati e bilanciare la semireazione.
Il bilanciamento della reazione di ossidoriduzione può schematizzarsi nell'algoritmo di seguito riportato.[6]
*a1*) Come nel metodo delle semireazioni bisogna correttamente identificare le specie presenti in soluzione e in particolare quelle dei reagenti (vedi punto 1). In questo contesto, come linea guida generale, si può adottare la convenzione di assumere il pH della soluzione pari a 0, 14 e 7 in presenza di acidi forti, basi forti e negli altri casi.
*b1*) Identificate le specie chimiche presenti in soluzione si determina quella ossidante e quella riducente in base alle tabelle dei potenziali fornite. Questa operazione può essere schematizzata attraverso la costruzione di una tabella SORA (*Selection-Oxydizing-Reducing-Agent*, Selezione dell'Agente Ossidante e Riducente), costituita da un opportuno numero di colonne che contengono tutte le specie ioniche individuate. La prima riga della tabella SORA conterrà le specie chimiche selezionate nel punto *a1*. La seconda è relativa al comportamento ossidante; in corrispondenza delle specie chimiche che possono comportarsi in tal modo si riporterà il corrispettivo potenziale standard di riduzione. Quella a cui corrisponde il maggiore valore di $E^0$, sarà l'ossidante. La terza riga analizzerà il comportamento riducente e identificate le specie chimiche che possono comportarsi in tal modo si riporterà il corrispettivo potenziale standard di riduzione; il riducente sarà quello con il valore di $E^0$ minore. Esempi di compilazione di tabelle SORA saranno riportati di seguito.
*c1*) Identificati l'ossidante e il riducente si bilanciano le corrispettive semireazioni di riduzione Quest'ultime sommate, in modo tale da ottenere un saldo nullo degli elettroni scambiati, forniscono la reazione redox bilanciata, in forma ionica, da cui, se richiesto, si può risalire alla forma completa. Per rendere più agevole questa operazione è conveniente riscrivere la semireazione di riduzione del riducente in forma di semireazione di ossidazione.
*d1*) Infine, se il livello di conoscenze pregresse della classe lo consente e/o la programmazione del docente lo prevede, si discute la reazione bilanciata sulla base del valore di $E^0_{f.e.m.}$[7] ottenuto. Se $E^0_{f.e.m.}$ > 0,6 V essa sarà irreversibile, indipendentemente dalla concentrazione delle specie chimiche coinvolte. Per valori compresi tra 0,3 – 0,6 V la reazione potrà essere reversibile per effetto delle concentrazioni effettive dei reagenti e/o dei prodotti. Infine, se 0,0 V ≤ $E^0_{f.e.m.}$ ≤ 0,3 V la reazione sarà sicuramente reversibile, e si può facilmente spostarne l'equilibrio, secondo il principio di Le Chatelier, modificando la concentrazione effettiva dei reagenti o dei prodotti; per esempio, variando il pH della soluzione. Una giustificazione più approfondita della regola *b1* segue dalla connessione tra la forza elettromotrice in condizioni standard e la variazione dell'energia libera di Gibbs.[8] Assumendo noto che una reazione è spontanea quando quest'ultima è minore di zero e la definizione di $E^0_{f.e.m.}$ (vedi nota 7), segue che:

$$E^0(\text{Ossidante}) - E^0(\text{Riducente}) > 0 \Rightarrow E^0(\text{Ossidante}) > E^0(\text{Riducente}) \tag{7}$$

La condizione appena ricavata implica che considerando una data semireazione (rispetto a una tabella di potenziali chimici standard ordinata in senso decrescente) la coppia redox corrispondente,

[6] Il grado di approfondimento delle regole fornite sarà correlato agli obiettivi formativi del corso; potrà corrispondere a semplici regole operative fino ad arrivare alla loro discussione in relazione ad aspetti di natura termodinamica (potenziale standard, energia libera, equazione di Nernst, costante di equilibrio, ...).

[7] $E^0_{f.e.m.}$ rappresenta la forza elettromotrice, in condizioni standard, della ideale cella galvanica costituita dalle due semireazioni considerate, così definita: $E^0_{f.e.m.} = E^0$(semireazione riduzione, Ossidante) + $E^0$(semireazione ossidazione, Riducente) oppure $E^0_{f.e.m.} = E^0$(semireazione riduzione, Ossidante) - $E^0$(semireazione riduzione, Riducente). Il segno algebrico della somma è funzione della scelta di rappresentazione della semireazione dell'ossidante e del riducente; somma quando si utilizza la semireazione di riduzione dell'ossidante e di ossidazione del riducente oppure differenza se per entrambe le specie si utilizza la semireazione di riduzione.

[8] Ricordiamo che la relazione che correla $E^0_{f.e.m.}$ con la variazione dell'energia libera di Gibbs, ΔG, in condizioni standard è: $\Delta G^0 = -nFE^0_{f.e.m.}$ dove *n* è il numero di elettroni scambiati nella reazione (ovvero gli elettroni scambiati a seguito del bilanciamento delle due semireazioni) e *F* la costante di Faraday (96.485309 kC mol$^{-1}$).

agirà da riducente rispetto alle precedenti e da ossidante rispetto a quelle che la seguono; per esempio, considerate le seguenti semireazioni di riduzione:

$R_1$ $AuCl_4^-{}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au(s) + 4Cl^-{}_{(aq)}$
$E^0 = 1{,}000$ V

$R_2$ $Pd^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$
$E^0 = 0{,}987$ V

$R_3$ $NO_3^-{}_{(aq)} + 3H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + 4H_2O$
$E^0 = 1{,}000$ V

la coppia redox $R_1$ agisce da ossidante sia per $R_2$ che per $R_3$, la coppia $R_2$ agisce da ossidante per $R_3$ e da riducente per $R_1$, e la coppia redox $R_3$ agisce da riducente sia per $R_1$ che per $R_2$.
Dal bilancio degli elettroni formalmente scambiati nell'ossidoriduzione segue direttamente la regola *c1* infatti la reazione complessiva

$$a[\text{Ossidante}_1] + b[\text{Riducente}_2] \rightleftharpoons c[\text{Riducente}_1] + d[\text{Ossidante}_2] \quad (8)$$

è data dalla somma tra la semireazione di riduzione dell'ossidante e la semireazione di ossidazione del riducente.
Anche la giustificazione della regola *d1* segue dall'analisi dell'espressione della forza elettromotrice della cella galvanica associata alla reazione 8; ricordando l'equazione di Nernst,[9] essa sarà uguale a:

$$E_{f.e.m.} = (E^0_{O/R}(Oss) - E^0_{O/R}(Rid)) - \frac{2{,}303RT}{nF} log \frac{[Rid_1]^c[Oss_2]^d}{[Oss_1]^a[Rid_2]^b}$$
$$E_{f.e.m.} = E^0_{f.e.m.} - \frac{2{,}303RT}{nF} logQ \quad (9)$$

Nell'equazione 9, *Q* rappresenta il quoziente di reazione, che coincide con *K* (costante di equilibrio della reazione) quando le concentrazioni sono quelle di equilibrio. Inoltre, ricordando la relazione che lega la costante di equilibrio alla variazione dell'energia libera di Gibbs,[10] si ottiene:

$$E^0_{f.e.m.} = \frac{2{,}303RT}{nF} logK \quad (10)$$

Di conseguenza l'equazione 9 può essere riscritta come:

$$E_{f.e.m.} = \frac{2{,}303RT}{nF} log \frac{K}{Q} \quad (11)$$

Dalle equazioni 9 - 11, assumendo lo scambio di *n* elettroni e un valore di *K*[11] pari o maggiore di $10^{5n}$, segue che in condizioni standard la reazione redox è irreversibile quando $E^0_{f.e.m.}$ è maggiore di 0,3 V. Per concentrazioni non standard la condizione di irreversibilità[12] implica che $E^0_{f.e.m.}$ deve essere maggiore di 0,6 V.
Descriviamo l'applicazione dell'algoritmo proposto analizzando diversi esempi a cominciare dalla reazione (12):

$$KMnO_{4(aq)} + KBr_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightleftharpoons \ldots \quad (12)$$

Quest'ultima è assegnata in forma completa e avviene in ambiente acido, di conseguenza il primo passo per il suo bilanciamento è passare alla forma ionica (poiché in questa forma sono le semireazioni riportate nelle tabelle dei potenziali standard). In base alla regola *a1* le specie chimiche da considerare sono $K^+{}_{(aq)}$, $MnO_4^-{}_{(aq)}$, $Br^-{}_{(aq)}$, $Cl^-{}_{(aq)}$ e $H_3O^+{}_{(aq)}$ che sono riportate nella corrispondente tabella SORA (vedi Tabella 1).
Nella riga relativa al potere ossidante non sono stati presi in esame gli anioni bromuro e cloruro in quando essi sono già nella loro forma ridotta (non possono acquisire ulteriori elettroni). Il confronto tra i potenziali standard di riduzione[13] identifica nell'anione permanganato (regola *b1*) la specie ossidante.
Per quel che riguarda il comportamento riducente, analogamente al caso precedente, non sono presi in esame gli ioni permanganato, potassio e ossonio in quanto già presenti in forma ossidata (non possono cioè cedere ulteriori elettroni). Dal confronto tra i potenziali standard di riduzione delle specie chimiche restanti, risulta che l'anione bromuro è la specie riducente.

[9] Il potenziale chimico della semireazione di riduzione dell'equazione 1, tenuto esplicito conto delle concentrazioni, è dato da:

$$E_{O/R} = E^0_{O/R} - \frac{2{,}303RT}{n_iF} log \frac{[Rid_i]^c}{[Oss_i]^a}$$

il fattore $\frac{2{,}303RT}{F}$ è spesso riferito alla temperatura di 298 K (25 °C), in questo caso il suo valore è pari a 0,059 V, mentre *R* è la costante universale dei gas perfetti ed è pari a 8,3143 $Jk^{-1}mole^{-1}$.
[10] La relazione che lega la costante di equilibrio alla variazione dell'energia libera è: $\Delta G^0 = -RT\ln K$
[11] Il valore indicato è la soglia rispetto alla quale la reazione è assunta essere irreversibile.
[12] Questa condizione segue dall'aver considerato $K = 10^{5n}$·il valore soglia per definire una reazione irreversibile e di conseguenza un valore di *Q* pari o maggiore di $10^{5n}$·*K* per rendere la reazione spontanea nel senso opposto a quello ipotizzato.
[13] I valori di $E_0$ sono ricavati dalle tabelle dei potenziali, che dovrebbero essere fornite agli studenti nella forma proposta nell'equazione 6. In questo contesto assumeremo per semplificare che le semireazioni siano state già bilanciate.

| Specie chimica | $K^+_{(aq)}$ | $MnO_4^-{}_{(aq)}$ | $Br^-_{(aq)}$ | $Cl^-_{(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,925 | **1,510** | – | – | 0,000 |
| riducente | – | – | **1,080** | 1,360 | – |

**Tab. 1** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 12

| Specie chimica | $Fe^{2+}_{(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | $Na^+_{(aq)}$ | $HClO_{2(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –0,440 | 0,170 | 0,200 | –2,714 | **1,570** |
| riducente | **0,771** | – | – | – | 0.823 |

**Tab. 2** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 13

Identificati l'ossidante e il riducente si riportano le corrispondenti semireazioni nella forma di riduzione per l'ossidante e di ossidazione per il riducente:
- semireazione di riduzione

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O \quad (12a)$$

- semireazione di ossidazione

$$2Br^-_{(aq)} \rightleftharpoons Br_{2(g)} + 2e^- \quad (12b)$$

Le semireazioni sono sommate in modo tale da avere saldo nullo degli elettroni scambiati, ottenendo la reazione redox in forma ionica bilanciata:

$$2MnO_4^-{}_{(aq)} + 10Br^-_{(aq)} + 16H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2Mn^{2+}_{(aq)} + 5Br_{2(g)} + 24H_2O_{(l)} \quad (12ter)$$

L'analisi del valore di $E^0_{f.e.m.}$, della reazione 12, pari a 0,43 V[14] indica che operando in condizioni standard essa è irreversibile, ma per un'opportuna scelta delle concentrazioni dei reagenti e/o dei prodotti potenzialmente reversibile. Infine, tenendo conto degli ioni spettatori ($K^+_{(aq)}$ e $Cl^-_{(aq)}$) possiamo facilmente risalire alla forma completa:

$$2KMnO_{4(aq)} + 10KBr_{(aq)} + 16HCl_{(aq)} \rightleftharpoons 2MnCl_{2(aq)} + 5Br_{2(g)} + 12KCl + 8H_2O_{(l)} \quad (12qua)$$

Un secondo esempio di applicazione del metodo è relativo alla reazione:

$$FeSO_{4(aq)} + NaClO_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons \ldots. \quad (13)$$

il cui corrispondente schema SORA è riportato in Tabella 2.
Per ogni specie chimica si tiene conto del suo possibile comportamento da ossidante o da riducente (in questo caso a differenza del precedente esempio due delle specie considerate possono avere entrambe le possibilità) e, identificata la corrispondente semireazione di riduzione, se ne indica il valore di $E^0$. Essendo la reazione condotta in ambiente acido la forma corretta da utilizzare per l'acido cloroso (debole) è quella indissociata. Nel caso dell'anione solfato sono state incluse nell'analisi le due semireazioni di riduzione, ricavabili dalla tabella dei potenziali standard. La specie ossidante e quella riducente identificate, sulla base della regola *b1*, sono indicate in grassetto nella Tabella 2 e le corrispondenti semireazioni sono:
- semireazione di riduzione

$$HClO_{2(aq)} + 3H_3O^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + 5H_2O_{(l)} \quad (13a)$$

- semireazione di ossidazione

$$Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \quad (13b)$$

Da esse deriva la reazione bilanciata in forma ionica:

$$HClO_{2(aq)} + 3H_3O^+_{(aq)} + 4Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + 5H_2O_{(l)} + 4Fe^{3+}_{(aq)} \quad (13bis)$$

Il calcolo di $E^0_{f.e.m.}$ fornisce il valore di 0,799 V, di conseguenza (regola *d1*) la reazione deve essere considerata irreversibile. In questo caso, per risalire alla forma completa non bisogna dimenticare di utilizzare i reattivi di partenza indipendentemente dalla effettiva predominanza delle specie chimiche in soluzione, ottenendo:

$$NaClO_{2\,(aq)} + 2H_2SO_{4\,(aq)} + 4FeSO_{4(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + 2Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (13ter)$$

L'esempio di reazione seguente è riportato per evidenziare le difficoltà che lo studente può riscontrare nell'identificare correttamente le specie chimiche in soluzione ed è stato effettivamente proposto come esercizio d'esame in differenti anni accademici:

$$H_2S_{(aq)} + NaClO_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons \ldots. \quad (14)$$

Il corretto schema SORA è riportato in Tabella 3, mentre in Tabella 4 è riportato un tipico schema risolutivo proposto da diversi studenti. Quest'ultimo, nonostante siano state identificate correttamente sia la specie ossidante sia quella riducente, non è da considerarsi corretto perché non è stato tenuto conto che disciogliendo in acqua il sale di un acido

[14] Tale valore si ottiene, come indicato nella nota 6, sottraendo al potenziale di riduzione standard della specie ossidante (1.51 V) quello della specie riducente (1.08 V).

| Specie chimica | $Na^+_{(aq)}$ | $H_2S_{(aq)}$ | $HClO_{(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,714 | – | **1,630** | 0,000 | 0,170 | 0,200 |
| riducente | – | **0,140** | – | – | – | – |

Tab. 3 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 14, con corretta assegnazione delle specie chimiche coinvolte nella forma ionica

| Specie chimica | $Na^+_{(aq)}$ | $H_2S_{(aq)}$ | $ClO^-_{(aq)}$ | $H_3O^+_{(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,714 | – | **0,890** | 0,000 | 0,170 | 0,200 |
| riducente | – | **0,140** | – | – | – | – |

Tab. 4 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 14 proposta da differenti studenti

debole si riforma l'acido corrispondente il quale, in ambiente acido, diventa la specie chimica predominante.
In base all'esempio riportato, risulta evidente che il corretto utilizzo degli schemi SORA richieda adeguata preparazione sugli equilibri acido-base da parte degli studenti. Allo scopo di enfatizzare ulteriormente l'influenza dell'ambiente di reazione (acido, neutro o basico) sugli sviluppi e sulla stechiometria di una reazione redox, si analizza il caso delle reazioni 15 e 16:[15]

$$NaIO_{(aq)} + MnSO_{4(aq)}\ (+H_2SO_{4(aq)}) \rightleftharpoons \ldots \quad (15)$$

$$K_2S_2O_{8(aq)} + H_2O_{2(aq)}\ (+H_2SO_{4(aq)}) \rightleftharpoons \ldots \quad (16)$$

i cui corrispondenti schemi SORA riportati nelle Tabelle 5 e 6.
Per quanto riguarda la reazione 15, dal confronto dei potenziali di standard di riduzione si identificano le specie chimiche a comportamento ossidante e riducente, indicati in grassetto nella Tabella 5.
Le corrispondenti semireazioni sono pertanto:
- semireazione di riduzione

$$2HIO_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons I_{2(g)} + 4H_2O_{(l)} \quad (15a)$$

- semireazione di ossidazione

$$Mn^{2+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \quad (15b)$$

Conseguentemente la reazione bilanciata in forma ionica è:

$$2HIO_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons. I_{2(g)} + MnO_{2(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} \quad (15bis)$$

| Specie chimica | $Na^+_{(aq)}$ | $HIO_{(aq)}$ | $Mn^{2+}_{(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | | $H_3O^+_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,714 | **1,440** | –1,180 | 0,170 | 0,200 | 0,000 |
| riducente | – | – | **1,230** | – | – | – |

Tab. 5 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 15

| Specie chimica | $K^+_{(aq)}$ | $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ | $H_2O_{2(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | | $H_3O^+_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,925 | **2,050** | 1,770 | 0,170 | 0,200 | 0,000 |
| riducente | – | – | **0,682** | – | – | – |

Tab. 6 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 16

La reazione bilanciata in forma completa diventa invece:

$$2NaIO_{(aq)} + MnSO_{4(aq)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + MnO_{2(s)} + Na_2SO_4 \quad (15ter)$$

Dal confronto tra la reazione 15bis e 15ter risulta evidente che sebbene lo ione $H_3O^+$ sia un prodotto nella forma ionica rispetto all'ambiente di reazione, complessivamente, il saldo tra gli ioni ossonio formatisi nel corso della reazione e quelli "consumati" (per ottenere l'acido debole indissociato, la reazione si svolge a pH acido) è nullo. Il calcolo della $E^0_{f.e.m.}$ fornisce il valore di 0,21 V, di conseguenza la reazione è da considerare reversibile.
Per la reazione 16, dallo schema SORA riportato in Tabella 6 segue che:
- semireazione di riduzione

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (16a)$$

- semireazione di ossidazione

$$H_2O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_2(g) + 2H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \quad (16b)$$

La reazione bilanciata in forma ionica è:

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + O_2(g) + 2H_3O^+_{(aq)} \quad (16bis)$$

con $E^0_{f.e.m.}$ associata pari a 1.368V, il che ci dice che la reazione è sicuramente irreversibile.
La reazione in forma completa è data da:

$$K_2S_2O_{8(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow K_2SO_{4(aq)} + O_2(g) + H_2SO_{4(aq)} \quad (16ter)$$

In questo caso, il confronto tra le reazioni 16bis e 16ter evidenzia che a causa dell'ambiente di reazione il saldo rispetto allo ione ossonio non è più nullo, dal momento che la concentrazione di ioni $H_3O^+$ in

[15] In queste reazioni l'uso delle parentesi sta a indicare che l'acido solforico potenzialmente può intervenire nella reazione e che l'ambiente di reazione è acido.

| Specie chimica | $I_{2(aq)}$ | $OH^-_{(aq)}$ |
|---|---|---|
| ossidante | **0,535** | – |
| riducente | **0,309** | 0,400 |

Tab. 7 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 17

soluzione aumenta col procedere della reazione. Di conseguenza, l'acido solforico compare tra i prodotti di reazione anche nella forma completa.
Infine, come esempio di una reazione che avviene in ambiente basico consideriamo il seguente caso:

$$I_{2(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons \ldots \quad (17)$$

descritto dallo schema SORA riportato in Tabella 7. Nella scelta dei potenziali standard, si dovrà tener conto che le semireazioni da considerare devono essere riferite ad un ambiente basico.[16] In questo caso, come evidenziato dai valori di $E^0$, in grassetto, è lo iodio che agisce sia da ossidante che da riducente; ovvero abbiamo una reazione di disproporzionamento. Le semireazioni coinvolte sono:
- semireazione di riduzione

$$I_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)} \quad (17a)$$

- semireazione di ossidazione

$$I_{2(aq)} + 12OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2IO_3^-{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} + 10e^- \quad (17b)$$

Il valore di $E^0_{f.e.m.}$ è pari a 0.226 V, per cui la reazione è facilmente reversibile (per esempio, variando il pH della soluzione).
Una volta bilanciata, in forma ionica, otteniamo:

$$6I_{2(aq)} + 12OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 10I^-_{(aq)} + 2IO_3^-{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \quad (17bis)$$

da cui si ricava la forma completa:

$$6I_{2(aq)} + 12NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons 10NaI_{(aq)} + 2NaIO_{3(aq)} + 6H_2O_{(l)} \quad (17bis)$$

## 3. Il metodo termodinamico: approfondimenti

Come ricordato nelle precedenti sezioni, il metodo termodinamico vuole essere uno strumento versatile che può essere utilizzato a un livello base per risolvere reazioni redox, ma anche a un livello più avanzato per far comprendere le reazioni redox. In quest'ultimo caso, l'applicazione corretta del metodo è subordinata all'individuazione delle condizioni sperimentali in cui avviene la reazione di ossidoriduzione. La discussione dei fattori che influenzano il processo redox richiede competenze che difficilmente gli studenti del primo anno di un corso accademico possiedono, ma potrebbe essere rimandata a un momento successivo compatibilmente con gli obiettivi formativi del corso di laurea. Partendo da questo presupposto, in presente paragrafo saranno approfonditi gli aspetti principali inerenti all'applicazione avanzata del metodo termodinamico.
Le criticità che si possono incontrare nel definire correttamente una reazione redox riguardano:
*(i)* la scelta della semireazione da utilizzare per determinare i prodotti della reazione quando entrano in gioco fattori cinetici;
*(ii)* la determinazione delle effettive condizioni in cui avviene la reazione redox, che possono essere diverse da quelle standard;
*(iii)* la completezza dell'insieme di semireazioni elencate nelle tabelle di potenziali standard a disposizione.
In relazione al punto *i*, nel precedente paragrafo si è discusso il caso dell'acido nitrico. Nell'evidenziare che la corretta semireazione da considerare dipendeva dalla concentrazione dell'acido, in tale sede si è proposto di riscrivere le semireazioni di riduzione in modo tale da introdurre questa informazione di natura cinetica. Più specificatamente, i fattori cinetici che influenzano reazioni che implicano lo sviluppo di gas possono essere quantificati tramite i potenziali di sovratensione. Dal momento che è noto che il valore medio del potenziale di sovratensione, anodica o catodica, per la formazione di un gas in soluzione è pari a 0,5 V [15], all'algoritmo proposto per il metodo termodinamico si può aggiungere la seguente regola:
*e1*) Se la semireazione di riduzione correlata all'ossidante implica la formazione di una specie gassosa, il potenziale standard andrà diminuito di 0,5 V. Invece, se la semireazione (di ossidazione) del riducente prevede delle specie gassose nei reagenti il potenziale standard andrà aumentato di 0,5 V.

[16] Ricordiamo che le tabelle dei potenziali standard di riduzione dovranno contenere le semireazioni di riduzione sia in ambiente acido che basico. Nell'esempio considerato avremo:

$$2IO_3^-{}_{(aq)} + 12H_3O^+{}_{(aq)} + 10e^- \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 18H_2O_{(l)} \quad E^0 = 1{,}20V$$
$$2IO_3^-{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} + 10e^- \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 12OH^-_{(aq)} \quad E^0 = 0{,}309V$$

Oppure nella versione che si suggerisce di fornire agli studenti:

$$2IO_3^-{}_{(aq)} + \ldots\ldots \rightleftharpoons I_{2(aq)} + \ldots\ldots\ldots \quad E^0 = 1{,}20V \text{ (in ambiente acido)}$$
$$2IO_3^-{}_{(aq)} + \ldots\ldots \rightleftharpoons I_{2(aq)} + \ldots\ldots \quad E^0 = 0{,}309V \text{ (in ambiente basico)}$$

| Specie chimica | $MnO_{2(s)}$ | $ClO_3^-{}_{(aq)}$ | | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | | $H_3O^+{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | 1,230 | **1,470** | 0,823 | 0,170 | 0,200 | 0,000 |
| riducente | – | **1,190** | – | – | – | – |

**Tab. 8** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 18, senza considerare la regola *e1*

| Specie chimica | $MnO_{2(s)}$ | $ClO_3^-{}_{(aq)}$ | | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | | $H_3O^+{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | **1,230** | 0,970 | 0,823 | 0,170 | 0,200 | 0,000 |
| riducente | – | **1,190** | – | – | – | – |

**Tab. 9** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 18, includendo la regola *e1*

| Specie chimica | $Na^+{}_{(aq)}$ | $HIO_{(aq)}$ | $Cl^-{}_{(aq)}$ | $H_2O_{2(aq)}$ | $H_3O^+{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,174 | 1,440 | – | **1,770** | 0,000 |
| riducente | – | – | 1,360 | **0,682** | – |

**Tab. 10** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 19, senza considerare la regola *e1*

| Specie chimica | $Na^+{}_{(aq)}$ | $HIO_{(aq)}$ | $Cl^-{}_{(aq)}$ | $H_2O_{2(aq)}$ | $H_3O^+{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ossidante | –2,174 | **1,440** | – | 1,270 | 0.000 |
| riducente | – | – | 1,360 | **0,682** | – |

**Tab. 11** Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 19, includendo la regola *e1*

Descriviamo l'applicazione di questa regola con due esempi.
Il primo è relativo alla reazione:

$$MnO_{2(s)} + HClO_{3(aq)}\ (+H_2SO_{4(aq)}) \rightleftharpoons \ldots \qquad (18)$$

il cui schema SORA è riportato nelle Tabelle 8 e 9, a seconda che si sia tenuto conto o meno della regola *e1* dell'algoritmo.
Dalle tabelle dei potenziali standard, per il comportamento ossidante nel caso degli anioni clorato e solfato sono identificabili due possibili semireazioni i cui valori di $E^0$ sono riportati in Tabella 8. Per il comportamento riducente (le specie chimiche ipotizzabili sono: $MnO_{2(s)}$, $ClO_3^-{}_{(aq)}$), solo per l'anione clorato si è identificata una semireazione utile; complessivamente si ha:

$$2ClO_3^-{}_{(aq)} + 12H_3O^+{}_{(aq)} + 10e^- \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 18H_2O_{(l)}$$
$$E^0_{O/R} = 1{,}470\ V$$

$$ClO_3^-{}_{(aq)} + 3H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons HClO_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$
$$E^0_{O/R} = 0{,}823\ V$$

$$ClO_4^-{}_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^-{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$
$$E^0_{O/R}\ 1{,}190V$$

Applicando la regola *b1* senza tener conto della regola *e1,* segue che l'anione clorato si dovrebbe comportare sia da agente ossidante sia da riducente, come indicato dai valori in grassetto di Tabella 8. In realtà la disproporzione prevista non si osserva a causa di effetti cinetici; di conseguenza, il metodo termodinamico applicato a questa reazione nella sua forma base porterebbe a conclusioni erronee. Invece, tenendo conto anche della regola *e1,* otteniamo lo schema SORA di Tabella 9.
Poiché nella semireazione di riduzione del clorato si forma un gas, il suo potenziale standard di riduzione va diminuito di 0,5 V; conseguentemente la specie riducente è il diossido di manganese, ottenendo:
- semireazione di riduzione

$$MnO_{2(s)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \qquad (18a)$$

- semireazione di ossidazione

$$ClO_3^-{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons ClO_4^-{}_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \qquad (18b)$$

Le reazioni in forma ionica e completa, correttamente bilanciate, sono pertanto:

$$MnO_{2(s)} + ClO_3^-{}_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons Mn^{2+}{}_{(aq)} + ClO_4^-{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \qquad (18bis)$$

$$MnO_{2(s)} + HClO_{3(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightleftharpoons MnSO_{4(aq)} + HClO_{4(aq)} + 3H_2O_{(} \qquad (18ter)$$

Il calcolo della forza elettromotrice associata alla reazione redox, $E^0_{f.e.m.}$, fornisce il valore di 0,04 V da cui si ricava una costante di equilibrio *K* (25 °C, 1 atm) pari a 22,70 (vedi equazione 10), tipica di reazioni che possono essere rese reversibili.
Per esempio, si può spostare l'equilibrio verso i prodotti (reagenti) diminuendo (aumentando) il pH della soluzione, in accordo con il principio di Le Chatelier.
Il secondo esempio di erronea predizione dei prodotti se non si considera la possibilità di un controllo cinetico della reazione è dato dalla seguente reazione:

$$NaIO_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + HCl_{(aq)} \rightleftharpoons \ldots \qquad (19)$$

Gli schemi SORA ricavati senza o con l'ausilio della regola *e1* sono riportati nelle Tabelle 10 e 11. Nel primo caso dedurremmo, erroneamente, che la reazione comporti il disproporzionamento dell'acqua

| Specie chimica | $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ | $Pt_{(s)}$ | $H_3O^+{}_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|
| ossidante | **1,330** | – | 0,000 |
| riducente | – | **1,220** | – |

Tab. 12 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili ossidanti e riducenti della reazione 22

ossigenata, mentre l'analisi della Tabella 11 consente di prevedere la reazione sperimentalmente osservata; ovvero la riduzione dell'acido ipoiodoso.
Le semireazioni convolte sono:
- per la riduzione

$$2HIO_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)} \quad (19a)$$

- per l'ossidazione

$$H_2O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} + 2e^- \quad (19b)$$

da cui deriva la reazione bilanciata, in forma completa:

$$2NaIO_{(aq)} + H_2O_{2(aq)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + I_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 2NaCl_{(aq)} \quad (19bis)$$

Tale reazione è considerata irreversibile poiché $E^0_{f.e.m.}$ = 0,758 V = (1,440 – 0,682)V.
Per la discussione sull'influenza esercitata dalle concentrazioni effettive delle specie chimiche in soluzione, punto *ii,* dobbiamo fare riferimento all'equazione di Nernst (vedi nota 9) analizzando il seguente esempio:

$$O_{2(g)} + 4H_3O^+{}_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 6H_2O_{(l)} \quad E^0{}_{O2/H2O} = 1{,}229V \quad (20)$$

Il potenziale della semireazione è:[17]

$$E_{O2/H2O} = 1{,}229V - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{1}{P_{O_2}[H_3O^+_{(aq)}]^4} \quad (21)$$

Inoltre, assumendo $P_{O2}$ = 1 atm e introducendo la definizione di pH, otteniamo:

$$E_{\frac{O2}{H20}}/V = 1{,}229 - 0{,}059pH \quad (21bis)$$

Tale risultato evidenzia la dipendenza del potenziale di riduzione della semireazione 20 dal pH della soluzione.
Un ulteriore esempio è fornito dalla reazione 22:

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + Pt_{(s)} + H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons \ldots \quad (22)$$

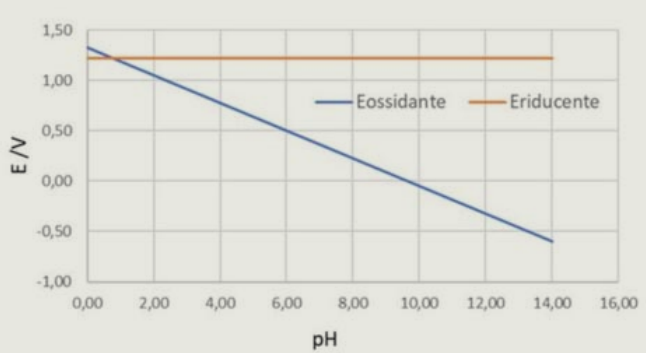


Fig. 1 Rappresentazione grafica della dipendenza dal pH dei potenziali di riduzione descritti dalle equazioni 23 e 24

Lo schema SORA, ricavabile dai valori dei potenziali standard è riportato in Tabella 12.
Identificate la specie ossidante e quella riducente (i relativi potenziali standard di riduzione sono indicati in grassetto nella Tabella 12) abbiamo:
- semireazione di riduzione

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H_3O^+{}_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \quad (22a)$$

- semireazione di ossidazione

$$Pt_{(s)} \rightleftharpoons Pt^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \quad (22b)$$

da cui si ricava la forma ionica bilanciata:

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 3Pt_{(s)} + 14H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 3Pt^{2+}{}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} \quad (22bis)$$

La forza elettromotrice standard associata a questa reazione, $E^0_{f.e.m.}$, è pari a 0,11 V ed essendo inferiore al valore di 0,3 V, la reazione sarà reversibile per effetto delle concentrazioni effettive delle specie coinvolte.
Per determinarne la dipendenza dal pH esplicitiamo le espressioni dei potenziali associati alle due semireazioni:[18]

$$E_{ossidante}/V = 1{,}33 - \frac{0{,}059}{6} log \frac{[Cr^{3+}_{(aq)}]^2}{[Cr_2O_7^-{}_{(aq)}]\ [H_3O^+_{(aq)}]^{14}} \rightarrow E_{ossidante}/V = 1{,}33 - 0{,}1377pH \quad (23)$$

$$E_{riducente}/V = 1{,}220 - \frac{0{,}059}{6} log \frac{1}{[Pt^{2+}_{(aq)}]^3} \rightarrow E_{riducente}/V = 1{,}220 \quad (24)$$

[17] Ricordiamo che la concentrazione dell'acqua non è presa in considerazione in quanto è il solvente della soluzione e quindi indirettamente inglobata nel valore del potenziale standard.
[18] Assumiamo, per semplicità, unitaria la concentrazione di tutte le specie chimiche convolte tranne che per il catione ossonio.

Tali potenziali possono essere graficati in funzione del pH, come mostrato in figura 1.
Dal grafico, è evidente che l'anione dicromato può agire da ossidante verso il platino per valori di pH minori di 0,799 (punto d'intersezione delle rette). Quindi per pH = 0,799 la reazione è all'equilibrio con una $K$ (25 °C, 1 atm) = $1{,}536 \cdot 10^{11}$, per pH < 0,799 risulta che $Q < K$ (vedi equazione 11) e quindi la reazione sarà spostata nella direzione dei prodotti, mentre per pH > 0,799 si ha un'inversione nella relazione d'ordine dei due potenziali di semireazione e pertanto, essendo $Q > K$, la reazione è spostata nella direzione dei reagenti.
Infine, la possibilità che la tabella dei potenziali standard di riduzione sia incompleta, criticità evidenziata dal punto *iii*, è discussa considerando due tipici esempi:

a. la semireazione d'interesse è riportata per un solo ambiente di reazione;
b. la semireazione d'interesse non è esplicitamente presente nell'elenco.

Nel primo caso, per passare dalla semireazione nota a quella incognita, è sufficiente tenere conto del prodotto ionico dell'acqua ($K_w = 10^{-14}$, a 25 °C). A titolo di esempio, si prende in considerazione la trasformazione in ambiente basico della semireazione 20. Il potenziale definito dall'equazione 21 può essere riscritto come:

$$E_{O2/H2O} = 1{,}229V - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{[OH^-_{(aq)}]^4}{PO_{2(g)} K_w{}^4} =$$

$$1{,}229V - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{1}{K_w{}^4} - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{[OH^-_{(aq)}]^4}{PO_{2(g)}}$$

$$E_{O2/OH-} = \underbrace{1{,}229V - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{1}{K_w{}^4}}_{E^0_{O2/OH-}} - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{[OH^-_{(aq)}]^4}{PO_{2(g)}} =$$

$$0{,}403 - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{[OH^-_{(aq)}]^4}{PO_{2(g)}}$$

$$E_{O2/OH-} = 0{,}403 - \frac{0{,}059V}{4} log \frac{[OH^-_{(aq)}]^4}{PO_{2(g)}}$$

L'espressione finale ricavata consente di dedurre che, in ambiente basico, $E^0_{O/R}$ è pari a 0,403 V. La corrispondente semireazione è formalmente ricavabile da quella nota in ambiente acido operando nel seguente modo:

$$O_{2(g)} + 4H_3O^+_{(aq)} + 4e^- + 4OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 6H_2O_{(l)} + 4OH^-_{(aq)}$$

$$O_{2(g)} + \cancel{8}H_2O_{(l)} + 4e^- + 4OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons \cancel{6}H_2O_{(l)} + 4OH^-_{(aq)}$$

$$O_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$$

Di conseguenza:

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)} \qquad E^0_{O_2/OH^-} = 0{,}403\ V \tag{25}$$

Per il caso b), prendiamo in considerazione la semireazione di riduzione:

$$ClO_2^-{}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)} \tag{26}$$

Si supponga che essa non sia presente tra i dati della tabella dei potenziali standard consultata, che, invece, include le seguenti semireazioni:

$$ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E^0 = 0{,}890\ V \tag{27}$$

$$ClO_2^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons ClO^-_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E^0 = 0{,}590\ V \tag{28}$$

Facendo riferimento alla legge di Hess, ovvero al fatto che il potenziale di semireazione è una funzione di stato (considerando la sua correlazione con l'energia libera di Gibbs), possiamo osservare che la semireazione 26 altro non è che la somma delle semireazioni 27 e 28. Di conseguenza il suo potenziale standard, $E^0$, sarà la somma dei corrispondenti potenziali standard, ovvero 1,480 V = (0,890 + 0,590)V. In generale, dalla somma algebrica delle semireazioni presenti nelle tabelle dei potenziali standard si possono ricavare nuove semireazioni il cui potenziale standard corrisponderà alla stessa somma algebrica di quelle utilizzate per ottenere la nuova semireazione.

## 4. Conclusioni

Argomento di questo articolo è l'utilizzo del metodo termodinamico per il bilanciamento delle reazioni redox attraverso la definizione di un algoritmo che ne evidenzia la flessibilità applicativa. I passaggi in sequenza proposti nell'algoritmo

possono essere forniti agli studenti come semplici regole mnemoniche da seguire, oppure come punti di partenza per la determinazione dei parametri termodinamici coinvolti nella reazione oggetto di studio, a seconda del grado di preparazione della classe e/o degli obiettivi formativi dell'insegnamento in cui viene trattato l'argomento delle ossidoriduzioni. A corollario della definizione dell'algoritmo, sono analizzati i punti di forza e di debolezza del metodo termodinamico, suggerendo al contempo possibili soluzioni per ovviare alle criticità, quale, ad esempio, l'utilizzo dello schema SORA per razionalizzare la scelta della specie ossidante e riducente. Selezionate reazioni redox in soluzione acquosa sono riportate e discusse nei loro molteplici aspetti per esemplificare l'utilizzo del metodo termodinamico ed evidenziarne la sua versatilità di applicazione nel bilanciamento di una reazione di ossidoriduzione. ■

## Bibliografia


[1] P. Silvestroni, *Fondamenti di Chimica 7° Ed.*, Veschi Editore, 1987; P. Chiorboli, *Fondamenti di Chimica 2° Ed.*, UTET, 1987.

[2] W. R. Smith, R. W. Missen, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 1369.

[3] G. M. Bodner, H. L. Pardue, *Chemistry: An Experimental Science*, Wiley, 1988.

[4] W. L. Masterton, C. N. Hurley, *Chemistry: Principles and Reactions 2° Ed.*, Saunders College Publishing, 1993.

[5] A. Sulcius, *World J. Chem. Educ.*, 2014, **2**, 21.

[6] V. R. Ralp, S. E. Lewis, *Chem. Edu. Res. Pract.*, 2018, **19**, 867.

[7] A. R. Brandriet, S. T. Bretz, *Chem. Edu. Res. Pract.,* 2014, **15**, 729.

[8] L. L. Österlund, A. Berg, M. Ekborg, *Chem. Edu. Res. Pract.,* 2010, **11**, 182.

[9] L. F. Goes, K. S. C. Nougueria, C. Fernandez, *Problems of Education in the 21st Century*, 2020, **78**, 698.

[10] H.-P. Loock, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 282.

[11] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2° Ed.*, Blackwell Scientific Publications, 1997.

[12] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, New York 1938.

[13] S.-H. Paik, S. Kim, K. Kim, *J. Chem. Educ.*, 2017, **94**, 563.

[14] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.*, 2014; **86**, 1017.

[15] D. M. Heard, A. J. J. Lennox, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 18866.