

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 na-

turale 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.

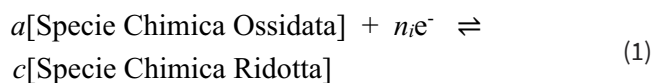
- a. Identificare correttamente le specie presenti in soluzione; nel dettaglio:
 - se il composto è ionico si riportano i corrispondenti ioni solvatati. Per esempio, nel caso di ZnCl_2 avremo formalmente $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$,
 - se il composto è ionico ma insolubile 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.

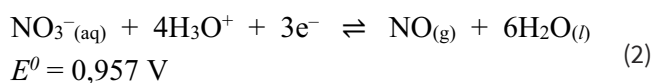
2. Il metodo termodinamico

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 riduzione¹ (in forma ionica) espresse sinteticamente nella forma:



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

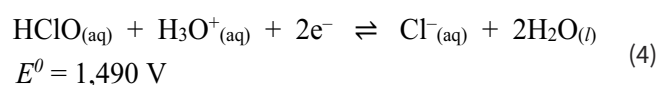
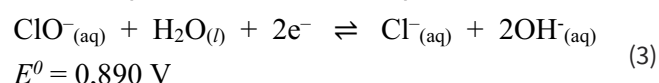
A ogni semireazione è associato un potenziale² standard³ E^0 (di riduzione) correlato con la capacità della specie ossidata di "sottrarre" elettroni dall'elettrodo standard a idrogeno; più è positivo più è forte la tendenza a ridursi. Un tipico esempio di semireazione riportata nelle tabelle dei potenziali standard di riduzione⁴ è:



Nel guidare lo studente ad utilizzare le tabelle dei potenziali standard per bilanciare la reazione e, al

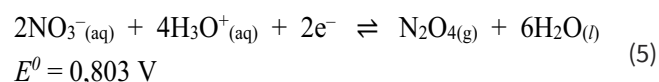
contempo, identificare i prodotti di reazione, da un punto di vista didattico, è consigliabile adottare i seguenti accorgimenti.

1) La natura delle specie chimiche presenti in soluzione è dettata dalle condizioni di reazione, in temperanza 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:



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:



quest'ultima è cineticamente "predominante" quando l'acido nitrico è concentrato⁵ 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 possono 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.

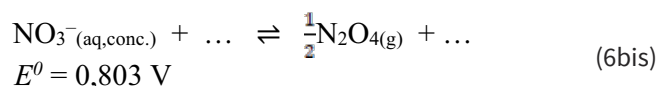
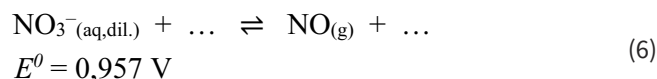
³ Con la dizione standard si definiscono le condizioni di misura adottate per la determinazione del potenziale che corrispondono a una temperatura di 298 K (25°C), pressione di 1 bar (1 atm) e concentrazioni unitarie delle specie chimiche coinvolte, nella semireazione.

⁴ Nel caso si considerassero quelli di ossidazione si avrebbe: $\text{NO} (\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e^-$ $E^0 = -0,957 \text{ V}$.

⁵ Il tetrossido di diazoto è in realtà in equilibrio con il biossido di azoto secondo la reazione; $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$.

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:



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 corri-

sponde 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 $E^0_{f.e.m.} > 0,6 \text{ V}$ 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 $0,0 \text{ V} \leq E^0_{f.e.m.} \leq 0,3 \text{ V}$ 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:

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

$$E^0(\text{Ossidante}) > E^0(\text{Riducente}) \quad (7)$$

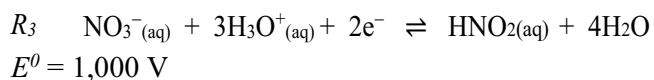
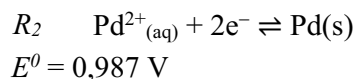
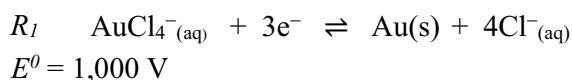
La condizione appena ricavata implica che considerando una data semireazione (rispetto a una tabella di potenziali chimici standard ordinata in senso decrescente) la coppia redox corrispondente,

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: $E^0_{f.e.m.} = E^0(\text{semireazione riduzione, Ossidante}) + E^0(\text{semireazione ossidazione, Riducente})$ oppure $E^0_{f.e.m.} = E^0(\text{semireazione riduzione, Ossidante}) - E^0(\text{semireazione riduzione, Riducente})$. 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.

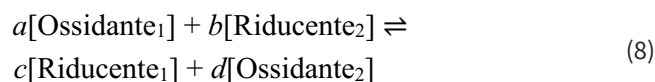
⁸ Ricordiamo che la relazione che correla $E^0_{f.e.m.}$ con la variazione dell'energia libera di Gibbs, ΔG , in condizioni standard è: $\Delta G^0 = -nFE^0_{f.e.m.}$ dove n è il numero di elettroni scambiati nella reazione (ovvero gli elettroni scambiati a seguito del bilanciamento delle due semireazioni)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



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'ossidazione segue direttamente la regola *c1* infatti la reazione complessiva



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:

$$E_{f.e.m.} = (E_{O/R}^0(\text{Oss}) - E_{O/R}^0(\text{Rid})) - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{[\text{Rid}_1]^c [\text{Oss}_2]^d}{[\text{Oss}_1]^a [\text{Rid}_2]^b} \\ E_{f.e.m.} = E_{f.e.m.}^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log Q \quad (9)$$

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:

$$E_{f.e.m.}^0 = \frac{2,303RT}{nF} \log K \quad (10)$$

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

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 - \frac{2,303RT}{n_i F} \log \frac{[\text{Rid}_i]^c}{[\text{Oss}_i]^a}$$

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⁻¹mole⁻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 $10^{5n} \cdot K$ 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.

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 $E_{f.e.m.}^0$ è maggiore di 0,3 V. Per concentrazioni non standard la condizione di irreversibilità¹² implica che $E_{f.e.m.}^0$ deve essere maggiore di 0,6 V.

Descriviamo l'applicazione dell'algoritmo proposto analizzando diversi esempi a cominciare dalla reazione (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 $\text{K}^+ (\text{aq})$, $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$, $\text{Br}^- (\text{aq})$, $\text{Cl}^- (\text{aq})$ e $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ 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 quanto essi sono già nella loro forma ridotta (non possono acquisire ulteriori elettroni). Il confronto tra i potenziali standard di riduzione¹³ identifica nell'anione permanganato (regola *b1*) la specie ossidante.

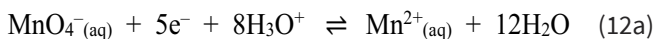
Per quel che riguarda il comportamento riducente, analogamente al caso precedente, non sono presi in esame gli ioni permanganato, potassio e osonio in quanto già presenti in forma ossidata (non possono cioè cedere ulteriori elettroni). Dal confronto tra i potenziali standard di riduzione delle specie chimiche restanti, risulta che l'anione bromuro è la specie riducente.

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

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

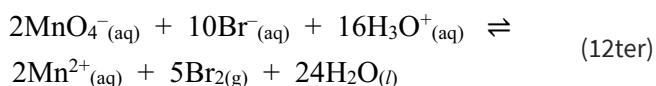
- semireazione di riduzione



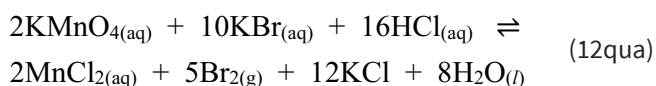
- semireazione di ossidazione



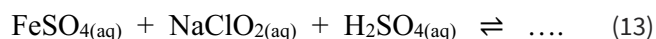
Le semireazioni sono sommate in modo tale da avere saldo nullo degli elettroni scambiati, ottenendo la reazione redox in forma ionica bilanciata:



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:



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



il cui corrispondente schema SORA è riportato in Tabella 2.

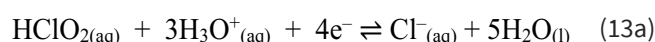
Per ogni specie chimica si tiene conto del suo possibile comportamento da ossidante o da riducente (in questo caso a differenza del precedente esempio due delle specie considerate possono avere entrambe le possibilità) e, identificata la corrispondente semireazione di riduzione, se ne indica il valore 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 semi-

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

reazioni 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:

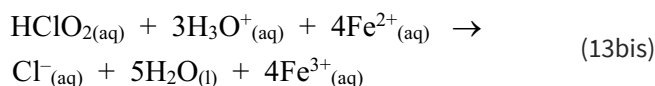
- semireazione di riduzione



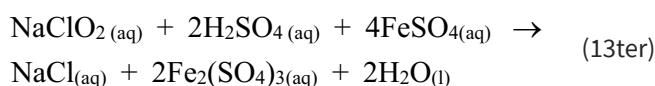
- semireazione di ossidazione



Da esse deriva la reazione bilanciata in forma ionica:



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:



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:



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 ₂ S _(aq)	HClO _(aq)	H ₃ O ⁺ _(aq)	SO ₄ ²⁻ _(aq)	
ossidante	-2,714	-	1,630	0,000	0,170	0,200
riducente	-	0,140	-	-	-	-

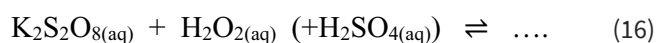
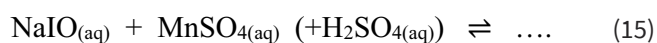
Tab. 3 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 14, con corretta assegnazione delle specie chimiche coinvolte nella forma ionica

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	H ₂ S _(aq)	ClO ⁻ _(aq)	H ₃ O ⁺ _(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 richiede 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

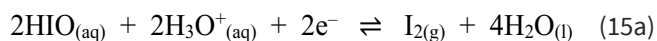


i cui corrispondenti schemi SORA riportati nelle Tabelle 5 e 6.

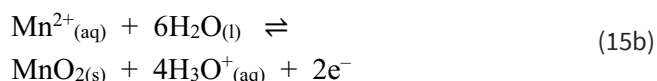
Per quanto riguarda la reazione 15, dal confronto dei potenziali di standard di riduzione si identificano le specie chimiche a comportamento ossidante e riducente, indicati in grassetto nella Tabella 5.

Le corrispondenti semireazioni sono pertanto:

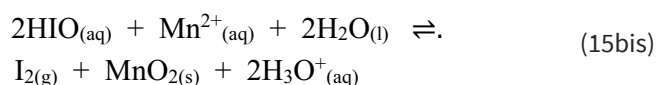
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



Conseguentemente la reazione bilanciata in forma ionica è:



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.

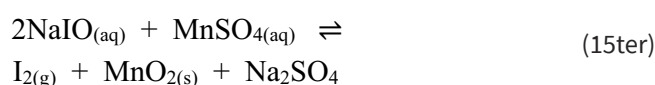
Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Mn ²⁺ _(aq)	SO ₄ ²⁻ _(aq)	H ₃ O ⁺ _(aq)	
ossidante	-2,714	1,440	-1,180	0,170	0,200	0,000
riducente	-	-	1,230	-	-	-

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

Specie chimica	K ⁺ _(aq)	S ₂ O ₈ ²⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	SO ₄ ²⁻ _(aq)	H ₃ O ⁺ _(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

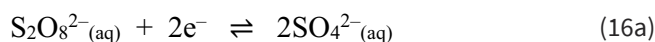
La reazione bilanciata in forma completa diventa invece:



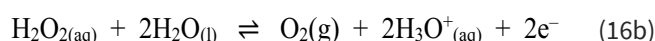
Dal confronto tra la reazione 15bis e 15ter risulta evidente che sebbene lo ione H₃O⁺ sia un prodotto nella forma ionica rispetto all'ambiente di reazione, complessivamente, il saldo tra gli ioni ossonio formati nel corso della reazione e quelli "consumati" (per ottenere l'acido debole indissociato, la reazione si svolge a pH acido) è nullo. Il calcolo della E⁰_{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:

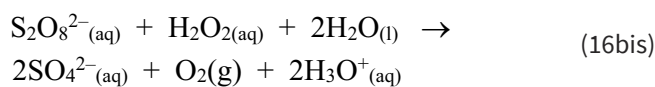
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione

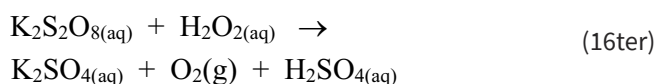


La reazione bilanciata in forma ionica è:



con E⁰_{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:



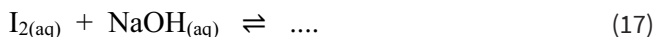
In questo caso, il confronto tra le reazioni 16bis e 16ter evidenzia che a causa dell'ambiente di reazione il saldo rispetto allo ione ossonio non è più nullo, dal momento che la concentrazione di ioni H₃O⁺ in

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:

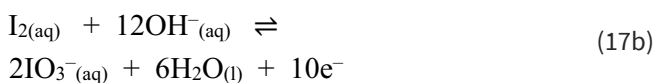


descritto dallo schema SORA riportato in Tabella 7. Nella scelta dei potenziali standard, si dovrà tener conto che le semireazioni da considerare devono essere riferite ad un ambiente basico.¹⁶ In questo caso, come evidenziato dai valori di E^0 , in grassetto, è lo iodio che agisce sia da ossidante che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

- semireazione di riduzione

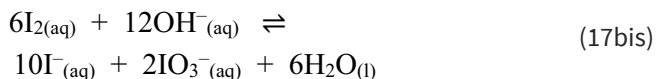


- semireazione di ossidazione

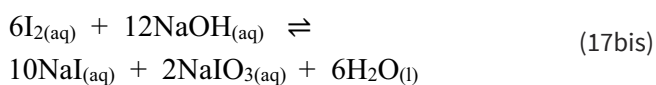


Il valore di $E^0_{f.e.m.}$ è pari a 0.226 V, per cui la reazione è facilmente reversibile (per esempio, variando il pH della soluzione).

Una volta bilanciata, in forma ionica, otteniamo:



da cui si ricava la forma completa:



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.

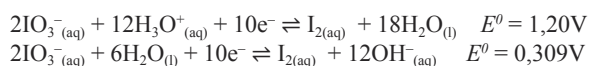
Le criticità che si possono incontrare nel definire correttamente una reazione redox riguardano:

- (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.

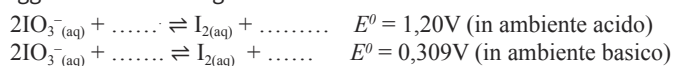
In relazione al punto *i*, nel precedente paragrafo si è discusso il caso dell'acido nitrico. Nell'evidenziare che la corretta semireazione da considerare dipendeva dalla concentrazione dell'acido, in tale sede si è proposto di riscrivere le semireazioni di riduzione in modo tale da introdurre questa 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:



Oppure nella versione che si suggerisce di fornire agli studenti:



Specie chimica	MnO _{2(s)}	ClO ₃ ⁻ _(aq)		SO ₄ ²⁻ _(aq)		H ₃ O ⁺ _(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 ₃ O ⁺ _(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

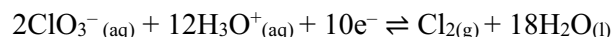
Descriviamo l'applicazione di questa regola con due esempi.

Il primo è relativo alla reazione:

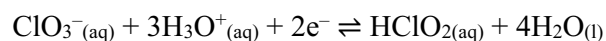


il cui schema SORA è riportato nelle Tabelle 8 e 9, a seconda che si sia tenuto conto o meno della regola e1 dell'algoritmo.

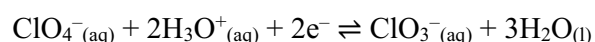
Dalle tabelle dei potenziali standard, per il comportamento ossidante nel caso degli anioni clorato e solfato sono identificabili due possibili semireazioni i cui valori di E^0 sono riportati in Tabella 8. Per il comportamento riducente (le specie chimiche ipotizzabili sono: MnO_{2(s)}, ClO₃⁻_(aq)), solo per l'anione clorato si è identificata una semireazione utile; complessivamente si ha:



$$E^0_{O/R} = 1,470 \text{ V}$$



$$E^0_{O/R} = 0,823 \text{ V}$$



$$E^0_{O/R} = 1,190 \text{ V}$$

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 erranee. 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

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Cl ⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	H ₃ O ⁺ _(aq)
ossidante	-2,174	1,440	-	1,770	0,000
riducente	-	-	1,360	0,682	-

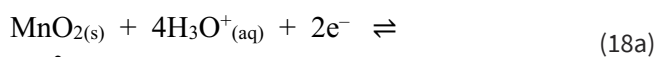
Tab. 10 Potenziali standard di riduzione (in V) per i possibili agenti ossidanti e riducenti della reazione 19, senza considerare la regola e1

Specie chimica	Na ⁺ _(aq)	HIO _(aq)	Cl ⁻ _(aq)	H ₂ O _{2(aq)}	H ₃ O ⁺ _(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

va diminuito di 0,5 V; conseguentemente la specie riducente è il diossido di manganese, ottenendo:

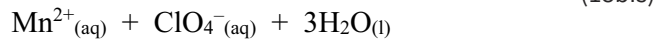
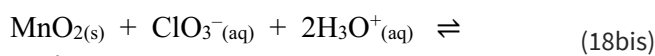
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



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



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:



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

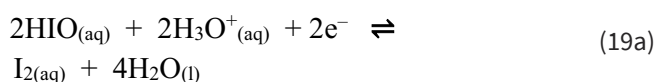
Specie chimica	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$\text{Pt}_{(\text{s})}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
ossidante	1,330	-	0,000
riducente	-	1,220	-

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

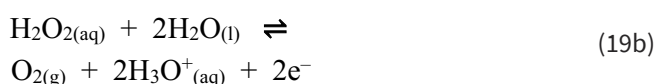
ossigenata, mentre l'analisi della Tabella 11 consente di prevedere la reazione sperimentalmente osservata; ovvero la riduzione dell'acido ipoidoso.

Le semireazioni coinvolte sono:

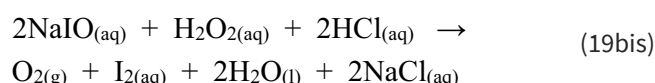
- per la riduzione



- per l'ossidazione

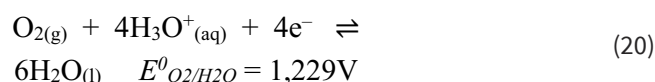


da cui deriva la reazione bilanciata, in forma completa:



Tale reazione è considerata irreversibile poiché $E_{f.e.m.}^0 = 0,758 \text{ V} = (1,440 - 0,682) \text{ V}$.

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:



Il potenziale della semireazione è:¹⁷

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,229 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^4} \quad (21)$$

Inoltre, assumendo $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ e introducendo la definizione di pH, otteniamo:

$$\frac{E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}}{\text{V}} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} \quad (21\text{bis})$$

Tale risultato evidenzia la dipendenza del potenziale di riduzione della semireazione 20 dal pH della soluzione.

Un ulteriore esempio è fornito dalla reazione 22:

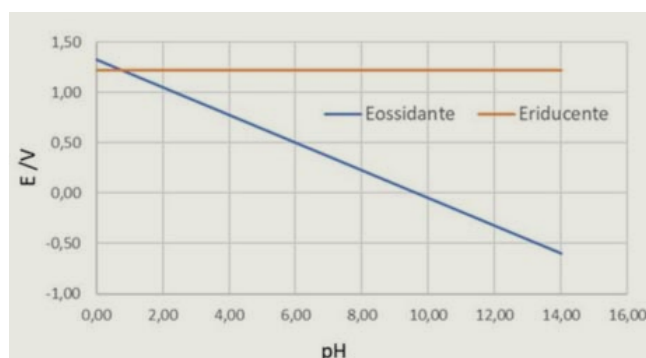
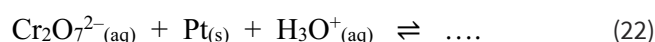
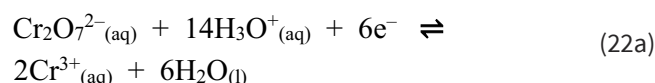


Fig. 1 Rappresentazione grafica della dipendenza dal pH dei potenziali di riduzione descritti dalle equazioni 23 e 24

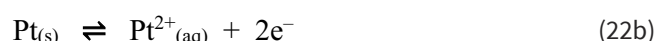
Lo schema SORA, ricavabile dai valori dei potenziali standard è riportato in Tabella 12.

Identificate la specie ossidante e quella riducente (i relativi potenziali standard di riduzione sono indicati in grassetto nella Tabella 12) abbiamo:

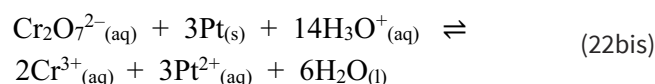
- semireazione di riduzione



- semireazione di ossidazione



da cui si ricava la forma ionica bilanciata:



La forza elettromotrice standard associata a questa reazione, $E_{f.e.m.}^0$, 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

$$E_{\text{ossidante}}/\text{V} = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}(\text{aq})]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^{14}} \rightarrow E_{\text{ossidante}}/\text{V} = 1,33 - 0,1377 \text{ pH} \quad (23)$$

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

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 coinvolte 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 $\text{pH} = 0,799$ la reazione è all'equilibrio con una K ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) $= 1,536 \cdot 10^{11}$, per $\text{pH} < 0,799$ risulta che $Q < K$ (vedi equazione 11) e quindi la reazione sarà spostata nella direzione dei prodotti, mentre per $\text{pH} > 0,799$ 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:

- la semireazione d'interesse è riportata per un solo ambiente di reazione;
- 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$). 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:

$$E_{O_2/H_2O} = 1,229V - \frac{0,059V}{4} \log \frac{[OH^-]_{(aq)}^4}{PO_{2(g)}K_w^4} =$$

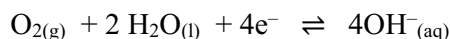
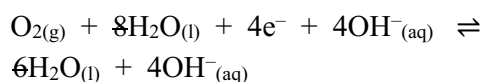
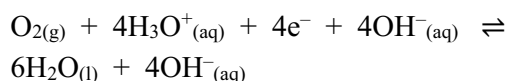
$$1,229V - \frac{0,059V}{4} \log \frac{1}{K_w^4} - \frac{0,059V}{4} \log \frac{[OH^-]_{(aq)}^4}{PO_{2(g)}}$$

$$E_{O_2/OH^-} = \underbrace{1,229V - \frac{0,059V}{4} \log \frac{1}{K_w^4}}_{E_{O_2/OH^-}^0} - \frac{0,059V}{4} \log \frac{[OH^-]_{(aq)}^4}{PO_{2(g)}} =$$

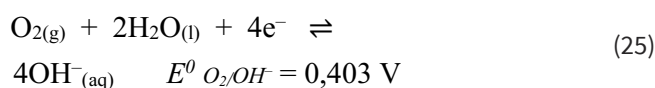
$$0,403 - \frac{0,059V}{4} \log \frac{[OH^-]_{(aq)}^4}{PO_{2(g)}}$$

$$E_{O_2/OH^-} = 0,403 - \frac{0,059V}{4} \log \frac{[OH^-]_{(aq)}^4}{PO_{2(g)}}$$

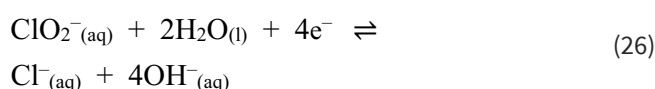
L'espressione finale ricavata consente di dedurre che, in ambiente basico, E_{O_2/OH^-}^0 è pari a 0,403 V. La corrispondente semireazione è formalmente ricavabile da quella nota in ambiente acido operando nel seguente modo:



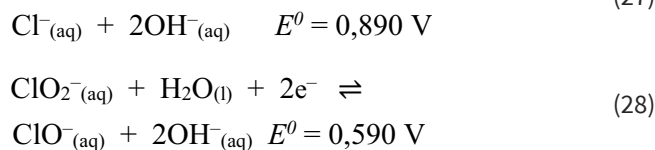
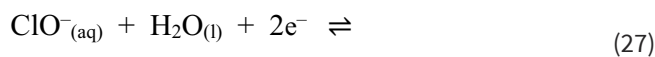
Di conseguenza:



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



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



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 $1,480\text{ V} = (0,890 + 0,590)\text{V}$. 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. Looock, *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.