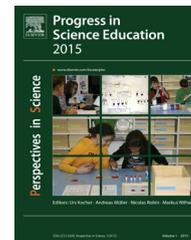




Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/pisc



Le reazioni redox: un pasticcio concettuale? ☆



Elena Ghibaudi^{a,b,*}, Alberto Regis^b, Ezio Roletto^b

^a Dip. Chimica, Università di Torino, Via Giuria 7, 10125 Torino, Italy

^b Gruppo SENDS (Storia ed Epistemologia per una Nuova Didattica delle Scienze), Torino, Italy

Received 25 May 2015; accepted 25 May 2015

Available online 29 June 2015

PAROLE CHIAVE

Reazioni redox;
Trasferimento
elettronico;
Numero di
ossidazione;
Stato di ossidazione

Riassunto Le reazioni di ossidoriduzione costituiscono un argomento centrale di qualsiasi corso di base di chimica, sia a livello scolastico che universitario. Il loro apprendimento comporta il superamento di svariati ostacoli concettuali, la cui difficoltà può risultare amplificata da prassi didattiche inadeguate. Gli errori più ricorrenti nel presentare l'argomento sono di due tipi: i) fare implicitamente riferimento a modelli esplicativi distinti (es. il numero di ossidazione e il trasferimento elettronico), senza esplicitarli e senza evidenziarne la differente natura e il campo di validità; ii) confondere il livello della spiegazione formale con quello della realtà fisica. I fenomeni redox sono normalmente interpretati sulla base di tre distinti modelli empirici, che fanno riferimento al trasferimento di atomi di ossigeno, di atomi di idrogeno, di elettroni; e di un quarto modello, formale, fondato sul cambiamento del numero di ossidazione. La confusione tra questi modelli può generare considerevoli problemi di apprendimento. Il presente lavoro riporta un'analisi critica delle implicazioni concettuali della didattica dei processi redox. L'analisi è articolata in tre sezioni: i) disamina della evoluzione storica del concetto di ossidoriduzione; ii) analisi dei modelli redox e del loro campo di validità; iii) discussione di alcuni aspetti epistemologici inerenti i processi redox che sono rilevanti per la didattica della chimica.

© 2015 The Authors. Published by Elsevier GmbH. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introduzione

I processi di ossidoriduzione costituiscono un argomento centrale in qualsiasi corso di chimica, sia a livello della scuola secondaria sia a livello universitario. L'argomento è intrinsecamente complesso e presenta diversi ostacoli concettuali. Tuttavia, troppo spesso questi ostacoli sono amplificati – piuttosto che superati – dal modo in cui il tema viene presentato.

☆ This article is part of a special issue entitled "Progress in Science Education 2015".

* Corresponding author at: Dip. Chimica, Università di Torino, Via Giuria 7, 10125 Torino, Italy. Tel.: +39 (0)11 6707951; fax: +39 (0)11 6707855.

E-mail address: elena.ghibaudi@unito.it (E. Ghibaudi).

Gli errori più ricorrenti nel presentare l'argomento sono di due tipi: i) fare implicitamente riferimento a modelli distinti (es. il numero di ossidazione e il trasferimento elettronico), senza esplicitarli e senza evidenziarne la diversa natura e il campo di validità; ii) confondere il livello della spiegazione formale con quello della realtà fisica.

Per rendersene conto è sufficiente leggere alcune definizioni di processi redox pubblicate su libri di testo di uso corrente:

“Reazioni di ossidoriduzione sono quelle in cui la trasformazione dei reagenti in prodotti comporta la variazione del numero di ossidazione di due o più elementi chimici. In queste reazioni si verificano dei veri e propri trasferimenti elettronici da un atomo all'altro” (Speranza, 2013)

“Nella riduzione un atomo acquista elettroni da un'altra specie [...] L'ossidazione coincide con la cessione di elettroni e la riduzione con il loro acquisto. Gli elettroni sono particelle reali e occorre ricordarlo quando si dice “perdere elettroni”: esse non possono essere perdute, quindi ogni volta che una specie si ossida un'altra deve ridursi”[...] L'ossidazione è perdita di elettroni; la riduzione è acquisto di elettroni. La reazione redox è la combinazione di un'ossidazione e di una riduzione.” (Atkins and Jones, 2005)

“Qualsiasi processo in cui l'ossigeno è addizionato a un'altra sostanza è definito processo di ossidazione.[...] Il concetto di reazione di ossidoriduzione si è esteso da questi esempi e da altri simili ad un grande numero di reazioni, molte delle quali non coinvolgono neanche l'ossigeno.[...] Tutte le reazioni di ossido-riduzione si possono spiegare considerando che esse avvengono attraverso un trasferimento di elettroni tra sostanze. [...] Quando una sostanza cede elettroni il valore numerico della carica di un atomo della sostanza aumenta; in tal caso si dice che la sostanza è ossidata. (Kotz et al., 2013)

“Le reazioni in cui sono trasferiti elettroni da un reagente all'altro sono chiamate reazioni di ossidoriduzione o di trasferimento elettronico”. (McQuarry et al., 2012).

“Molte reazioni chimiche comportano il trasferimento di densità elettronica da un atomo all'altro. Nel loro insieme tali reazioni sono chiamate reazioni di ossido-riduzione o redox. Il termine ossidazione indica la perdita di elettroni da un reagente, mentre riduzione si riferisce all'acquisto di elettroni da parte di un altro reagente”. (Brady and Holm, 1985).

Alcune di queste definizioni fanno riferimento al cambiamento del numero di ossidazione di un elemento in un composto (e quindi a un modello formale), ma immediatamente lo identificano con un reale trasferimento di elettroni tra specie chimiche (riferendosi così a un diverso modello). Sulla natura delle specie direttamente implicate nel trasferimento elettronico c'è poi mancanza di chiarezza: si tratta di atomi, elementi, sostanze, reagenti?

La letteratura scientifica riporta numerosi studi relativi alle difficoltà di apprendimento dei processi redox

da parte degli studenti. Esse dipendono dalla oggettiva complessità dell'argomento, ma risultano aggravate dall'adozione di prassi didattiche inadeguate, che non esplicitano sufficientemente il rapporto tra livello fenomenico e simbolico-interpretativo (Soudani et al., 2000). Diversi autori (Österlund et al., 2010; Ringnes, 1995) osservano che l'uso di modelli distinti e la mancata esplicitazione del passaggio da un modello a un altro sono all'origine di gravi difficoltà di comprensione da parte degli allievi.

In questo lavoro ci proponiamo di affrontare alcuni nodi epistemologici, rilevanti per una didattica dei processi redox corretta ed efficace. A questo scopo, esamineremo alcuni aspetti, evidenziati dai seguenti interrogativi:

- 1 Storicamente, come si è giunti a parlare di redox e a distinguerle da altri tipi di reazione?
- 2 Quali modelli sono stati utilizzati per interpretare questo tipo di trasformazioni chimiche? Quale campo di validità hanno tali modelli?
- 3 Quali problemi sono insiti nel loro utilizzo e devono essere tenuti presenti nella prassi didattica?

Evoluzione storica del concetto di ossidoriduzione

Le reazioni di ossidoriduzione si collocano fra i processi chimici più importanti e includono una gamma di fenomeni molto eterogenei tra loro dal punto di vista empirico. Infatti, l'insieme delle redox include reazioni fotosintetiche o respiratorie, processi di combustione, processi di corrosione, processi elettrochimici, oltre a una vasta gamma di reazioni organiche. Perché i chimici hanno avvertito la necessità di associare questa eterogeneità di fenomeni in una singola classe di reazioni chiamate ossidoriduzioni, interpretandole mediante modelli loro propri e distinti da quelli applicati ad altre trasformazioni chimiche?

I primi processi chimici redox che sono stati oggetto di studio teorico sono quelli associati alla lavorazione dei metalli, a causa della loro rilevanza tecnologica, quali ad es. la calcinazione dei minerali metalliferi in presenza di carbone. Agli inizi del XVIII secolo un chimico e medico tedesco, Georges Ernest Stahl (1660-1734) sviluppò la teoria del flogisto proprio a partire da un problema sollevato dalla lavorazione dei metalli:

“Fabbri, ramai, fonditori, fabbricanti di bottoni si lamentavano del fatto che nei processi di fusione all'aria dei metalli una parte di essi brucia; in queste condizioni, i metalli si disgregano, trasformandosi in una specie di cenere. Perché questo accadesse, di quale tipo di fenomeno si trattasse, che cosa se ne andasse dal metallo e che cosa bisognasse fare perché ciò non succedesse o come agire per recuperare il materiale perduto, tutto ciò era ignoto anche agli artigiani più esperti”. (Bonerba, 2008)

L'isolamento, da parte di Joseph Priestley (1733-1804) di un gas atmosferico (detto *aria deflogisticata*) capace di ravvivare la fiamma e di alimentare la combustione, unitamente agli studi di Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) sulla combustione di varie sostanze (fosforo, zolfo, mercurio) in condizioni controllate portarono all'abbandono della

teoria del flogisto. In particolare, Lavoisier identificò l'*aria deflogisticata* con l'ossigeno caratterizzato dalla sua capacità di generare sostanze con gusto acido e piccante, e fu il primo a introdurre il termine *ossigenazione* per interpretare un ampio spettro di fatti sperimentali:

“Questa convertibilità di una sostanza combustibile in un acido per addizione di ossigeno è una proprietà comune a un gran numero di corpi; ora, dal punto di vista logico, non ci si può esimere dal designare con un unico nome tutte le operazioni che presentano un risultato analogo. [...] Noi designeremo perciò ossigenazione la conversione del fosforo in acido e, in generale, la combinazione di qualsiasi corpo combustibile con l'ossigeno. Noi adotteremo parimenti il termine ossigenare e dirò dunque in conseguenza che ossigenando il fosforo lo si trasforma in un acido. [...] Si designa con il nome di calcinazione o ossidazione un'operazione mediante la quale i metalli, esposti a un certo grado di calore, si convertono in ossidi, assorbendo l'ossigeno dell'aria” (Lavoisier, 1862).

In questo estratto compare il termine *ossidazione*, che fu poi esteso dallo stesso Lavoisier ad altre trasformazioni chimiche quali l'ossidazione del ferro da parte dell'acqua o l'ossidazione dei metalli da parte di acidi (che egli attribuiva all'azione dell'ossigeno). Conseguentemente, la separazione dell'ossigeno da un corpo venne designata come *riduzione*. Pur trattandosi di un semplice criterio classificatorio, e non di un modello interpretativo, ciò costituisce un primo esempio di definizione di reazioni ossido-riduttive come fenomeni sostanzialmente distinti da altri tipi di trasformazioni chimiche. Nell'ottica di Lavoisier, il nesso tra l'ossidazione e la riduzione era dato dal loro riferirsi a trasformazioni coinvolgenti l'ossigeno.

Nel 1837, Justus von Liebig (1803-1873) propose una definizione alternativa di ossidazione, come processo nel quale un composto organico rilascia idrogeno: egli aveva infatti rilevato il rilascio di idrogeno che accompagna la conversione di alcoli in aldeidi (Ringnes, 1995).

Un netto cambio di paradigma si verificò nel corso del XIX secolo con lo sviluppo della elettrochimica. La descrizione dei fenomeni oggetto di quest'ultima giovane scienza era manifestamente correlata a processi redox, come dimostra l'estratto dell'atto presentato da Michael Faraday (1791-1867) alla Royal Society of Chemistry nel 1834: *“l'anodo è pertanto la superficie dove la corrente elettrica, secondo l'attuale espressione, entra: è l'estremità negativa del corpo che si decompone; è il luogo ove si sviluppano l'ossigeno, il cloro, gli acidi, etc... Il catodo è la superficie dove la corrente lascia il corpo che si decompone, ed è la sua estremità positiva; qui si sviluppano i corpi combustibili, i metalli, gli alcali e le basi. Esso è in contatto con l'elettrodo negativo”*¹ (Faraday, 1834).

Malgrado l'esplicito riferimento allo sviluppo di ossigeno e alla deposizione di metalli, non si ritenne di dover utilizzare il modello di Lavoisier per l'interpretazione dei fenomeni elettrochimici. Pertanto questi processi non vennero denominati *ossidazione* e *riduzione* e si reputò

necessaria la formulazione di un modello interpretativo specifico. Jacob Berzelius (1779-1848) introdusse i termini *elettronegativo* ed *elettropositivo* per indicare gli elementi che in natura sono carichi negativamente e positivamente e sostenne la presenza, in tutti i composti, di una parte negativa e una positiva (Jensen, 1996). Malgrado il rapido superamento di questa teoria di legame, i concetti di elettronegativo ed elettropositivo permasero, assumendo un significato del tutto nuovo nei decenni successivi, dopo l'individuazione dell'elettrone. L'approccio elettrochimico portò dunque a classificare le trasformazioni chimiche che si producono in una cella elettrolitica o in una pila come fenomeni associabili a processi di trasferimento elettronico. In questa nuova prospettiva, le reazioni di combinazione e separazione dall'ossigeno risultano solo un caso particolare di processi chimici caratterizzati da scambio di elettroni. Da qui l'abituale definizione: *Le reazioni di ossidoriduzione comportano un trasferimento di elettroni: l'elemento che cede l'elettrone si ossida, quello che lo riceve si riduce*. Misure quantitative sui processi elettrodici rendono possibile schematizzare tali processi con notazioni di questo tipo, ossia mediante semireazioni:

riduzione : $Me^{m+} + m \text{ elettroni} \rightarrow Me$

ossidazione : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4 \text{ elettroni}$

In seguito alla scoperta dell'elettrone e alla formulazione di modelli di struttura dell'atomo, il concetto di elettronegatività di Berzelius venne radicalmente modificato. L'elettronegatività cominciò a essere interpretata come la tendenza di un elemento in un composto ad attrarre elettroni di legame: così l'ossigeno (allora ritenuto l'elemento più elettronegativo) venne considerato sempre presente sotto forma di anione nei composti inorganici. In quest'ottica, la modellizzazione del processo di riduzione di un ossido metallico a metallo comportava l'acquisizione di elettroni da parte del catione metallico. Concettualmente il processo di riduzione subì una traslazione: invece di essere descritto in termini di separazione dell'ossigeno da un suo composto, comportò l'acquisizione di elettroni da parte dell'elemento inizialmente combinato con l'ossigeno. Specularmente, l'ossidazione venne interpretata come una cessione di elettroni da parte di un elemento. Questi esempi mostrano che, in conseguenza delle indagini sulla struttura dell'atomo, il piano interpretativo si spostò dal livello microscopico atomico al livello microscopico elettronico.

Un'ulteriore evoluzione nella classificazione delle ossidoriduzioni si ebbe con l'introduzione del concetto di numero di ossidazione (n.o.). Le origini di questo concetto vanno ricercate nel contesto degli studi sulle teorie di legame e nello sviluppo del concetto di valenza: il n.o. è associabile allo stato di un atomo in interazione con altri atomi contigui (quindi uno stato di legame); qualunque sua variazione è indicativa di una modifica di tale interazione. Friedrich Wöhler (1800-1882) introdusse il termine “stato di ossidazione” nel 1835, definendolo come il numero di equivalenti di ossigeno che un elemento può legare (Wöhler, 1835). Nel 1852, Edward Frankland (1825-1899), nell'ambito dei suoi studi sul legame chimico osservò che nei composti metallorganici “*a prescindere dalla natura chimica degli atomi che*

¹ T.d.A.

si uniscono, il potere combinante di un elemento è sempre soddisfatto dallo stesso numero di atomi” (Frankland, 1852). Frankland in particolare parlava di un “numero equivalente di atomi” da cui il termine valenza.

Il concetto di valenza compare anche negli scritti di Svante Arrhenius (1859-1927) sulla teoria ionica: reazioni che comportavano un aumento della valenza ionica erano classificate come ossidazioni (Ringnes, 1995). Tale concetto si precisò ulteriormente, attraverso la distinzione tra valenza positiva e negativa, con conseguenze anche sui concetti di ossidazione e riduzione. Nel 1918 Joel Henry Hildebrand (1881-1983) scriveva “Il termine ossidazione si applica ogni qual volta la valenza assume un valore più positivo (o meno negativo). Il processo opposto [...], la diminuzione della valenza è indicata con il termine generale di riduzione” (Hildebrand, 1918).

L’identificazione dell’elettrone (1897) segnò un passaggio fondamentale verso l’interpretazione della variazione della valenza (e quindi dei fenomeni redox) in termini di trasferimento di elettroni. Già nel 1915 Harry Shipley Fry (1878-1949) (Fry, 1915) affermava che “La comparsa di una valenza positiva da parte di un atomo (schematicamente mediante la perdita di un elettrone) corrisponde alla ossidazione. Un atomo nel quale compare una valenza negativa (schematicamente mediante l’acquisto di un elettrone) è ridotto”.

Elaborando la propria teoria del legame, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) interpretò le interazioni tra atomi in una molecola in termini di trasferimento o di condivisione di elettroni, segnando il passaggio verso un concetto moderno di legame chimico. Egli propose un modello di atomo e correlò le proprietà chimiche dei composti con variazioni nella struttura elettronica del guscio esterno. La distribuzione degli elettroni nei gusci, secondo Lewis, era determinata da vincoli dipendenti dalla natura degli atomi coinvolti nel legame (Lewis, 1916):

1. Ogni atomo contiene un nocciolo che rimane inalterato nelle ordinarie trasformazioni chimiche e che possiede un eccesso di cariche positive corrispondente al numero del gruppo della tavola periodica al quale appartiene.
2. L’atomo è formato dal nocciolo e da una parte esterna o guscio che, nell’atomo neutro, contiene un numero di elettroni pari all’eccesso di carica positiva contenuta nel nocciolo, ma il numero di elettroni nel guscio può variare da 0 a 8 nelle trasformazioni chimiche.
3. L’atomo tende a trattenere nel guscio un numero pari di elettroni, di preferenza 8.
4. Due gusci atomici sono mutuamente compenetrabili.
5. Gli elettroni possono passare con facilità da una posizione a un’altra nel guscio. Tuttavia essi sono mantenuti in posizione da vincoli più o meno forti, e sia la posizione che la forza del vincolo sono determinate dalla natura dell’atomo stesso e di quelli con cui è combinato”.

A proposito del postulato 2 Lewis osserva che esso “non può essere completamente discusso se non in combinazione con il postulato 4, ma assumendo di comprendere il significato di riduzione ed ossidazione di un elemento, riduzione significa un aumento del numero di elettroni nel guscio esterno dell’elemento e ossidazione implica una

diminuzione. Così [...] possiamo dire che il cloro possiede otto elettroni nel guscio esterno nei cloruri, sei negli ipocloriti, quattro nei cloriti, due nei clorati e nessuno nei perclorati” (Lewis, 1916). In questo commento si palesa un anticipo del moderno concetto di n.o.; formulato in tal modo esso appare strettamente correlato con il trasferimento di elettroni dal guscio esterno di un atomo a un altro. Ma lo stesso Lewis avverte che bisogna tenere in considerazione il suo postulato 4, commentando il quale sostiene che nei composti, proprio a causa della compenetrabilità dei gusci atomici, “un elettrone può essere parte del guscio di due atomi differenti e non si può dire che appartenga esclusivamente all’uno o all’altro. In generale è impossibile dire che un elemento in un composto, durante una reazione chimica, è stato ossidato o ridotto mentre un altro elemento non ha subito cambiamenti; è solo quando trattiamo di sostanze completamente polari che tale distinzione diviene meno ambigua” (Lewis, 1916).

A Lewis era dunque chiaro che sia la teoria elettrica della materia, che giustificava adeguatamente alcuni fenomeni tipici del mondo minerale, sia quella della valenza, sviluppata nel campo della chimica organica, potevano essere ricondotte a una più generale nella quale i composti mostravano differenti proprietà a seconda del loro grado di polarità. La polarità di un legame tra due atomi in un composto, secondo Lewis, è strettamente legata alle rispettive tendenze di ciascuno degli atomi coinvolti in un legame ad attrarre gli elettroni di legame (elettronegatività): “in molecole quali il metano e il tetracloruro di carbonio, anziché sostenere [...] che quattro elettroni hanno chiaramente lasciato l’idrogeno per il carbonio nel primo caso e il carbonio per il cloro nel secondo, dovremmo ritenere che nel metano c’è un piccolo movimento delle cariche verso il carbonio cosicché questo risulta avere una parziale carica negativa, e che nel tetracloruro di carbonio il lieve spostamento è verso il cloro e lascia il carbonio parzialmente positivo” (Lewis, 1916).

Lewis giunse così a proporre una teoria che interpretava l’esistenza di molecole delle sostanze composte, in base alla condivisione degli elettroni: in alcuni casi (elementi con elettronegatività molto differente) si poteva parlare di un vero e proprio trasferimento elettronico da un atomo a un altro; in altri casi (elementi con elettronegatività uguale), gli elettroni appartenevano in egual misura ai gusci esterni di entrambi gli atomi; tra questi due casi estremi, si ponevano tutti quei composti nei quali gli elettroni subivano solo un lieve spostamento verso l’atomo più elettronegativo. Secondo la teoria di Lewis, una volta definito un processo redox come trasferimento di elettroni (una definizione ereditata dall’elettrochimica), i concetti di ossidazione e riduzione sono applicabili in modo rigoroso solo nel caso di composti completamente polari (ionici). Tuttavia, con lo sviluppo di teorie di legame più elaborate, questo vincolo è venuto a cadere e oggi riconosciamo come ossidazioni anche processi che comportano lievi redistribuzioni della densità elettronica intorno a due o più atomi.

Il concetto di n.o. nel suo significato corrente, la cui natura è puramente convenzionale, è dovuto a Wendell Mitchell Latimer (1893-1955) il quale definì le regole di attribuzione dei n.o. partendo dall’assunto arbitrario che tutti i legami siano ionici puri (*The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 1938).

Il n.o. risulta essere la carica che un atomo *acquisirebbe* se gli elettroni di legame fossero attribuiti secondo le seguenti regole:

- 1 Per ogni legame, se i due atomi possiedono la stessa elettronegatività, gli elettroni di legame vengono attribuiti in parti uguali a entrambi.
- 2 Per ogni legame, se i due atomi possiedono diversa elettronegatività, tutti gli elettroni di legame vengono attribuiti all'atomo con la maggiore elettronegatività.

Ciò portò a una ridefinizione dei processi redox in questi termini: *Le reazioni di ossidoriduzione sono trasformazioni chimiche in cui varia il numero di ossidazione di almeno uno degli elementi che vi partecipano.* Tale nuova interpretazione amplia la gamma di reazioni classificabili come redox, e consente di includere buona parte delle reazioni organiche, quali addizioni, eliminazioni, ecc. Ciò tuttavia comporta la rinuncia ad associare la variazione del numero di ossidazione con un effettivo processo di trasferimento di elettroni **da un atomo a un altro**. Il concetto di n.o. è un **artificio formale** finalizzato a designare un particolare stato di un atomo in un composto e a evidenziarne la variazione nel corso di una trasformazione redox; esso non fornisce indicazioni sulla effettiva localizzazione degli elettroni nel composto. È dunque del tutto scorretto attribuire al n.o., che è definito come carica ipotetica ed è pertanto un concetto formale, un significato fisico, ovvero identificarlo con una carica reale. L'unico caso in cui il n.o. coincide con una carica reale è quello degli ioni monoatomici.

La principale conseguenza del riconoscimento della natura formale ed euristica del concetto di n.o. è il riconoscimento che anche la definizione di processo redox può essere mantenuta su un piano formale. Una variazione di n.o. degli atomi di alcuni elementi non implica necessariamente un trasferimento netto di elettroni **tra quegli stessi atomi**; solo in alcuni casi accade effettivamente così. Associare il cambiamento di n.o. con un trasferimento netto di elettroni **tra due o più atomi** è una operazione scorretta, sia sul piano metodologico che concettuale. Infatti essa implica una indebita sovrapposizione di due modelli (quello del n.o. e quello del trasferimento di elettroni) che differiscono sia per campo di validità che per natura (formale, il primo;

empirico il secondo). Inoltre oscura il fatto che i processi di trasferimento elettronico nei sistemi redox hanno natura sistemica e non puntuale (tra due atomi). Questi aspetti sono di estrema rilevanza per una corretta didattica di tali processi e saranno approfonditi nelle due sezioni seguenti.

Modelli redox e loro campo di validità

L'exkursus storico del concetto di ossidoriduzione evidenzia come, nel tempo, i chimici abbiano interpretato i fenomeni redox facendo riferimento a modelli diversi, in analogia con quanto è accaduto per gli acidi e le basi. Vale qui la pena ricordare che un modello è uno strumento ermeneutico portatore di limiti e ha un campo di validità circoscritto; esso è anche uno strumento di classificazione e, come tale, permette di stabilire se un determinato fenomeno ricada entro una specifica categoria. La [tabella 1](#) riassume i 4 modelli di ossidoriduzione normalmente utilizzati, riportandone le rispettive forme verbali (linguaggio naturale) e simboliche (simboli chimici): essi hanno campi di validità solo parzialmente sovrapposti e presentano distinte implicazioni a livello concettuale. La successione di questi 4 modelli corrisponde a un progressivo ampliamento dell'insieme delle reazioni redox, che ha portato a includere processi inizialmente non riconosciuti come tali.

Tali modelli continuano a coesistere. Lo dimostrano le tre distinte definizioni di ossidazione proposte dalla IUPAC ([IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 1997](#)), dalle quali è pure evidente il permanere di una distinzione tra processi redox in ambito inorganico e organico, dal momento che il trattamento teorico di queste ultime pone problemi peculiari. Secondo la IUPAC, una ossidazione è:

- 1 La rimozione completa e netta di uno o più elettroni da una entità molecolare (detta anche 'de-elettronazione').
- 2 Un incremento del n.o. di qualsiasi atomo entro qualsiasi substrato.
- 3 L'acquisto di ossigeno e/o la perdita di idrogeno da parte di un substrato organico.

Nella didattica dei processi redox, la coesistenza di modelli distinti viene raramente messa in luce, col risultato di proporre definizioni e classificazioni che fanno riferimento

Tabella 1 I modelli redox e le loro forme.

Modello	Forma	
	Verbale	Simbolica
Trasferimento di ossigeno Modello O	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento di ossigeno è un processo redox	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$
Trasferimento d'idrogeno Modello H	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento d'idrogeno è un processo redox	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$
Trasferimento di elettroni Modello E	Qualsiasi processo in cui si produce un trasferimento di elettroni è un processo redox	$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$
Variazione del numero di ossidazione Modello NO	Qualsiasi processo in cui si abbia variazione del numero di ossidazione di uno o più elementi è un processo redox	Tutte le tipologie precedenti e molte trasformazioni organiche

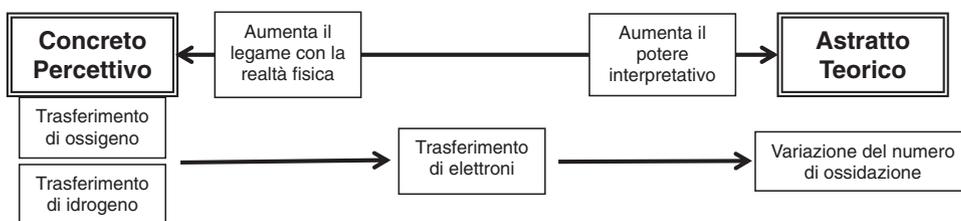


Figura 1 Livelli relativi di astrazione dei modelli di ossidoriduzione (Soudani, 1998).

ai diversi modelli in modo spesso inconsapevole. Ciò genera confusione e incrementa le difficoltà di apprendimento, che sono già molto estese e ampiamente documentate (Soudani et al., 2000; Österlund et al., 2010). Vale allora la pena soffermarsi sulle caratteristiche di ciascun modello e riflettere sulle loro implicazioni concettuali e didattiche.

I primi tre modelli (O, H ed E) hanno un **carattere empirico**, in quanto si riferiscono al trasferimento effettivo di specie chimiche e/o elettroni, per il quale esistono evidenze empiriche: ad essi viene dunque associato un significato fisico diretto. Inoltre, i modelli O e H si collocano a livello macroscopico, mentre il modello E si colloca a livello microscopico. I loro rispettivi campi di validità sono distinti, ma presentano delle sovrapposizioni: alcuni processi redox possono essere interpretati da tutti e tre i modelli o da coppie di modelli. Ciascuno di essi è dunque un modello parziale, in quanto permette d'interpretare soltanto **alcuni processi ossidoriduttivi**, ed essi non sono l'uno l'estensione dell'altro.

Il modello NO è invece puramente formale: si tratta di un **modello teorico**, fondato su un concetto puramente convenzionale, il numero di ossidazione, il cui calcolo si fonda sul presupposto (arbitrario e fittizio) che tutti i legami chimici siano ionici e sull'assunzione che gli elettroni di legame possano essere attribuiti in qualsiasi caso all'atomo più elettronegativo. Proprio a causa della sua differente natura, il modello NO include ed estende gli altri tre, in accordo con l'assunto che *"Qualsiasi modello teorico si presenta come una sintesi di differenti modelli empirici"* (Walliser, 1977) e consente una classificazione non ambigua di **qualsiasi reazione redox**. Infatti *"il passaggio da un modello empirico a un modello teorico permette sovente di accrescere, oltre l'universalità del modello, la sua estensione"* (Walliser, 1977). Quanto più elevato è il livello di formalizzazione di un modello, tanto più la sua portata e il suo campo di interpretazione risultano estesi; d'altra parte, quanto più un modello concerne il livello microscopico, tanto meno è in grado di offrire un'immagine concreta dei processi di ossido-riduzione e viceversa. Il rapporto tra il carattere astratto/concreto dei modelli redox e il loro potere interpretativo è schematizzata nella figura 1, rielaborata a partire da Soudani (Soudani, 1998).

La figura 2 evidenzia i campi di validità dei modelli O (zona 1), H (zona 2) ed E (zona 3) ciascuno dei quali è totalmente incluso nel modello NO (zona 4). Inoltre sono evidenziate le aree di intersezione dei tre modelli empirici. In particolare:

- La zona (e la reazione) a rappresenta il campo di validità comune al modello O (trasferimento di ossigeno) e al

modello H (trasferimento d'idrogeno). In questa zona si collocano le reazioni redox fra molecole covalenti e polari che possono essere interpretate con uno dei due modelli o con entrambi.

- La zona (e la reazione) c rappresenta il campo di validità comune al modello H e al modello E. In questa zona si collocano le reazioni redox a trasferimento d'idrogeno che possono essere interpretate anche con il modello a trasferimento di elettroni e viceversa. Tuttavia questa zona rappresenta anche un'**anomalia del modello H**. In effetti, secondo il modello H un'ossidazione corrisponde a una perdita d'idrogeno, mentre un'acquisizione d'idrogeno corrisponde a una riduzione. D'altra parte, secondo il modello E l'acquisizione di idrogeno corrisponde a un'ossidazione e il diidrogeno gioca il ruolo di ossidante e non di riducente, come mostrano le seguenti reazioni:



Del resto, sempre secondo questo modello, l'ottenimento di metalli a partire dai loro idruri (perdita d'idrogeno) corrisponde alla riduzione dei metalli stessi.

- La zona (e la reazione) d comprende tutte le reazioni che possono essere interpretate sia con il modello O

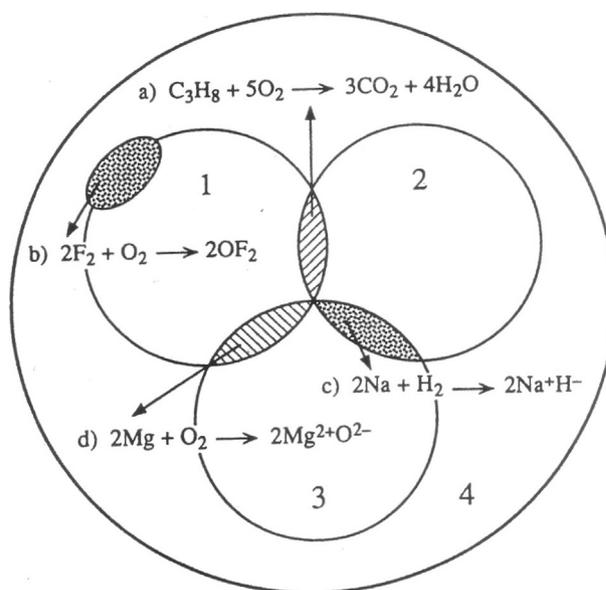


Figura 2 Campi di validità dei modelli redox (riprodotto da Ringnes, 1995).

(trasferimento di ossigeno) sia con il modello E (trasferimento di elettroni).

- La zona (e la reazione) **b** include casi particolari del modello O che rientrano nel modello NO, ma risultano classificati in modo differente secondo i due modelli. Ad es., la reazione tra difluoro e diossigeno è, secondo il modello O, una ossidazione. Tuttavia, secondo il modello NO, è l'ossigeno e non il fluoro a ossidarsi, a causa della maggiore elettronegatività del fluoro rispetto all'ossigeno.

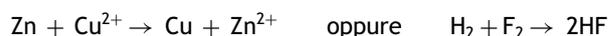
Gli aspetti didattici

Sul piano didattico, la trattazione dei processi redox implica – da parte degli insegnanti – la chiara consapevolezza della esistenza di più modelli e dei rapporti che intercorrono tra di essi. Per quanto riguarda il modello più ampio, ossia il modello NO, la sua natura formale e astratta richiede una chiara coscienza delle operazioni di modellizzazione che lo devono precedere e che ne costituiscono la giustificazione logica. Prima di introdurre il concetto di n.o. occorre infatti disporre di un modello atomico, di un modello di legame e di un modello di reazione chimica in termini di rottura e formazione di legami e di riarrangiamento degli atomi presenti nel sistema reattivo. Inoltre si deve far ricorso a concetti, regole e leggi quali l'elettronegatività degli elementi, le strutture di Lewis, la regola dell'ottetto, ecc..

È inoltre fondamentale che l'insegnante espliciti il modello al quale, di volta in volta, fa riferimento nello spiegare un processo redox e, ove ciò sia funzionale, ne evidenzi la relazione con gli altri modelli. Da questo punto di vista, il rapporto più problematico è quello esistente tra modello E e modello NO, in quanto esiste un'affermata tendenza a confondere i due modelli, attribuendo alla variazione del n.o. un significato fisico che non gli è proprio. Tale problema è stato ampiamente dibattuto in letteratura (Vanderwerf et al., 1945; Hall, 1945; Vanderwerf, 1948; Sisler, 1980; Davies, 1992). La posizione di Sisler e VanderWerf (Sisler, 1980) è radicale; essi sostengono che *“l'unica definizione logicamente coerente di redox è quella in cui il concetto è definito in termini di cambiamento dello stato di ossidazione. Gli stati di ossidazione sono definiti sulla base di regole riconosciute come largamente arbitrarie”*. Secondo questi autori, anche le giustificazioni date alle procedure di bilanciamento delle reazioni redox sono discutibili. Infatti, non vi è alcuna necessità di ipotizzare un trasferimento di elettroni per bilanciare una redox, in quanto *“il fondamento matematico per bilanciare le equazioni chimiche redox è intrinseco alla regola dei numeri di ossidazione che vuole che la somma dei n.o. in una molecola o ione deve equivalere alla carica della molecola o dello ione e non dipende dall'assunto di una equivalenza tra l'acquisizione e la perdita di elettroni”* (Sisler, 1980). Ciò pare in linea con quanto riporta W.B. Jansen, il quale – richiamando R. Hoffmann - osserva che *“la descrizione matematica o la simulazione di un fenomeno naturale non genera automaticamente una struttura concettuale né fonda una 'compensazione'”* (Jansen, 2008; Hoffmann, 1998). E ricorda il carattere euristico di molti concetti utilizzati dalla chimica, i quali sono utili agli specialisti ma possono generare molta confusione

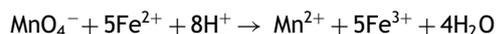
“se utilizzati in un contesto erroneo o al di là del proprio scopo specifico” (Jansen, 2008).

La posizione di Sisler e VanderWerf (Sisler, 1980) è una netta critica a quei libri di testo che descrivono i processi redox come risultato di uno scambio elettronico tra atomi, i quali, conseguentemente modificano il loro n.o. Questa affermazione implica un rapporto diretto di causa-effetto che nella realtà non è sostenibile: solo alcuni processi redox possono essere rappresentati come il frutto di un reale scambio elettronico tra atomi o specie semplici. È questo il caso dei processi elettrodi di ossidazione o riduzione di specie semplici (ad es. ioni metallici monoatomici o sostanze semplici su elettrodi di Pt). In trasformazioni chimiche quali:



l'acquisizione di elettroni da parte del Cu^{2+} o di F_2 e la loro cessione da parte dello Zn o di H_2 è resa palese dal fatto che: i) in un ipotetico circuito voltaico, costruito sulle semireazioni corrispondenti, è possibile rilevare una corrente elettrica generata dagli elettroni effettivamente scambiati tra le specie; ii) le uniche specie in gioco nel processo sono specie ioniche monoatomiche o sostanze semplici.

L'identificazione della specie che cede e di quella che acquisisce elettroni è meno palese quando sono in gioco ioni poliatomici in soluzioni acide o basiche. Ad esempio, nel caso dell'ossidazione degli ioni Fe^{2+} a ioni Fe^{3+} da parte di una soluzione fortemente acida di ioni permanganato MnO_4^- , lo schema di reazione bilanciato è:



Gli schemi bilanciati delle semireazioni sono:



Mentre l'identificazione dello ione Fe^{2+} come riducente non pone apparenti problemi, non è banale stabilire quale entità chimica acquisisca i cinque elettroni nel processo di riduzione. Abituamente si attribuisce tale acquisizione al manganese, giustificandola con la variazione del n.o. dell'elemento Mn nel corso del processo redox: *“il manganese acquisisce 5 elettroni, passando da n.o. +7 a +2”*. Qui si afferma arbitrariamente una relazione di causa-effetto tra il trasferimento elettronico tra gli atomi di un elemento e la variazione del n.o. di quell'elemento. Si tratta di un tipico caso di confusione tra modelli (E ed NO) che devono essere mantenuti distinti. Infatti, una simile affermazione comporta l'assunto che il manganese, dentro l'ossione permanganato, esista come specie ionica Mn^{7+} , ma ciò è palesemente inaccettabile, in quanto una carica +7 su un singolo atomo genererebbe un sistema altamente instabile. Si potrebbe allora rivendicare il ruolo accettore dell'ossione MnO_4^- : gli elettroni non sono acquisiti dal manganese ma dal permanganato. Ma anche questa affermazione non è del tutto accettabile in quanto trascura completamente il ruolo degli idrogenioni presenti nel

sistema. Infatti, se il processo redox si esaurisse in un trasferimento elettronico tra le sole specie 'ione permanganato' e 'ione Ferro(II)', gli idrogenioni non dovrebbero giocare alcun ruolo nel trasferimento elettronico. Eppure le evidenze sperimentali ci dicono che l'esito della riduzione del permanganato è dipendente dal pH: riducendo il permanganato, possiamo ottenere sali di Mn(II) oppure biossido di manganese a seconda che l'ambiente sia acido o basico, rispettivamente. Gli idrogenioni devono dunque giocare un ruolo all'interno di questo processo, sebbene tale ruolo non sia codificato nell'equazione chimica ovvero nella rappresentazione formale del sistema. Questa è anche l'opinione di Sisler e VanderWerf (Sisler, 1980) i quali osservano che "il ruolo giocato dagli idrogenioni nell'assorbire gli elettroni introdotti nel sistema in molte semireazioni è generalmente oscurato dalla completa identificazione della carica con il n.o.". Il suggerimento di questi autori (Sisler, 1980) è quello di considerare l'insieme delle specie ($\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$) come sistema accettore: il ruolo dell'idrogeno nel passare da H^+ a H_2O sarebbe infatti reso manifesto dal fatto che il suo stato di legame cambia nel corso del processo. In H^+ , l'elemento idrogeno possiede zero elettroni ($0 e^-$), mentre in H_2O , all'elemento idrogeno competono due elettroni ($2 e^-$) secondo il modello di Lewis. Del resto, sono ancora i medesimi autori (Sisler, 1980) a osservare che anche nel sistema:



è insostenibile attribuire i 4 elettroni al solo ossigeno ed è evidente che l'idrogeno partecipa in modo apprezzabile all'assorbimento di elettroni, attraverso la formazione dei legami nei quali è coinvolto. Tornando dunque al sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Fe(II)}$, appare insostenibile affermare che l'elemento manganese acquisisce 5 elettroni, passando da Mn(VII) nello ione MnO_4^- a Mn(II). Ci pare che la posizione espressa da Sisler e VanderWerf possa oggi essere riconsiderata in un'ottica sistemica: la descrizione del processo di riduzione del permanganato attraverso il modello del trasferimento elettronico implica una semplificazione del tutto arbitraria. Si descrive il processo in termini di trasferimento netto di elettroni tra atomi di due elementi, perché ciò consente una notevole semplificazione del problema. Ma così facendo, si opera un falso concettuale. Si ignora la natura sistemica del processo: quest'ultimo certamente comporta un trasferimento elettronico (dimostrato dal fatto che con tale sistema è possibile costruire una cella voltaica e misurare una corrente associata al processo redox), ma tale trasferimento coinvolge il sistema 'come un tutto' e non può essere ricondotto a un rapporto semplice tra atomi, ignorando il contesto che li circonda. L'importanza del contesto è dimostrata dal fatto che, variando il pH, quello stesso sistema genera prodotti differenti. Il modello NO appare allora più soddisfacente in quanto esso consente di mantenere il livello descrittivo del sistema su un piano di semplicità (il processo redox è accompagnato dalla variazione dei numeri di ossidazione di due elementi), senza pretendere di far coincidere il livello descrittivo con quello ontologico del sistema stesso. In altre parole, nel caso del modello NO la descrizione del sistema è dichiaratamente formale e non le si attribuisce alcun carattere di

ipotesi meccanicistica: le modalità del trasferimento elettronico, che pure avviene, non sono descritte da questo modello né potrebbero esserlo. Ma — ed è qui che si opera ulteriore confusione — tali modalità non sono descritte neppure dal modello E: quando si afferma che il manganese acquisisce 5 elettroni, non si sta descrivendo un meccanismo o una ipotesi di meccanismo. Si sta commettendo un errore concettuale che non è accettabile neppure su un piano puramente descrittivo del sistema. Il modello E è accettabile soltanto nel caso di processi che avvengono tra specie semplici, come la redox tra due metalli (ad es, Cu e Zn).

Il problema della classificazione delle redox diventa particolarmente complesso, sul piano concettuale, quando si passi a considerare i processi organici. Del resto, sono le stesse raccomandazioni della IUPAC a testimoniare il fatto che le reazioni organiche costituiscano un problema a sé stante e irrisolto (IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 1997):

"Tutte le ossidazioni soddisfano i criteri 1 e 2 e molte anche il 3, ma ciò non è sempre facile da dimostrare. Alternativamente, una ossidazione può essere descritta come la trasformazione di un substrato organico che può essere razionalmente suddiviso in stadi o processi semplici. Questi ultimi consistono nella rimozione di 1 o più elettroni dal substrato, seguita o preceduta dal guadagno o la perdita di acqua e/o idrogenioni o ioni idrossido, o dalla sostituzione nucleofila operata dall'acqua o dal suo inverso e/o da un riarrangiamento intramolecolare. Questa definizione formale consente di stabilire una correlazione descrittiva dell'idea originaria di ossidazione (combinazione con ossigeno) così come della sua estensione alla rimozione di idrogeno, o di altri processi strettamente affini a questo tipo di trasformazione (che, nel corrente uso del termine in chimica organica, sono generalmente considerati come ossidazioni, compiute da "agenti ossidanti") alla definizione 1".

Nei sistemi organici, il modello E di trasferimento elettronico appare ancora meno applicabile che nei sistemi inorganici complessi, dal momento che le reazioni organiche vengono generalmente descritte in termini di interazioni tra elettrofili e nucleofili e non è quasi mai corretto ipotizzare dei trasferimenti netti di carica tra atomi. Non è un caso se in ambito organico tradizionalmente si fa riferimento ai modelli O ed H. Tuttavia questi due modelli non esauriscono la totalità delle redox che coinvolgono specie organiche. Poiché la reattività chimica tra specie organiche è normalmente descritta in termini di interazioni tra elettrofili e nucleofili, alcuni autori (Anselme, 1997) hanno proposto di identificare le redox come processi nei quali la densità elettronica intorno ad un nucleo aumenta (riduzione) o diminuisce (ossidazione). Questa soluzione tuttavia non è accettabile in quanto, come sottolineato da altri autori (Sisler, 1980; Vanderwerf, 1948), una simile generalizzazione porterebbe a includere nell'insieme dei processi redox qualsiasi reazione, e in particolare le reazioni acido-base secondo Lewis (incluse le reazioni di complessazione), ove l'acido sarebbe identificato con l'ossidante e la base con il riducente.

Tabella 2 Esempi di redox secondo i tre modelli O, E e NO.

	Modello O	Modello E	Modello NO
$4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$	è redox: Li si ossida e O si riduce	è redox: Li cede elettroni e O li riceve	è redox: Li aumenta n. o., O lo diminuisce
$4\text{Au} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au}_2\text{O}_3$	è redox: Au si ossida e O si riduce	non è redox: gli elettroni vengono condivisi	è redox: Au aumenta n.o., O lo diminuisce
$2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OF}_2$	è redox: F si ossida e O si riduce	non è redox: gli elettroni vengono condivisi	è redox: O aumenta n. o., F lo diminuisce. Contrariamente al modello O, l'agente ossidante qui risulta il fluoro
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	non è redox: l'ossigeno non partecipa al fenomeno	non è redox: gli elettroni vengono condivisi	è redox: H aumenta n. o., I lo diminuisce
$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{H}_2$	non è redox: l'ossigeno non partecipa al fenomeno	non è redox: gli elettroni vengono condivisi	è redox: C aumenta n. o., Br lo diminuisce
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	non è redox: l'ossigeno non partecipa al fenomeno	non è redox: gli elettroni vengono condivisi	è redox: C aumenta n. o., H lo diminuisce
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$	è redox nel senso che un atomo di C e uno di H cambiano la loro coordinazione con l'ossigeno	non è redox: non si ha un trasferimento di elettroni, ma solo una redistribuzione degli elettroni di legame	è redox se si considera il n.o. di ogni singolo atomo di C: C metilico aumenta n. o., C carbonilico lo diminuisce non è redox se si considera il n.o. medio di tutti gli atomi C nella molecola: esso rimane infatti invariato

La [tabella 2](#) riporta alcuni esempi di trasformazioni chimiche, unitamente alla loro classificazione sulla base dei modelli sopra discussi.

La [tabella 2](#) riassume le problematiche discusse finora ed evidenzia come il modello caratterizzato dal massimo grado di inclusività sia quello formale NO, il quale è applicabile anche per quei casi che non contemplano un netto trasferimento elettronico tra specie semplici, ossia i casi per i quali il modello E non è applicabile.

I dati raccolti nella [tabella 2](#) comprovano la necessità che il numero di ossidazione acquisti un suo proprio valore come modello descrittivo autonomo di natura puramente formale, non necessariamente riconducibile a una evidenza empirica e certamente non descrittivo di un meccanismo di trasferimento elettronico: la variazione di n.o. non deve essere di volta in volta correlata a un trasferimento di elettroni tra gli atomi degli elementi interessati né a una interazione con l'ossigeno né, più in generale, a un meccanismo. Ciò rappresenta un vantaggio anche sul piano didattico e rende il modello particolarmente adatto a essere presentato a studenti che si accostano alla chimica per la prima volta, in quanto è applicabile sulla base di una differenza tra i soli stati iniziale e finale di un sistema reattivo ([Vanderwerf, 1948; Silverstein, 2011](#)).

L'ultimo caso rappresentato in [tabella 2](#) offre l'occasione per evidenziare un'ulteriore funzione didattica del concetto di n.o. La tautomeria cheto-enolica è un processo che – a dispetto del carattere massimamente inclusivo del modello NO – può essere riconosciuto come processo redox o meno, a seconda di come si sceglie di applicare tale modello. Nell'acetaldeide sono presenti due atomi di carbonio in

condizioni di legame molto diverse l'una dall'altra (carbonio metilico e carbonio carbonilico, [figura 3](#) a sinistra). La tautomeria è rappresentata come una redistribuzione di elettroni di legame e un conseguente spostamento di atomi di H all'interno dello stesso sistema molecolare.

Il fenomeno redox diviene manifesto solo se consideriamo separatamente gli atomi di C. Secondo il modello NO, nel corso del processo redox, il primo passa dallo stato di ossidazione -3 a -2 mentre il secondo passa da $+1$ a 0 . Se considerassimo invece lo stato di ossidazione medio dell'elemento carbonio nelle due specie coinvolte nell'equilibrio, esso non cambierebbe e varrebbe sempre -1 . Il fatto è solo apparentemente contraddittorio e consente di evidenziare i limiti dell'uso di criteri classificatori fondati su modelli. Chiaramente, il caso della tautomeria cheto-enolica è un caso-limite, che non rientra a pieno titolo nella classe dei processi redox, ma può essere pensato come esempio di redox interna. Solo la scelta di assegnare un n.o. specifico a ogni carbonio consente di optare per quest'ultima opzione.

L'uso del n.o. medio d'altra parte ha i suoi vantaggi, che risultano particolarmente evidenti proprio nelle redox che coinvolgono composti organici. Consideriamo, ad esempio, la molecola del propano. Il n.o. medio del carbonio nel propano è $-8/3$, un numero frazionario. Se invece consideriamo ogni singolo atomo di carbonio e attribuiamo loro un proprio n.o. otterremo che gli atomi di carbonio terminali hanno n.o. = -3 mentre quello centrale ha n.o. = -2 . C'è contraddizione in questo? Se attribuiamo al n.o. un significato fisico, la contraddizione sarebbe palese. Ma riconoscendo il valore puramente formale del

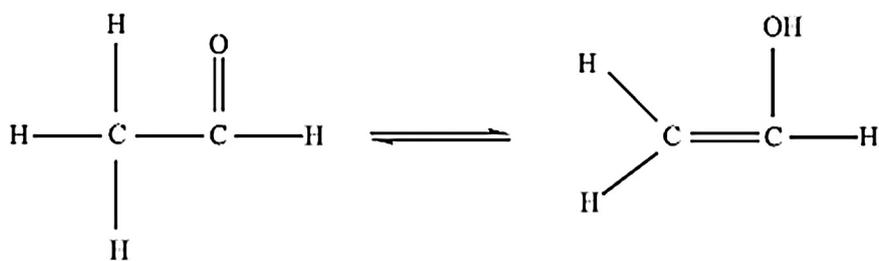


Figura 3 Tautomeria cheto enolica.

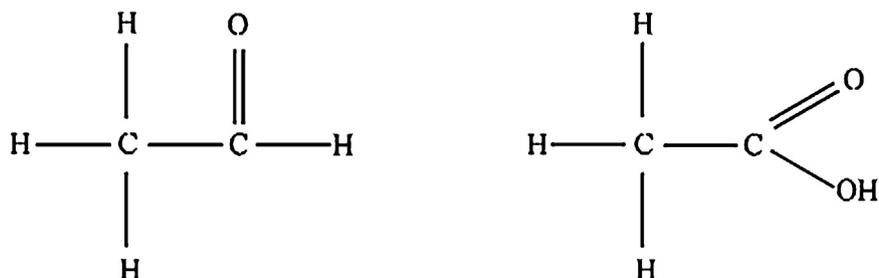


Figura 4 Formule di struttura di aldeide acetica (sinistra) e acido acetico (destra).

n.o., è accettabile utilizzare il n.o. medio laddove questo consente di semplificare la descrizione del processo redox e di facilitare il bilanciamento delle redox coinvolgenti composti organici. D'altra parte, il n.o. ha anche un valore euristico e, se assegnato a ogni atomo di carbonio entro una molecola organica, consente di evidenziare la/le porzioni molecolari interessate dal processo redox (ciò è palese nella ossidazione dell'acetaldeide ad acido acetico, che vede il n.o. del C metilico invariato, mentre varia quello del C carbonilico, figura 4).

Conclusioni

Riassumendo, la trattazione dei processi redox solleva problemi di diverso ordine: epistemologico, concettuale, didattico.

Sul piano epistemologico, è importante chiarire il nesso (e la distinzione) tra modello e realtà fisica nei sistemi redox (Österlund et al., 2010; Soudani et al., 2000). La realtà fisica, a livello macroscopico, è ciò che osserviamo accadere dentro un sistema redox: ad es. la scomparsa di solfito e permanganato e la comparsa di solfato di manganese. In alcuni casi, ma non in tutti, l'evidenza può essere anche la corrente misurabile, generata dal sistema costituito in semicelle voltaiche. A livello microscopico, nella maggior parte dei casi ignoriamo cosa accada realmente nel sistema in termini di meccanismo. Adottiamo quindi un modello che consente di descrivere il sistema e/o di prevederne il comportamento, senza pretendere che esista una corrispondenza fisica tra elementi del modello ed elementi del sistema reale. Occorre avere sempre presente che il modello è frutto di un processo di codifica **arbitraria** del sistema materiale. Esso risulta accettabile nella misura in cui funziona, cioè consente di effettuare previsioni corrette sul comportamento macroscopico del sistema, ma non è in nessun caso una riproduzione della realtà che vuole

rappresentare. È quindi molto importante non confondere la logica del modello (sintassi), che deve essere autoconsistente, con i rapporti reali di causa-effetto esistenti tra i componenti del sistema reale. Altrettanto importante non confondere la semantica del modello (cioè il significato che attribuiamo ai termini del modello stesso) con la realtà fisica: non è detto che i singoli termini del modello abbiano un corrispondente fisico nella realtà. Il modello è una trasposizione formale e arbitraria delle relazioni di causa-effetto osservate nel sistema fisico. In virtù di ciò, non è scontato né necessario che ogni singolo componente del sistema fisico abbia corrispondenza con il sistema formale (Rosen, 2012).

Ciò è particolarmente vero per i modelli redox, che hanno una funzione descrittiva e predittiva del comportamento di un sistema chimico, ma non sono modelli meccanicistici. Ogni volta che si attribuisce loro questo valore, si opera una forzatura sul piano epistemologico che si traduce in incongruenza logica e in una prassi didattica contraddittoria e dunque inefficace.

Sul piano concettuale, la generalizzazione secondo la quale qualsiasi reazione di ossidoriduzione implica un trasferimento netto di elettroni tra atomi è dogmatica. Questa affermazione può risultare accettabile in alcuni casi (ad es. l'ossidazione elettrochimica di metalli), ma certamente non è accettabile per i processi redox che coinvolgono specie poliatomiche in soluzione (ad es. la riduzione dello ione permanganato) o per molte reazioni tra specie organiche, che pure vengono riconosciute come redox sulla base delle variazioni di n.o. Il modello di trasferimento di elettroni non si adatta a tutte le reazioni che pure riconosciamo come redox. Di conseguenza non è corretto associare il modello di trasferimento di elettroni al modello della variazione del n.o., in quanto non è sempre vero che ove si osservi una variazione del n.o. questa corrisponda a un trasferimento di elettroni tra i soli atomi degli elementi che modificano il proprio n.o.: i due eventi non sono obbligatoriamente legati. Come sottolinea Silverstein (Silverstein, 2011),

volere applicare sempre il modello E (scambio di elettroni) induce errori di interpretazione, perché i meccanismi di reazione sono spesso complessi e poco conosciuti.

Il n.o. è un formalismo che non può essere associato ad alcun meccanismo microscopico di scambio elettronico. Si tratta di un semplice artificio che ha il duplice scopo di semplificare il processo di bilanciamento dell'equazione chimica e di consentire la classificazione dei processi chimici in redox e non redox. Sul piano didattico, qual è dunque il modello più efficace per presentare le reazioni redox a studenti che iniziano gli studi in chimica? Con Sisler, Vanderwerf (Sisler, 1980) e Silverstein (Silverstein, 2011), sosteniamo l'opportunità di ricorrere al modello NO, specificando la natura formale di questo modello e rinunciando ad assegnare in tutti i casi un significato fisico al concetto di n.o., che è invece arbitrario. Il modello NO non rappresenta nulla più che uno strumento pratico, utile per:

- 1) **Scrivere le formule dei composti.** Per esempio, l'ossido di ferro(II): FeO; il solfato di ferro(III): Fe₂(SO₄)₃. D'altronde, la nozione di numero di ossidazione gioca un ruolo fondamentale nella nomenclatura sistematica delle specie chimiche in chimica inorganica.
- 2) **Identificare le reazioni di ossidoriduzione.** Il modello NO permette di uniformare il concetto di ossidoriduzione, interpretando allo stesso modo tutte le reazioni redox, sia in chimica inorganica sia in chimica organica. Questo è un fattore importante che giustifica il suo insegnamento come modello fondamentale per interpretare le reazioni di ossidoriduzione.
- 3) **Bilanciare le reazioni chimiche,** in quanto consente di applicare procedure di bilanciamento semplici e immediate.

Competing interests

No conflict of interest.

Riferimenti bibliografici

- AA.VV., 1938. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. Prentice-Hall, New York, cit. by Jensen, B., 2007. Balancing Redox Equations. *J. Chem. Educ.* 84, 1418–1419.
- AA.VV., 1997. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook (accessed November 5th 2014).
- Anselme, J.P., 1997. Understanding oxidation–reduction in organic chemistry. *J. Chem. Educ.* 74, 69–72.
- Atkins, P., Jones, L., 2005. Principi di chimica, 2^a edizione italiana. Zanichelli, Bologna.
- Bonerba, G., 2008. La fenice e il mago. Morlacchi, Perugia.
- Brady, J.E., Holum, J.R., 1985. Fondamenti di chimica, 1^a edizione italiana. Zanichelli, Bologna.
- Davies, A., (Med Thesis) 1992. The development and teaching the redox concepts. University of Adelaide, Australia.
- Faraday, M., 1834. Experimental researches in electricity. Seventh series. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 124, 78.
- Frankland, E., 1852. On a new series of organic bodies containing metals. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 142, 417–444.
- Fry, H.S., 1915. The electronic conception of positive and negative valences. *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2368–2373, cit. by Jensen, B., 2007. Balancing redox. *J. Chem. Educ.* 84, 1418–1419.
- Hall, T., 1945. Oxidation–reduction: a re-evaluation. *J. Chem. Educ.* 22, 614–616.
- Hildebrand, J.H., 1918. Principles of Chemistry. Macmillan, New York.
- Hoffmann, R., 1998. Qualitative thinking in the age of modern computational chemistry. *J. Mol. Struct.* 424, 1–6.
- Jansen, M., Wedig, U., 2008. A piece of the picture – misunderstanding of chemical concepts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 10026–10029.
- Jensen, W.B., 1996. Electronegativity from Avogadro to Pauling. Part I: Origins of the electronegativity concept. *J. Chem. Educ.* 73, 11–20.
- Kotz, J.C., Treichel, P.M., Townsend, J.R., 2013. Chimica, 5^a edizione italiana. EdiSES, Napoli.
- Lavoisier, A.L., 1862. Sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les substances lorsqu'on les chauffe pendant leur exposition à l'air. Oeuvres de Lavoisier, Opuscules physiques et chimiques, Imprimerie imperial, Paris.
- Lewis, G.N., 1916. The atom and the molecule. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 762–785.
- McQuarry, D.A., Rock, P.A., Gallogly, E.B., 2012. Chimica generale, 2^a edizione italiana. Zanichelli, Bologna.
- Österlund, L.L., Berg, A., Ekborg, M., 2010. Redox models in chemistry textbooks for the upper secondary school: friend or foe? *Chem. Educ. Res. Pract.* 11, 182–192.
- Ringnes, V., 1995. Oxidation–reduction – learning difficulties and choice of redox models. *School Sci. Rev.* 77 (279), 74–78.
- Rosen, R., 2012. Anticipatory Systems: Philosophical, Mathematical & Methodological Foundations, 2nd ed. Springer, Berlin.
- Sisler, H., Vanderwerf, C., 1980. Oxidation–reduction: an example of chemical sophistry. *J. Chem. Educ.* 57, 42.
- Soudani, M., (Thèse de Doctorat en Didactique de la Chimie) 1998. Conceptions et obstacles dans l'enseignement-apprentissage de l'Oxydoréduction. Contribution à une épistémologie appliquée à la construction curriculaire. Université Montpellier 2.
- Soudani, M., Sivade, A., Cros, D., Médimagh, M.S., 2000. Transferring knowledge from the classroom to the real world: redox concepts. *School Sci. Rev.* 82, 65–72.
- Silverstein, P., 2011. Oxidation and reduction: too many definitions? *J. Chem. Educ.* 88, 279–281.
- Speranza, M. (Ed.), 2013. Chimica generale ed inorganica. Edi.Ermes, Milano.
- Vanderwerf, C., Davidson, A., Sisler, H., 1945. Oxidation–reduction: a re-evaluation. *J. Chem. Educ.* 22, 450–456.
- Vanderwerf, C., 1948. A consistent treatment of oxidation–reduction. *J. Chem. Educ.* 25, 547–551.
- Walliser, B., 1977. Systèmes et modèles. Introduction critique à l'analyse de systèmes. Editions du Seuil, Paris.
- Wöhler, F., 1835. Grundriss der Chemie. Unorganische Chemie, Duncker und Humboldt, Berlin.