

OSSIDORIDUZIONI (RedOx)

Reazioni chimiche con trasferimento di elettroni



Di Romani Prof. Maurizio

Le reazioni di ossido-riduzione comportano un trasferimento di elettroni

STORIA

*Le reazioni di combustione e di combinazione dei metalli con l'ossigeno a formare ossidi, che sono state fra le prime reazioni studiate in chimica, furono definite con la parola **ossidazione**. L'allontanamento dell'ossigeno dagli ossidi metallici, per produrre i metalli allo stato elementare, veniva invece definito come **riduzione**.*

Col tempo si comprese che le reazioni con l'ossigeno sono casi particolari di un fenomeno generale in cui gli elettroni si trasferiscono da una sostanza all'altra e le reazioni di trasferimento elettronico furono chiamate reazioni di ossidoriduzione

Le reazioni che coinvolgono un **trasferimento di elettroni** sono chiamate reazioni di **ossidoriduzione** o **reazioni redox**:

- **L'ossidazione indica la perdita di elettroni.**
- **La riduzione indica il guadagno di elettroni.**



Le reazioni **redox** sono molto **comuni**:

avvengono nelle **pila**,

costruite in modo che gli elettroni scambiati passino attraverso un circuito esterno dove possono fornire l'energia necessaria al funzionamento di una lampadina o di un computer;

il **metabolismo dei nutrienti**,

che fornisce energia al nostro organismo, si realizza tramite reazioni redox;

la **candeggina**

di uso domestico agisce ossidando le sostanze che macchiano i tessuti, rendendole incolori o più facili da rimuovere

L'ossidazione e la riduzione si realizzano sempre simultaneamente.

Il numero totale di elettroni persi da una sostanza è **sempre uguale** al numero di elettroni guadagnati dall'altra.

In una **reazione redox** una sostanza deve accettare gli elettroni perduti da un'altra. Un esempio è la reazione tra sodio e cloro che produce cloruro di sodio:



La sostanza che accetta gli elettroni è l'**agente ossidante**.

La sostanza che cede elettroni è l'**agente riducente**.

L'*agente ossidante* si **riduce** e l'*agente riducente* si **ossida**,
per esempio:

- $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl}$
- Na è l'*agente riducente* perché perde elettroni e si *ossida*.
- Cl_2 è l'*agente ossidante* perché guadagna elettroni e si *riduce*.

Per individuare l'*agente ossidante* e l'*agente riducente* è conveniente applicare il sistema dei **numeri di ossidazione**.

REGOLE PER ASSEGNARE I NUMERI DI OSSIDAZIONE

1. Il numero di ossidazione di un elemento libero è pari a zero.
2. Il numero di ossidazione di un qualsiasi ione monoatomico è pari alla carica dello ione.
3. La somma di tutti i numeri di ossidazione degli atomi presenti in una molecola è uguale a 0
4. La somma di tutti i numeri di ossidazione degli atomi presenti in uno ione poliatomico deve essere uguale alla carica della particella.
5. Il fluoro, come spesso gli altri alogeni, nei suoi composti, ha numero di ossidazione -1 .
6. L'idrogeno, nei suoi composti, ha numero di ossidazione $+1$, tranne che negli idruri -1
7. L'ossigeno, nei suoi composti, ha numero di ossidazione -2 .
8. I metalli alcalini hanno sempre numero d'ossidazione $+1$, quelli alcalino-terrosi $+2$

Se due regole entrano in conflitto si *utilizza la regola con la maggiore priorità*.

A volte i numeri di ossidazione sono **frazionari**.

Nei composti binari ionici con i metalli i non-metalli hanno un numero di ossidazione pari alla carica dell'anione.

(Regola della croce)

Esempio: qual è il numero di ossidazione del Fe in Fe_2O_3 ?

Analisi: Fe_2O_3 è un composto binario ionico, applichiamo la regole 3 e 6:

Fe: $2x$

O: $3(-2) = -6$

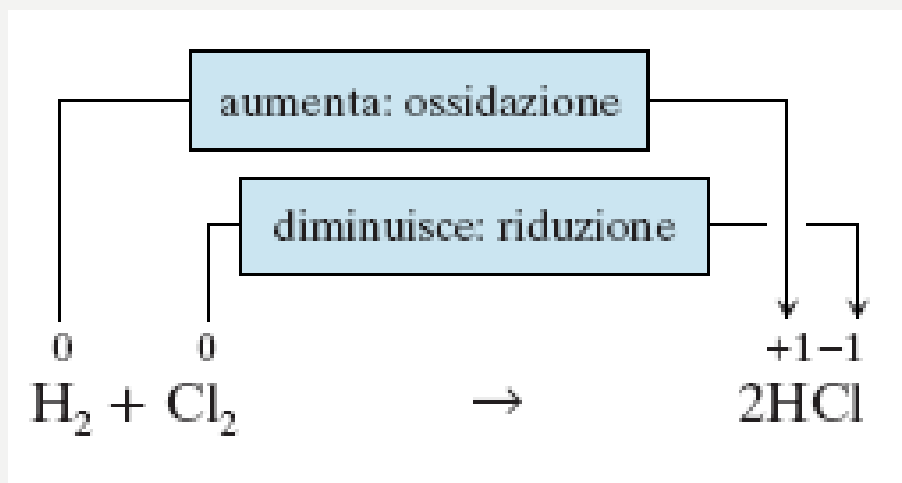
$0 = 2x + (-6)$ or $x = +3$ = numero di ossidazione di Fe.

In termini di **numeri di ossidazione**:

- L'ossidazione porta a un *aumento* del numero di ossidazione.
- La riduzione porta a una *diminuzione* del numero di ossidazione.

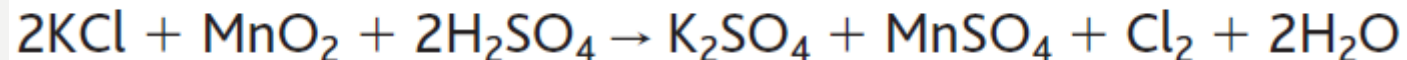
I numeri di ossidazione permettono di individuare la specie che si ossida e quella che si riduce.

Per evitare di confondere i numeri di ossidazione con le cariche elettriche, scriviamo i numeri di ossidazione sopra i simboli dei rispettivi elementi nella formula

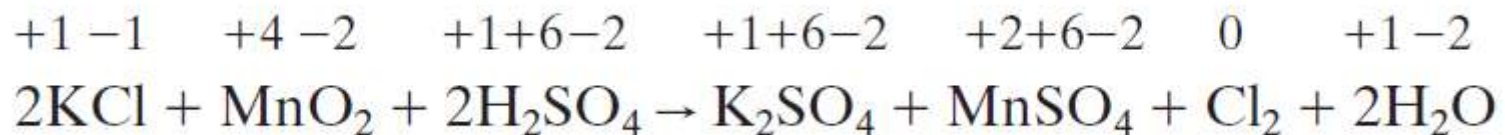


LE REDOX COMPORTANO SEMPRE VARIAZIONI NEI NUMERI DI OSSIDAZIONE

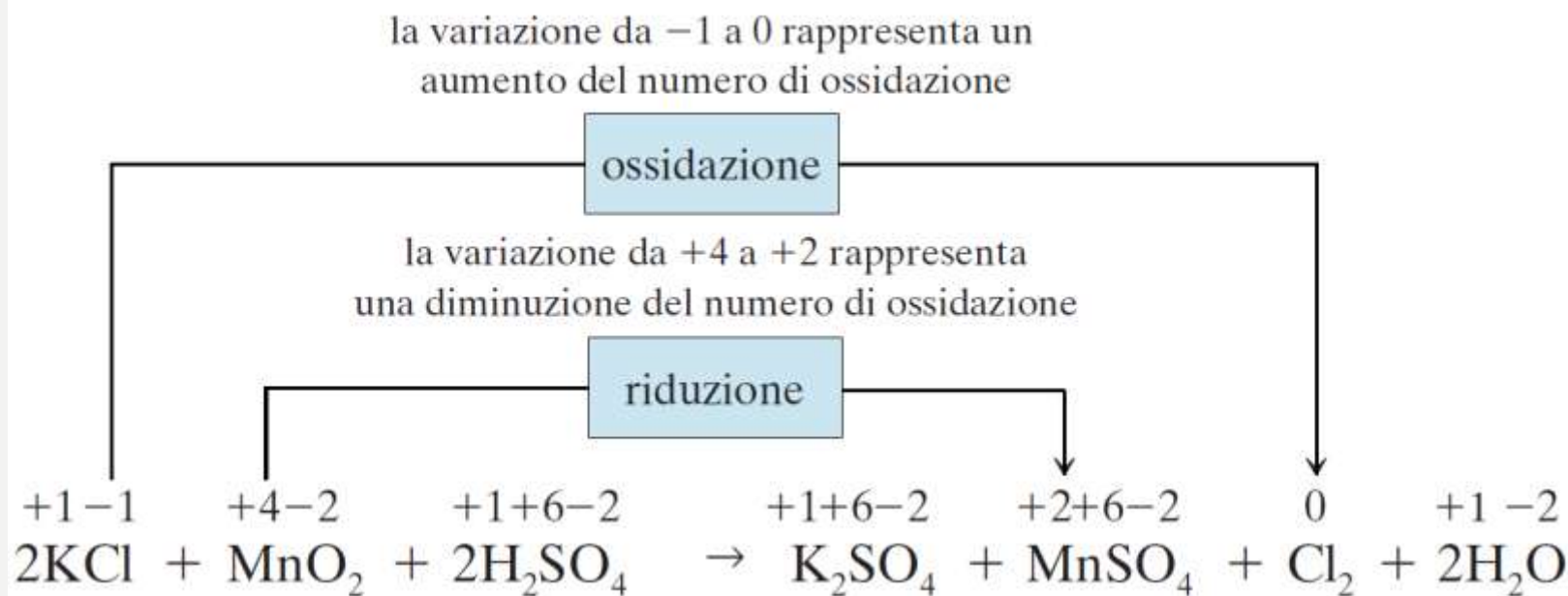
Vediamo ora un altro esempio:



Attribuiamo ora i numeri di ossidazione ai reagenti e ai prodotti:



Da quanto visto deduciamo che nel KCl il cloro si ossida (aumenta il suo numero di ossidazione) e in MnO_2 il manganese si riduce (diminuisce il suo numero di ossidazione). L'agente riducente è KCl, mentre MnO_2 è l'agente ossidante.



Come bilanciare le reazioni redox con il metodo delle semireazioni

Molte reazioni redox si svolgono in soluzione acquosa: si tratta di reazioni ioniche. Per bilanciare l'equazione ioniche nette delle reazioni redox è conveniente seguire il **metodo delle semireazioni**:

- 1) L'ossidazione e la riduzione vengono divise in **due equazioni** chiamate semireazioni.
- 2) Le semireazioni sono **bilanciate separatamente**:
 - devono essere bilanciati sia gli atomi che le cariche;
 - per bilanciare le cariche aggiungiamo elettroni sul lato più positivo (o meno negativo) della reazione.
- 3) Si combinano le semireazioni bilanciate **sommandole** assicurandosi che il numero degli elettroni acquisiti sia uguale al numero degli elettroni perduti

COME BILANCIARE LE REAZIONI REDOX CON IL METODO DELLE SEMIREAZIONI

Per illustrare l'applicazione del metodo, bilanciamo l'equazione ionica netta della reazione in soluzione acquosa fra tricloruro di ferro, FeCl_3 , e dicloruro di stagno, SnCl_2 , in cui il ferro viene ridotto a Fe^{2+} e lo stagno ossidato a Sn^{4+} . In questa reazione lo ione cloruro non interviene: è uno **ione spettatore**.

Scriviamo l'equazione che mostra soltanto gli ioni coinvolti nella reazione:

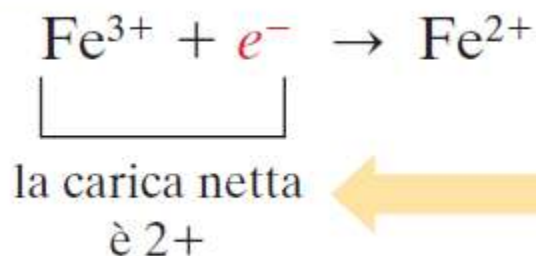
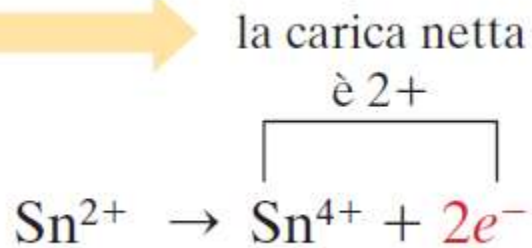


Il passaggio successivo consiste nel suddividere l'equazione in due semireazioni, nel nostro caso una per lo stagno e una per il ferro:




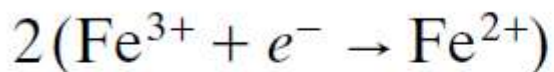
Adesso dobbiamo bilanciare ognuna di queste in modo da obbedire a entrambi i criteri relativi alle equazioni ioniche bilanciate: devono risultare bilanciati sia gli atomi sia le cariche. In questo caso, gli atomi sono già bilanciati in ciascuna equazione mentre le cariche non lo sono. Per bilanciare le cariche aggiungiamo elettroni sul lato più positivo (o meno negativo) della semireazione.

Nella prima semireazione si aggiungono due elettroni a destra in modo che la carica netta da entrambi i lati sia pari a 2+



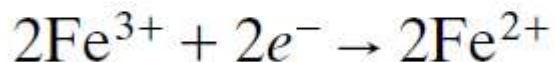
Nella seconda semireazione, si aggiunge un elettrone a sinistra, affinché la carica netta sia pari a 2+

Nella reazione redox complessiva il **numero di elettroni acquisiti deve essere uguale al numero di elettroni perduti** (altrimenti gli elettroni sarebbero un reagente o un prodotto, cosa che non può accadere).



Per uguagliare gli elettroni acquisiti con quelli perduti, moltiplichiamo ciascuno dei coefficienti della seconda equazione per 2

Da cui:



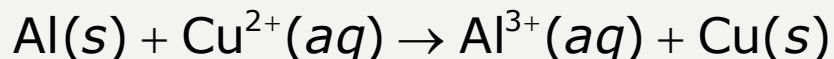
Combinando le semireazioni bilanciate si ha:



Cancellando i $2e^{-}$ a destra e a sinistra otteniamo l'equazione bilanciata finale. ***In questo caso risultano bilanciati sia la carica che il numero degli elettroni.***

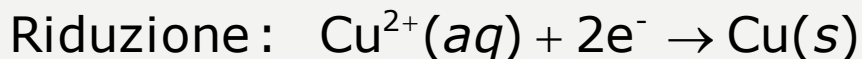


Esempio: Bilancia la seguente equazione

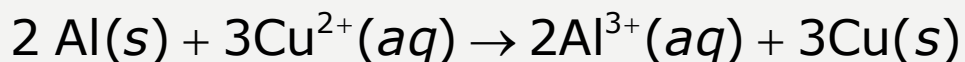


ANALISI : Questa è una reazione redox.

SOLUZIONE :



Il minimo comune multiplo è 6 quindi moltiplichiamo la prima semireazione per 2 e la seconda per 3



L'ossigeno molecolare è un ossidante molto potente

L'**ossigeno** reagisce con molte sostanze.

La **combustione** è una reazione tra una sostanza e O_2 accompagnata da emissione di luce e calore.

I prodotti che si ottengono sono variabili in funzione della quantità di ossigeno presente

Combustione di idrocarburi

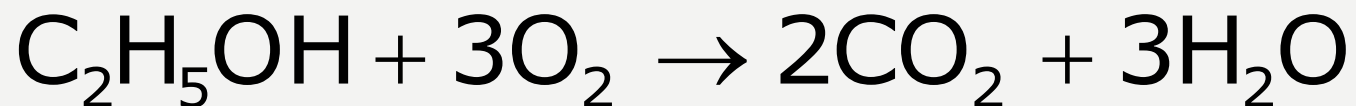
Combustione di **idrocarburi**:

sufficienti quantità di O_2 : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

quantità limitata di O_2 : $2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$

quantità molto limitata di O_2 : $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$

Anche i **composti organici** che contengono O producono CO_2 e H_2O :



Le reazioni redox seguono gli stessi principi stechiometrici delle altre reazioni

Le **reazioni di redox** sono più complicate delle altre reazioni.

I problemi di stechiometria si affrontano nel modo già visto.

Le titolazioni redox sono particolarmente utili in analisi chimica.

Il punto finale di una titolazione redox viene indicato dal cambiamento di colore dei reagenti stessi.

► MOLTE REAZIONI REDOX COINVOLGONO IONI H^+ E OH^-



In molte reazioni redox condotte in soluzione acquosa, gli ioni H^+ e OH^- , così come l'acqua, giocano un ruolo importante.

Esempio,
se si mescolano soluzioni di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e FeSO_4 in ambiente acido si osserva che l'acidità della miscela diminuisce a mano a mano che lo ione dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ossida lo ione Fe^{2+} .

Questo accade perché la reazione usa H^+ come reagente e produce H_2O come prodotto.

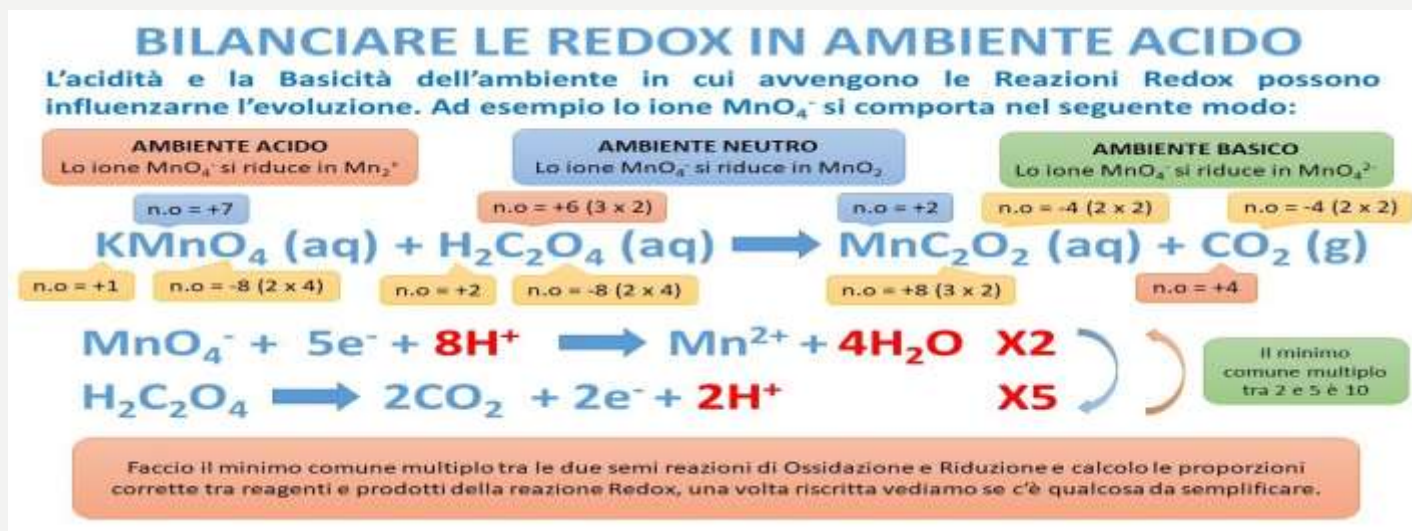
In altre reazioni viene consumato lo ione OH^- ;
in altre ancora, è l'acqua a comportarsi da reagente.

► MOLTE REAZIONI REDOX COINVOLGONO IONI H^+ E OH^-

Un ulteriore aspetto importante è che in molti casi i prodotti (o addirittura i reagenti) di una reazione redox sono diversi a seconda dell'acidità dell'ambiente.

Lo ione MnO_4^- , per esempio, si riduce a ione Mn^{2+} in soluzione acida, mentre in soluzione neutra o leggermente basica il prodotto della reazione è il composto insolubile MnO_2 .

Quindi, prima di procedere nel bilanciamento è necessario conoscere ***l'ambiente in cui si svolge la reazione.***

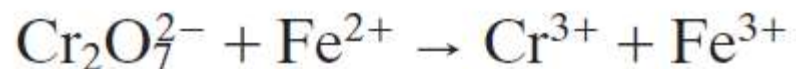


► H^+ E H_2O AIUTANO A BILANCIARE LE REAZIONI REDOX IN SOLUZIONE ACIDA

Ecco un riassunto di metodo utilizzato.

Metodo delle semireazioni in soluzione acida

1. Dividere l'equazione in due semireazioni.
2. Bilanciare gli atomi diversi da H e O.
3. Bilanciare O aggiungendo H_2O .
4. Bilanciare H aggiungendo H^+ .
5. Bilanciare la carica complessiva aggiungendo e^- (elettroni).
6. Eguagliare gli elettroni acquisiti e ceduti, poi sommare le semireazioni.
7. Cancellare qualsiasi specie che sia uguale da entrambe le parti.

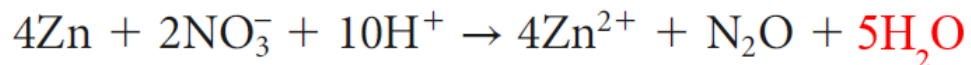


COME SI BILANCIANO LE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE IN AMBIENTE ACIDO

In *ambiente acido*, bilanciamo le cariche a sinistra e a destra della reazione globale aggiungendo ioni H^+ dove la carica è più bassa.

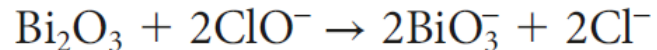


Bilanciamo gli atomi di idrogeno e di ossigeno con H_2O .

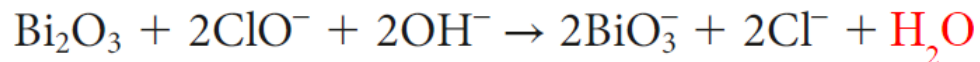


COME SI BILANCIANO LE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE IN AMBIENTE BASICO

In *ambiente basico*, bilanciamo le cariche a sinistra e a destra della reazione globale aggiungendo ioni OH^- dove la carica è più alta.



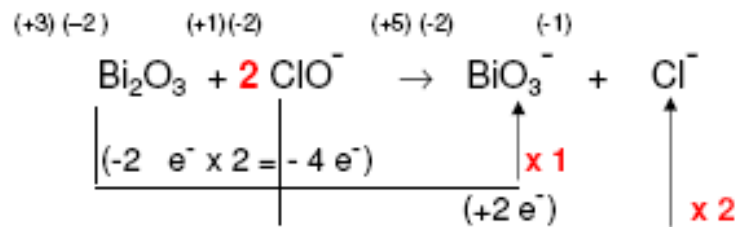
Bilanciamo gli atomi di idrogeno e di ossigeno con H_2O .



2. Completare e bilanciare la seguente reazione che avviene in soluzione acquosa basica:

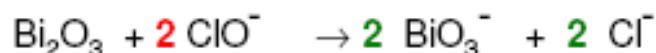


BILANCIAMENTO ELETTRONICO:

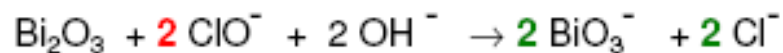


NOTA: Ogni atomo di Bi perde $2 e^-$; dal momento che in Bi_2O_3 gli atomi di Bi sono 2, gli e^- totali in gioco nella semi-reazione di ossidazione sono 4.

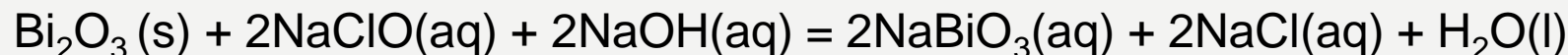
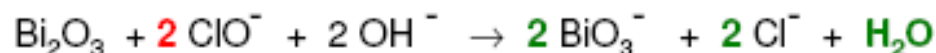
• si procede al **bilanciamento di massa** per le specie diverse da ossigeno ed idrogeno:



• si procede al **bilanciamento di carica**: i reagenti hanno in totale 2 cariche negative, i prodotti 4 cariche negative. Dal momento che la reazione avviene in ambiente basico, il bilanciamento di carica viene effettuato con gli ioni OH^- : si aggiungono 2 ioni OH^- ai reagenti:



• si procede al **bilanciamento di massa** per H e O, aggiungendo, se necessario, molecole di H_2O :



I metalli possono essere disposti secondo un ordine crescente di tendenza ad ossidarsi in una **serie di attività**.

Serie di attività di alcuni metalli (e l'idrogeno):

	Elemento	Prodotto di ossidazione
Meno attivo	Oro	Au^{3+}
	Mercurio	Hg^{2+}
	Argento	Ag^{+}
	Rame	Cu^{2+}
	Idrogeno	H^{+}
	Piombo	Pb^{2+}
	Stagno	Sn^{2+}
	Cobalto	Co^{2+}
	Cadmio	Cd^{2+}
	Ferro	Fe^{2+}
	Cromo	Cr^{3+}
	Zinco	Zn^{2+}
	Manganese	Mn^{2+}
	Alluminio	Al^{3+}
	Magnesio	Mg^{2+}
	Sodio	Na^{+}
	Calcio	Ca^{2+}
	Stronzio	Sr^{2+}
	Bario	Ba^{2+}
	Potassio	K^{+}
	Rubidio	Rb^{+}
Più attivo	Cesio	Cs^{+}

Un metallo viene spostato dai suoi composti solo da un metallo che lo segue in tabella.

Elemento		Prodotto di ossidazione	
Meno attivo	Oro		Au^{3+}
	Mercurio		Hg^{2+}
	Argento		Ag^+
	Rame		Cu^{2+}
	Idrogeno		H^+
	Piombo		Pb^{2+}
	Stagno		Sn^{2+}
	Cobalto		Co^{2+}
	Cadmio		Cd^{2+}
	Ferro		Fe^{2+}
	Cromo		Cr^{3+}
	Zinco		Zn^{2+}
	Manganese		Mn^{2+}
	Alluminio		Al^{3+}
	Magnesio		Mg^{2+}
	Sodio		Na^+
	Calcio		Ca^{2+}
	Stronzio		Sr^{2+}
	Bario		Ba^{2+}
	Potassio		K^+
	Rubidio		Rb^+
Più attivo	Cesio		Cs^+

Facilità a ossidarsi

Aumento della tendenza a ossidarsi del metallo

Facilità a ridursi

In base al criterio utilizzato per ordinare i metalli nella tabella, quelli che si trovano in basso sono ossidati con maggior facilità (cioè sono più attivi) rispetto a quelli posizionati in alto. Ciò significa che un metallo viene spostato dai suoi composti soltanto da un metallo che lo segue nella tabella.

Reazioni di disproporzionamento o dismutazione

Una sola specie chimica agisce sia da ossidante che da riducente

