

NUCLEO TEMATICO 6: **OSSIDAZIONI E RIDUZIONI**

1. Premessa	1
2. Reazioni redox	1
3. Identificazione dell'ossidante e del riducente in una semplice trasformazione chimica redox o in uno schema di reazione	4
4. Bilanciamento di semplici schemi di reazione redox	8

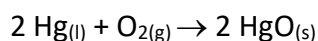
1. PREMESSA

Questo nucleo tratta la parte della chimica che si interessa dei processi che coinvolgono il trasferimento di elettroni, cioè le reazioni di ossido-riduzione (o reazioni redox). Una reazione di ossido-riduzione è il risultato dell'accoppiamento di una semireazione di ossidazione e di una di riduzione. Nella prima, si verifica una perdita di elettroni mentre, nella seconda, un acquisto di questi ultimi. I due processi avvengono contemporaneamente, per cui esiste una riduzione in quanto c'è un'ossidazione e viceversa. Il nucleo prevede, quindi, di saper riconoscere quando ci si trova in presenza di una simile tipologia di reazione, di essere in grado di bilanciare tali tipologie di reazione e di evidenziare i risvolti che esse hanno in diverse applicazioni nella nostra vita quotidiana. Le conoscenze ed abilità richieste verranno dettagliate per ognuno dei punti qui di seguito elencati che costituiscono questa sezione.

2. REAZIONI REDOX

Le reazioni di ossido-riduzione (redox) costituiscono un'ampia famiglia di reazioni chimiche. Esse possono riguardare semplici processi chimici, come ad esempio la formazione di un sale binario o la corrosione dei metalli, e sono alla base della vita come nel caso della fotosintesi, della respirazione e della combustione. Tutti questi processi sono caratterizzati da un trasferimento di elettroni tra gli atomi. Quelli donatori di elettroni si **ossidano** e vengono definiti **agenti riducenti**, mentre, quelli accettori di elettroni si **riducono**, e vengono definiti **agenti ossidanti**. Certamente le proprietà ossidanti o riducenti di un atomo sono riconducibili alla posizione che quest'ultimo occupa nella tavola periodica e, quindi, alle sue proprietà metalliche o non metalliche. I metalli sono prevalentemente agenti riducenti, mentre i non metalli agenti ossidanti. Infatti,

generalmente i metalli in natura si trovano come ioni positivi (cationi) mentre, i non metalli come ioni negativi (anioni), oppure come sostanze semplici. Il termine ossidazione trae origine dalle prime reazioni studiate che coinvolgevano l'ossigeno: Lavoisier, infatti, chiarì il meccanismo dell'ossidazione dei metalli a contatto dell'aria, dimostrando che per azione dell'ossigeno questi si trasformano in ossidi. Una sua celebre esperienza fu l'ossidazione del mercurio all'aria che avviene secondo la reazione:



e solo successivamente si comprese che nelle reazioni di ossidoriduzione l'ossigeno non doveva essere necessariamente coinvolto.

CONOSCENZE

- Conoscere il significato di reazione redox.
- Conoscere il significato di agente ossidante e agente riducente.
- Conoscere il significato di semireazione

ABILITÀ

- Saper riconoscere una reazione di ossido-riduzione.

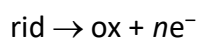
Esempi di quesiti

Quesito 1

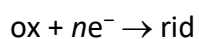
Quale tra le seguenti semireazioni è una ossidazione?

- A.** $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
- B.** $\text{Fe}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$
- C.** $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
- D.** $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
- E.** $\text{Mg}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$

L'ossidazione corrisponde a una perdita di elettroni da parte di una specie, con conseguente aumento del numero di ossidazione (n.o). Infatti, siccome quest'ultimo è la carica formale o reale che un elemento acquista nei suoi composti, l'allontanamento di elettroni carichi negativamente determina l'aumento della sua carica positiva. Genericamente, la relativa semireazione è:



Viceversa, la riduzione corrisponde a un acquisto di elettroni da parte di una specie, con conseguente diminuzione del numero di ossidazione: l'acquisto di elettroni carichi negativamente determina la diminuzione della sua carica positiva. Genericamente, la relativa semireazione è:



Pertanto, vanno escluse le semireazioni in cui gli elettroni compaiono tra i reagenti, perché in quel caso si tratta di riduzioni. La risposta esatta è pertanto la **A**, che corrisponde all'ossidazione del magnesio da n.o. 0 a n.o. +2.

3. IDENTIFICAZIONE DELL'OSSIDANTE E DEL RIDUCENTE IN UNA SEMPLICE TRASFORMAZIONE CHIMICA REDOX O IN UNO SCHEMA DI REAZIONE

In una reazione redox, al fine di poter identificare gli agenti ossidanti e quelli riducenti, è necessario saper attribuire il **numero di ossidazione** agli atomi coinvolti nel processo chimico. Quest'ultimo, chiamato anche stato di ossidazione, può essere valutato per ogni atomo facente parte di una assegnata sostanza chimica, come la carica elettrica che esso assumerebbe se acquistasse o cedesse gli elettroni coinvolti nei legami chimici che esso ha formato.

L'acquisto o la cessione dipenderanno dal valore della sua elettronegatività, se maggiore, o minore rispetto all'atomo a cui è legato. In ogni caso, esistono delle semplici regole che consentono una facile attribuzione dei numeri di ossidazione:

- il numero di ossidazione di tutte le sostanze elementari è uguale a zero (es. Na, Mg, Fe hanno n.o. zero e così pure ogni atomo delle molecole degli elementi, come H_2 , O_2 , Cl_2 , S_8);
- in tutti i suoi composti l'ossigeno ha numero di ossidazione -2 (es. MgO), a eccezione dei perossidi nei quali il n.o. è -1 (es. H_2O_2 , Na_2O_2), e di altri casi poco frequenti;
- in tutti i suoi composti l'idrogeno ha numero di ossidazione $+1$ (es. HCl , H_2O), ad eccezione degli idruri nei quali il n.o. è -1 (es. LiH , CuH_2);
- nelle molecole la somma algebrica dei numeri di ossidazione dei singoli atomi è uguale a 0 (es. nell'acqua, H_2O , l'idrogeno ha n.o. $+1 \times 2$ atomi $= +2$ e l'ossigeno ha n.o. -2×1 atomo $= -2$, quindi $+2 - 2 = 0$);
- gli ioni monoatomici hanno numero di ossidazione uguale alla carica dello ione (es. lo ione rame Cu^{2+} ha n.o. $+2$);
- in uno ione poliatomico la somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi è uguale alla carica dello ione (es. nello ione ammonio, NH_4^+ , l'idrogeno ha n.o. $+1 \times 4$ atomi $= +4$ e l'azoto ha n.o. -3×1 atomo $= -3$, quindi $+4 - 3 = +1$).

Altre indicazioni sono:

- nei loro composti, i metalli hanno solo numeri di ossidazione positivi;
- nei loro composti, i non metalli possono avere numeri di ossidazione positivi o negativi;
- nei loro composti, gli elementi del primo gruppo (metalli alcalini) hanno sempre n.o. $= +1$;
- nei loro composti, gli elementi del secondo gruppo (metalli alcalino-terrosi) hanno sempre n.o. $= +2$;
- nei loro composti, gli elementi del terzo gruppo hanno sempre n.o. $= +3$.
- nei loro composti, gli elementi degli altri gruppi possono avere diversi n.o., per cui vanno calcolati, tranne l'ossigeno (quasi sempre -2) e il fluoro (sempre -1).

L'identificazione degli agenti ossidanti o riducenti coinvolti nel processo chimico si basa sulla variazione del numero di ossidazione degli atomi coinvolti nel processo. Se esso aumenta, indica che l'atomo ha ceduto elettroni, quindi, è un agente riducente mentre, se esso diminuisce, indica che l'atomo ha acquistato elettroni e, quindi, è l'agente ossidante.

CONOSCENZE

- Conoscere il significato di numero di ossidazione (n.o.)
- Conoscere le principali regole per l'attribuzione del numero di ossidazione dei vari elementi.
- Conoscere il significato di agente ossidante e agente riducente

ABILITÀ

- Saper riconoscere una reazione di ossido-riduzione.
- Saper attribuire i numeri di ossidazione ai diversi atomi presenti in una reazione di ossido-riduzione, quindi saper identificare gli agenti ossidanti e riducenti.

Esempi di quesiti

Quesito 2

Immergendo alcuni pezzetti di magnesio in una soluzione concentrata di acido solforico si osserva la produzione di bollicine e la progressiva diminuzione della quantità di magnesio. Le bollicine che si osservano sono costituite da:

- A.** diidrogeno, generato dalla riduzione di H_3O^+ accompagnata dall'ossidazione dello Mg a Mg^{2+}
- B.** diidrogeno, generato dalla riduzione di H_3O^+ accompagnata dalla riduzione del Mg a Mg^{2+}
- C.** vapore d'acqua, generato dal calore sviluppato durante la reazione chimica
- D.** diossigeno, generato dalla riduzione di H_3O^+ accompagnata dall'ossidazione del Mg a Mg^{2+}
- E.** diossigeno, generato dalla riduzione di H_3O^+ e diossigeno generato dalla contemporanea ossidazione di H_2O

La risposta A è quella corretta in quanto spiega come mai il magnesio metallico diminuisce descrivendo correttamente la redox: per generare diidrogeno, cioè H_2 a numero di ossidazione 0, l'idrogeno in H_3O^+ si deve ridurre (diminuisce il numero di ossidazione). Di conseguenza ci dovrà essere una corrispondente ossidazione (aumenta il numero di ossidazione), che è quella del magnesio metallico che va a Mg^{2+} .

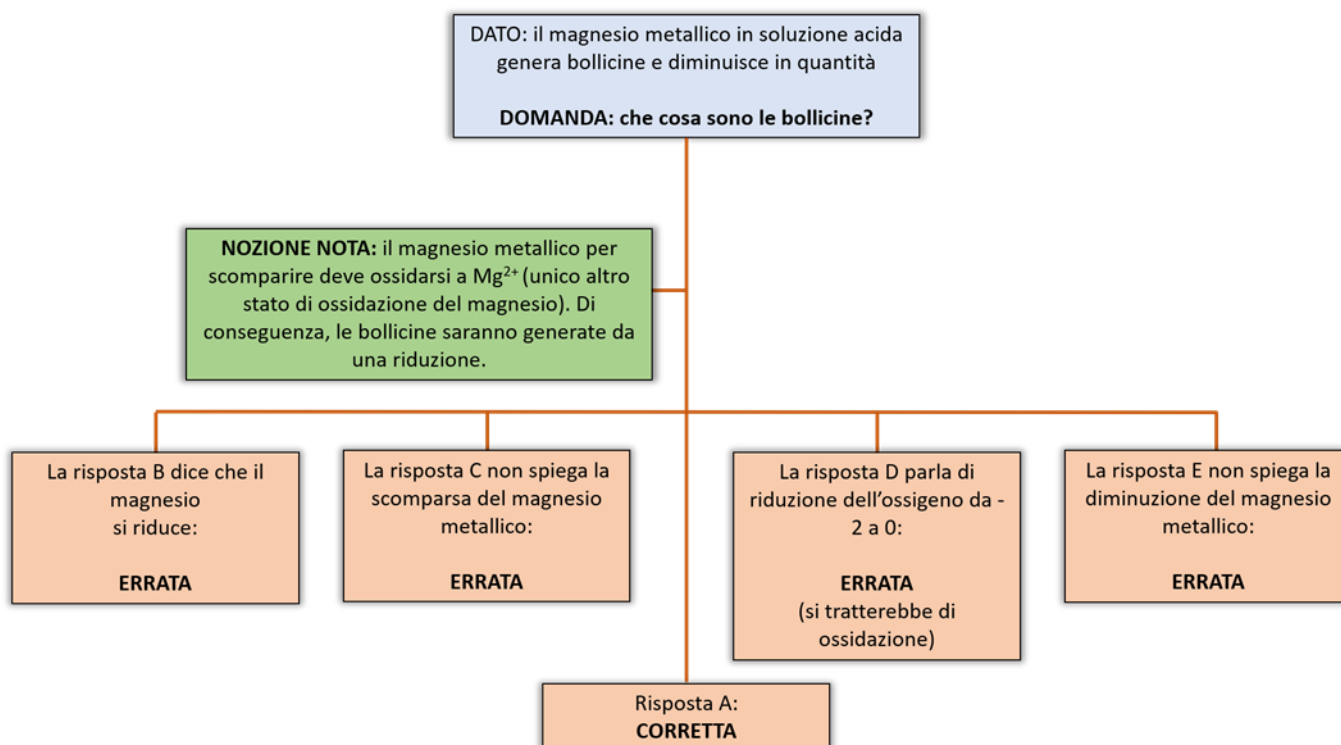
La risposta B è sbagliata in quanto per generare diidrogeno, cioè H_2 a grado di ossidazione 0, l'idrogeno in H_3O^+ si deve ridurre e contestualmente magnesio metallico si deve ossidare a Mg^{2+} e non ridurre.

La risposta C è sbagliata, l'unica reazione possibile da parte del magnesio metallico è una reazione redox di ossidazione che ne spiega la scomparsa. La trasformazione chimica (del tutto generica e non specificata) a cui si riferisce questa risposta deve dunque essere una redox come indicato nelle altre risposte. Nel caso descritto questa ossidoriduzione dovrebbe essere in grado di sviluppare tanto calore da portare il solvente (acqua) ad ebollizione, nessun dato del testo ci permette di fare una analisi quantitativa dell'eventuale calore sviluppato, che comunque dipenderebbe non solo dal tipo di reazione ma anche dalla massa dei reagenti.

La risposta D è sbagliata in quanto per generare diossigeno, cioè O_2 a grado di ossidazione 0, l'ossigeno in H_3O^+ che ha numero di ossidazione -2 si dovrebbe ossidare e NON ridurre come indicato nella risposta.

La risposta E è sbagliata: prima di tutto non spiega la scomparsa dello zinco metallico, in secondo luogo descrive il processo di elettrolisi dell'acqua che notoriamente è un processo NON spontaneo

e per ottenerlo si deve fare avvenire la reazione in una cella elettrolitica e fornire energia dall'esterno al sistema applicando un potenziale elettrico.



4. BILANCIAMENTO DI SEMPLICI SCHEMI DI REAZIONE REDOX

Bilanciare una reazione chimica significa soddisfare il principio di conservazione della carica e della massa. Se la reazione coinvolge tutte specie elettricamente neutre, il bilanciamento della carica risulta implicitamente soddisfatto.

Rispettare il principio di conservazione della massa significa soddisfare il principio di conservazione del numero di atomi (il numero totale di atomi di ogni elemento deve essere lo stesso in entrambi i membri dell'equazione) e, quindi, determinare una n-upla di coefficienti stechiometrici tali da rispettare la condizione.

Molte reazioni redox avvengono in soluzione acquosa in ambiente acido o basico e si trovano scritte in forma ionica e, quindi, necessitano anche del bilanciamento della carica.

Un metodo particolarmente semplice per il bilanciamento delle reazioni redox è quello della variazione del numero di ossidazione. Esso è possibile schematizzarlo nel seguente modo:

- Step 1. assegnare i numeri di ossidazione a tutti gli atomi;
- Step 2. identificare, in base ai n. o., la specie che si ossida e quella che si riduce;
- Step 3. calcolare il numero di elettroni ceduti nell'ossidazione e il numero di elettroni acquistati nella riduzione in base alla variazione dei numeri di ossidazione;
- Step 4. imporre la conservazione del numero di elettroni. In altre parole, assegnare opportunamente i coefficienti stechiometrici alle specie che si ossidano e si riducono in modo tale che sia verificato il principio di conservazione del numero di elettroni;
- Step 5. completare il bilanciamento con le regole del metodo a vista.

CONOSCENZE

- Conoscere il metodo della variazione del numero di ossidazione per il bilanciamento delle reazioni redox.
- Conoscere il significato di reazione di dismutazione o disproporzione.
- Conoscere le reazioni in forma ionica: ambiente acido, basico.

ABILITÀ

- Saper bilanciare una reazione di ossido-riduzione con il metodo della variazione del numero di ossidazione
- Saper bilanciare le reazioni in forma ionica in ambiente acido e basico.

Esempi di quesiti

Quesito 3

Quale tra le seguenti reazioni è una redox e risulta bilanciata?

- A.** $\text{CrO}_4^{2-} + \text{HSnO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_2^- + \text{HSnO}_3^-$
- B.** $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$
- C.** $2 \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{BrO}_3^-$
- D.** $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{HSnO}_2^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + 2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{HSnO}_3^-$
- E.** $4 \text{H}^+ + 3 \text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Tra le equazioni di reazioni riportate nelle 5 risposte soltanto quelle indicate nelle **B** e **D** soddisfano sia il principio di conservazione della massa che quello della carica, ma la reazione riportata nella risposta **B** non è una redox. Quindi, l'unica risposta giusta al quesito è la **D**.