

Le reazioni di ossidoriduzione

1. Generalità

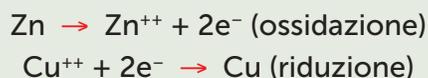
Le reazioni di scambio ionico che abbiamo incontrato in precedenza avvengono senza che nessun atomo, passando dai reagenti ai prodotti di reazione, cambi il proprio stato di ossidazione:



Nelle **redox** invece si ha una modifica dello stato di ossidazione:



Dall'esempio che precede si può osservare che sia lo zinco che il rame cambiano il proprio stato di ossidazione. Nello specifico lo **zinco** passa da **0** (perché è allo stato atomico) a **+2**, e il **rame** da **+2** a **0**. Per convenzione l'elemento che passa da uno stato di ossidazione minore ad uno maggiore si **ossida**; viceversa l'elemento che passa da uno stato di ossidazione maggiore ad uno minore si **riduce**. L'elemento che si ossida è il **riducente**, mentre l'elemento che si riduce è l'**ossidante**. Si possono così dividere le reazioni di ossidoriduzione in due semireazioni in forma ionica:



Il simbolo **e⁻** rappresenta l'elettrone e il numero intero che lo precede non è altro che il numero degli elettroni coinvolti nelle semireazioni.

Ogni elettrone così simboleggiato ha un valore di carica pari a **-1**, quindi lo zinco che perde 2 elettroni acquista una carica formale pari a **+2 (Zn²⁺)**, mentre nella seconda semireazione lo ione di rame (**Cu²⁺**) acquista due elettroni diventando rame metallico (**Cu**) con una carica formale (valenza) pari zero.

Le specie redox sono sempre accoppiate poiché se c'è un elemento che cede elettroni ci deve essere per forza un altro elemento che li acquista.



FIGURA 1 Minerale di zinco



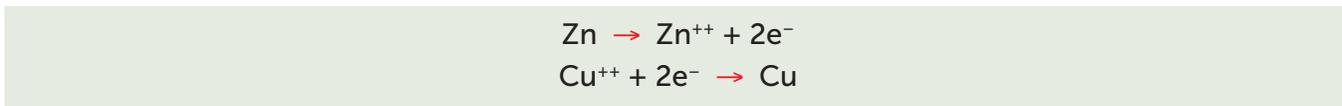
FIGURA 2 Soluzione di solfato di rame (CuSO₄)



FIGURA 3 Reazione tra zinco e rame

2. Il bilanciamento

La reazione da noi considerata è arrivata a questo stadio:



Come si può notare lo zinco metallico (**Zn**), diventando ione (**Zn⁺⁺**), produce 2 elettroni che vengono acquistati dallo ione rame (**Cu⁺⁺**) che diviene rame metallico (**Cu**).

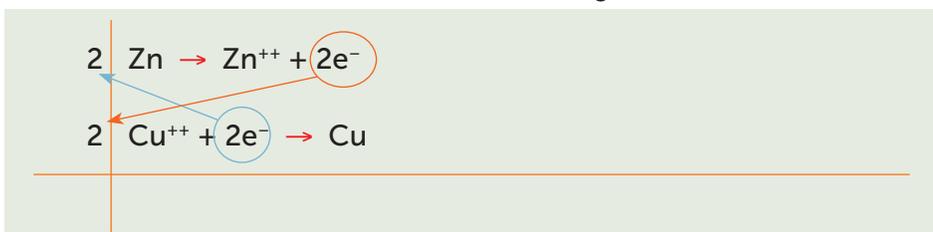
Per bilanciare le due semireazioni si disegna uno schema caratterizzato da una linea verticale alla sinistra e una linea orizzontale sotto le semireazioni:



Successivamente si bilanciano gli elettroni della reazione globale incrociando i coefficienti degli elettroni delle due semireazioni:



ottenendo così due coefficienti, secondo il seguente schema:



I coefficienti 2 e 2, essendo divisibili per 2 sono semplificabili, per cui otteniamo:

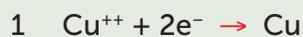
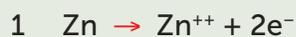


Una volta trovati i coefficienti (1 e 1) si devono moltiplicare per tutte le specie chimiche che si trovano sulla stessa riga.



FIGURA 4 Formazione del rame nella reazione dello zinco (Zn) con il solfato di rame (CuSO₄)

I risultati delle moltiplicazioni vengono riportati sotto la linea orizzontale facendo attenzione a separare, con una freccia, i reagenti dai prodotti:



La reazione risultante è scritta in forma ionica:



Il numero di elettroni della reazione bilanciata, sia dalla parte dei reagenti che dalla parte dei prodotti, è uguale. Essendo la reazione chimica analoga ad un'equazione matematica si annullano. Infine la reazione in forma molecolare diviene:

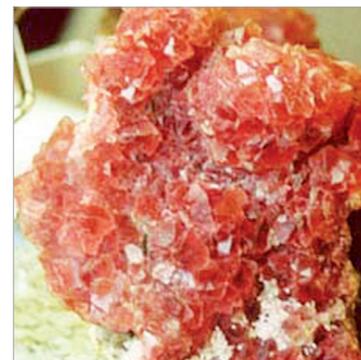


FIGURA 5 Rame nativo naturale

3. Le redox dell'acido nitrico

L'acido nitrico (HNO_3) è un potente ossidante, infatti reagendo con molti metalli li ossida rendendoli solubili in acqua.

Un esempio tipico è la reazione tra **acido nitrico** e **argento**.

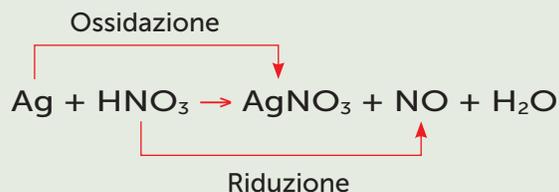


FIGURA 6 Le 500 lire in argento

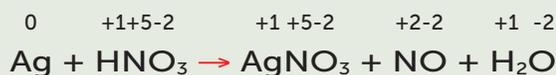


FIGURA 7 Argento nativo naturale

L'argento reagisce con l'acido nitrico per formare il nitrato di argento (AgNO_3), il monossido di azoto (NO) e l'acqua (H_2O):



Vediamo adesso quali sono gli stati di ossidazione degli atomi che partecipano alla reazione:



Come possiamo notare dalla reazione sopra, l'argento metallico (**Ag**) con stato di ossidazione 0 cede 1 elettrone e si trasforma in ione argento (**Ag⁺**) con stato di ossidazione +1.

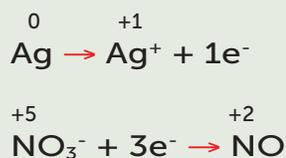
L'argento metallico (**Ag**), ossidandosi, è il **riducente**.

Viceversa, l'azoto dell'acido nitrico (**HNO₃**) con stato di ossidazione +5 acquista 3 elettroni e si trasforma in monossido di azoto (**NO**) con stato di ossidazione +2.

L'acido nitrico (**HNO₃**), riducendosi, è l'**ossidante**.

Per effettuare il bilanciamento prima delle cariche e poi delle masse dobbiamo costruire uno schema analogo a quello già visto nel paragrafo 2.

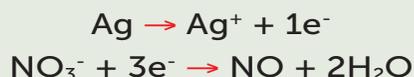
Si scrivono tutte le specie chimiche in forma ionica, ad esempio l'acido nitrico si scrive in forma di anione nitrato e contemporaneamente si scrive il numero degli elettroni ceduti e acquistati:



Possiamo osservare che nella semireazione dell'argento (**Ag**) sono bilanciate sia le cariche che le masse, nella semireazione dello ione nitrato invece occorre bilanciare le masse.

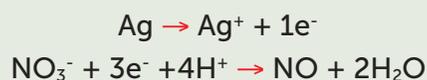
Lo ione nitrato (**NO₃⁻**) possiede 3 atomi di ossigeno, mentre la molecola di monossido di azoto (**NO**) che si forma ne ha solamente 1.

Si bilanciano le masse di questa semireazione aggiungendo al monossido di azoto (**NO**) tante molecole di acqua (**H₂O**) quanti sono gli ossigeni mancanti (cioè 2):



Aggiungendo 2 molecole di acqua si ottiene però un surplus di 4 atomi di idrogeno dalla parte dei prodotti.

Siccome la reazione avviene in ambiente acido per acido nitrico si aggiungono 4 ioni idrogeno dalla parte dei reagenti:

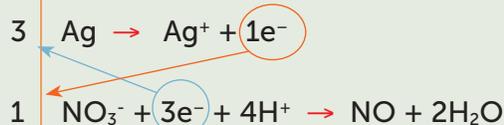


Una volta bilanciate le due semireazioni si deve bilanciare la reazione nel suo complesso. Fino ad ora la reazione non è bilanciata completamente poiché per ogni atomo di argento (**Ag**) che si trasforma in ione argento (**Ag⁺**) si libera un solo elettrone, mentre l'azoto dell'acido nitrico (**HNO₃**) ne ha bisogno di 3 per trasformarsi in monossido di azoto (**NO**).

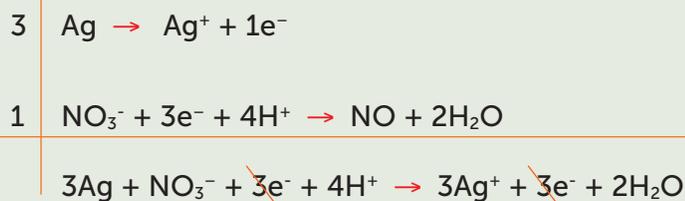
Per riequilibrare gli elettroni della reazione si incrociano, analogamente a quanto visto nel paragrafo 2, i numeri degli elettroni in gioco:



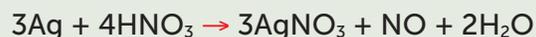
Per cui si ha:



I coefficienti così trovati moltiplicano le specie chimiche presenti nelle rispettive semireazioni:



Si trasferiscono i coefficienti stechiometrici così trovati nella reazione generale ottenendo:



Può sembrare strano che nello schema sopra risulti un solo nitrato (NO_3^-) mentre nella reazione generale ne figurino 4 sotto forma di acido nitrico. Ma a un'attenta lettura risulta corretto: infatti un solo nitrato partecipa alla reazione redox, mentre gli altri 3 neutralizzano i 3 ioni argento che si sono formati dalla reazione di ossidazione.

4. Redox più complesse

Un esempio di redox complessa è la reazione del permanganato di potassio (KMnO_4) con l'acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), in ambiente acido per acido solforico:



Anche se può sembrare complicata, se si seguono bene le istruzioni si può arrivare velocemente al bilanciamento.

Si comincia sempre dall'individuazione della specie che si riduce e di quella che si ossida, indicando gli stati di ossidazione dei singoli atomi che partecipano alla reazione:

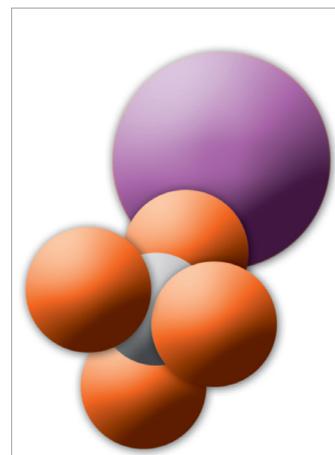
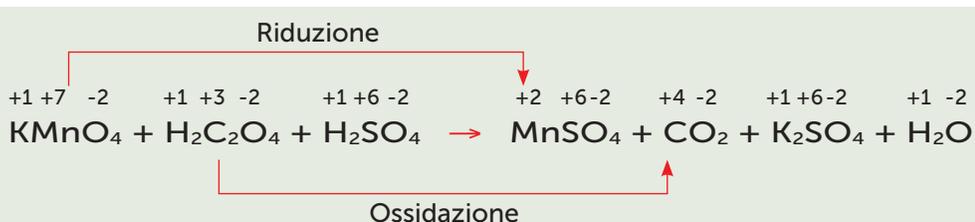


FIGURA 11 Struttura del permanganato di potassio



FIGURA 12 Inizio della reazione tra permanganato di potassio (KMnO_4) e acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Si nota una colorazione rosata



FIGURA 13 Fine della reazione tra permanganato di potassio (KMnO_4) e acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Si nota una decolorazione della soluzione



FIGURA 14 I reagenti della reazione (da sinistra acido ossalico, acido solforico e permanganato di potassio)



FIGURA 15 Simbolo relativo al permanganato di potassio: pericoloso per l'ambiente

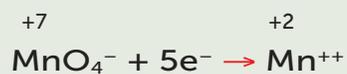


FIGURA 16 Struttura molecolare dell'anidride carbonica CO_2 (biossido di carbonio)

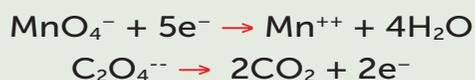
Come si può notare il manganese passa da uno stato di ossidazione **+7** ad uno **+2** riducendosi, e lo ione permanganato (MnO_4^-) che lo contiene è l'ossidante.

Il carbonio passa da uno stato di ossidazione **+3** dello ione ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ad uno **+4** della CO_2 (riducente). Essendo 2 gli atomi di carbonio presenti nell'ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) si formeranno 2 molecole di anidride carbonica (CO_2), producendo così complessivamente 2 elettroni.

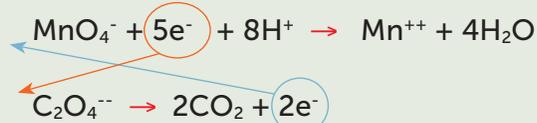
Possiamo scrivere le semireazioni che sintetizzano quanto abbiamo detto:



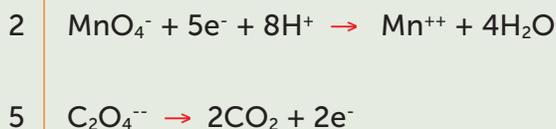
La semireazione di riduzione del permanganato non è bilanciata poiché sono presenti 4 atomi di ossigeno dalla parte dei reagenti e zero dalla parte dei prodotti. Per bilanciarli bisogna aggiungere 4 molecole di acqua:



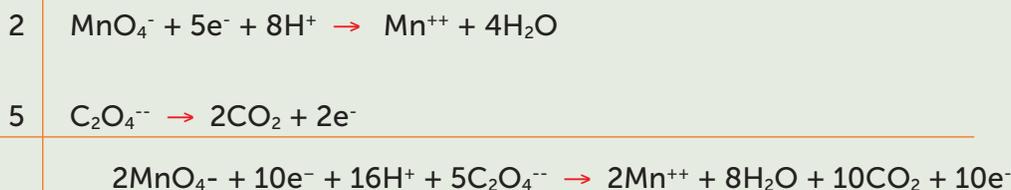
Questa aggiunta comporta che dalla parte dei prodotti vi sia un surplus di 8 atomi di idrogeno, che viene bilanciato aggiungendo 8 ioni H^+ , visto l'ambiente acido (H_2SO_4) in cui si realizza la reazione, nei reagenti:



A questo punto si incrociano i numeri degli elettroni in gioco ottenendo:

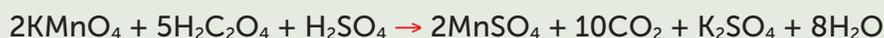


Moltiplicando i coefficienti così ottenuti per ogni riga e facendo attenzione a separare i reagenti dai prodotti di reazione abbiamo:



La reazione così ottenuta è scritta in forma ionica.

Per tradurla in forma molecolare si applicano i coefficienti stechiometrici trovati:



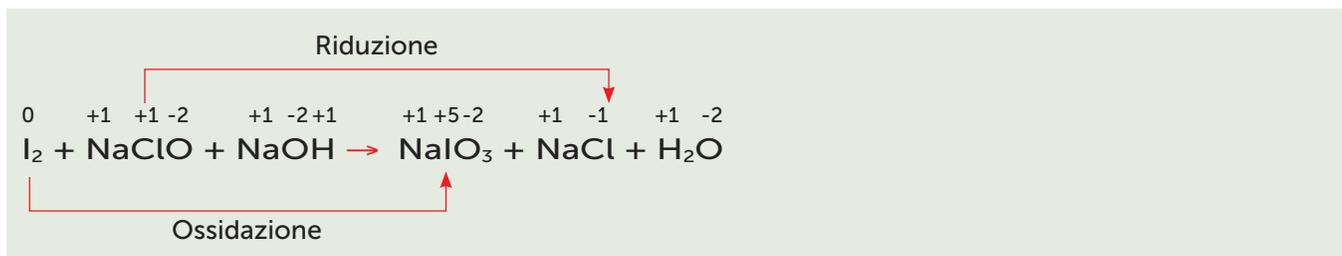
La reazione molecolare viene bilanciata facendo attenzione al conteggio totale delle specie chimiche. Gli ioni H^+ che figurano dalla parte dei reagenti nello schema delle semireazioni sono 16, mentre nella reazione sopra se ne evidenziano 10 ($5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Gli altri 6 si aggiungono aggiungendo il coefficiente stechiometrico 3 all'acido solforico:



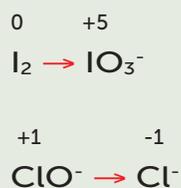
La reazione è così completa.

5. Redox in ambiente basico

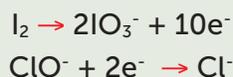
Prendiamo come reazione esemplificativa quella tra l'ipoclorito di sodio (NaClO) e lo iodio (I_2) in ambiente alcalino per idrossido di sodio (NaOH):



Dalla reazione si evince che lo iodio molecolare (I_2) cede 5 elettroni e si trasforma, ossidandosi, in iodato (IO_3^-), mentre l'ipoclorito (ClO^-) acquista 2 elettroni riducendosi a cloruro (Cl^-):



Si può notare che tra reagenti e prodotti vi è una differenza di quantità di atomi; in particolare nella reazione di ossidazione dello iodio si hanno 2 atomi di iodio nei reagenti (I_2) e 1 dalla parte dei prodotti. Si bilanciano mettendo il coefficiente stechiometrico 2 allo iodato (IO_3^-). Così gli elettroni coinvolti non sono più 5 ma il doppio (10):



Le cariche sono così bilanciate, mentre le masse ancora no, infatti l'ossigeno è presente nella reazione di ossidazione (la prima) solo dalla parte dei prodotti, nella reazione di riduzione (la seconda) solo dalla parte dei reagenti.

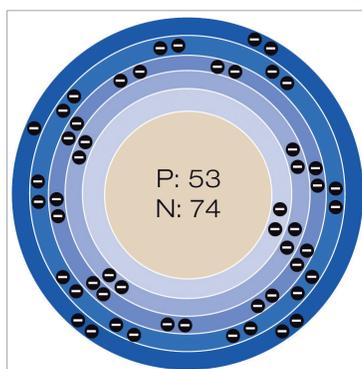
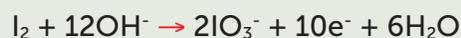


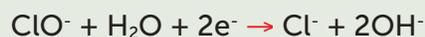
FIGURA 17 Schema rappresentativo della struttura elettronica dello iodio

Prendiamo in considerazione la reazione di riduzione dello iodio. Lo iodato ($2 \cdot \text{IO}_3^-$) che si forma presenta 6 atomi di ossigeno. Questi vengono bilanciati nella parte dei reagenti da 12 ioni ossidrili (OH^-) visto che ci troviamo in ambiente alcalino per NaOH .

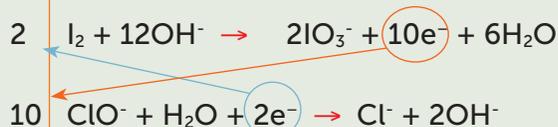
Si aggiungono 12 OH^- , che rappresentano il doppio degli ossigeni dello iodato ($2 \cdot \text{IO}_3^-$) perché da questa reazione si forma dell'acqua (H_2O) e gli idrogeni presenti nell'acqua bilanciano gli idrogeni degli ossidrili (OH^-):



Per la reazione di riduzione dell'ipoclorito (ClO^-) a cloruro (Cl^-) si opera in maniera opposta, cioè si aggiunge una molecola di acqua all'ipoclorito e si formano così 2 ossidrili (OH^-):



Una volta capito come si deve operare per il bilanciamento della reazione si procede con l'incrocio dei numeri degli elettroni:



I coefficienti **2** e **10** sono divisibili per 2, quindi si ha:

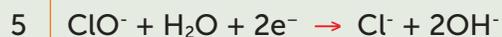
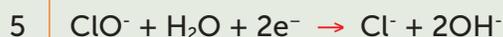
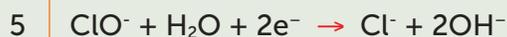


FIGURA 18 Iodio (I_2) in fase acquosa (nel becher) e in esano (nell'imbuto separatore)

Moltiplicando si ha:



Semplificando infine si ottiene:



La reazione completa risulta infine:

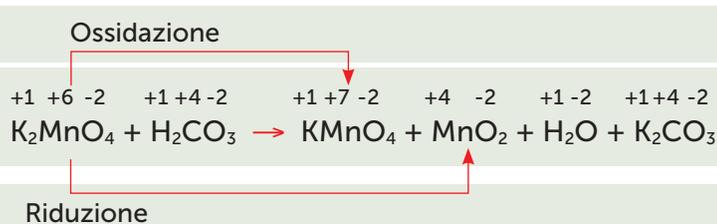


6. Reazioni di disproporzione (o desmutazione)

Le reazioni di disproporzione sono delle redox in cui lo stesso elemento si ossida e si riduce.

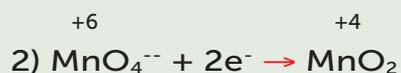
Perché accada ciò occorre che l'elemento in questione abbia più di uno stato di ossidazione oltre lo zero dell'elemento puro e si trovi in uno stato di ossidazione intermedio.

Un esempio di disproporzione è la reazione del manganato di potassio (K_2MnO_4) in presenza di acido carbonico (H_2CO_3):



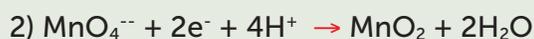
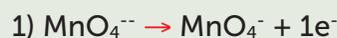
Come si può osservare il manganese del manganato si ossida a permanganato, e nello stesso tempo si riduce a biossido di manganese.

Si procede al bilanciamento allo stesso modo delle altre redox:

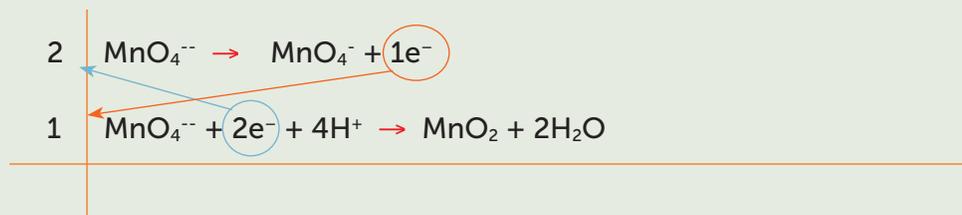


La semireazione di ossidazione (1) è già bilanciata sia per le cariche che per le masse, invece nella semireazione di riduzione (2) vi è una quantità di ossigeno maggiore nei reagenti (4 atomi) rispetto ai prodotti (2 atomi).

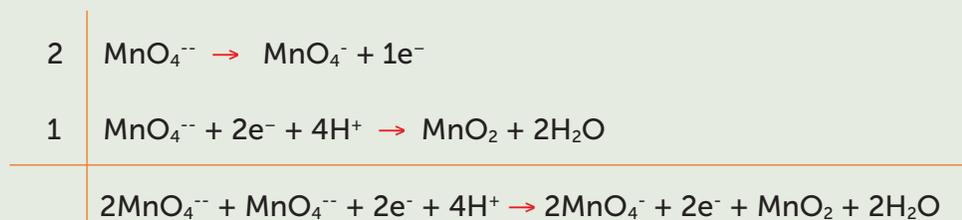
La semireazione di riduzione (2) si bilancia aggiungendo 2 molecole di acqua nei prodotti e 4 ioni idrogeno nei reagenti visto che la reazione è acida per acido carbonico:



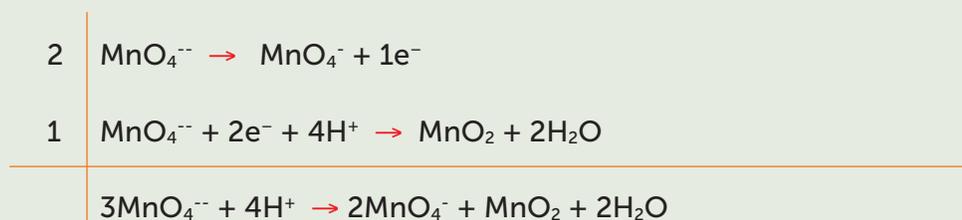
Si incrociano i numeri degli elettroni:



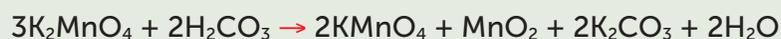
Moltiplicando si ha:



Sommando gli anioni manganato (MnO_4^{2-}) e semplificando gli elettroni (e^-) si ottiene infine:



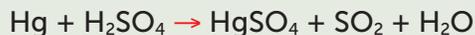
La reazione molecolare diviene:



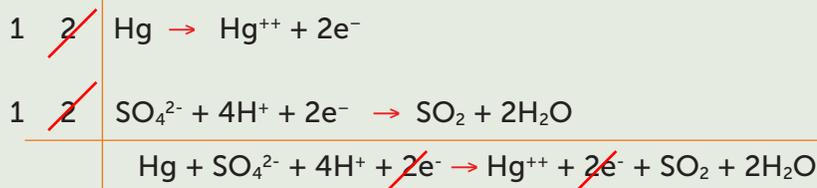
7. Altri esempi di redox

7.1. Reazione tra mercurio metallico e acido solforico

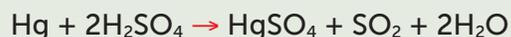
La reazione tra **mercurio metallico (Hg)** e **acido solforico (H₂SO₄)** porta alla formazione di **solfato mercurico (HgSO₄)**, **anidride solforosa (SO₂)** e **acqua (H₂O)**:



Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



La reazione in forma molecolare diviene:

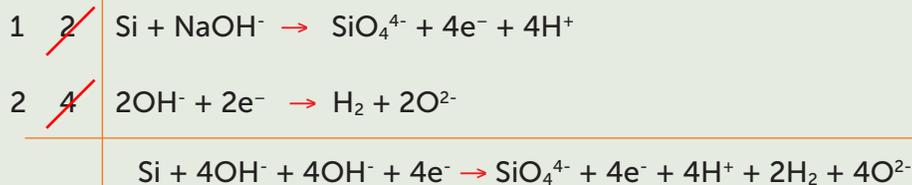


7.2. Reazione tra silicio e idrossido di sodio

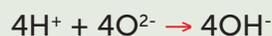
La reazione tra **silicio (Si)** e **idrossido di sodio (NaOH)** porta alla formazione di **silicato di sodio (Na₄SiO₄)** e **idrogeno (H₂)**:



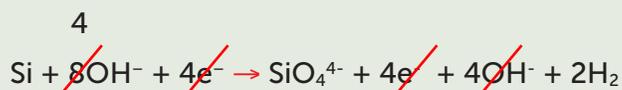
Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



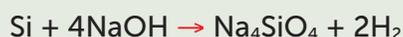
In questo caso si impiega lo ione ossigeno (O²⁻). A questo punto si sommano le sostanze simili sapendo che:



Per cui la reazione in forma ionica diventa:



La reazione in forma molecolare diviene:

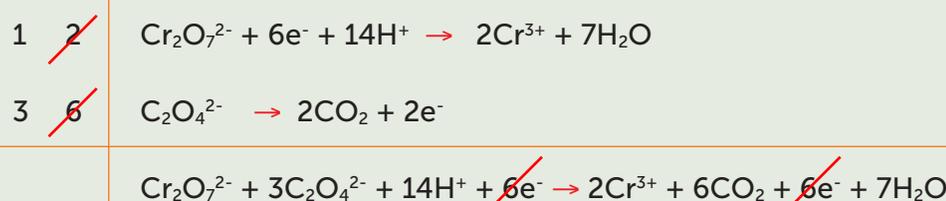


7.3. Reazione tra bicromato di potassio e ossalato di potassio

La reazione tra **bicromato di potassio** ($K_2Cr_2O_7$) e **ossalato di potassio** ($K_2C_2O_4$) in ambiente acido per **acido solforico** (H_2SO_4) porta alla formazione di **solfo di cromo III** [$Cr_2(SO_4)_3$], **anidride carbonica** (CO_2), **solfo di potassio** (K_2SO_4) e **acqua** (H_2O):



Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



La reazione in forma molecolare diviene:

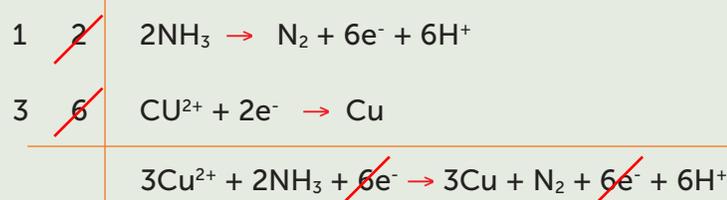


7.4. Reazione tra ossido di rame II e ammoniaca

La reazione tra **ossido di rame II** (CuO) e **ammoniaca** (NH_3) porta alla formazione di **rame** (Cu), **azoto** (N_2) e **acqua** (H_2O):



Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



La reazione in forma molecolare diviene:

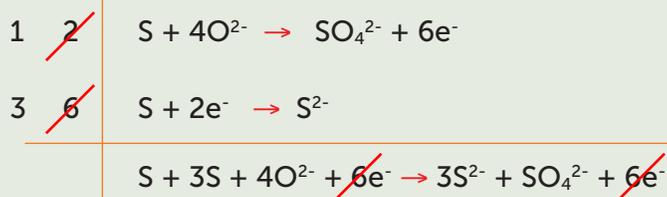


7.5. Reazione tra ossido di calcio e zolfo

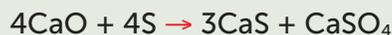
La reazione (desmutazione) a secco tra **ossido di calcio** (CaO) e **zolfo** (S) porta alla formazione di **solfo di calcio** (CaS) e **solfo di calcio** ($CaSO_4$):



Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:

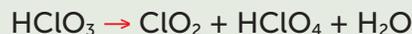


La reazione in forma molecolare diviene:

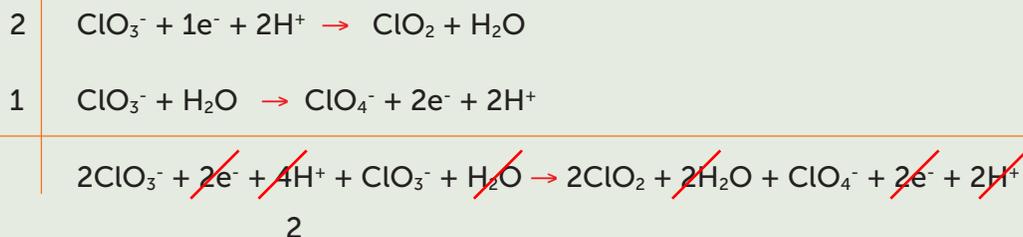


7.6. Desmutazione dell'acido clorico

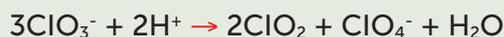
L'**acido clorico** (HClO_3) desmuta, cioè si ossida e si riduce simultaneamente portando alla formazione di **biossido di cloro** (ClO_2), **acido perclorico** (HClO_4) e **acqua** (H_2O):



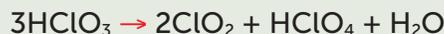
Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



Semplificando si ha:

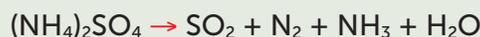


La reazione in forma molecolare diviene:

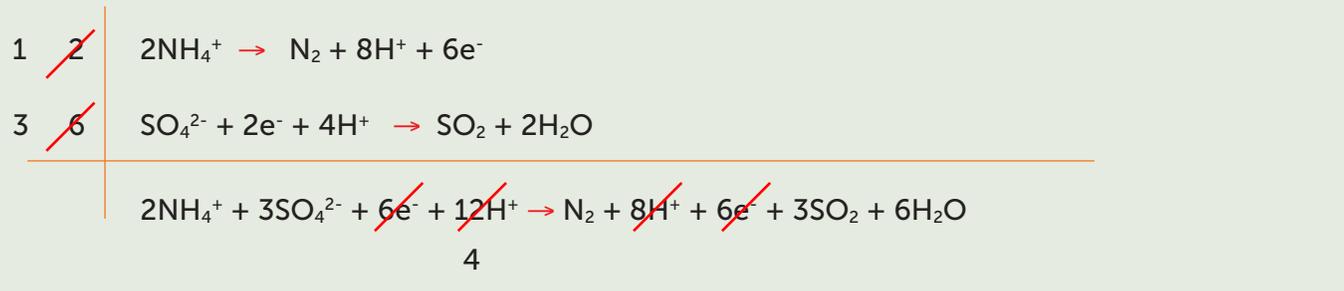


7.7. Decomposizione termica del solfato di ammonio

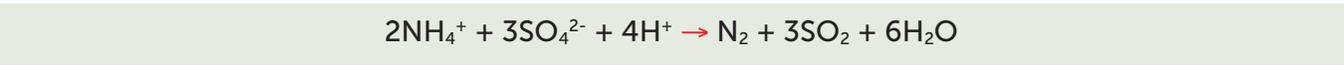
La decomposizione termica del **solfato d'ammonio** ($(\text{NH}_4)\text{SO}_4$) porta alla formazione di **anidride solforosa** (SO_2), **azoto** (N_2), **ammoniaca** (NH_3) e **acqua** (H_2O):



Il bilanciamento della reazione si effettua con lo schema delle semireazioni:



Semplificando si ha:



La reazione in forma molecolare diviene:

