

LE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE O REAZIONI REDOX

Sono delle reazioni chimiche in cui si ha trasferimento di elettroni da una specie **riducente** che si ossida ad un'altra specie **ossidante**, che si riduce: quindi le reazioni di ossidazione e di riduzione devono avvenire contemporaneamente.

Diciamo subito che, **nel corso delle reazioni di ossidoriduzione ci interessa trattare delle specie che cambiano il loro stato di ossidazione**; quelle che si mantengono costanti «non ci interessano» e possiamo idealmente semplificare i calcoli «eliminandole» momentaneamente.

Formazione del cloruro di sodio (sale da cucina)

Si consideri, ad esempio, la seguente reazione: $2 \text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Na}^+ \text{Cl}^-$.

Si parte da **atomi di sodio neutri** (è molto difficile ottenere questo, perché il sodio è estremamente reattivo, ad esempio, nei confronti dell'ossigeno atmosferico o del vapore acqueo) e da una **molecola di cloro gassoso**, anche lei elettricamente neutra (vedi oltre).

Il **sodio** è un **metallo alcalino**, che si trova nella **prima colonna del sistema periodico degli elementi**. Essendo un metallo come tale tende a perdere un elettrone periferico per assumere la configurazione elettronica esterna del gas nobile immediatamente precedente e a diventare ione sodio positivo: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^{+1} + e^{-}$

La **perdita di uno o più elettroni da parte di un metallo** è il caso più semplice di un processo di **ossidazione**. Quella appena descritta è un'equazione rappresentativa di una **semireazione di ossidazione**. Il **sodio si ossida** perché non trattiene molto presso di sé l'elettrone spaiato periferico (**basso potenziale di ionizzazione**) ed ha anche una **bassa affinità elettronica** (cioè: se ci sono elettroni liberi nel suo circondario, lui non intende proprio catturarli nel suo edificio atomico).

La forma **Na** (quella **ricca di elettroni**) è detta **forma ridotta**.

La forma **Na⁺** (quella **povera di elettroni**) è detta **forma ossidata**.

Il **cloro** è un **non metallo**, un **alogeno**, che si trova nella **penultima colonna del sistema periodico degli elementi**. Essendo un non metallo, come tale tende a ricevere un elettrone periferico per assumere la configurazione elettronica esterna del gas nobile immediatamente seguente e a diventare quindi ione cloruro negativo: $\text{Cl}_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$

L'**acquisto di uno o più elettroni da parte di un non metallo** è il caso più semplice di un processo di **riduzione**. Quella appena descritta è un'equazione rappresentativa di una **semireazione di riduzione**. Il **cloro si riduce** perché innanzi tutto trattiene fortemente presso di sé gli elettroni che ha (**alto potenziale di ionizzazione**) ed ha anche una **alta affinità elettronica** (cioè: se ci sono elettroni liberi nel suo circondario, lui intende proprio catturarli nel suo edificio atomico, per completare il proprio otetto periferico e rendere quest'ultimo come quello del gas nobile immediatamente seguente).

La forma **Cl₂** (quella **povera di elettroni**) è detta **forma ossidata**.

La forma **Cl⁻** (quella **ricca di elettroni**) è detta **forma ridotta**.

Poiché **non possono esistere elettroni liberi**, è chiaro che nel corso di una reazione chimica di ossidoriduzione ci deve essere una specie reagente che è predisposta a cedere

elettroni (ad ossidarsi) ed un'altra specie reagente che predisposta a ricevere elettroni (a ridursi).

Esaminiamo analiticamente il problema da due punti di vista: quello del sodio e quello del cloro.

Il **sodio** (Na), quando incontra nelle sue vicinanze il cloro, mette a disposizione il proprio elettrone spaiato periferico e obbliga il cloro ad acquistarlo; il sodio è quindi «colui che obbliga il cloro a ridursi»: utilizzando il participio presente, diciamo che **il sodio è riducente rispetto al cloro**.

Il **cloro** (Cl), quando incontra nelle sue vicinanze il sodio, accetta l'elettrone spaiato periferico messo a disposizione dal sodio e obbliga il sodio a cederlo; il cloro è quindi «colui che obbliga il cloro a ossidarsi»: utilizzando il participio presente, diciamo che **il cloro è ossidante rispetto al sodio**.

Come si capisce da questo esempio:

1. **i metalli sono dei riducenti che si ossidano**
2. **i non metalli sono degli ossidanti che si riducono.**

Per vedere se il sistema si comporta da ossidante o da riducente nei confronti dell'idrogeno e quindi nei confronti di un secondo sistema, si utilizza una scala di potenziali di ossidoriduzione (potenziali redox: E_0 ; si legge «*e con zero*»); la scala è espressa in Volt (V) e calcolata alla temperatura standard di 25° C.

Ad esempio:

Semireazione	E_0 in V
Li \leftrightarrow Li ⁺ + e ⁻	- 3,045
Na \leftrightarrow Na ⁺ + e ⁻	- 2,714
Fe \leftrightarrow Fe ⁺² + 2 e ⁻	- 0,440
H ₂ \leftrightarrow 2 H ⁺ + 2 e ⁻	0,000
Cu \leftrightarrow Cu ⁺ + e ⁻	+ 0,520
H ₂ O ₂ \leftrightarrow 2 H ⁺ + e ⁻ + O ₂	+ 0,682
Fe ⁺² \leftrightarrow Fe ⁺³ + e ⁻	+ 0,771
2F ⁻ \leftrightarrow F ₂ + 2 e ⁻	+ 2,850

Secondo la convenzione IUPAC, si assegna valore positivo ai potenziali dei sistemi che si comportano da ossidanti nei confronti dell'idrogeno (H) ed un valore negativo a quelli che si comportano come riducenti.

Nelle parziali tabelle riportate, le proprietà ossidanti crescono dall'alto verso il basso, mentre quelle riducenti diminuiscono. Quindi ogni elemento o ione si comporta da riducente verso quelli che lo precedono, cioè verso quelli che presentano un valore di E_0 più basso; viceversa in modo complementare ed opposto ogni elemento o ione si comporta da ossidante verso quelli che lo seguono, cioè verso quelli che hanno un valore di E_0 più alto.

Lo stato di ossidazione di un atomo viene espresso come numero di ossidazione (n.o.), con il quale si assegna a una determinata specie atomica, in funzione dei legami che contrae in un particolare composto, la carica che le compete, prescindendo dal carattere prevalentemente ionico o covalente del legame. Le regole da seguire per l'assegnazione dei numeri di ossidazione sono le seguenti:

1. allo stato di **elementi elettricamente neutri**, tutti gli atomi hanno n.o. uguale a zero;
2. le **molecole biatomiche** (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) vanno considerare come un blocco unico ed hanno tutte hanno n.o. uguale a zero;
3. negli **ioni formati da un solo atomo**, il n.o. è uguale alla carica posseduta dall'atomo.

Esempi:

In NaCl: Na ha n.o. = +1 e Cl ha n.o. = -1

In $MgCl_2$: Mg ha n.o. = +2 e ognuno dei due Cl ha n.o. = -1

In $AlCl_3$: Al ha n.o. = +3 e ognuno dei tre Cl ha n.o. = -1

In H_2S : ognuno dei due atomi di H ha n.o. = +1 e l'atomo di S ha n.o. = -2

Il Fe può avere n.o. = +2 oppure +3.

4. Nei **composti in cui il legame è prevalentemente covalente**, il n.o. degli atomi viene calcolato attribuendo le cariche negative all'atomo più elettronegativo e quelle positive all'atomo meno elettronegativo.

Esempi:

In CO_2 : C ha n.o. = +4 e ognuno dei due O ha n.o. = -2

In CH_4 : C ha n.o. = -4 e ognuno dei quattro H ha n.o. = +1

In NH_3 : N ha n.o. = -3 e ognuno dei tre H ha n.o. = +1

In N_2O_3 : ognuno dei due atomi di N ha n.o. = +3 e ognuno dei tre atomi di O ha n.o. = -2

5. L'**ossigeno** (O) e l'**idrogeno** (H) hanno praticamente sempre n.o. -2 e +1 rispettivamente.

Fanno eccezione:

- l'**acqua ossigenata** H_2O_2 , in cui O ha n.o. = -1 e H ha n.o. = +1;

- negli **idruri**, H ha n.o. = -1.

6. Nelle **molecole dei composti**, indipendentemente dal tipo di legame, la somma algebrica dei n.o. è sempre uguale a zero (la molecola deve essere elettricamente neutra).

Esempio: molecola di acido solforico (H_2SO_4)

$H = 2 \times (+1) = +2$

$S = +6$

$O = 4 \times (-2) = -8$

Complessivamente: $+2 + 6 - 8 = 0$.

7. Negli **ioni poliatomici** la somma algebrica dei n.o. è pari alla carica dello ione.

Esempio: ione ortofostato (PO_4)⁻³

$P = +5$

$O = 4 \times (-2) = -8$

Complessivamente: $+5 - 8 = -3$.

Vediamo ora alcuni **esempi di reazioni di ossidoriduzione**.

Esempio 1

Cloro (Cl_2) e acido iodidrico (HI) reagiscono per dare acido cloridrico (HCl) e acido iodico (HIO_3).

Si noti che:

Cl_2 è una molecola gassosa biatomica e quindi elettricamente neutra (carica 0);

HI presenta $\text{H} = +1$ e $\text{I} = -1$;

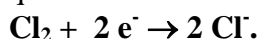
HCl presenta $\text{H} = +1$ e $\text{Cl} = -1$;

HIO_3 presenta $\text{H} = +1$ e lo ione poliatomico iodato $(\text{IO}_3)^{-1}$

Inoltre nella molecola di HIO_3 ci sono degli atomi di ossigeno che mancano tra i reagenti: verranno compensati, come vedremo, inserendo tra i reagenti opportune quantità di molecole di acqua (H_2O).

La specie che rimane costante è $\text{H} = +1$, quindi diciamo che «non ci interessa» e possiamo idealmente semplificare i calcoli «eliminandola» momentaneamente.

La **molecola gassosa biatomica di cloro Cl_2** (forma ossidata, povera di elettroni) acquista una coppia di elettroni e diventa Cl^- (forma ridotta, ricca di elettroni); si tratta quindi di una **semireazione di riduzione**:



Lo **ione ioduro I^-** (forma ridotta, ricca di elettroni) cede elettroni e diventa lo ione poliatomico iodato $(\text{IO}_3)^{-1}$ (forma ossidata): si noti che **anche un arricchimento in ossigeno corrisponde ad una ossidazione**.

Vediamo nel dettaglio come **bilanciare questa semireazione di ossidazione per passi successivi** (quello proposto è uno dei metodi, particolarmente applicato nelle reazioni organiche che prevedono la presenza dell'acqua o tra i reagenti o tra i prodotti).

			note
I^-	\rightarrow	$(\text{IO}_3)^{-1}$	Si osserva se lo iodio (I) è presente nella stessa quantità a sinistra e a destra della freccia: la risposta è «sì», quindi si procede. Le cariche dei due ioni si compensano reciprocamente: quindi globalmente abbiamo «zero».
$3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow		Si osserva che tra i prodotti ci sono tre ossigeni (O) che mancano tra i reagenti: ci si chiede quante molecole di acqua (H_2O) si possono costruire con tre ossigeni. La risposta è «tre». Queste tre molecole d'acqua vanno aggiunte tra i reagenti. In questo modo abbiamo bilanciato anche il numero di atomi di ossigeno. La molecola dell'acqua è elettricamente neutra ed ha carica zero.
	\rightarrow	6H^+	Così facendo diventano però eccedenti a sinistra ben sei atomi di idrogeno (H). Per compensare la situazione, aggiungiamo a destra della freccia sei idrogeni in forma di ioni H^+ (detti anche ioni idrogeno, idrogenioni o protoni).
	\rightarrow	$6 e^-$	Questo ha comportato però uno squilibrio globale di sei cariche positive a destra. Per compensare la situazione, aggiungiamo sempre a destra della freccia sei cariche negative in forma di elettroni e^- . Ora tutto è ben bilanciato: atomi e cariche elettriche.
$\text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$(\text{IO}_3)^{-1} + 6 \text{H}^+ + 6 e^-$	Risultato finale. Si noti come gli ioni idrogeno e gli elettroni vadano aggiunti dalla parte dove c'è inizialmente più ossigeno tra i reagenti. Gli elettroni a destra della freccia sono elettroni liberati, ceduti: quindi il substrato iniziale si ossida

Poiché in ogni reazione di ossidoriduzione non ci possono essere elettroni liberi bisogna moltiplicare la semireazione di riduzione per 3.

Si ottiene quanto segue:

			note
$\text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$(\text{IO}_3)^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	Semireazione di ossidazione
$3 \text{Cl}_2 + 6 \text{e}^-$	\rightarrow	6Cl^-	Semireazione di riduzione iniziale moltiplicata per 3.
$3 \text{Cl}_2 + \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$6 \text{Cl}^- + (\text{IO}_3)^- + 6 \text{H}^+$	Risultato parziale 1. Gli elettroni ceduti e acquistati si compensano, quindi vengono idealmente «eliminati».
$3 \text{Cl}_2 + \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$6 \text{HCl} + (\text{IO}_3)^-$	Risultato parziale 2. Gli ioni H^+ e Cl^- dei prodotti reagiscono tra loro per dare 6 molecole di HCl (acido cloridrico).
$+ \text{H}^+$	\rightarrow	$+ \text{H}^+$	Risultato parziale 3. Si aggiungono due ioni H^+ , uno a sinistra ed uno a destra della freccia per compensare gli ioni negativi
$3 \text{Cl}_2 + \text{HI} + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$6 \text{HCl} + \text{HIO}_3$	Risultato finale

Esempio 2.

Bromo (molecola biatomica) e ioduro di potassio reagiscono per dare bromuro di potassio e iodio (molecola biatomica).

Br_2 è una molecola gassosa biatomica e quindi elettricamente neutra (carica 0);

KI presenta $\text{K} = +1$ e $\text{I} = -1$;

KBr presenta $\text{K} = +1$ e $\text{Br} = -1$;

I_2 è una molecola gassosa biatomica e quindi elettricamente neutra (carica 0);

La specie che rimane costante è $\text{K} = +1$, quindi diciamo che «non ci interessa» e possiamo idealmente semplificare i calcoli «eliminandola» momentaneamente.

La **molecola gassosa biatomica di cloro Br_2** (forma ossidata, povera di elettroni) acquista una coppia di elettroni e diventa Br^- (forma ridotta, ricca di elettroni); si tratta quindi di una **semireazione di riduzione**:

Lo **ione ioduro I^-** (forma ridotta, ricca di elettroni) cede elettroni e diventa la molecola biatomica I_2 (forma ossidata):

Si noti che **un impoverimento di elettroni corrisponde ad una ossidazione**.

Poiché in ogni reazione di ossidoriduzione non ci possono essere elettroni liberi bisogna bilanciare gli elettroni ceduti e gli elettroni acquistati:

			note
2I^-	\rightarrow	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	Semireazione di ossidazione
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	\rightarrow	2Br^-	Semireazione di riduzione
$2 \text{I}^- + \text{Br}_2$	\rightarrow	$\text{I}_2 + 2 \text{Br}^-$	Totale parziale dopo avere semplificato lo scambio di elettroni
2K^+	\rightarrow	2K^+	Aggiungiamo a sinistra e a destra due ioni K^+ per compensare le cariche negative
$\text{Br}_2 + 2 \text{KI}$	\rightarrow	$2 \text{KBr} + \text{I}_2$	Risultato finale