

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Didattica delle Scienze»

5/1991

L'Autore illustra un metodo che può essere impiegato con buoni risultati per introdurre gli allievi delle scuole medie superiori allo studio delle reazioni di ossidoriduzione (Nota redazionale).

Quasi tutti gli studenti delle medie superiori, e anche universitari, incontrano difficoltà quando affrontano per la prima volta lo studio delle reazioni di ossidoriduzione. Si osservi la seguente reazione, scritta con disinvolta sicurezza da un liceale: $3\text{Cu} + 2\text{AlCl}_3(\text{aq}) \rightarrow 3\text{CuCl}_2(\text{aq}) + 2\text{Al}$, ineccepibile sulla carta. Il numero di ossidazione del rame passa da 0 a +2? Moltiplichiamo per due l'«alluminio cloruro». Quello dell'alluminio passa da +3 a 0? Moltiplichiamo il «rame» per tre, è così semplice! Tuttavia, un piccolo particolare sfugge al ragazzo: la reazione non è attuabile. L'alluminio, come è noto, si produce industrialmente per elettrolisi dell'allumina fusa ed è stato ottenuto per la prima volta da H.C. Oersted nel 1825, riducendo con potassio, per via secca, l'alluminio cloruro. Ancora una volta, ha trovato applicazione una delle divertenti leggi di Edsel Murphy: «Prima tracciate la curva e poi metteteci i vostri punti».

Quando si considerano le reazioni di ossidoriduzione come un semplice gioco di coefficienti, magari pretendendo – si è verificato anche questo – che gli studenti imparino a memoria un certo numero di reazioni già confezionate e prezzate come al supermercato, bastano un'ora di lezione e due di esercizi. Le cose cambiano quando si deve insegnare non soltanto come si imposta una reazione di ossidoriduzione ma anche prevedere – quando la differenza tra i potenziali redox delle coppie in gioco è sensibile – se essa è realizzabile o meno, e anche come calcolare senza tentennamenti la massa equivalente di un ossidante e di un riducente.

Le presenti note propongono la scaletta adottata, con buoni risultati, in lunghi anni di pratica negli ITI e nei Corsi professionali per chimici analisti e cercano di essere un aiuto didattico per i colleghi. Va precisato che, per semplificare, le ossidoriduzioni scelte come esempi, in cui le

differenze tra i potenziali redox delle coppie in gioco sono marcate, non sono considerate reazioni di equilibrio.

Parliamo soltanto dell'azione

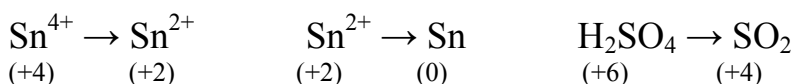
Avviene una *ossidazione* quando il numero di ossidazione di un elemento *aumenta*.

Esempi.



Avviene una *riduzione* quando il numero di ossidazione di un elemento *diminuisce*.

Esempi.



Altri esempi.

Nella reazione $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ si verificano una ossidazione, poiché il numero di ossidazione del rame aumenta da 0 a +2, e una riduzione, in quanto il numero di ossidazione dell'azoto diminuisce da +5 a +2. Nella reazione $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ il cromo non si ossida né si riduce in quanto il suo numero di ossidazione è +6 tanto nello ione cromato quanto nello ione dicromato.

Parliamo ora anche degli agenti

Un *ossidante* è una sostanza capace di acquistare elettroni da un riducente.

Un *riducente* è una sostanza capace di donare elettroni a un ossidante.

Quando un ossidante ossida, *si riduce*; quando un riducente riduce, *si ossida*.

Esempi per gli studenti che all'inizio fanno un poco di confusione.

Un macellaio macella? Sì, fa il suo mestiere come un ossidante ossida e un riducente riduce. Un macellaio *si* macella? No, come un ossidante non *si* ossida e un riducente non *si* riduce.

Rappresentiamo il dare e il ricevere elettroni

Per indicare quando una sostanza riducente RED cede elettroni si scrive la semireazione



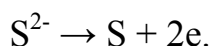
Per indicare quando una sostanza ossidante OX acquista elettroni si scrive la semireazione



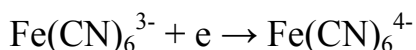
Per il momento, non interessano a chi il riducente cede elettroni e da chi l'ossidante li riceve, nè la natura di quelle indicate come «altra sostanza».

Esempi.

Lo ione solfuro può cedere due elettroni trasformandosi in zolfo



Avviene una ossidazione, lo ione solfuro agisce da riducente e si ossida a zolfo. Proviamo ora con sostanze probabilmente sconosciute agli studenti, per verificare se hanno capito il concetto. Lo ione esacianoferrato(III) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, quando diventa ione esacianoferrato(II), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, acquista un elettrone



Avviene una riduzione, lo ione esacianoferrato(III) agisce da riducente e si riduce a ione esacianoferrato(II).

Risulta un poco più disagiata, per gli studenti alle prime armi, scrivere le semireazioni relative a cationi, magari non ricordando che i segni (+), per un catione, indicano *elettroni in meno* mentre in un anione i segni (-) indicano *elettroni in più*.

Esempio.

Quando il catione stagno(II) diventa catione stagno(IV), il primo perde due elettroni

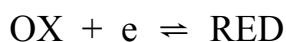


Avviene una ossidazione, lo ione stagno(II) agisce da riducente e si ossida ad ione stagno(IV).

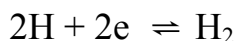
Abbiamo incontrato delle coppie redox

Leggiamo ora le semireazioni soprascritte in senso contrario: si nota subito che, quando alla sinistra della freccia vi è un ossidante, alla destra vi è un riducente, e viceversa.

L'ossidante e il riducente di una semireazione di ossidazione o di riduzione costituiscono una *coppia redox*

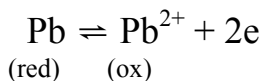
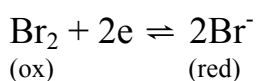


Ogni coppia è caratterizzata da un potenziale redox i cui valori, positivi o negativi, sono stati misurati per confronto con la coppia standard



avente per convenzione potenziale redox *zero*.

Esempi di coppie redox.



Un ossidante e un riducente sono *forti* quando posseggono grande tendenza rispettivamente ad acquistare e a cedere elettroni; sono *deboli* nel caso contrario.

In una coppia redox, quando l'ossidante è forte il riducente è debole, e viceversa.

Per convenzione, le tabelle riportate dai Manuali riportano le coppie redox con l'ossidante a sinistra della doppia freccia e il riducente a destra; di solito, le coppie sono elencate in ordine decrescente di forza ossidante e quindi in ordine crescente di forza riducente.

Esempi.

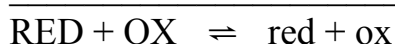
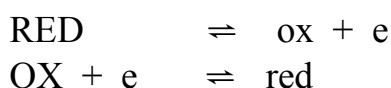
Nella tabella la prima posizione della coppia ($F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$) ci informa che il fluoro è un fortissimo ossidante, avendo grande tendenza ad acquistare elettroni diventando ione fluoruro, riducente debolissimo. L'ultima posizione della coppia ($Li^+ + e \rightleftharpoons Li$) ci informa che il litio è un riducente molto forte, avendo grande tendenza a cedere elettroni diventando ione litio, ossidante molto debole.

Alcune coppie redox.

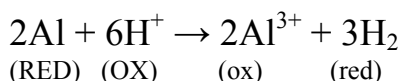
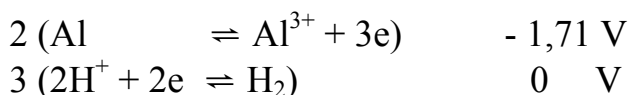
V	
+ 2,87	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$
+ 1,49	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
+ 1,36	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
+ 1,20	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$
+ 0,90	$ClO^- + 2e + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$
+ 0,53	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$
+ 0,40	$O_2 + 4e + H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$
+ 0,34	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$
0	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$
- 0,41	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$
- 0,51	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$
- 0,76	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$
- 1,71	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$
- 2,71	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$
- 3,04	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$

L' ossidoriduzione come un gioco di coppie

L' *ossidazione* è una reazione chimica in cui si ha trasferimento di elettroni da un riducente *RED* ad un ossidante *OX*, con formazione di un altro riducente *red* e un altro ossidante *ox*. Si può considerare come la somma di due semireazioni, una scritta nella direzione in cui il primo riducente cede elettroni e l'altra nella direzione in cui il primo ossidante li acquista



Esempio (attacco dell'alluminio da parte di un acido).

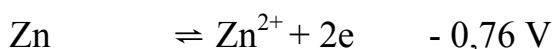


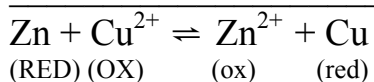
Qualunque riducente reagisce con qualunque ossidante?

Una reazione di ossidoriduzione avviene quando il potenziale redox della coppia a cui appartiene il riducente RED è inferiore al potenziale redox della coppia a cui appartiene l'ossidante OX.

Esempi.

Consideriamo le due coppie Zn^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn . I due ossidanti sono lo ione rame e lo ione zinco; i due riducenti il rame e lo zinco. Immergendo un granello di zinco nella soluzione acquosa di un sale di rame, la superficie del granello diventa rossastra perché lo zinco, appartenente alla coppia avente potenziale redox più basso, si ricopre di rame poiché agisce da riducente cedendo elettroni allo ione rame, l'ossidante della coppia con potenziale redox più alto





Immergendo una lastrina di rame nella soluzione di un sale di zinco non avviene nessuna reazione.

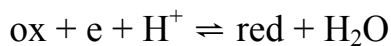
La reazione tra iodio e sodio cloruro ($\text{I}_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NaI} + \text{Cl}_2$) ineccepibile sulla carta, non può avvenire perché sarebbe lo iodio ad agire da ossidante acquistando elettroni dallo ione cloruro, cosa impossibile essendo il potenziale redox della coppia $\text{I}_2/2\text{I}^-$ (+ 0,53 V) inferiore a quello della coppia $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (1,36 V).

Le soluzioni acquose diluite degli acidi contengono lo ione idronio H_3O^+ ma possono considerarsi, per semplificare, soluzioni dello ione H^+ . I metalli delle coppie avente potenziale redox positivo sono attaccati dagli acidi comuni diluiti; i metalli nobili (Au, Pt, Hg, Pd, Ag, Cu), appartenenti a coppie aventi potenziali redox positivi sono inattaccabili dagli acidi comuni ma soltanto dall'acido nitrico conc. e dall'acido solforico conc., agenti con meccanismi diversi da semplici produttori di H^+ . Per attaccare oro e platino è necessario ricorrere all'acqua regia.

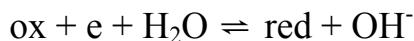
Affrontiamo le reazioni più «difficili»

Molte molecole e ioni ossidanti e riducenti contengono ossigeno ed operano quasi sempre in soluzione acida o basica; le coppie redox risultano in questo caso «appesantite» dalle formule H^+ , OH^- , H_2O . La semireazione $\text{ox} + e \rightleftharpoons \text{red}$ diventa

* *In soluzione acida:*



* *In soluzione basica:*



Si ricordi quindi che, in soluzione acida l'acqua è con il riducente e in soluzione basica con l'ossidante.

Esempi.

L'anione bromato BrO_3^- (n.o. di Br = + 5), in *soluzione acida*, ossida riducendosi a ione bromuro Br^- (n.o. di Br = - 1). Ovviamente non è sufficiente scrivere $\text{BrO}_3^- + e \rightleftharpoons \text{Br}^-$ ma occorre inserire H^+ con ox e H_2O con red



Lo ione ipoclorito ClO^- (n.o. di Cl = + 1) ossida, in *soluzione basica*, riducendosi a ione cloruro Cl^- (n.o. di Cl = - 1). Si inserisce H_2O con ox e OH^- con red



Ora bilanciamo le semireazioni

In una semireazione devono essere bilanciati tanto gli atomi quanto le cariche elettriche. Si possono seguire due metodi.

Il primo, consigliabile per le semireazioni in *soluzione acida*, non richiede la conoscenza dei numeri di ossidazione degli elementi in gioco. Si bilanciano prima gli atomi e poi le cariche elettriche, trovando alla fine il numero degli elettroni ceduti o acquistati.

Esempio.

Per bilanciare la riduzione dello ione bromato a ione bromuro scritta sopra si moltiplica per 3 la formula dell'acqua e quindi per 6 quella dello ione idrogeno; poichè a sinistra della freccia vi sono $6 - 1 = 5$ cariche positive e a destra 1 carica negativa, gli elettroni in gioco devono essere 6, per cui



Il secondo metodo, consigliabile per le semireazioni in *soluzione basica*, richiede anzitutto la conoscenza dei numeri di ossidazione degli elementi in gioco; per differenza si calcola il numero degli elettroni

acquistati o ceduti e infine si bilanciano prima le cariche elettriche e poi gli atomi.

Esempio

Per bilanciare la riduzione dello ione ipoclorito a ione cloruro scritta sopra, poichè il numero di ossidazione del cloro passa da + 1 a -1 gli elettroni in gioco sono 2; a sinistra della freccia si trovano 3 cariche negative e a destra 2. Moltiplicando per 2 la formula dello ione OH⁻ tanto le cariche elettriche quanto gli atomi risultano bilanciati

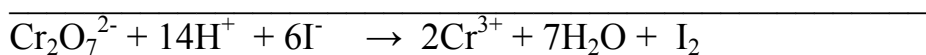
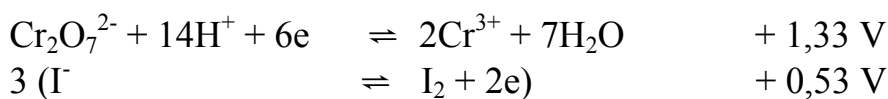


Siamo ora in grado di impostare qualunque reazione di ossidoriduzione

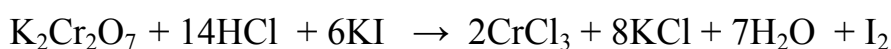
Ricevuto il tema da svolgere, è consigliabile scrivere la reazione indicando gli ioni quando intervengono acidi, sali o idrossidi solubili e ignorare, in un primo tempo, tutte quelle sostanze in cui non si verificano variazioni del numero di ossidazione (molecole o ioni «spettatori»).

Esempi.

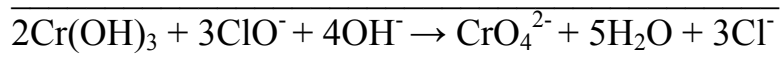
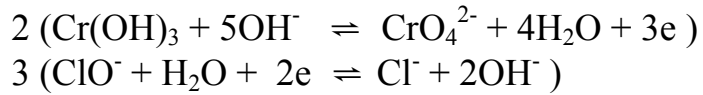
a) Il potassio dicromato K₂Cr₂O₇, in soluzione acida per acido cloridrico, reagisce con potassio ioduro KI liberando iodio e riducendosi a ione cromo(III). Gli ioni potassio e cloruro sono quindi soltanto spettatori per cui



ovvero



b) L'idrossido di cromo, in soluzione basica per idrossido di sodio, viene ossidato, dal sodio ipoclorito (che si riduce a cloruro) a ione cromato. Lo ione sodio è quindi soltanto spettatore



ovvero

