

Le ossidoriduzioni

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

In generale una reazione di ossido-riduzione è definita come una reazione in cui si ha trasferimento di elettroni fra le specie reagenti o in cui gli atomi variano il loro numero di ossidazione.

In alcuni casi il trasferimento elettronico è evidente solo quando la reazione è scritta in forma ionica netta. Ad esempio la reazione:

0 +2 +2 0
Fe(s) +
$$CuSO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + Cu(s)$$

in forma ionica diventa:

0 +2 +2 0
Fe(s) +
$$Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Una reazione di ossido-riduzione può essere separata in due semireazioni una delle quali implica una perdita di elettroni (ossidazione) mentre l'altra implica un acquisto di elettroni (riduzione). Ad esempio per la reazione precedente:

$$\begin{array}{c} 0 & +2 \\ \text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} & \text{ossidazione} \\ +2 & 0 \\ \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)} & \text{riduzione} \end{array}$$

In generale nell'ossidazione si ha un aumento del numero di ossidazione, mentre nella riduzione si ha una diminuzione del numero di ossidazione.

Si definisce ossidante una specie che ossida altre specie e che perciò nella reazione si riduce (Cu²⁺).

Si definisce riducente una specie che riduce altre specie e che perciò nella reazione si ossida (Fe).

Esempi di reazioni di ossido-riduzione

Combustione: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Corrosione: $2Fe + O_2(aq) + 2H_2O(1) \rightarrow 2FeO - H_2O$

Fotosintesi: $6CO_2(g) + 6H_2O(1) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2$

Formazione: $H_2+Cl_2 \rightarrow 2HCl$

Decomposizione: $2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

Disproporzionamento: $3NO_2(g) + H_2O(1) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$

Comproporzionamento: $5NaI + NaIO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$

Numero di Ossidazione

Il numero di ossidazione rappresenta "la carica che assumerebbe un elemento in un composto, se si assegnassero gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo".

n.o. =
$$[e^{-} \text{ di valenza di A}]$$
 - $[e^{-} \text{ attribuiti ad A}]$

$$n.o._{F} = 7 - 8 = -1$$

$$n.o._{H} = 1 - 0 = +1$$

Stabilire il numero di ossidazione del C in queste molecole:

[-4]

[-2]

[0]

Alcune regole pratiche per determinare rapidamente il n° di ossidazione

1. Ogni elemento allo stato elementare ha numero di ossidazione ZERO

Na, Fe, C,
$$H_2$$
, Cl_2 , P_4 , S_8

$$\Rightarrow$$
 n. o. = 0

2. Il fluoro ha sempre numero di ossidazione -1.

3. L'ossigeno ha n. d. o. -2, tranne che nei perossidi (-1) e nei composti con il fluoro (+2).*

$$\Rightarrow$$
 n. o. = -2

$$H_2O_2$$
, Na_2O_2 ,

$$\Rightarrow$$
 n. o. = -1

Perossidi: composti che contengono il gruppo perossido -O-O-

$$\mathsf{OF}_2$$

$$\Rightarrow$$
 n. o. = +2

 \Rightarrow n. o. = +2 Il fluoro è più elettronegativo dell'ossigeno

^{*} ILn.d.o. dell'ossigeno nei superossidi (O_2^-) è -1/2 e negli ozonuri (O_3^-) è -1/3.

4. L'idrogeno ha sempre no. di 0x + 1, tranne che negli idruri (-1)

HCI,
$$NH_3$$
, NH_4^+ \Rightarrow n. o. = +1
NaH, CaH_2 \Rightarrow n. o. = -1
 \Rightarrow n. o. = -1
 \Rightarrow metallo

5. Gli elementi dei gruppi Ia, IIa, IIIa del sistema periodico nei loro composti hanno sempre n.o. positivo che si identifica con il numero di appartenenza del gruppo.

GRUPPO	la	lla	Illa
n.o.	+1	+2	+3

6. Il n.o. massimo di un atomo di un elemento non può essere superiore al numero del gruppo di appartenenza

GRUPPO	IVa	Va	Vla	VIIa
n.o.(max)	+4	+5	+6	+7

7. La somma algebrica dei n. di ossidazione in un composto è pari alla carica del composto. (E' ZERO se il composto è neutro)

Esercizio 1: Assegnare il numero di ossidazione a ciascun elemento nei seguenti composti:

a) SO_3 b) SO_2 c) HNO_3 d) $KMnO_4$

e) H₂O f) LiOH g) NaCl h) FeO

Esercizio 2: Assegnare il numero di ossidazione a ciascun elemento nei seguenti composti:

a) $Fe(OH)_3$ b) $HClO_2$ c) $CuCl_2$ d) NO_2

e) $\stackrel{+2}{NO}$ f) $\stackrel{+1}{N_2O}$ g) $\stackrel{+2}{K_2CrO_2}$ h) $\stackrel{+2}{Ni}(OH)_2$

Esercizio 3: Assegnare il numero di ossidazione a ciascun elemento nei seguenti ioni:

a) ${}^{+6}SO_4{}^{2-}$ b) ${}^{+5}NO_3{}^{-}$ c) ${}^{+7}MnO_4{}^{-}$ d) ${}^{+4}CO_3{}^{2-}$

e) $Cr^{+3}(OH)_4$ f) H_2PO_4 g) SO_3^{+4} h) OH^{-1}

Stabilire i numeri di ossidazione nei seguenti composti

HMnO₄

K₂SO₄

NH₃

Na₂CO₃

OF₂

 H_2O_2

PO₄3-

 $Ca(HSO_3)_2$

ESERCIZIO

HNO₂

n.o(N)=+3

 HNO_3 n.o(N)=+5

HCIO n.o(CI)=+1

 $HClO_2$ n.o(Cl)=+3

 $HClO_3$ n.o(Cl)=+5

 $HClO_4$ n.o(Cl)=+7

 $NaHSO_4$ n.o(S)=+6

Bilanciamento delle Equazioni di ossido-riduzione

Le equazioni di ossido-riduzione sono spesso troppo difficili da bilanciare per tentativi e per il loro bilanciamento si fa uso di metodi sistematici.

Noi vedremo in dettaglio il metodo delle semireazioni che è particolarmente utile per le equazioni in forma ionica.

Tale metodo è basato su quattro stadi:

- 1- Identificare le specie che si sono ossidate e ridotte
- 2- Scrivere le due semireazioni di ossidazione e riduzione in forma incompleta. Qui si bilanciano le specie di cui varia il numero di ossidazione e si scrivono esplicitamente gli elettroni
- 3- Bilanciare le semireazioni rispetto alla carica elettrica e poi rispetto alla massa (agli atomi) usando H⁺/H₂O in soluzione acida o OH⁻/H₂O in soluzione basica
- 4- Combinare le semireazioni bilanciate in modo da eliminare gli elettroni

 METODO INDIRETTO o delle SEMIREAZIONI

Esempio: +7 +2 +2 +3
$$MnO_4^-(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) \qquad sol. acida$$

Le due semireazioni incomplete sono:

+7 +2
$$MnO_4^-(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq)$$
 riduzione 7-2=5 elettroni +2 +3 $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 1 e^-$ ossidazione 3-2=1 elettrone

Controlliamo il bilancio di carica. La seconda semireazione è già bilanciata sia per la carica che per la massa. Il bilancio di carica per la prima, poiché siamo in ambiente acido, va effettuato con ioni H⁺ (x ioni)

$$MnO_4^-(aq) + 5 e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+}(aq) -6+x=+2 x=8$$

Il bilancio di massa va effettuato con H₂O

$$MnO_4^-(aq) + 5 e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$$

A questo punto le due semireazioni vanno moltiplicate per dei fattori tali che quando esse vengono sommate gli elettroni si eliminino:

$$\begin{bmatrix} MnO_4^{-}(aq) + 5 e^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O \\ Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 1 e^{-} \\ \times 5 \end{bmatrix} \times 5$$

$$MnO_4^-(aq)+5e^-+8H^++5Fe^{2+}(aq)\rightarrow Mn^{2+}(aq)+4H_2O+5Fe^{3+}(aq)+5e^-$$

$$MnO_4^-(aq)+8H^++5Fe^{2+}(aq)\rightarrow Mn^{2+}(aq)+4H_2O+5Fe^{3+}(aq)$$

Esempio:

Le due semireazioni incomplete sono:

+7 +4
$$MnO_4^-(aq) + 3 e^- \rightarrow MnO_2(s)$$
 riduzione 7-4=3 elettroni
+4 +6
 $SO_3^{2-}(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2 e^-$ ossidazione 6-4=2 elettroni

Il bilancio di carica, poiché siamo in ambiente basico, va effettuato con ioni OH-

Il bilancio di massa va effettuato con H₂O

$$MnO_4^-(aq) + 3 e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4 OH^-$$

 $SO_3^{2-}(aq) + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2 e^- + H_2O$

A questo punto le due semireazioni vanno moltiplicate per dei fattori tali che quando esse vengono sommate gli elettroni si eliminino:

$$\begin{bmatrix} MnO_4^-(aq) + 3 e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4 OH^- \\ SO_3^{2-}(aq) + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2 e^- + H_2O \end{bmatrix} \times 3$$

$$2MnO_4^{-}(aq) + 6e^{-} + 4H_2O + 3SO_3^{2-}(aq) + 6OH^{-} \rightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^{-} + 3SO_4^{2-}(aq) + 6e^{-} + 3H_2O$$

$$2MnO_4^-(aq) + H_2O +3SO_3^{2-}(aq) \rightarrow 2MnO_2(s)-2OH^-+3SO_4^{2}(aq)$$

METODO DIRETTO

Per il bilanciamento delle reazioni molecolari a volte può essere utile usare un metodo semplificato noto come metodo del numero di ossidazione.

Questo metodo si basa sul fatto che la variazione del numero di ossidazione della specie che si ossida deve essere uguale in valore assoluto alla variazione della specie che si riduce.

Esempio:

+5 +1 +2 +5 +2

$$HNO_3 + Cu_2O \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Prima si identificano le semireazioni indicandole con delle frecce esterne fra gli atomi che cambiano numero d'ossidazione, si bilanciano tali atomi e sulle frecce si scrive la variazione totale del numero d'ossidazione

Si rendono uguali i valori assoluti delle variazioni moltiplicando per opportuni fattori le specie implicate (3 e 2)

Gli atomi rimanenti vanno bilanciati mediante verifica:

Bilancio N (+5) 14 HNO₃ +3Cu₂O
$$\rightarrow$$
 6Cu(NO₃)₂ + 2NO + H₂O

Bilancio O 14 HNO₃ +3Cu₂O \rightarrow 6Cu(NO₃)₂ + 2NO + 7H₂O

Nel bilanciamento degli atomi di N si aggiungono a sinistra 12 HNO₃ con l'azoto nello stesso stato di ossidazione dei 12 ioni NO₃- a destra. Il metodo è inadeguato per reazioni ioniche, specie in soluzione basica.

$$HI + CI_2 + H_2O \rightarrow HCI + HIO_3$$

Metodo diretto

Metodo semireazioni

$$3CI_2 + HI + 3H_2O \rightarrow 6HCI + HIO_3$$

Bilanciare la seguente reazione che avviene in ambiente acido

$$Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$$

$$[3Cu + 8H^{+} + 2NO_{3}^{-} \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_{2}O]$$

Bilanciare la seguente reazione che avviene in ambiente alcalino

$$Bi(OH)_3 + Na_2SnO_2 \rightarrow Bi + Na_2SnO_3 + H_2O$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 \rightarrow 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

Reazioni di disproporzionamento o dismutazione

Sono una classe particolare di reazioni di ossido-riduzione in cui una stessa specie si ossida e si riduce.

Ad esempio:

$$\begin{array}{ccc} +1 & +2 & 0 \\ 2Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \end{array}$$

$$\begin{cases} +1 & 0 \\ Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu(s) & \text{riduzione} \\ +1 & +2 \\ Cu^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + e^{-} & \text{ossidazione} \end{cases}$$

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + H_2O$$

Questa è una reazione di disproporzione o dismutazione: una specie chimica si comporta contemporaneamente da ossidante e da riducente.

BILANCIAMENTO ELETTRONICO:

NOTA: in questo caso, i due numeri, per i quali vanno moltiplicate le due semireazioni in modo che il numero di elettroni in esse coinvolto sia uguale, diventano i coefficienti stechiometrici dei corrispondenti <u>prodotti</u>.

* si procede al bilanciamento di massa per le specie diverse da ossigeno ed idrogeno: $3 Cl_2 + OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5 Cl^- + H_2O$

*si procede al bilanciamento di carica:

$$3 Cl_2 + 6 OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5 Cl^- + H_2O$$

* si procede al bilanciamento di massa per H e O:

$$3 Cl_2 + 6 OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5 Cl^- + 3 H_2O$$

Bilanciare la seguente reazione di disproporzionamento

$$K_2MnO_4 + H_2O + CO_2 \rightarrow MnO_2 + KMnO_4 + KHCO_3$$

$$[3, 2, 4 \rightarrow 1, 2, 4]$$

Bilanciare la seguente reazione di comproporzionamento

$$NaI + NaIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$[5, 1, 3 \rightarrow 3, 3, 3]$$

Bilanciare la seguente reazione con entrambi i metodi

$$Mg(OH)_2 + CI_2 \rightarrow MgCI_2 + Mg(CIO_3)_2$$

Metodo diretto

Metodo semireazioni

$$[6Mg(OH)_2 + 6CI_2 \rightarrow 5MgCI_2 + Mg(CIO_3)_2 + 6H_2O]$$

$$H_2O_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow O_2 + Mn^{2+} + H_2O$$

 $[5,2,6 \rightarrow 5,2,8]$

$$Fe^{2+} + CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

 $[3,1,8 \rightarrow 3,1,4]$

$$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

[2,16 **→** 2,2,5,8]

[1,2 > 1,1,1]

$$I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$$

[1,10 **→** 2,10,4]

$$BrO_3^- + H^+ + Fe^{2+} \rightarrow Br^- + Fe^{3+} + H_2O$$

[1,6,6 **→** 1,6,3]

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO_2 + H_2O$$

 $[4,7 \to 4,6]$