

Corso di CHIMICA

Lezione 8

*Quando cambia il numero di
ossidazione - II
bilanciamento delle REDOX*

info: claudio.gerbaldi@polito.it

Like a redox reaction:
you take my negative
and make it positive.



...while I do the opposite to you.
Sorry.



Sommario della lezione

In questa breve lezione sarà introdotta la categoria delle **reazioni di ossidoriduzione (REDOX)**. Tali reazioni, oltre ad essere di fondamentale importanza in ogni settore della chimica, necessitano di regole un po' meccaniche per essere bilanciate, le **regole di bilanciamento**.

1. Concetti di ossidazione e riduzione
2. Le reazioni di ossidoriduzione
3. Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione
4. Le dismutazioni





Le reazioni di ossidoriduzione (REDOX)

OSSIDAZIONE - Un elemento chimico si ossida quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione aumenta. Un atomo che si ossida perde tanti elettroni quanti sono indicati dalla variazione del suo numero di ossidazione ($\Delta N.O.$).

RIDUZIONE - Un elemento chimico si riduce quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione diminuisce. Un atomo che si riduce acquista tanti elettroni quanti sono indicati dalla variazione del suo numero di ossidazione ($\Delta N.O.$).

Entrambe le reazioni comportano, quindi, un **trasferimento di elettroni**.

E' allora evidente che: **quando**, durante una reazione chimica, **un elemento si ossida**, perdendo elettroni, **dovrà esistere un altro elemento che**, acquistandoli, **si riduce**.

Le reazioni di ossidazione e di riduzione devono perciò necessariamente avvenire contemporaneamente. Si parla pertanto di **REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE o di REDOX**.

Le reazioni redox possono essere proposte in due modi: in **forma molecolare** o in **forma ionica netta**.

Molti fondamentali processi chimici sono ossidazioni e riduzioni: la maggior parte delle reazioni utilizzate per produrre energia (anche nel nostro organismo, vedasi le ossidazioni che causano l'invecchiamento cellulare), nonché le reazioni di combustione.





Ricorda: regole pratiche per la determinazione del N.O.

- Tutte le sostanze elementari allo stato metallico (e.g., Li, Mg, Au,) o molecolare (e.g., N in N_2 , O in O_2 e O_3 , P in P_4 , S in S_8) hanno N.O. uguale a 0.
- In un composto NEUTRO la somma delle cariche è 0.
- In uno ione il N.O. è uguale alla sua carica (e.g., H^+ , Br^-) o alla somma delle cariche è pari alla carica dello ione (e.g., per SO_4^{2-} la somma algebrica deve essere -2).
- In una reazione chimica, la somma dei N.O. di tutti i partecipanti dev'essere 0 (vedi REDOX).

Metalli ALCALINI (gruppo 1): +1

Li^+ , Na^+ , K^+ ...

Metalli ALCALINO-TERROSI (gr. 2): +2

Mg^{2+} , Ca^{2+} ...

Gruppi 3 e 13: +3

Al_2O_3 , BH_3 ...

Gruppi 4: +4 (Ti: +4 +3)

IDROGENO (H): +1

-1 idruri metallici

H_2O , HCl ...

LiH , AlH_3 ...

ALOGENI (Cl, Br): -1 +1 +3 +5 +7
(I): -1 +1 +5 +7
(F): -1

HCl , Cl_2O_3 ...

Anche i N.O. variano con periodicità, infatti dipendono dalla configurazione elettronica.

Alcuni elementi hanno un unico N.O.; i metalli di transizione ed i non metalli avendo più elettroni a disposizione per formare legami, possono formare composti diversi e, quindi, assumere più di un N.O. (*questione di stabilità elettronica*)

OSSIGENO (O): -2

-1 perossidi

-1/2 superossidi

+2 composto con F

Fe_2O_3 , CaO ...

H_2O_2 , Na_2O_2 ...

KO_2 , CsO_2 ...

OF_2

CARBONIO (C): +2

+4

AZOTO (N): +1 +2 -3 +3 +4 +5

CROMO (Cr): +2 +3 +6

• Gruppo IB: Cu: +1 +2

Ag: +1

Au: +1 +3

• Gruppo IVA: C: -4 +2 +4

Si: -4 +4

Ge, Sn, Pb: +2 +4

• Gruppo VB: N: -3 +1 +2 +3 +4 +5

P, As, Sb: -3

+3 +5

• Gruppo VIII: Fe: +2 +3

Co: +2 +3

Ni: +2 +3

• Gruppo VIB S, Se, Te: -2 +4 +6





Le reazioni di ossidoriduzione (REDOX)

Bilanciare una reazione redox è più complicato che bilanciare una reazione in cui non vi è trasferimento di elettroni.

In generale, per **bilanciare una reazione redox** è necessario porre **davanti agli elementi** che si ossidano e che si riducono dei **coefficienti** tali da garantire l'eguaglianza tra il **numero di elettroni persi** da un elemento ed il **numero di elettroni acquistati dall'altro** (**bilancio degli elettroni**).

Prima di procedere al bilanciamento è ovviamente necessario **verificare che la reazione sia effettivamente una "redox"**: almeno due elementi devono aver subito durante la reazione dei cambiamenti nei numeri di ossidazione.

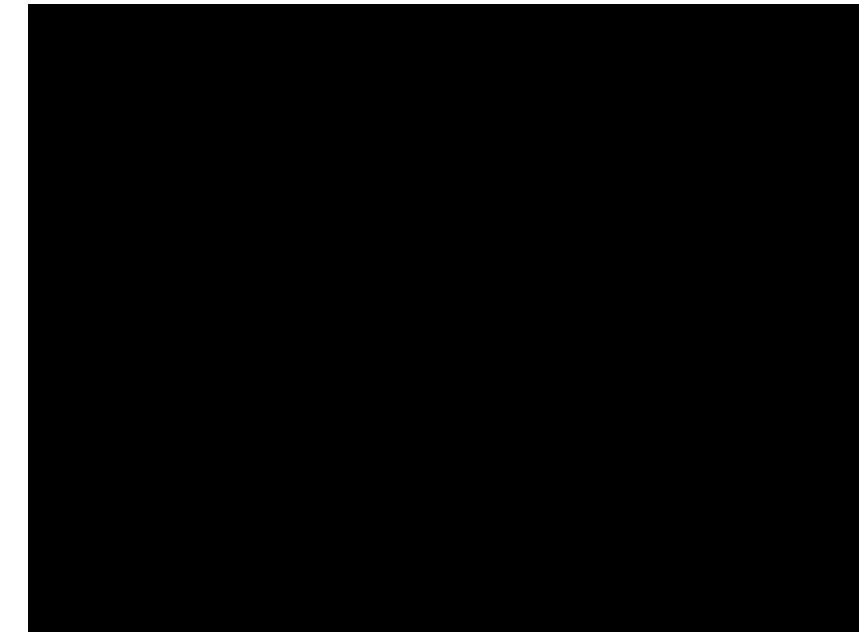
Ciò risulta particolarmente evidente quando un elemento si trova da un lato della linea di reazione allo stato elementare ($\text{N.O.} = 0$) e dall'altro si trova legato all'interno di un composto ($\text{N.O.} \neq 0$). In tutti gli altri casi **è necessario calcolare tutti i numeri di ossidazione dei vari elementi**.





Esempio di REDOX: Fe in HCl

Se immergiamo dei **chiodini di ferro (Fe)** in una soluzione di **HCl** vediamo avvenire una **reazione chimica**. Infatti i chiodi tendono a consumarsi e simultaneamente si osserva la **formazione** di **effervescenza** (bollicine). Il gas prodotto è **H₂**. La reazione procede fino alla completa scomparsa dei chiodi. *L'elemento Fe che costituisce il chiodo non è scomparso, ma si trova in soluzione sotto forma di ione*, infatti se si fa evaporare l'acqua della soluzione si potranno osservare sul fondo del recipiente dei cristallini di un sale: FeCl₂.



Schematizziamo quanto detto:



Sopra ogni elemento è riportato il proprio numero di ossidazione in quel composto. E' evidente che i **N.O. di Fe e H** sono **cambiati nel corso della reazione** chimica, mentre Cl ha mantenuto lo stesso (in pratica, non ha partecipato alla reazione).





Esempio di REDOX: Fe in HCl

Consideriamo solo le specie che prendono parte alla reazione:



Per il **bilanciamento**, possiamo considerare separatamente (utilizzando quelle che si chiamano **semireazioni**, perché nella realtà non possono avvenire separatamente) ciò che è accaduto a Fe e a H:



SI OSSIDA (cede elettroni, N.O. aumenta da 0 a +2)



SI RIDUCE (acquista elettroni, N.O. diminuisce da +1 a 0)



← sommando le 2 semireazioni si trova il processo totale

si ossida = agente RIDUCENTE

si riduce = agente OSSIDANTE



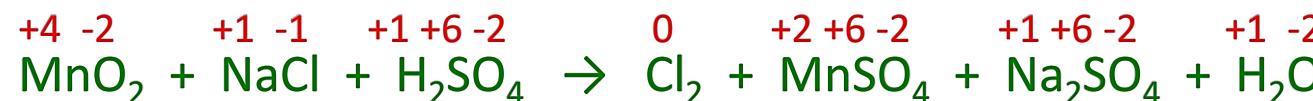


Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione

Consideriamo ad esempio la reazione seguente:

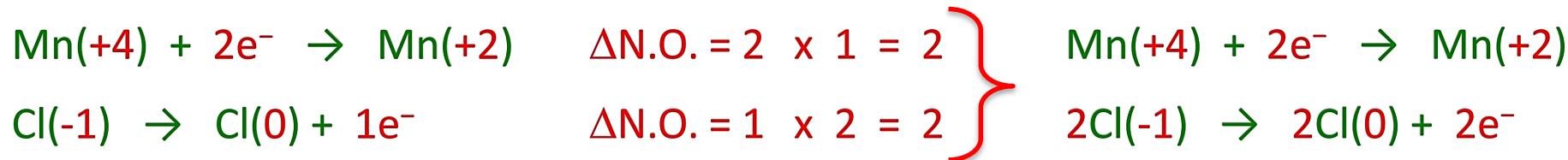


Per prima cosa calcoliamo tutti i numeri di ossidazione dei vari elementi:



Poi, individuiamo l'elemento che si ossida e quello che si riduce: dall'analisi dei N.O. vediamo che Cl si ossida (N.O. da -1 a 0) e Mn si riduce (N.O. da +4 a +2).

Scriviamo le 2 semireazioni:



Quindi, affinché il bilancio redox sia soddisfatto, occorre moltiplicare per 2 la seconda semireazione, uguagliando così il numero di e^- in gioco.





Bilanciamento delle reazioni di ossidoriduzione

L'assetto della reazione a questo punto risulta il seguente:



Senza più variare il bilancio redox, **a questo punto dobbiamo bilanciare le masse** nel modo corretto come nel caso delle reazioni semplici: in particolare a sinistra abbiamo un solo S mentre a destra 2 → aggiungiamo un 2 davanti a H_2SO_4 :



A questo punto, l'unica operazione che permette di equilibrare la reazione senza interferire nel bilancio redox è aggiungere un 2 davanti alla molecola H_2O :



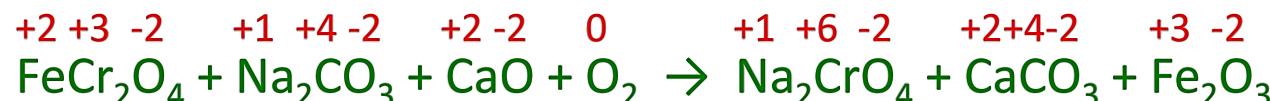
Con quest'ultima operazione la reazione è ora bilanciata.





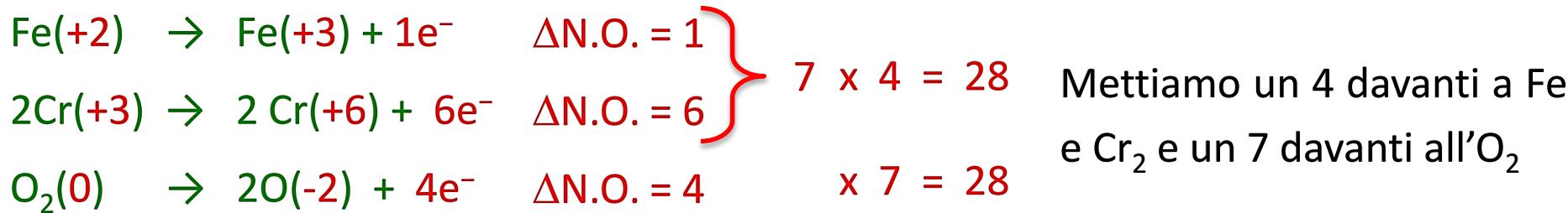
Redox con più di due elementi che variano il N.O.

Consideriamo la reazione seguente, calcoliamo tutti i numeri di ossidazione:



L'ox di FeCr_2O_4 porta a Na_2CrO_4 ed Fe_2O_3 , per cui aumenta sia il N.O. di Fe (da +2 a +3) che quello di Cr (da +3 a +6) = si ossidano. La diminuzione del N.O. di O_2 è 4 (si riduce).

Scriviamo le semireazioni:



In pratica, si sommano i $\Delta\text{N.O.}$ degli elementi che si ossidano e poi li si bilancia con il $\Delta\text{N.O.}$ dell'elemento che si riduce. Infine si bilancia la massa.

Reazione bilanciata: $4\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{CaO} + 7\text{O}_2 \rightarrow 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{CaCO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

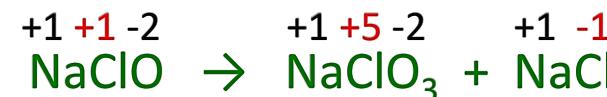




Le dismutazioni

Si definiscono **dismutazioni** (o **reazioni di ossidoriduzione interna**) quei particolari processi redox in cui il trasferimento di e^- avviene tra molecole di un medesimo composto: **uno stesso elemento è soggetto sia a una riduzione che a un'ossidazione**.

Nell'esempio che segue, alcune molecole di ipoclorito si riducono a cloruro, altre si ossidano a clorato, **calcoliamo tutti i numeri di ossidazione**:


$$\begin{array}{c} +1 & +5 & -2 \\ \text{NaClO} & \rightarrow & \text{NaClO}_3 + \text{NaCl} \end{array}$$

Per semplicità, consideriamo la reazione inversa: $\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$
dall'analisi dei N.O. vediamo che **Cl di NaCl si ossida** (N.O. da -1 a +1) e **Cl di NaClO₃ si riduce** (N.O. da +5 a +1).

Scriviamo le 2 semireazioni:



Mettiamo un 2 davanti a NaCl e 1 davanti a NaClO₃, poi bilanciamo la massa.

La reazione bilanciata risulta: $3 \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2 \text{NaCl}$





Regole pratiche per bilanciare una REDOX

- I. Calcolo e attribuzione dei N.O. di tutte le specie
- II. Individuazione delle specie che si ossidano (N.O. aumentato) e di quelle che si riducono (N.O. diminuito)
- III. Scrivere le semireazioni di ossidazione e di riduzione includendo gli e^- scambiati
- IV. Calcolo del Δn (variazione del N.O.) delle specie che si ossidano e di quelle che si riducono
- V. Bilancio di carica: bilanciare il numero di e^- scambiati tra reazione di ossidazione e riduzione (minimo comune multiplo)
- VI. Eventuale bilancio di massa
- VII. Eventuale bilancio di H e O

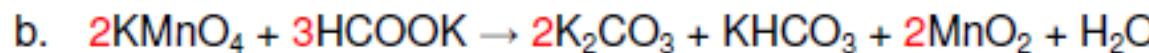
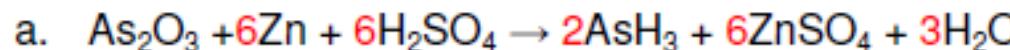


Elenco reazioni redox in forma molecolare

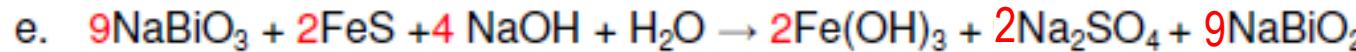
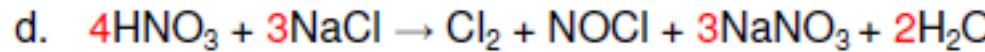
- a. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- b. $\text{KMnO}_4 + \text{HCOOK} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c. $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- d. $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- e. $\text{NaBiO}_3 + \text{FeS} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaBiO}_2$
- f. $\text{KAsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KAsO}_4 + \text{HI}$
- g. $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- h. $\text{Al} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cu}$



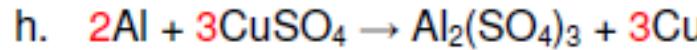
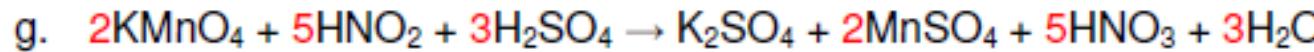
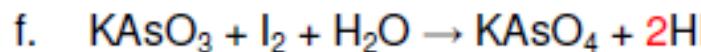
Elenco reazioni redox in forma molecolare, risolte



L'ox di FeCr_2O_4 porta a Na_2CrO_4 ed Fe_2O_3 , per cui aum. sia il n.o. di Fe (da +2 a +3) che quello di Cr (da +3 a +6). L'aumento compl. è $n(\text{Fe}) + 2n(\text{Cr}) = 7$. La diminuzione del n.o. di O_2 è 4



In FeS entrambi gli atomi vengono ox., Fe da +2 a +3 che quello di S da -2 a +6. L'aumento compl. è $n(\text{Fe}) + n(\text{S}) = 9$. Bi diminuisce il suo n.o. da +5 a +3.



Elenco reazioni redox in forma ionica

- a. $\text{Hg} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- b. $\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{=2-} + \text{H}_2\text{O}$
- c. $\text{Au} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow [\text{AuCl}_4]^- + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- d. $\text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HSO}_4^-$
- e. $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{H}_2$
- f. $\text{Cl}_2 + \text{I}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- g. $\text{PbS} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- h. $\text{HgS} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$



Elenco reazioni redox in forma ionica, risolte

- a. $\text{Hg} + 2\text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b. $2\text{IO}_3^- + 5\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}_2 + 3\text{HSO}_4^- + 2\text{SO}_4^{=2-} + \text{H}_2\text{O}$
- c. $\text{Au} + 3\text{NO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow [\text{AuCl}_4]^- + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- d. $2\text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{HSO}_4^-$
- f. $3\text{Cl}_2 + \text{I}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow 6\text{Cl}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- g. $3\text{PbS} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
- h. $3\text{HgS} + 2\text{NO}_3^- + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{HgCl}_2 + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$
- e. $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2$

