

Reazioni di ossidoriduzione

- Ci sono reazioni che sono troppo complesse per essere bilanciate secondo il metodo del bilanciamento del numero di atomi di ogni elemento nei reagenti e nei prodotti.
- In queste reazioni si ha un cambiamento di quello che si chiama numero di ossidazione di un elemento.
- Il numero di ossidazione è un numero che convenzionalmente si attribuisce ad un elemento, considerando che esso, a prescindere dal tipo di composto in cui è coinvolto, ha comunque ceduto o acquistato elettroni.
- Il numero di ossidazione è quindi un numero composto da una cifra intera e da un segno positivo o negativo a seconda se si è considerato che l'elemento ha ceduto o acquistato elettroni.
- In una reazione di ossidoriduzione (o redox) il numero di ossidazione di un elemento cambia come se nella reazione cedesse o acquistasse elettroni.
- Se un elemento aumenta il suo numero di ossidazione, vuol dire che ha ceduto elettroni e si dice che si è ossidato; se il numero di ossidazione è diminuito vuol dire che esso ha acquistato elettroni, e si dice che si è ridotto (per ricordare: l'elemento si riduce se il suo numero di ossidazione si riduce).
- Naturalmente in una reazione di ossidoriduzione ci saranno uno o più elementi che si ossidano e uno o più elementi che si riducono (qualcuno cede e qualcuno acquista elettroni).

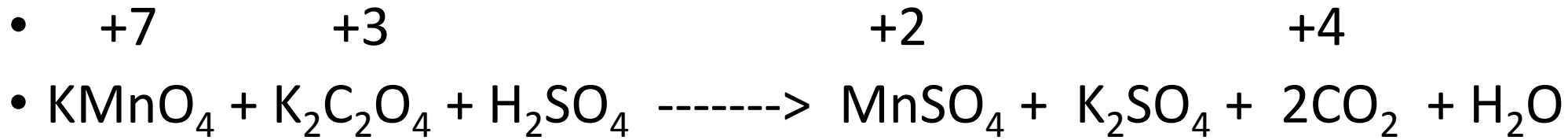
Per poter bilanciare una reazione di ossidoriduzione occorre innanzitutto individuare chi si ossida e chi si riduce. Quindi attribuire i numeri di ossidazione ad ogni elemento che compare nella reazione e vedere quali elementi lo cambiano.

- Per attribuire il numero di ossidazione (n.o.) ad un elemento si seguono queste regole:
- 1. Ogni elemento allo stato elementare ha numero di ossidazione 0;
- Mentre nei composti:
- 2. Gli elementi metallici hanno sempre numero di ossidazione positivo;
- 3. L'idrogeno ha sempre numero di ossidazione +1, tranne che negli idruri dove ha numero di ossidazione -1;
- 4. l'ossigeno ha sempre numero di ossidazione -2, tranne che nei perossidi in cui ha numero di ossidazione -1, e nei superossidi in cui ha numero di ossidazione -1/2;
- 5. in un composto (neutro) la somma dei numeri di ossidazione di tutti gli elementi che costituiscono il composto è 0 (naturalmente il n.o. di un elemento va moltiplicato per il numero di atomi con cui partecipa al composto);
- 6. in uno ione monoatomico il numero di ossidazione dello ione è uguale alla sua carica (es.: Mg^{++} numero di ossidazione +2; Cl^- numero di ossidazione -1);
- 7. in uno ione poliatomico la somma dei numeri di ossidazione dei vari elementi che lo compongono è uguale alla carica dello ione.

- Facciamo degli esempi:
- NaCl: il sodio ha numero di ossidazione +1 e quindi quello del cloro è -1. Si noti che il numero di ossidazione di un elemento è, in valore assoluto, uguale alla valenza.
- H₂SO₄: qui partiamo dall'ossigeno che ha n.o. -2, essendocene 4 atomi l'ossigeno porta una carica (convenzionale) -8, ci sono poi 2 idrogeni che portano una carica complessiva di +2, per cui lo zolfo, per compensare le ulteriori 6 cariche negative, ha un n.o. +6;
- Mn⁺²: il n.o. del manganese qui è +2
- MnO₄⁻ : qui la somma dei numeri di ossidazione di manganese ed ossigeno deve essere uguale a -1; l'ossigeno porta 8 cariche negative, se sottraiamo la carica libera il manganese deve compensare 7 cariche negative e quindi qui il manganese ha n.o. +7

- Per il bilanciamento distinguiamo fra le reazioni in soluzione e quelle in fase gassosa.
- Per le prime possiamo procedere sia scrivendo la reazione in «forma molecolare» (cioè scrivendo tutti i composti con la loro formula), sia in forma ionica (cioè scrivendo gli ioni presenti in soluzione, ma escludendo gli ioni «spettatori» cioè quelli che non sono coinvolti nel processo ossidoriduttivo).
- Scritte quindi le formule dei composti (o quelle degli ioni che si formano), si procede all'assegnazione dei numeri di ossidazione per vedere chi si ossida e chi si riduce. Vediamo la reazione fra il permanganato di potassio e l'ossalato di potassio:
- $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- N.B.: siamo in soluzione acquosa, e in genere conta anche l'ambiente acido o basico della soluzione (qui l'abbiamo ipotizzato acido).

- E' abbastanza intuitivo che il potassio, l'idrogeno e l'ossigeno non cambiano numero di ossidazione, e che il gruppo SO_4 (in realtà lo ione SO_4^{--}) resta uguale a se stesso ricombinandosi diversamente. Restano quindi il manganese e il carbonio; verificiamone i n.o. segnandoli sopra i rispettivi simboli:



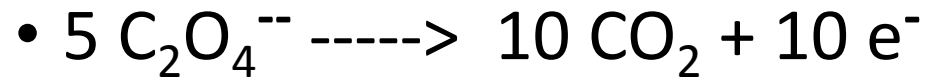
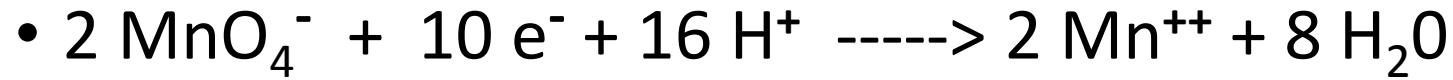
- Si è subito messo il 2 davanti alla CO_2 perché gli atomi di carbonio devono necessariamente essere pari (perché proviene da $C_2O_4^{--}$). Quindi il manganese si riduce e il carbonio si ossida. Poiché ragioniamo in termini di acquisto e cessione di elettroni possiamo dire che il manganese acquista 5 elettroni e il carbonio ne cede 1 (da moltiplicare per 2). A questo punto si procede al bilanciamento dello scambio di elettroni, moltiplicando per 2 il manganese e per 5 il carbonio (così abbiamo 10 elettroni ceduti e 10 elettroni acquistati)

- $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Bilanciato lo scambio di elettroni, si passa al bilanciamento delle masse agendo sugli altri composti: gli atomi di potassio sono 12 nei reagenti, per bilanciarli bisogna moltiplicare per 6 il solfato di potassio (K_2SO_4):
- $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 10 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Restano da bilanciare il gruppo SO_4 , l'idrogeno e l'ossigeno che stava nel permanganato; gli SO_4 sono 8 nei prodotti, quindi si bilanciano mettendo 8 davanti ad H_2SO_4 :
- $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 10 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Questo ci fa mettere anche 8 davanti all'acqua per bilanciare l'idrogeno, e così si bilanciano anche gli ossigeno provenienti dal permanganato (quelli contenuti nell'ossalato si sono bilanciati con quelli della CO_2):
- $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

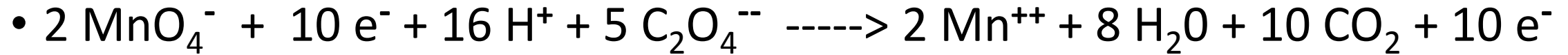
- Dal procedimento seguito si è visto che quelli che abbiamo chiamato gli ioni «spettatori» sono lo ione K^+ e lo ione SO_4^{--} , quindi possiamo riscrivere la reazione in forma ionica per bilanciarla in questa forma:
- $MnO_4^- + C_2O_4^{--} + H^+ \longrightarrow Mn^{++} + CO_2 + H_2O$
- Il primo passaggio è sempre l'attribuzione dei numeri di ossidazione e quindi il bilanciamento dello scambio di elettroni:
- $2 MnO_4^- + 5 C_2O_4^{--} + H^+ \longrightarrow 2 Mn^{++} + 5 CO_2 + H_2O$
- Dopo di che si passa al bilanciamento delle cariche, le cariche libere complessive a sinistra devono essere uguali a quelle a destra (agendo sugli H^+ , perché gli altri ioni non li possiamo toccare per non alterare lo scambio di elettroni); a sinistra abbiamo 12 cariche negative (escludendo l'idrogeno su cui dobbiamo agire) e a destra 4 cariche positive, per cui dobbiamo moltiplicare per 16 gli H^+ per avere le stesse cariche a destra e a sinistra:
- $2 MnO_4^- + 5 C_2O_4^{--} + 16 H^+ \longrightarrow 2 Mn^{++} + 10 CO_2 + 8 H_2O$
- Si mette l'8 davanti all'acqua per bilanciare gli atomi di idrogeno e allo stesso tempo abbiamo bilanciato anche gli atomi di ossigeno provenienti dal permanganato.

- Se a questo punto aggiungiamo nella maniera opportuna gli ioni «spettatori» avremo lo stesso risultato di quando abbiamo bilanciato la reazione in forma molecolare:
- $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 6 \text{K}_2\text{SO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- Le reazioni in forma ionica possono essere bilanciate anche con il metodo delle «semireazioni», cioè considerando indipendentemente la reazione di riduzione e quella di ossidazione, per poi bilanciare lo scambio di elettroni, fare il bilanciamento delle cariche laddove occorre, ed infine sommare le due semireazioni (membro a membro come si fa con le equazioni):
- $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{O}_4^{--} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$
- Per bilanciare lo scambio di elettroni si moltiplica per 2 la prima semireazione e per 5 la seconda:
- $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{++} + \text{H}_2\text{O}$
- $5 \text{C}_2\text{O}_4^{--} \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 10 \text{e}^-$

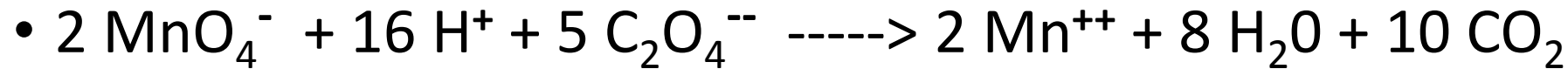
non abbiamo agito su H⁺ perché lo bilanciamo dopo operando il bilanciamento delle cariche (solo sulla prima, perché nella seconda sono già bilanciate) e lo si fa moltiplicando per 16 H⁺:



Sommando membro a membro le 2 semireazioni si ha:



- E semplificando i 10 e⁻ che compaiono a destra e a sinistra si arriva allo stesso risultato di prima:



- Per le reazioni redox in fase gassosa si opera come per quelle in soluzione espresse in forma molecolare

