

Il bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa

Il Museo di Chimica Primo Levi

Dipartimento di Chimica

Università «La Sapienza»

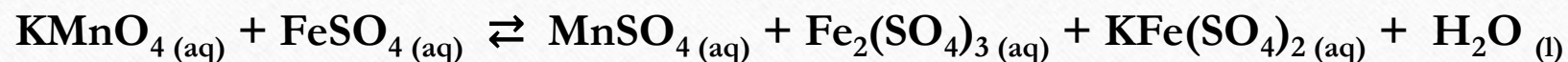
Roma

Questi appunti offerti dal Museo di Chimica Primo Levi si basano sulle chiare indicazioni riportate nei manuali di Linus Pauling e Ronal J. Gillespie e raccolte dal collega e membro del Consiglio Giuliano Moretti in una sua recente pubblicazione (G. Moretti, I. Pettiti. *La Chimica nella Scuola*, 2019 Vol. 4, 13-22).

Per il bilanciamento delle suddette reazioni, condotte in «forma ionica» in ambiente acquoso acido, basico o neutro, si seguono i seguenti punti, sostanzialmente basati sul bilancio delle cariche elettriche e delle masse:

1. Si portano in forma dissociata le specie solubili e gli acidi forti. In ambiente basico anche gli acidi deboli si considerano completamente dissociati.
2. Si assegnano i numeri di ossidazione degli atomi identificando quelli in cui se ne verifica una variazione.
3. Si divide di conseguenza la reazione complessiva nelle «semireazioni» di riduzione e ossidazione, bilanciando eventualmente gli atomi coinvolti.
4. Si aggiungono gli elettroni coinvolti secondo la variazione dei numeri di ossidazione.
5. Si bilanciano le cariche mediante aggiunta di ioni H^+ per reazioni in ambiente acido, oppure ioni OH^- per le reazioni in ambiente basico.
6. Si bilanciano gli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua.
7. (a) Si bilancia lo scambio complessivo di elettroni in modo da avere lo stesso numero di elettroni acquisiti nella semireazione di riduzione e lo stesso numero di elettroni ceduti nella semireazione di ossidazione. Si sommano infine le semireazioni per ottenere la reazione complessiva in «forma ionica», riportandola eventualmente in forma molecolare indissociata (b).

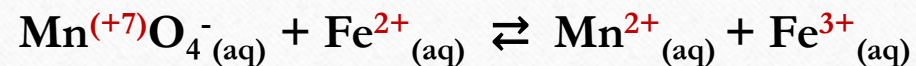
Esaminiamo in dettaglio il bilanciamento della reazione redox tra permanganato di potassio e ferro (II) in ambiente acido per acido solforico, seguendo quanto indicato da Pauling e Gillespie nelle loro pubblicazioni. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata non considerando i rapporti stechiometrici:



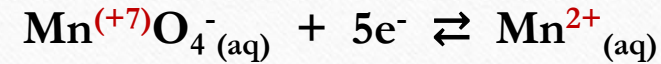
2. Si assegnano i numeri di ossidazione (non considerando lo ione potassio (+1), l'ossigeno (-2) e lo zolfo nello ione solfato (+6), in quanto questi non variano numero di ossidazione):



3. Le due semireazioni saranno quindi:



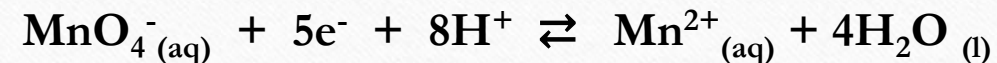
4. Aggiungere gli elettroni coinvolti in relazione alla variazione del numero di ossidazione:



5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni H^+ in quanto in ambiente acido per acido solforico)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni in modo da avere lo stesso numero di elettroni acquisiti nella semireazione di riduzione e lo stesso numero di elettroni ceduti nella semireazione di ossidazione ($\pm 5e^-$) e sommatoria delle semireazioni:



- (b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni H^+ sono forniti dalla specie H_2SO_4 , che costituisce inoltre il controione delle specie Fe^{2+} e Fe^{3+} ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ è un «sale misto» di K^+ e Fe^{3+})

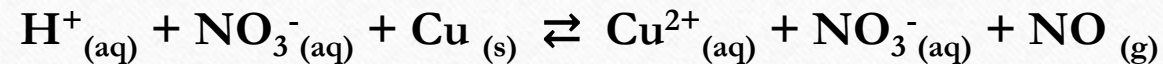


Il bilanciamento in forma molecolare è comunque un mero formalismo, in quanto in soluzione acquosa gli «elettroliti forti» come acidi o composti ionici solubili, sono generalmente completamente dissociati.

Esaminiamo ora il bilanciamento della reazione redox tra acido nitrico e rame metallico. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



2. Si assegnano i numeri di ossidazione (non considerando l'ossigeno (-2) in quanto non varia numero di ossidazione):



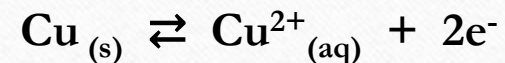
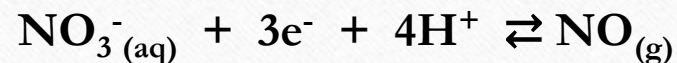
3. Le due semireazioni saranno quindi:



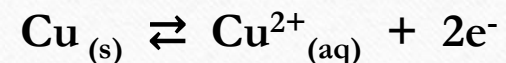
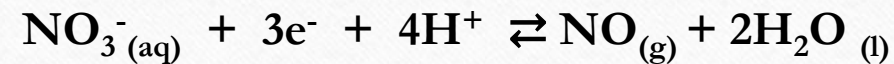
4. Aggiunta degli elettroni:



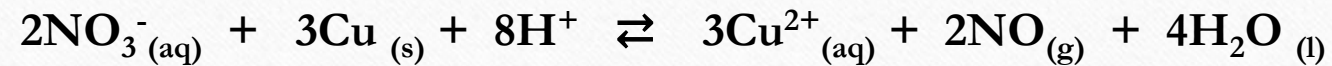
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni H^+ in quanto in ambiente acido per acido nitrico)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



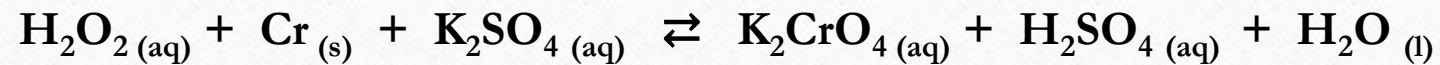
7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni in modo da avere lo stesso numero di elettroni acquisiti nella semireazione di riduzione e lo stesso numero di elettroni ceduti nella semireazione di ossidazione ($\pm 6e^-$) e sommatoria delle semireazioni:



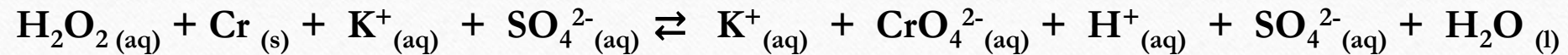
- (b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni H^+ sono forniti dalla specie HNO_3 , che oltre ad essere la specie ossidante, costituisce il controione delle specie Cu^{2+} .



Consideriamo ora il bilanciamento della reazione di ossidazione del cromo metallico con perossido di idrogeno, in ambiente acido per acido solforico. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



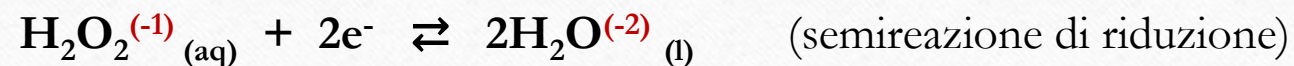
2. Si assegnano i numeri di ossidazione considerando l'ossigeno dell'acqua, prodotto di riduzione del perossido (non considerando lo ione potassio (+1), l'ossigeno (-2) e lo zolfo (+6) dell'anione solfato in quanto non variano numero di ossidazione):



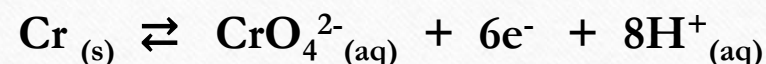
3. Le due semireazioni saranno quindi (bilanciando l'ossigeno dell'acqua):



4. Aggiunta degli elettroni:



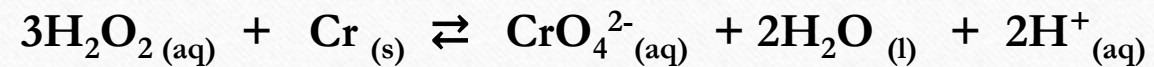
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni H^+ in quanto in ambiente acido per acido solforico)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni in modo da avere lo stesso numero di elettroni acquisiti nella semireazione di riduzione e lo stesso numero di elettroni ceduti nella semireazione di ossidazione ($\pm 6e^-$) e sommatoria delle semireazioni:



- (b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni H^+ sono forniti dalla specie H_2SO_4 .

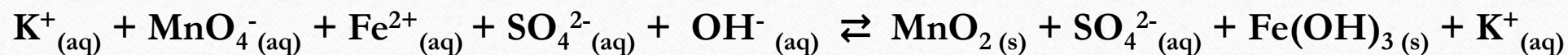


Come si può vedere, nella reazione viene prodotto acido solforico. Questo non conduca alla erronea conclusione che questa potrebbe avvenire anche in assenza di acido; tale specie infatti è coinvolta nello stadio della reazione di riduzione. In assenza di ioni idronio inizialmente presenti la reazione globale non potrebbe quindi avvenire.

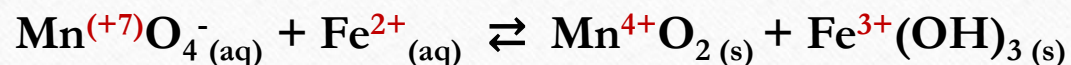
Esaminiamo ora il bilanciamento della reazione redox tra permanganato di potassio e ferro (II) in ambiente basico per KOH, La reazione è (Nota_1):



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



2. Si assegnano i numeri di ossidazione (non considerando lo ione potassio (+1), l'ossigeno (-2) e lo zolfo nello ione solfato (+6), in quanto questi non variano numero di ossidazione):



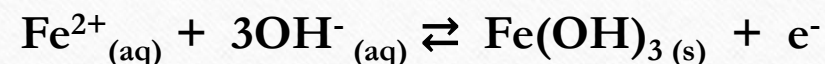
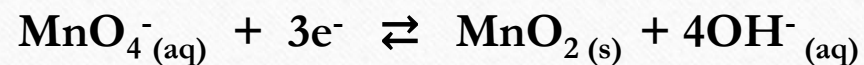
3. Le due semireazioni saranno quindi:



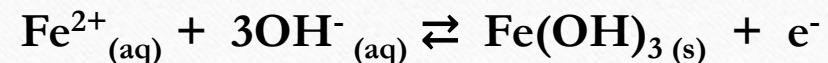
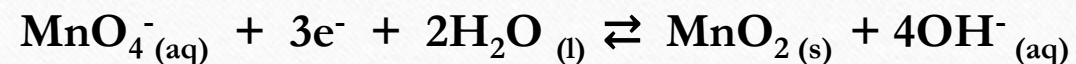
4. Aggiunta degli elettroni coinvolti in relazione alla variazione del numero di ossidazione:



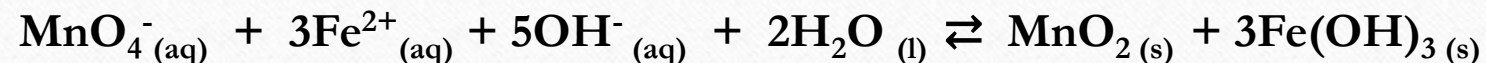
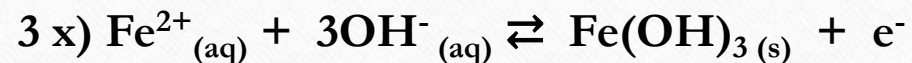
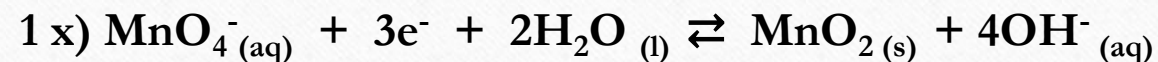
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni OH^- in quanto in ambiente basico per idrossido di potassio)



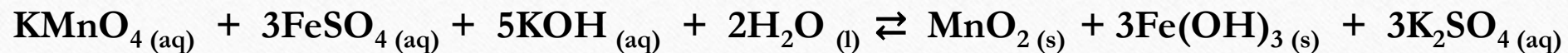
6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni ($\pm 3e^-$) e sommatoria delle semireazioni:

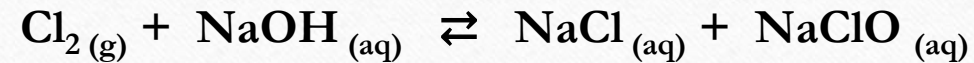


(b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni idrossido sono forniti dalla specie KOH i cui ioni potassio, unitamente a quelli provenienti dalla specie permanganato, saranno formalmente bilanciati dallo ione solfato:

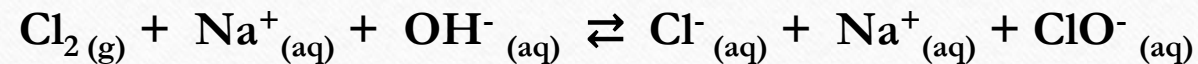


Nota_1. Si noti come in ambiente basico il prodotto di riduzione del permanganato sia MnO_2 e lo ione Fe^{3+} sia presente come triidrossido, specie ambedue poco solubili.

Esaminiamo ora il bilanciamento della reazione di disproporzione (o dismutazione) del cloro in ambiente basico. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



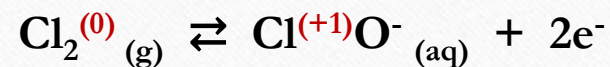
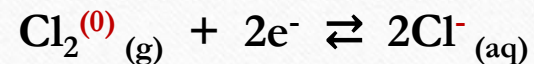
2. Si assegnano i numeri di ossidazione (non considerando l'ossigeno (-2) in quanto non varia numero di ossidazione):



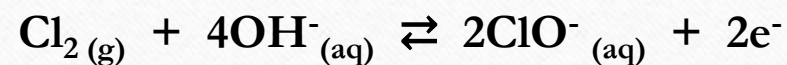
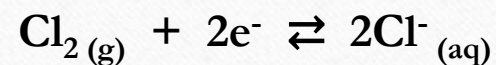
3. Le due semireazioni saranno quindi (bilanciando gli atomi di cloro, interessati allo scambio di elettroni):



4. Aggiunta degli elettroni coinvolti in relazione alla variazione del numero di ossidazione:



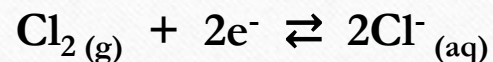
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni OH^- in quanto in ambiente basico per idrossido di sodio)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni ($\pm 2e^-$) e sommatoria delle semireazioni:



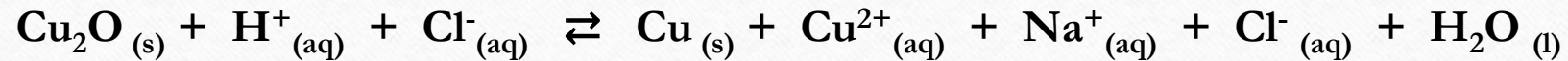
(b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni idrossido sono forniti dalla specie NaOH:



Bilanciamento della reazione di disproporzione dell'ossido di rame (I) in ambiente acido per HCl. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



2. Si assegnano i numeri di ossidazione (considerando solo gli elementi che variano numero di ossidazione):



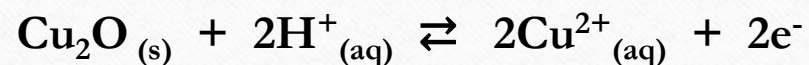
3. Le due semireazioni saranno quindi (bilanciando gli atomi di rame, interessati allo scambio di elettroni):



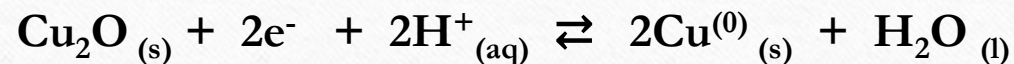
4. Aggiunta degli elettroni coinvolti in relazione alla variazione del numero di ossidazione:



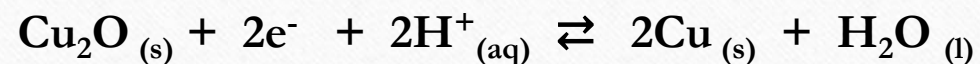
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni H^+ in quanto in ambiente acido per acido cloridrico)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:



7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni ($\pm 2e^-$) e sommatoria delle semireazioni:



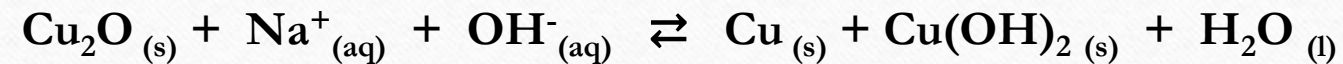
(b) Si riporta in forma molecolare tenendo presente che gli ioni idronio sono forniti dalla specie HCl:



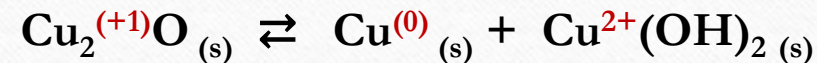
Bilanciamento della reazione di disproportionazione dell'ossido di rame (I) in ambiente basico per NaOH. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:



2. Si assegnano i numeri di ossidazione (considerando solo gli elementi che variano numero di ossidazione):



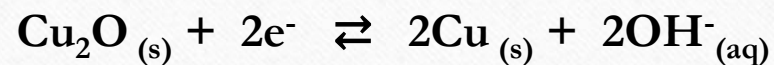
3. Le due semireazioni saranno quindi (bilanciando gli atomi di rame, interessati allo scambio di elettroni):



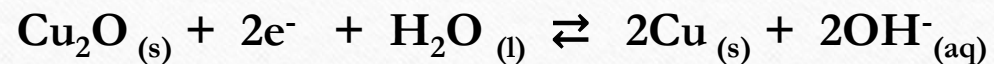
4. Aggiunta degli elettroni coinvolti in relazione alla variazione del numero di ossidazione:



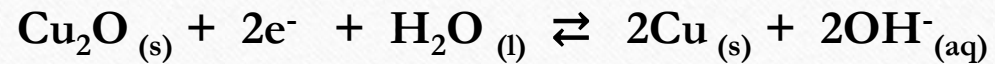
5. Bilanciamento delle cariche elettriche (mediante ioni OH^- in quanto in ambiente basico per idrossido di sodio)



6. Bilanciamento degli atomi di idrogeno e di ossigeno mediante aggiunta di molecole di acqua:

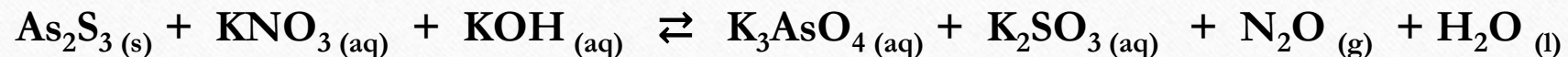


7. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni ($\pm 2e^-$) e sommatoria delle semireazioni:

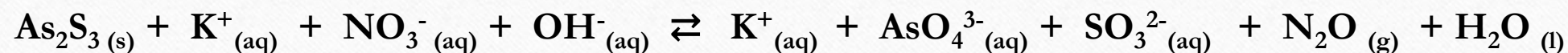


(b) La reazione è già bilanciata in forma molecolare in quanto gli ioni idrossido, unica specie in forma ionica, si elidono comparando con lo stesso coefficiente stechiometrico nella parte dei reagenti e in quella dei prodotti. Il fatto che questa non compaia nella equazione finale indica che la specie funge da catalizzatore della reazione.

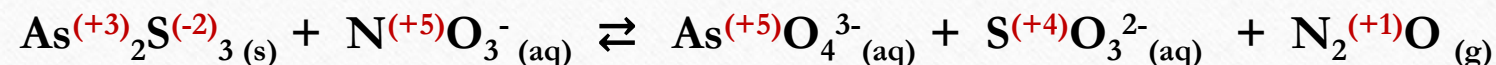
Bilanciamento della reazione di ossidazione del trisolfuro di diarsenico (III) con nitrato di potassio in ambiente basico per KOH. La reazione è:



1. Si porta la reazione in forma dissociata, dove possibile, non considerando i rapporti stechiometrici:

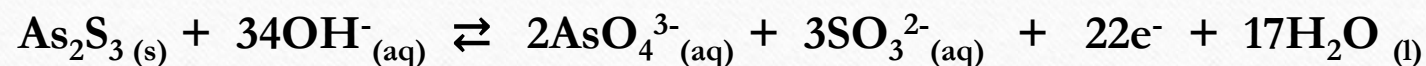


2. Si assegnano i numeri di ossidazione (considerando solamente le specie in cui gli atomi variano numero di ossidazione):

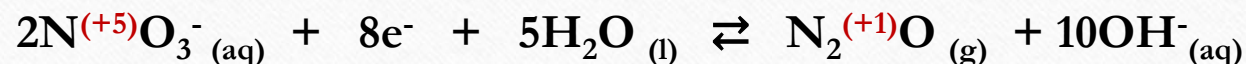


In questo particolare caso si noti la presenza di due atomi che si ossidano (arsenico e zolfo) e uno che si riduce (azoto). Si considereranno quindi inizialmente le due semireazioni di ossidazione, che verranno bilanciate e sommate membro a membro; la semireazione complessiva sarà poi confrontata con quella di riduzione, procedendo con il bilanciamento finale nel modo visto negli esempi precedenti.

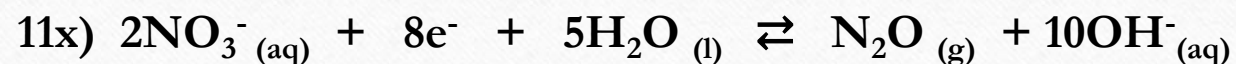
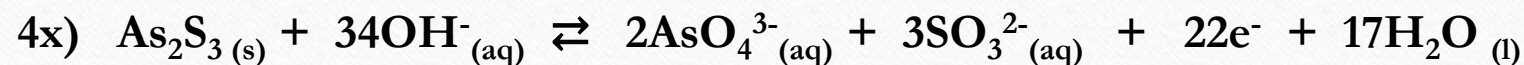
3. (a) Bilanciamento (atomi, elettroni, cariche e acqua) delle reazioni di ossidazione:



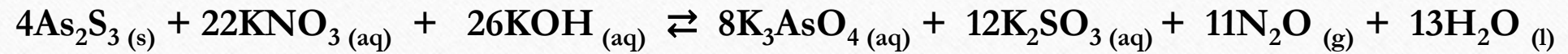
(b) Bilanciamento della reazione di riduzione:



4. (a) Bilanciamento complessivo degli elettroni ($\pm 88e^{-}$) e sommatoria delle semireazioni:



5. (b) Si riporta infine in forma molecolare tenendo presente che gli ioni idrossido sono apportati dalla specie idrossido di potassio:



NUMERO di OSSIDAZIONE

Si definisce «numero di ossidazione» (o stato di ossidazione) di un atomo in un composto la carica (reale nei composti ionici, o formale in quelli covalenti) che l'atomo assume convenzionalmente in seguito alla assegnazione delle coppie di elettroni di legame all'atomo più elettronegativo. Ciascun elemento chimico può assumere più di uno stato di ossidazione dipendentemente dagli atomi con cui questo è legato.

Si danno quindi regole semplici e di validità generale per calcolare i numeri di ossidazione a partire dalla formula molecolare delle specie molecolari o ioniche. Come riportato in tutti i manuali di Chimica generale tali regole sono:

- il numero di ossidazione delle specie allo stato elementare è zero (es. N_2 ; P_4 ; Na; O_3 ; Ar; S_8);
- nei composti il numero di ossidazione dei metalli alcalini è sempre +1, quello dei metalli alcalino-terrosi è sempre +2;
- il numero di ossidazione dell'idrogeno nei composti è sempre +1 tranne che negli idruri metallici per i quali si ha -1 (es. NaH; CaH_2);
- il numero di ossidazione degli ioni monoatomici coincide con la carica dello ione (es. Cl^- ; Ti^{4+} ; S^{2-});

- il numero di ossidazione dell'ossigeno nei composti o negli ioni poliatomici è in generale -2 tranne che nei perossidi e superossidi per i quali si ha rispettivamente -1 (es. K_2O_2) e, come media tra i due atomi di ossigeno, $-1/2$ (es. KO_2), poiché secondo la formula di struttura di Lewis i due atomi avrebbero assegnati i valori 0 e -1. Nel difluoruro di ossigeno OF_2 , unico caso in cui l'ossigeno risulta legato ad un elemento più elettronegativo, il numero di ossidazione si assume +2.
- il numero di ossidazione del fluoro, elemento più elettronegativo, in tutti i suoi composti è sempre -1;
- In generale il numero di ossidazione più elevato (più positivo) che un atomo può presentare corrisponde al numero dei suoi elettroni di valenza;
- la somma algebrica dei numeri di ossidazione in una specie neutra deve essere zero.
Ad esempio: Cr_2O_3) n.ox.: Cr = +3; O = -2. PF_5) n.ox.: P = +5; F = -1. HNO_3) n.ox.: H = +1; N = +5; O = -2. Fe_3O_4) n.ox.: Fe = +8/3; O = -2. In questo ultimo caso abbiamo infatti che: $3 \times \text{n.ox. (Fe)} + 4 \times \text{n.ox. (O)} =$ (questo in realtà è un «ossido misto» $FeO \cdot Fe_2O_3$). NaN_3) n.ox.: Na = +1; N = -1/3.
- la somma algebrica dei numeri di ossidazione in uno ione poliatomico deve corrispondere alla carica totale dello ione. Ad esempio: $Cr_2O_7^{2-}$) n.ox.: Cr = +6; O = -2. PF_6^-) n.ox.: P = +5; F = -1. HSO_3^-) n.ox.: H = +1; S = +4; O = -2. $KH_2PO_4^-$) n.ox.: K = +1; H = +1; P = +5; O = -2.