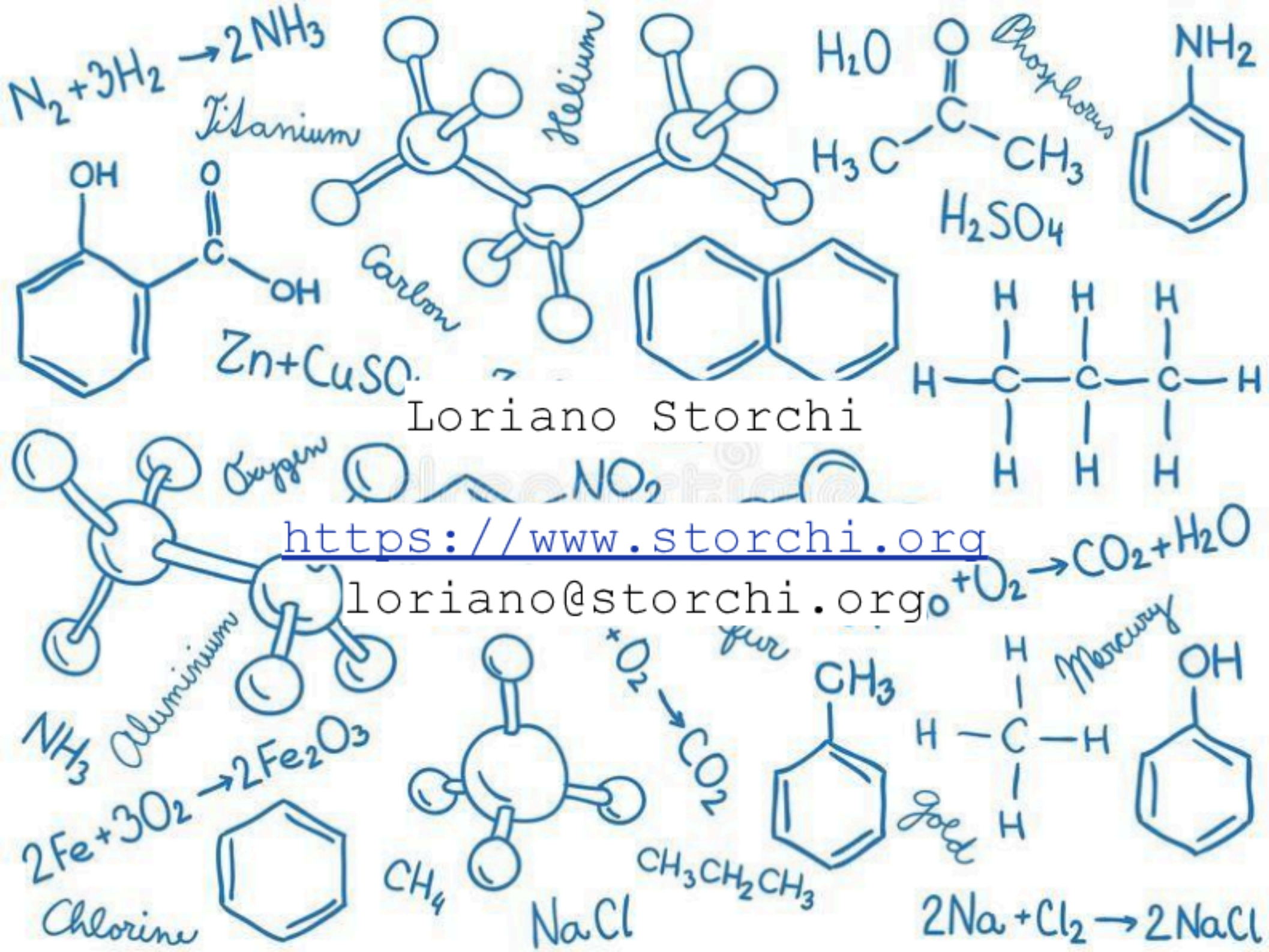
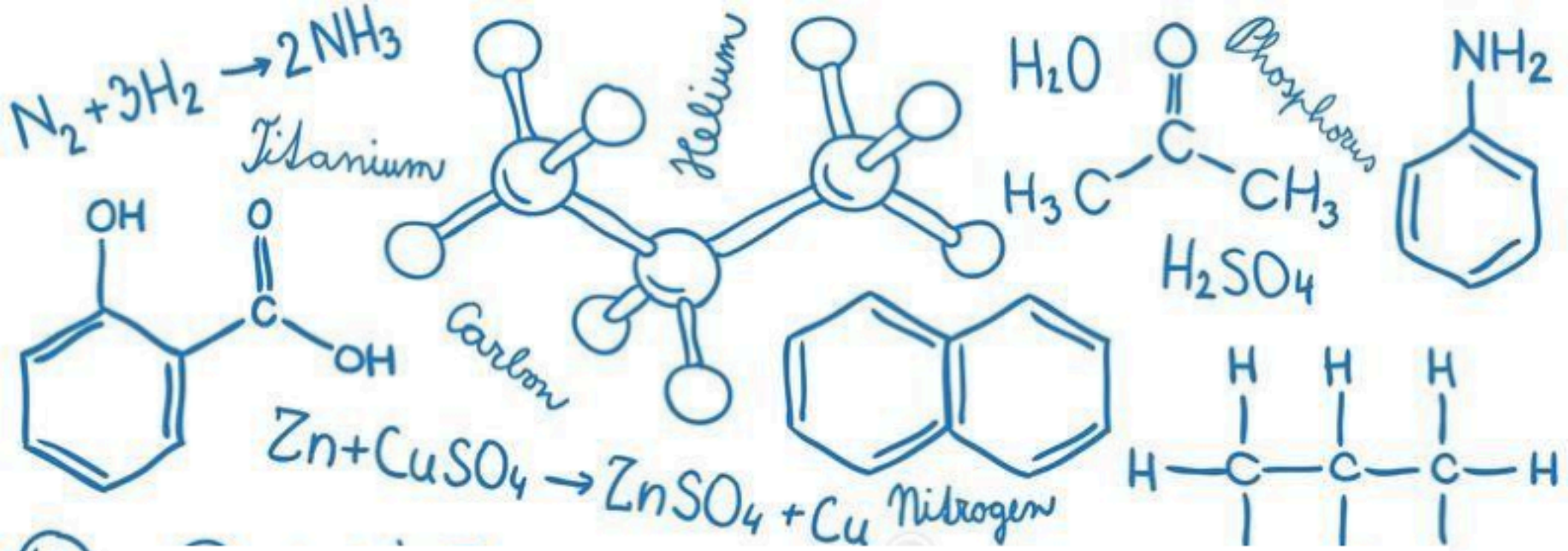
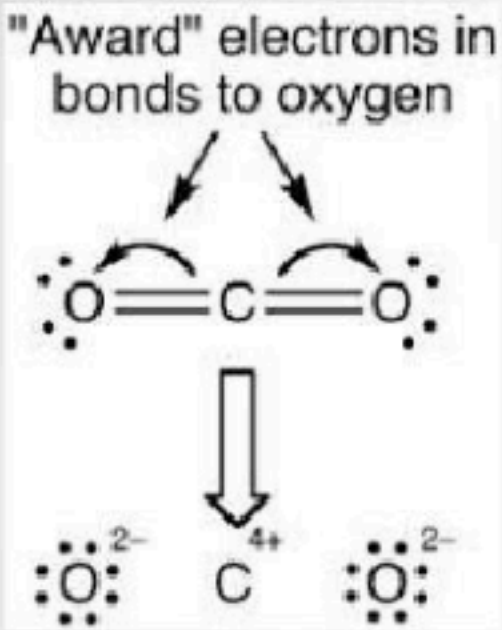

$N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$
Titanium
Helium
H_2O
Phosphorus
NH_2
OH
O
C
OH
H_3C
CH_3
H_2SO_4
Carbon
$Zn+CuSO_4$
H H H
H C C C H
H H H
Oxygen
NO_2
Loriano Storchi
https://www.storchi.org
loriano@storchi.org
$+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$
Aluminium
NH_3
$2Fe+3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$
Chlorine
$+O_2 \rightarrow CO_2$
Iron
CH_3
CH_4
$CH_3CH_2CH_3$
Gold
Mercury
H C H
H
OH
NaCl
$2Na+Cl_2 \rightarrow 2NaCl$



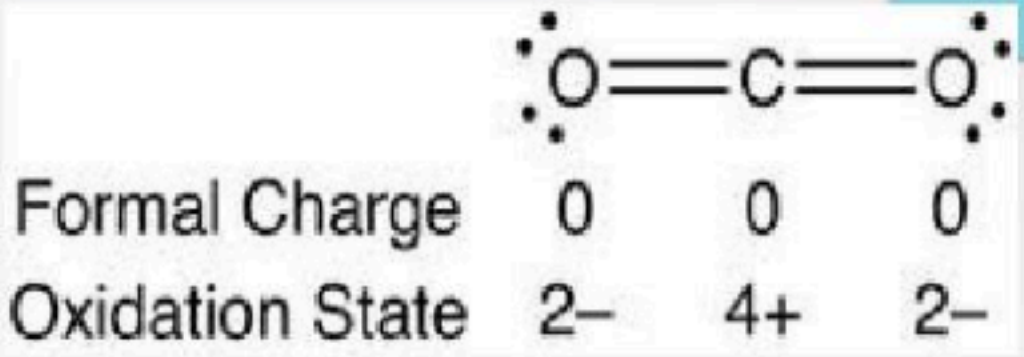
NUMERI DI OSSIDAZIONE E REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

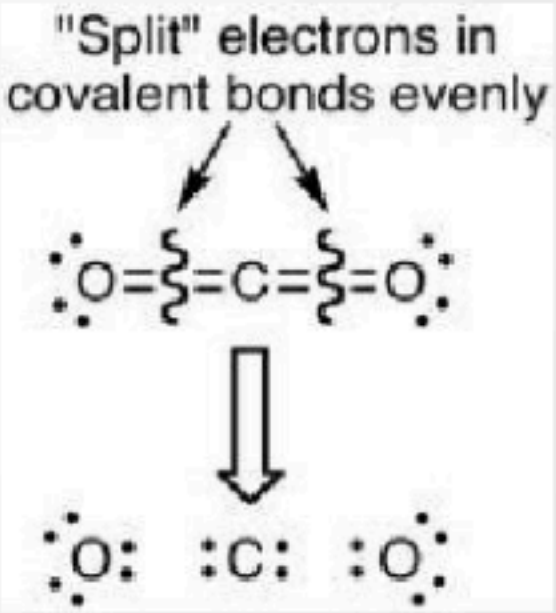


Carica fomale vs numero ossidazione



NUMERO OSSIDAZIONE





CARICA FROMALE

Nomenclatura

ClO^- ipoclorito

+1

ClO_2^- clorito

+3

ClO_3^- clorato

+5

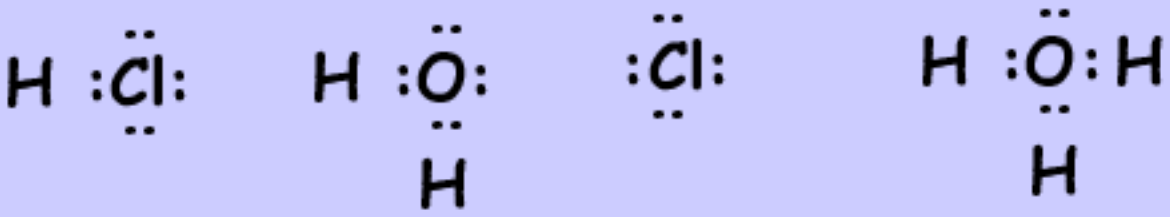
ClO_4^- perclorato

+7

Reazioni
di ossido-riduzione

Secondo la teoria di Bronsted-Lowry le reazioni acido-base possono essere considerate processi di scambio protonico:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

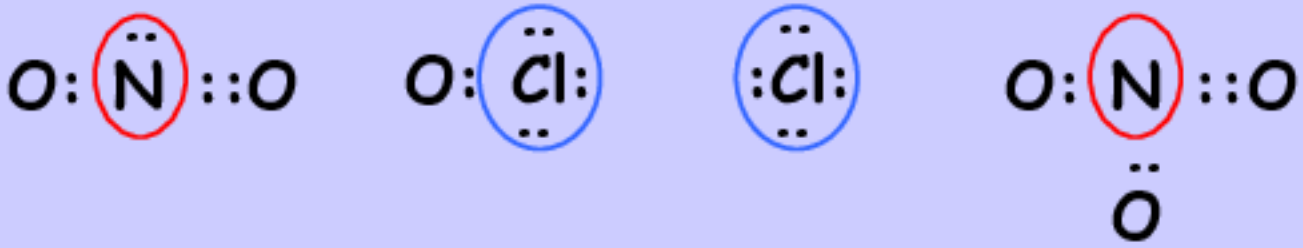


In questi processi gli elementi che si scambiano il protone non subiscono una modifica "sostanziale" della struttura elettronica.

In pratica l'unica modifica che si osserva è che, in seguito allo scambio protonico, la coppia del legame H-X diventa un coppia di non-legame :X e la carica totale diminuisce di una unità.

Al contrario, in altri processi è facile osservare che la "situazione" elettronica di alcuni elementi cambia drasticamente:

$$NO_2^- + ClO^- \rightarrow Cl^- + NO_3^-$$



Nell'esempio precedente osserviamo che l'azoto, passando da nitrito a nitrato, viene "depauperato" di elettroni dal terzo atomo di ossigeno.
Dall'altra parte, il cloro, passando da ipoclorito a cloruro, riacquista elettroni.
Si noti che le modifiche alla struttura elettronica subite dai due elementi, N e Cl, sono diametralmente opposte.

Con reazioni di ossido-riduzione si intende una vasta classe di reazioni che implicano un trasferimento elettronico effettivo o formale.
Ad esempio il trasferimento elettronico è effettivo nella reazione: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

Mentre è formale in: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Per caratterizzare questo tipo di reazioni è stato definito il numero di ossidazione di un atomo in un composto.
Questo numero corrisponde ad una carica fittizia dell'atomo in questione nella molecola considerata, carica assegnata secondo certe regole.

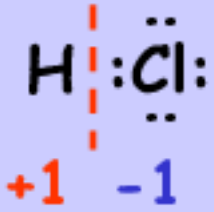
Nel caso particolare di una specie monoatomica, atomo neutro o ione, lo stato di ossidazione è uguale alla carica:

Specie	Na^+	Cl^-	S^{2-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
n. ox.	+1	-1	-2	+2	+3

Nel caso di una molecola o di uno ione poliatomico l'assegnazione del numero di ossidazione agli atomi costituenti è basata sulla seguente assunzione:
Entrambi gli elettroni di legame vengono assegnati all'atomo più elettronegativo.

In un composto formato ioni monoatomici questa è la carica ionica effettiva che ha lo ione:
Es: NaCl
Na ha numero di ossidazione +1 e Cl ha num. di ossidazione -1

Per una molecola legata da un legame covalente, es. HCl:



I due elettroni di legame sono assegnati entrambi al cloro.

Se gli atomi di un legame sono dello stesso elemento, i due elettroni di legame sono assegnati uno ad ogni atomo:



Non è però necessario conoscere la formula di Lewis di una data molecola per assegnare i numeri di ossidazione ai vari atomi che la compongono.
È in genere sufficiente applicare le seguenti regole:

1- Il numero di ossidazione di un atomo in una sostanza elementare, in qualsiasi forma allotropica è zero.
Ad esempio, il n.o. del *Cl* in Cl_2, o del *O* in O_2 o O_3, o del *C* in grafite e diamante è zero.

2- Il numero di ossidazione di un atomo del gruppo IA (metalli alcalini) in tutti i composti è +1; quello di un atomo del gruppo IIA (metalli alcalino-terrosi) in tutti i composti è +2.

3- Il numero di ossidazione del fluoro è sempre –1.

4- Il numero di ossidazione degli alogeni è –1 eccetto che nei composti con ossigeno o con altri alogeni.
Es: BrCl (Il cloro ha n. ox.= -1, il bromo = +1)

5- Il numero di ossidazione dell'ossigeno è generalmente –2 eccetto i perossidi, come H_2O_2 e Na_2O_2 in cui è -1.

6- Il numero di ossidazione idrogeno è generalmente +1 eccetto che negli idruri metallici, come LIH, NaH in cui è -1.

7- La somma dei numeri di ossidazione degli atomi di una molecola neutra è zero, di uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.

Esempi:

$HClO_4$

$x_H + x_{Cl} + 4x_O = 0$ $\quad x_H = +1$ $\quad x_o = -2$

$1 + x_{Cl} + 4(-2) = 0$ $\quad x_{Cl} = 8 - 1 = +7$

ClO_4^-

$x_{Cl} + 4x_O = -1$ $\quad x_H = +1$ $\quad x_o = -2$

$x_{Cl} + 4(-2) = -1$ $\quad x_{Cl} = 8 - 1 = +7$

ClO^-

$x_{Cl} + x_O = -1$ $\quad x_H = +1$ $\quad x_o = -2$

$x_{Cl} + (-2) = -1$ $\quad x_{Cl} = 2 - 1 = +1$

NO_3^-

$x_N+3x_O=-1$ $\quad x_o=-2$

$x_N+3(-2)=-1$ $\quad x_{Cl}=6-1=+5$

SO_4^{2-}

$x_S+4x_O=-2$ $\quad x_o=-2$

$x_S+4(-2)=-2$ $\quad x_{Cl}=8-2=+6$

MnO_4^-

$x_{Mn}+4x_O=-1$ $\quad x_o=-2$

$x_{Mn}+4(-2)=-1$ $\quad x_{Cl}=8-1=+7$

$Cr_2O_7^{2-}$

$2x_{Cr}+7x_O=-2$ $\quad x_o=-2$

$2x_{Cr}+7(-2)=-2$ $\quad 2x_{Cr}=14-2=+12$ $\quad x_{Cr}=+12/2=+6$

Nel caso di composti ionici è conveniente considerare separatamente gli ioni: ciò richiede però la conoscenza deglil anioni poliatomici più comuni.

Consideriamo ad esempio $Fe(ClO_4)_2$

Riconoscendo l'anione ClO_4^- si deduce che il catione sarà Fe^{2+}

$Fe(ClO_4)_2$ { Fe^{2+} $x_{Fe}=+2$; ClO_4^- $x_{Cl}=+7$

$Fe_2(SO_4)_3$ { Fe^{3+} $x_{Fe}=+3$; SO_4^{2-} $x_S=+6$

Reazioni di ossido-riduzione

Si consideri la seguente reazione:

$$ClO^- + NO_2^- \rightarrow NO_3^- + Cl^-$$

Poiché la carica degli ioni implicati non varia con la reazione, non è affatto evidente che questa sia una reazione di ossido-riduzione, cioè che vi sia un trasferimento di elettroni.

La maniera migliore per identificare una reazione di ossido-riduzione è di osservare se si ha variazione dei numeri di ossidazione. Questo si può fare scrivendo i numeri di ossidazione per i principali elementi (in genere né O né H) sopra le formule delle sostanza implicate.

$$\overset{+1}{ClO^-} + \overset{+3}{NO_2^-} \rightarrow \overset{+5}{NO_3^-} + \overset{-1}{Cl^-}$$

Si vede così che il cloro passa dallo stato di ossidazione +1 a –1 mentre l'azoto passa da +3 a +5: si ha quindi un trasferimento formale di due elettroni dall'azoto al cloro.

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:

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

in forma ionica diventa:

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

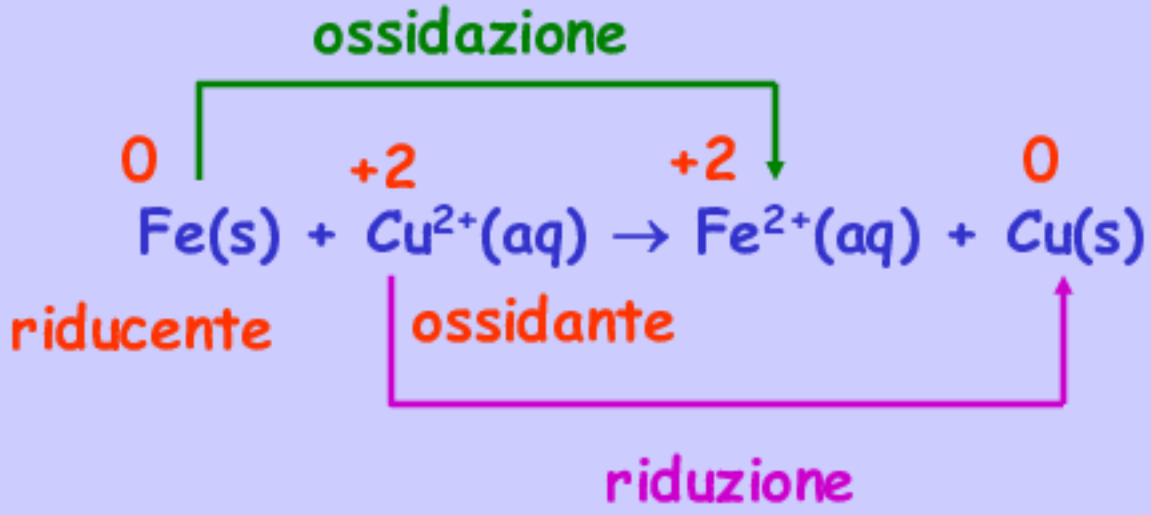
Una reazione di ossido-riduzione può essere separata in due semireazioni una delle quali implica una perdita di elettroni (ossidazione) mentre l'altra implica un acquisto di elettroni (riduzione).
Ad esempio per la reazione precedente:

$$\overset{0}{Fe(s)} \rightarrow \overset{+2}{Fe^{2+}(aq)} + 2e^- \qquad \text{ossidazione}$$

$$\overset{+2}{Cu^{2+}(aq)} + 2e^- \rightarrow \overset{0}{Cu(s)} \qquad \text{riduzione}$$

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 (Cu^{2+}).
Si definisce riducente una specie che riduce altre specie e che perciò nella reazione si ossida (Fe).



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:

$$\overset{+1}{2Cu^{+}(aq)} \rightarrow \overset{+2}{Cu^{2+}(aq)} + \overset{0}{Cu(s)}$$

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

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \rightarrow \overset{-1}{HCl} + \overset{+1}{HClO}$$

Bilanciamento delle Equazioni di ossido-riduzione

Metodo delle semireazioni

1- Identificare gli elementi che si ossidano e quelli che si riducono
2- Scrivere le due semireazioni di ossidazione e riduzione in forma incompleta.
3- In ognuna bilanciare la massa degli elementi che si ossidano/riducono
4- In ognuna aggiungere gli elettroni necessari per il processo di ossidazione/riduzione
5- Bilanciare le semireazioni rispetto alla carica elettrica usando H^+ per soluzioni acide o OH^- per soluzioni basiche
6- Completare il bilanciamento di O (e H) usando H_2O
7- Combinare le semireazioni bilanciate in modo da avere lo stesso numero di elettroni scambiati

Esempio:

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

Le due semireazioni incomplete sono:

$$\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) + 5\,e^- \rightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}}(aq)$$ riduzione 7-2=5 elettroni

$$\overset{+2}{Fe^{2+}}(aq) \rightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}(aq) + 1\,e^-$$ 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 H_2O

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

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

$$\left[MnO_4^-(aq) + 5\,e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O\right] \times 1$$

$$\left[Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 1\,e^-\right] \times 5$$

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

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

Esempio:

$\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) + \overset{+4}{SO_3^{2-}}(aq) \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}(s) + \overset{+6}{SO_4^{2-}}(aq)$ sol. basica

Le due semireazioni incomplete sono:

$\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) + 3\,e^- \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}(s)$ riduzione 7-4=3 elettroni

$\overset{+4}{SO_3^{2-}}(aq) \rightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}}(aq) + 2\,e^-$ ossidazione 6-4=2 elettroni

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

$MnO_4^-(aq) + 3\,e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-$ $-4=0+x$ $x=4(-1)$

$SO_3^{2-}(aq) + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\,e^-$ $-2+x=-4$ $x=2(-1)$

Il bilancio di massa va effettuato con H_2O

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

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

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

$$\left[MnO_4^-(aq) + 3\,e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-\right] \times 2$$

$$\left[SO_3^{2-}(aq) + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\,e^- + H_2O\right] \times 3$$

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

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