

Reazioni Redox

Ad ogni elemento di un dato composto si attribuisce un **numero di ossidazione**, *N.O.*, corrispondente ad una carica elettrica fittizia, multiplo, positivo o negativo, della carica elettronica. La carica complessiva, somma dei *N.O.* di tutti gli atomi della formula molecolare del composto, deve essere nulla, se si tratta di una molecola neutra, ovvero essere uguale alla carica reale del composto, se questo è una specie ionica. Pochi riferimenti fissi, schematizzati in tabella, permettono di calcolare il *N.O.* di qualsiasi elemento in qualsiasi composto:

Riferimento	<i>N.O.</i>
Elemento libero, cioè singolo atomo, o combinato con se stesso (Na , O ₂ , Cl ₂ , O ₃)	0
Ossigeno	-2
Idrogeno	+1
Alogeni negli alogenuri (NaCl , KBr , ecc.)	-1
Metalli alcalini (Li , Na , K , ecc.)	+1
Metalli alcalino terrosi (Be , Mg , Ca , ecc.)	+2
Ossigeno nei perossidi (H ₂ O ₂)	-1
Idrogeno negli idruri metallici (NaH , MgH₂ , ecc.)	-1

Alcuni elementi possono assumere *N.O.* differente, a seconda della molecola di cui fanno parte. E' immediato ricavare che il **Fe** ha *N.O.* = +2 in FeO (ossido ferroso), ma ha *N.O.* = +3 in Fe₂O₃ (ossido ferrico). Il *N.O.* dello zolfo è +4 in SO₂ (biossido di zolfo o anidride solforosa), ma diventa +6 in SO₃ (triossido di zolfo o anidride solforica) e in H₂SO₄ (acido solforico) e nello ione solfato SO₄⁼. Il *N.O.* dell'azoto è -3 nell'ammoniaca, NH₃, ma è +5 nell'acido nitrico HNO₃.

Il bilancio dei *N.O.* tra gli atomi di una stessa molecola può essere di aiuto nel determinarne la stechiometria interna, vale a dire il numero di atomi di ogni elemento presente nella formula molecolare, quando se ne conosca il rispettivo *N.O.*. Ad esempio, una molecola composta da **N** e **H**, dove **N** ha *N.O.* = -3, dovrà necessariamente avere formula NH₃. Allo stesso modo si può prevedere che una molecola costituita da **N** e **O**, dove **N** ha *N.O.* = +5, dovrà necessariamente avere formula N₂O₅.

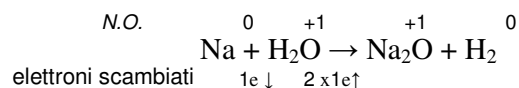
Le **Reazioni Redox** (dette anche **ossido-riduzioni**) sono quelle in cui almeno due elementi, appartenenti a due differenti composti (reagenti), modificano il proprio *N.O.* nel passaggio da reagenti a prodotti: uno dei due elementi “**si riduce**”, cioè vede diminuire il proprio *N.O.*, mentre l’altro elemento “**si ossida**”, cioè vede aumentare il proprio *N.O.*. La “**riduzione**” può essere equiparata all’ **acquisto di elettroni** (cioè cariche negative), mentre la “**ossidazione**” equivale alla **perdita di elettroni**. Il composto che si ossida ha il ruolo di **riducente**, mentre quello che si riduce ha il ruolo di **ossidante**.

E’ importante ricordare che un dato composto non è sempre e comunque riducente o ossidante, poiché questo ruolo è relativo alla specifica reazione che di volta in volta si considera.

Il bilancio di massa (e di carica se sono implicate specie ioniche) di una reazione redox si fissa in due stadi successivi: bilancio redox e bilancio complessivo.

1. bilancio redox.

Il numero degli elettroni ceduti dal composto che contiene l’elemento che si ossida **deve essere uguale al numero di elettroni acquisiti** dal composto che contiene l’elemento che si riduce. Il numero complessivo degli elettroni ceduti e/o acquisiti da ogni molecola reagente è uguale al rispettivo numero di atomi dell’elemento che muta di *N.O.* moltiplicato per il salto di *N.O.* nel passaggio da reagenti a prodotti. Consideriamo ad esempio la reazione:

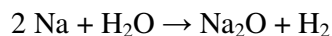


L'elemento **Na** passa da $N.O. = 0$ (è infatti allo stato di elemento libero) a $N.O. = +1$ nella molecola Na_2O : ciò indica che **Na** si ossida, ovvero perde un elettrone. L'idrogeno passa invece da $N.O. = +1$ nella molecola H_2O a $N.O. = 0$ nella molecola H_2 (dove è combinato con se stesso): ciò indica che **H** si riduce, ovvero ogni atomo di H acquista un elettrone.

Una volta stabilito quanti elettroni “perde” la molecola riducente (**Na**, nel nostro esempio) e quanti ne acquista quella ossidante (H_2O nel nostro esempio), il bilancio elettronico richiede di attribuire come coefficiente stechiometrico del riducente il numero di elettroni acquisiti dall'ossidante e come coefficiente stechiometrico dell'ossidante il numero di elettroni ceduti dal riducente.

Questi coefficienti non devono essere più modificati: l'unica variazione possibile, imposta dalla stechiometria interna delle singole molecole di reagenti e/o prodotti, è di moltiplicare entrambi i coefficienti per uno stesso numero, in modo che comunque non venga modificato il loro rapporto.

Per tornare all'esempio della riduzione dell'idrogeno grazie alla ossidazione di **Na**, è chiaro che per disporre dei due elettroni richiesti dai due atomi di **H** della molecola H_2O sono necessari due atomi di **Na**. Ne consegue che il bilancio redox impone di dare coefficiente stechiometrico 2 alla specie **Na** e coefficiente stechiometrico 1 alla specie H_2O :

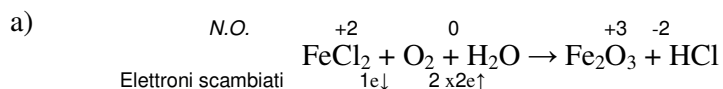


Nella reazione considerata 2 atomi di **Na** “**equivalgono**” ad una molecola di H_2 , ovvero a due elettroni. Si definisce “**equivalente redox**” la quantità di una sostanza che corrisponde allo scambio di un elettrone. Il **Peso Equivalente Redox** è di conseguenza uguale al Peso Molecolare diviso per il numero di equivalenti della molecola. Il Peso equivalente di H_2 è quindi uguale a $\text{PM}(\text{H}_2)/2 = 1$.

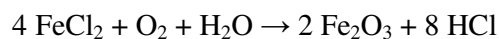
In questo esempio, il bilancio redox porta anche al bilancio complessivo della reazione.

2. bilancio complessivo

Si passa a completare il bilancio di massa fissando i coefficienti stechiometrici delle molecole i cui atomi non vanno incontro a variazione del rispettivo *N.O.* Questo bilancio deve comunque rispettare i coefficienti stechiometrici redox fissati nello primo stadio. I due esempi che seguono riguardano rispettivamente il caso in cui questo aggiustamento del bilancio di massa non richiede modifiche dei coefficienti redox e il caso in cui questi coefficienti vengono entrambi moltiplicati per due (dunque senza alterazione del loro rapporto).



bilancio redox,



Poiché ogni molecola di $FeCl_2$ scambia un solo elettrone, il suo Peso Equivalente coincide col peso molecolare,

A questo punto gli atomi di **H** necessari per le 8 molecole di HCl imposte dal bilancio redox devono provenire esclusivamente dalle molecole i cui elementi non subiscono variazioni di *N.O.*: nel nostro caso H_2O . Sono dunque necessarie 4 molecole di H_2O .

bilancio complessivo,



Come è immediato constatare, gli atomi di **O** sono automaticamente bilanciati.

b)



bilancio redox.



Una molecola di KMnO_4 corrisponde quindi a 5 equivalenti redox e il Peso Equivalente di questa molecola è dunque 1/5 della sua Massa Molecolare.

bilancio complessivo.

Per evitare coefficienti stechiometrici frazionari delle molecole dei prodotti, si raddoppiano entrambi i coefficienti del bilancio redox e si bilanciano i gruppi (SO_4) aggiungendo il numero necessario di molecole di H_2SO_4 :



Nel primo esempio non è stato difficile stabilire il *N.O.* degli atomi di Fe, visto che questo elemento risulta combinato con il Cl (*N.O.* = -1) in FeCl_2 dove deve quindi avere *N.O.* = +2, e con l'ossigeno in Fe_2O_3 , dove il suo *N.O.* non può che essere +3.

Nel secondo va osservato che il gruppo di atomi (SO_4) si conserva nel corso della reazione: ciò significa che il *N.O.* dello zolfo non cambia; tutto il gruppo (SO_4) bilancia 2 atomi di **H** in H_2SO_4 : dunque il gruppo (SO_4) si comporta come un elemento con *N.O.* = -2. Ne viene che l'elemento **Fe** deve avere *N.O.* = +2 in FeSO_4 e *N.O.* = +3 in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Analogamente **Mn** deve avere *N.O.* = +2. in MnSO_4 . Il valore +7 del *N.O.* di **Mn** in KMnO_4 si ricava facilmente ricordando che ogni atomo di O ha *N.O.* = -2 e che l'elemento alcalino potassio, **K**, ha *N.O.* = +1.