

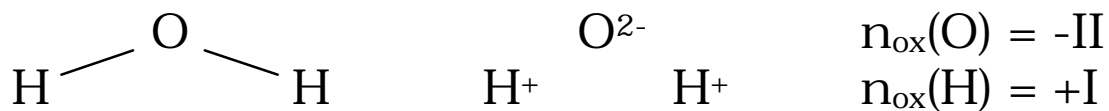
## NUMERI DI OSSIDAZIONE

- Numeri in caratteri romani dotati di segno
- Tengono conto di uno squilibrio di cariche nelle specie poliatomiche
- Si ottengono, *formalmente*, attribuendo tutti gli elettroni di valenza all'elemento più elettronegativo di ciascun legame
- Rappresentano lo squilibrio di carica rispetto ad ogni atomo nello stato elementare

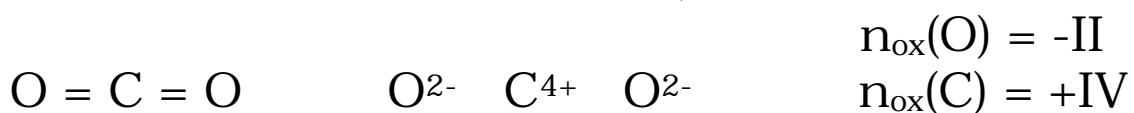
Numero di ossidazione  $\approx$  Valenza con segno

Esempi:

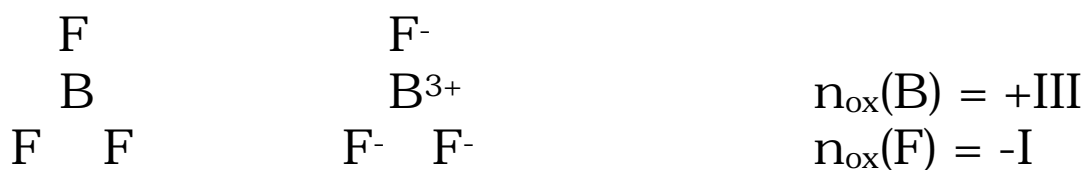
molecola dell'acqua, H<sub>2</sub>O



molecola dell'anidride carbonica, CO<sub>2</sub>



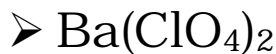
molecola del trifluoruro di boro, BF<sub>3</sub>



Regole mnemoniche per il calcolo rapido  
del numero di ossidazione:

- 1) Il  $n_{\text{ox}}$  degli elementi è uguale a 0  
 $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{Fe}, \text{P}_4, \text{S}_8$
- 2) Il  $n_{\text{ox}}$  di uno *ione monoatomico* è uguale alla carica  
 $n_{\text{ox}}(\text{Na}^+) = +\text{I} ; n_{\text{ox}}(\text{Ca}^{2+}) = +\text{II} ; n_{\text{ox}}(\text{Fe}^{2+}) = +\text{II} ;$   
 $n_{\text{ox}}(\text{Fe}^{3+}) = +\text{III} ; n_{\text{ox}}(\text{Cl}^-) = -\text{I} ; n_{\text{ox}}(\text{S}^{2-}) = -\text{II}$
- 3) In un *composto neutro*,  $\sum n_{\text{ox}}$  è uguale a 0
- 4) In un *composto carico (ione poliatomico)*,  $\sum n_{\text{ox}} = \text{carica}$
- 5) Alcuni elementi, **nei composti**, hanno  $n_{\text{ox}}$  costante:  
H : +I (eccezione negli idruri: -I)  
alcalini del I gruppo (Li, Na, K, Rb, Cs) : +I  
alcalino-terrosi (II gruppo Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra): +II  
O : -II (eccezione nei perossidi: -I)  
Al e B : +III ; Zn e Cd : +II , F : -I
- 6)  $-8 \leq n_{\text{ox}} \leq 8$
- 7) Il  $n_{\text{ox}}$  di un atomo in un composto è al massimo uguale al numero del gruppo (A o B) a cui appartiene

Esempi di calcolo di numeri di ossidazione:



$$n_{\text{ox}}(\text{Ba}) + 2 n_{\text{ox}}(\text{Cl}) + 8 n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0$$

$$2 + 2 n_{\text{ox}}(\text{Cl}) - 16 = 0$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Cl}) = +\text{VII}$$



$$2 n_{\text{ox}}(\text{K}) + n_{\text{ox}}(\text{S}) + 4 n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0$$

$$2 + n_{\text{ox}}(\text{S}) - 8 = 0$$

$$n_{\text{ox}}(\text{S}) = +\text{VI}$$



$$n_{\text{ox}}(\text{Mn}) + 4 n_{\text{ox}}(\text{O}) = -1$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Mn}) - 8 = -1$$

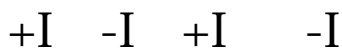
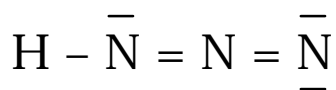
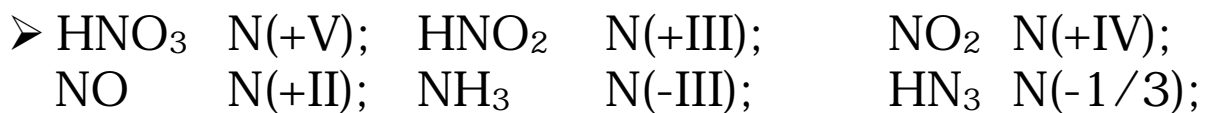
$$n_{\text{ox}}(\text{Mn}) = +\text{VII}$$



$$n_{\text{ox}}(\text{Cl}) + 2 n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Cl}) - 4 = 0$$

$$n_{\text{ox}}(\text{Cl}) = +\text{IV}$$



$$(-1+1-1)/3 = -1/3$$



$$2 n_{\text{ox}}(\text{C}) + 2 n_{\text{ox}}(\text{H}) + 3 n_{\text{ox}}(\text{O}) = 0$$

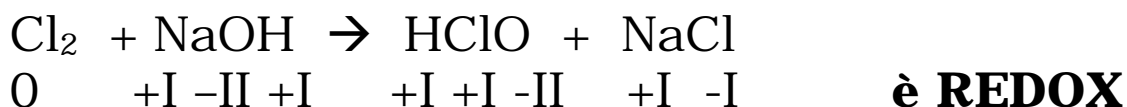
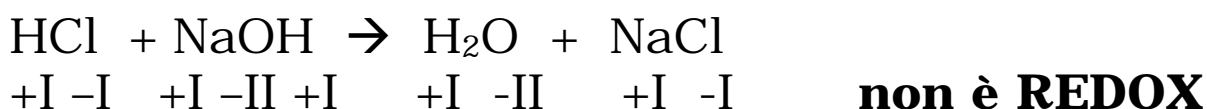
$$2 n_{\text{ox}}(\text{C}) + 2 - 6 = 0$$

$$n_{\text{ox}}(\text{C}) = +\text{II}$$

Con le formule di Lewis:  $n_{\text{ox}}(\text{C}_1) = +\text{I}$  ;  $n_{\text{ox}}(\text{C}_2) = +\text{III}$

## BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

- Reazioni che comportano una variazione del numero di ossidazione di *almeno* un elemento dei reagenti

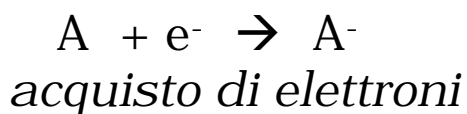


Ci sono due metodi principali (*del tutto equivalenti*)

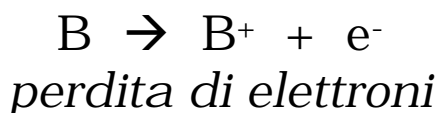
- Per composti inorganici (più comune)
- Per composti organici

### SEMIREAZIONE:

- reazione di una **coppia di elementi** che subiscono reazione redox
- contiene *elettroni* come reagenti o prodotti



**riduzione**, elettroni a *sinistra*  
 $n_{\text{ox}}(\text{A})$  diminuisce, *A si riduce*

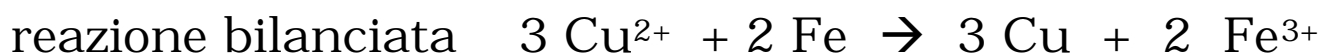
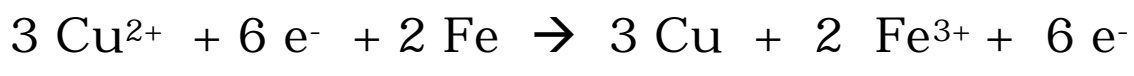


**ossidazione**, elettroni a *destra*  
 $n_{\text{ox}}(\text{B})$  aumenta, *B si ossida*

## METODO DELLE SEMIREAZIONI

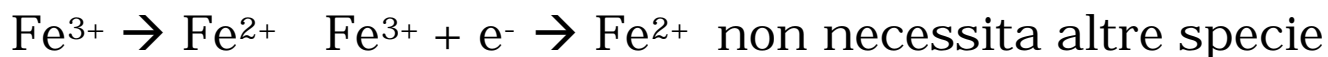
- 1) si individuano **due** o più *coppie redox* [una o più che si ossida, una o più che si riduce]
- 2) Si separano i due processi:  
OX di ossidazione; RED di riduzione
- 3) Si bilanciano *separatamente* i due processi, *facendo finta che esistano elettroni come reagenti o prodotti*
- 4) Si sommano i due processi, stando attenti a far *scompare* gli elettroni dal processo finale

*Esempio:*

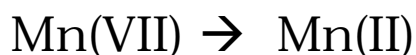


- Spesso, nel bilanciamento delle semireazioni è necessario utilizzare, oltre ad elettroni, specie come  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}_2\text{O}$

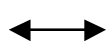
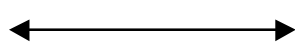
➤ *Es: Bilanciare le seguenti semireazioni:*



➤  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  ?      *Permanganato a Mn(II)*



➤  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$     **Riduzione di 5 elettroni**

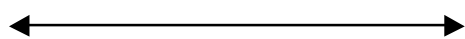


6 cariche negative

2 cariche positive

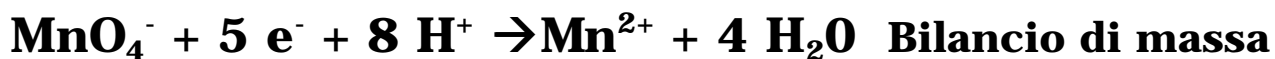
$\Delta = 8$  cariche

➤  $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}$     **Bilancio di carica**



4 ossigeni + 8 idrogeni

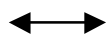
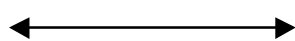
4 molecole di acqua



➤  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  ?      *Bicromato a Cr(III)*



➤  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}$     **Riduzione di 6 elettroni**

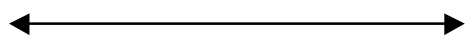


8 cariche negative

6 cariche positive

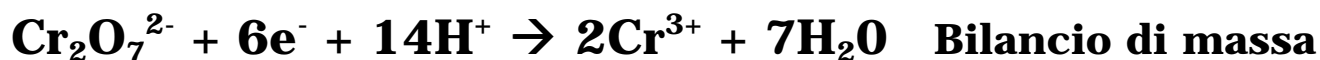
$\Delta = 14$  cariche

➤  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}$     **Bilancio di carica**



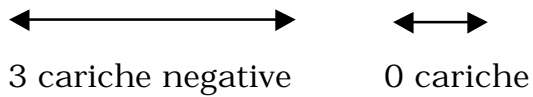
7 ossigeni + 14 idrogeni

7 molecole di acqua



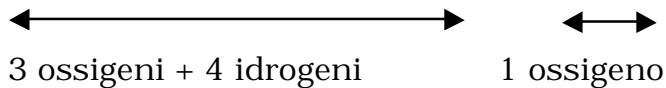
**HNO<sub>3</sub> → NO** N(V) → N(II) *acido nitrico* → *ossido di azoto*

➤ **HNO<sub>3</sub> + 3 e<sup>-</sup> → NO** **Riduzione di 3 elettroni**



$\Delta = 3$  cariche

➤ **HNO<sub>3</sub> + 3 e<sup>-</sup> + 3 H<sup>+</sup> → NO** **Bilancio di carica**



2 molecole di acqua

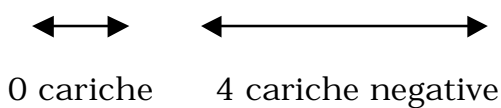


**HNO<sub>3</sub> + 3 e<sup>-</sup> + 3 H<sup>+</sup> → NO + 2 H<sub>2</sub>O** **Bilancio di massa**

---

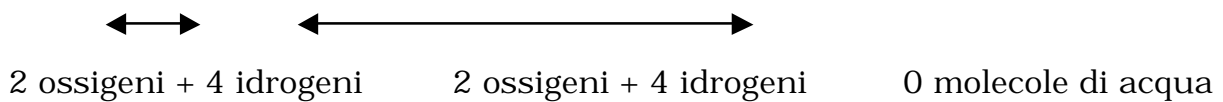
**H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub>** O(-II) → O(0) *acqua* → *ossigeno molecolare*

➤ **2 H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup>** **Ossidazione di 4 elettroni**



$\Delta = 4$  cariche

➤ **2 H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup>** **Bilancio di carica**

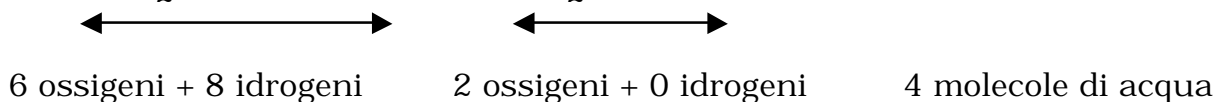


**2 H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup>** **Bilancio di massa**

---

Se bilancio con OH<sup>-</sup> (ambiente basico) al posto che con H<sup>+</sup> (amb. acido):

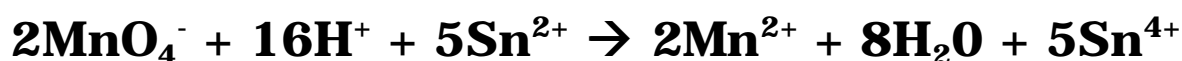
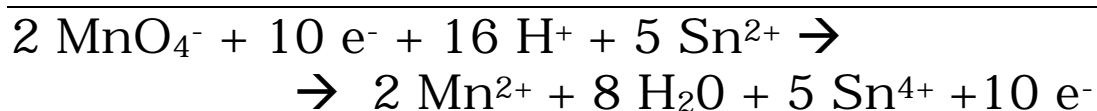
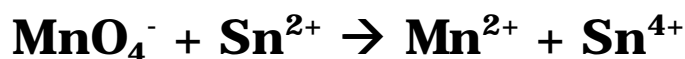
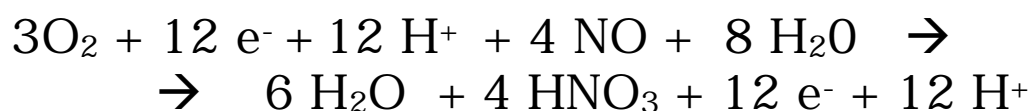
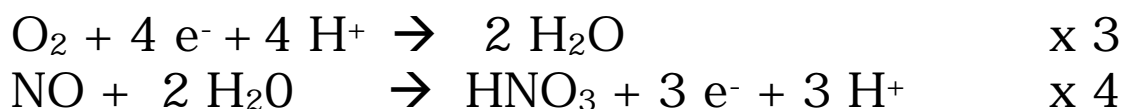
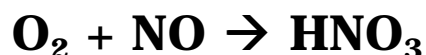
➤ **2 H<sub>2</sub>O + 4 OH<sup>-</sup> → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup>** **Bilancio di carica**



**2 H<sub>2</sub>O + 4 OH<sup>-</sup> → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> + 4 H<sub>2</sub>O** **Bilancio di massa**

**4 OH<sup>-</sup> → O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> + 2 H<sub>2</sub>O**

## BILANCIAMENTO GLOBALE

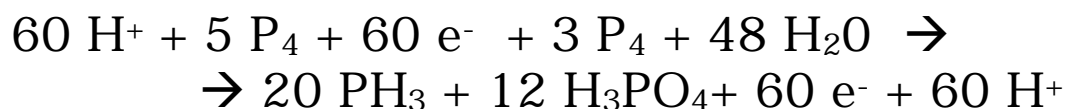
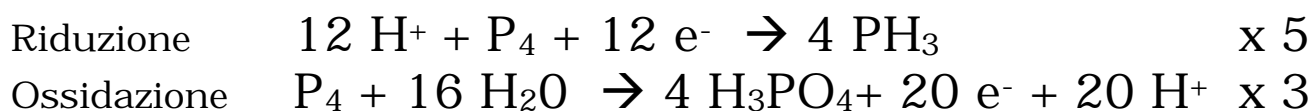


N.B. la reazione consuma ioni  $H^+$  e forma acqua

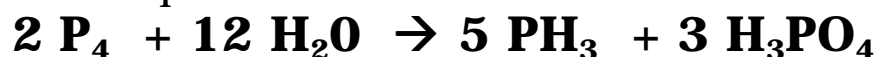


## REAZIONI DI DISPROPORIZIONAMENTO

- reazioni redox in cui lo stesso composto si ossida (in parte) e si riduce (in parte)
- le reazioni opposte sono di comproporzionamento



Equazione finale bilanciata:



Altre reazioni simili:



## STECIOMETRIA DELLE REAZIONI REDOX

$$\text{Moli} = \text{g} / \text{PM} \quad \text{Molalità} = \text{moli} / \text{Volume}$$

$$\text{Equivalenti} = Z * \text{moli}$$

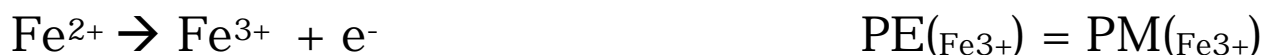
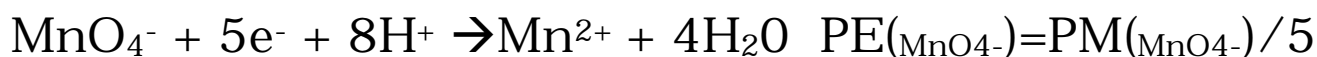
➤ Z, per le reazioni redox, è il numero di elettroni scambiati per mole di sostanza

➤ Z dipende dalla reazione!

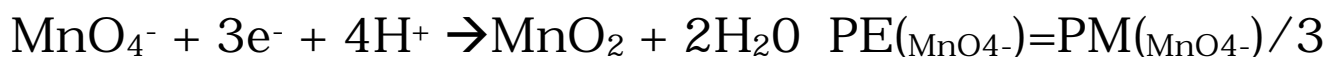
$$\text{Equivalenti} = Z \text{ g} / \text{PM} = \text{g} / (\text{PM}/Z) = \text{g} / \text{PE}$$

$$\text{PE} = \text{Peso equivalente} = \text{Peso Molecolare} / Z$$

$$\text{Normalità} = \text{equivalenti} / \text{L} = Z * \text{moli} / \text{L} = Z * \text{Molarità}$$



Ma:



In soluzione:

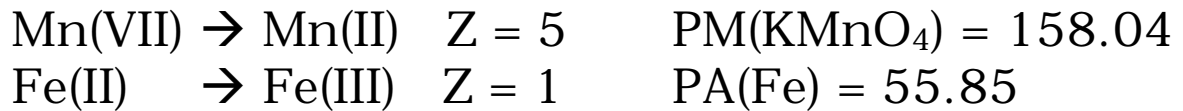
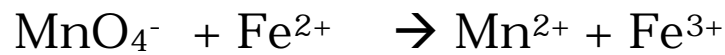


➤ il numero di elettroni scambiati dalla coppia A/A' e dalla B/B' è uguale

$$\text{equivalenti (A)} = \text{equivalenti(B)}$$

anche se moli(A) possono essere diverse da moli(B)

*Es.: Quanti grammi di  $\text{KMnO}_4$  servono per ossidare 7.2 g di  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ?*



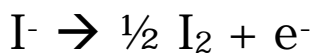
$$\text{PE}(\text{Fe}^{2+}) = \text{PM}(\text{Fe}) = 55.85$$

$$\text{PE}(\text{KMnO}_4) = \text{PM}(\text{KMnO}_4)/5 = 31.6$$

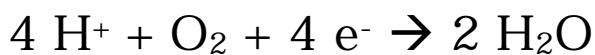
$$7.2 \text{ g}(\text{Fe}^{2+}) / \text{PE}(\text{Fe}^{2+}) = 0.129 \text{ eq}(\text{Fe}^{2+})$$

$$0.129 \text{ eq}(\text{KMnO}_4) \times \text{PE}(\text{KMnO}_4) = \mathbf{4.07 \text{ g}}$$

*Es.: Quanti grammi di  $\text{O}_2$  servono per ossidare 10 mL di soluzione 0.2 M di ioduro ?*



$$\text{PE}(\text{I}^-) = \text{PM}(\text{I}^-)$$



$$\text{PE}(\text{O}_2) = \text{PM}(\text{O}_2)/4 = 8 \text{ g/eq}$$

$$10 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mmoli/mL} = 2 \text{ mmoli di I}^- = 2 \text{ meq}(\text{I}^-)$$

$$2 \text{ meq}(\text{O}_2) \times 8 \text{ mg/meq} [\text{PE}(\text{O}_2)] = 16 \text{ mg}$$

*Es.: Calcolare: a) quante moli di H<sub>2</sub>S servono per ridurre 2 g di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Cr<sup>3+</sup> in soluzione acida; b) quanto zolfo si separa durante la reazione.*



$$2 \text{ g } (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 40.8 \text{ meq } (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

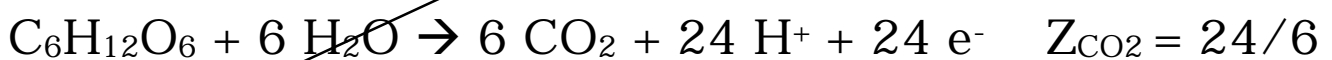


$$40.8 \text{ meq } (\text{S}) \times \text{PE}(\text{S}) = \mathbf{0.653 \text{ g(S) (b)}}$$

$$40.8 \text{ meq } (\text{H}_2\text{S}) / 2 = 20.4 \text{ mmoli } (\text{H}_2\text{S}) \quad \mathbf{(a)}$$

*Es.: 20 mL di una soluzione 0.12 N di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> vengono messi in eccesso di glucosio (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>). Quanta anidride carbonica si forma? Quanto glucosio viene consumato?*

$$20 \text{ mL} \times 0.12 \text{ N} = 2.4 \text{ meq } \text{MnO}_4^-$$



$$2.4 \text{ meq}(\text{CO}_2) \times \text{PE}(\text{CO}_2) = 2.4 \times (44 \times 6/24) = \mathbf{26.4 \text{ mg}}$$

$$2.4 \text{ meq}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) / 24 = \mathbf{0.1 \text{ mmoli } (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}$$

$$\times 6 = 0.6 \text{ mmoli } \text{CO}_2 \quad [ \times 44 \text{ (g/mole)} = \mathbf{26.4 \text{ mg}}]$$