

Nota sul bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa

Giuliano Moretti e Ida Pettiti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma,
piazzale A. Moro 5, 00185 Roma

e-mail: giuliano.moretti@uniroma1.it
ida.pettiti@uniroma1.it

Riassunto

In relazione al metodo di bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa, nei manuali universitari di Chimica generale attualmente in commercio, solo alcuni seguono le indicazioni chiare e lineari riportate nei manuali di L. Pauling e di R.J. Gillespie *et al.* (non più in commercio da diversi anni).

La maggioranza dei manuali esaminati (12 su 15) adottano metodologie a nostro parere di dubbio valore didattico che possono confondere sia gli studenti sia i docenti, in modo particolare i docenti delle scuole secondarie di secondo grado che assumono il manuale universitario come testo di riferimento standard.

Abstract

In most of commercial university General Chemistry textbooks (12 out of 15 taken into account) the balancing method of redox reactions in aqueous solution is not according to the correct method described by L. Pauling and R.J. Gillespie *et al.* in their textbooks no more commercially available. These alternative methods may induce confusion in both students and teachers, in particular chemistry teachers of the secondary school who consider the university textbook as the main point of reference.

Bilanciare una reazione chimica rappresenta un'abilità importante che gli studenti di Chimica e Chimica industriale devono senz'altro acquisire nel primo anno del corso di laurea seguendo gli insegnamenti di Chimica generale, Chimica inorganica 1 e Chimica analitica 1. E' importante saper bilanciare le reazioni chimiche per valutarne gli aspetti quantitativi e le condizioni in cui si realizza l'equilibrio chimico tra reagenti e prodotti.

Tale competenza, limitando al massimo le difficoltà che possono presentarsi con reazioni chimiche particolarmente complesse, dovrebbe essere acquisita anche dagli studenti degli altri corsi di laurea della Facoltà di Scienze e, a un livello di base, dagli studenti della scuola secondaria di secondo grado.

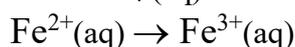
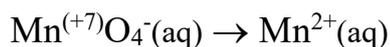
Tra le reazioni chimiche, che generalmente classifichiamo in *reazioni acido-base secondo Lewis* e *reazioni redox*, quelle che presentano maggiori difficoltà per il loro bilanciamento sono le reazioni redox che si svolgono in soluzione acquosa (in

ambiente acido, basico o neutro). In generale, conoscendo i reattivi e i prodotti della reazione, questa può essere facilmente bilanciata considerando la legge di conservazione degli atomi (conservazione della massa) e della carica elettrica. Questa nota è motivata dal fatto che la maggior parte dei manuali di Chimica generale a livello universitario, attualmente in commercio, presentano diversi e contraddittori metodi per bilanciare le reazioni redox in soluzione acquosa. Riteniamo che questa disomogeneità nella trattazione induca confusione tra gli studenti e, probabilmente, anche tra i docenti.

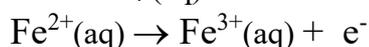
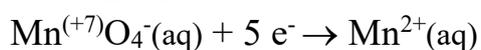
Ricordiamo che il testo di Chimica generale di Linus Pauling introduce chiaramente il metodo ionico-elettronico utilizzando come esempio l'ossidazione in soluzione acida di Fe(II) a Fe(III) con l'anione permanganato che si riduce a ione Mn(II) (L. Pauling, General Chemistry, W.H. Freeman and Company, 1970, pp. 520-522. Non più in commercio, come ci si aspetta considerata l'età, sia nella versione inglese sia nella traduzione italiana). Notiamo che anche l'ottimo e più recente manuale curato da Ronald J. Gillespie (R.J. Gillespie, D.A. Humphreys, N.C. Baird e E.A. Robinson, "Chimica", EdiSES, 1990, versione originale in lingua inglese per i tipi di Allyn and Bacon, 1986. Non più in commercio sia nei paesi anglosassoni sia in Italia) al cap. 9 (parag. 9.5) applica il metodo ionico-elettronico secondo la metodologia riportata da Pauling. (R.J. Gillespie è il principale ideatore della teoria VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion, per la determinazione della geometria molecolare.)

Ecco in dettaglio la prescrizione di Pauling e Gillespie *et al.* per il bilanciamento della reazione sopra citata (ricordiamo che possiamo acidificare la soluzione con acido solforico e non con acido cloridrico poiché anche lo ione cloruro può essere ossidato a cloro dallo ione permanganato a $\text{pH} \approx 0$):

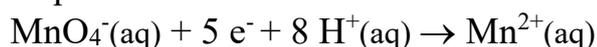
1°) identificare la variazione dei numeri di ossidazione per le due semireazioni (di riduzione e di ossidazione)



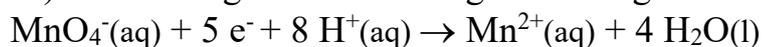
2°) aggiungere gli elettroni coinvolti in relazione alla variazione dei numeri di ossidazione



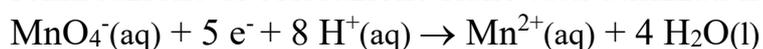
3°) bilanciare le cariche elettriche utilizzando gli ioni H^+ essendo la soluzione acquosa acida



4°) bilanciare gli atomi di idrogeno e ossigeno utilizzando molecole d'acqua

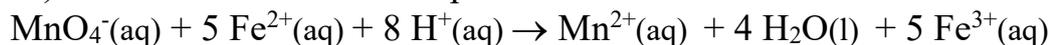


5°) accoppiare le due semireazioni in modo che gli elettroni liberati nella semireazione di ossidazione siano tutti utilizzati nella semireazione di riduzione

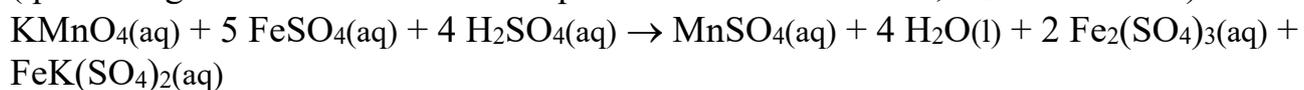




6°) sommare le semireazioni per ottenere la reazione in “forma ionica” completa



ed eventualmente riportarla in “forma molecolare” considerando le sostanze utilizzate (qui immaginiamo una soluzione acquosa contenente KMnO_4 , H_2SO_4 e FeSO_4)



Si presuppone noto il concetto di numero di ossidazione, che segue logicamente dopo aver imparato a rappresentare le formule di struttura di Lewis e acquisito il concetto di elettronegatività. 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:

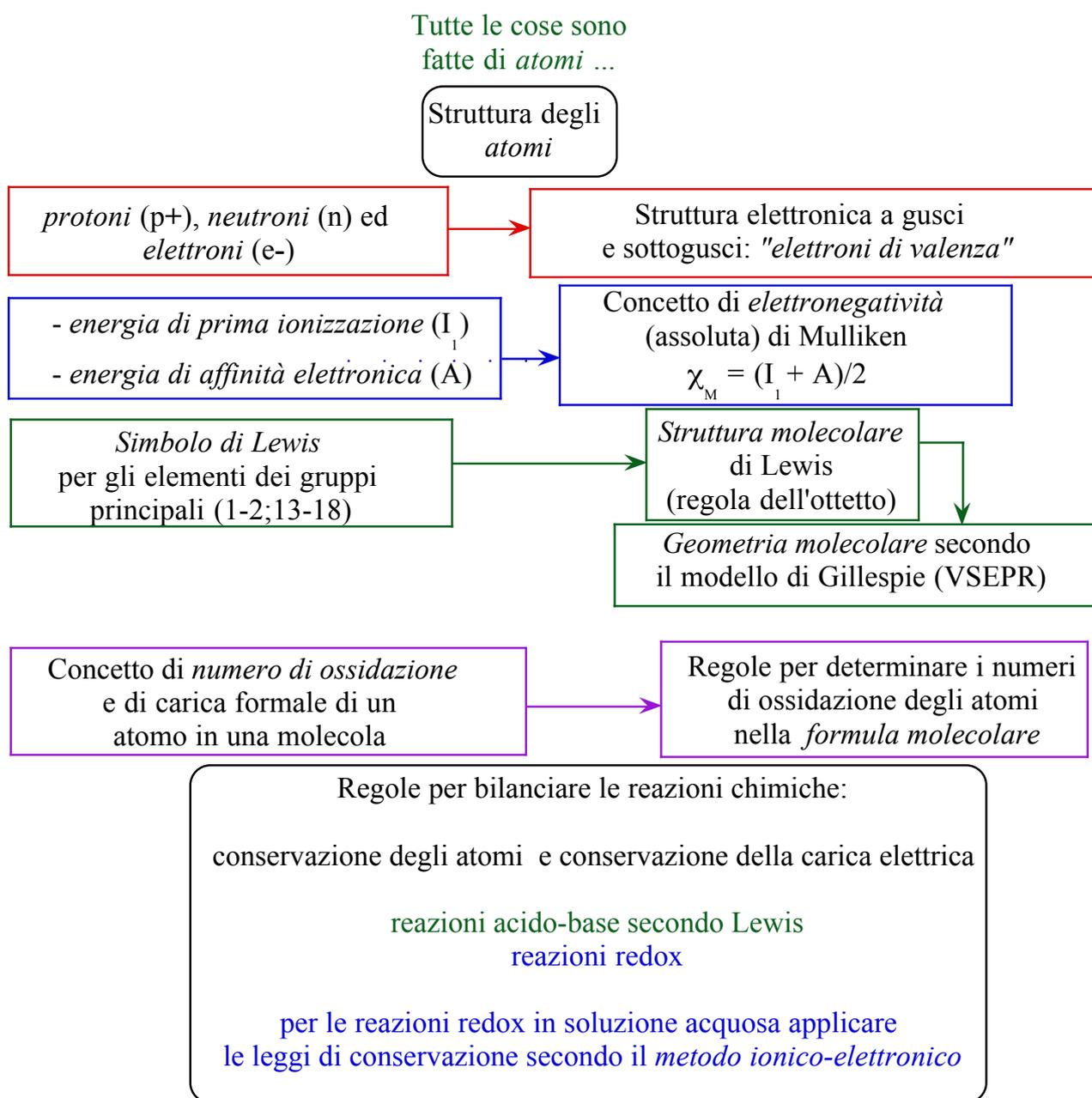
- a) il numero di ossidazione delle specie allo stato elementare è zero;
- b) nei composti il numero di ossidazione dei metalli alcalini è sempre +1, quello dei metalli alcalino-terrosi è sempre +2;
- c) il numero di ossidazione dell'idrogeno nei composti è sempre +1 tranne che negli idruri metallici per i quali si ha -1 (es. NaH);
- d) il numero di ossidazione degli ioni monoatomici coincide con la carica dello ione;
- e) 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;
- f) il numero di ossidazione del fluoro in tutti i suoi composti è sempre -1;
- g) la somma algebrica dei numeri di ossidazione in uno ione poliatomico deve dare la carica effettiva dello ione mentre in una specie neutra deve essere zero.

Il metodo ionico-elettronico come esposto chiaramente da Pauling e Gillespie *et al.* è semplice e potente. Il numero di elettroni scambiato tra le coppie redox, n (moli di elettroni per mole di reazione completa così come scritta), determina la variazione di energia libera della reazione $\Delta_r G = -nFE$, in cui F è la costante di Faraday (96485 C mol^{-1}) ed E la massima differenza di potenziale (volt) ottenibile dalla cella elettrochimica costituita dai due semielementi che scambiano elettroni tramite il circuito esterno.

Riportiamo nella Schema 1 la presentazione della parte iniziale del programma del corso di Chimica generale per studenti dei corsi di laurea della Facoltà di Scienze. Come si vede, già dopo le prime 5/6 lezioni, gli studenti possono utilizzare gli strumenti concettuali necessari per bilanciare le reazioni chimiche, incluse le più impegnative reazioni redox in soluzione acquosa. Ovviamente, per mantenere alto l'interesse degli studenti, è sempre fortemente consigliato di utilizzare esempi di reazioni chimiche che quotidianamente si svolgono sotto i nostri occhi o particolarmente importanti sia dal punto di vista tecnologico sia per la salute umana e

la protezione del nostro ambiente naturale. Lo Schema 1, con le opportune semplificazioni, si applica anche al livello della scuola secondaria di secondo grado.

Schema 1. Le unità didattiche che descrivono il contenuto delle lezioni iniziali del corso di Chimica generale. Dopo 5/6 lezioni gli studenti possono aver acquisito il concetto di numero di ossidazione ed essere in grado di bilanciare semplici reazioni redox in soluzione acquosa secondo quanto esposto nel testo.



Dato questo quadro piuttosto chiaro, è con molta sorpresa che abbiamo verificato come in molti manuali di Chimica generale, attualmente in commercio, il bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa venga descritto secondo

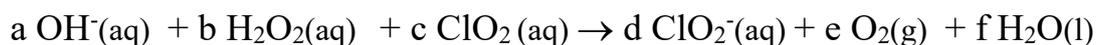
metodi contraddittori, poco attinenti con il metodo ionico-elettronico esposto da Pauling e Gillespie *et al.* La Tabella 1 descrive nel dettaglio i problemi che vogliamo evidenziare, *vide infra*.

Ci si potrebbe chiedere come mai la maggioranza dei manuali anglosassoni esaminati presentino le problematiche evidenziate. Crediamo sia dovuto alla scarsa attenzione mostrata dai docenti, specialmente americani, verso l'argomento "Bilanciamento delle reazioni". In un recente articolo di W.B. Jensen pubblicato sul *Journal of Chemical Education*, nella sezione "Ask the Historian", dal titolo "Balancing Redox Equations" (vol.86, pp. 681-682, 2009), rispondendo al quesito di un lettore circa l'origine delle attuali tecniche di bilanciamento delle reazioni redox, l'autore riconosce che in questi ultimi decenni alla maggior parte degli studenti viene insegnato a bilanciare le reazioni più semplici "by inspection", un modo per dire che ogni studente sviluppa un proprio metodo personale basato sulla pratica. Jensen illustra i seguenti metodi di bilanciamento delle semireazioni delineandone le origini storiche:

- 1) acquisto e cessione di H o di O degli atomi che cambiano il numero di ossidazione;
- 2) acquisto e cessione di elettroni degli atomi che cambiano il numero di ossidazione;
- 3) acquisto e cessione di elettroni delle specie che contengono gli atomi che cambiano il numero di ossidazione, nelle soluzioni acquose, scrivendo le semireazioni come esse avvengono nelle celle elettrochimiche o elettrolitiche;
- 4) scrittura di tutte le specie dei reagenti e dei prodotti e le relative equazioni di bilancio degli atomi.

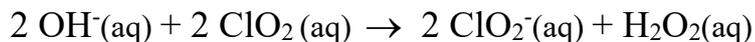
In quest'ultimo caso si deve risolvere un sistema di equazioni lineari per cui la differenza tra il numero delle variabili (la somma dei coefficienti stechiometrici da determinare, indicato con V) e il numero delle equazioni di bilancio (indicato con E) deve risultare al massimo $F = V - E = 1$, in quanto per $F > 1$ la reazione non rappresenterebbe una singola reazione ma la somma di più reazioni, e per $F < 1$ mancherebbe nell'equazione uno o più reagenti o prodotti.

Come si vede Jensen non illustra il metodo ionico-elettronico come oggi dovrebbe essere usato in accordo con le indicazioni di Pauling e Gillespie *et al.* Notiamo inoltre che lo stesso Jensen, in un'altra nota pubblicata sempre nel *Journal of Chemical Education* (vol.87, pp.476-477, 2010), illustra il quarto metodo sopra elencato considerando la reazione:

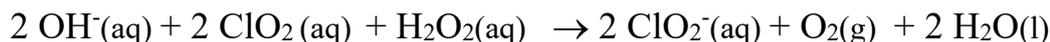


Si hanno sei variabili (a, b, c, d, e, f) e quattro equazioni di bilancio, includendo l'equazione di bilancio della carica elettrica (idrogeno: $a + 2b = 2f$; ossigeno: $a + 2b + 2c = 2d + 2e + f$; cloro: $c = d$; conservazione della carica: $a = d$). Jensen conclude che non è possibile fissare un'incognita uguale a 1 o altro numero intero per

ottenere tutti gli altri coefficienti, per cui la reazione come è scritta non rappresenta un'unica reazione ma è la somma delle due reazioni seguenti:

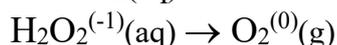


cioè

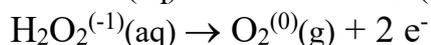
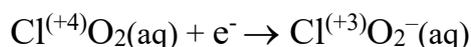


Capiamo la natura dei problemi e la confusione generata dalle note di Jensen bilanciando questa stessa reazione applicando il metodo ionico-elettronico secondo Pauling e Gillespie *et al.* :

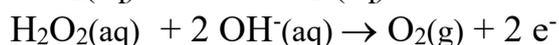
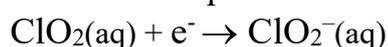
1) identificare la variazione dei numeri di ossidazione per le due semireazioni (di riduzione e di ossidazione)



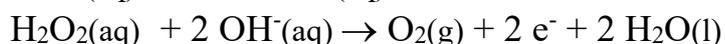
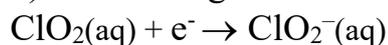
2) aggiungere gli elettroni coinvolti in relazione alla variazione dei numeri di ossidazione



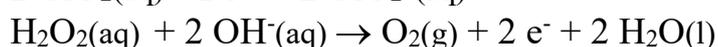
3) bilanciare le cariche elettriche utilizzando, dove necessario, gli ioni OH^- essendo la soluzione acquosa basica



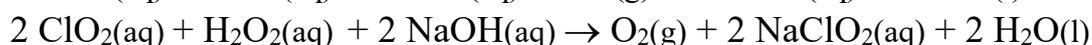
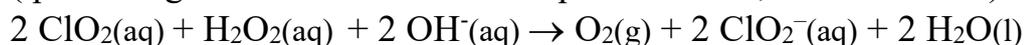
4) bilanciare gli atomi di idrogeno e ossigeno utilizzando molecole d'acqua



5) accoppiare le due semireazioni in modo che gli elettroni liberati nella semireazione di ossidazione siano tutti utilizzati nella semireazione di riduzione



6) sommare le semireazioni per ottenere la reazione in "forma ionica" completa ed eventualmente riportarla in "forma molecolare" considerando le sostanze utilizzate (qui immaginiamo una soluzione acquosa di ClO_2 , NaOH e H_2O_2)



Questa nostra nota vuole richiamare i docenti che curano la traduzione di testi americani o inglesi, o che intendono loro stessi preparare un nuovo manuale, a esporre il metodo-ionico elettronico secondo quanto riportato nei manuali classici di

Pauling e di Gillespie *et al.* e a non avallare l'uso di metodi diversi come evidenziato nella Tabella 1. Ad esempio, bilanciare una reazione che avviene in ambiente basico prima utilizzando ioni idrogeno e poi sostituendoli con ioni idrossido non ha alcun significato didattico. Anche introdurre gli elettroni per bilanciare le cariche dopo aver introdotto gli ioni idrogeno o idrossido è alquanto discutibile, essendo fuorviante rispetto all'applicazione del concetto di numero di ossidazione. Tutti ciò confonde sia gli studenti sia i docenti e, in attesa di nuovi manuali, consigliamo ai curatori della traduzione in italiano dei manuali degli autori americani o inglesi riportati in Tabella 1, che presentano le incongruenze evidenziate, di integrare il testo almeno con una nota editoriale per illustrare il corretto uso del metodo ionico-elettronico.

Tabella 1. Metodi utilizzati per il bilanciamento delle reazioni redox in soluzione acquosa in una selezione di manuali di Chimica generale a livello universitario attualmente in commercio (in ordine alfabetico secondo il primo autore).

Manuale di Chimica generale	Commenti e note sui metodi utilizzati per bilanciare le reazioni redox in soluzione acquosa
<p>1) I. Bertini, C. Lucchinat, F. Mani “Chimica” (II edizione) Casa Editrice Ambrosiana, 2011, cap. 10 (parag. 10.3.3).</p> <p>2) M. Schiavello, L. Palmisano “Fondamenti di Chimica” (IV edizione) EdiSES, 2013, cap. 6 (parag. 6.5.2).</p> <p>3) M. Speranza, M. Casarin, L. Casella, R. d’Agostino, A. Filippi, F. Grandinetti, R. Purrello, N. Re “Chimica Generale e Inorganica” Edi.Ermes, 2013, cap.4 (parag. 4.3).</p>	<p>Nei manuali NN. 1, 2 e 3 la procedura utilizzata è in accordo con quanto descritto nei manuali di Pauling (1970) e Gillespie <i>et al.</i> (1986).</p>
<p>4) P. Atkins, L. Jones, L. Laverman “Fondamenti di Chimica Generale” (II edizione italiana, VII edizione americana) Zanichelli, 2018, cap. 6K (parag. 6K.2).</p> <p>5) J.C. Kotz, P.M. Treichel, J.R. Townsend, D.A. Treichel “Chimica” (VI edizione) EdiSES, 2017, cap. 19 (parag. 19.1).</p> <p>6) D.A. McQuarrie, P.A. Rock, E.B. Gallogly “Chimica</p>	<p>Sequenza dei passaggi utilizzati per il bilanciamento della reazione $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ in ambiente acido (confrontare con quanto riportato nel testo):</p> <p>1°) si scrivono le specie coinvolte nella reazione redox secondo le due semireazioni di riduzione e di ossidazione $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$</p> <p>2°) si aggiungono molecole di acqua per bilanciare gli atomi d'ossigeno $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$</p> <p>3°) si aggiungono gli ioni $\text{H}^+(\text{aq})$ per bilanciare gli atomi d'idrogeno</p>

generale” (II edizione)
Zanichelli, 2012, cap. 24 (parag. 24.4).

7) **D.W. Oxtoby, H.P. Gillis, A. Campion** “*Chimica moderna*” (IV edizione) EdiSES, 2012, cap. 11 (parag. 11.4).

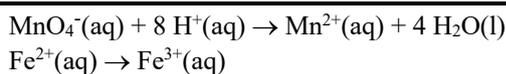
8) **K. Whitten, R. Davis, L. Peck, G.G. Stanley** “*Chimica*” (X edizione) Piccin, 2014, cap. 11 (parag. 11.4).

9) **P. Zanello, R. Gobetto, R. Zandoni** “*Conoscere la Chimica*” (I edizione) Casa Editrice Ambrosiana, 2009, cap. 15 (parag. 15.2.1).

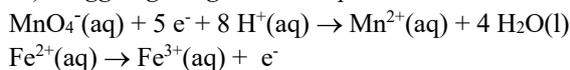
10) **R. Bertani, D.A. Clemente, G. Depaoli, P. Di Bernardo, M. Gleria, B. Longato, U. Mazzi, G.A. Rizzi, G. Sotgiu, M. Vidali** “*Chimica Generale e Inorganica*” (II edizione) Casa Editrice Ambrosiana, 2006, cap. 5 (parag. 5.4).

11) **T.E. Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten, C.M. Murphy, P. Woodward, M.E. Stoltzfus** “*Fondamenti di Chimica*” (IV edizione) EdiSES, 2018, cap.19 (parag. 19.2).

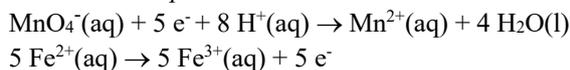
12) **R. Chang, K. Goldsby** “*Fondamenti di Chimica Generale*” (II edizione) McGraw Hill, 2015, cap. 18 (parag. 18.1.1).



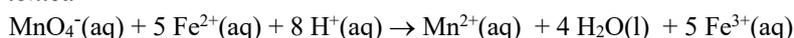
4°) si aggiungono gli elettroni per bilanciare le cariche elettriche



5°) si rendono uguali il numero di elettroni acquistati dalla specie ossidante e ceduti dalla specie riducente



6°) si sommano le semireazioni per ottenere la reazione globale in forma ionica



Nel manuale N.9, prima del metodo ionico-elettronico spiegato come qui sopra riportato, si presentano altri metodi di cui non comprendiamo la validità didattica:

a) *metodo degli ioni formali* (a ciascun elemento si attribuisce una carica ionica pari al numero di ossidazione);

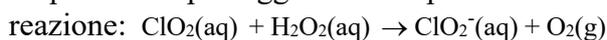
b) *metodo diretto* (si procede come nel metodo degli ioni formali lasciando indicate le specie chimiche presenti, quindi tale metodo secondo gli autori risulta di più rapida attuazione);

c) *metodo algebrico* (è lo stesso applicato da Jensen e da noi esposto nel testo).

In ciascun metodo si tiene ovviamente conto del bilancio sia degli atomi (uso di molecole H₂O) sia della carica elettrica (uso di ioni H⁺ o OH⁻) ed è comunque necessario indicare sia le specie reagenti sia quelle prodotte nell'equazione non bilanciata.

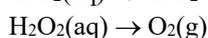
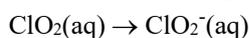
Nei manuali dal N.10 al N.15 non viene rispettato l'ambiente acido o basico della soluzione acquosa in cui si svolge la reazione. Il bilanciamento delle semireazioni è eseguito sempre con ioni H⁺ e poi, se l'ambiente di reazione è basico, si aggiungono ioni OH⁻ in numero pari agli ioni H⁺ a entrambi i lati della semireazione. In uno dei lati della semireazione si formerà acqua (H⁺ + OH⁻ → H₂O) e nell'altro lato rimarranno gli ioni OH⁻.

Sequenza dei passaggi utilizzati per il bilanciamento della

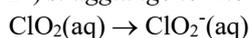


in ambiente basico (confrontare con quanto riportato nel testo):

1°) si scrivono le specie coinvolte nella reazione redox secondo le due semireazioni di riduzione e di ossidazione



2°) si aggiungono molecole di acqua per bilanciare gli atomi d'ossigeno



<p>13) R.H. Petrucci, F.G. Herring, J.D. Madura, C. Bissonette “<i>Chimica generale - Principi ed applicazioni moderne</i>” (IV edizione italiana, XI edizione canadese) Piccin, 2017, cap. 5 (parag. 5.5).</p> <p>14) M.S. Silberberg “<i>Chimica</i>” (III edizione) Mc Graw Hill, 2012, cap. 21 (parag. 21.1).</p> <p>15) N.J. Tro “<i>Chimica - Un approccio molecolare</i>” (II edizione) EdiSES, 2018, cap. 19 (parag. 19.2).</p>	<p>$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$</p> <p>3°) si aggiungono gli ioni $\text{H}^+(\text{aq})$ per bilanciare gli atomi d'idrogeno $\text{ClO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$</p> <p>4°) si aggiungono gli elettroni per bilanciare le cariche elettriche $\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$</p> <p>5°) si aggiungono ioni OH^- in numero pari agli ioni H^+ a entrambi i lati della semireazione $\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ $(2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}))$</p> <p>6°) si rendono uguali il numero di elettroni acquistati dalla specie ossidante e ceduti dalla specie riducente $2 \text{ClO}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$</p> <p>7°) si sommano le semireazioni per ottenere la reazione globale in forma ionica $2 \text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{ClO}_2^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$</p> <p>Nel manuale N.10 si presenta anche il <i>metodo diretto</i> esposto nel manuale N.9. Inoltre il metodo ionico-elettronico spiegato come sopra riportato, viene denominato dagli autori <i>metodo indiretto o delle semireazioni</i>.</p>
--	--