

## Progetto Lauree Scientifiche

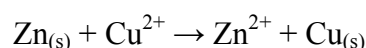
17 ottobre 2006 - Università degli Studi della Basilicata

### REAZIONI di OSSIDO-RIDUZIONE

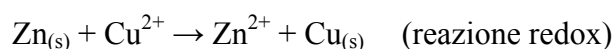
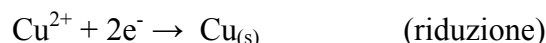
#### Introduzione

Esiste in Chimica una classe molto estesa di reazioni che comportano un trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra. Tali reazioni sono dette reazioni di ossido-riduzione (redox). In queste reazioni si dice che una specie viene *ossidata* quando perde elettroni e *ridotta* quando li acquista. Le sostanze che causano la riduzione di una specie, cioè che cedono elettroni, sono dette *riducenti*, mentre le sostanze che provocano l'ossidazione di una specie, cioè che acquistano elettroni, sono dette *ossidanti*.

Nella reazione redox, ad esempio:



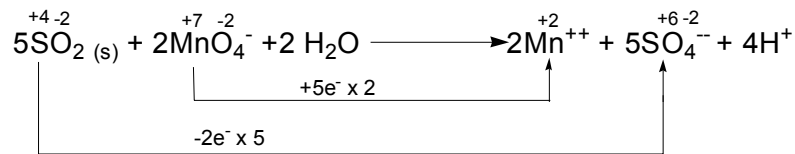
lo Zn è l'agente riducente (che viene ossidato) mentre  $\text{Cu}^{2+}$  è l'agente ossidante (che viene ridotto). E' importante sottolineare che gli elettroni acquistati dall'ossidante sono in numero uguale a quelli ceduti dal riducente. Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione considerandola concettualmente separata in due semi-reazioni. Considerando ad esempio il caso precedente, si può scrivere:



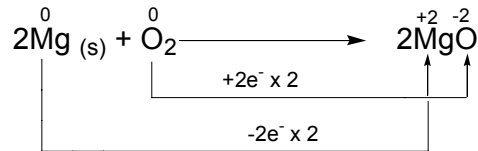
Come si vede, l'ossidazione di Zn e la riduzione di  $\text{Cu}^{2+}$  avvengono con scambio di due elettroni. Da tale esempio si può evincere che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero (o stato) di ossidazione e analogamente un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione. Il concetto di *numero o stato di ossidazione (n.o.)* è un espediente "contabile" di comodo utilizzato per seguire le variazioni del numero di elettroni formalmente associati ad un particolare elemento. Per le sostanze monoatomiche semplici si può definire lo stato di ossidazione come la carica netta dello ione. Così gli stati di ossidazione di  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ad esempio, sono -2, -1, +1, +2, +3, rispettivamente. Lo stato di ossidazione di una specie



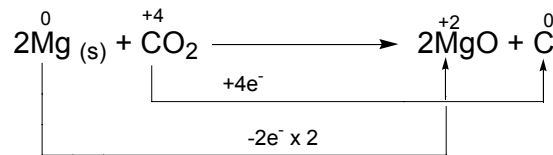
B)



C)



D)

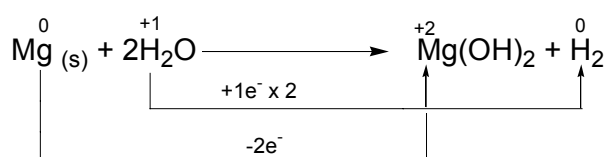
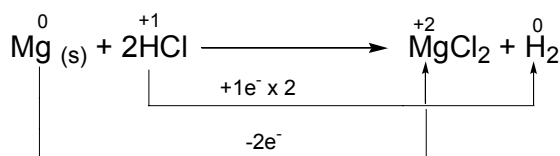


La tendenza di una specie ad ossidarsi o a ridursi viene definita da una grandezza fisica denominata *potenziale di riduzione standard* ( $E^0$ ), espressa in volts (V).<sup>\*</sup> I potenziali redox sono, per convenzione, riferiti al potenziale di riduzione dell'idrogeno, a cui arbitrariamente è assegnato un valore di  $E^0 = 0$  V. (vedi Tabella seguente)

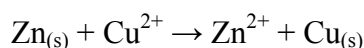
	Agente ossidante	Agente riducente	$E^0$ /Volts
	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		+ 2.87
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$		+ 1.69
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		+ 1.51
	$O_2(g) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$		+ 1.23
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$		+ 0.80
	$MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$		+ 0.56
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$		+ 0.34
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$		0.00
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$		- 0.76
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$		-2.37
	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$		- 2.93
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$		- 3.04

<sup>\*</sup>  $E^0$  = potenziale di riduzione standard misurato quando la concentrazione dei reagenti e dei prodotti in soluzione è 1M, T=298°K ed eventuali specie gassose hanno una pressione di 1atm.

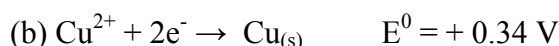
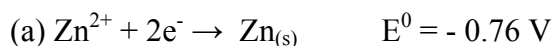
Nella Tabella sono riportati i potenziali di riduzione di alcune specie chimiche, da cui si può rilevare ad esempio, che l'Ossigeno è un ossidante più energetico dell' $H^+$  e questo del  $K^+$ . Relativamente ai metalli possiamo osservare che Au, Ag, Hg e Cu, i cosiddetti "metalli nobili", hanno una minore tendenza ad ossidarsi ( $E^0 > 0$ ), rispetto ai metalli alcalini (Li, Na, K, ...), alcalino-terrosi (Mg, Ca, etc..) ed analoghi come lo Zn, che hanno  $E^0 < 0$ . Quest'ultimi metalli, molto riducenti, vengono ossidati finanche dagli ioni  $H^+$  dell' $H_2O$ .



Dai valori dei potenziali di riduzione standard si può desumere la spontaneità o meno di una reazione redox. Infatti, se la somma dei potenziali associati alle semi-reazioni è positiva, allora la reazione è spontanea e viceversa. Riprendendo ad esempio la reazione iniziale:



Poiché dalla Tabella si ha:



lo Zn ha maggiore tendenza ad ossidarsi rispetto a Cu e quindi la semi-reazione (a) è spontanea nel senso inverso e per la reazione totale si scriverà:



## Progetto Lauree Scientifiche

17 ottobre 2006 - Università degli Studi della Basilicata

### REAZIONI di OSSIDO-RIDUZIONE

#### Esercitazione n. 1

#### Ossidazione di un non metallo: lo Zolfo

##### Materiale

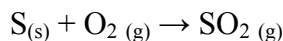
Provettone con tappo forato  
Pipette Pasteur  
Canna di vetro sottile  
Canna di vetro ad angolo retto  
Pompa da vuoto ad acqua  
Tubo di gomma  
Spatole e bacchette di vetro  
Provetta  
Sostegni e pinze

##### Reagenti

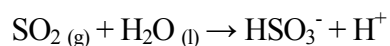
Zolfo in polvere  
HNO<sub>3</sub> conc., HCl  
KMnO<sub>4</sub>  
Indicatore di pH

#### Descrizione dell'esperienza

Lo zolfo elementare può reagire direttamente con l'ossigeno dell'aria secondo la reazione:

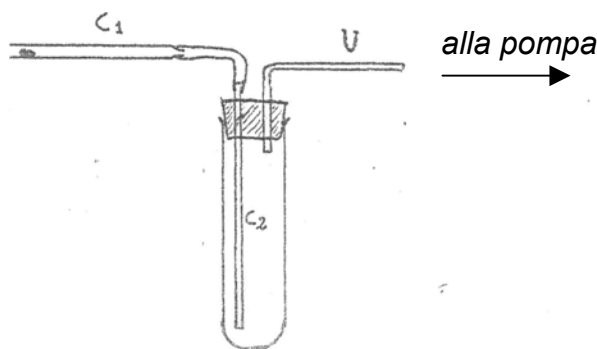


Avviene una reazione redox tra lo zolfo e l'ossigeno, dove lo zolfo subisce una variazione del suo numero di ossidazione da *zero* a *+4* mentre l'ossigeno si riduce da *zero* a *-2*. La formazione di anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) viene rivelata sfruttando le sue caratteristiche di ossido acido. Infatti, messo a contatto con l'acqua tale composto reagisce secondo lo schema:



La soluzione acquosa passa allora da neutra ad acida e questa variazione può essere rivelata dal viraggio di colore di un opportuno indicatore acido-base.

Per mettere in evidenza quanto detto potete operare utilizzando la semplice apparecchiatura qui schematizzata:



C<sub>1</sub> è una canna di vetro, che realizzerete partendo da una pipetta Pasteur eliminandone il capillare, da sistemare orizzontalmente. C<sub>2</sub> è una canna di vetro più sottile che collegherete a C<sub>1</sub> con un tubo di gomma lungo qualche cm. La canna di vetro U verrà collegata ad una pompa aspirante (ad acqua). Quando inserite le canne di vetro nel tappo, per facilitarne l'inserimento, utilizzate del grasso cospargendo la parte con un film sottilissimo (il grasso non deve assolutamente contaminare i recipienti utilizzati per la reazione!). Il provettone va fissato con le pinze ad un sostegno; utilizzare, se necessario, un'ulteriore pinza per reggere la canna C<sub>1</sub>.

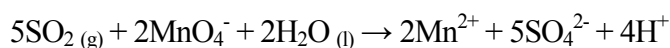
All'ingresso della canna C<sub>1</sub>, mettete una o due spatole di zolfo in polvere aiutandovi con una seconda spatola o bacchetta di vetro. Nel provettone mettete acqua distillata alla quale va aggiunta qualche goccia dell'indicatore arancio di metile.

Il volume d'acqua deve essere tale che la canna C<sub>1</sub> vi peschi abbondantemente dentro. Azionando la pompa ad acqua, l'aria aspirata gorgoglierà attraverso l'acqua nel provettone. Il flusso di aria va regolato agendo opportunamente sul rubinetto dell'acqua, facendo attenzione a regolarlo in modo tale che l'acqua nel provettone gorgogli dolcemente, così che lo zolfo sistemato all'ingresso della canna C<sub>1</sub> non venga aspirato nel provettone.

A questo punto si può accendere lo zolfo avvicinando una fiamma alla canna di vetro, noterete una fiamma azzurra che si sviluppa dallo zolfo. La brusca variazione di colore dell'acqua nel provettone (dall'arancio al rosso) indica che una sostanza è passata in soluzione e che questa sostanza è acida. Osservate per confronto, utilizzando una provetta, il cambiamento di colore che si ha aggiungendo qualche goccia di acido cloridrico o solforico ad una soluzione di acqua distillata contenente qualche goccia dell'indicatore usato in precedenza.

La formazione di SO<sub>2</sub> può essere rivelata anche mediante una ulteriore reazione redox. Infatti, lo zolfo che in SO<sub>2</sub> ha stato di ossidazione +4 può subire ulteriore ossidazione allo stato di ossidazione +6 reagendo con un opportuno agente ossidante.

A tal fine, si può utilizzare la seguente reazione redox, in ambiente acido, con lo ione permanganato:



In questo caso il permanganato funge anche da indicatore passando da MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (violetto) a Mn<sup>2+</sup> (incolore).

Sperimentalmente si opera ripetendo tutte le operazioni precedenti, ma mettendo nel provettone acqua distillata, qualche cristallo di permanganato di potassio, KMnO<sub>4</sub> (da far sciogliere bene) e qualche goccia di acido nitrico concentrato. Accendete nuovamente lo zolfo e dopo alcuni istanti la soluzione viola si decolorerà completamente.

### **Precauzioni.**

- Particolare attenzione deve essere posta nella costruzione delle apparecchiature in vetro. Utilizzate guanti e occhiali protettivi.
- Utilizzare cautamente acidi e basi concentrati. Proteggere adeguatamente mani ed occhi ed in caso di contatto con l'epidermide o con gli indumenti, lavate immediatamente le parti colpite con abbondante acqua corrente.

## Progetto Lauree Scientifiche

17 ottobre 2006 - Università degli Studi della Basilicata

### REAZIONI di OSSIDO-RIDUZIONE

#### Esercitazione n. 2

#### Ossidazione di un metallo: il Magnesio

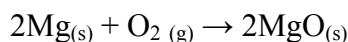
<u>Materiale</u>	<u>Reagenti</u>
Bicchieri da 250 ml	Magnesio in nastro
Pipette Pasteur	HCl conc.
Beuta	CO <sub>2</sub> solida
Provetta	Indicatore di pH
Spatole e bacchette di vetro	NaOH dil.
Pinze	

#### *Descrizione dell'esperienza*

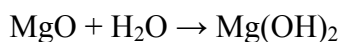
Il magnesio, elemento del secondo gruppo del sistema periodico, è un tipico metallo.

Per i vostri saggi avete a disposizione magnesio elementare sotto forma di nastri sottili. Potete osservare la consistenza e la caratteristica lucentezza metallica allontanando meccanicamente con la punta di una spatola la pellicola opaca, conseguenza di una ossidazione superficiale. Il magnesio è un forte riducente.

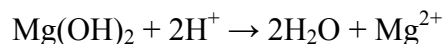
Esso brucia all'aria producendo l'ossido MgO bianco, come potete osservare accendendo un nastro di magnesio con la fiamma (di un accendino). La reazione di ossido-riduzione è la seguente:



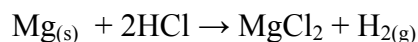
Raccogliete in un becker contenente un poco di acqua distillata il composto formatosi e versatevi qualche goccia dell'indicatore fenoltaleina: il colore che si osserva indica che la soluzione è basica. L'ossido di magnesio, come è caratteristica degli ossidi metallici è un ossido basico, per cui vale al seguente reazione:



Il composto presente (in sospensione) in soluzione è poco solubile ( $K_{ps} \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1.2 \times 10^{-11}$  a 25°C). E' possibile rendere limpida ed incolore la soluzione aggiungendo poche gocce di un acido:

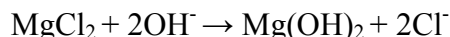


Anche il magnesio elementare è solubile in soluzione acida per effetto della seguente reazione di ossido-riduzione:



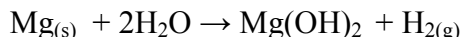
E' possibile osservare questa reazione introducendo in una provetta contenente una soluzione al 5% di acido cloridrico un pezzo di nastro di magnesio.

Alla soluzione così ottenuta aggiungete qualche goccia di indicatore fenolftaleina e poi, goccia a goccia, una soluzione di idrossido di sodio fino a quando non si osserva la formazione di precipitato bianco secondo la reazione:



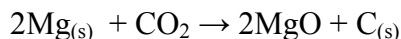
(dalla variazione di colore della soluzione si deduce che essa è diventata alcalina).

Il magnesio è capace di reagire con l'acqua formando l'ossido (e quindi l'idrossido):



Questa reazione redox avviene facilmente operando nel seguente modo. Mettete un poco d'acqua in una beuta e portatela all'ebollizione. Quando l'acqua bolle e la beuta è piena di vapore accendete un nastro di magnesio alla fiamma, tenendolo ad un capo con le pinze, ed introducetelo rapidamente nella beuta, evitando di fargli toccare l'acqua liquida. La reazione di ossidazione prosegue ma a spese dell'acqua. Aggiungete qualche goccia di fenolftaleina e notate che la soluzione è alcalina (viraggio del colore della soluzione al rosa).

Il magnesio brucia anche in atmosfera di  $\text{CO}_2$  secondo la reazione redox:



Per fare questa esperienza mettete dentro una beuta qualche pezzetto di anidride carbonica solida. Attendete che l'atmosfera all'interno diventi limpida (o quasi). A questo punto un fiammifero acceso si spegne se introdotto nella beuta poiché la  $\text{CO}_2$  non ne alimenta la combustione.

Accendete un pezzetto di magnesio come fatto in precedenza e introducetelo dentro la beuta: l'ossidazione continua. Raccogliete il prodotto della reazione (visibilmente eterogeneo) e mettetelo in una provetta aggiungendovi un po' di HCl diluito. Noterete che la parte bianca (MgO) passa in soluzione, non così quella nera a riprova del fatto che si tratta di carbonio.

### **Precauzioni.**

- Proteggere adeguatamente gli occhi durante l'accensione del nastro di magnesio
- Particolare attenzione deve essere posta nell'utilizzo di acidi e basi concentrati. Utilizzate guanti e occhiali protettivi e in caso di contatto con l'epidermide o con gli indumenti, lavate immediatamente le parti colpite con abbondante acqua corrente.
- NaOH (soda caustica) si presenta come un solido igroscopico, estremamente corrosivo. Ricordate inoltre che il processo di dissoluzione di NaOH in acqua è estremamente esotermico e in condizioni opportune può portare anche all'ebollizione dell'acqua. Porre quindi attenzione anche a possibili ustioni da calore.
- CO<sub>2</sub> solida può provocare ustioni se maneggiata senza appositi guanti protettivi. Areare sempre l'ambiente di lavoro.

## Progetto Lauree Scientifiche

17 ottobre 2006 - Università degli Studi della Basilicata

### REAZIONI di OSSIDO-RIDUZIONE

#### Esercitazione n. 3

#### Ossidazione-riduzione di due metalli: il Rame e lo Zinco

##### Materiale

2-3 Bicchieri 50 - 100 mL  
Cilindro graduato (50 mL)  
Spruzzetta in polietilene  
Imbuto in vetro  
Bacchetta in vetro  
Carta da filtro  
Spatole  
Agitatore magnetico e piastra riscaldante  
Vetrino d'orologio

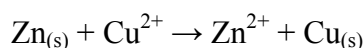
##### Reagenti

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O  
Zn in granuli

##### *Descrizione dell'esperienza*

Pesate accuratamente circa 1.25 g di CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (solfato di rame pentaidrato) e scioglieteli in circa 25 mL di H<sub>2</sub>O distillata, ponendo la soluzione in un bicchiere. Aggiungete circa 2g di granuli di Zn (pesati accuratamente) alla soluzione e lasciate agitare vigorosamente, per circa 1h, utilizzando l'agitatore magnetico. Osservate di tanto in tanto e descrivete quanto osservate. Quando la soluzione risulta essere incolore fermate l'agitazione magnetica e lasciate depositare il solido.

E' avvenuta la seguente reazione di ossido-riduzione:



Filtrate il solido marrone formatosi (Cu metallico) cercando di lasciare indietro i granuli di Zn non reagito. Lavate questi ultimi accuratamente con acqua distillata. La soluzione passata attraverso il filtro dovrebbe essere incolore per la scomparsa degli ioni Cu<sup>2+</sup> responsabili della colorazione azzurra della soluzione di partenza. Asciugate completamente i granuli di Zn e pesateli accuratamente.

##### Osservazioni:

- 1) La soluzione finale è incolore perché gli ioni Cu<sup>2+</sup> (in forma idrata di colore azzurro) sono stati ridotti a Cu metallico (polvere bruna):
- 2) Pesando lo Zn metallico non reagito al termine della reazione si può risalire alla quantità di Zn ossidatosi a Zn<sup>2+</sup>. Se la reazione di ossido-riduzione è stata quantitativa, tale quantità (in moli) dovrà essere uguale alle moli iniziali di CuSO<sub>4</sub>.