CAPITOLO

6

Le ossidoriduzioni

Nessun atomo può perdere un elettrone senza che un altro lo raccolga: in ogni ossidazione si nasconde una riduzione.

OBIETTIVI

1. Scrivere le semireazioni di un'ossidoriduzione e riconoscere ossidante e riducente.
2. Bilanciare le ossidoriduzioni con il metodo ionico-elettronico in ambiente acido e con il metodo della variazione del numero di ossidazione, e riconoscere una dismutazione.
3. Eseguire calcoli stechiometrici sulle redox, comprese le titolazioni con il permanganato.
4. Prevedere se una ossidoriduzione è spontanea con la scala di ossidanti e riducenti.
5. Spiegare la corrosione del ferro e i metodi per prevenirla, e riconoscere le redox della vita quotidiana e dei viventi.
6. Descrivere come una ossidoriduzione può produrre corrente elettrica, dalla controversia fra Galvani e Volta alla pila.

INDICE DEL CAPITOLO

6.1 Lo scambio di elettroni 2
6.2 Il bilanciamento delle ossidoriduzioni 4
6.3 La stechiometria delle ossidoriduzioni 7
6.4 Prevedere un'ossidoriduzione 8
6.5 Le ossidoriduzioni intorno a noi 11

Scienze naturali 4 · Parte III · Acidi e basi, ossidoriduzioni, chimica del carbonio · versione 1.0
Capitolo 6: Le ossidoriduzioni · pagine 151–172 del volume completo · estratto per lo studio

Una lamina di zinco immersa in una soluzione azzurra di solfato di rame(II) si ricopre in pochi minuti di una patina bruno-rossastra, mentre il colore della soluzione si attenua. Un chiodo lasciato all'aperto si copre di ruggine; una mela tagliata diventa bruna, ma resta chiara se la si bagna con succo di limone; la candeggina sbianca le macchie; una pila accende una torcia. Sono fenomeni diversissimi, ma hanno una cosa in comune: in ciascuno di essi qualche atomo o ione cede elettroni e qualche altro li acquista.

Nel cap. 2 hai imparato a riconoscere queste reazioni, le **ossidoriduzioni** o *redox*, dalla variazione dei numeri di ossidazione. In questo capitolo impari a bilanciarle anche quando sono complicate, a usarle nei calcoli, a prevedere se avverranno e a riconoscerle nella vita di tutti i giorni: dalla corrosione dei metalli alla disinfezione dell'acqua, fino alla respirazione delle cellule. Alla fine vedrai come un'ossidoriduzione può diventare una sorgente di corrente elettrica: è la scoperta che, alla fine del Settecento, divise due grandi scienziati italiani, Luigi Galvani e Alessandro Volta.

6.1 Lo scambio di elettroni

DA RICORDARE

Richiamo. Il numero di ossidazione (n.o.) è la carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di ogni suo legame appartenessero all'atomo più elettronegativo (*Scienze naturali 3*, cap. 8): 0 nelle sostanze elementari, uguale alla carica negli ioni monoatomici, di solito −2 per l'ossigeno e +1 per l'idrogeno, e la somma dei n.o. è uguale alla carica della specie. Una specie che **si ossida** perde elettroni e il suo n.o. aumenta; una specie che **si riduce** acquista elettroni e il suo n.o. diminuisce. L'**ossidante** è la specie che provoca l'ossidazione dell'altra e quindi **si riduce**; il **riducente** provoca la riduzione dell'altra e quindi **si ossida** (vedi cap. 2).

Riprendiamo la reazione fra lo zinco e lo ione rame(II), che è il modello più semplice di ossidoriduzione:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Lo zinco passa da n.o. 0 a +2: ha perso due elettroni e si è ossidato. Il rame passa da +2 a 0: ha acquistato due elettroni e si è ridotto. Gli ioni solfato, presenti nella soluzione, non cambiano: sono ioni spettatori e non compaiono nell'equazione ionica netta. La Figura 6.1 mostra che cosa accade sulla superficie del metallo: un atomo di zinco lascia il reticolo come ione Zn^{2+} e passa in soluzione; i due elettroni che ha lasciato nel metallo vengono ceduti a uno ione Cu^{2+} che urta la superficie, e che si deposita come atomo di rame. Per questo la lamina si ricopre di rame metallico e la soluzione perde il colore azzurro degli ioni Cu^{2+}.

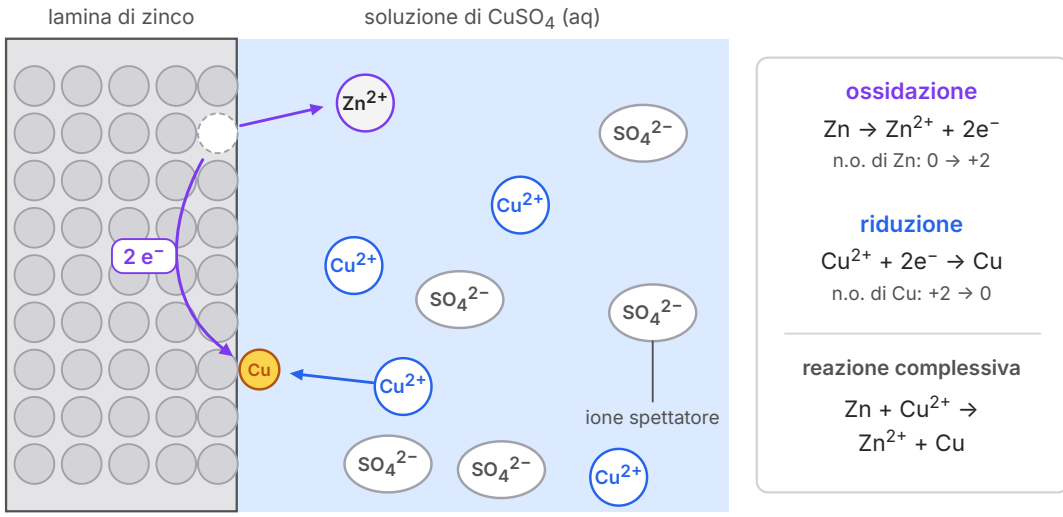


Figura 6.1 Il trasferimento di elettroni nella reazione fra zinco e ione rame(II) (schema non in scala; molecole d'acqua omesse). Un atomo di zinco della superficie si ossida e passa in soluzione come Zn^{2+}; i suoi due elettroni attraversano il metallo e riducono uno ione Cu^{2+}, che si deposita come rame metallico. Gli ioni SO_4^{2-} non partecipano alla reazione.

È utile separare idealmente la reazione in due parti, ciascuna delle quali descrive solo uno dei due partner. Una **semireazione** è un'equazione che mostra l'ossidazione o la riduzione di una sola specie, con gli elettroni scritti in modo esplicito:

$$\text{ossidazione: } Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \qquad \text{riduzione: } Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$$

Nella semireazione di ossidazione gli elettroni compaiono fra i prodotti, in quella di riduzione fra i reagenti. Le due semireazioni non possono avvenire da sole: gli elettroni non restano liberi in soluzione, e una specie può cederli solo se un'altra li accetta nello stesso momento. Da qui la regola su cui si fonda tutto il capitolo: **in un'ossidoriduzione il numero di elettroni ceduti dal riducente è uguale al numero di elettroni acquistati dall'ossidante**. È una conseguenza della conservazione della carica elettrica, e sarà lo strumento principale per bilanciare le equazioni.

La parola «ossidazione» ha una storia curiosa. In origine indicava soltanto la combinazione con l'ossigeno, come nella ruggine o nella combustione. Fu Lavoisier, alla fine del Settecento, a chiamare l'elemento *oxygène*, dal greco ὀξύς «acido» e dalla radice γεν- «generare»: credeva, sbagliando, che fosse presente in tutti gli acidi (l'acido cloridrico, HCl, non ne contiene). Più tardi si capì che l'essenziale non è l'ossigeno ma il passaggio di elettroni, e il significato della parola si allargò a tutte le reazioni in cui un n.o. aumenta, anche senza ossigeno: il sodio che brucia nel cloro, $2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$, è un'ossidazione del sodio a tutti gli effetti.

6.2 Il bilanciamento delle ossidoriduzioni

Molte ossidoriduzioni non si possono bilanciare per tentativi, come hai fatto finora con le reazioni semplici. Prova con la reazione fra lo ione permanganato, MnO_4^-, e lo ione ferro(II) in soluzione acida, che produce ioni manganese(II) e ferro(III): procedendo a caso si ottengono equazioni con gli atomi in ordine ma le cariche sbagliate. Servono un metodo che controlli insieme gli atomi e le cariche, e la regola degli elettroni.

6.2.1 Il metodo ionico-elettronico

Il **metodo ionico-elettronico**, detto anche metodo delle semireazioni, bilancia separatamente la semireazione di ossidazione e quella di riduzione e poi le somma, dopo averle moltiplicate per i fattori che rendono uguale il numero di elettroni. Si applica alle equazioni ioniche nette. In **ambiente acido**, cioè quando la reazione avviene in una soluzione che contiene ioni H^+ (più precisamente H_3O^+, lo ione ossonio, che qui abbreviamo in H^+: vedi cap. 2 e cap. 5), si dispone di acqua e di ioni H^+ per completare le semireazioni. La Figura 6.2 mostra il procedimento passo per passo sulla reazione fra MnO_4^- e Fe^{2+}.

Nella riduzione del permanganato (Figura 6.2) il manganese passa da +7 a +2: deve acquistare 5 elettroni, ed è proprio il numero che il bilanciamento delle cariche fa comparire. Il controllo con i n.o. è utile per scoprire gli errori: il numero di elettroni di una semireazione deve sempre coincidere con la variazione del n.o. moltiplicata per il numero di atomi che cambiano. Nell'equazione finale, $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$, le cariche sono +17 a sinistra e +17 a destra; gli atomi di idrogeno e di ossigeno tornano entrambi.

IN SINTESI

Il metodo ionico-elettronico in ambiente acido

1. individua le specie che cambiano n.o. e scrivi le due semireazioni, di ossidazione e di riduzione;
2. in ciascuna, bilancia gli atomi diversi da O e da H;
3. bilancia gli atomi di ossigeno aggiungendo molecole di H_2O dalla parte che ne ha meno;
4. bilancia gli atomi di idrogeno aggiungendo ioni H^+ dalla parte che ne ha meno;
5. bilancia le cariche aggiungendo elettroni dalla parte più positiva;
6. moltiplica le semireazioni per i numeri che rendono uguali gli elettroni ceduti e acquistati;
7. somma le semireazioni e semplifica le specie che compaiono da entrambe le parti (gli elettroni scompaiono del tutto);
8. controlla che atomi e cariche totali siano uguali a sinistra e a destra.

	ossidazione	riduzione
1 · Scrivi le semireazioni	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
2 · Bilancia gli atomi ≠ O, H	Fe: 1 = 1	Mn: 1 = 1
3 · Bilancia O con H_2O	(nessun O)	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
4 · Bilancia H con H^+	(nessun H)	$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
5 · Bilancia le cariche con e^-	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
6 · Uguaglia gli elettroni	× 5: $5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$	× 1 (invariata)
7 · Somma e semplifica (i $5e^-$ si elidono)	**$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$**	
8 · Controlla	atomi: Mn 1 = 1; O 4 = 4; H 8 = 8; Fe 5 = 5 cariche: (−1) + 8 + 10 = +17 = (+2) + 15	

Figura 6.2 Il metodo ionico-elettronico (delle semireazioni) applicato alla reazione fra ione permanganato e ione ferro(II) in ambiente acido. Ogni semireazione si bilancia prima negli atomi, poi nelle cariche; gli elettroni si rendono uguali moltiplicando l'ossidazione per 5; nella somma gli elettroni si elidono e restano atomi e cariche bilanciati.

6.2.2 Il metodo della variazione del numero di ossidazione

Per le equazioni scritte in forma molecolare, soprattutto fra gas o sostanze non ioniche, è spesso più rapido il **metodo della variazione del numero di ossidazione**. Si calcola di quanto varia il n.o. di ogni elemento che si ossida o si riduce, si moltiplicano le variazioni per il numero di atomi coinvolti, e si scelgono i coefficienti in modo che l'aumento totale dei n.o. sia uguale alla diminuzione totale (che è un altro modo di dire: elettroni ceduti = elettroni acquistati). Gli altri coefficienti si completano per tentativi.

ESEMPIO SVOLTO

L'ossidazione dell'ammoniaca

Problema. Nell'industria dell'acido nitrico l'ammoniaca è ossidata dall'ossigeno, su un catalizzatore di platino, a monossido di azoto: $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$. Bilancia l'equazione con il metodo della variazione del n.o.

Soluzione. L'azoto passa da −3 in NH_3 a +2 in NO: aumenta di 5 per ogni atomo. L'ossigeno passa da 0 in O_2 a −2 in NO e in H_2O: diminuisce di 2 per ogni atomo, cioè di 4 per ogni molecola di O_2. Il minimo comune multiplo di 5 e 4 è 20: servono 4 atomi di azoto (aumento $4 \times 5 = 20$) e 5 molecole di O_2 (diminuzione $5 \times 4 = 20$). Si scrive $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + \ldots$; gli atomi di idrogeno, 12, formano $6\ H_2O$.

Risultato. $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$. Controllo: N 4 = 4; H 12 = 12; O 10 = 4 + 6.

ESEMPIO SVOLTO

Il rame e l'acido nitrico

Problema. Il rame non reagisce con l'acido cloridrico, ma si scioglie nell'acido nitrico diluito liberando monossido di azoto, NO, un gas incolore. Bilancia con il metodo ionico-elettronico l'equazione ionica netta $Cu + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$ (ambiente acido) e scrivi l'equazione molecolare.

Soluzione. Il rame passa da 0 a +2 e si ossida; l'azoto passa da +5 in NO_3^- a +2 in NO e si riduce.

1. ossidazione: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$ (gli atomi sono già bilanciati; due elettroni a destra bilanciano la carica);
2. riduzione: $NO_3^- \rightarrow NO$; mancano due atomi di O a destra: $NO_3^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$; mancano quattro H a sinistra: $NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow NO + 2\ H_2O$; la carica è +3 a sinistra e 0 a destra, quindi servono tre elettroni a sinistra: $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$ (l'azoto ne acquista 3, da +5 a +2: il conto torna);
3. elettroni: il minimo comune multiplo di 2 e 3 è 6; si moltiplica l'ossidazione per 3 e la riduzione per 2;
4. somma: $3\ Cu + 2\ NO_3^- + 8\ H^+ \rightarrow 3\ Cu^{2+} + 2\ NO + 4\ H_2O$.

Controllo. Cu 3 = 3; N 2 = 2; O 6 = 2 + 4; H 8 = 8; cariche: $-2 + 8 = +6$ a sinistra, $3 \times (+2) = +6$ a destra.

Equazione molecolare. Gli 8 ioni H^+ provengono da 8 HNO_3; 2 dei nitrati si riducono, gli altri 6 restano come ioni spettatori e formano con il rame il nitrato di rame(II): $3\ Cu + 8\ HNO_3 \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$. L'acido nitrico ossida il rame non per i suoi ioni H^+, che da soli non ci riescono (vedremo perché più avanti, nel paragrafo «Prevedere un'ossidoriduzione»), ma per lo ione nitrato.

6.2.3 Le dismutazioni

In alcune reazioni la stessa sostanza fa da ossidante e da riducente: una parte dei suoi atomi si ossida e un'altra parte si riduce. Si parla allora di **dismutazione**. L'esempio più familiare è la decomposizione del perossido di idrogeno, l'acqua ossigenata, che si osserva come una schiuma quando la si versa su una ferita: l'enzima catalasi delle cellule la accelera.

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$$

Nel perossido l'ossigeno ha n.o. −1; nell'acqua passa a −2 (si riduce), nell'ossigeno molecolare passa a 0 (si ossida). Per bilanciare una dismutazione con il metodo ionico-elettronico si scrive due volte la stessa specie, una volta come reagente della semireazione di ossidazione e una volta come reagente di quella di riduzione. Anche il cloro dismuta quando si scioglie in acqua, $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$, dove il cloro passa da 0 a −1 e a +1: l'acido ipocloroso che si forma è il vero agente disinfettante dell'acqua delle piscine e degli acquedotti. La reazione inversa, in cui due specie dello stesso elemento con n.o. diversi formano un prodotto con n.o. intermedio, si chiama **comproporzionamento**: la incontreremo nel paragrafo sulla candeggina.

ERRORE FREQUENTE

«L'ossidante si ossida» e «gli elettroni compaiono nell'equazione finale». L'ossidante **acquista** elettroni e quindi si riduce: il permanganato ossida il ferro(II) e intanto si riduce a Mn^{2+}. E gli elettroni compaiono solo nelle semireazioni: se dopo la somma ne resta qualcuno, i fattori moltiplicativi sono sbagliati. Altri due errori tipici: bilanciare gli atomi ma non le cariche (un'equazione ionica con +17 a sinistra e +13 a destra non è bilanciata), e aggiungere ossigeno come O_2 o come ione O^{2-}, che in soluzione acquosa non esiste libero: in ambiente acido gli atomi di ossigeno si bilanciano solo con H_2O.

6.3 La stechiometria delle ossidoriduzioni

Un'equazione redox bilanciata si usa nei calcoli come qualunque altra equazione: i coefficienti danno il rapporto fra le moli che reagiscono (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 2, e il cap. 2 di questo volume per la stechiometria in soluzione, $n = c \cdot V$). Un'applicazione importante è la **titolazione redox**: si determina la concentrazione di un riducente facendolo reagire con una soluzione a concentrazione nota di un ossidante (o viceversa), aggiunta con una buretta fino al punto di equivalenza, quando le moli aggiunte sono esattamente quelle richieste dall'equazione.

Il permanganato di potassio, $KMnO_4$, è un titolante molto usato perché fa da indicatore di sé stesso. Le sue soluzioni sono di un viola intenso, mentre lo ione Mn^{2+} che si forma è quasi incolore. Finché nella beuta c'è ancora ferro(II), ogni goccia di permanganato aggiunta si decolora subito; appena tutto il ferro(II) è stato ossidato, la goccia successiva non trova più nulla con cui reagire e la soluzione assume una colorazione rosa pallida che persiste: è il segnale che si è rag-

giunto il punto di equivalenza (con l'eccesso di una sola goccia). La titolazione si conduce in ambiente acido per acido solforico, perché in soluzione neutra o basica il permanganato si riduce a MnO_2, un solido bruno, e il rapporto fra le moli cambia.

ESEMPIO SVOLTO

Una titolazione con il permanganato

Problema. 25,00 mL di una soluzione di solfato di ferro(II), acidificata con acido solforico, richiedono 18,40 mL di $KMnO_4$ 0,0200 mol/L per raggiungere la colorazione rosa persistente. Calcola la concentrazione molare di Fe^{2+} e la massa di ferro contenuta nel campione.

Soluzione. Dall'equazione bilanciata, $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$, una mole di permanganato ossida 5 moli di ferro(II).

1. moli di permanganato: $n = c \cdot V = 0{,}0200\ \text{mol/L} \times 0{,}01840\ \text{L} = 3{,}68 \times 10^{-4}\ \text{mol}$;
2. moli di ferro(II): $5 \times 3{,}68 \times 10^{-4}\ \text{mol} = 1{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol}$;
3. concentrazione: $c = n/V = 1{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol} / 0{,}02500\ \text{L} = 0{,}0736\ \text{mol/L}$;
4. massa di ferro: $1{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times 55{,}85\ \text{g/mol} = 0{,}103\ \text{g}$.

Risultato. $[Fe^{2+}] = 0{,}0736$ mol/L; nel campione ci sono 0,103 g di ferro. Il risultato ha tre cifre significative, come la concentrazione del permanganato. Nota il fattore 5: dimenticarlo, cioè supporre che le moli di ossidante e di riducente siano uguali, è l'errore più comune in questi calcoli.

6.4 Prevedere un'ossidoriduzione

Perché lo zinco si ricopre di rame in una soluzione di Cu^{2+}, mentre una lamina di rame resta intatta in una soluzione di Zn^{2+}? Nel cap. 2 hai incontrato la **serie di attività dei metalli**, che li ordina secondo la tendenza a cedere elettroni. Ora possiamo leggerla con il linguaggio delle redox: è una classifica del **potere riducente**. Un metallo più in alto nella serie è un riducente più forte e cede elettroni agli ioni di un metallo che sta più in basso; il contrario non avviene.

La stessa idea si può estendere a tutte le coppie formate da una specie ossidata e dalla corrispondente specie ridotta, come Cu^{2+}/Cu, Fe^{3+}/Fe^{2+} o Cl_2/Cl^-. Ogni coppia si scrive come semireazione di riduzione, e le coppie si dispongono in una scala (Figura 6.3), costruita con i dati della Tabella E.1 dell'appendice. In alto a sinistra stanno gli ossidanti più forti, le specie che acquistano elettroni più facilmente; in basso a destra i riducenti più forti, le specie che li cedono più facilmente. Più un ossidante è forte, più è debole il riducente della sua stessa coppia: il fluoro è il più energico ossidante fra gli elementi, ma lo ione fluoruro non cede quasi mai il suo elettrone; il sodio metallico è un riducente fortissimo, ma lo ione Na^+ non si riduce in acqua.

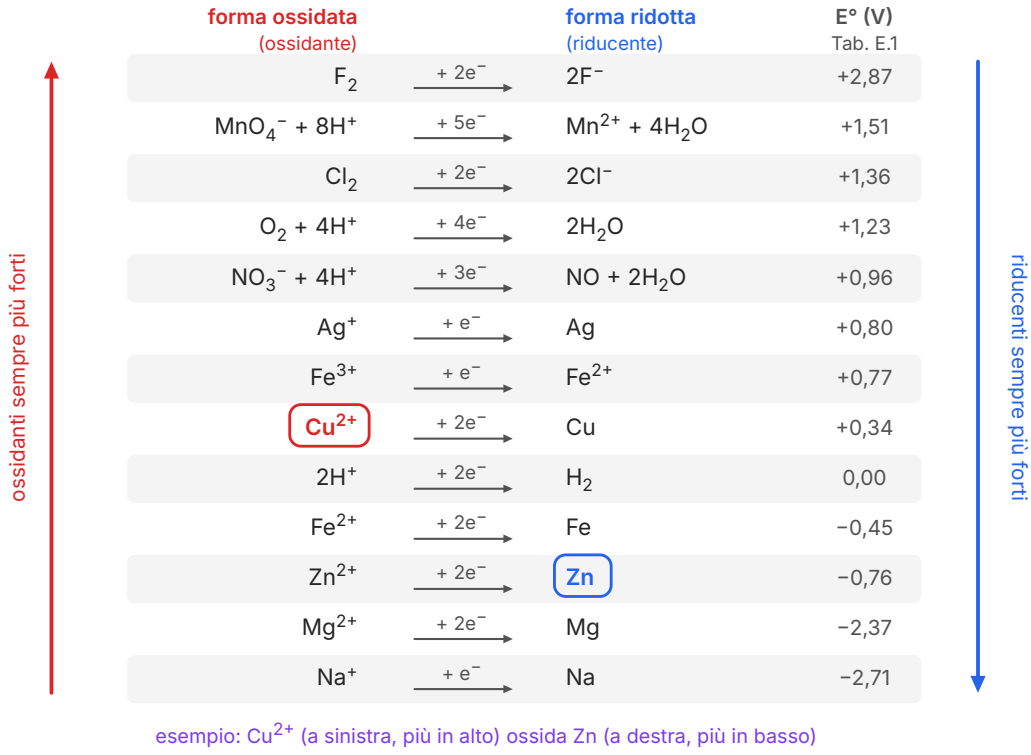


Figura 6.3 Una scala di ossidanti e riducenti, con le coppie scritte come semireazioni di riduzione e ordinate secondo i potenziali standard di riduzione $E°$ della Tabella E.1 (il loro significato è spiegato nell'Approfondimento di fine capitolo). In condizioni standard una specie della colonna di sinistra ossida le specie della colonna di destra che stanno più in basso: Cu^{2+} ossida Zn, ma Zn^{2+} non ossida Cu.

La regola pratica è semplice: **una specie della colonna di sinistra reagisce spontaneamente con le specie della colonna di destra che si trovano più in basso**. Lo ione Cu^{2+} ossida lo zinco, che sta più in basso; lo ione Zn^{2+} non ossida il rame, che sta più in alto. Lo ione H^+ degli acidi ossida il ferro, lo zinco e il magnesio, che si sciolgono negli acidi liberando idrogeno ($Mg + 2\ H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$), ma non il rame né l'argento, che stanno sopra la coppia H^+/H_2: per questo il rame non reagisce con l'acido cloridrico. Lo ione nitrato in ambiente acido, invece, sta più in alto del rame e dell'argento, e infatti li ossida, come hai visto nell'esempio svolto. Le previsioni della scala valgono per soluzioni di concentrazione standard (1 mol/L) e dicono se una reazione *può* avvenire, non con quale velocità: come sai dal cap. 4, spontaneo non significa rapido.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Costruire la serie di attività di tre metalli

Obiettivo. Osservare le reazioni di spostamento fra metalli e soluzioni di sali e ordinare zinco, ferro e rame secondo il loro potere riducente.

Materiale. Piccole lamine o granuli di zinco, chiodini di ferro e lamine di rame (tre per tipo), carta vetrata fine; soluzioni 0,1 mol/L di $CuSO_4$, $ZnSO_4$ e $FeSO_4$ (quest'ultima preparata al momento); nove provette su un portaprovette, etichette, pipette Pasteur; occhiali di protezione, guanti in nitrile, camice; un contenitore etichettato per i rifiuti contenenti metalli.

1. Pulisci con la carta vetrata la superficie dei metalli, finché è lucida.
2. Prepara una tabella 3 × 3 con i metalli nelle righe e le soluzioni nelle colonne; versa in ogni provetta circa 3 mL di soluzione, secondo lo schema.
3. Immergi in ogni soluzione un pezzo di ciascun metallo; non mettere un metallo nella soluzione del suo stesso ione.
4. Osserva dopo 2 minuti e dopo 15 minuti: colore della superficie del metallo, eventuali depositi, colore della soluzione. Annota «reazione» o «nessuna reazione».

Sicurezza. Occhiali e guanti per tutta l'esperienza. Il solfato di rame(II) è nocivo se ingerito, irritante per gli occhi e tossico per gli organismi acquatici, come il solfato di zinco: tutte le soluzioni e i metalli usati vanno raccolti nel contenitore dei rifiuti e **mai versati nel lavandino**. Lavarsi le mani alla fine.

Risultato atteso. Lo zinco si ricopre di un deposito bruno-rossastro di rame nella soluzione di $CuSO_4$, che si schiarisce, e, più lentamente (può servire più tempo), di un deposito scuro di ferro in quella di $FeSO_4$. Il ferro si ricopre di rame nella soluzione di $CuSO_4$ e non reagisce con $ZnSO_4$. Il rame non reagisce con nessuna delle due soluzioni. La serie che se ne ricava, Zn > Fe > Cu, è quella prevista dalla Tabella E.1.

Domande. Scrivi le equazioni ioniche nette delle reazioni osservate e indica in ciascuna l'ossidante e il riducente. Perché non serve provare lo zinco nella soluzione di $ZnSO_4$? Dove collocheresti nella serie un metallo che reagisce con la soluzione di $FeSO_4$ ma non con quella di $ZnSO_4$?

6.4.1 Ossidanti e riducenti comuni

Fra gli **ossidanti** forti più comuni ci sono l'ossigeno, O_2, che ossida lentamente quasi tutti i metalli e brucia i combustibili; il cloro, Cl_2; lo ione permanganato, MnO_4^-; il perossido di idrogeno, H_2O_2; lo ione ipoclorito, ClO^-, contenuto nella candeggina; l'acido nitrico. Fra i **riducenti** ci sono i metalli attivi, come i metalli alcalini, il magnesio, l'alluminio e lo zinco; l'idrogeno, H_2; il carbonio e il monossido di carbonio, CO. Questi ultimi sono i riducenti della metallurgia: nell'altoforno l'ossido di ferro(III) dei minerali è ridotto a ferro metallico dal monossido di carbonio prodotto bruciando il carbone coke, $Fe_2O_3 + 3\ CO \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$.

COLLEGAMENTI

Salute · Mai mescolare la candeggina con altri detersivi. La candeggina è una soluzione di ipoclorito di sodio, NaClO, un ossidante. Se la si mescola con un disincrostante a base di acido cloridrico, lo ione ipoclorito (Cl a +1) e lo ione cloruro (Cl a −1) reagiscono in ambiente acido e formano cloro gassoso (Cl a 0), con un comproporzionamento:

$$ClO^- + Cl^- + 2\ H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

Il cloro è un gas tossico che irrita gravemente gli occhi e le vie respiratorie. Mescolata con prodotti che contengono ammoniaca, la candeggina forma invece le clorammine, anch'esse gas tossici e irritanti. Le regole sono semplici: usare un prodotto per volta, leggere i pittogrammi di pericolo dell'etichetta, aerare il locale; in caso di malessere dopo un'esposizione, uscire all'aria aperta e chiedere aiuto chiamando il 112 o un Centro antiveleni.

6.5 Le ossidoriduzioni intorno a noi

Ogni volta che qualcosa brucia avviene un'ossidoriduzione. Nella combustione del metano del gas di casa, $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$, il carbonio passa da −4 a +4 e cede otto elettroni, che l'ossigeno acquista passando da 0 a −2. Il combustibile è il riducente, l'ossigeno l'ossidante; l'energia liberata (vedi cap. 3) deriva dal fatto che i legami dei prodotti sono, nel complesso, più forti di quelli dei reagenti.

6.5.1 La corrosione dei metalli

La **corrosione** è l'ossidazione spontanea di un metallo a contatto con l'ambiente. Nel caso del ferro la corrosione richiede due condizioni insieme: ossigeno e acqua. In aria perfettamente secca il ferro si conserva, e lo stesso accade nell'acqua bollita e protetta dall'aria. Il meccanismo è quello di una piccola pila. La Figura 6.4 mostra una goccia d'acqua posata su una superficie di ferro. Al centro della goccia, dove l'ossigeno arriva con difficoltà, il ferro si ossida e passa in soluzione come Fe^{2+}, scavando una piccola cavità; gli elettroni liberati attraversano il metallo fino al bordo della goccia, dove lo strato d'acqua è sottile e l'ossigeno dell'aria si scioglie facilmente, e lì riducono l'ossigeno a ioni idrossido:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^- \qquad O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$$

Gli ioni Fe^{2+} e OH^- si incontrano nell'acqua fra il centro e il bordo e formano idrossido di ferro(II), che l'ossigeno ossida a idrossido di ferro(III); disidratandosi in parte, questo diventa la ruggine, un ossido di ferro(III) idrato di formula variabile, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Per questo la ruggine si deposita ad anello, lontano dal punto in cui il ferro si consuma. La ruggine è porosa e si sfalda, e non protegge il metallo sottostante, che continua a corrodersi. I sali disciolti accelerano

molto il processo, perché rendono l'acqua un conduttore migliore: le automobili soffrono di più vicino al mare e dove d'inverno si sparge sale sulle strade.

Non tutti i metalli si comportano così. L'alluminio è un riducente più forte del ferro, ma gli oggetti di alluminio durano a lungo: la loro superficie si ricopre subito di uno strato sottilissimo, compatto e aderente di ossido di alluminio, Al_2O_3, che impedisce all'ossigeno e all'acqua di raggiungere il metallo. Questo fenomeno si chiama **passivazione**; lo stesso accade al cromo contenuto negli acciai inossidabili.

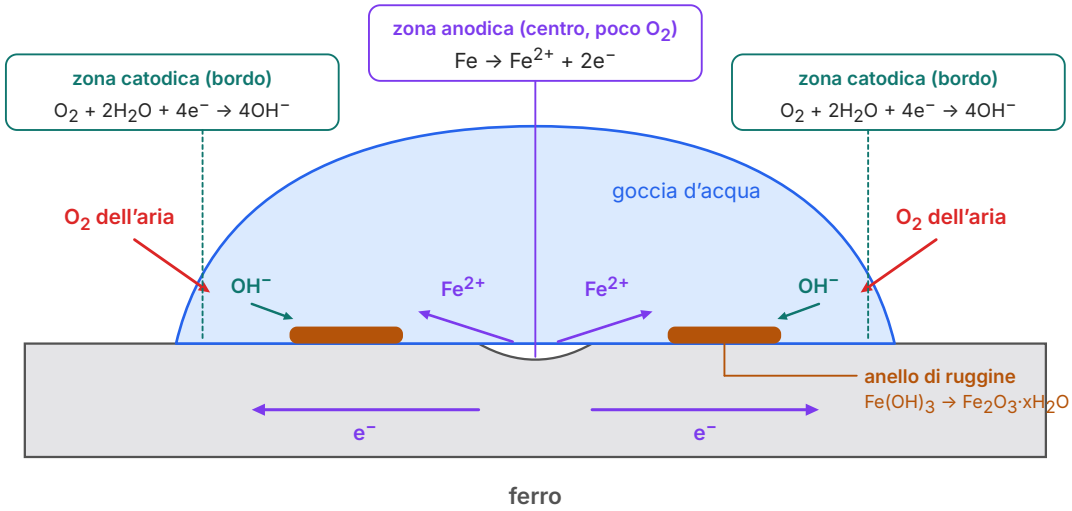


Figura 6.4 La corrosione del ferro sotto una goccia d'acqua (schema non in scala). Al centro, dove arriva poco ossigeno, il ferro si ossida (zona anodica); gli elettroni attraversano il metallo e riducono l'ossigeno al bordo della goccia (zona catodica). Gli ioni Fe^{2+} e OH^- si incontrano in soluzione e formano la ruggine, che si deposita ad anello.

6.5.2 Come si protegge il ferro

Il modo più semplice di proteggere il ferro è isolarlo con una barriera: vernici, smalti, strati di plastica o di grasso. Se però la barriera si graffia, la corrosione riparte proprio dal graffio. Più efficace è sfruttare la scala dei riducenti. Nella **zincatura** il ferro è ricoperto da uno strato di zinco, per esempio immergendolo nello zinco fuso: lo zinco, riducente più forte, si ossida al posto del ferro anche dove lo strato è graffiato, e il ferro rimane intatto finché resta dello zinco. La latta delle scatolette, invece, è ferro ricoperto di stagno, un metallo meno riducente del ferro: lo stagno protegge solo come barriera, e dove la latta è graffiata il ferro si corrode più in fretta che se fosse nudo.

Lo stesso principio protegge le grandi strutture che non si possono riverniciare: scafi delle navi, tubazioni interrate, piattaforme in mare, ma anche gli scaldabagni di casa. Si collega alla struttura d'acciaio un blocco di un metallo più riducente, di solito magnesio o zinco, che si ossida al suo posto e cede al ferro gli elettroni con cui l'ossigeno si riduce (Figura 6.5). È un **anodo sacrificale**: si consuma lentamente e va sostituito periodicamente, ma intanto l'acciaio non si ossida.

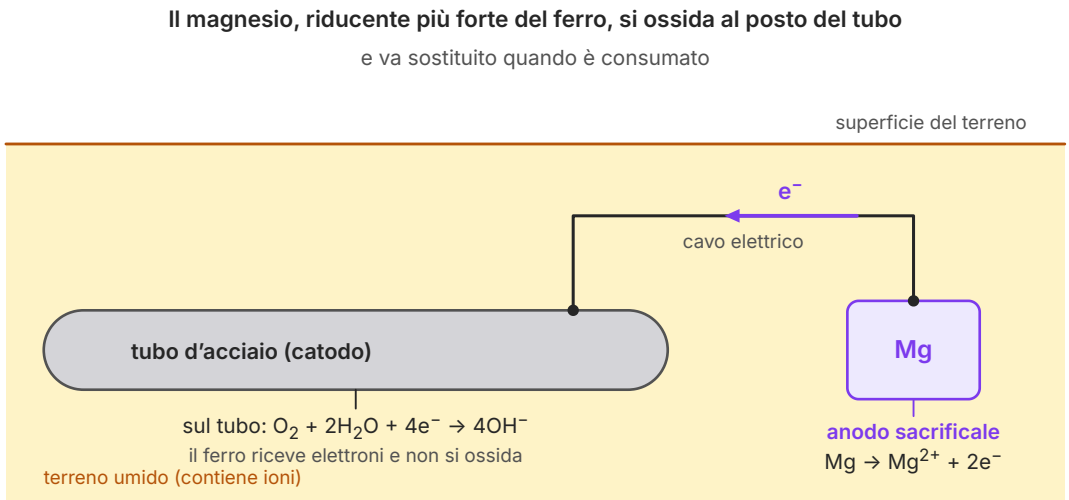


Figura 6.5 La protezione di una tubazione interrata con un anodo sacrificale di magnesio (schema non in scala). Il magnesio, collegato al tubo da un cavo, si ossida al posto del ferro; gli elettroni passano nel tubo, sulla cui superficie si riduce l'ossigeno. Il circuito è chiuso dagli ioni del terreno umido.

6.5.3 Disinfettare, sbiancare, conservare

Molti disinfettanti e sbiancanti sono ossidanti. L'ipoclorito della candeggina, il cloro e l'ozono usati per rendere potabile l'acqua, il perossido di idrogeno dell'acqua ossigenata ossidano le molecole delle membrane e delle proteine dei microrganismi, e ossidano anche le molecole colorate delle macchie trasformandole in sostanze incolori. Anche la fotografia tradizionale si basa su una redox: nella pellicola, i granuli di bromuro d'argento colpiti dalla luce vengono ridotti ad argento metallico, nero, dal liquido di sviluppo; e l'argenteria annerisce perché l'argento è ossidato a solfuro d'argento, Ag_2S, dalle tracce di idrogeno solforato dell'aria.

All'opposto, un **antiossidante** è una sostanza che si ossida più facilmente di quelle che deve proteggere, e così le preserva. L'acido ascorbico, la vitamina C, è un riducente: si ossida cedendo due elettroni ($C_6H_8O_6 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\ H^+ + 2\ e^-$) e per questo è aggiunto a succhi di frutta e conserve, dove nell'elenco degli ingredienti compare anche con la sigla E300. Il succo di limone che

impedisce alla mela tagliata di annerire agisce nello stesso modo, oltre che con la sua acidità, che rallenta l'enzima responsabile dell'imbrunimento.

6.5.4 Le redox dei viventi

La respirazione cellulare e la fotosintesi, che hai studiato nel primo biennio (*Scienze naturali 2*, cap. 5), sono anch'esse ossidoriduzioni. Nella respirazione il glucosio è ossidato a diossido di carbonio e l'ossigeno è ridotto ad acqua: $C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$. Il carbonio, che nel glucosio ha in media n.o. 0, arriva a +4. La cellula, però, non brucia il glucosio in un colpo solo come una fiamma: lo ossida per gradi, e gli elettroni sottratti passano attraverso molecole trasportatrici, la più importante delle quali è il NAD^+ (che, ridotto, diventa NADH), prima di arrivare all'ossigeno. Nella fotosintesi il percorso è inverso: l'acqua è ossidata a ossigeno e il diossido di carbonio è ridotto a zucchero, con l'energia della luce. I dettagli di queste vie metaboliche si studiano nel quinto anno.

6.5.5 Dalle redox all'elettricità

In tutte le reazioni viste finora gli elettroni passano direttamente dal riducente all'ossidante, nel punto in cui le due specie si toccano, e l'energia della reazione si disperde come calore. Ma se l'ossidazione e la riduzione avvengono in due punti separati, collegati da un filo metallico, gli elettroni sono costretti a percorrere il filo: il flusso ordinato di elettroni è una corrente elettrica, che può accendere una lampadina o far funzionare un telefono. È il principio di tutte le pile e le batterie. La corrosione della goccia d'acqua e l'anodo sacrificale sono già, in fondo, pile in cortocircuito. La prima pila della storia nacque da una disputa scientifica fra due professori italiani.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Galvani, Volta e l'«elettricità animale»

Luigi Galvani, medico e professore di anatomia a Bologna, studiava da anni l'effetto dell'elettricità sui muscoli delle rane. Nel 1791 pubblicò il *De viribus electricitatis in motu musculari commentarius* («Commentario sulle forze dell'elettricità nel movimento muscolare»), in cui descriveva un fatto sorprendente: le zampe di una rana preparata si contraevano quando nervo e muscolo venivano collegati da un arco formato da due metalli diversi, anche senza alcuna macchina elettrica. Galvani concluse che l'elettricità era prodotta dall'animale stesso e che l'arco metallico si limitava a scaricarla: era l'«elettricità animale».

Alessandro Volta, professore di fisica a Pavia, ripeté gli esperimenti e arrivò a una conclusione opposta: la sorgente dell'elettricità era il contatto fra i due metalli diversi, e la zampa di rana faceva solo da rivelatore sensibilissimo. Per dimostrarlo costruì un apparecchio senza alcun tessuto animale: una colonna di dischi alternati di due metalli diversi (zinco e rame, o zinco e argento), separati da dischetti di cartone o di panno imbevuti di acqua salata. Nel 1800 ne diede notizia in una lettera indirizzata al presidente della Royal Society di Londra. La **pila** (il nome viene proprio dalla «pila», la colonna di dischi) fu il primo generatore di corrente continua, e aprì la strada a tutta l'elettrochimica.

Oggi sappiamo che entrambi avevano colto una parte della verità. Volta aveva ragione sull'origine della corrente nei suoi esperimenti, anche se essa nasce dalle ossidoriduzioni ai due metalli e non dal semplice contatto. Galvani aveva ragione sul fatto che nervi e muscoli sono davvero eccitabili elettricamente: il segnale nervoso è una variazione di potenziale elettrico della membrana, come vedrai nel cap. 14. L'unità di misura della differenza di potenziale, il volt, porta il nome di Volta.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · La pila Daniell e i potenziali standard di riduzione

La pila di Volta funzionava male: la corrente calava presto. Nel 1836 il chimico inglese John Frederic Daniell ne costruì una molto più stabile, basata proprio sulla reazione fra zinco e ione rame(II), ma con le due semireazioni separate (Figura 6.6). Una lamina di zinco è immersa in una soluzione di solfato di zinco, una lamina di rame in una soluzione di solfato di rame(II); le due lamine, gli **elettrodi**, sono collegate da un filo esterno. Un dispositivo come questo, che trasforma l'energia di una redox spontanea in energia elettrica, si chiama **cella galvanica** o pila.

L'elettrodo in cui avviene l'ossidazione si chiama **anodo**: qui lo zinco cede elettroni e si consuma, $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$. L'elettrodo in cui avviene la riduzione si chiama **catodo**: qui gli ioni Cu^{2+} acquistano gli elettroni arrivati attraverso il filo e si depositano come rame, $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$. In una pila l'anodo è il polo negativo, perché vi si producono elettroni, e il catodo il polo positivo. Gli elettroni viaggiano solo nel filo, dall'anodo al catodo. Il circuito è chiuso dal **ponte salino** (Daniell usava un setto poroso, che svolge la stessa funzione), un tubo pieno di una soluzione di un sale come KNO_3 (spesso in un gel): i suoi ioni migrano nelle due soluzioni e ne mantengono la neutralità elettrica, gli anioni verso l'anodo, dove si accumulano ioni Zn^{2+}, i cationi verso il catodo, dove gli ioni Cu^{2+} si consumano. In forma abbreviata la pila si scrive $Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$: l'anodo a sinistra, il ponte salino al centro con la doppia barra, la sbarra singola per il confine fra elettrodo e soluzione.

Fra i due elettrodi si misura una differenza di potenziale, che dipende dalla tendenza delle due coppie a ridursi. Per confrontare le coppie si misura ciascuna rispetto a un riferimento comune, l'**elettrodo standard a idrogeno** (una lamina di platino a contatto con idrogeno a 1 bar e con ioni H^+ 1 mol/L), al quale si attribuisce per convenzione potenziale 0,00 V. Il **potenziale standard di riduzione**, $E°$, di una coppia è la differenza di potenziale di una pila formata da quella coppia, in condizioni standard (soluzioni 1 mol/L, gas a 1 bar, 25 °C), e dall'elettrodo a idrogeno, presa con il segno: positiva se la coppia fa da catodo rispetto all'idrogeno (Cu^{2+}/Cu, +0,34 V), negativa se fa da anodo (Zn^{2+}/Zn, −0,76 V). Più $E°$ è alto, più la forma ossidata è un buon ossidante: sono i valori della Tabella E.1 e della scala della Figura 6.3. La differenza di potenziale standard di una pila, o forza elettromotrice standard, è

$$E°_{\text{cella}} = E°_{\text{catodo}} - E°_{\text{anodo}}$$

Per la pila Daniell $E°_{\text{cella}} = +0{,}34\ \text{V} - (-0{,}76\ \text{V}) = 1{,}10\ \text{V}$. Il valore è positivo per ogni pila che funziona spontaneamente. Attenzione: $E°$ non si moltiplica per i coefficienti dell'equazione, perché è una proprietà della coppia e non dipende da quanta sostanza reagisce. Le comuni pile alcaline e le batterie al litio dei telefoni usano altre coppie, ma il principio è lo stesso.

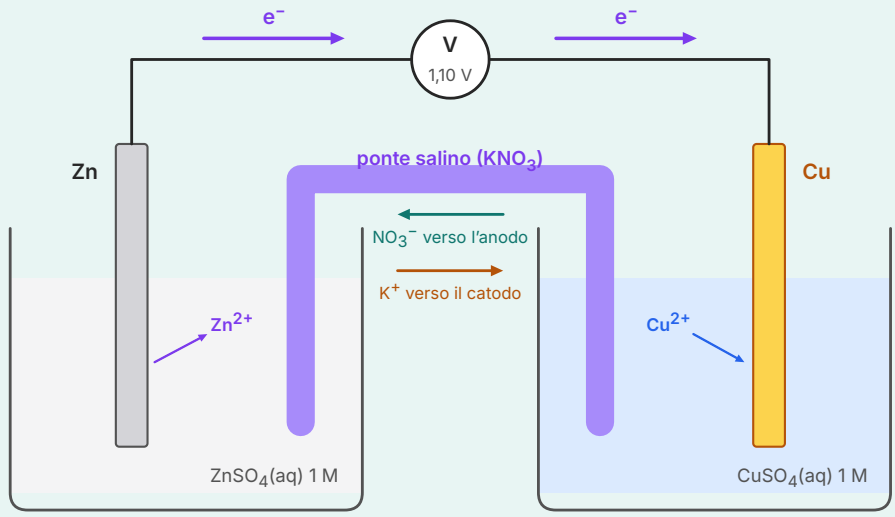


Figura 6.6 La pila Daniell (Approfondimento). A sinistra l'anodo di zinco, dove avviene l'ossidazione (polo negativo); a destra il catodo di rame, dove avviene la riduzione (polo positivo). Gli elettroni percorrono il filo dall'anodo al catodo; nel ponte salino gli ioni NO_3^- migrano verso l'anodo e gli ioni K^+ verso il catodo. Con soluzioni 1 mol/L a 25 °C la differenza di potenziale è 1,10 V.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Il bilanciamento in ambiente basico

Quando una redox avviene in soluzione basica non si possono usare ioni H^+, che in quell'ambiente sono pochissimi. Il metodo più sicuro è bilanciare le semireazioni come in ambiente acido e poi aggiungere a entrambi i membri tanti ioni OH^- quanti sono gli H^+: dalla parte degli H^+ questi si combinano con gli OH^- in molecole d'acqua ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), che si semplificano con quelle eventualmente presenti dall'altra parte.

Per esempio, in soluzione basica il permanganato ossida lo ione solfito a solfato e si riduce a MnO_2. In ambiente acido le semireazioni sarebbero $MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$ e $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\ H^+ + 2\ e^-$. Aggiungendo OH^- diventano $MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$ e $SO_3^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + 2\ e^-$. Moltiplicando per 2 e per 3 e sommando:

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

Controllo: cariche −8 a sinistra e −8 a destra; O 18 = 18; H 2 = 2.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · L'elettrolisi

In una pila una redox spontanea produce corrente. Nell'**elettrolisi** accade il contrario: una corrente elettrica fornita da un generatore esterno fa avvenire una redox non spontanea. Il recipiente in cui avviene si chiama cella elettrolitica, e anche qui l'anodo è l'elettrodo dell'ossidazione e il catodo quello della riduzione; ma i segni dei poli sono invertiti rispetto alla pila: l'anodo è collegato al polo positivo del generatore, il catodo al negativo.

Nell'elettrolisi dell'acqua, resa conduttrice aggiungendo un po' di un sale come il solfato di sodio, al catodo si libera idrogeno e all'anodo ossigeno:

$$\text{catodo: } 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \qquad \text{anodo: } 2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

Per ogni 4 elettroni si formano 2 molecole di H_2 e una di O_2: il volume di idrogeno è il doppio di quello dell'ossigeno, e la reazione complessiva è $2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$. L'elettrolisi è fondamentale nell'industria: si ottengono così l'alluminio, dall'ossido di alluminio sciolto in un sale fuso, il cloro e l'idrossido di sodio, dall'acqua salata, e il rame purissimo dei cavi elettrici, raffinato depositandolo al catodo. Nel 1833–1834 Michael Faraday scoprì che la quantità di sostanza che si forma a un elettrodo è proporzionale alla carica elettrica che attraversa la cella; fu ancora lui, con l'aiuto del filosofo William Whewell, a introdurre i termini elettrodo, anodo, catodo, elettrolita e ione.

SINTESI

- In un'ossidoriduzione una specie si ossida (cede elettroni, il suo n.o. aumenta) e un'altra si riduce (acquista elettroni, il suo n.o. diminuisce). L'ossidante si riduce, il riducente si ossida.
- Una semireazione descrive solo l'ossidazione o solo la riduzione, con gli elettroni espliciti. Il numero di elettroni ceduti è sempre uguale a quello degli elettroni acquistati.
- Il metodo ionico-elettronico bilancia in ambiente acido le due semireazioni (atomi diversi da O e H, poi O con H_2O, H con H^+, cariche con e^-), le moltiplica per uguagliare gli elettroni e le somma. Alla fine si controllano atomi e cariche.
- Il metodo della variazione del n.o. rende uguali l'aumento e la diminuzione totali dei n.o.; è comodo per le equazioni molecolari.
- In una dismutazione lo stesso elemento in parte si ossida e in parte si riduce ($2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$); nel comproporzionamento accade il contrario.
- Nelle titolazioni redox i coefficienti dell'equazione bilanciata danno il rapporto fra le moli: $n(Fe^{2+}) = 5\ n(MnO_4^-)$. Il permanganato fa da indicatore di sé stesso.
- Ossidanti e riducenti si ordinano in una scala (Tabella E.1): una specie ossidata ossida spontaneamente le specie ridotte che stanno più in basso. La serie di attività dei metalli è una classifica del potere riducente.
- La corrosione del ferro richiede acqua e ossigeno: il ferro si ossida dove arriva meno ossigeno, l'ossigeno si riduce dove arriva più facilmente; i sali la accelerano.
- Il ferro si protegge con vernici, con la zincatura o con un anodo sacrificale di un metallo più riducente (Mg, Zn), che si ossida al suo posto. Alluminio e acciaio inox sono protetti dalla passivazione.
- Disinfettanti e sbiancanti sono ossidanti; gli antiossidanti, come la vitamina C, sono riducenti. Combustione, respirazione e fotosintesi sono ossidoriduzioni.
- La candeggina non va mai mescolata con acidi o con ammoniaca: si liberano gas tossici.
- Se ossidazione e riduzione avvengono in punti separati collegati da un filo, una redox diventa una sorgente di corrente: è il principio della pila di Volta (1800).

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● In una semireazione di ossidazione gli elettroni compaiono:
   - **A.** fra i reagenti
   - **B.** fra i prodotti
   - **C.** da entrambe le parti della freccia
   - **D.** in nessuna delle due parti

2. ● Nella reazione $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ l'ossidante è:

   A. Zn
   B. Zn^{2+}
   C. Cu
   D. Cu^{2+}

3. ● Nel metodo ionico-elettronico in ambiente acido, gli atomi di ossigeno si bilanciano aggiungendo:

   A. O_2
   B. ioni OH^-
   C. molecole di H_2O
   D. ioni H^+

4. ● Nella semireazione $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ il numero di ossidazione del manganese passa:

   A. da +7 a +2
   B. da +4 a +2
   C. da +6 a +2
   D. da −1 a +2

5. ●● Una dismutazione è una reazione in cui:

   A. lo stesso elemento in parte si ossida e in parte si riduce
   B. due elementi diversi si ossidano insieme
   C. nessun elemento cambia numero di ossidazione
   D. due ossidanti reagiscono fra loro

6. ●● In base alla Tabella E.1, quale metallo è ossidato dagli ioni Cu^{2+} ma non dagli ioni Zn^{2+}?

   A. Mg
   B. Ag
   C. Au
   D. Fe

7. ●● In una goccia d'acqua posata sul ferro, l'ossigeno si riduce soprattutto:

   A. al centro della goccia
   B. al bordo della goccia
   C. all'interno del metallo
   D. nella ruggine già formata

8. ●●● Per proteggere lo scafo d'acciaio di una nave con un anodo sacrificale si può usare un blocco di:
   A. rame
   B. stagno
   C. zinco
   D. argento

Vero o falso

9. ● Un ossidante, reagendo, si ossida.

10. ● In un'ossidoriduzione il numero di elettroni ceduti è uguale al numero di elettroni acquistati.

11. ●● In un'equazione ionica bilanciata la somma delle cariche è la stessa a sinistra e a destra della freccia.

12. ●● Il rame non reagisce con l'acido cloridrico, ma reagisce con l'acido nitrico perché in questo acido a ossidarlo è lo ione nitrato.

13. ● Un chiodo di ferro arrugginisce anche in aria perfettamente secca.

Applicare

14. ● Nella reazione della termite, $2\ Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$, che libera calore sufficiente a fondere il ferro, indica i n.o. di tutti gli elementi, l'ossidante e il riducente.

15. ● Scrivi le due semireazioni della reazione $Mg + 2\ H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$ e indica quale è l'ossidazione.

16. ●● Bilancia con il metodo ionico-elettronico: $Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + I_2$.

17. ●● Bilancia in ambiente acido: $Ag + NO_3^- \rightarrow Ag^+ + NO$.

18. ●● Bilancia in ambiente acido: $MnO_4^- + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + O_2$. Quale ruolo ha qui il perossido di idrogeno?

19. ●●● 10,00 mL di una soluzione diluita di perossido di idrogeno, acidificata, richiedono 17,60 mL di $KMnO_4$ 0,0200 mol/L. Usando l'equazione bilanciata nell'esercizio precedente, calcola la concentrazione molare di H_2O_2 e la sua concentrazione in g/L.

20. ●●● Bilancia in ambiente acido la reazione fra lo ione dicromato e lo ione ferro(II): $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$.

21. ●● Bilancia con il metodo della variazione del n.o.: $C + HNO_3 \rightarrow CO_2 + NO_2 + H_2O$.

22. ●● La candeggina si prepara facendo reagire il cloro con l'idrossido di sodio: $Cl_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$. Calcola i n.o. del cloro e spiega perché è una dismutazione.

Leggere dati e figure

23. ● Usando la scala della Figura 6.3, stabilisci quali di queste reazioni avvengono spontaneamente in condizioni standard e, per quelle che avvengono, scrivi l'equazione ionica netta: a) rame in una soluzione di $AgNO_3$; b) argento in una soluzione di $Cu(NO_3)_2$; c) ferro in una soluzione di $ZnSO_4$; d) rame in una soluzione di $FeCl_3$.

24. ●● Tre metalli X, Y e Z vengono immersi nelle soluzioni dei loro ioni X^{2+}, Y^{2+} e Z^{2+}. Risultati: X si ricopre di un deposito nelle soluzioni di Y^{2+} e di Z^{2+}; Y si ricopre di un deposito solo nella soluzione di Z^{2+}; Z non reagisce con nessuna soluzione. Ordina i tre metalli secondo il potere riducente; indica quale potrebbe fare da anodo sacrificale per Y e quale, fra i tre, potrebbe essere il rame.

25. ●●● Osserva la Figura 6.4. Perché la cavità si forma al centro della goccia, mentre la ruggine si deposita ad anello più all'esterno? Che effetto avrebbe usare acqua salata invece di acqua distillata?

Indagare e argomentare

26. ●● Progetta un esperimento, della durata di una settimana, per dimostrare che il ferro arrugginisce solo in presenza contemporanea di acqua e di ossigeno e che il sale accelera il processo. Indica le provette, la variabile indipendente, quella dipendente, il controllo e le norme di sicurezza.

27. ●●● Ricostruisci la controversia fra Galvani e Volta: quali esperimenti avevano condotto, come interpretavano la contrazione delle zampe di rana e che cosa dimostrò la pila del 1800? Spiega perché oggi si può dire che entrambi avevano ragione in parte.

28. ●● Una persona, per pulire meglio il bagno, versa in un secchio candeggina e un disincrostante all'acido cloridrico. Spiega con un'equazione che cosa accade, indica i n.o. del cloro e il nome di questo tipo di reazione, e descrivi il comportamento corretto.

Approfondimento

29. ●● (Approfondimento) Una pila è formata da un elettrodo di zinco in una soluzione di Zn^{2+} 1 mol/L e da un elettrodo d'argento in una soluzione di Ag^+ 1 mol/L. Indica l'anodo e il catodo, scrivi le semireazioni, la notazione della pila e calcola $E°_{cella}$ con la Tabella E.1.

30. ●●● (Approfondimento) Bilancia in ambiente basico: $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_2 + I_2$.

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sulle ossidoriduzioni e sull'elettrochimica, con il bilanciamento per semireazioni, le pile e l'elettrolisi.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo sulle reazioni in soluzione acquosa (riconoscere e bilanciare le redox) e quello sull'elettrochimica, con molti esempi tratti dalla vita quotidiana.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: la tavola dei potenziali standard di riduzione da cui sono tratti i valori della Tabella E.1.

Glossario del capitolo

Anodo
Elettrodo in cui avviene l'ossidazione. In una pila è il polo negativo; in una cella elettrolitica è collegato al polo positivo del generatore.

Anodo sacrificale
Blocco di un metallo più riducente del ferro (magnesio, zinco) collegato a una struttura d'acciaio: si ossida al suo posto e la protegge dalla corrosione.

Antiossidante
Sostanza riducente che si ossida più facilmente delle sostanze con cui si trova, e così le protegge dall'ossidazione; per esempio l'acido ascorbico (vitamina C, E300).

Catodo
Elettrodo in cui avviene la riduzione. In una pila è il polo positivo; in una cella elettrolitica è collegato al polo negativo del generatore.

Cella galvanica
Dispositivo in cui una ossidoriduzione spontanea, con le semireazioni separate in due comparti collegati da un filo e da un ponte salino, produce corrente elettrica; detta anche pila.

Comproporzionamento
Ossidoriduzione in cui due specie dello stesso elemento con n.o. diversi formano un prodotto con n.o. intermedio; è l'inverso della dismutazione ($ClO^- + Cl^- + 2\ H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$).

Corrosione
Ossidazione spontanea di un metallo per azione dell'ambiente; per il ferro richiede acqua e ossigeno e produce la ruggine.

Dismutazione
Ossidoriduzione in cui lo stesso elemento di una stessa sostanza in parte si ossida e in parte si riduce ($2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$).

Elettrodo standard a idrogeno
Elettrodo di riferimento formato da platino a contatto con idrogeno a 1 bar e ioni H^+ 1 mol/L; per convenzione il suo potenziale è 0,00 V.

Elettrolisi
Processo in cui una corrente elettrica fornita dall'esterno fa avvenire una ossidoriduzione non spontanea, come la decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno.

Metodo della variazione del numero di ossidazione
Metodo di bilanciamento delle redox in cui si scelgono i coefficienti in modo che l'aumento totale dei n.o. sia uguale alla diminuzione totale.

Metodo ionico-elettronico
Metodo di bilanciamento delle redox, detto anche delle semireazioni: si bilanciano separatamente ossidazione e riduzione (atomi, poi cariche con gli elettroni), si uguagliano gli elettroni e si sommano.

Passivazione
Formazione sulla superficie di un metallo di uno strato sottile e compatto di ossido che lo protegge dalla corrosione, come accade all'alluminio e all'acciaio inossidabile.

Ponte salino
Tubo contenente la soluzione di un sale che collega i due comparti di una pila: i suoi ioni migrano e mantengono neutre le soluzioni, chiudendo il circuito.

Potenziale standard di riduzione
Simbolo $E°$: differenza di potenziale, in condizioni standard, fra l'elettrodo di una coppia redox e l'elettrodo standard a idrogeno; più è alto, più la forma ossidata è un buon ossidante.

Semireazione
Equazione che descrive solo l'ossidazione o solo la riduzione di una ossidoriduzione, con gli elettroni scritti esplicitamente.

Titolazione redox
Determinazione della quantità di un riducente (o di un ossidante) facendolo reagire con una soluzione a concentrazione nota di un ossidante (o di un riducente) fino al punto di equivalenza.

Zincatura
Rivestimento del ferro o dell'acciaio con uno strato di zinco, che si ossida al posto del ferro anche dove lo strato è danneggiato.

Soluzioni

1. B. Chi si ossida perde elettroni: es. $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$.

2. D. Cu^{2+} acquista due elettroni (n.o. da +2 a 0), si riduce e quindi ossida lo zinco.

3. C. L'ossigeno si bilancia con H_2O; gli H^+ servono poi per l'idrogeno.

4. A. In MnO_4^-: $x + 4 \times (-2) = -1$, $x = +7$. Il manganese acquista 5 elettroni.

5. A. Es. $2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$: l'ossigeno passa da −1 a −2 e a 0.

6. D. Il ferro sta sotto la coppia Cu^{2+}/Cu e sopra Zn^{2+}/Zn; Mg è ossidato da entrambi gli ioni, Ag e Au da nessuno dei due.

7. B. Al bordo lo strato d'acqua è sottile e l'ossigeno dell'aria vi arriva più facilmente; al centro il ferro si ossida.

8. C. Serve un metallo più riducente del ferro: lo zinco (−0,76 V contro −0,45 V). Rame, argento e stagno sono meno riducenti del ferro e ne accelererebbero la corrosione.

9. F. L'ossidante acquista elettroni e si riduce; è il riducente che si ossida.

10. V. Lo impone la conservazione della carica: gli elettroni non restano liberi in soluzione.

11. V. Un'equazione con gli atomi in ordine ma cariche diverse non è bilanciata.

12. V. La coppia H^+/H_2 (0,00 V) sta sotto Cu^{2+}/Cu (+0,34 V), mentre NO_3^-/NO (+0,96 V) sta sopra.

13. F. La corrosione del ferro richiede insieme ossigeno e acqua; in aria secca il ferro si conserva.

14. Al: $0 \rightarrow +3$ (si ossida; Al è il riducente). Fe: $+3 \rightarrow 0$ (si riduce; Fe_2O_3 è l'ossidante). O: $-2 \rightarrow -2$, invariato. Elettroni: $2\ Al \times 3 = 6$ ceduti, $2\ Fe \times 3 = 6$ acquistati.

15. Ossidazione: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\ e^-$. Riduzione: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$.

16. Riduzione: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (× 2). Ossidazione: $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$. Somma: $2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$. Cariche: +4 = +4.

17. Ossidazione: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ (× 3). Riduzione: $NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$. Somma: $3\ Ag + NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 3\ Ag^+ + NO + 2\ H_2O$. Cariche: +3 = +3; O 3 = 3; H 4 = 4.

18. Riduzione: $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ (× 2). Ossidazione: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$ (× 5). Somma e semplificazione degli H^+ (16 − 10 = 6): $2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2 + 8\ H_2O$. Cariche: +4 = +4; O 18 = 18; H 16 = 16. H_2O_2 (O da −1 a 0) si ossida: è il riducente.

19. $n(MnO_4^-) = 0{,}0200\ mol/L \times 0{,}01760\ L = 3{,}52 \times 10^{-4}$ mol; $n(H_2O_2) = 5/2 \times 3{,}52 \times 10^{-4} = 8{,}80 \times 10^{-4}$ mol; $c = 8{,}80 \times 10^{-4}$ mol / 0,01000 L = 0,0880 mol/L; × 34,02 g/mol = 2,99 g/L.

20. Riduzione: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$ (ogni Cr da +6 a +3, 2 × 3 = 6 elettroni). Ossidazione: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (× 6). Somma: $Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$. Cariche: −2 + 12 + 14 = +24 = 6 + 18.

21. C: $0 \rightarrow +4$ (aumento 4); N: $+5 \rightarrow +4$ (diminuzione 1). Servono 4 N per ogni C: $C + 4\ HNO_3 \rightarrow CO_2 + 4\ NO_2 + 2\ H_2O$. Controllo: H 4 = 4; O 12 = 2 + 8 + 2.

22. Cl: 0 in Cl_2, −1 in NaCl, +1 in NaClO. Un atomo di cloro si riduce e l'altro si ossida: lo stesso elemento fa da ossidante e da riducente, quindi è una dismutazione.

23. a) Sì: Ag^+ sta sopra Cu: $Cu + 2\ Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2\ Ag$. b) No: Cu^{2+} sta sopra Ag, non sotto. c) No: Zn^{2+} sta sotto la coppia Fe^{2+}/Fe. d) Sì: Fe^{3+} (+0,77 V) sta sopra Cu^{2+}/Cu (+0,34 V): $2\ Fe^{3+} + Cu \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Cu^{2+}$ (cariche +6 = +6); è la reazione con cui si incidono i circuiti stampati.

24. Potere riducente: X > Y > Z (X riduce gli ioni di Y e di Z; Y quelli di Z). Anodo sacrificale per Y: X, più

riducente. Il rame, il meno riducente fra i metalli comuni, sarebbe Z.

25. Al centro arriva poco ossigeno, e il ferro vi si ossida ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$) e si consuma; gli elettroni passano nel metallo e riducono l'ossigeno al bordo, dove si formano ioni OH^-. Fe^{2+} e OH^- diffondono uno verso l'altro e si incontrano a metà strada, dove si forma l'idrossido di ferro che diventa ruggine. Con acqua salata la corrosione è più rapida, perché gli ioni rendono la soluzione più conduttrice.

26. Traccia: chiodi uguali, puliti con carta vetrata, in quattro provette: 1) aria secca, con un essiccante (cloruro di calcio anidro) e tappo; 2) acqua bollita (senza O_2) coperta da uno strato d'olio; 3) acqua di rubinetto a contatto con l'aria (controllo); 4) acqua salata a contatto con l'aria. Variabile indipendente: presenza di acqua, di ossigeno e di sale; variabile dipendente: quantità di ruggine (osservata o per variazione di massa dopo averla rimossa). Si mantengono uguali temperatura, tipo di chiodo e durata. Atteso: ruggine in 3, molta di più in 4, nulla o quasi in 1 e 2. Sicurezza: occhiali; il cloruro di calcio è irritante, guanti; acqua bollita maneggiata dall'insegnante; rifiuti raccolti.

27. Traccia: Galvani (1791) osservò contrazioni delle zampe di rana chiudendo un arco di due metalli diversi fra nervo e muscolo e le attribuì a un'elettricità prodotta dall'animale; Volta attribuì la corrente al contatto fra metalli diversi, con la rana come semplice rivelatore, e lo dimostrò con la pila, priva di tessuti animali (lettera alla Royal Society, 1800). Volta aveva ragione sull'origine della corrente nei suoi esperimenti (in termini moderni, ossidoriduzioni ai due metalli); Galvani sull'esistenza di fenomeni elettrici nei nervi e nei muscoli (potenziali di membrana, cap. 14).

28. $ClO^- + Cl^- + 2\ H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$: il cloro passa da +1 (ipoclorito) e −1 (cloruro) a 0; è un comproporzionamento, l'inverso di una dismutazione. Il cloro è un gas tossico e irritante per occhi e vie respiratorie. Comportamento corretto: non mescolare mai i prodotti, usarne uno per volta, leggere l'etichetta, aerare; in caso di esposizione uscire all'aria aperta e chiamare il 112 o un Centro antiveleni.

29. Anodo (−): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$. Catodo (+): $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ (× 2). Reazione: $Zn + 2\ Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag$. Notazione: $Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$. $E°_{cella} = +0{,}80\ V - (-0{,}76\ V) = 1{,}56\ V$ (il valore di Ag non si moltiplica per 2).

30. Come in ambiente acido: $MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$ (× 2); $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2\ e^-$ (× 3). Somma: $2\ MnO_4^- + 6\ I^- + 8\ H^+ \rightarrow 2\ MnO_2 + 3\ I_2 + 4\ H_2O$. Si aggiungono 8 OH^- a entrambi i membri: gli 8 H^+ + 8 OH^- diventano 8 H_2O, e semplificando 4 H_2O: $2\ MnO_4^- + 6\ I^- + 4\ H_2O \rightarrow 2\ MnO_2 + 3\ I_2 + 8\ OH^-$. Cariche: −8 = −8; O 12 = 12; H 8 = 8.