

**OSSIDAZIONE e ACIDITÀ:
Ossidazione selettiva degli
alogenuri con permanganato**

OSSIDAZIONI e RIDUZIONI

Ossidazione - Processo in cui una specie chimica **aumenta il proprio numero di ossidazione**.

Riduzione - Processo in cui una specie chimica **diminuisce il proprio numero di ossidazione**.

Reazioni di ossidoriduzione (redox) - Sono reazioni in cui **uno o più elementi modificano il loro stato di ossidazione**. Il processo si verifica attraverso il trasferimento di elettroni da una specie riducente ad una detta ossidante. Non può avvenire una ossidazione senza una riduzione.

Riducente - la sostanza contenente l'elemento che **aumenta il proprio numero di ossidazione** (quella cioè che perde elettroni).

Ossidante - la sostanza contenente l'elemento che **diminuisce il proprio numero di ossidazione** (quella cioè che acquista elettroni)

Bilanciamento delle reazioni redox con il metodo ionico elettronico

Alcune reazioni redox sono talmente semplici che si possono bilanciare "ad occhio" per **tentativi**.

Nel caso in cui il numero di reagenti e di prodotti è consistente, conviene ricorrere a metodi che dividono il processo in semireazioni e impongono alcune regole.

Il metodo ionico elettronico.

Questo metodo è da preferire per due semplici motivi:

- a) fornisce anche il bilanciamento del solvente;
- b) le reazioni redox nei sistemi biologici avvengono in fluidi acquosi e le sostanze sono presenti generalmente sotto forma di ioni.

Il metodo elettronico.

Se le reazioni non avvengono in soluzione, il metodo da utilizzare è quello semplicemente elettronico. Questo metodo si basa semplicemente sul conteggio degli elettroni ceduti e acquistati.

Metodo ionico elettronico: un esempio

Si supponga di mettere a reagire il **dicromato di potassio**, in ambiente acido per acido solforico, con una soluzione di **acqua ossigenata**:



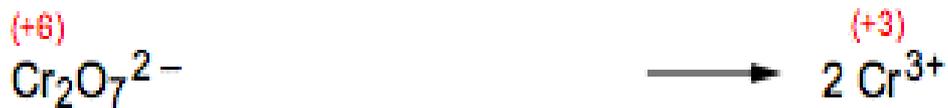
Sono necessari 9 passaggi

1) Individuare correttamente ed evidenziare gli elementi che si ossidano e si riducono,



Il cromo che dallo stato di ossidazione (+6) passa a (+3), quindi si riduce ed è l'ossidante. L'ossigeno dell'acqua ossigenata da (-1) viene ossidato a zero nell'ossigeno molecolare.

2) Scrivere due semireazioni, una per la riduzione e l'altra per l'ossidazione. Ricordarsi di eseguire il **bilancio preventivo delle masse**. Questo caso riguarda le specie eventualmente presenti con un numero di atomi superiore a uno negli ioni o nelle molecole neutre. E' proprio questo il caso del dicromato:



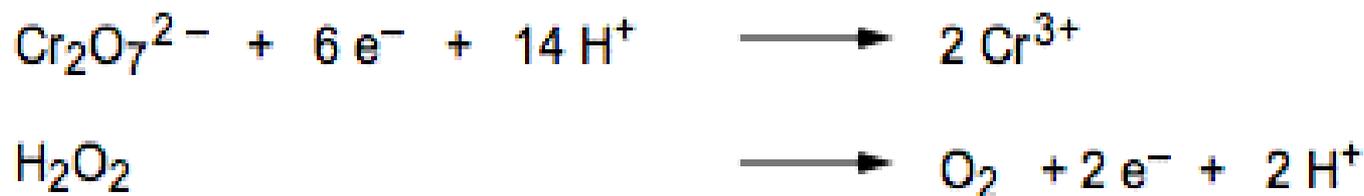
3) Scrivere gli elettroni trasferiti, avendo cura di farli precedere sempre dal segno "+". Per intenderci, se gli elettroni vengono persi dalla specie scritta a sinistra, vanno scritti con il segno + sul lato destro della semireazione. Nel nostro esempio, il numero di elettroni risulta doppio rispetto alla variazione dello stato di ossidazione perché, in entrambe le semireazioni, gli atomi interessati sono due.



4) Bilanciare le cariche "libere" utilizzando ioni H⁺ o OH⁻ a seconda se la reazione viene condotta in ambiente acido o basico. Per cariche libere si intendono le cariche degli ioni e quelle degli elettroni.

Nella prima semireazione risultano **8 cariche negative a sinistra** e **6 cariche positive a destra**. Per annullare lo sbilancio occorrono **14 protoni a sinistra**.

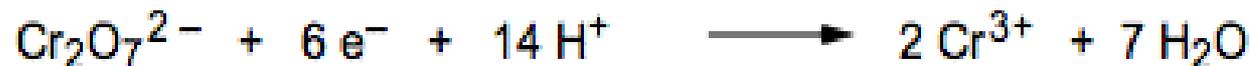
Nella seconda semireazione nessuna carica libera risulta presente a sinistra, mentre sono due le cariche negative presenti a destra: lo sbilancio viene colmato aggiungendo due protoni a destra. Ecco il risultato:



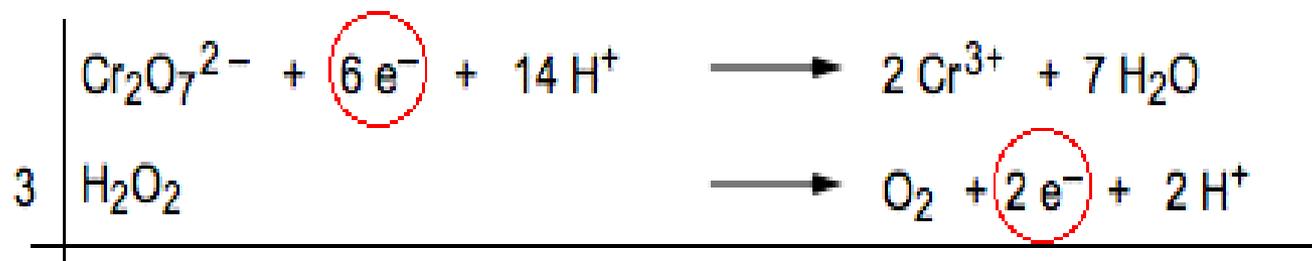
5) L'uso degli ioni H^+ e OH^- per bilanciare le cariche libere generalmente produce anche scompensi nel bilancio delle semireazioni; bisogna quindi ripristinare il bilancio delle masse mediante **l'aggiunta del corretto numero di molecole di acqua a destra o a sinistra**. Devono risultare bilanciati sia gli atomi di ossigeno che quelli di idrogeno:

Nella prima semireazione, l'aggiunta di **7 molecole di acqua alla destra bilancia sia i 14 H^+ che i 7 atomi di ossigeno presenti nello ione dicromato**.

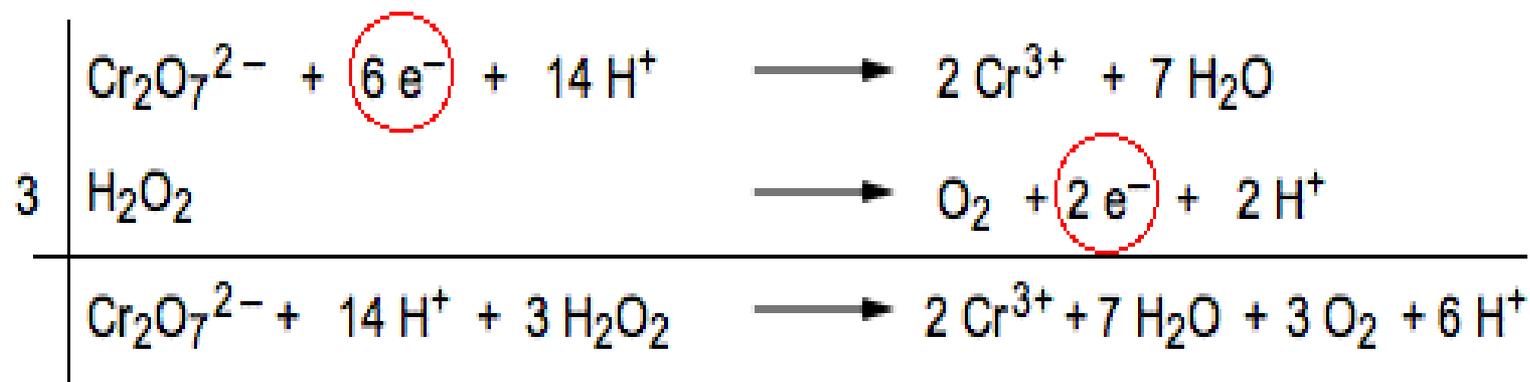
La seconda semireazione non necessita di ulteriori modifiche:



6) **Bilanciare gli elettroni che complessivamente vengono scambiati tra la specie ossidante e la riducente** moltiplicando le due semireazioni per i minimi coefficienti necessari. Nel nostro caso basta moltiplicare per 3 la semireazione dell' H_2O_2 : il numero minimo di elettroni trasferiti risulta pari a 6.



7) Effettuare la somma dei reagenti e dei prodotti delle singole semireazioni avendo cura di considerare i coefficienti moltiplicativi. Gli elettroni, invece, si possono escludere a priori dalla somma perchè, essendo eguali in numero, andrebbero comunque semplificati.

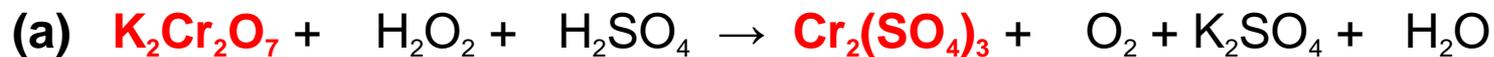


8) Semplificare per differenza le specie chimiche presenti contemporaneamente come reagenti e come prodotti.

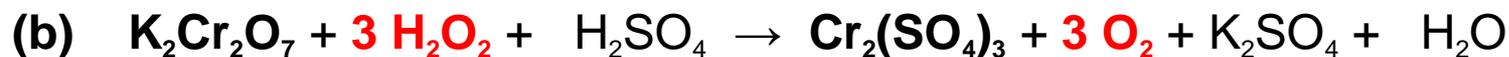


9) Trasferire, infine, il risultato della somma nella forma molecolare della reazione.

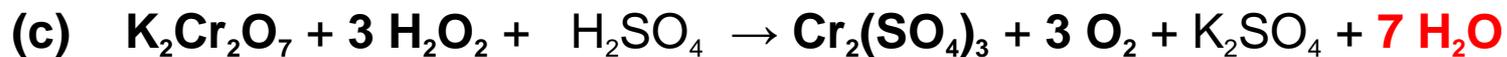
Una buona regola per il trasferimento dei coefficienti consiste nel considerare dapprima: quelli che si riferiscono all'ossidante e alla sua forma ridotta (a)



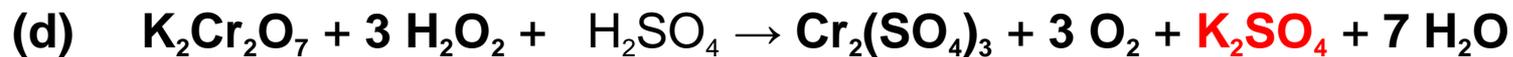
poi quelli che si riferiscono al riducente e alla sua forma ossidata (b)



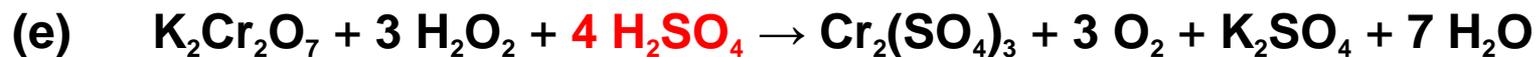
L'acqua va considerata bilanciata con il coefficiente ottenuto con il metodo ionico elettronico (c)



Alcune volte vanno aggiunti ai prodotti degli ioni sotto forma di sali per bilanciare i controioni delle specie reagenti (d)



Per ultimo bisogna prendere in considerazione l'acido o la base che caratterizza l'ambiente acquoso di reazione (e)



OSSIDANTI E RIDUCENTI

Sostanze ossidanti più comunemente usate:

Permanganato di potassio, bicromato di potassio, solfato cerico, lo iodio, lo iodato di potassio, il bromato di potassio e l'ipoclorito di sodio.

Sostanze riducenti più comunemente usate:

Sali ferrosi, il tiosolfato di sodio, l'anidride arseniosa, il nitrato mercurioso e l'ossalato di sodio.

Altre sostanze quali acido citrico, cloro, acqua ossigenata ecc non vengono impiegate come titolanti o perché non sono sufficientemente stabili o perché le relative reazioni possono non decorrere in modo stechiometrico. Questi reattivi possono però essere utilizzati per eseguire un'ossidazione o una riduzione preliminare, specialmente se i prodotti sono facilmente eliminabili.

Vengono più comunemente impiegati i mezzi ossidanti, in quanto la conservazione delle soluzioni riducenti presenta delle difficoltà poiché è necessario escludere la presenza dell'ossigeno atmosferico.

PERMANGANATO

Il permanganato di potassio è uno degli agenti ossidanti di più largo impiego. A seconda del pH a cui si opera, il permanganato (stato di ossidazione +7) si riduce a diversi stati di ossidazione.

In soluzione acida è un ossidante molto energetico ($E^\circ = 1.51 \text{ V}$; p.equiv = $\text{KMnO}_4/5 = 31.606$)

pH acido



Questa è una reazione usata in permanganometria perché molto rapida. Viene fatta decorrere in soluzione acida per H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , (in genere a una concentrazione 0.1 N), ma non per HNO_3 che ossida molte sostanze riducenti. Il più idoneo è l'acido solforico il cui anione non esercita alcuna azione sul permanganato.

In soluzione leggermente acida, neutra o leggermente alcalina è un ossidante ancora più energetico ($E^\circ = 1.695 \text{ volt}$; p equiv. = $\text{KMnO}_4/3 = 52.675$). MnO_2 precipita (precipitato nero).

pH leggermente acido



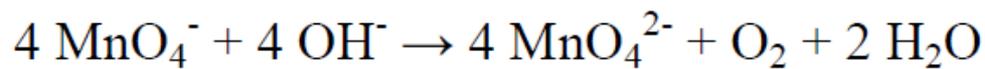
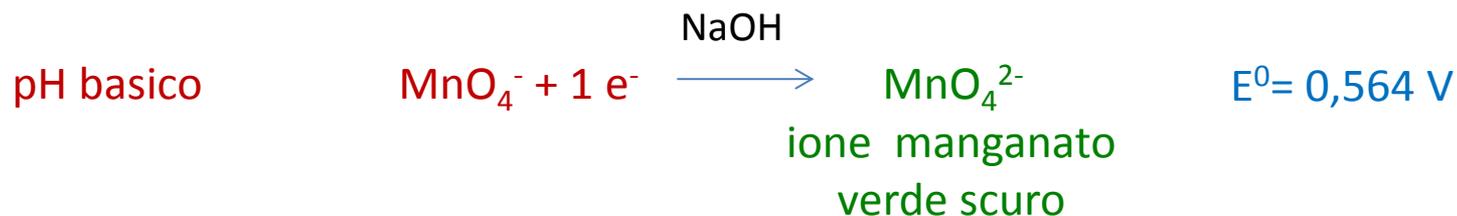
Le soluzioni di KMnO_4 non sono molto stabili in soluzione neutra, perché il permanganato tende a decomporre secondo la seguente reazione:



Luce, calore, basi, Mn^{2+} e MnO_2 favoriscono questa reazione.

Poiché la luce facilita la decomposizione, le soluzioni di permanganato vanno conservate in bottiglie di vetro scuro

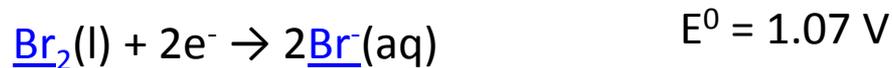
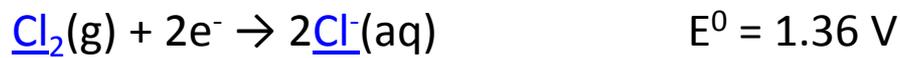
Quando il permanganato viene usato per l'ossidazione di composti organici in soluzione neutra, in presenza di ioni bario, la riduzione si arresta a MnO_4^{2-} che viene precipitato come BaMnO_4 ; in queste condizioni, il permanganato è un ossidante molto blando ($E^\circ = 0.564$ volt; p.equiv = 158.03).



POTENZIALI STANDARD ALOGENI

In relazione alla capacità ossidante, gli alogeni seguono l'ordine $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

In particolare il fluoro reagisce in modo esplosivo con molti composti organici e pertanto viene preferito il cloro o il bromo.



Il **potenziale di riduzione standard** (abbreviato E^0) è il potenziale elettrodo riferito all'elettrodo standard a idrogeno (a cui viene assegnato un potenziale $E^0 = 0.00 \text{ V}$) e misurato in condizioni standard ($T = 298 \text{ K}$, $P = 100 \text{ kPa}$).

RICONOSCIMENTO ALOGENURI

Riconoscimento permanganico degli ioduri.

Il permanganato ossida lo ioduro a iodio:



Il nome Iodio, deriva dal greco (ἰώδης) e significa viola, a indicare il colore dei vapori dell'elemento

Lo iodio è insolubile in una grande quantità di solventi.

È poco solubile nell'acqua (0, 272 g/L a 15°C); la soluzione acquosa ha colore giallo e non è stabile, ma lentamente si trasforma in acido ipoiodoso.

È solubile in alcool (colore bruno), in solfuro di carbonio e idrocarburi liquidi (colore violetto).

La salda d'amido e anche i granuli stessi di amido vengono colorati intensamente di azzurro da tracce di iodio; la colorazione è sensibile sino alla concentrazione di 0, 1 mg/L; a 70° scompare, ma per raffreddamento ricompare. E' miglior modo di riconoscimento analitico dello iodio libero. Serve allo scopo anche la colorazione violetta in cloroformio e in solfuro di carbonio.

Riconoscimento permanganico dei bromuri.

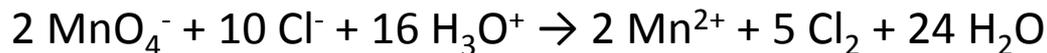
Il permanganato ossida a freddo una soluzione di bromuro debolmente acida.

In cloroformio si osserva una colorazione dal giallo al rosso-bruno.

Il bromo è liquido a temperatura ambiente e colorato in rossobruno; i suoi vapori sono irritanti e di odore sgradevole (da cui il nome di origine francese *brome* «fetore»). E' miscibile in acqua (acqua di bromo) e in solventi organici (solfuro di carbonio, cloroformio ecc.).

Riconoscimento cloruri.

Il permanganato ossida, in ambiente acido, il cloruro a cloro:



Per il riconoscimento dei cloruri, tuttavia, si usa il nitrato di argento. Lo ione Ag^+ produce un precipitato bianco, caseoso, di AgCl , insolubile in acido nitrico e solubile in ammoniaca per formazione del complesso diamminoargento. Dalla soluzione ammoniacale gli acidi riprecipitano AgCl , come abbiamo visto nelle prime esperienze di laboratorio

Il cloro è un gas **giallo verdastro**, di odore soffocante (si liquefa a 15 °C e alla pressione di 6 bar). È solubile in acqua (acqua di cloro, soluzione di colore verde); una parte del cloro reagisce con l'acqua formando gli acidi cloridrico e ipocloroso; quest'ultimo poi sotto l'azione della luce si decompone dando acido cloridrico e ossigeno.