

# Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2023/2024*

**Prof. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Parte Terza**

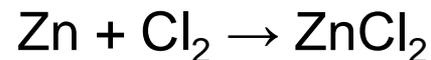
**Principi Generali: Sezione 5**

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.
- Ad esempio, la reazione tra zinco e cloro, che dà cloruro di zinco secondo l'equazione:



è una reazione di ossidazione in quanto lo zinco, passando da Zn a  $\text{Zn}^{2+}$  perde 2 elettroni:



# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Analogamente, riduzioni sono tutte le reazioni che avvengono con guadagno di elettroni.
- Ad esempio:



- Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquisti quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione.

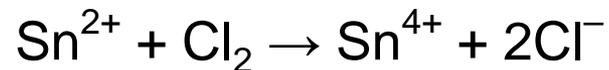
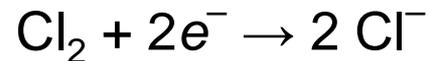
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Pertanto, ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione; la reazione complessiva si chiama reazione di ossido-riduzione.
- Gli elettroni assorbiti dall'ossidante sono in numero eguale a quelli del riducente.
- Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione separando le 2 equazioni parziali.
- Ad esempio, la reazione tra cloruro di stagno(II) e cloro si può schematizzare come segue:

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*



- Dall'esempio si evince che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero di ossidazione e, analogamente, un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- In generale chiamando *Ox* la forma ossidata e *Red* la forma ridotta, si ha:



- La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri costituiscono una coppia di ossidoriduzione o sistema redox.
- Le varie coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta:  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ossidata di una coppia ha molta tendenza a prendere elettroni, si dice che è un ossidante forte.
- In tal caso, l'equilibrio è molto spostato verso la forma ridotta, che risulta quindi la forma più stabile (es.,  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ).
- Viceversa, se la forma ossidata ha poca tendenza a prendere elettroni, si tratta di un ossidante debole.
- In tal caso, l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata e la forma ridotta è poco stabile (es.,  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ridotta è molto poco stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.
- Ad esempio, la coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  è costituita da una forma ossidata molto stabile ( $\text{Na}^+$ ) e da una forma ridotta facilmente ossidabile ( $\text{Na}$ ); quindi il sodio è un forte riducente.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- Poiché l'ossidazione consiste in un trasferimento di elettroni, il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica, nota come potenziale redox ( $E$ ) espresso in volt (V).
- Il potenziale che ha una coppia quando la concentrazione della forma ossidata, [Ox], è uguale alla concentrazione della forma ridotta [Red], si chiama potenziale normale ( $E^0$ ).
- Per le sostanze gassose la pressione deve essere pari a 1 atm; le sostanze poco solubili devono essere presenti come corpo di fondo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0)

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	$Cu^{2+}/Cu$	0,34
$H_2O_2/H_2O$	1,77	$As^{3+}/As$	0,25
$PbO_2/Pb^{2+}$	1,75	$Bi^{3+}/Bi$	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	0,15
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	1,52	$Sb^{3+}/Sb$	0,10
$Au^{3+}/Au$	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	$Pb^{2+}/Pb$	-0,13
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	1,30	$Sn^{2+}/Sn$	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	$Cd^{2+}/Cd$	-0,40
$MnO_2/Mn^{2+}$	1,28	$Cr^{3+}/Cr^{2+}$	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	$Fe^{2+}/Fe$	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
$NO_2^-/NO$	0,99	$S/S^{2-}$	-0,60
$NO_3^-/NO$	0,96	$Zn^{2+}/Zn$	-0,76
$Ag^+/Ag$	0,81	$Al^{3+}/Al$	-1,66
$Hg^+/Hg$	0,80	$Mg^{2+}/Mg$	-2,37
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,77	$Na^+/Na$	-2,70
$AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$	0,60	$Cs^+/Cs$	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	$Li^+/Li$	-3,04

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

The diagram illustrates the normal potential series, showing oxidizing agents on the left and reducing agents on the right. A horizontal blue line is at the top, and a horizontal black line is at the bottom. An upward-pointing arrow on the left is labeled 'ossidanti', and a downward-pointing arrow on the right is labeled 'riducenti'.

↑ <i>ossidanti</i>	biossido di piombo	ioduro
	permanganato	solfo ferroso
	bicromato	cloruro di stagno(II)
	acido nitrico concentrato	stagno
	cloro	ione solfuro
	bromo	solfiti (SO <sub>2</sub> )
	acqua ossigenata	zinco
	iodio	↓ <i>riducenti</i>
		magnesio

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- In chimica analitica, le reazioni di ossido-riduzione hanno una grande importanza.
- Inoltre, molte reazioni di ossido-riduzione avvengono con cambiamenti di colore caratteristici.
- Ad esempio, il manganese(II) che è di colore rosa può ossidarsi a ione  $\text{MnO}_4^{2-}$ , che è verde, o anche a ione  $\text{MnO}_4^-$ , che è di colore violetto; lo ione  $\text{CrO}_4^{2-}$  che è giallo, può essere ridotto a ione  $\text{Cr}^{3+}$ , che è di colore verde, ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*

- Il potenziale di ossido-riduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la relazione di Nernst:

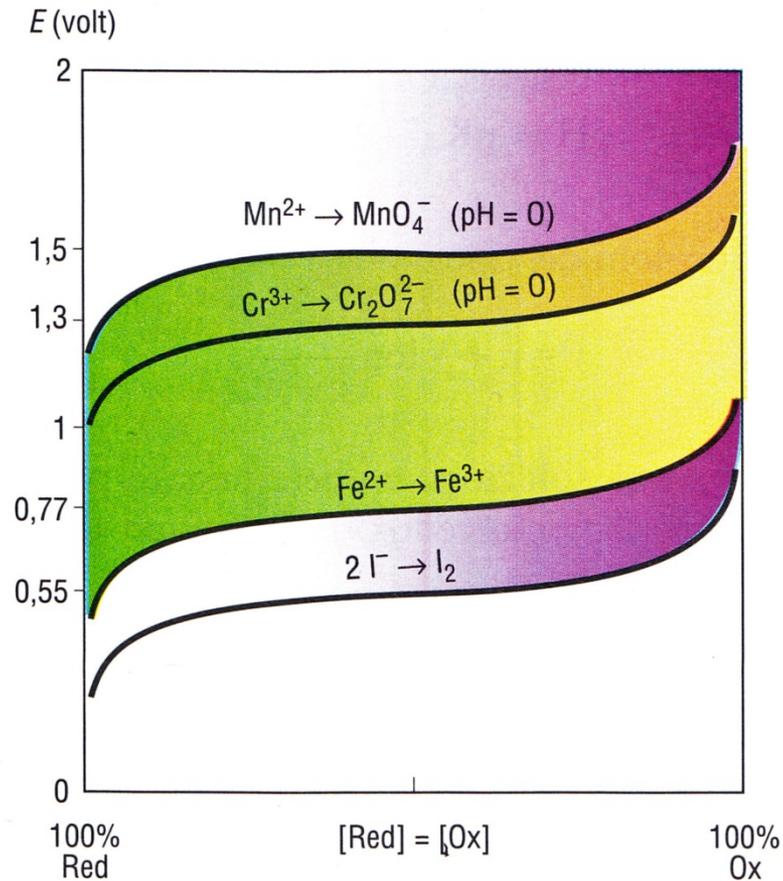
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove  $n$  è il numero degli elettroni scambiati,  $E^0$  il potenziale normale di ossido-riduzione.

- Dalla formula di Nernst si vede che anche variando notevolmente il rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  il potenziale non varia molto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variatione del potenziale con la concentrazione*



# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Le soluzioni che contengono contemporaneamente un ossidante ed il riducente coniugato permettono di fissare praticamente il potenziale di ossidoriduzione ad un valore determinato.
- Esiste del resto una evidente analogia fra la formula di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

e la formula delle soluzioni tampone:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$

# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Ad esempio, il bismuto(III) reagisce con lo ioduro di potassio, formando un complesso arancione, secondo la reazione:



- Quando si ricerca il bismuto con questa reazione, tutti gli ossidanti degli ioduri interferiscono perché liberano iodio.
- Per evitare queste interferenze si esegue la reazione in ambiente riducente, cioè per esempio, in presenza di un eccesso di ipofosfito ( $E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$ ).

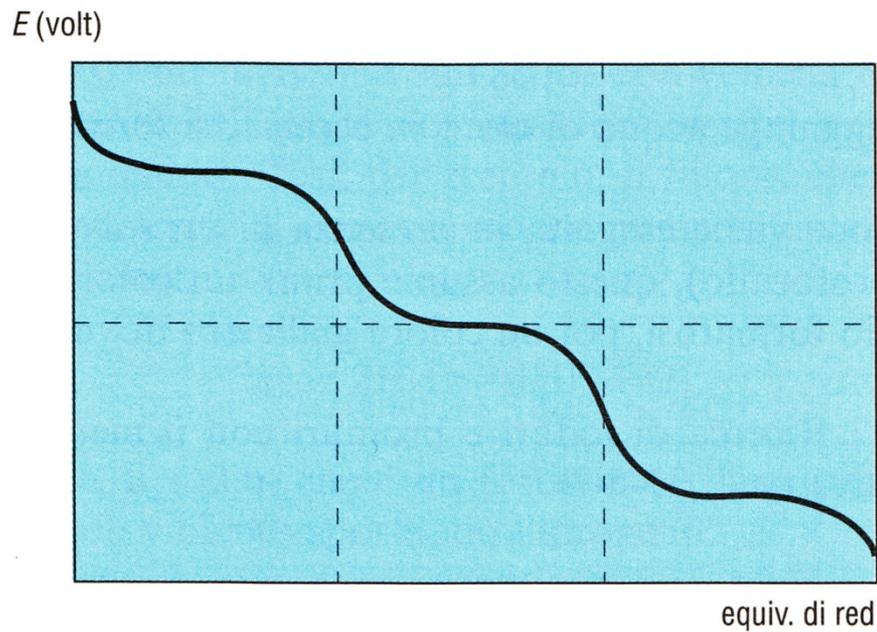
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscela redox*

- Quando una miscela di ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.
- Analogamente, quando una miscela di più riducenti viene trattata con un ossidante, è il riducente più forte quello che viene ossidato per primo.
- In altri termini, la reazione che avviene per prima è quella che corrisponde alla più grande differenza di potenziale.

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Si considerino le coppie redox degli alogeni:

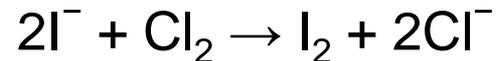


- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.

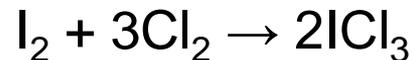
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

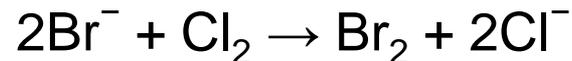
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando  $\text{ICl}_3$  e  $\text{HIO}_3$ :



- Continuando ad aggiungere acqua di cloro, il bromuro si ossida a bromo:



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Infine, se si aggiunge acqua di cloro in eccesso, si forma il composto BrCl.
- Se la reazione viene eseguita in presenza di un solvente organico (benzene, cloroformio), questo assume prima un colore violetto dovuto allo iodio formatosi, poi un colore giallastro dovuto al bromo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Non sempre gli ossidanti ed i riducenti reagiscono con velocità sufficiente per scopi analitici.
- Infatti, alcuni ossidanti, nonostante il loro elevato potenziale di ossidazione, agiscono tanto lentamente da risultare praticamente inerti.
- Analoghe considerazioni possono essere altresì fatte per taluni riducenti.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In altri termini, in alcuni casi accade che, nonostante la notevole differenza di potenziale tra le 2 coppie, la reazione di ossido-riduzione procede più o meno lentamente.
- Del resto, la serie dei potenziali normali permette di prevedere se una determinata reazione è possibile, e permette anche di calcolarne la costante di equilibrio, ma non dà alcuna informazione sulla velocità con cui la reazione avviene, cioè sulla velocità con cui l'equilibrio stesso viene raggiunto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In molti casi, è possibile accelerare tali reazioni con il riscaldamento, con un opportuno catalizzatore, oppure variando il pH, ecc.
- Esempio 1. L'acqua può agire come ossidante :



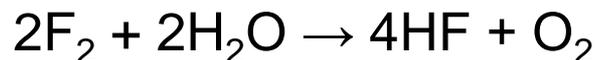
o come riducente



# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Tali reazioni, tuttavia, sono tanto lente che, in assenza di catalizzatori, l'azione dell'acqua è praticamente trascurabile.
- Solo gli ossidanti ed i riducenti molto forti agiscono sull'acqua con velocità notevole; pertanto tali sostanze nell'acqua non possono esistere, oppure esistono solo per brevissimo tempo.
- Così, ad esempio, il fluoro, che è l'ossidante più forte, in presenza di acqua si riduce a ione  $F^-$  liberando ossigeno:



# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

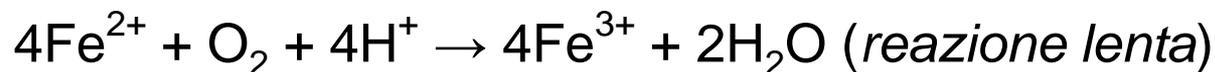
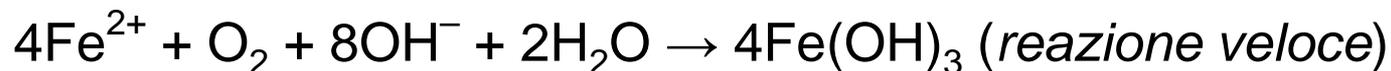
- Analogamente, il sodio, che è un fortissimo riducente, reagisce con l'acqua in modo violento liberando idrogeno:



- Esempio 2. L'ossigeno, pur avendo un elevato potenziale di ossidazione, agisce in molti casi tanto lentamente da risultare praticamente inerte.
- Ad esempio, l'ossigeno atmosferico ossida i sali di ferro(II) a ferro(III), abbastanza rapidamente in ambiente alcalino, ma solo lentamente in ambiente acido:

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*



- Esempio 3. Gli ioni  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{pH} = 0$  hanno potenziali redox quasi uguali (0,96 e 0,99 V, rispettivamente).
- Tuttavia, l'acido nitroso agisce da ossidante molto più rapidamente dell'acido nitrico; quest'ultimo ossida rapidamente solo quando è concentrato o in presenza di riducenti molto forti.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

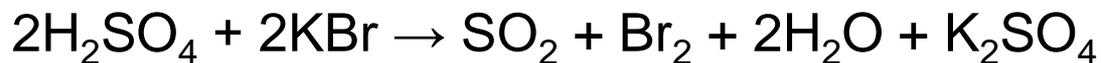
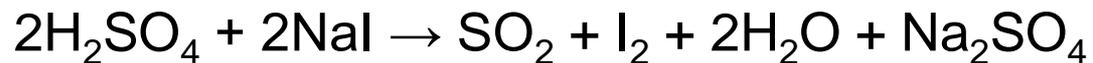
- Esempio 4. L'acido solforico agisce da ossidante secondo la reazione:



- Tale reazione decorre con velocità tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione dell'acido.
- L'acido solforico diluito risulta assolutamente inerte.
- Delle proprietà ossidanti dell'acido solforico concentrato si profitta per la ricerca di ioduri e bromuri:

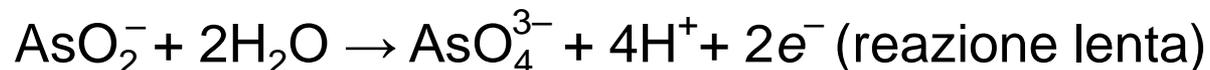
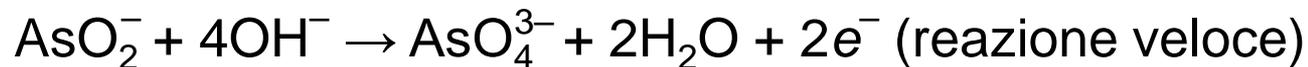
# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*



cioè si libera iodio e bromo, riconoscibili dal colore, violetto il primo, rosso-bruno il secondo.

- Esempio 5. I riducenti agiscono in generale più rapidamente in ambiente alcalino che non in ambiente acido.
- Un esempio è l'ossidazione degli arseniti ad arseniati:



# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- E' interessante, inoltre, notare che le reazioni in cui avviene semplicemente uno scambio di elettroni (es.,  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + e^-$ ) sono generalmente molto più veloci delle reazioni in cui la struttura degli ioni subisce una notevole modificazione (es.,  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ).
- In alcuni casi, la velocità con cui un sistema redox reagisce con un altro può essere accelerata dalla presenza di un opportuno catalizzatore, che abbia un potenziale intermedio fra quelli dei 2 sistemi reagenti e che reagisca rapidamente in entrambi i sensi.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Trattando una soluzione di KI con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in presenza di amido si ha la reazione:



e l'amido si colora in azzurro.

- Questa reazione in ambiente acido avviene rapidamente, ma nelle soluzioni neutre e diluite avviene molto lentamente.
- In quest'ultimo caso, la presenza di FeSO<sub>4</sub>, che agisce come catalizzatore a potenziale intermedio, rende la reazione più veloce.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Dalla serie dei potenziali normali si può ricavare la seguente serie elettrochimica dei metalli più comuni:  
oro, argento, mercurio, rame, arsenico, antimonio, (idrogeno), piombo, stagno, cadmio, ferro, zinco, alluminio, magnesio, sodio.
- In questa serie, i metalli sono ordinati secondo la loro crescente tendenza ad ossidarsi, che è piccola per l'oro, l'argento ed il mercurio e grande per l'alluminio, il magnesio ed il sodio.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Una conseguenza di ciò è lo spostamento reciproco dei metalli dai rispettivi sali.
- Infatti, ogni metallo sposta, cioè precipita, quelli che lo precedono, dalle soluzioni dei loro sali.
- Ad esempio, il ferro precipita il rame dalle soluzioni dei sali di rame.
- Questa reazione viene talvolta utilizzata per la separazione del rame(II) dal cadmio(II).

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- La soluzione, acidificata con HCl, viene trattata con un piccolo eccesso di ferro in polvere.
- Il rame precipita come cemento, cioè in forma metallica finemente suddivisa, mentre il cadmio resta in soluzione.
- A sua volta, il rame sposta il mercurio dai sali di mercurio; tale reazione viene utilizzata per la ricerca del mercurio.
- Un filo di rame immerso in una soluzione contenente un sale di mercurio(I) o (II) si ricopre di un sottile strato di mercurio metallico di colore grigio argenteo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

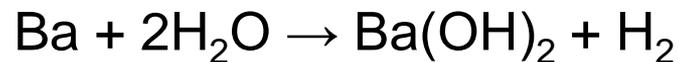
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- L'attacco di un metallo, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei metalli e lo fanno tanto più facilmente quanto più sono riducenti.
- Ad esempio, nel caso del ferro si ha:



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- I metalli molto riducenti (alcalini, alcalino-terrosi, ecc.) vengono ossidati persino dagli ioni  $H^+$  dell'acqua; ad esempio:



- Al contrario, i metalli nobili si sciolgono solo negli acidi ossidanti, come l'acido nitrico; ad esempio:



- L'acido nitrico agisce come ossidante secondo la reazione:



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

con un potenziale  $E^0 = 0,95 \text{ V}$  a  $\text{pH} = 0$  (per l'acido nitrico concentrato si assume il valore empirico  $E \approx 1,4 \text{ V}$ ).

- Anche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$ , concentrati e caldi, agiscono da ossidanti; altri ossidanti sono:  $\text{Br}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}_3^-/\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ .
- La miscela costituita da  $\text{HCl}$  (3 volumi) e  $\text{HNO}_3$  (1 volume) viene chiamata acqua regia ed è particolarmente usata per sciogliere l'oro e altri metalli nobili.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- Per alcuni metalli l'attacco può risultare impedito a causa della passivazione oppure della sovratensione di idrogeno.
- La passivazione consiste nella formazione di uno strato di ossidato poco solubile, che impedisce l'ulteriore attacco.
- Ad esempio, il cromo non si scioglie in  $\text{HNO}_3$  ed il piombo non si scioglie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a causa della formazione di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbSO}_4$ , rispettivamente.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- La sovratensione di idrogeno è il fenomeno per cui l'idrogeno su vari metalli presenta una tensione di ossidoriduzione minore (cioè più negativa) di quella calcolata.
- Il fenomeno, causato da un'inerzia dello svolgimento gassoso, rende in pratica alcuni metalli alquanto “più nobili”.
- Ad esempio, lo zinco ( $E^0 = -0,7 \text{ V}$ ), se è molto puro, non si scioglie facilmente in HCl (le impurezze, agendo da catalizzatori, possono favorirne la dissoluzione).

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

- Altre cause che possono modificare profondamente la velocità di attacco dei metalli sono lo stato di suddivisione ed il grado di purezza.
- Generalmente una finissima suddivisione del metallo favorisce l'attacco.
- Un'elevata purezza in molti casi favorisce l'attacco, ma in qualche caso (es., zinco) lo ostacola.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Il potenziale di ionizzazione del litio è il più alto di quello degli altri metalli alcalini (Li:  $I = 5,4$  eV; Cs:  $I = 3,9$  eV).
- Dalla serie dei potenziali normali risulta che il potenziale redox del litio in soluzione acquosa ( $E^0 = -3$  V) è più negativo di quello del cesio ( $E^0 = -2,9$  V).
- Ciò significa che la trasformazione degli atomi isolati di litio a ioni  $\text{Li}^+$  richiede più energia della trasformazione degli atomi isolati di cesio a ioni  $\text{Cs}^{2+}$ , mentre per la trasformazione dei metalli solidi nei rispettivi ioni idrati accade il contrario.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Ciò dipende dal fatto che la ionizzazione consiste nella semplice estrazione di elettroni da atomi isolati, mentre l'ossidazione di un metallo in soluzione acquosa comprende almeno 3 passaggi:
  1. sublimazione: si rompe la struttura cristallina del metallo e si formano atomi liberi;
  2. ionizzazione: ogni atomo libero perde il suo elettrone per formare uno ione;
  3. idratazione: lo ione semplice viene idratato.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- L'energia del processo globale di ossidazione è la risultante degli effetti energetici di tutti e 3 i passaggi e, come si evince, il potenziale di ionizzazione ne costituisce solo una parte, cioè corrisponde solo al secondo passaggio.
- In verità, oltre che dai 3 suddetti effetti, i valori di  $E^0$  che si trovano nelle tabelle dipendono anche da un altro fattore e cioè dalla variazione di entropia.

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

- Quando si scioglie in acqua una certa quantità di ioni  $\text{Li}^+$ , che sono piccoli e con elevata densità di carica, le molecole di acqua tendono ad addensarsi intorno ai singoli ioni, dimodochè la libertà di movimento ne risulta diminuita.
- Questo effetto è meno intenso per quegli ioni (es.,  $\text{Cs}^{2+}$ ) che hanno maggiori dimensioni, cioè un minor rapporto carica/raggio.

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

- La serie elettrochimica dei metalli, che deriva dalla serie dei potenziali redox, si può considerare anche come scala delle elettropositività.
- I metalli più elettropositivi (sodio, potassio, ecc.) sono quelli che hanno potenziali redox più negativi.
- In particolare, dai valori di  $E^0$  risulta che il litio è più elettropositivo del cesio ( $E_0\text{Li}^+/\text{Li} = -3 \text{ V}$ ;  $E_0\text{Cs}^+/\text{Cs} = -2,9 \text{ V}$ ).
- Dai valori di elettronegatività si ha che il litio è più elettronegativo del cesio ( $X_{\text{Li}} = 1$ ;  $X_{\text{Cs}} = 0,7$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

- Ciò potrebbe sembrare una contraddizione ma non lo è: infatti, l'elettropositività e l'elettronegatività non sono l'una il contrario dell'altra, ma sono 2 proprietà completamente diverse.
- L'elettropositività indica se un dato metallo è più o meno riducente; l'elettronegatività indica se quell'elemento forma legami più o meno ionici.
- E' da notare, inoltre, che il cosiddetto carattere metallico di un determinato elemento può assumere parecchi significati più o meno diversi tra loro.

# Ossidazione e Riduzione

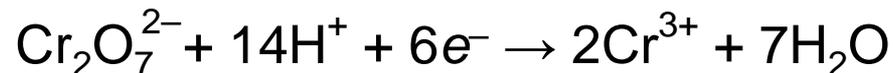
## *Elettropositività ed elettronegatività*

- Ciò dipende dal fatto che, per avere una misura quantitativa del carattere metallico, vengono usate, a seconda dei casi, diverse grandezze: il potenziale di ionizzazione, la conducibilità elettrica, la conducibilità termica, l'elettropositività, l'elettronegatività, la forza della base ossia la costante di dissociazione dell'idrossido.
- Tali grandezze, tuttavia, non sempre sono concordanti tra loro.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Il potenziale di ossidazione di un ossidante può variare notevolmente al variare del pH.
- Ciò accade se l'ossidante reagisce secondo una reazione in cui intervengono ioni  $H^+$ .
- Ad esempio, il bicromato di potassio reagisce secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- In questo caso il pH ha molta importanza in quanto gli ioni  $H^+$  compaiono nell'equazione con un coefficiente molto elevato, cioè, durante la reazione si consumano molti ioni  $H^+$ .
- Di conseguenza, al diminuire dell'acidità della soluzione, diminuisce anche il potenziale.
- Il potenziale del sistema  $Cr^{IV}/Cr^{III}$ , che a  $pH = 0$  ha un valore di 1,3 V, a  $pH = 14$  ha il valore di 0,1 V.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Di conseguenza, mentre in soluzione acida il bicromato agisce da forte ossidante, riducendosi a sale di  $\text{Cr}^{3+}$ , in soluzione alcalina, invece, è il cromo(III) che si ossida facilmente a cromato.
- In termini più generali si può dire che se una coppia redox reagisce secondo una reazione del tipo:



cioè secondo una reazione che richiede l'intervento di protoni, il potenziale redox della coppia varia al variare del pH secondo la relazione:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d}$$

- Poiché la reazione avviene in soluzione diluita si può trascurare la variazione di concentrazione dell'acqua e si può scrivere:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c} - \frac{0,06 \cdot b}{n} \text{pH}$$

- Questa relazione, per  $\text{pH} = 0$ , coincide con la formula di Nernst; ciò significa che, per avere il potenziale normale di tali coppie deve essere  $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$  e  $\text{pH} = 1$ .

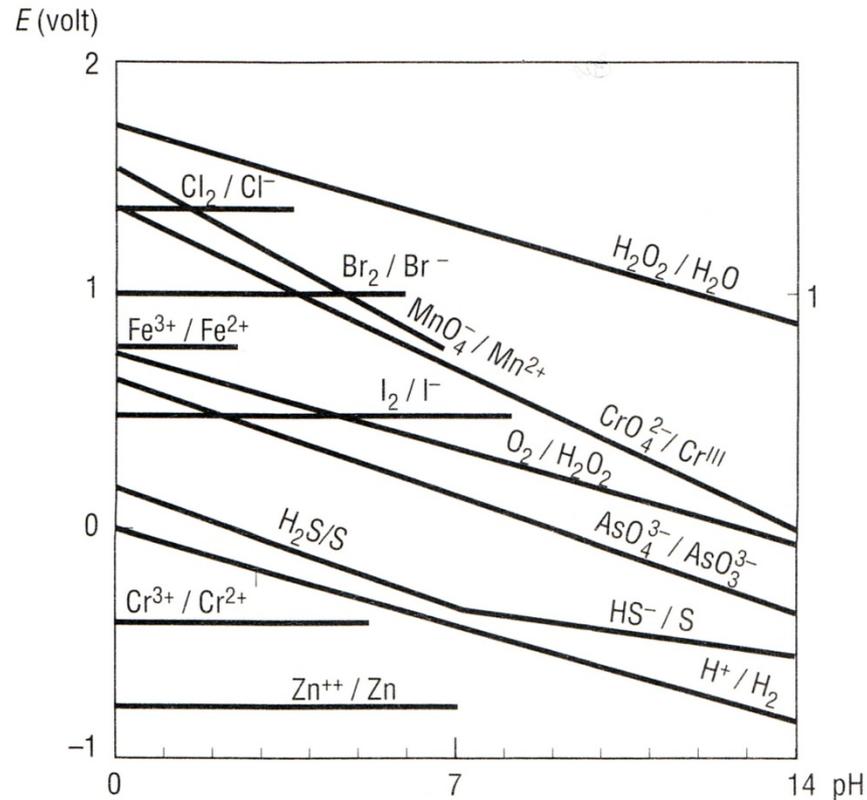
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- L'equazione precedente è quella di una retta con tangente negativa, cioè di una retta inclinata da sinistra a destra.
- Riportando in un grafico il potenziale di ossido-riduzione in funzione del pH per diverse coppie redox, è possibile prevedere le reazioni di ossido-riduzione dei vari sistemi redox nelle più diverse condizioni di acidità.

# Ossidoriduzione e Acidità

## Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

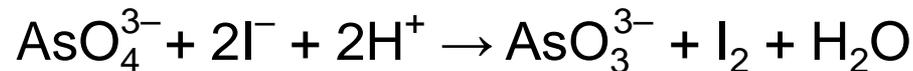


Potenziali redox in funzione del pH

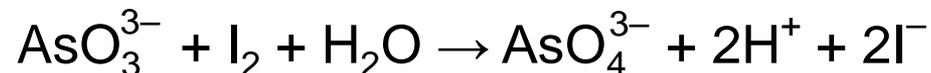
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Considerando le curve relative ai sistemi  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$  e  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ , risulta che in ambiente molto acido l'acido arsenico ossida gli ioduri a iodio:



- Al contrario, in ambiente debolmente acido o neutro o debolmente alcalino è lo iodio che ossida l'arsenito, secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Infatti, per l'equazione:



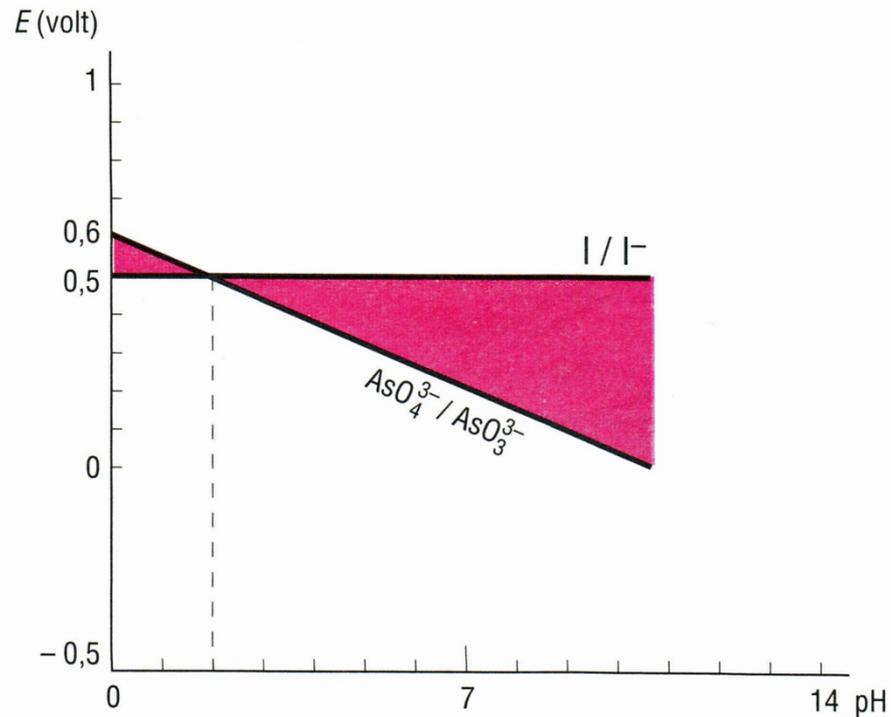
- A pH = 8, si calcola:

$$E = 0,6 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = \sim 0,1$$

- Dall'esempio si vede, inoltre, che, se in una reazione si consumano ioni  $\text{H}^+$ , la reazione deve essere eseguita in soluzione acida; viceversa, se si formano ioni  $\text{H}^+$ , la reazione deve essere eseguita in ambiente basico.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

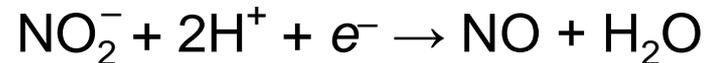


L'acido arsenico ossida lo ioduro;  
lo iodio ossida gli arseniti.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- I nitriti possono agire come ossidanti:



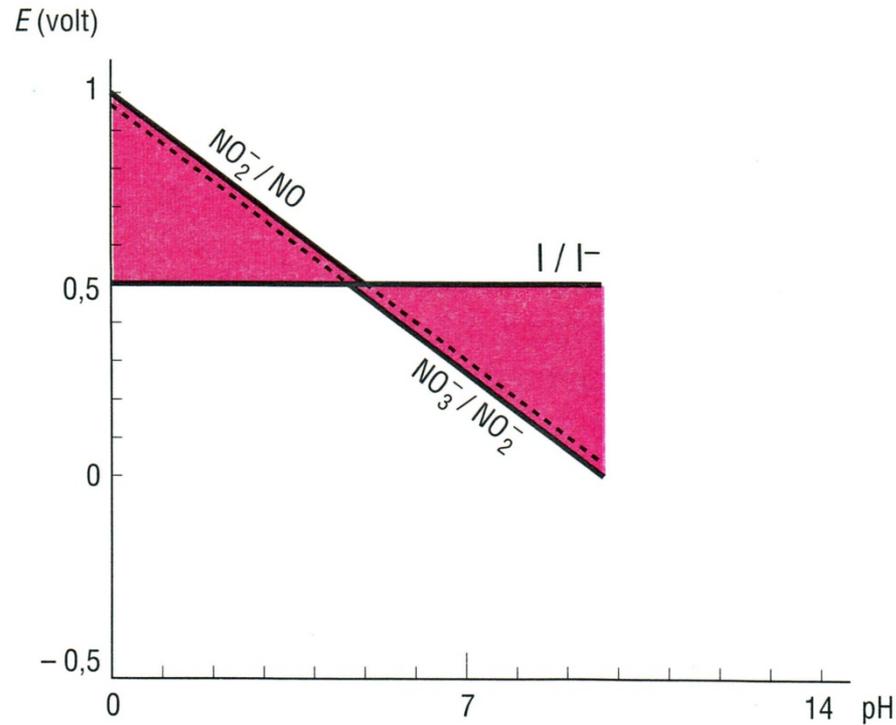
oppure come riducenti:



- Considerando le curve redox, risulta che in ambiente acido i nitriti ossidano gli ioduri, mentre in ambiente neutro è lo iodio che ossida i nitriti.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*



**L'acido nitroso ossida lo ioduro; lo iodio ossida i nitriti**

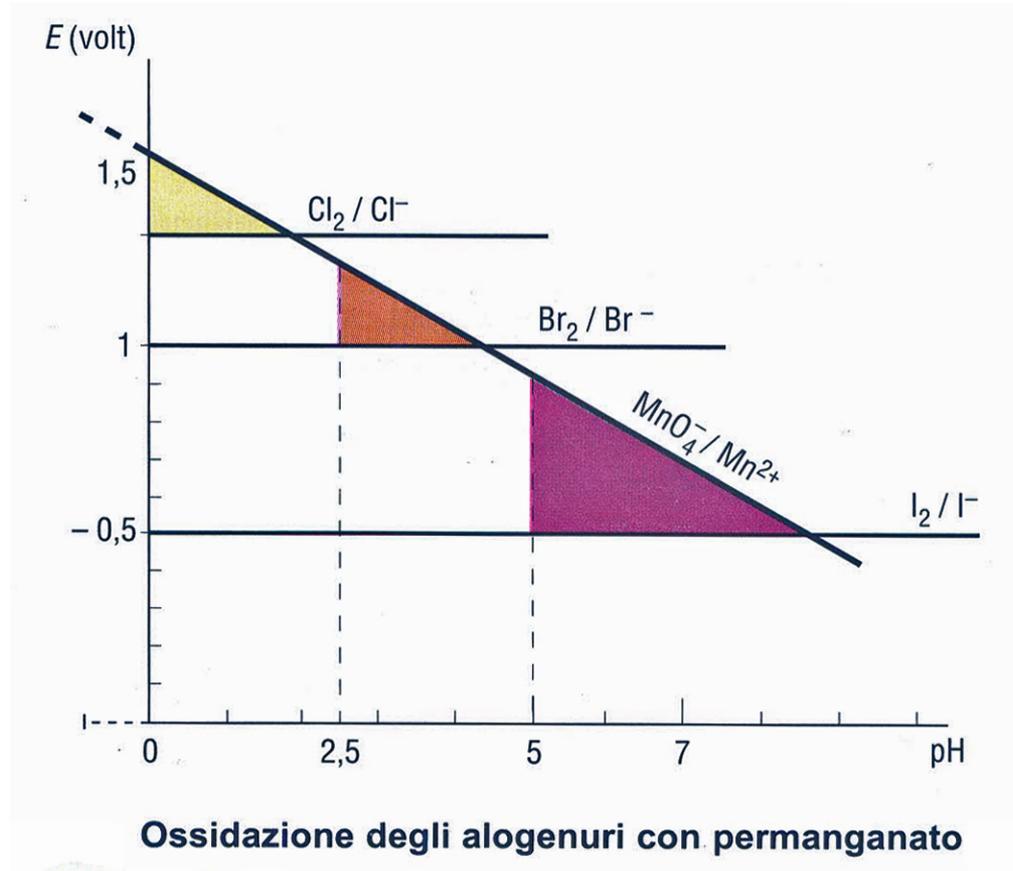
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- I potenziali dei sistemi  $I_2/2I^-$ ,  $Br_2/2Br^-$ ,  $Cl_2/2Cl^-$  sono rispettivamente 0,5 V, 1 V, 1,36 V e sono indipendenti dal pH.
- Il sistema  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ha un potenziale che varia con il pH secondo la relazione  $E = 1,5 - 0,09pH$ .
- A  $pH \approx 5$ , il permanganato ossida solo lo ioduro; a  $pH \approx 2,5$  ossida anche il bromuro; a  $pH \approx 0$  ossida anche il cloruro.
- Se si devono ricercare  $I^-$ ,  $Br^-$  e  $Cl^-$  si può ossidare prima soltanto lo ioduro in tampone acetico e si mette in evidenza lo iodio formatosi.

# Ossidoriduzione e Acidità

## Ossidazione degli alogenuri con permanganato



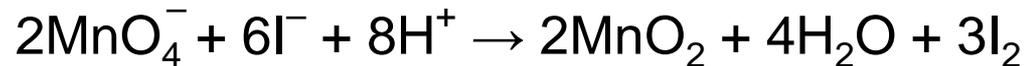
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Successivamente, si ossida il bromuro in acido acetico concentrato (o anche in acido solforico diluito) e si elimina il bromo formatosi; infine si ossida il cloruro.
- Praticamente, alla soluzione tamponata a  $\text{pH} = 5$  con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  si aggiunge un po' di cloroformio e, goccia a goccia e agitando vigorosamente di volta in volta, una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  all'1% finché la soluzione rimane colorata in rosa.
- Se è presente lo ioduro, il cloroformio si colora in violetto:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

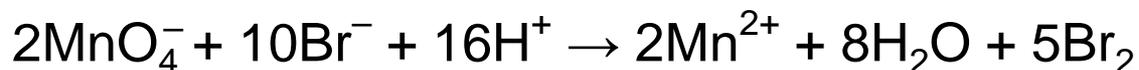


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata si aggiungono ancora 2 ml di cloroformio e si acidifica sino a pH = 2,5 con acido acetico in largo eccesso o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N e si aggiunge 1 ml di KMnO<sub>4</sub> 1%.

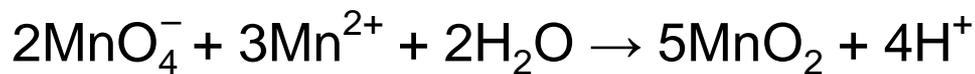
## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Si agita fortemente e si lascia decantare; in presenza di bromuri il cloroformio si colora in giallo:



- Si scalda la soluzione in una capsula di porcellana per eliminare il cloroformio; si aggiungono 5-10 ml di  $\text{KMnO}_4$  1% e si fa bollire per alcuni minuti sino a completa eliminazione del bromo.
- Si filtra per eliminare il biossido di manganese formatosi per la reazione:



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

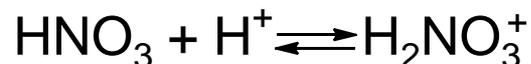
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di  $\text{KMnO}_4$ , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- Si aggiunge  $\text{HNO}_3$  diluito e  $\text{AgNO}_3$ : in presenza di cloruri si forma  $\text{AgCl}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- L'acido nitrico ha un potere ossidante che aumenta fortemente all'aumentare della concentrazione.
- Nell'acido nitrico concentrato sono presenti diversi equilibri:



- Il forte potere ossidante dell'acido nitrico concentrato è dovuto alla presenza dell'ossido  $\text{N}_2\text{O}_5$  che è molto instabile e si decompone facilmente in  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{O}_2$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- Per la coppia  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  ( $\text{HNO}_3$  1N) si ha  $E^0 = 0,96$  V; all'acido nitrico concentrato ( $\text{HNO}_3 \sim 15\text{N}$ ) si attribuisce un potenziale di 1,4 V; all'acido nitrico di media concentrazione ( $\text{HNO}_3$  4-5N) si può attribuire un potenziale di  $\sim 1,1$  V.
- Pertanto, l'acido nitrico di media concentrazione ossida gli ioduri ed i bromuri, ma non i cloruri.
- Di conseguenza, quando si cerca lo ione  $\text{Cl}^-$  in presenza degli ioni  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  si può operare nel seguente modo:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- si ossidano ioduri e bromuri con  $\text{HNO}_3$  al 50%;
- si scalda per eliminare lo iodio ed il bromo formatisi;
- si tratta con  $\text{AgNO}_3$  per precipitare il cloruro.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

- Il cromo(III) ed il manganese(II) si possono ossidare in vari modi:
  1. per ossidazione in soluzione acida ( $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  arancione e  $\text{MnO}_4^-$  violetto;
  2. per ossidazione in soluzione alcalina ( $\text{PbO}_2 + \text{NaOH}$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e  $\text{MnO}_2$  bruno, insolubile;
  3. per ossidazione in fusione alcalina ( $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e a  $\text{MnO}_4^{2-}$  verde.
- La colorazione violetta del permanganato (1) e quella verde del manganato (3) mascherano il giallo o l'arancione del cromo(VI).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

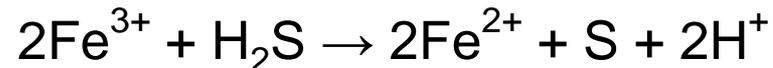
- Per riconoscere il  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in presenza di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  si può eseguire l'ossidazione con  $\text{PbO}_2$  in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

# Ossidoriduzione e Acidità

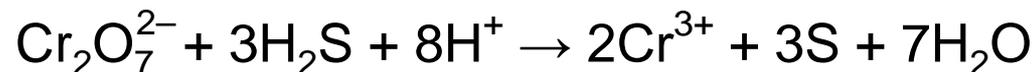
## *Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione*

- Un esempio di variazione del pH in conseguenza di reazioni redox si ha nella precipitazione dei solfuri con H<sub>2</sub>S in soluzione acida.

- Infatti, in presenza di ferro(III) si ha la reazione:



- In presenza di bicromati si ha la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH*

- Le reazioni di disproporzionamento sono reazioni in cui un elemento in parte si ossida ed in parte si riduce.
- In altri termini, l'elemento che disproporziona passa a 2 nuovi stati di ossidazione, uno maggiore e l'altro minore di quello iniziale.
- Nelle reazioni di disproporzionamento l'influenza del pH assume particolare importanza.

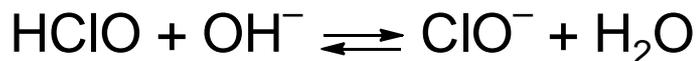
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Nel caso del cloro in soluzione acquosa, se il pH della soluzione supera un certo valore, il cloro dà luogo alla seguente reazione:



- In ambiente basico si ha:



- La coppia  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,6 \text{ V}$ ), cui corrisponde l'equilibrio  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ha un potenziale che varia al variare di  $[\text{H}^+]$  secondo la relazione:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

per cui  $E$  diminuisce all'aumentare del pH secondo la relazione  $E = 1,6 - 0,06 \text{ pH}$  (linea inclinata).

- Il potenziale della coppia  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  ( $E^0 = 1,4 \text{ V}$ ) è, invece, indipendente dal pH (linea orizzontale).
- Il valore del pH a cui si ha che  $E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$  è dato da:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 - 0,06 \text{ pH} = 1,4 \text{ da cui } \text{pH} = 3,3$$

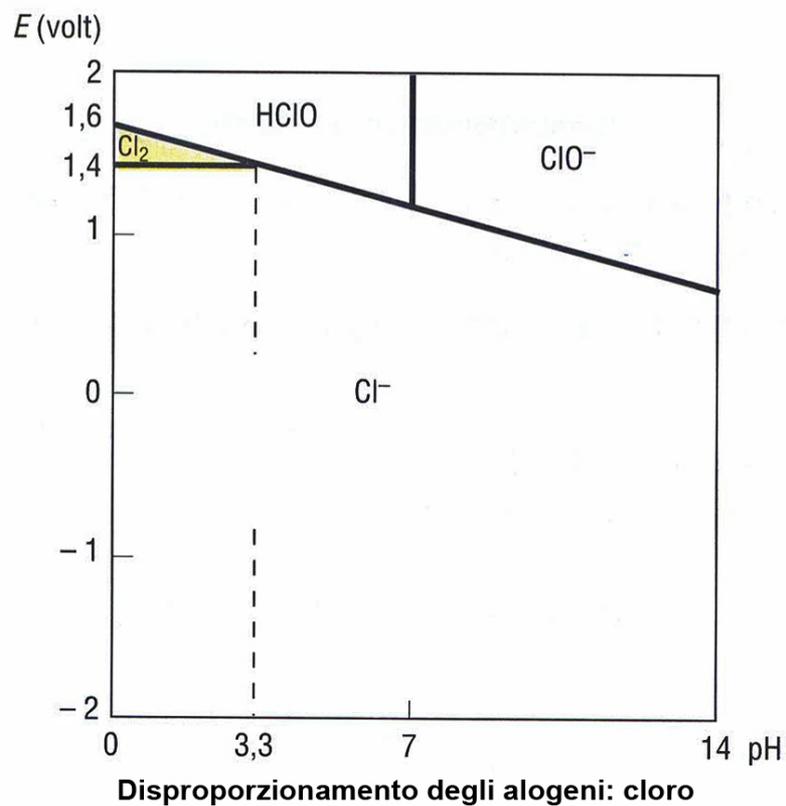
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ , per il quale vale la relazione:

$$\frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} = K_A = 1 \cdot 10^{-7,5}$$

- Il valore di pH al quale si ha  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$  si ricava facilmente dalla relazione precedente ed è pari a 7,5; tale valore non varia al variare delle condizioni redox (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Acidità

## Disproporzionamento e pH: alogeni



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Il diagramma risulta così suddiviso in 4 zone, corrispondenti ai campi di stabilità di  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  e  $\text{Cl}^-$ ; in ciascuna zona, la specie indicata è in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- Le linee di separazione corrispondono alle condizioni di coesistenza di 2 specie coniugate, ciascuna in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- I punti di intersezione, a loro volta, indicano la coesistenza di 3 componenti, ciascuno in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Le linee di separazione orizzontali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di elettroni e non di protoni.
- E' questo nel caso della linea di separazione tra le zone  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ , corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ .
- Le linee di separazione verticali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di protoni e non di elettroni.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e ClO<sup>-</sup>, corrispondente all'equilibrio  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}$ , cui partecipa un protone e nessun elettrone.
- Le linee di separazione inclinate dividono i campi di stabilità di 2 componenti, i quali, trasformandosi l'uno nell'altro, implicano contemporaneamente trasferimento di protoni e di elettroni.
- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e Cl<sub>2</sub>, corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , a cui partecipano 2 elettroni e 2 protoni.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come risulta dal diagramma, a  $\text{pH} = 0$  si ha:
  - per  $E < 1,4 \text{ V}$  prevale  $\text{Cl}^-$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E = 1,4 \text{ V}$  si ha  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $1,4 < E < 1,6 \text{ V}$  prevale  $\text{Cl}_2$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E = 1,6 \text{ V}$  si ha  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E > 1,6 \text{ V}$  prevale  $\text{HClO}$  in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

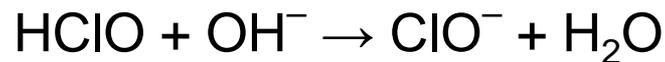
- All'aumentare del pH, il campo di stabilità di  $\text{Cl}_2$  si restringe; in particolare si ha:
  - per  $\text{pH} < 3,3$   $\text{HClO}$  reagisce con  $\text{Cl}^-$  per dare  $\text{Cl}_2$  fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
  - per  $\text{pH} = 3,3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{Cl}^-$  sono in equilibrio in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $\text{pH} > 3,3$   $\text{Cl}_2$  non è più stabile in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , ma disproporziona secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

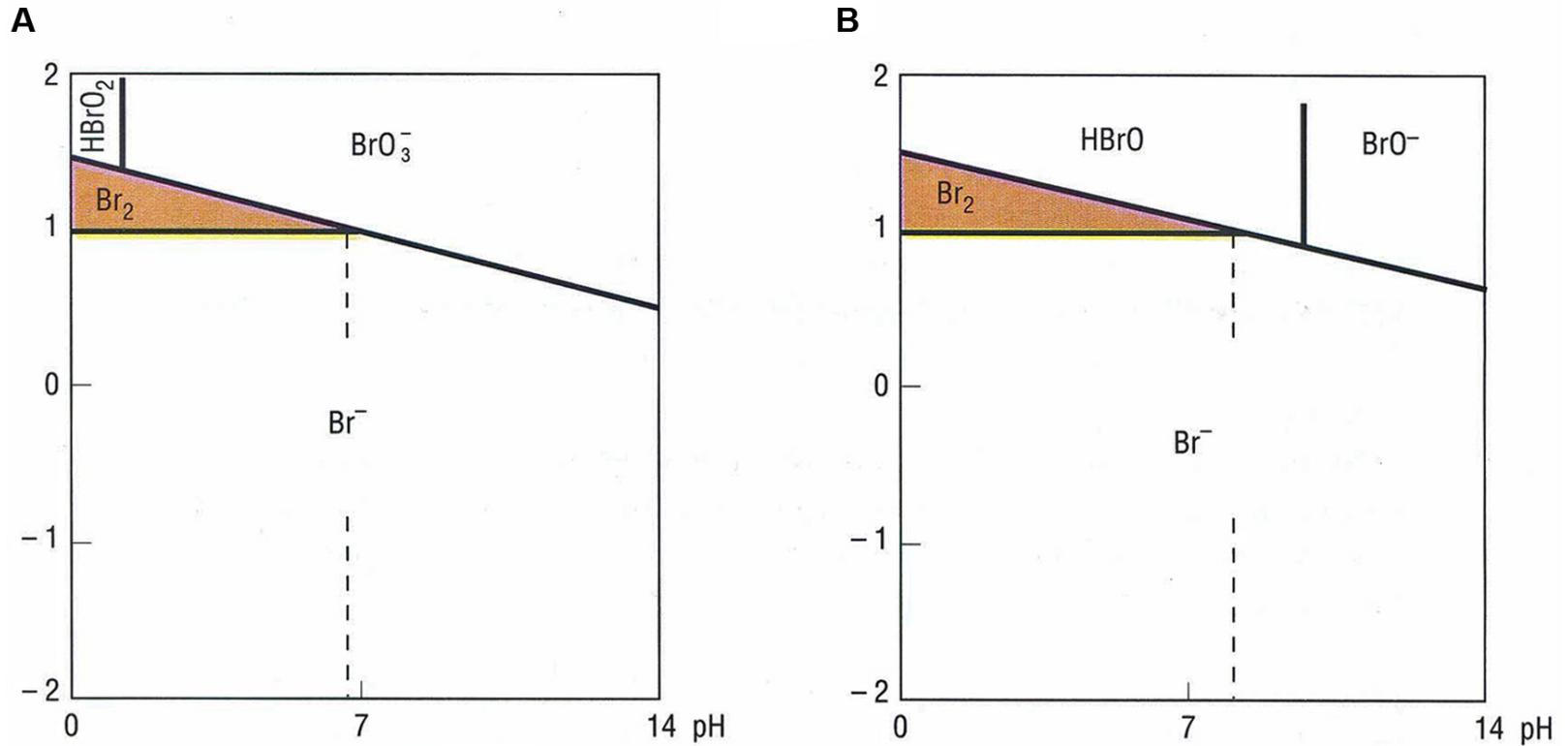
- Come si può osservare dall'ultima equazione, durante la reazione di disproporzionamento si formano ioni  $H^+$ , quindi il pH diminuisce, e ad un certo punto il disproporzionamento può cessare.
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- A  $pH > 3,3$ , per riduzione di  $HClO$  o di  $ClO^-$  non si può ottenere cloro, ma si ottiene direttamente  $Cl^-$ ; reciprocamente, per ossidazione di  $Cl^-$  si ottiene  $HClO$  oppure  $ClO^-$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

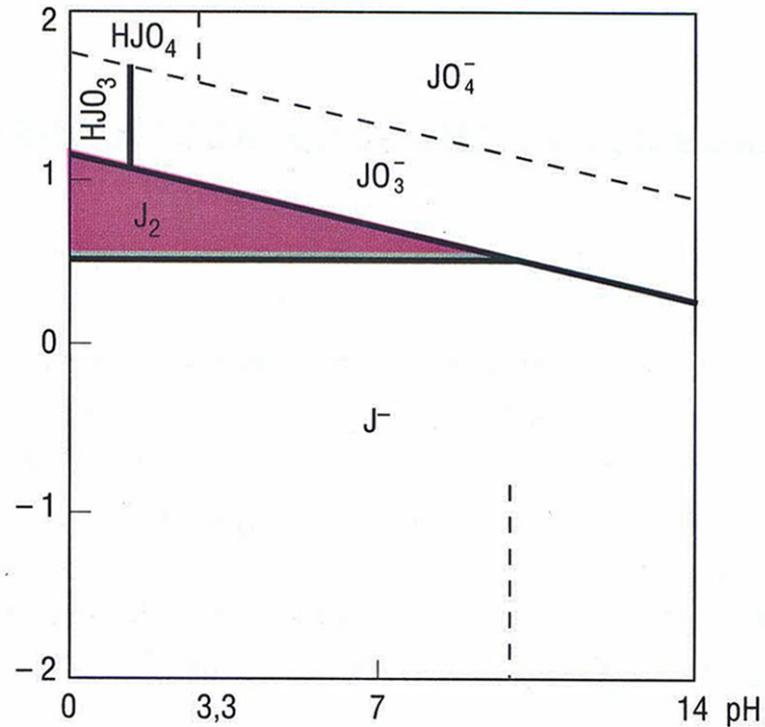
## Disproporzionamento e pH: alogeni



Disproporzionamento degli alogeni: bromo a caldo (A) e a freddo (B)

# Ossidoriduzione e Acidità

## Disproporzionamento e pH: alogeni



Disproporzionamento degli alogeni: iodio

# Ossidoriduzione e Acidità

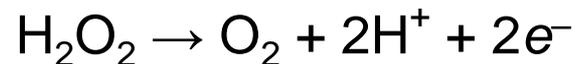
## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ha un comportamento molto interessante, in quanto può agire sia come ossidante che come riducente.
- In soluzione acida, con forti ossidanti essa si comporta da riducente (es., riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ); e solo eccezionalmente agisce da ossidante (es., ossida gli ioduri a iodio).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

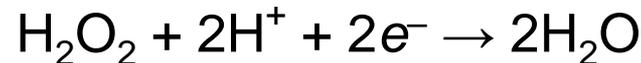
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno molecolare:



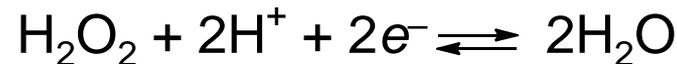
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Quando agisce da ossidante, essa si riduce ad acqua:



- E' possibile dimostrare che l'acqua ossigenata è in equilibrio instabile.
- Infatti, quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagisce da ossidante, si ha la coppia  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , cui corrisponde l'equilibrio:



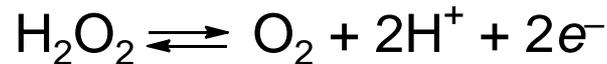
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Dalla formula di Nernst, essendo  $E^0 = 1,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ , si ha:

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E \approx 0,9 \text{ V})$$

- Quando, invece, agisce da riducente, si ha la coppia  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , cui corrisponde l'equilibrio:



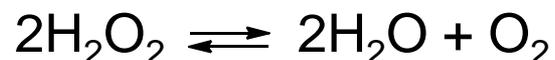
- Essendo  $E^0 = 0,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{O}_2] = 1$ , si ha:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E = -0,07 \text{ V})$$

- Ovviamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  può agire come ossidante su  $\text{H}_2\text{O}_2$  riducente, secondo la reazione:



che è una reazione di disproporzionamento.

- All'equilibrio i potenziali dei 2 sistemi devono essere uguali, cioè si deve avere:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

da cui è possibile ricavare che  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-17}$  mol/l.

- Ciò significa che all'equilibrio l'acqua ossigenata dovrebbe avere una concentrazione praticamente nulla, perché tende a disproporzionarsi.

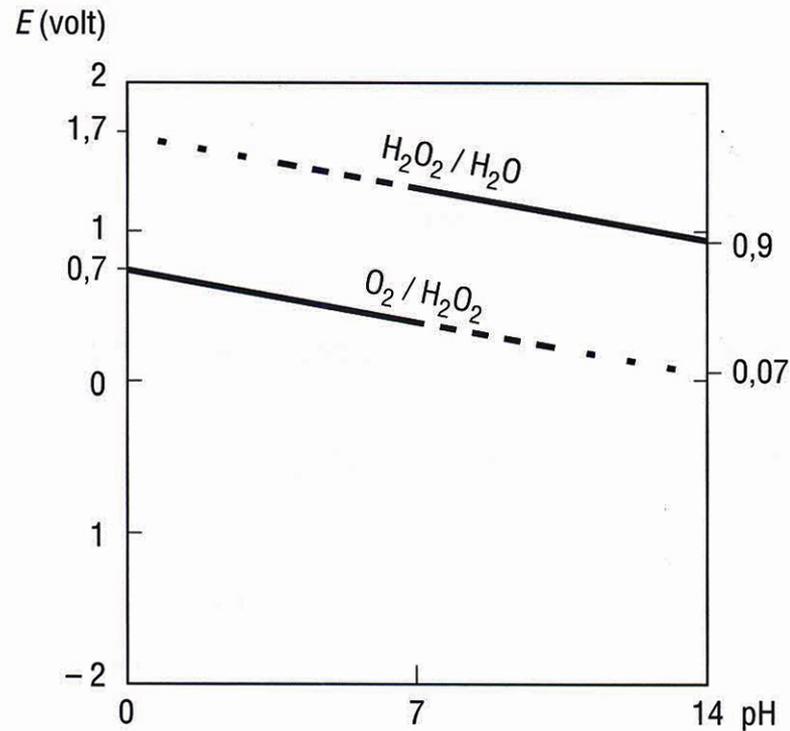
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Tuttavia, essendo la reazione di ossido-riduzione molto lenta, la decomposizione avviene con tanta lentezza che le soluzioni di acqua ossigenata possono essere conservate anche per lungo tempo solo in contenitori di plastica e non di vetro.
- La lunga conservazione può essere favorita aggiungendo piccole quantità di sostanze come  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ecc., che agiscono da stabilizzanti.
- Piccole quantità di polvere o di certi cationi favoriscono, invece, la decomposizione, talvolta in modo violento.

# Ossidoriduzione e Acidità

## Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno



Potenziali redox del perossido d'idrogeno

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Le proprietà ossido-riduttive di una coppia redox dipendono dalle concentrazioni della specie ossidata [Ox] e della specie ridotta [Red].
- Quando una delle 2 specie precipita, la sua concentrazione diminuisce, e di conseguenza, il potere riducente od ossidante della specie coniugata aumenta.
- Ad esempio, si consideri la coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , per la quale si ha:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- Questo potenziale è indipendente dal pH fino a quando non inizia la precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- Dal prodotto di solubilità  $P_s\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1 \cdot 10^{-35}$ , si calcola che  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comincia a precipitare a  $\text{pH} = 3$ .
- Quindi, a  $\text{pH} \geq 3$  gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  scompaiono gradualmente dalla soluzione, sicchè, col diminuire di  $[\text{Fe}^{3+}]$ , diminuisce anche il potenziale.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Ciò significa che lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  è più ossidabile; esso, infatti, si ossida anche all'aria, lentamente se la soluzione è acida, rapidamente a  $\text{pH} \geq 3$ , quando precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- I sali di ferro(II) sono, pertanto, tanto più riducenti quanto più è elevato il pH.
- Analoghe considerazioni possono essere fatte nel caso della coppia  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ , per la quale si ha:

$$E = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

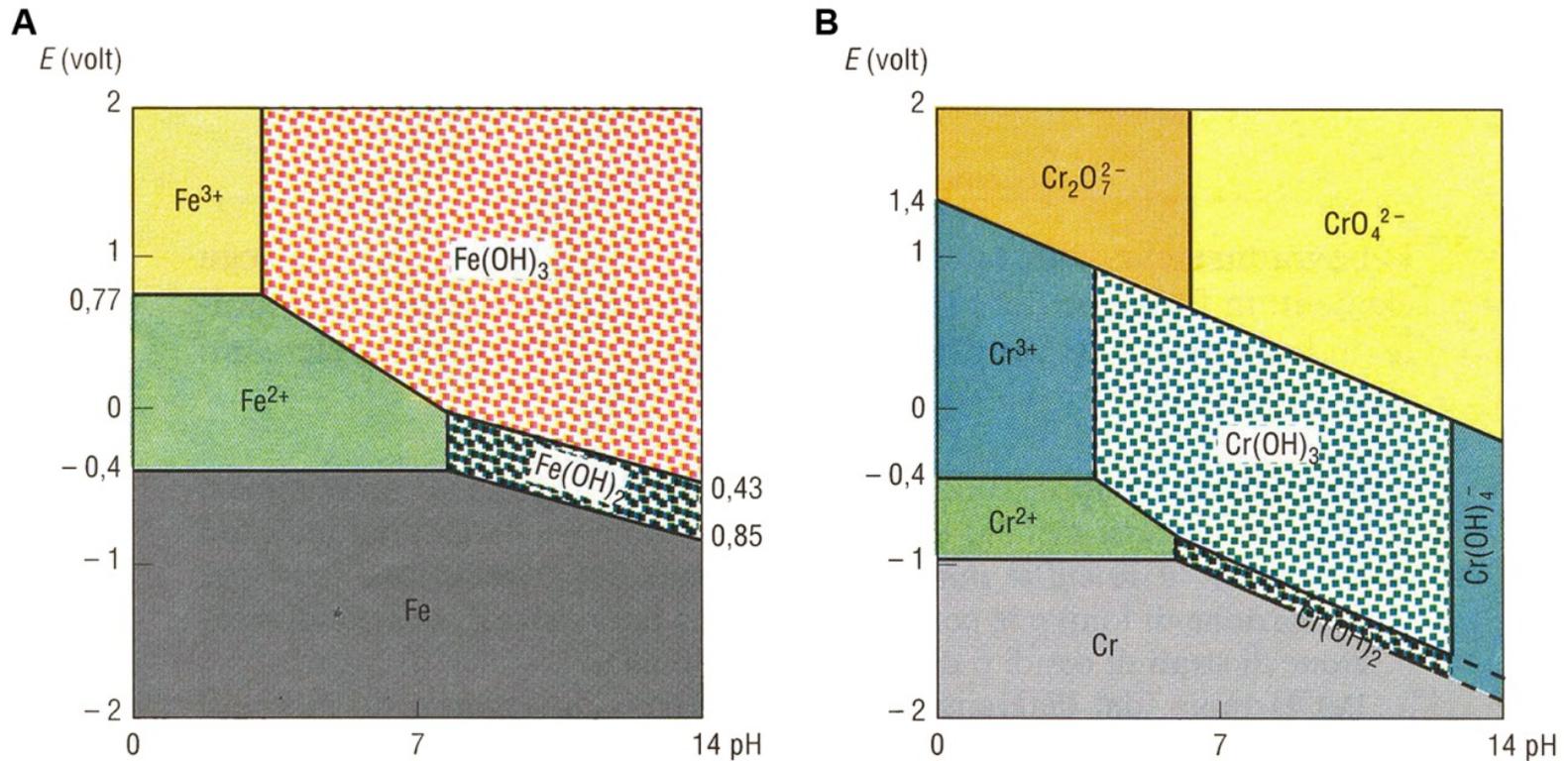
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Potenziali redox in funzione del pH*

- Il potenziale di questa coppia diminuisce notevolmente a  $\text{pH} \geq 8$ , quando precipita  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ( $\text{PsFe}(\text{OH})_2 = 1 \cdot 10^{-15}$ ); ad esempio, a  $\text{pH} = 14$   $E = -0,85$  V.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

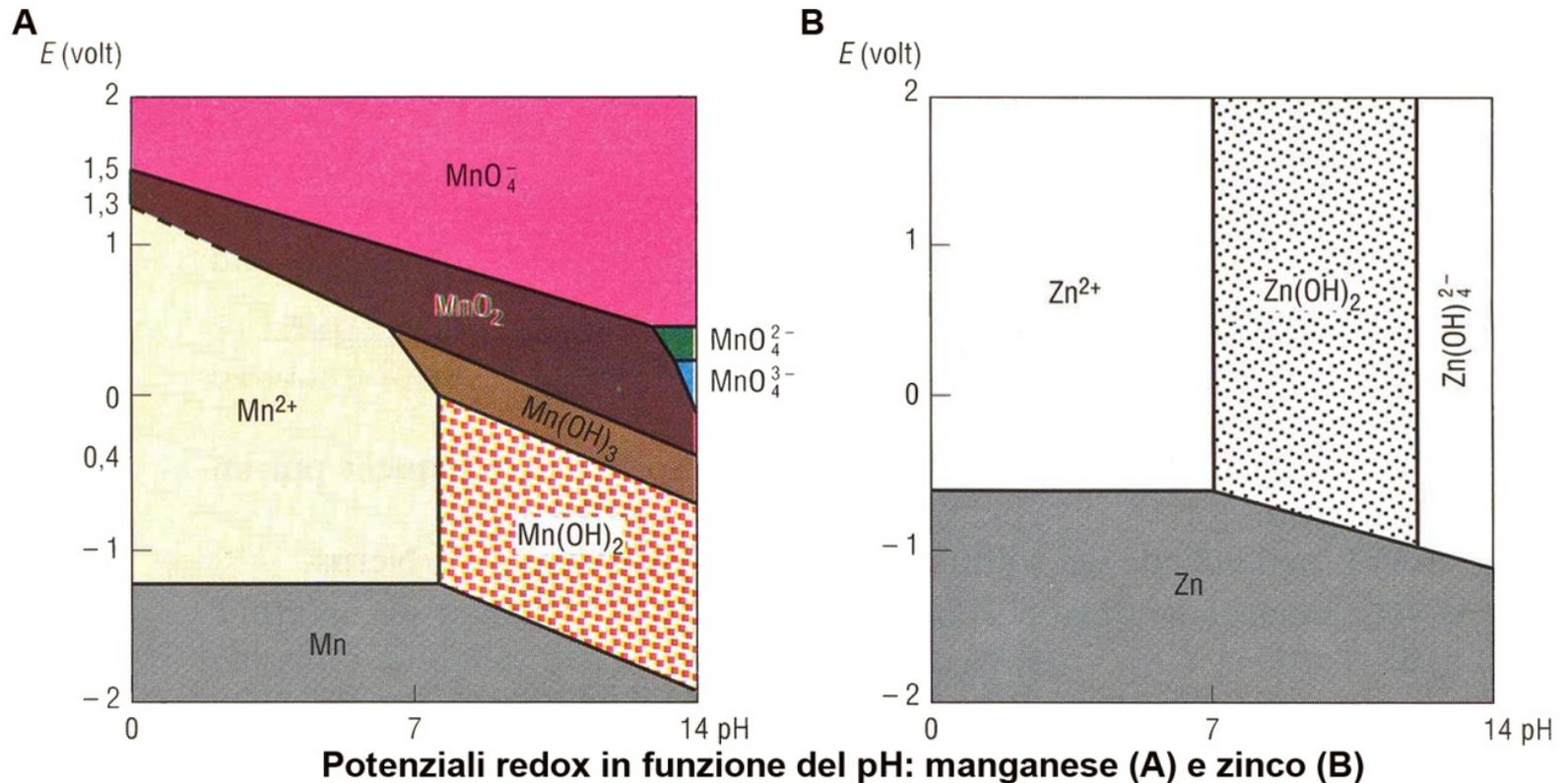
## Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: ferro (A) e cromo (B)

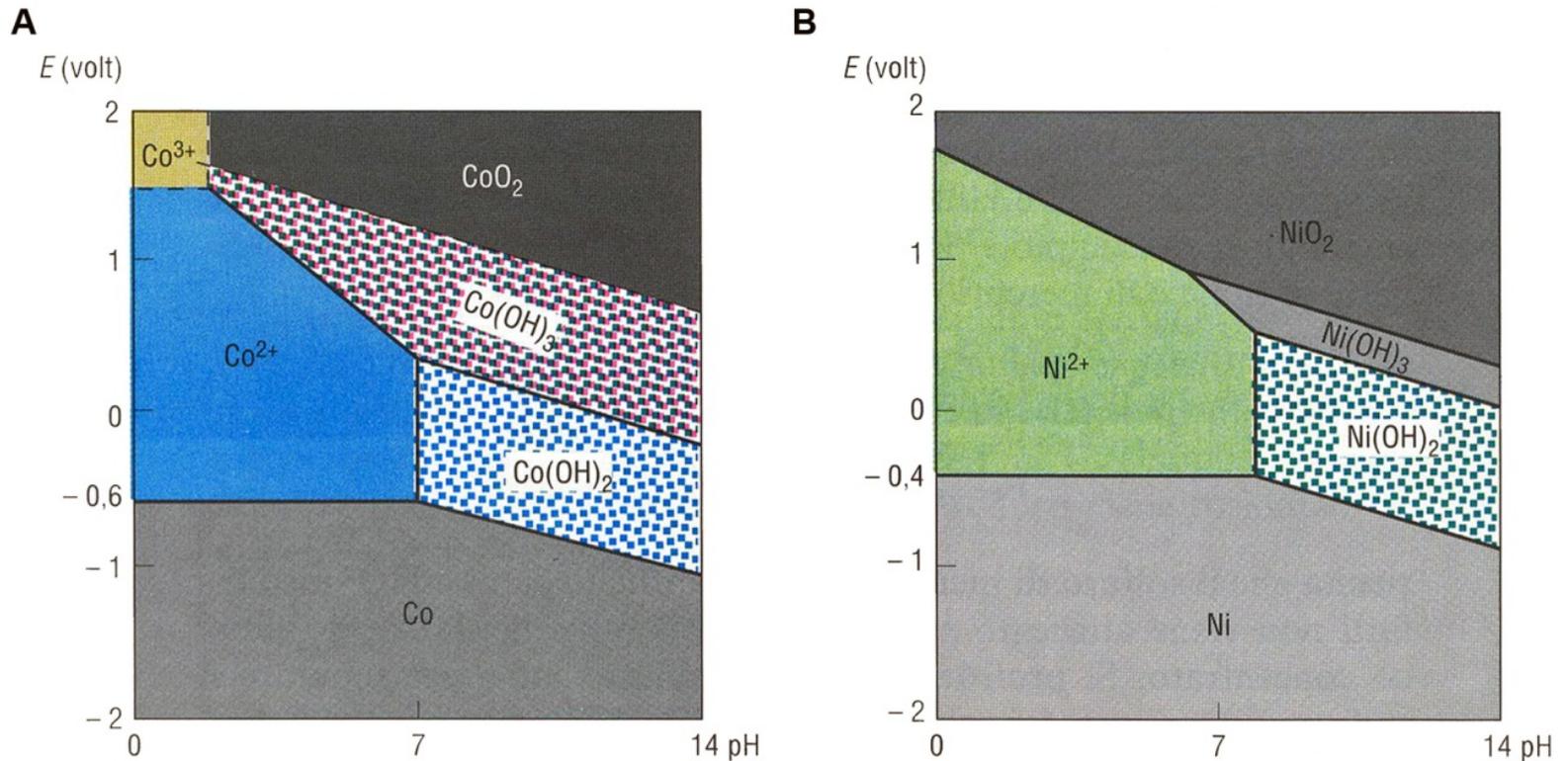
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## Potenziali redox in funzione del pH



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: cobalto (A) e nickel (B)

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Esempio 1. L'ossidazione dei solfuri è regolata dalla relazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- Per un solfuro poco solubile, il valore di  $[S^{2-}]$  è limitato dal prodotto di solubilità del solfuro stesso; quanto più piccolo è  $[S^{2-}]$  tanto più grande risulta  $E$  e tanto meno ossidabile risulta il solfuro.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Considerando, ad esempio, i prodotti di solubilità dei solfuri di manganese, rame e mercurio:

$$PsMnS = [Mn^{2+}][S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-12}$$

$$PsCuS = [Cu^{2+}][S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-44}$$

$$PsHgS = [Hg^{2+}][S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-52}$$

risulta che HgS è il più difficile da ossidare: esso, infatti, non viene attaccato apprezzabilmente nemmeno dall'acido nitrico concentrato.

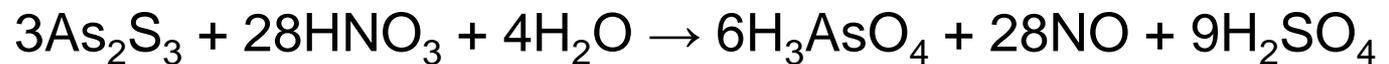
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Ciò viene sfruttato per separare HgS dai solfuri di Pb, Bi, Cu e Cd, i quali, poiché danno origine ad una concentrazione sufficientemente elevata, si sciolgono in HNO<sub>3</sub>; ad esempio:



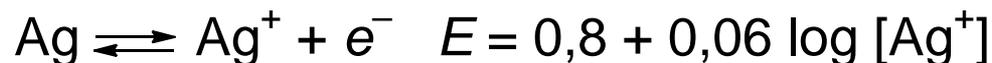
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO<sub>3</sub> concentrato secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- I solfuri di Cd(II), Mn(II), ecc. quando sono umidi si ossidano anche per semplice azione dell'ossigeno atmosferico; i solfuri solubili, come Na<sub>2</sub>S, all'aria si ossidano ancora più facilmente.
- Esempio 2. L'argento, essendo un metallo "nobile", viene attaccato solo da ossidanti forti:



- Tuttavia, in presenza di ioni Cl<sup>-</sup> si forma il cloruro di argento, poco solubile, per il quale si ha  $P_{\text{sAgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Di conseguenza, in HCl 1N si avrà al massimo  $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-10}$ ; il potenziale allora risulta:

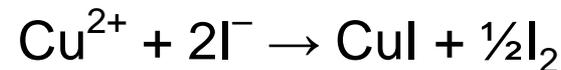
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- Ciò significa che l'argento in HCl diventa abbastanza ossidabile; la sua ossidabilità aumenta in acido iodidrico.
- Esempio 3. Lo ione  $Cu^{2+}$  ha scarsa capacità ossidanti ( $E^0Cu^{2+}/Cu^+ = 0,18 \text{ V}$ ;  $E^0Cu^{2+}/Cu^0 = 0,34 \text{ V}$ ).
- Tuttavia, il potere ossidante di  $Cu^{2+}$  può aumentare notevolmente.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

- Ad esempio, in presenza di ioni  $I^-$ , che precipitano il rame(I) in forma di  $CuI$ , una parte dello ioduro viene ossidato a iodio ( $E^0 I_2/2I^- = 0,54 V$ ), secondo la reazione:



- Infatti, il composto  $CuI_2$  non esiste.
- Esempio 4. I cianoferrati(III) in ambiente acido non ossidano gli ioduri.
- Infatti, per la coppia  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  si ha:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali*

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}} = 0,50 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

mentre per la coppia  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  si ha:

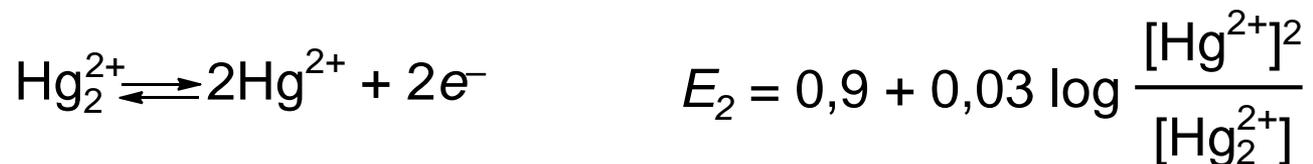
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

- In presenza di un sale di zinco, tuttavia, gli ioni  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  precipitano come ferrocianuro di zinco; il potenziale  $E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}}$  allora aumenta, cioè il cianoferrato diventa più ossidante e riesce ad ossidare gli ioduri.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- La formazione di composti poco solubili può rendere stabili alcuni stati di ossidazione.
- Si considerino le coppie redox del mercurio:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- In presenza di HCl, lo ione  $\text{Hg}_2^{2+}$  precipita formando  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e quindi  $[\text{Hg}_2^{2+}]$  diminuisce; di conseguenza diminuisce anche il potenziale  $E_1$  ed il mercurio metallico risulta più ossidabile.
- D'altra parte il potenziale  $E_2$  aumenta e  $\text{Hg}_2^{2+}$  risulta più riducibile.
- Il rame(I), il piombo(IV), il manganese(IV), ecc., sostanzialmente non esistono sotto forma di ioni semplici in soluzione, ma sono presenti sotto forma di composti poco solubili, come  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , ecc.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Stabilizzazione mediante precipitazione*

- In generale, alcuni stati di ossidazione, che sono poco stabili in forma di ioni semplici, possono risultare stabili in forma di composti insolubili, oppure in forma di complessi.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- Un interessante esempio di disproporzionamento causato dalla formazione di un precipitato si ha con il mercurio, relativamente alle specie  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}$  e  $\text{HgO}$ .
- L'equilibrio fra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  è retto dalla relazione:



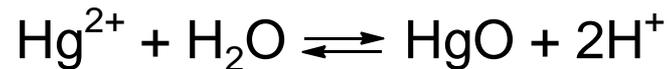
- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}$  è retto dalla relazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- In entrambi i casi, vi è scambio di elettroni e non di protoni, perciò il potenziale non varia al variare del pH e le linee di separazione sono orizzontali.
- L'equilibrio tra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{HgO}$  (soluzione satura, essendo  $\text{HgO}$  poco solubile) è dato da:



- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

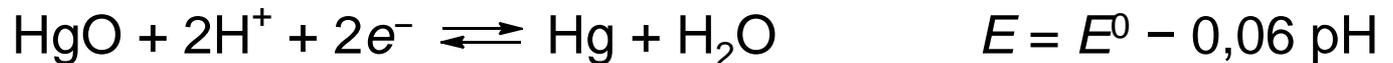
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{HgO}$  è dato da:



$$E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} = E^0 - 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] - 0,12 \text{ pH}$$

- Infine, l'equilibrio tra  $\text{HgO} + \text{Hg}$  è dato da:



- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

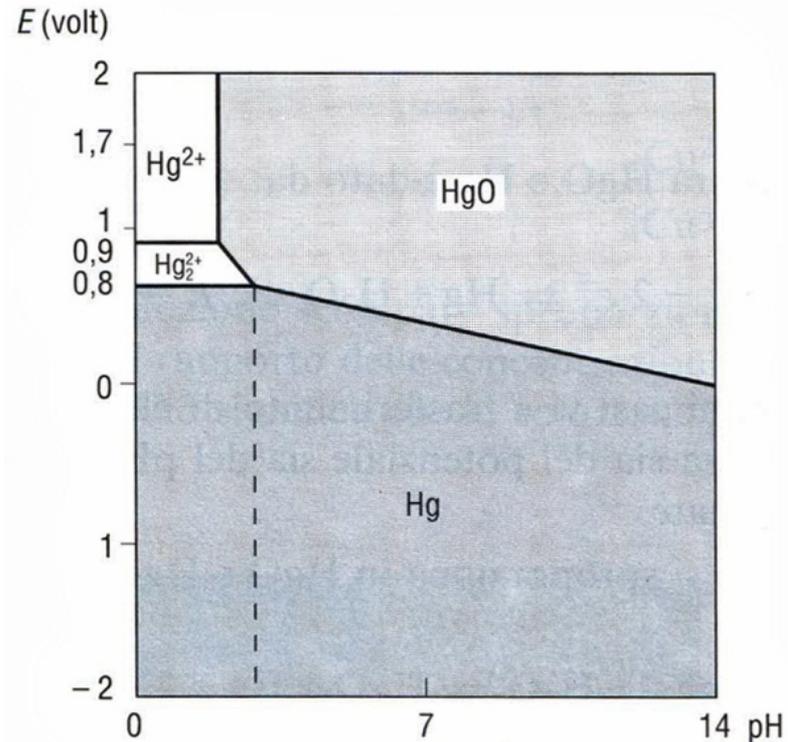
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- A pH  $\approx$  3,  $\text{Hg}_2^{2+}$  disproporziona in HgO e Hg secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*



Sistemi redox del mercurio

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Si considerino i potenziali dei 2 sistemi redox:



- Da tali valori si deduce che il secondo sistema ossida il primo, cioè  $\text{Cu}^{+}$  reagisce con se stesso secondo la reazione:



- Con la precipitazione del metallo si raggiunge un equilibrio molto spostato verso destra, in cui l'uguaglianza dei potenziali dei 2 sistemi:

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

$$0,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

cioè

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 6 \quad \text{ovvero} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \cdot 10^{-6}$$

- Pertanto  $\text{Cu}^+$  in soluzione scompare disproporzionando in  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}$ , fino a quando il rapporto delle concentrazioni ioniche non assume il valore di  $1 \cdot 10^{-6}$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Ciò significa che in soluzione gli ioni  $\text{Cu}^+$  praticamente non esistono e che il sistema di significato pratico è  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ , per il quale si ha:

$$E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

- Al diminuire del pH,  $\text{Cu}_2\text{O}$  disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

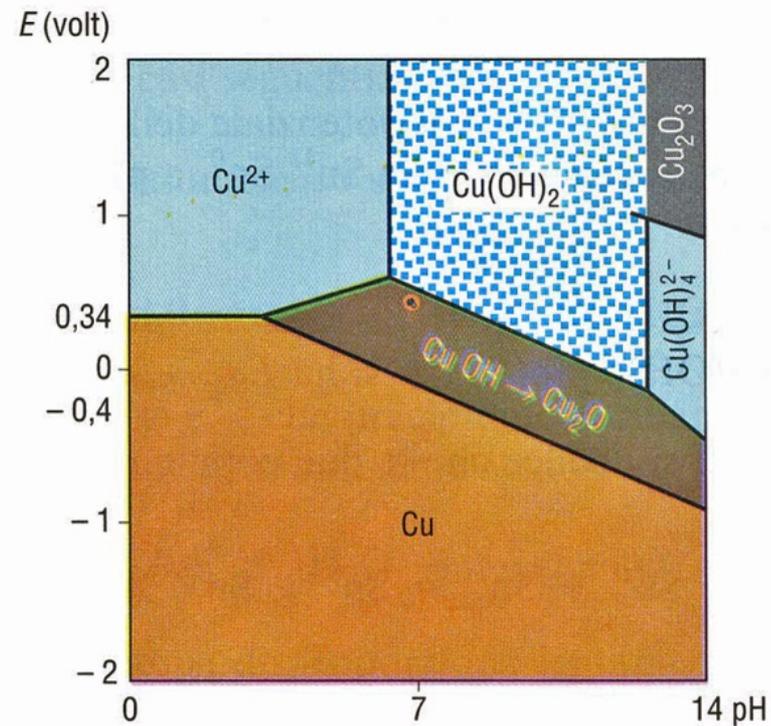
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Tale potenziale aumenta al diminuire di  $[H^+]$ , cioè aumenta all'aumentare del pH.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*



Sistemi redox del rame

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- A  $\text{pH} \geq 12$  lo stagno(IV) disproporziona dando luogo a stagno(0) e idrossistannato(IV),  $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6^{2-}$ .
- Infatti, a  $\text{pH} \approx 12$ , l'idrossido  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  forma idrossistannato(II) (o stannito), secondo la reazione:

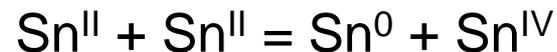


- Il potenziale della coppia  $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ , che a  $\text{pH} < 12$  è superiore alla coppia  $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$ , a  $\text{pH} > 12$  risulta inferiore.

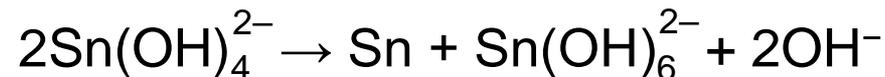
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- Infatti, a pH = 14:
  - per la coppia  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^0$  si ha:  $E_{\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0} = -0,8\text{V}$ ;
  - per la coppia  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  si ha:  $E_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}} = -1\text{V}$ ;
- Da tali potenziali si deduce che le 2 coppie reagiscono secondo lo schema:



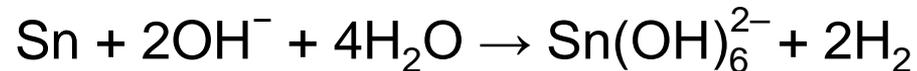
cioè avviene la dismutazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

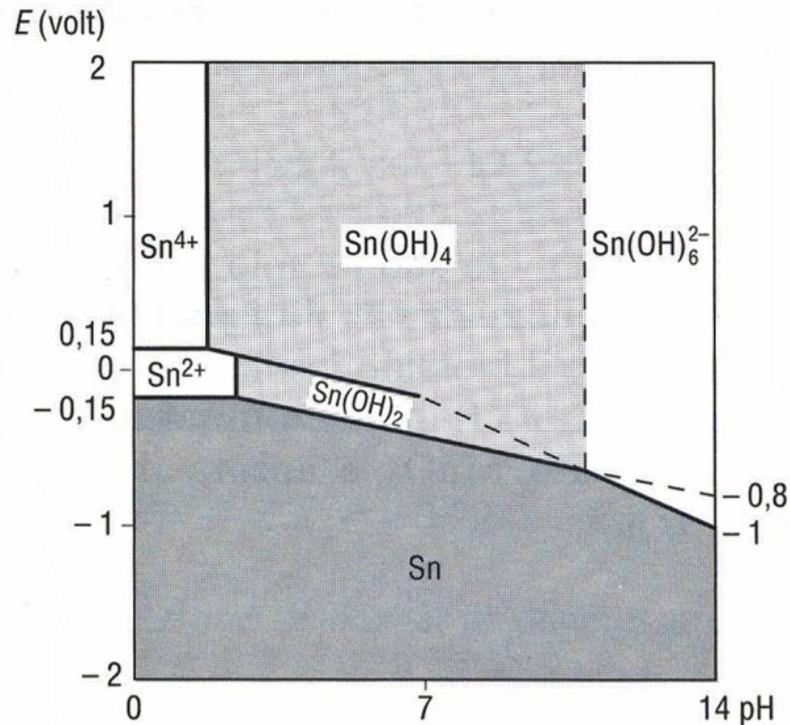
- A questa reazione segue lentamente l'altra:



- Infatti a pH = 14 il potenziale dell'idrogeno è pari a -0,82.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*



**Sistemi redox dello stagno**

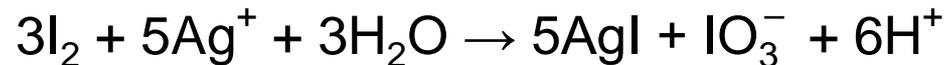
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Lo iodio in ambiente basico disproporziona formando ioduro e iodato:



- In presenza di ioni  $\text{Ag}^+$ , che precipitano formando  $\text{AgI}$ , lo iodio disproporziona finanche in ambiente acido:



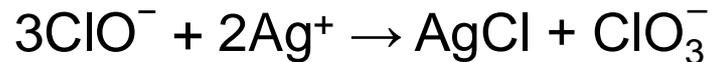
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



- In presenza di ioni  $\text{Ag}^+$  che precipitano come  $\text{AgCl}$ , la dismutazione dell'ipoclorito avviene immediatamente:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Il tetraossomanganato(V),  $\text{MnO}_4^{3-}$ , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$  ed il biossido insolubile,  $\text{MnO}_2$ .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato  $\text{MnO}_4^-$  e ancora  $\text{MnO}_2$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- L'argento, pur essendo un metallo nobile, diventa scuro quando resta esposto all'aria, perché reagisce con le tracce di H<sub>2</sub>S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag<sub>2</sub>S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H<sup>+</sup> di H<sub>2</sub>S.

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Nel primo caso si ha:



- Nel secondo caso si ha:



- L'acido solfidrico in soluzione acquosa comporta un pH non minore di 6, cioè si può porre  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ , da cui risulta:

$$E_{\text{O}_2} = 0,87 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Dalla relazione:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Poiché in pratica si può ritenere che nell'aria si abbia  $[\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-5}$ , e poiché  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$ , risulta che  $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$ .

- Dal prodotto di solubilità  $P_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-49}$  deriva, considerando  $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$ , che  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-17}$ .

# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento*

- Il potere riducente dell'argento risulta dunque  $E_{Ag} = -0,22 \text{ V}$ .
- Confrontando i 3 valori ottenuti:

$$E_{O_2} = +0,87 \text{ V} \quad E_{Ag} = -0,22 \text{ V} \quad E_{H_2} = -0,36 \text{ V}$$

si deduce che l'ossidazione dell'argento deve essere attribuita all'ossigeno atmosferico:

