

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 2024/2025*

Prof. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Parte Terza

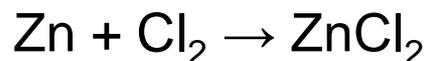
Principi Generali: Sezione 5

*“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.*

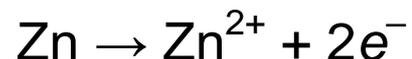
Ossidazione e Riduzione

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 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.

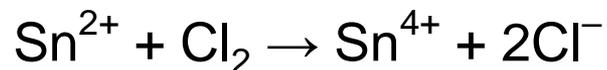
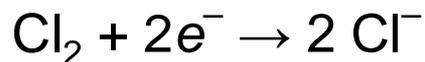
Ossidazione e Riduzione

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 Na^+/Na è costituita da una forma ossidata molto stabile (Na^+) e da una forma ridotta facilmente ossidabile (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

<i>ossidanti</i>	↑	bioossido di piombo permanganato bicromato acido nitrico concentrato cloro bromo acqua ossigenata iodio	↓	<i>riducenti</i>
------------------	---	--	---	------------------

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 MnO_4^{2-} , che è verde, o anche a ione MnO_4^- , che è di colore violetto; lo ione CrO_4^{2-} che è giallo, può essere ridotto a ione 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:

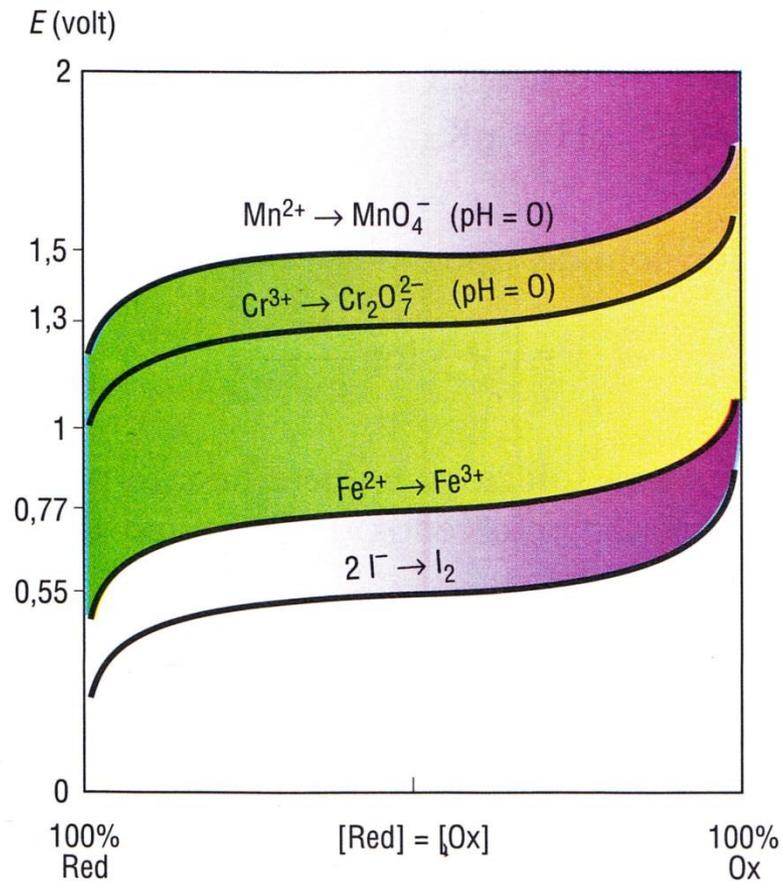
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

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

Variation of potential with concentration



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 ($E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$).

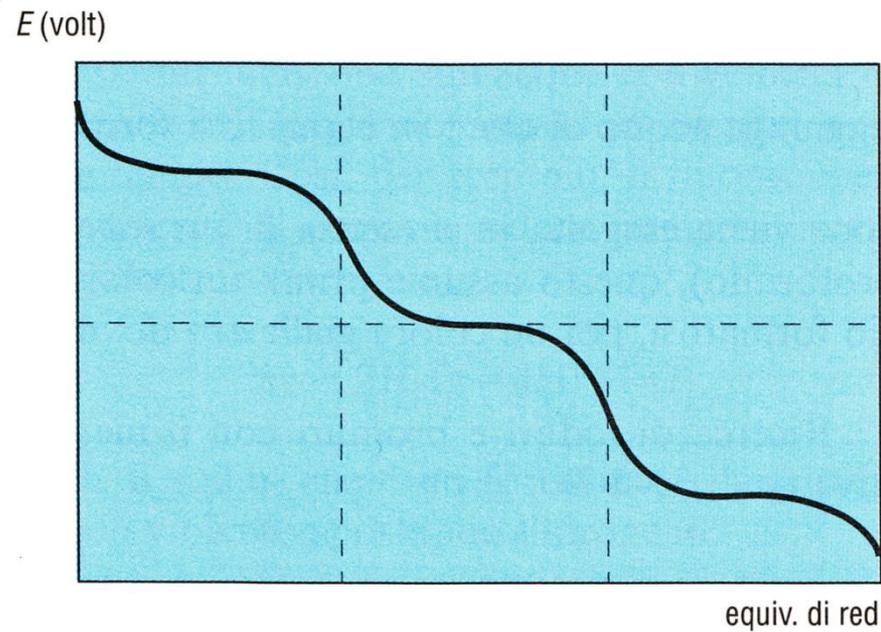
Ossidazione e Riduzione

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:

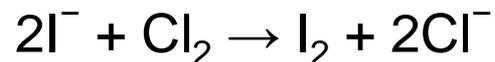


- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.

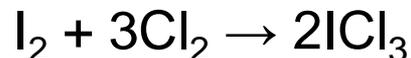
Ossidazione e Riduzione

Reazioni di miscele redox

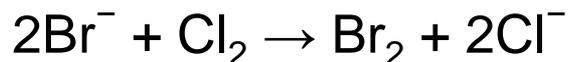
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando ICl_3 e 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 :



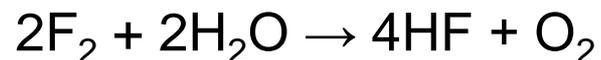
o come riducente



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

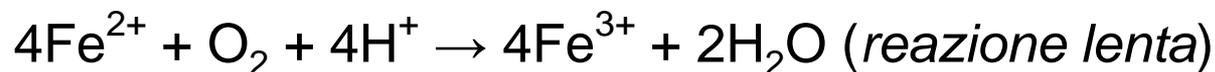
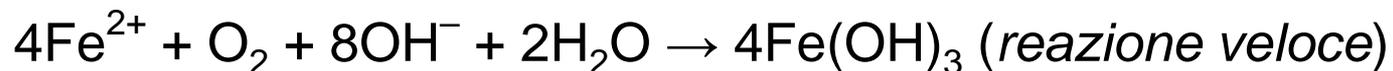
- Analogamente, il sodio, che è un fortissimo riducente, reagisce con l'acqua in modo violento liberando idrogeno:



- 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 NO_3^- e 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

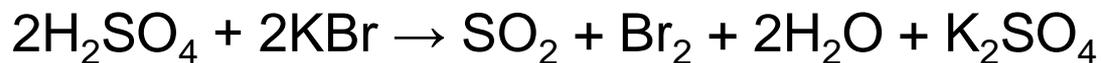
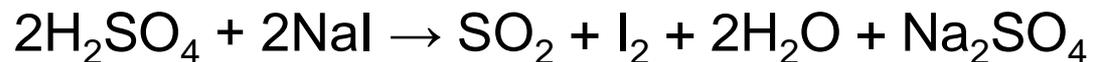
- Esempio 4. L'acido solforico agisce da ossidante secondo la reazione:



- 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:

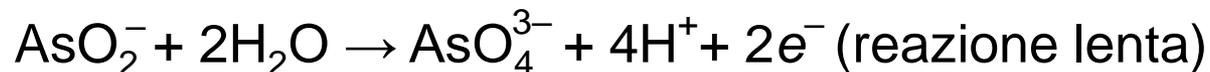
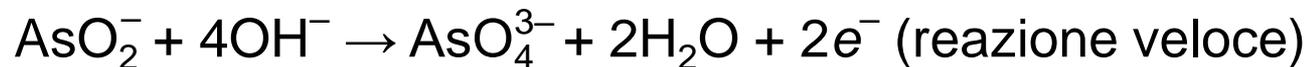
Ossidazione e Riduzione

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 H₂O₂ 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 FeSO₄, 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

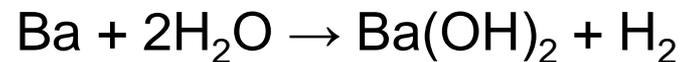
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- L'attacco di un metallo, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei 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 H_2SO_4 e HClO_4 , concentrati e caldi, agiscono da ossidanti; altri ossidanti sono: Br_2/HCl , $\text{ClO}_3^-/\text{HCl}$, HCl/HNO_3 .
- La miscela costituita da HCl (3 volumi) e 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 HNO_3 ed il piombo non si scioglie in H_2SO_4 a causa della formazione di Cr_2O_3 e 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 Li^+ richiede più energia della trasformazione degli atomi isolati di cesio a ioni 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 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., 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

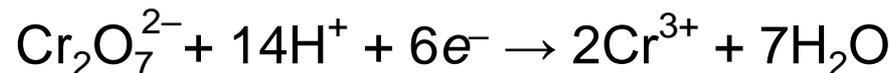
Elettropositività ed elettronegatività

- 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 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 $\text{pH} = 1$.

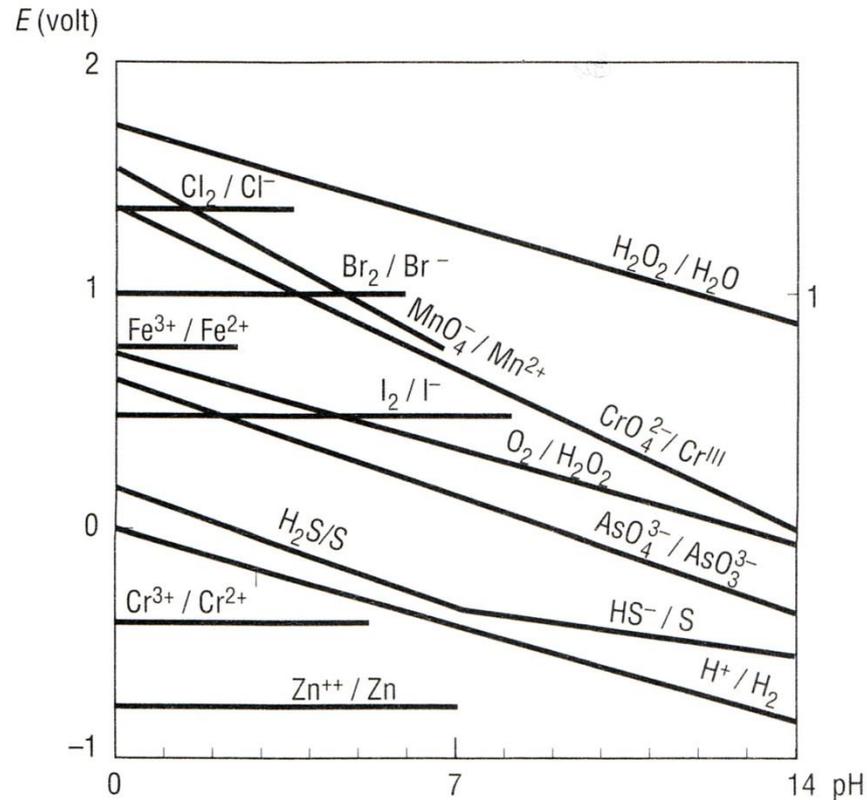
Ossidoriduzione e Acidità

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

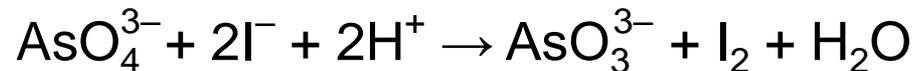


Potenziali redox in funzione del pH

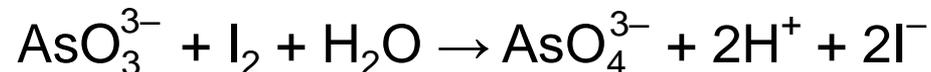
Ossidoriduzione e Acidità

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:



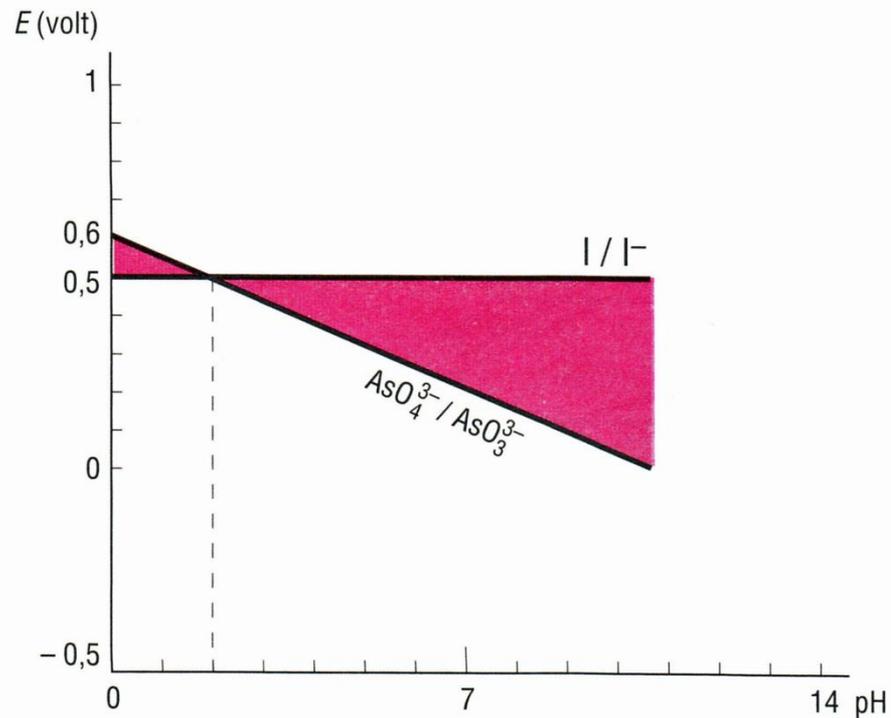
- A pH = 8, si calcola:

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

- Dall'esempio si vede, inoltre, che, se in una reazione si consumano ioni H^+ , la reazione deve essere eseguita in soluzione acida; viceversa, se si formano ioni 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:



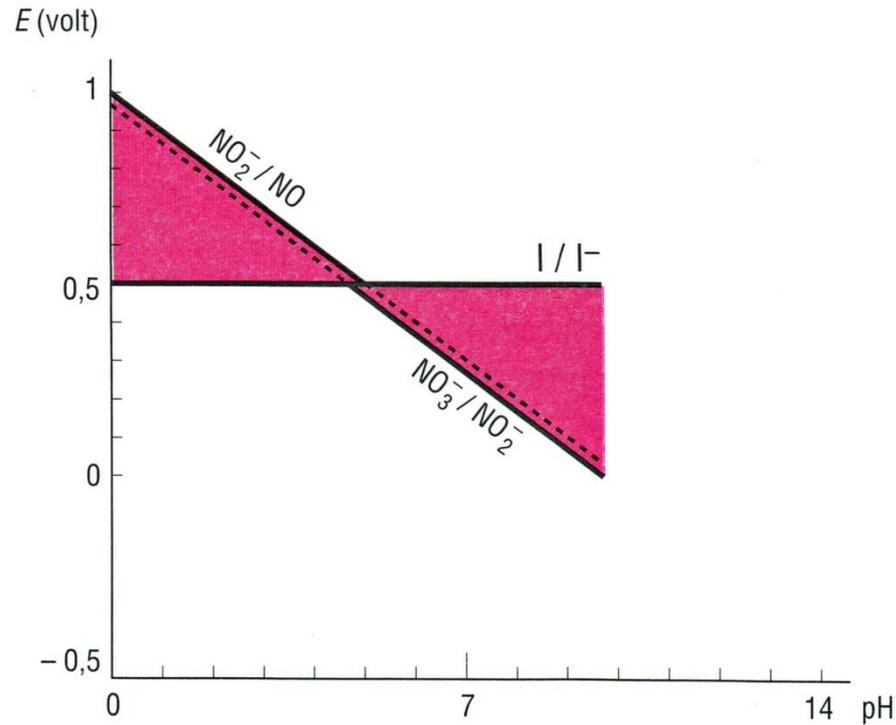
oppure come riducenti:



- 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

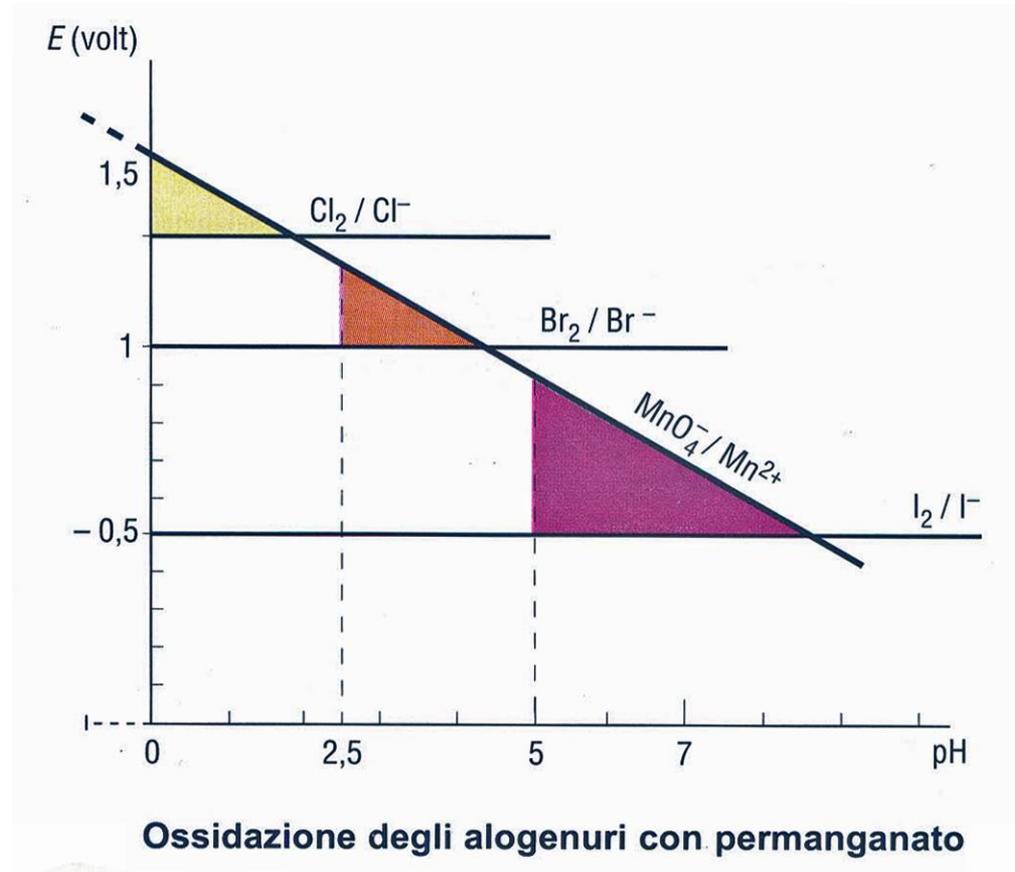
Ossidoriduzione e Acidità

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



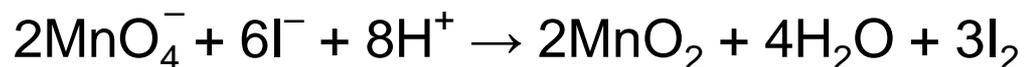
Ossidoriduzione e Acidità

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 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

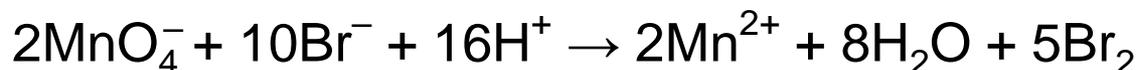


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata si aggiungono ancora 2 ml di cloroformio e si acidifica sino a pH = 2,5 con acido acetico in largo eccesso o con H₂SO₄ 2 N e si aggiunge 1 ml di KMnO₄ 1%.

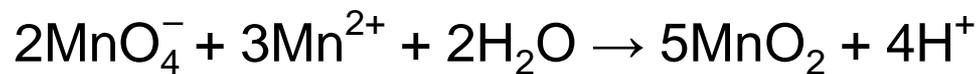
Ossidoriduzione e Acidità

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 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

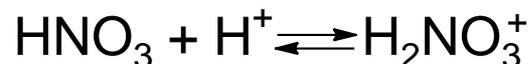
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di KMnO_4 , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- Si aggiunge HNO_3 diluito e AgNO_3 : in presenza di cloruri si forma 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 N_2O_5 che è molto instabile e si decompone facilmente in N_2O_4 e O_2 .

Ossidoriduzione e Acidità

Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico

- Per la coppia NO_3^-/NO (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 (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 Cl^- in presenza degli ioni Br^- e I^- si può operare nel seguente modo:

Ossidoriduzione e Acidità

Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico

- si ossidano ioduri e bromuri con HNO_3 al 50%;
- si scalda per eliminare lo iodio ed il bromo formatisi;
- si tratta con 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 MnO_4^- violetto;
 2. per ossidazione in soluzione alcalina ($\text{PbO}_2 + \text{NaOH}$) passano rispettivamente a CrO_4^{2-} giallo e MnO_2 bruno, insolubile;
 3. per ossidazione in fusione alcalina ($\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) passano rispettivamente a CrO_4^{2-} giallo e a 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

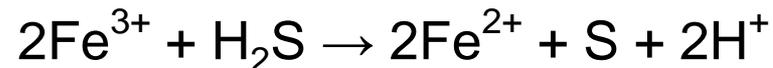
- Per riconoscere il Cr^{III} in presenza di Mn^{II} si può eseguire l'ossidazione con PbO_2 in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

Ossidoriduzione e Acidità

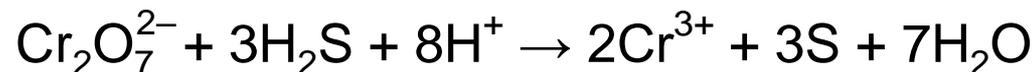
Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione

- Un esempio di variazione del pH in conseguenza di reazioni redox si ha nella precipitazione dei solfuri con H₂S in soluzione acida.

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



- In presenza di bicromati si ha la reazione:



Ossidoriduzione e Acidità

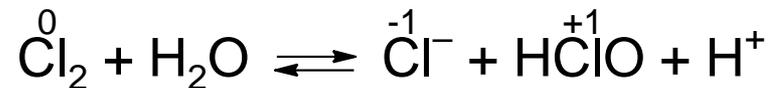
Disproporzionamento e pH

- 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.

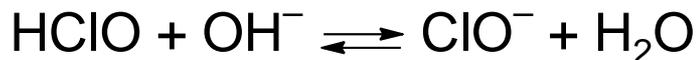
Ossidoriduzione e Acidità

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 HClO/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

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

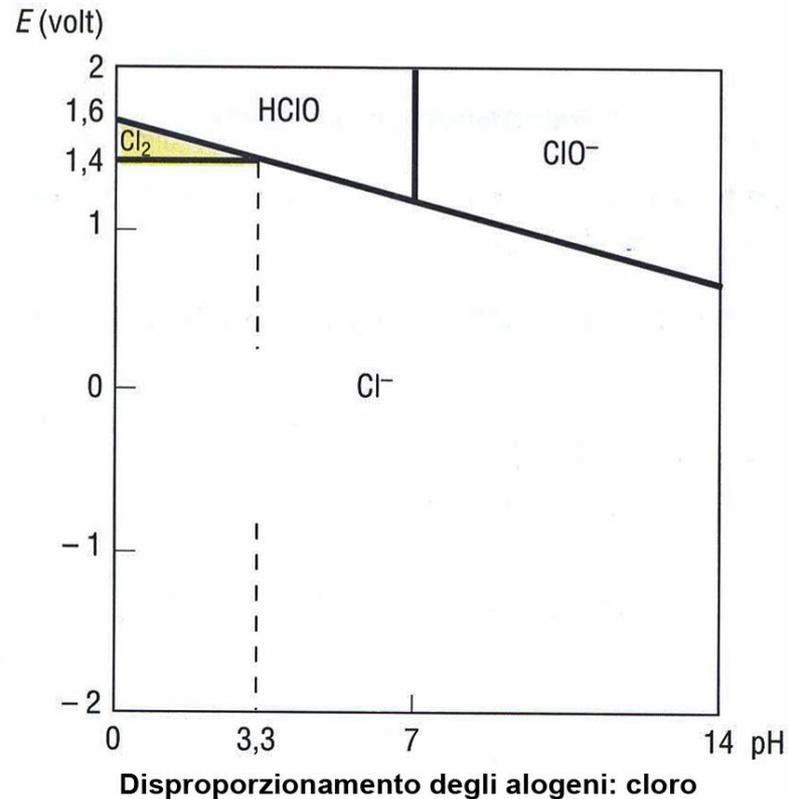
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, per il quale vale la relazione:

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

- 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 Cl_2 , HClO , ClO^- e 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 Cl_2 e 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⁻, 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 Cl₂, 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 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 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 HClO in concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: alogeni

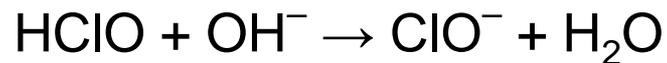
- All'aumentare del pH, il campo di stabilità di Cl_2 si restringe; in particolare si ha:
 - per $\text{pH} < 3,3$ HClO reagisce con Cl^- per dare Cl_2 fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
 - per $\text{pH} = 3,3$, Cl_2 , HClO e Cl^- sono in equilibrio in concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 - per $\text{pH} > 3,3$ 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

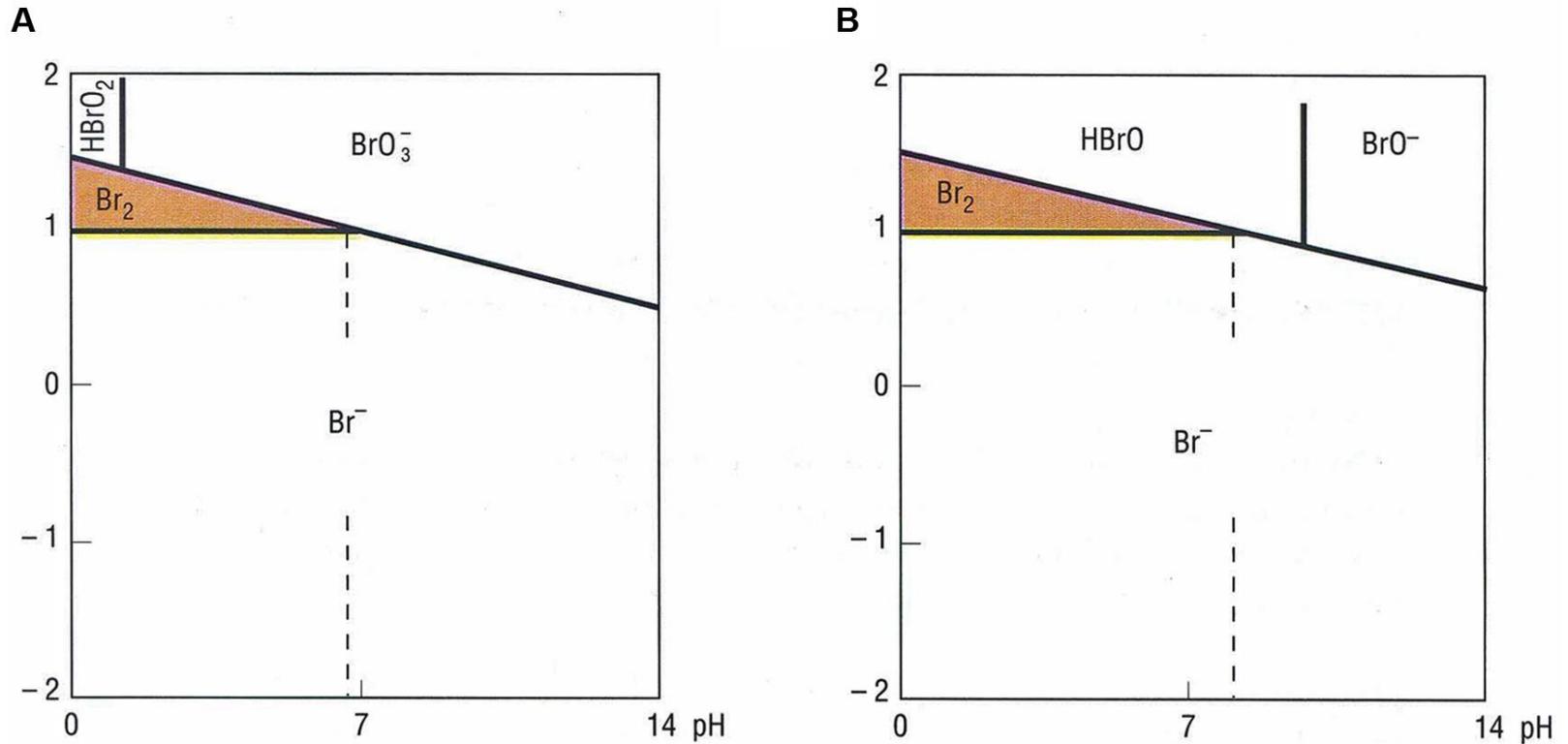
- Come si può osservare dall'ultima equazione, durante la reazione di disproporzionamento si formano ioni H^+ , quindi il pH diminuisce, e ad un certo punto il disproporzionamento può cessare.
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- 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

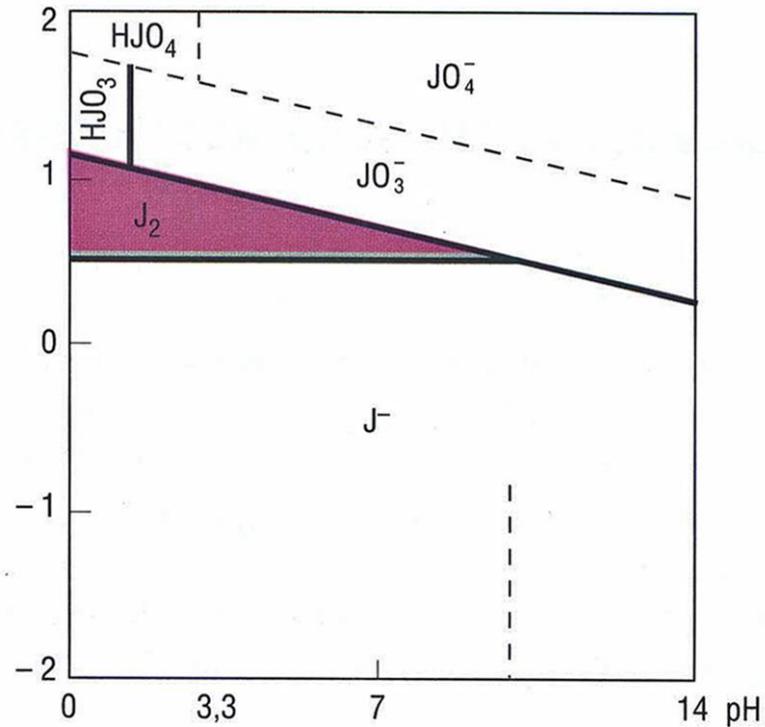
Disproporzionamento e pH: alogeni



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

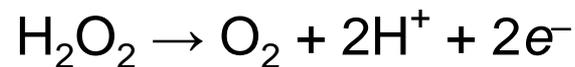
Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata, H_2O_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 MnO_4^- a Mn^{2+}); e solo eccezionalmente agisce da ossidante (es., ossida gli ioduri a iodio).

Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno

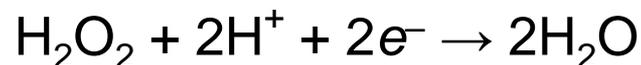
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce MnO_4^- a Mn^{2+}).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno molecolare:



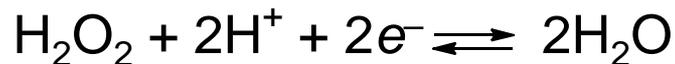
Ossidoriduzione e Acidità

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 H_2O_2 reagisce da ossidante, si ha la coppia $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, cui corrisponde l'equilibrio:



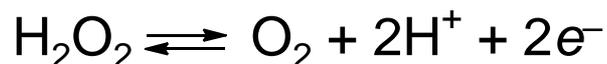
Ossidoriduzione e Acidità

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:



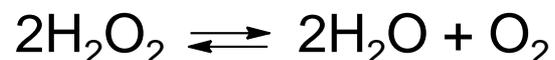
- Essendo $E^0 = 0,7 \text{ V}$, e ponendo $[\text{O}_2] = 1$, si ha:

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 H_2O_2 può agire come ossidante su H_2O_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.

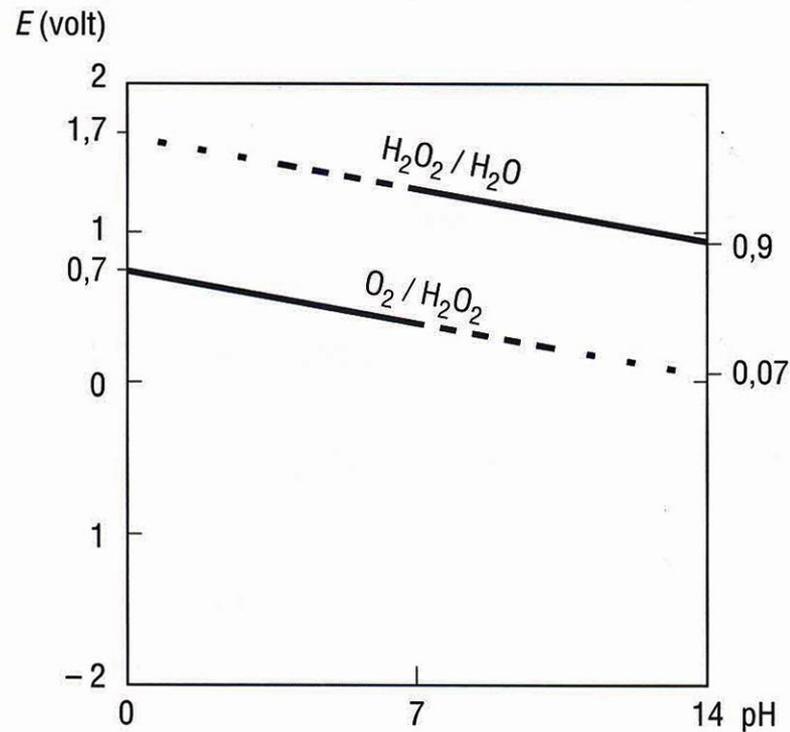
Ossidoriduzione e Acidità

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 H_3PO_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 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 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:

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

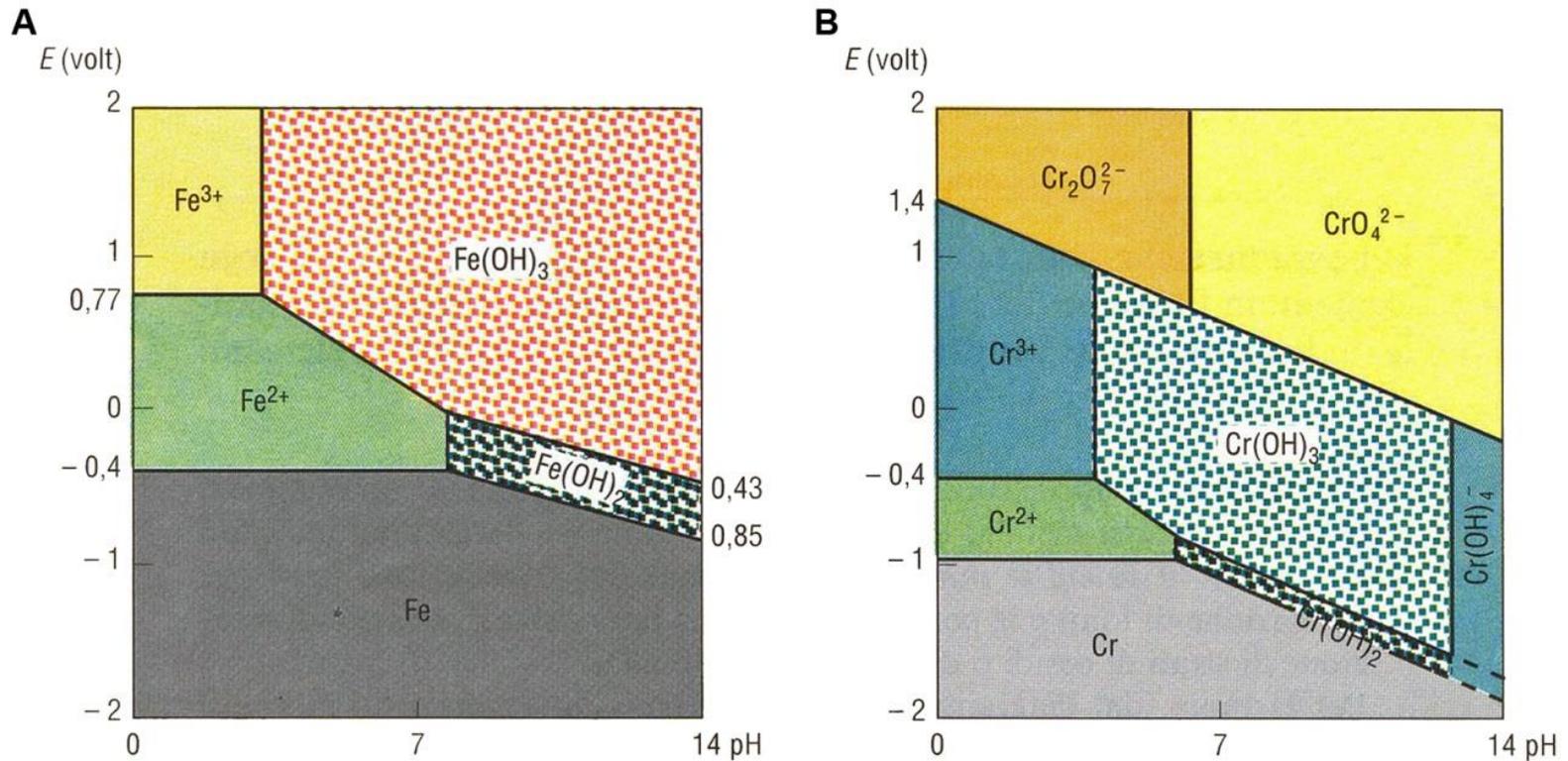
Ossidoriduzione e Precipitazione

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

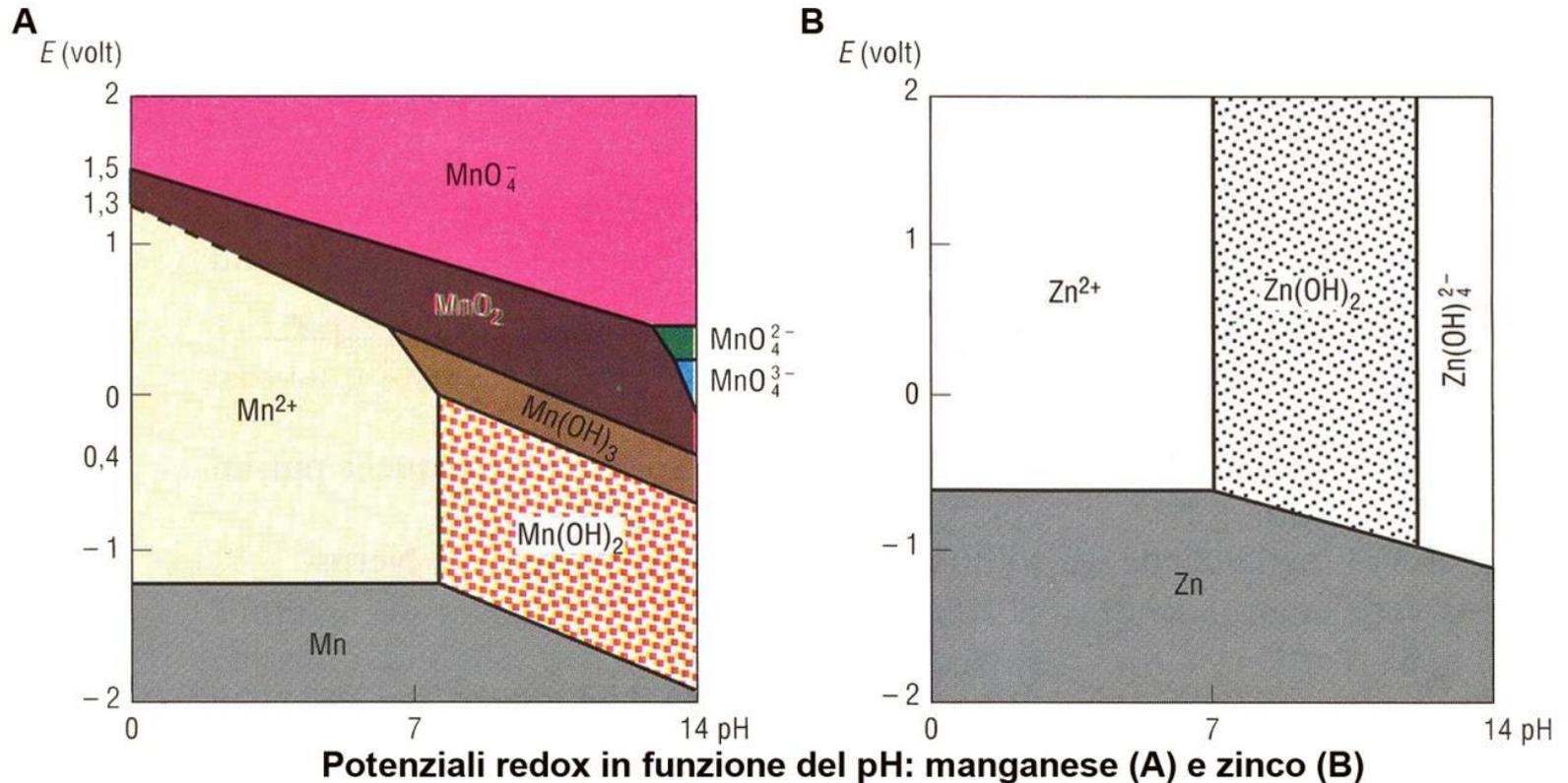
Potenziali redox in funzione del pH



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

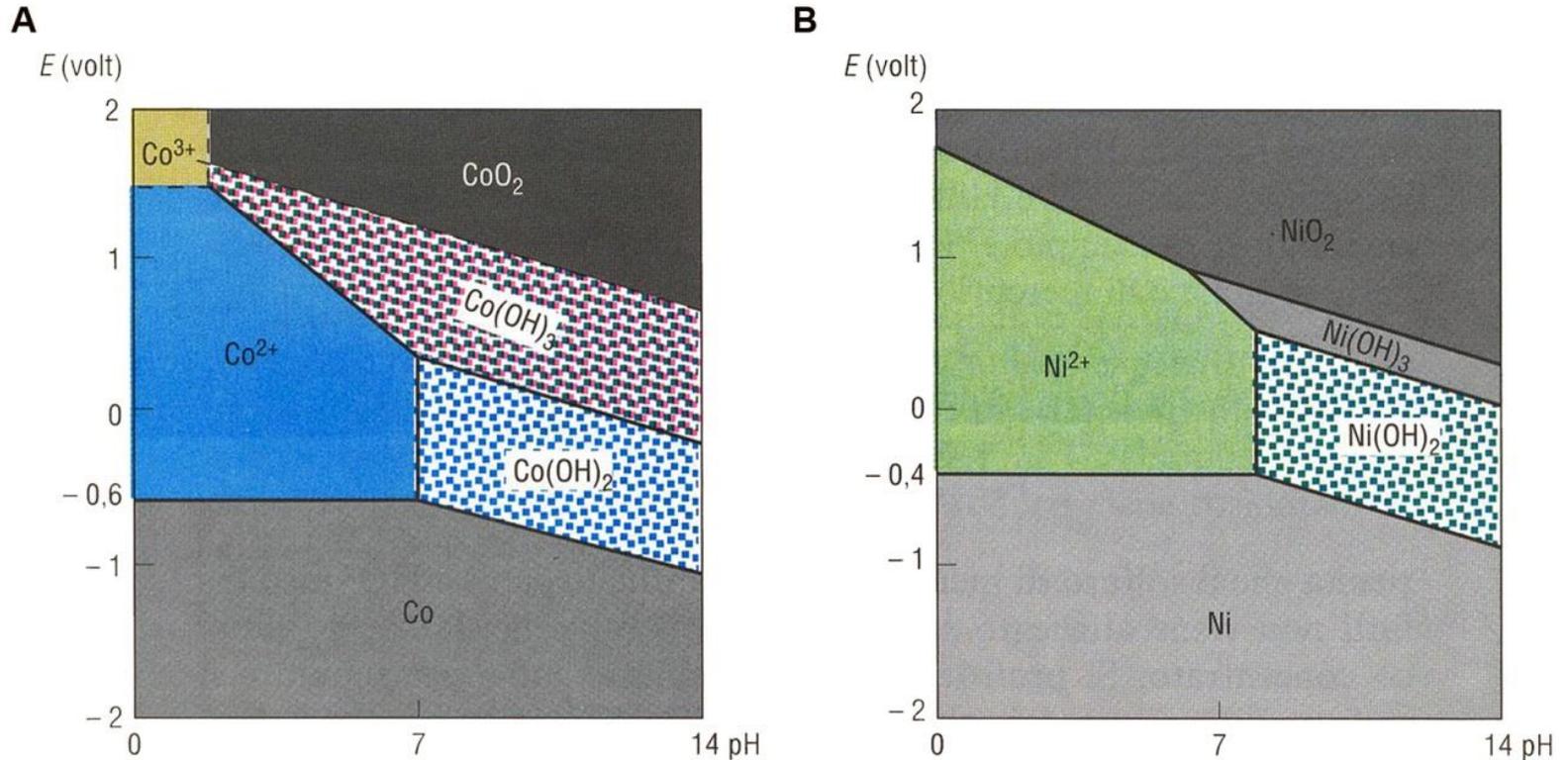
Ossidoriduzione e Precipitazione

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.

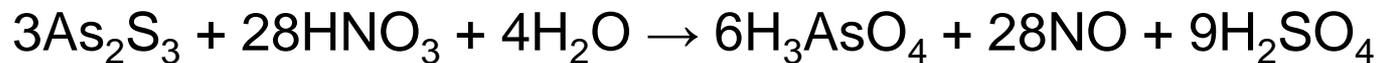
Ossidoriduzione e Precipitazione

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 HNO₃; ad esempio:



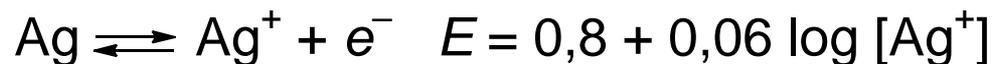
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H₂O₂ al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO₃ concentrato secondo la reazione:



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 Na₂S, 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⁻ si forma il cloruro di argento, poco solubile, per il quale si ha $P_s\text{AgCl} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$.

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:

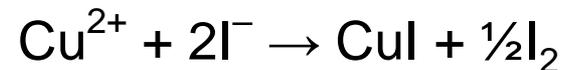
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- 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 ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ V}$), 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:

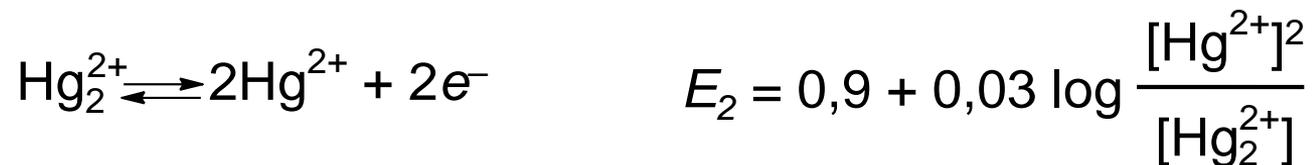
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

- 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 Hg_2^{2+} precipita formando Hg_2Cl_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 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 Cu_2O , PbO_2 , 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 Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg e HgO .
- L'equilibrio fra Hg^{2+} e Hg_2^{2+} è retto dalla relazione:



- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e 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 Hg^{2+} e HgO (soluzione satura, essendo 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

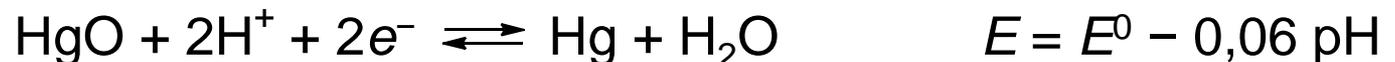
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e 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:

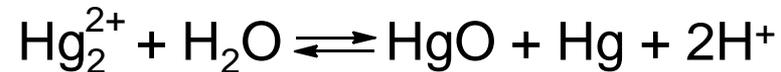


- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

Ossidoriduzione e Precipitazione

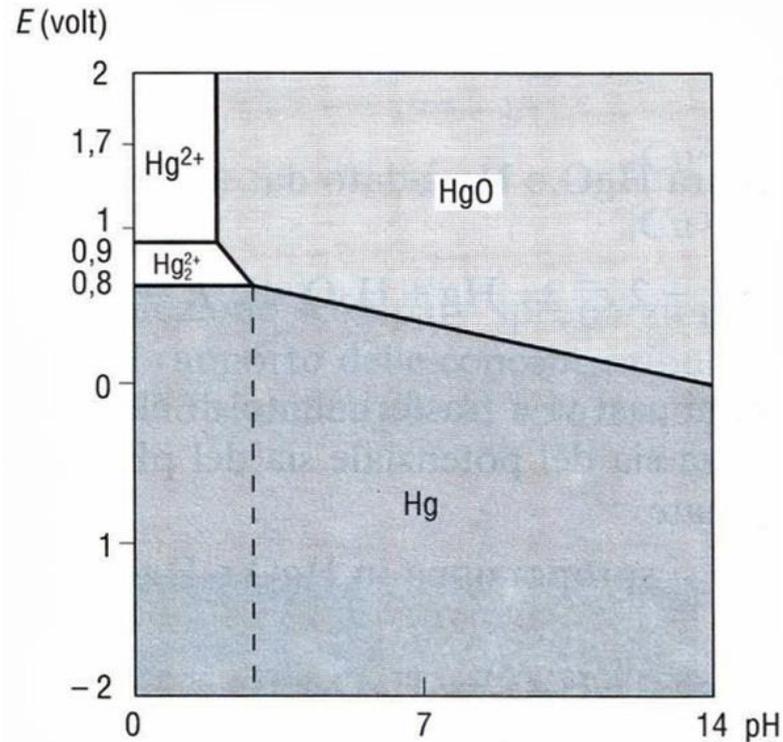
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- A pH \approx 3, 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 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 Cu^+ in soluzione scompare disproporzionando in Cu^{2+} e 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 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, Cu_2O disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

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

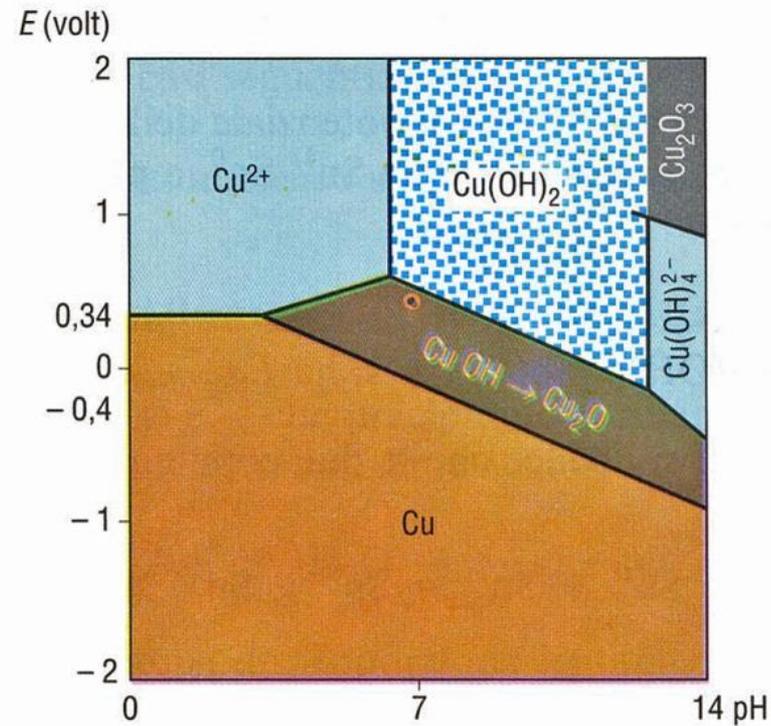
Ossidoriduzione e Precipitazione

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:

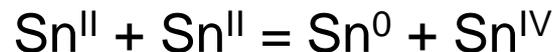


- Il potenziale della coppia $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$, che a $\text{pH} < 12$ è superiore alla coppia $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$, a $\text{pH} > 12$ risulta inferiore.

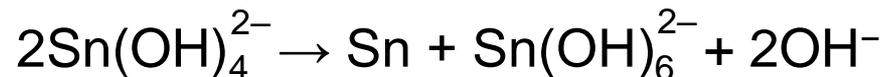
Ossidoriduzione e Precipitazione

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:



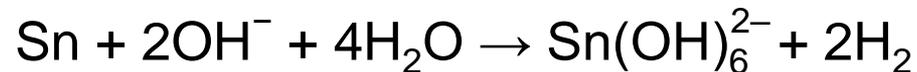
cioè avviene la dismutazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

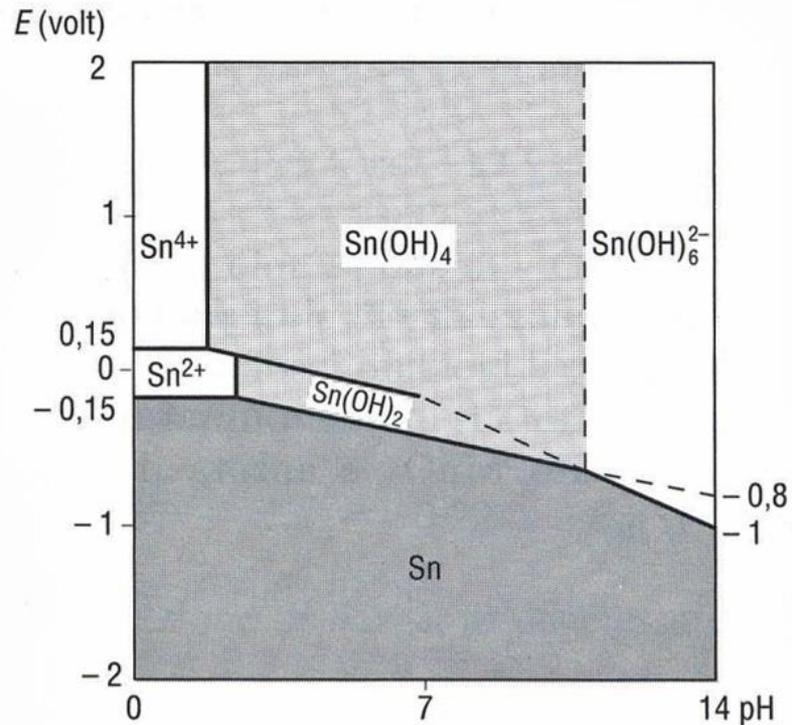
- A questa reazione segue lentamente l'altra:



- 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

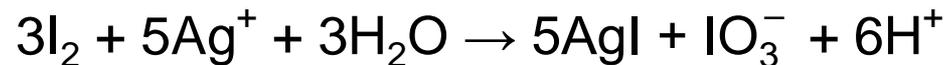
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

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



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



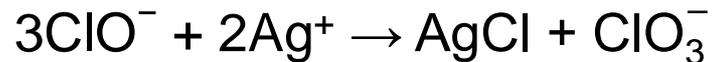
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



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



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Il tetraossomanganato(V), MnO_4^{3-} , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI), MnO_4^{2-} ed il biossido insolubile, MnO_2 .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato MnO_4^- e ancora 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 H₂S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag₂S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H⁺ di H₂S.

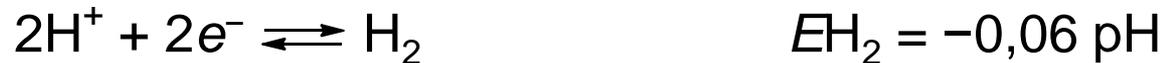
Ossidoriduzione e Precipitazione

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:

