

# 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 2014/2015*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

# Ossidoriduzione e Acidità

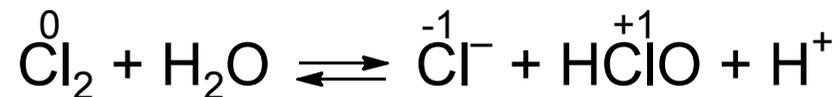
## *Disproporzionamento e pH*

- 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.

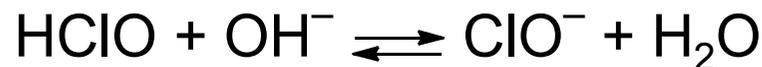
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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*

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

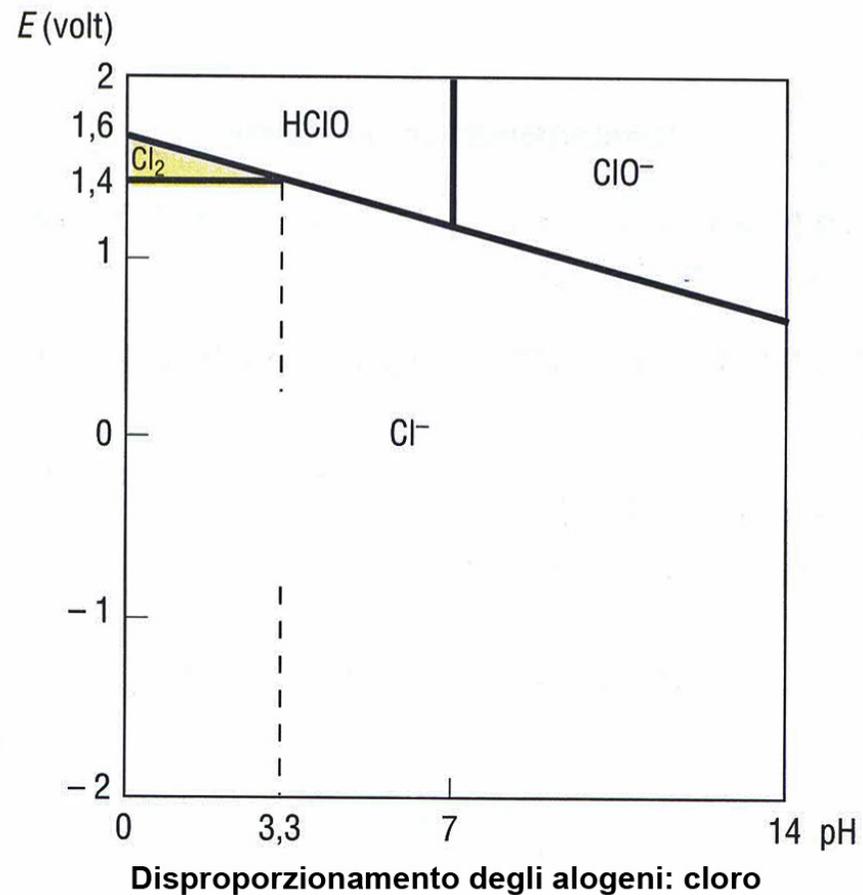
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ , per il quale vale la relazione:

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

- 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 pH = 0 si ha:
  - per  $E < 1,4$  V prevale  $\text{Cl}^-$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E = 1,4$  V si ha  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $1,4 < E < 1,6$  V prevale  $\text{Cl}_2$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E = 1,6$  V si ha  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $E > 1,6$  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 Cl<sub>2</sub> si restringe; in particolare si ha:
  - per pH < 3,3 HClO reagisce con Cl<sup>-</sup> per dare Cl<sub>2</sub> fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
  - per pH = 3,3, Cl<sub>2</sub>, HClO e Cl<sup>-</sup> sono in equilibrio in concentrazione pari a 1·10<sup>-2</sup>M;
  - per pH > 3,3 Cl<sub>2</sub> non è più stabile in concentrazione pari a 1·10<sup>-2</sup>M, ma disproporziona secondo la reazione:

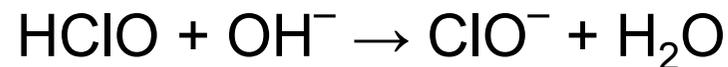


# Ossidoriduzione e Acidità

## *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.

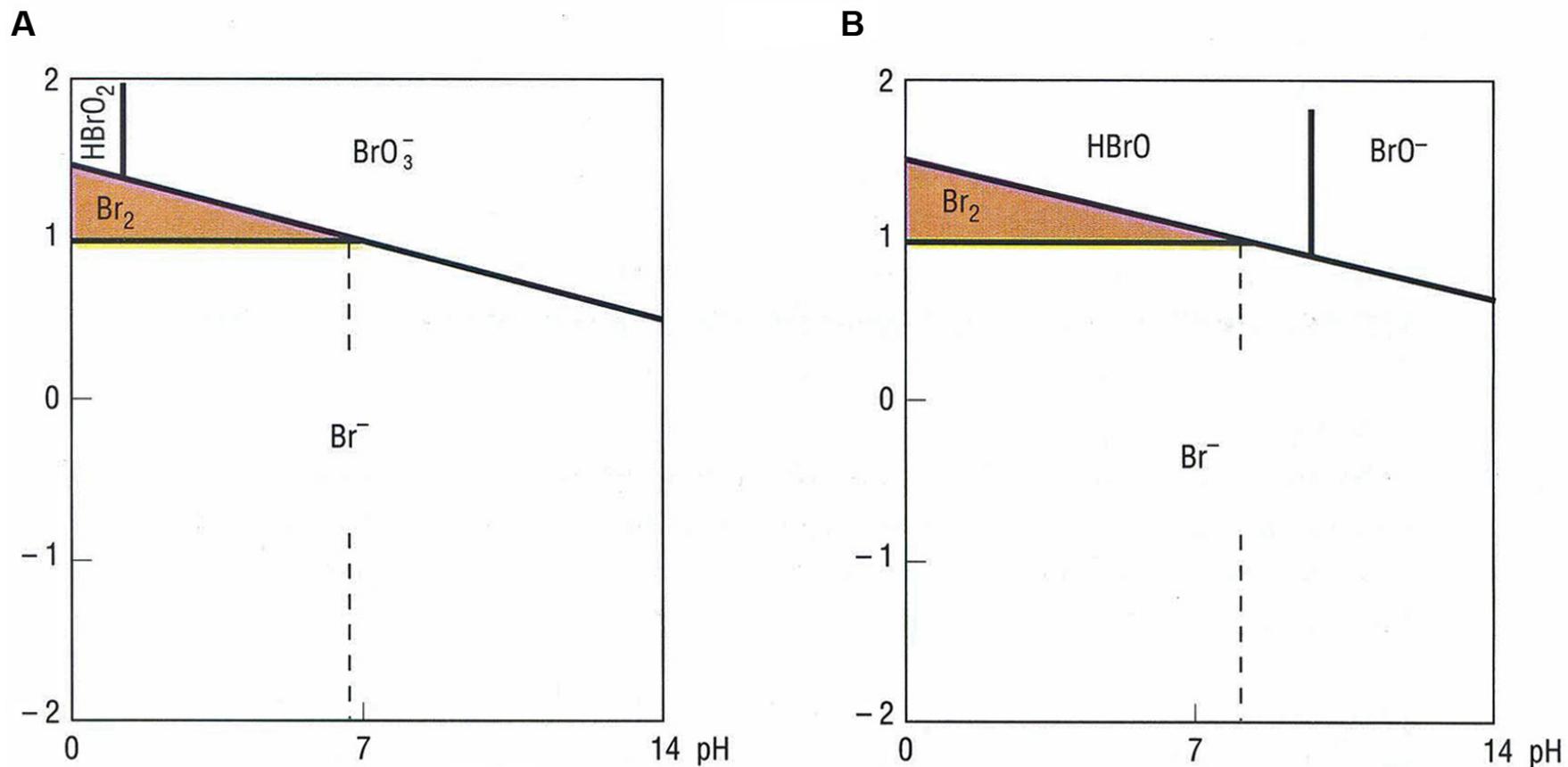
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- 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

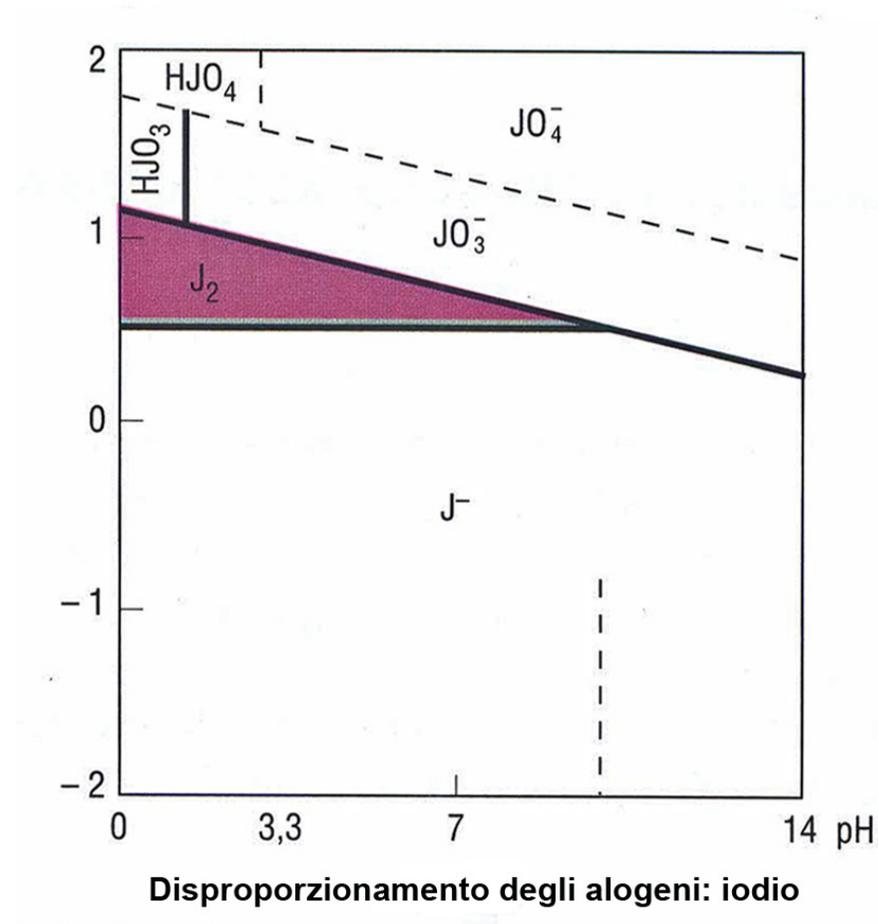
## Disproporzionamento e pH: alogeni



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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

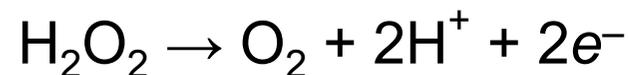
## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- 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*

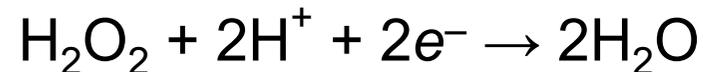
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata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



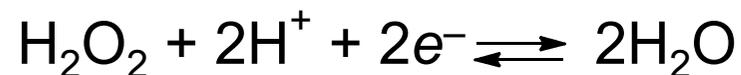
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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:



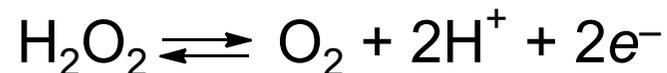
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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:



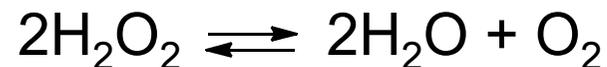
- Essendo  $E^0 = 0,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{O}_2] = 1$ , si ha:

## 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.

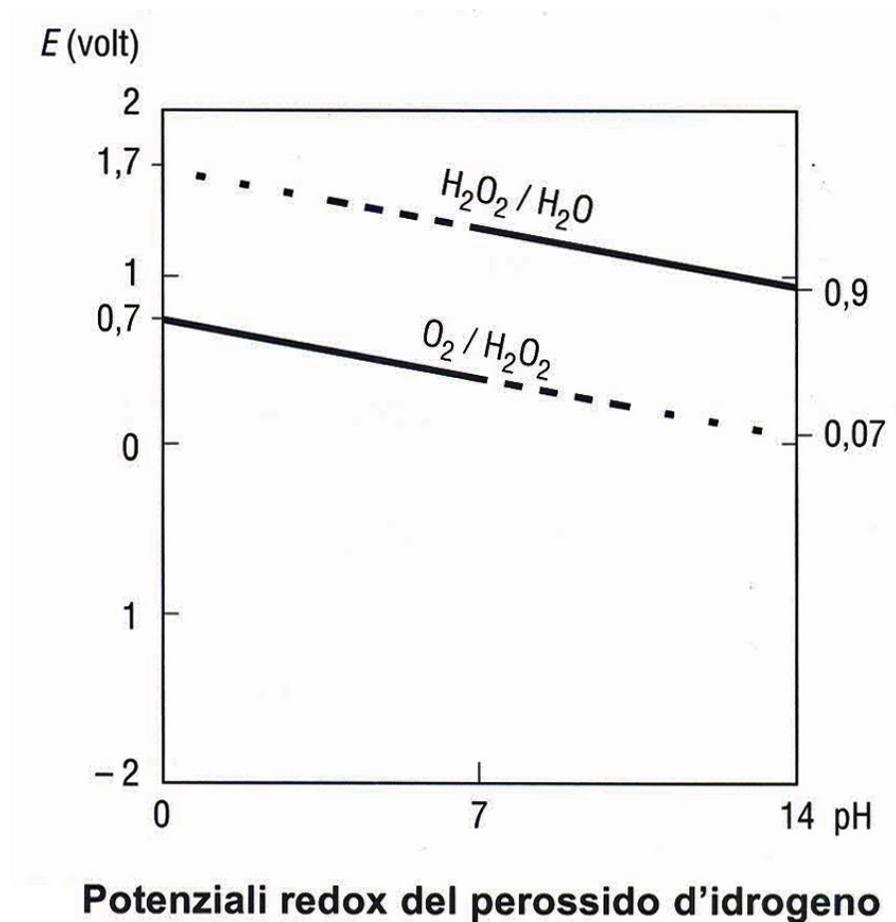
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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*



# 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:

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

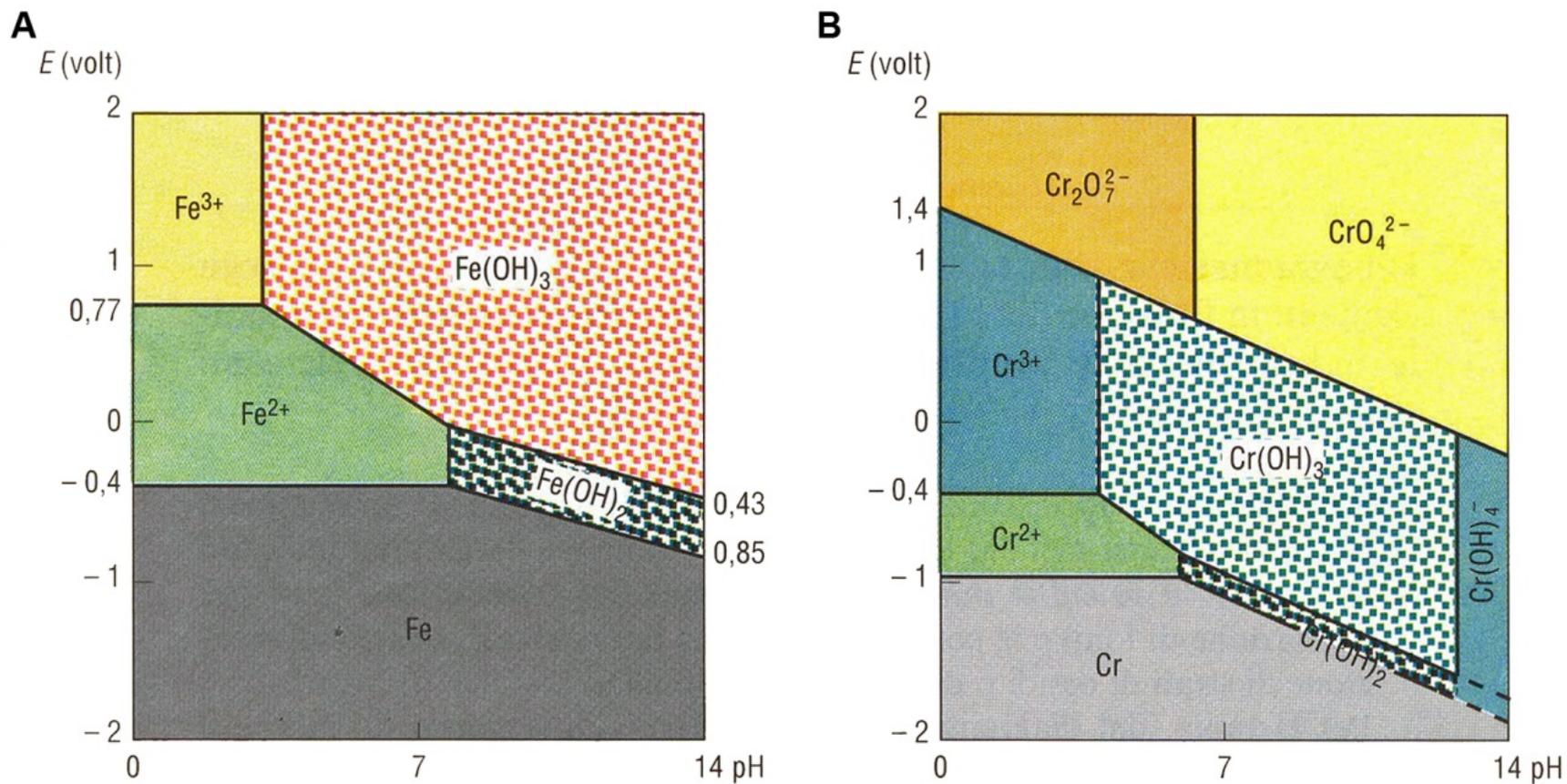
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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

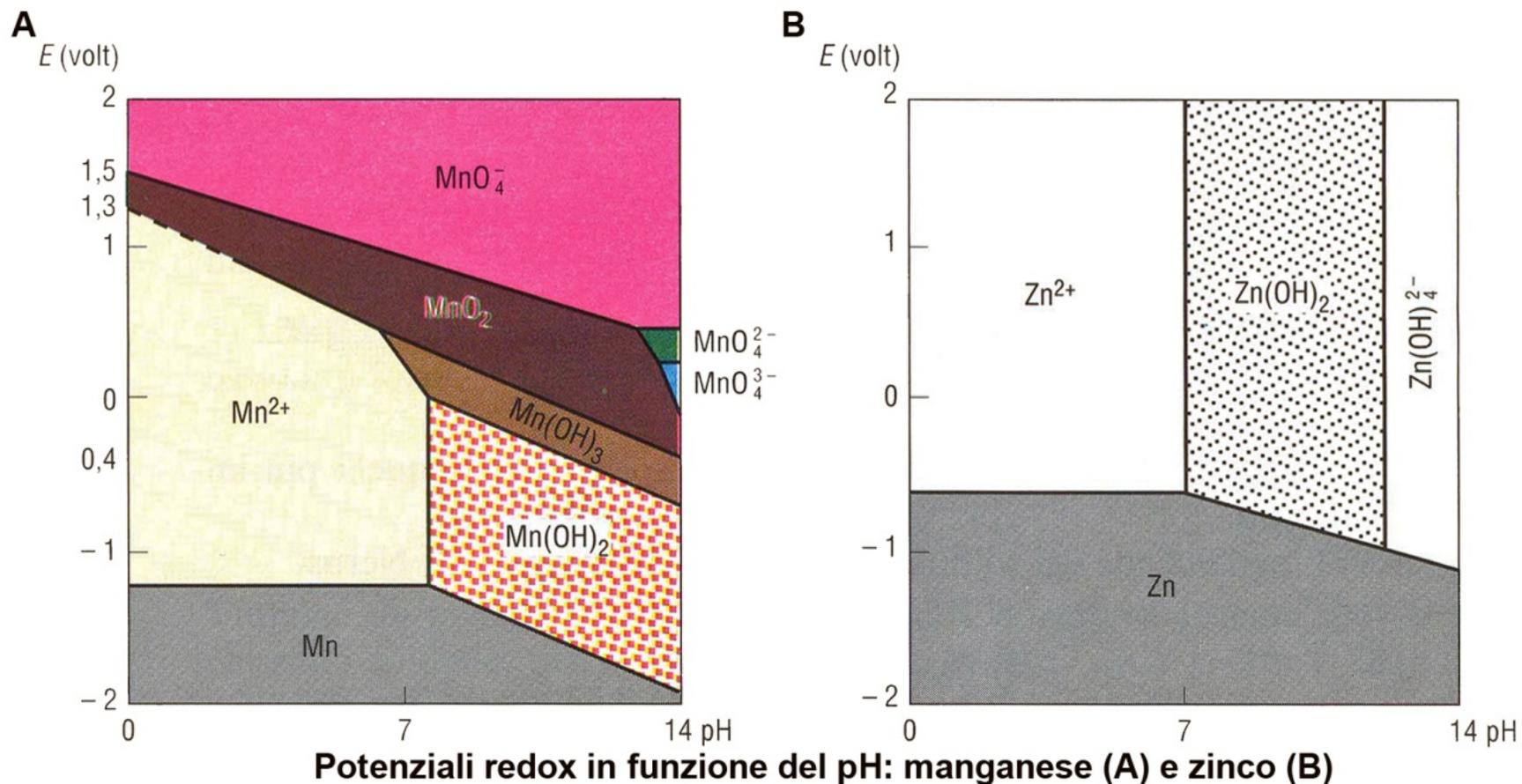
## Potenziali redox in funzione del pH



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

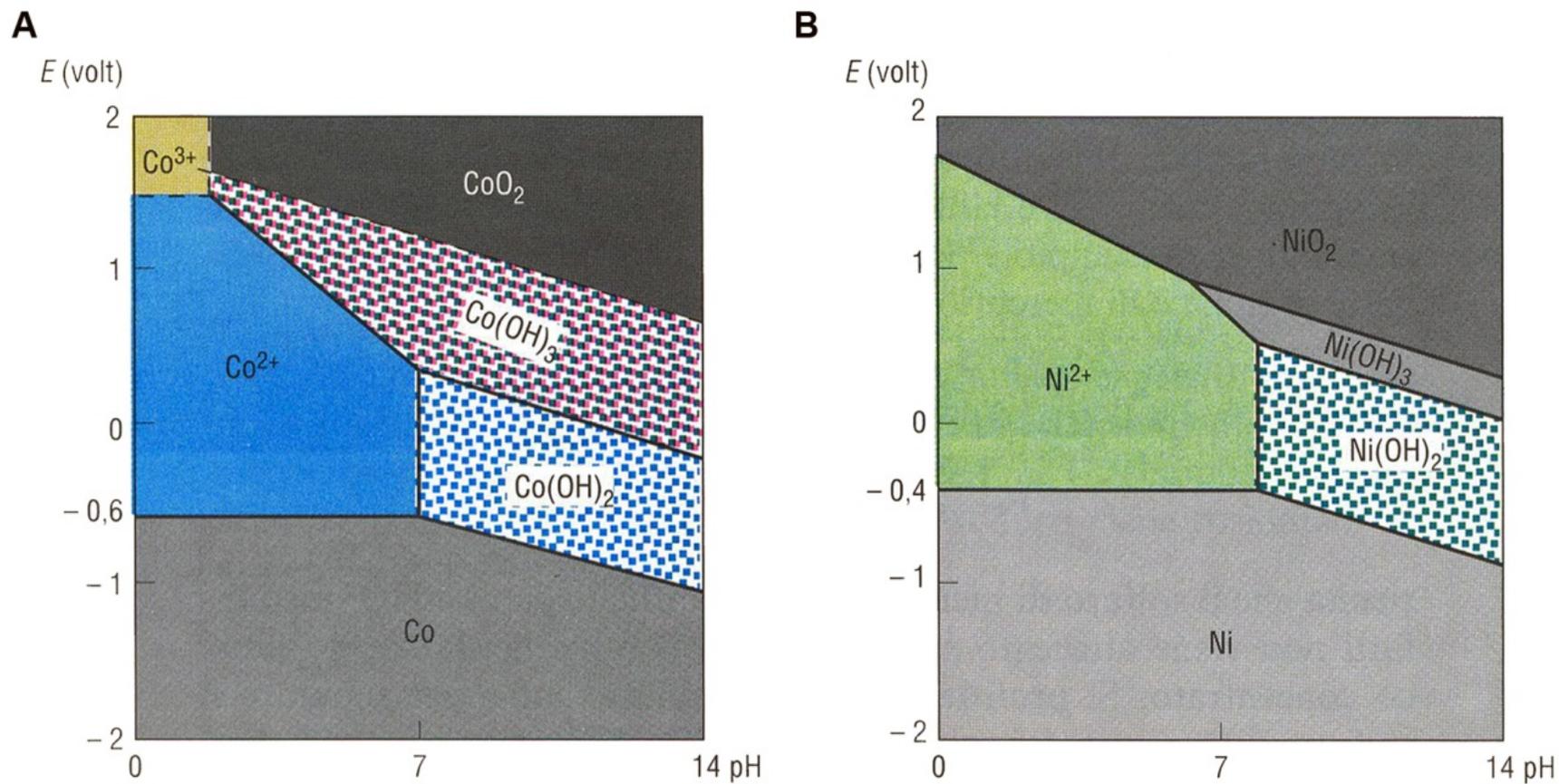
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## 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:

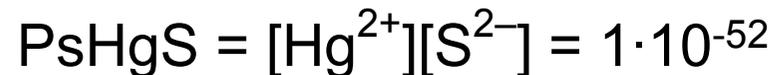
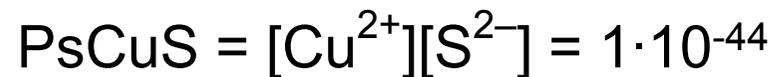
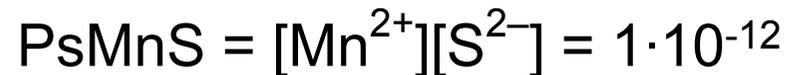
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- 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:



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

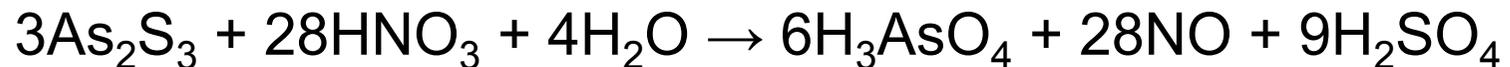
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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:



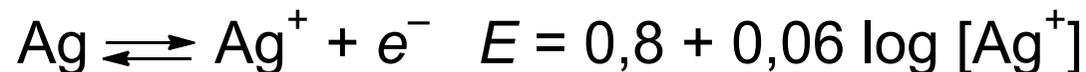
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO<sub>3</sub> concentrato secondo la reazione:



# 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:

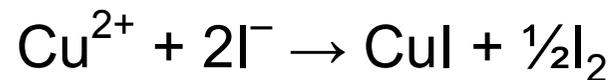
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

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

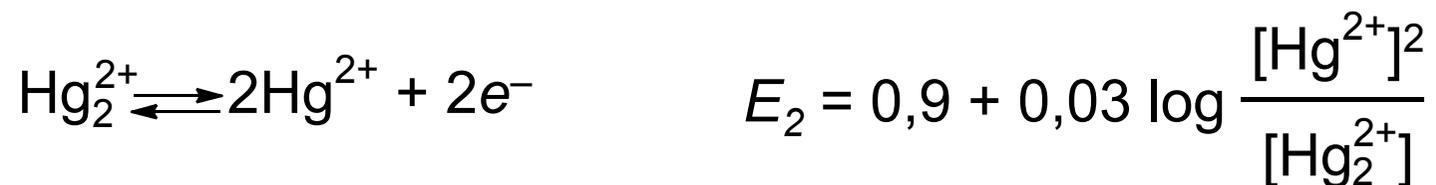
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

- 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  $\text{Hg}_2^{2+}$  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  $\text{Hg}^{2+}$  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:

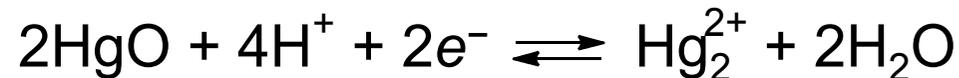


- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

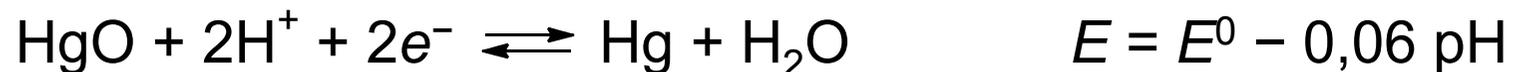
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- 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:

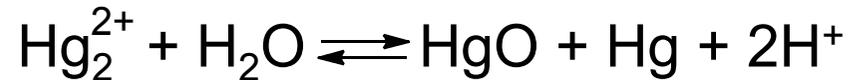


- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

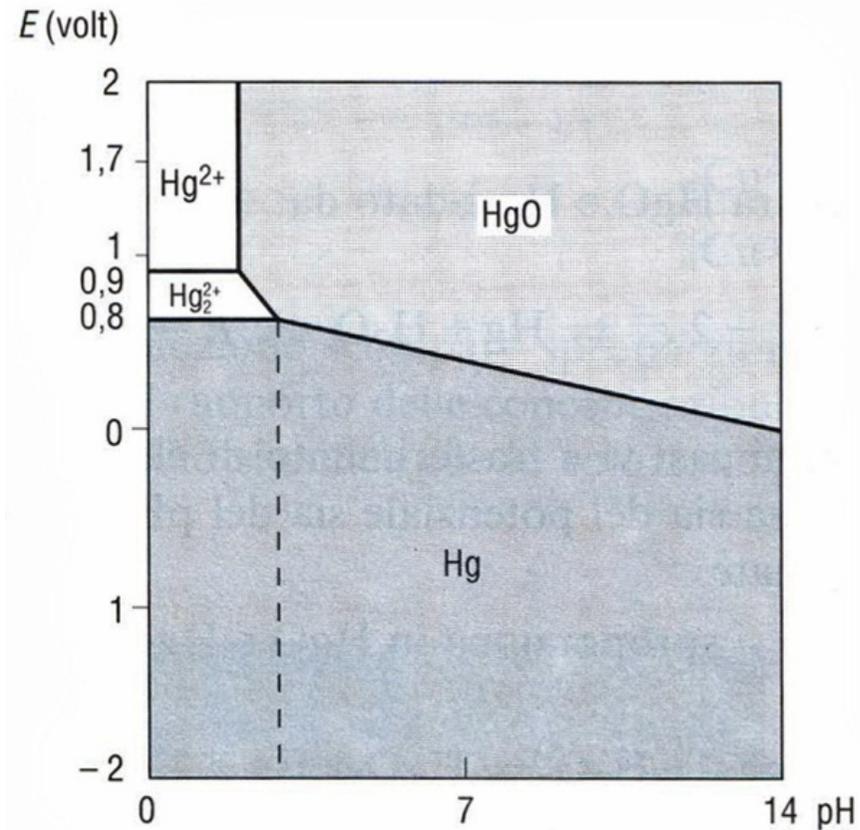
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- 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:

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

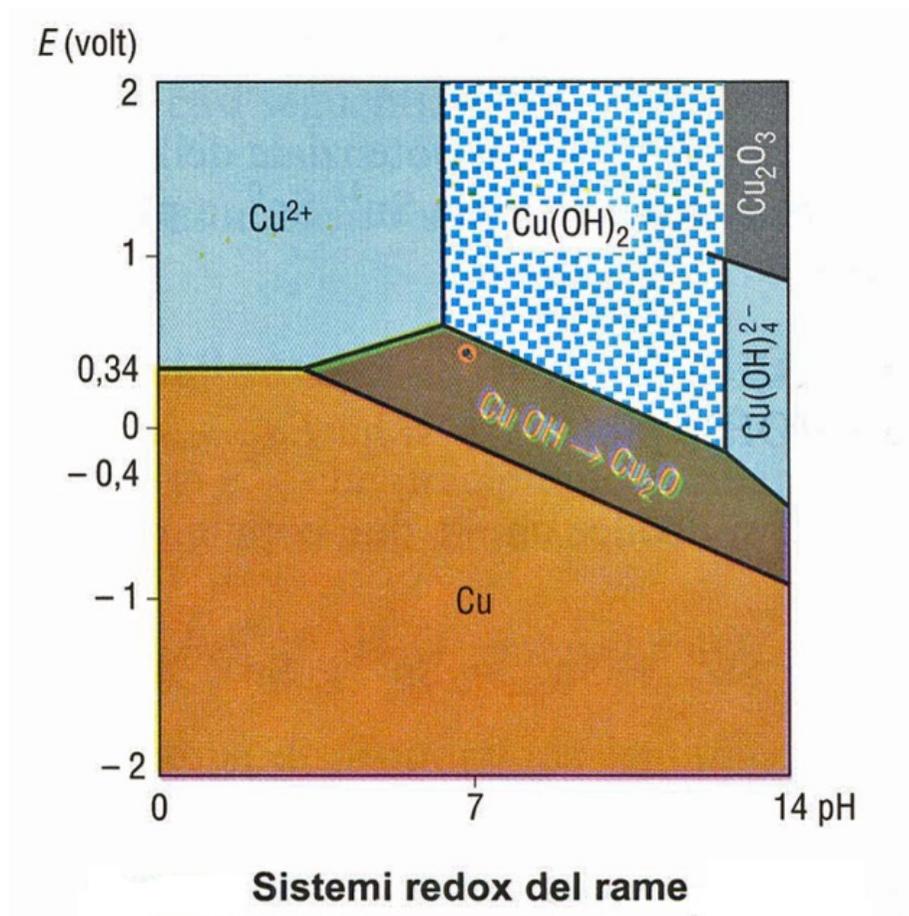
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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*



# 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.

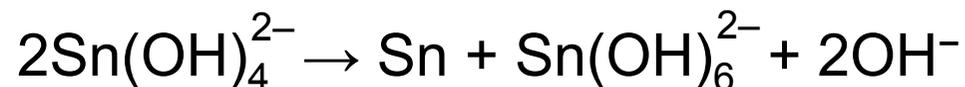
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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:



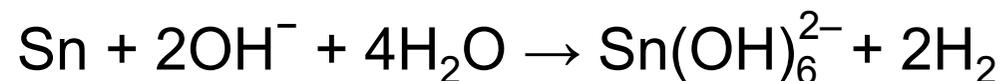
cioè avviene la dismutazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

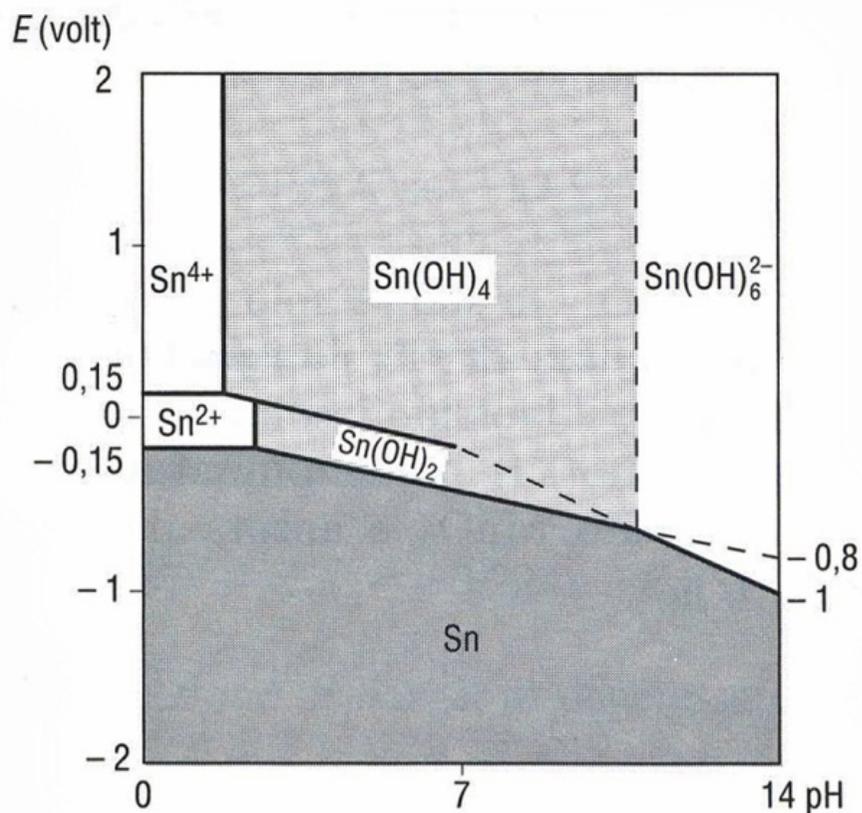
- A questa reazione segue lentamente l'altra:



- 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**

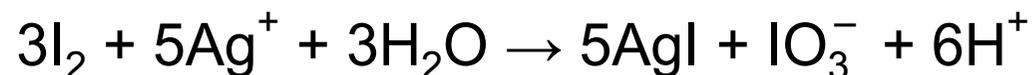
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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 AgI, lo iodio disproporziona finanche in ambiente acido:



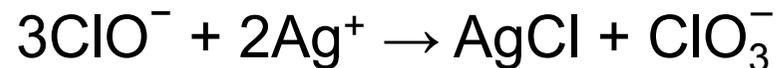
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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  $E_{\text{Ag}} = -0,22 \text{ V}$ .
- Confrontando i 3 valori ottenuti:

$$E_{\text{O}_2} = +0,87 \text{ V} \quad E_{\text{Ag}} = -0,22 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

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

