

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 2012/2013

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.*

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

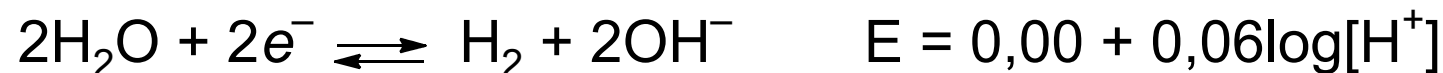
Conseguenze della velocità delle reazioni redox

- 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 :



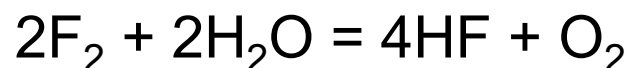
o come riducente



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

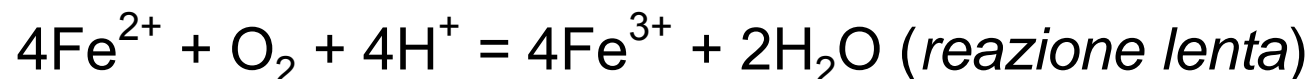
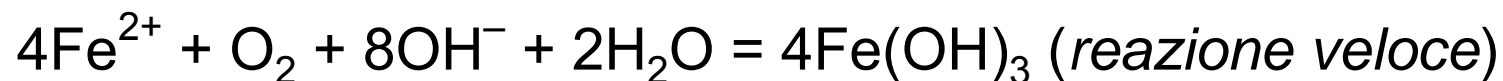
- Analogamente, il sodio, che è un fortissimo riducente, reagisce con l'acqua in modo violento liberando idrogeno:



- *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

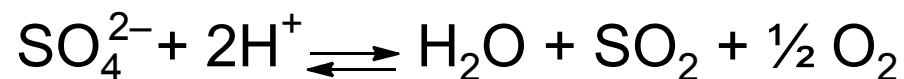


- *Esempio 3.* Gli ioni NO_3^- e NO_2^- a $\text{pH} = 0$ hanno potenziali redox quasi uguali (0,96 e 0,99 V, rispettivamente).
- Tuttavia, l'acido nitroso agisce da ossidante molto più rapidamente dell'acido nitrico; quest'ultimo ossida rapidamente solo quando è concentrato o in presenza di riducenti molto forti.

Ossidazione e Riduzione

Conseguenze della velocità delle reazioni redox

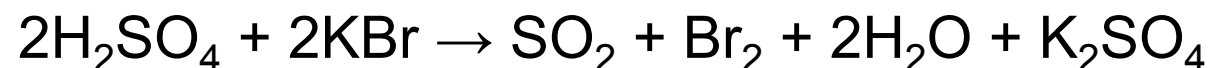
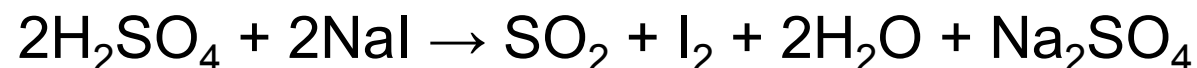
- *Esempio 4.* L'acido solforico agisce da ossidante secondo la reazione:



- 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:

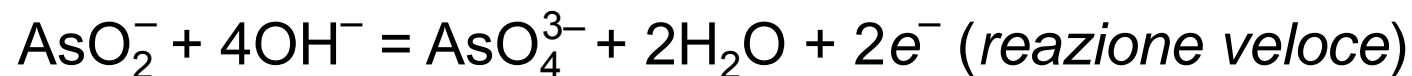
Ossidazione e Riduzione

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

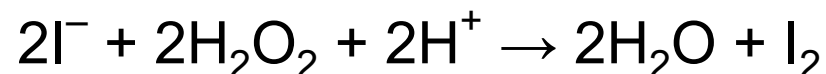
Conseguenze della velocità delle reazioni redox

- 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

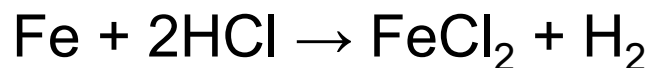
Serie elettrochimica dei metalli

- 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

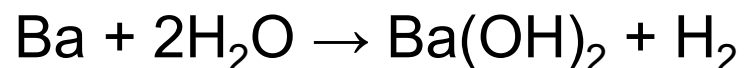
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- L'*attacco di un metallo*, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1 N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie 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

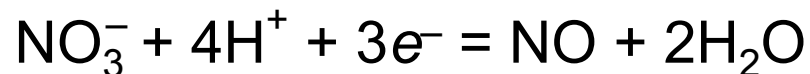
- I metalli molto riducenti (alcalini, alcalino-terrosi, ecc.) vengono ossidati persino dagli ioni H^+ dell'acqua; ad esempio:



- 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^+ , 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^+) 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* ($\text{XLi} = 1$; $\text{XCes} = 0,7$).

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

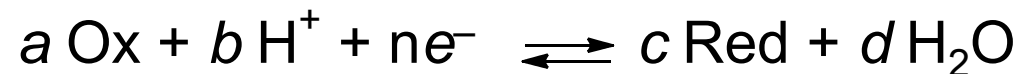
Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- 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 (reazione protolitica), 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 pH = 0, coincide con la formula di Nernst; ciò significa che, per avere il potenziale normale di tali coppie deve essere [Ox] = [Red] e pH = 1.

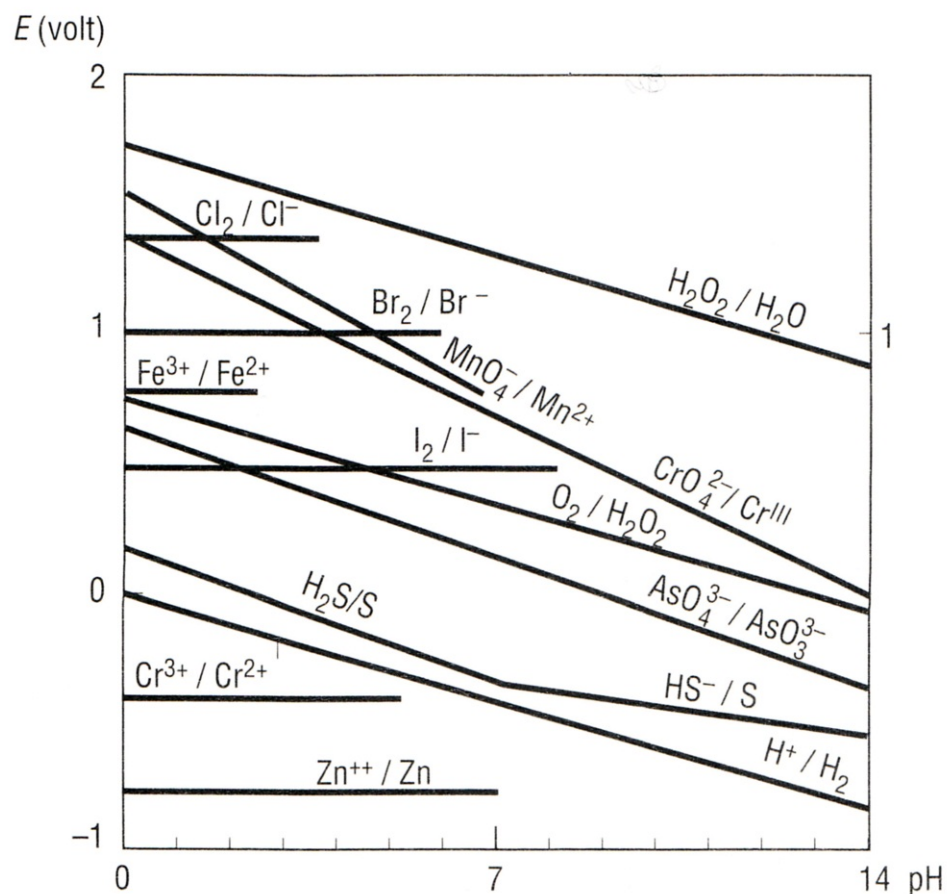
Ossidoriduzione e Acidità

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

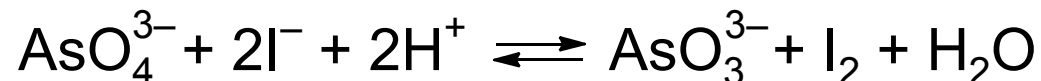


Potenziali redox in funzione del pH

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:



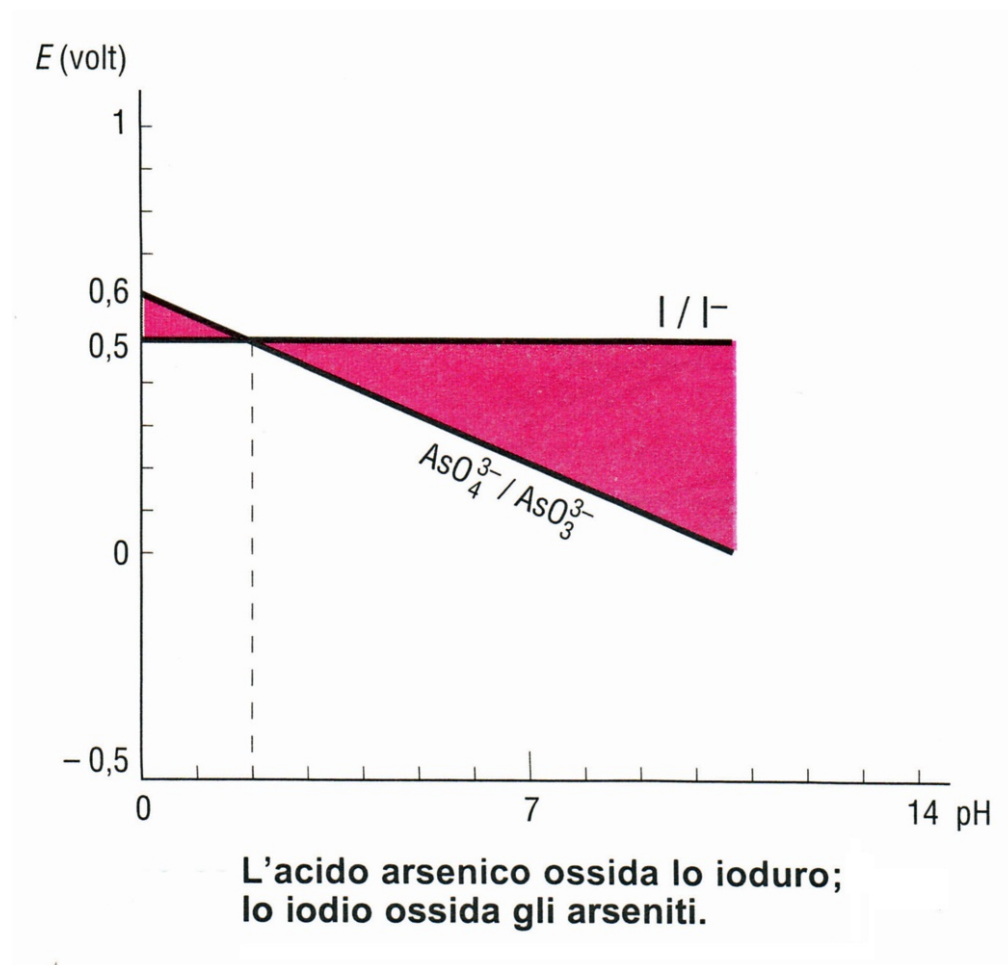
- A pH = 8, si calcola:

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

- 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

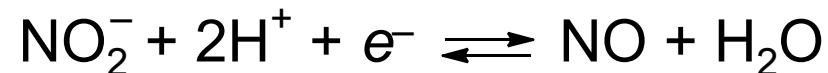
Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione



Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- I nitriti possono agire come ossidanti:



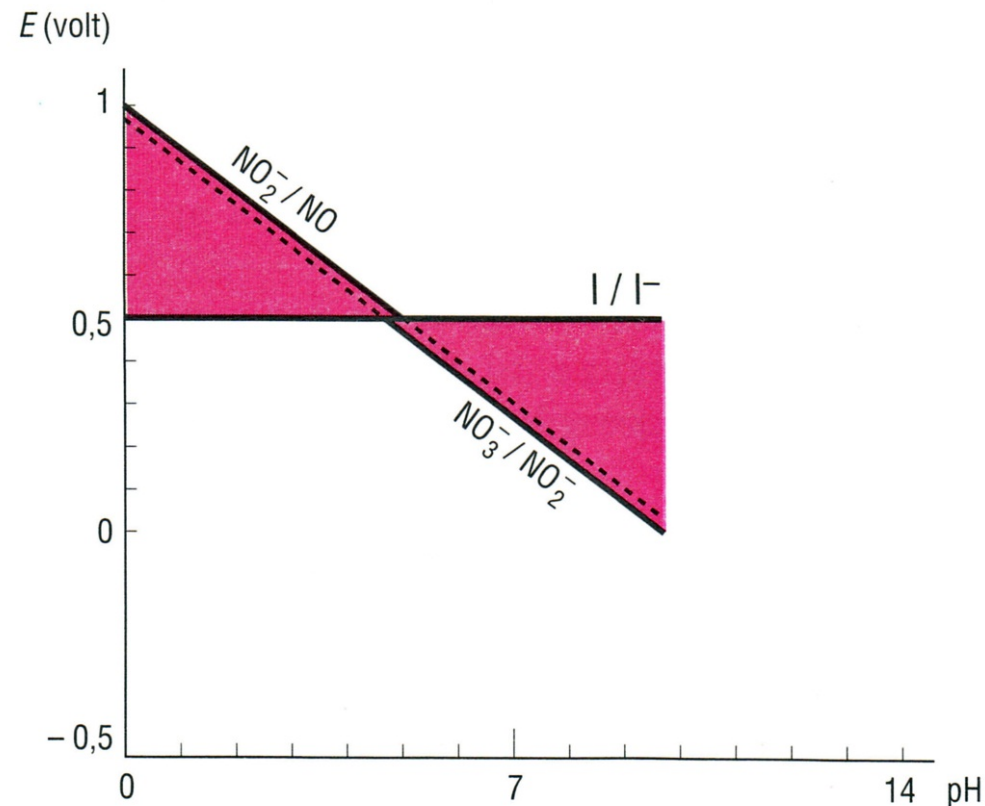
oppure come riducenti:



- 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.