

# 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 2015/2016*

**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

## *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

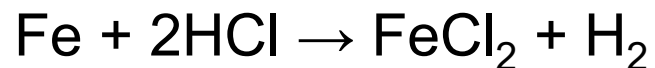
## *Serie elettrochimica dei metalli*

- 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*

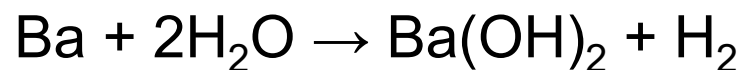
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- *L'attacco di un metallo*, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei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



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



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



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

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

# Ossidazione e Riduzione

## *Elettropositività ed elettronegatività*

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



# Ossidazione e Riduzione

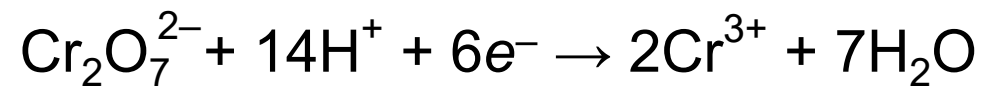
## *Elettropositività ed elettronegatività*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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



# Ossidoriduzione e Acidità

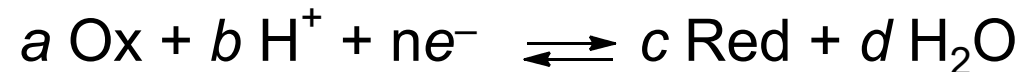
## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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



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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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

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

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

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

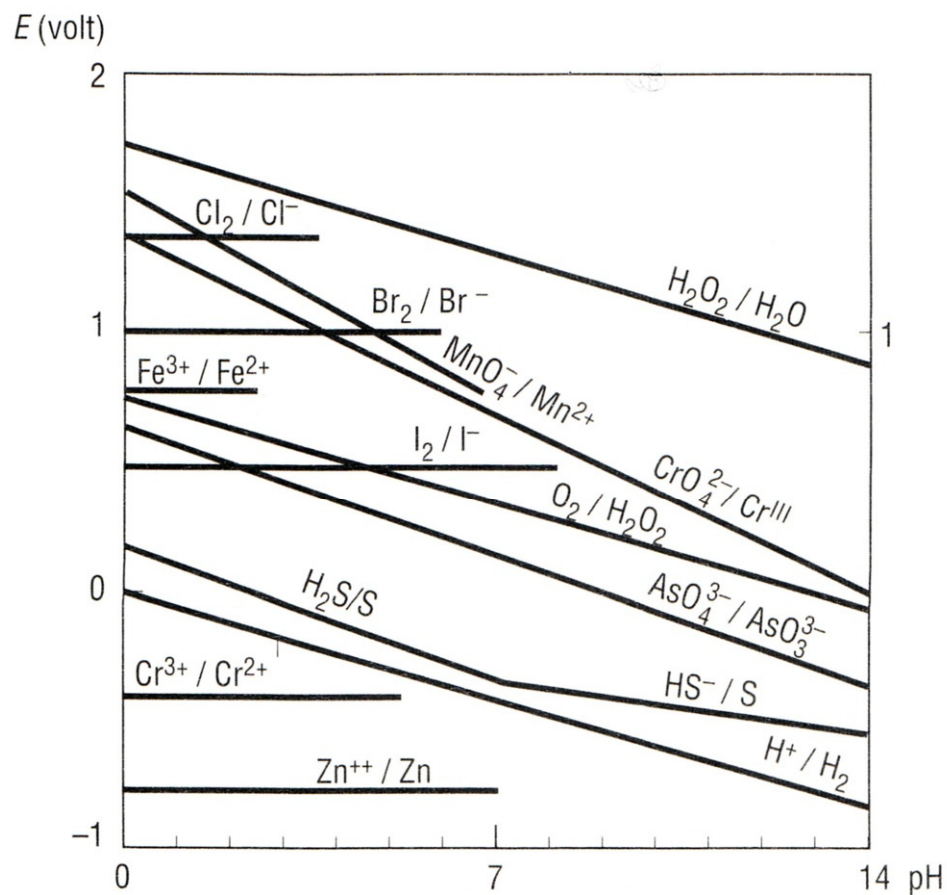
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

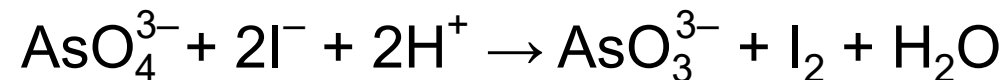


Potenziali redox in funzione del pH

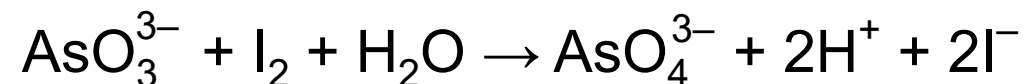
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

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



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

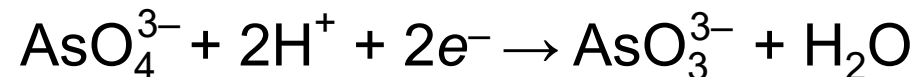




# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- Infatti, per l'equazione:



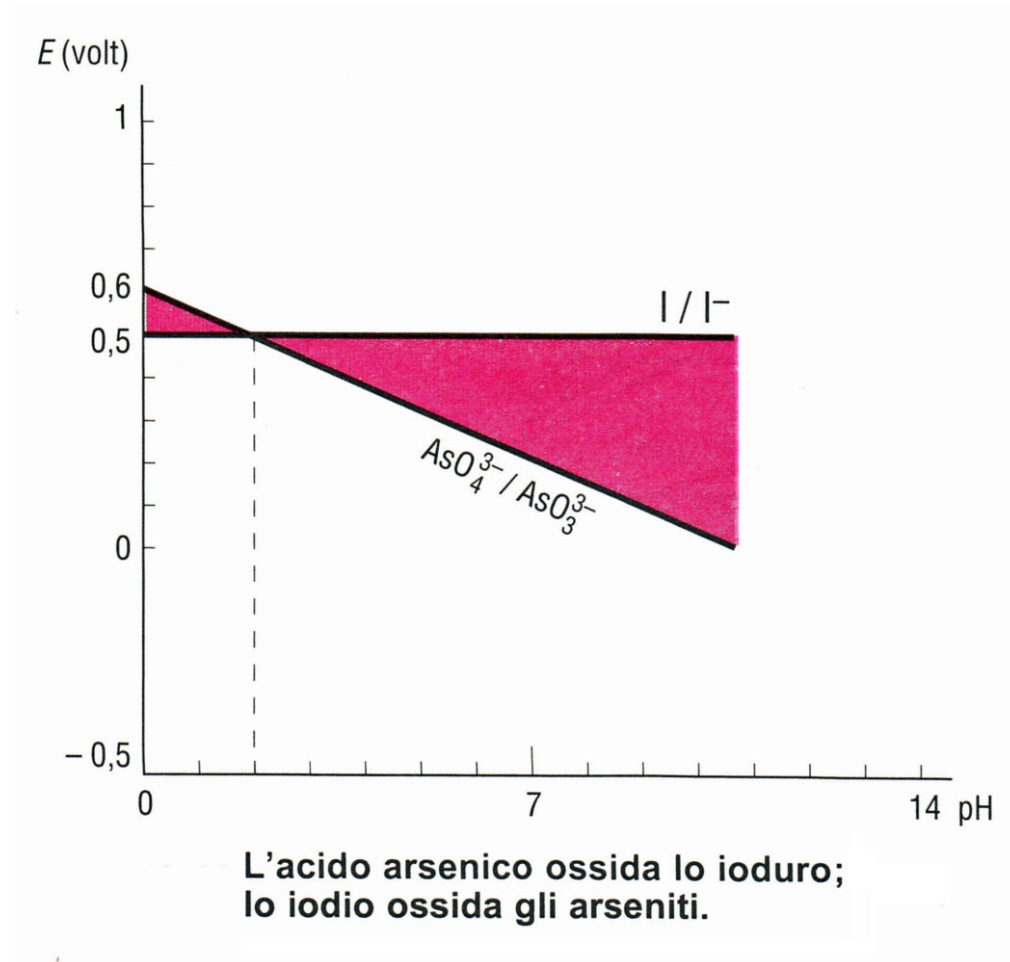
- A pH = 8, si calcola:

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

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

# Ossidoriduzione e Acidità

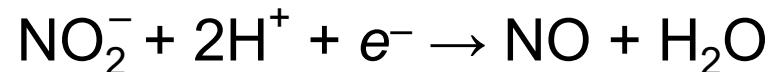
## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*

- I nitriti possono agire come ossidanti:



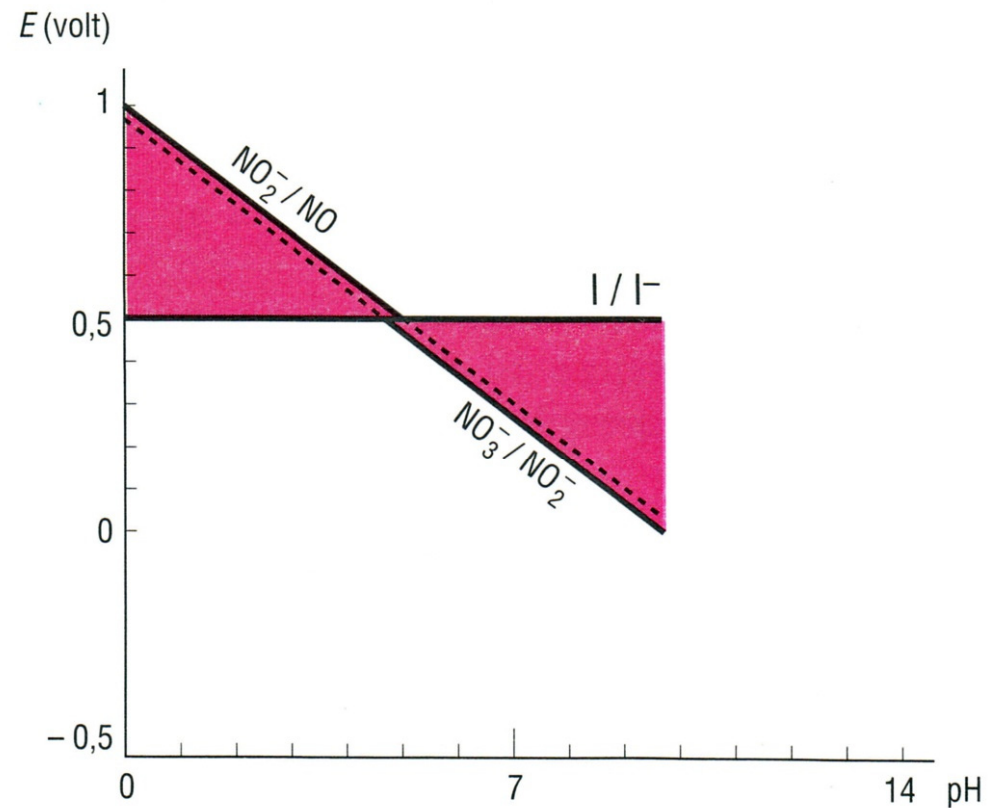
oppure come riducenti:



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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione*



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

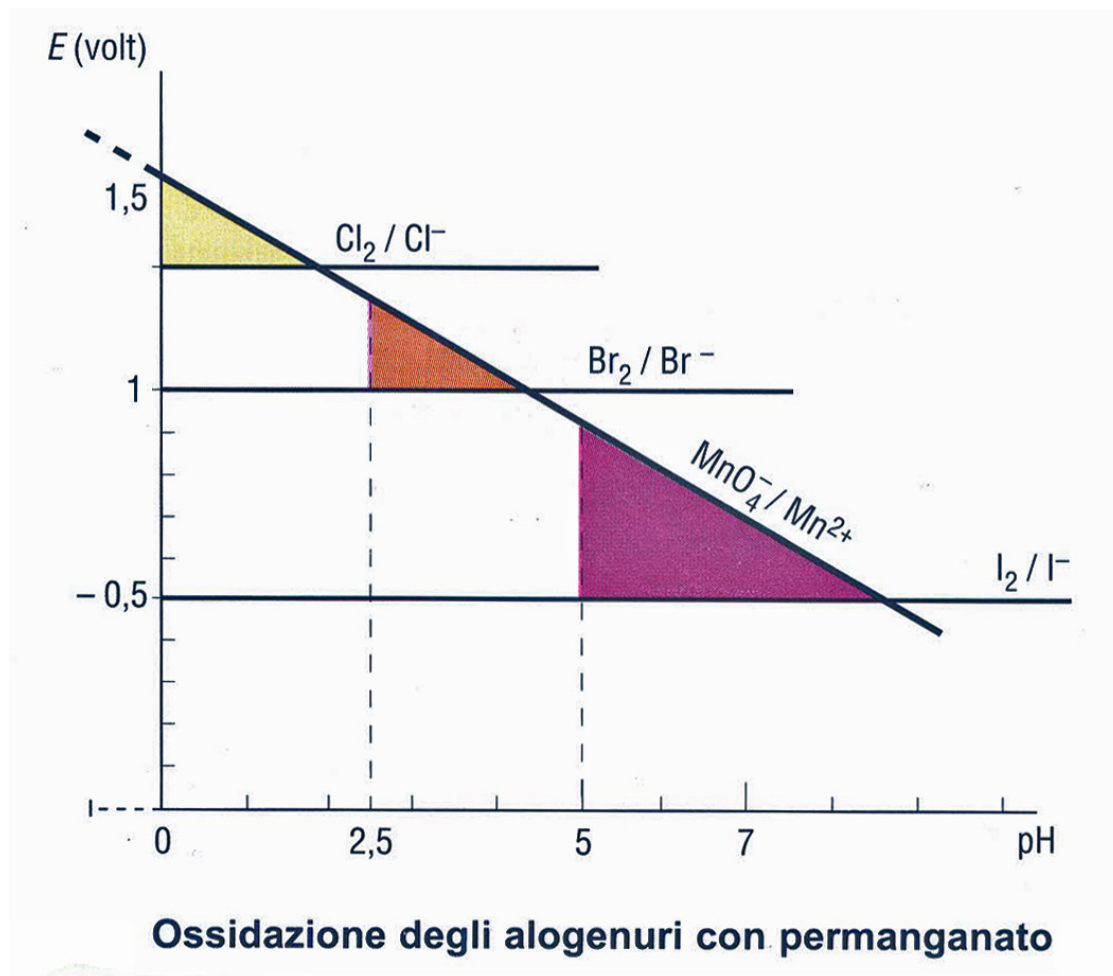
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## Ossidazione degli alogenuri con permanganato



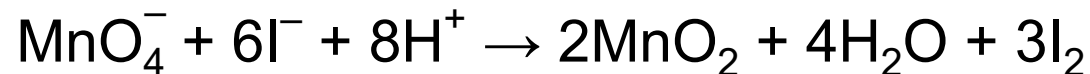
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*



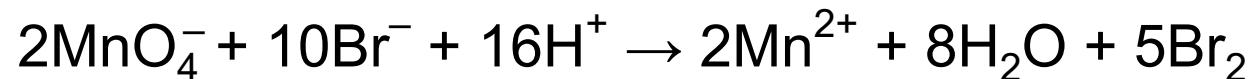
- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata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



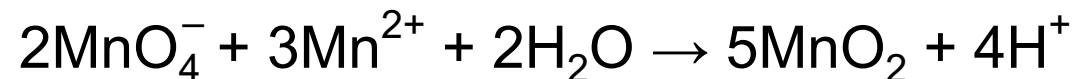
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

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



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



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

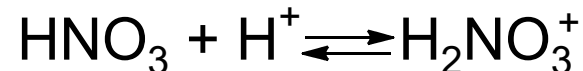
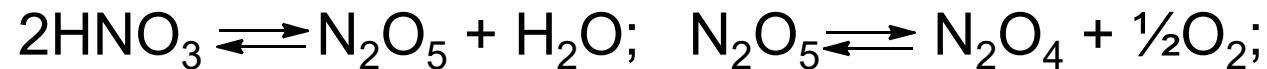
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di  $\text{KMnO}_4$ , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

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

# Ossidoriduzione e Acidità

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

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



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

# Ossidoriduzione e Acidità

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

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

## Ossidoriduzione e Acidità

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

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

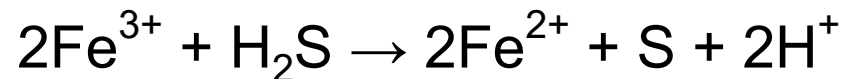
- Per riconoscere il  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in presenza di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  si può eseguire l'ossidazione con  $\text{PbO}_2$  in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

# Ossidoriduzione e Acidità

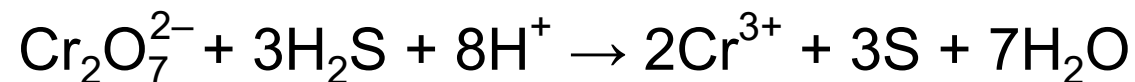
## *Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione*

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

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



- In presenza di bicromati si ha la reazione:





# Ossidoriduzione e Acidità

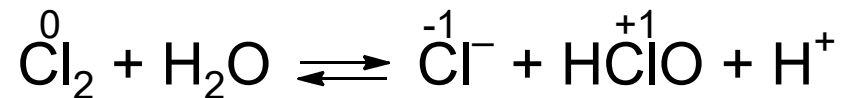
## *Disproporzionamento e pH*

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

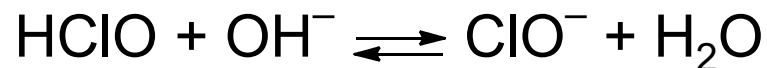
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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



- In ambiente basico si ha:



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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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

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

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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

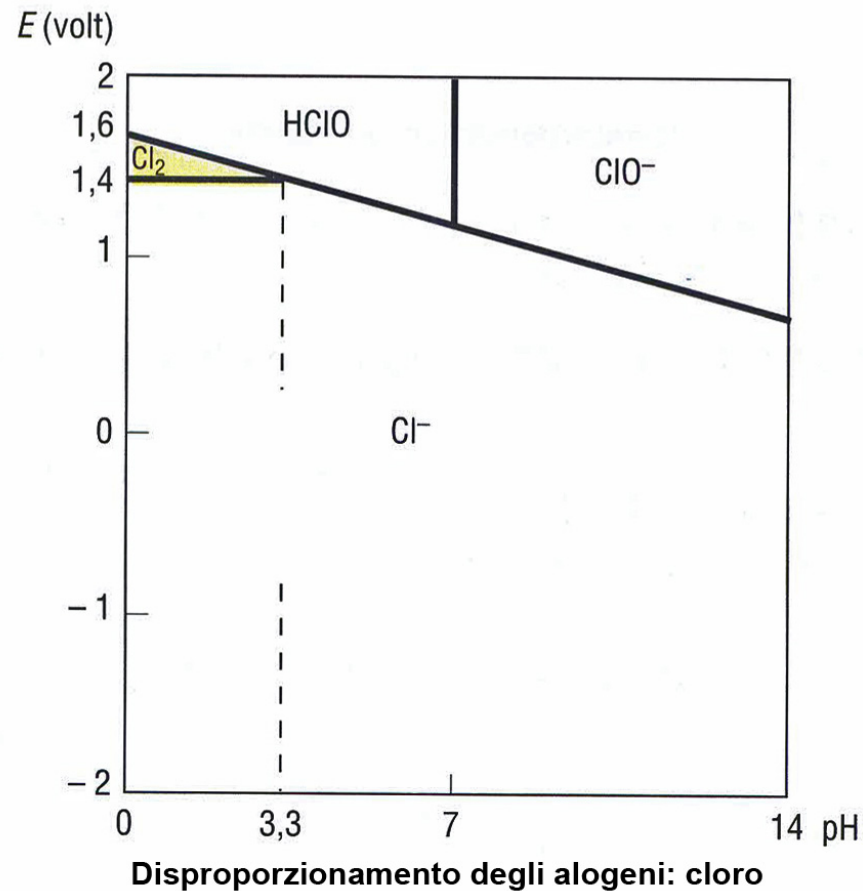
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ , per il quale vale la relazione:

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

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

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



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come risulta dal diagramma, a 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 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:

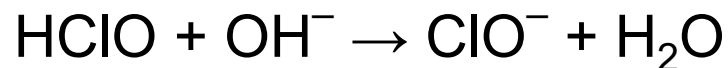


# Ossidoriduzione e Acidità

## *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.

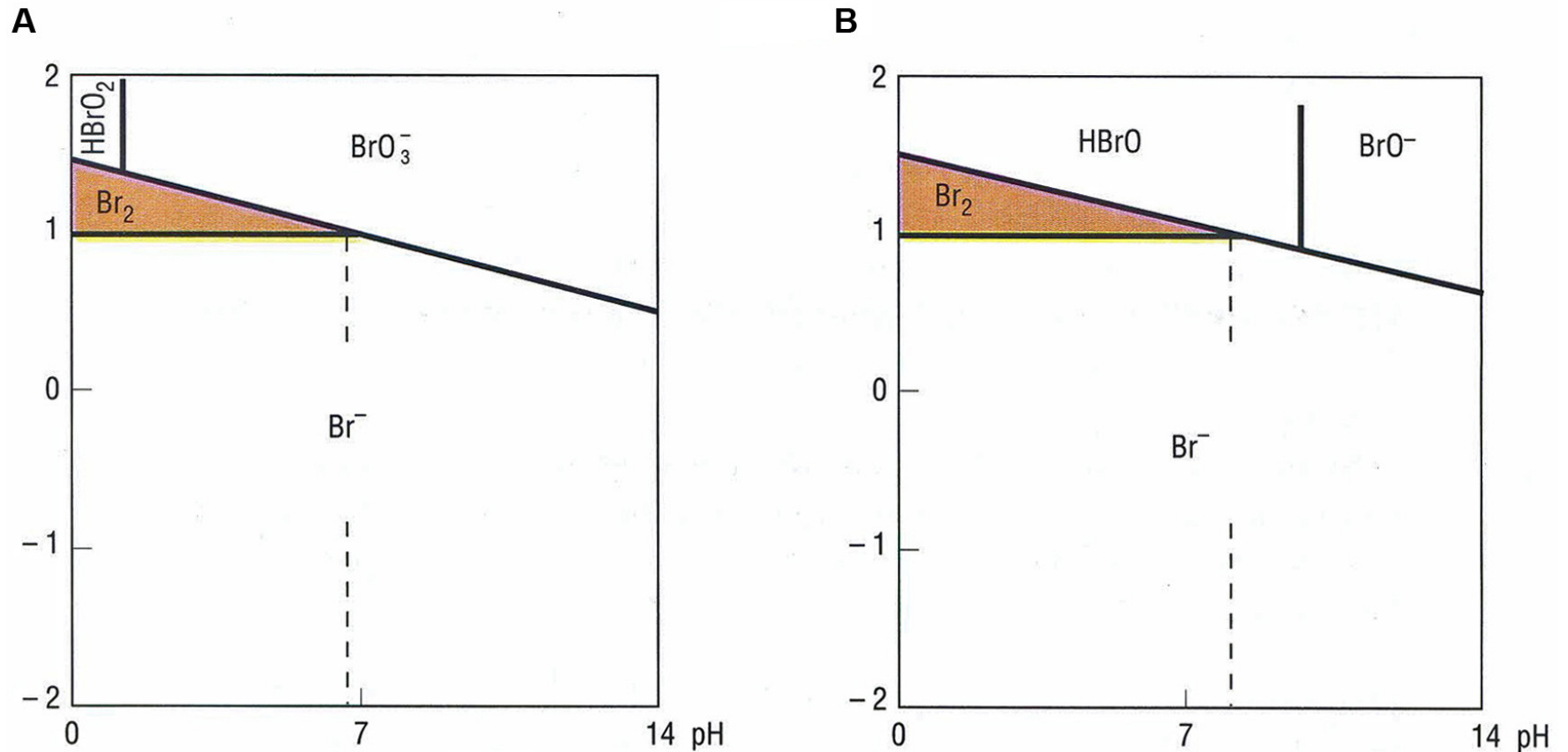
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- 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

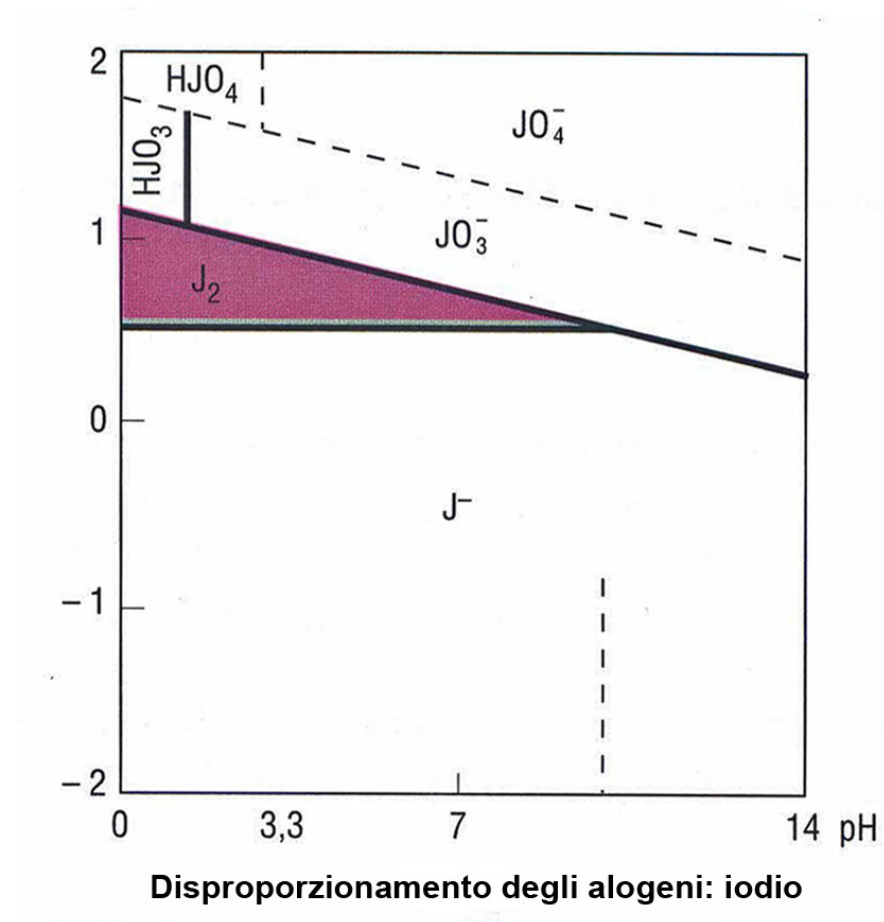
## Disproporzionamento e pH: alogeni



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

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

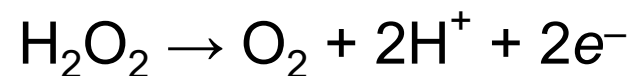
## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- 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*

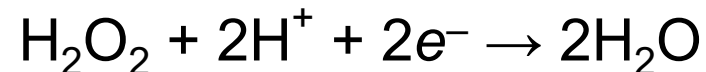
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata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



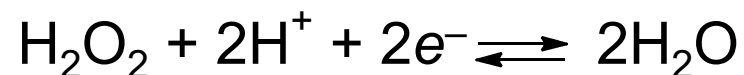
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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:





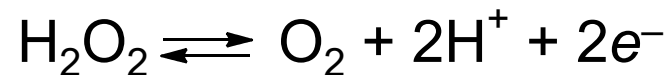
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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:



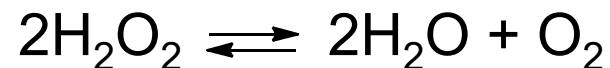
- Essendo  $E^0 = 0,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{O}_2] = 1$ , si ha:

## 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.

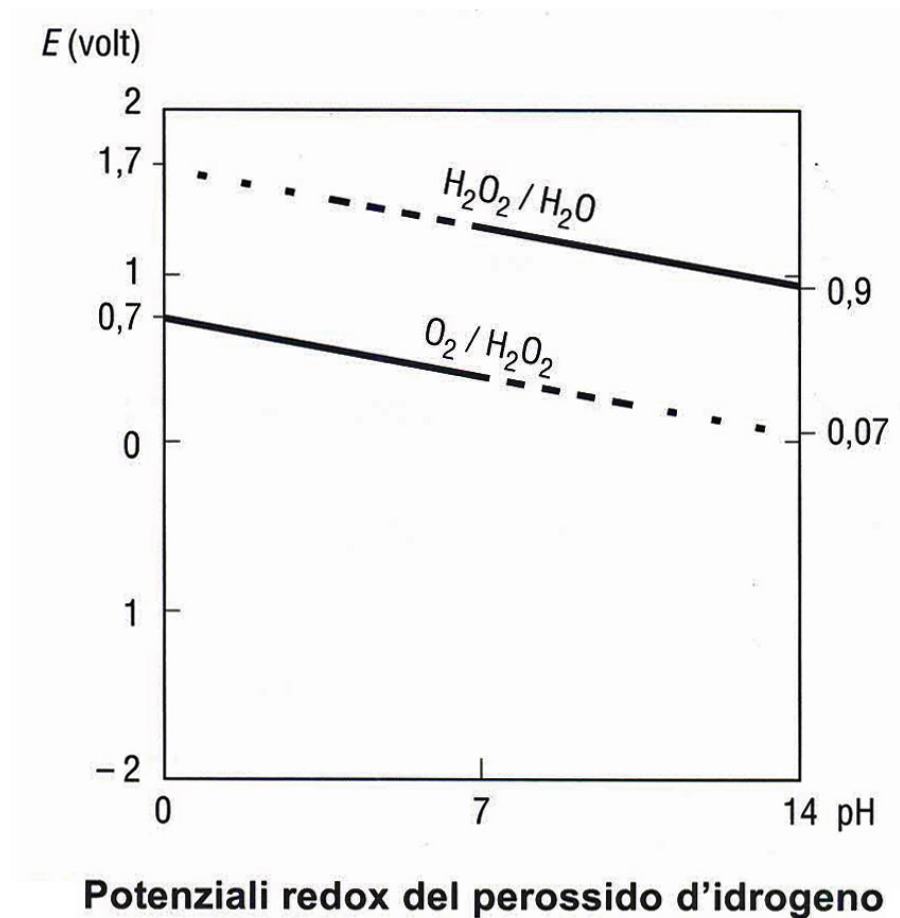
# Ossidoriduzione e Acidità

## *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:

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



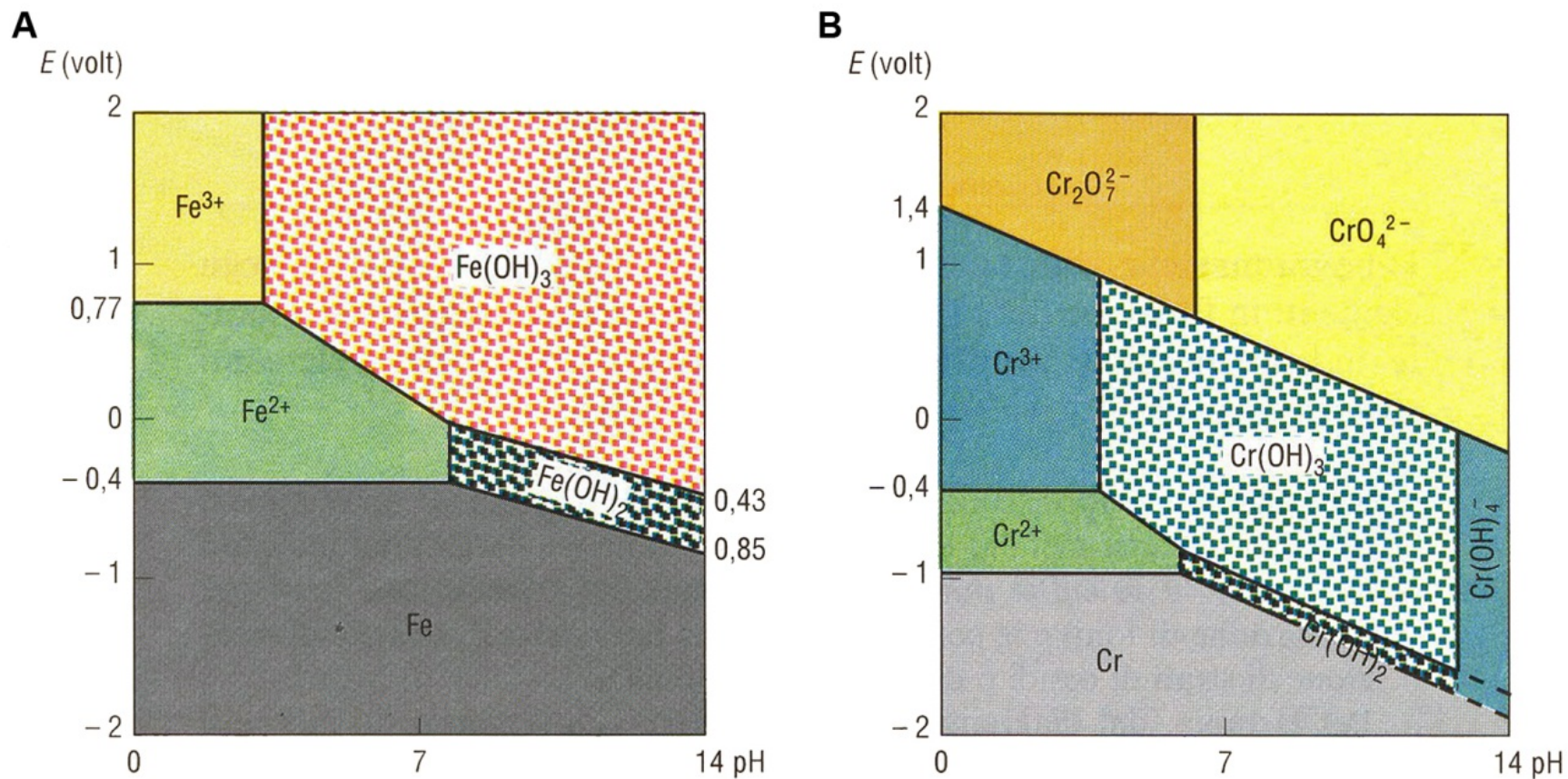
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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

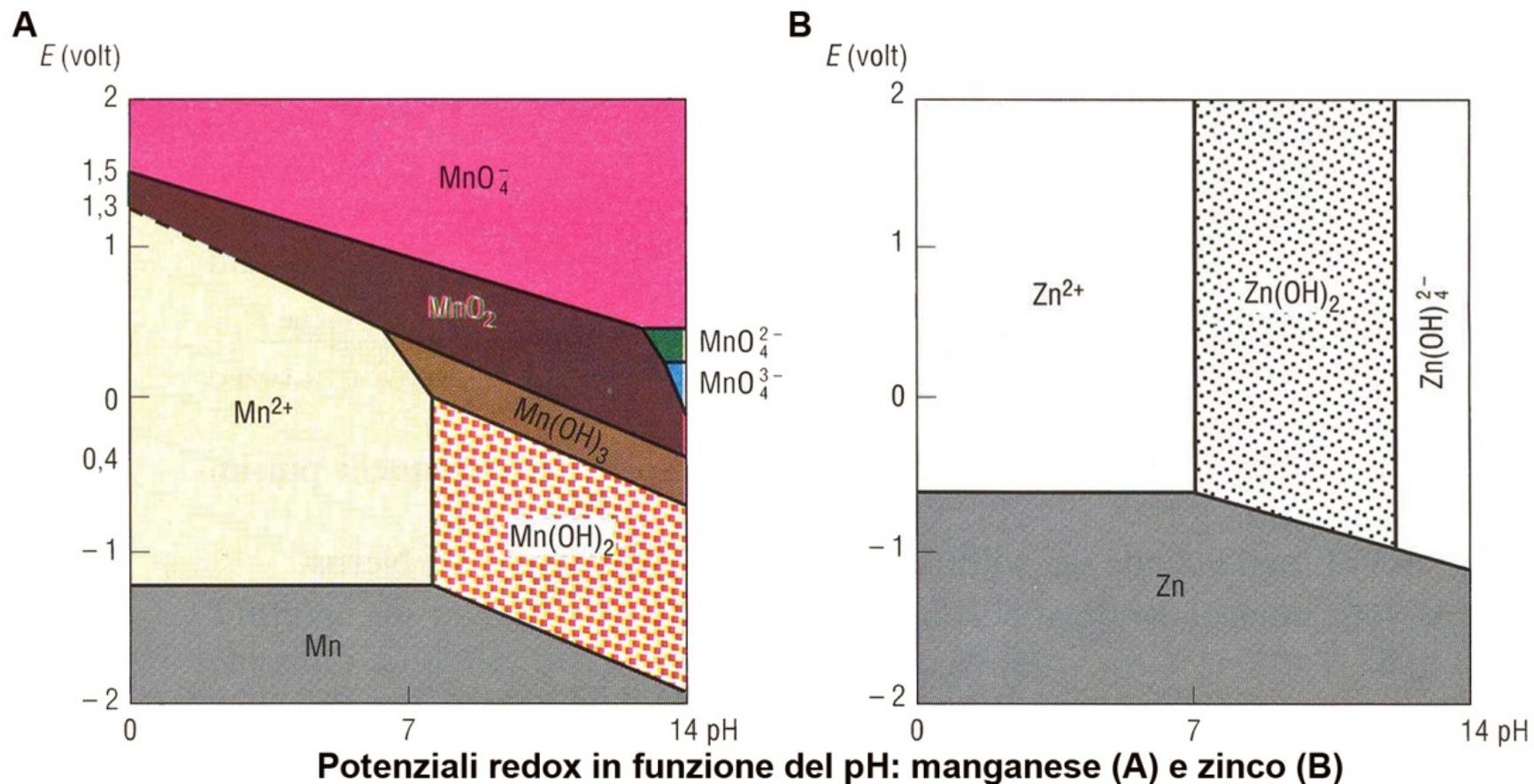
## Potenziali redox in funzione del pH



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

# Ossidoriduzione e Precipitazione

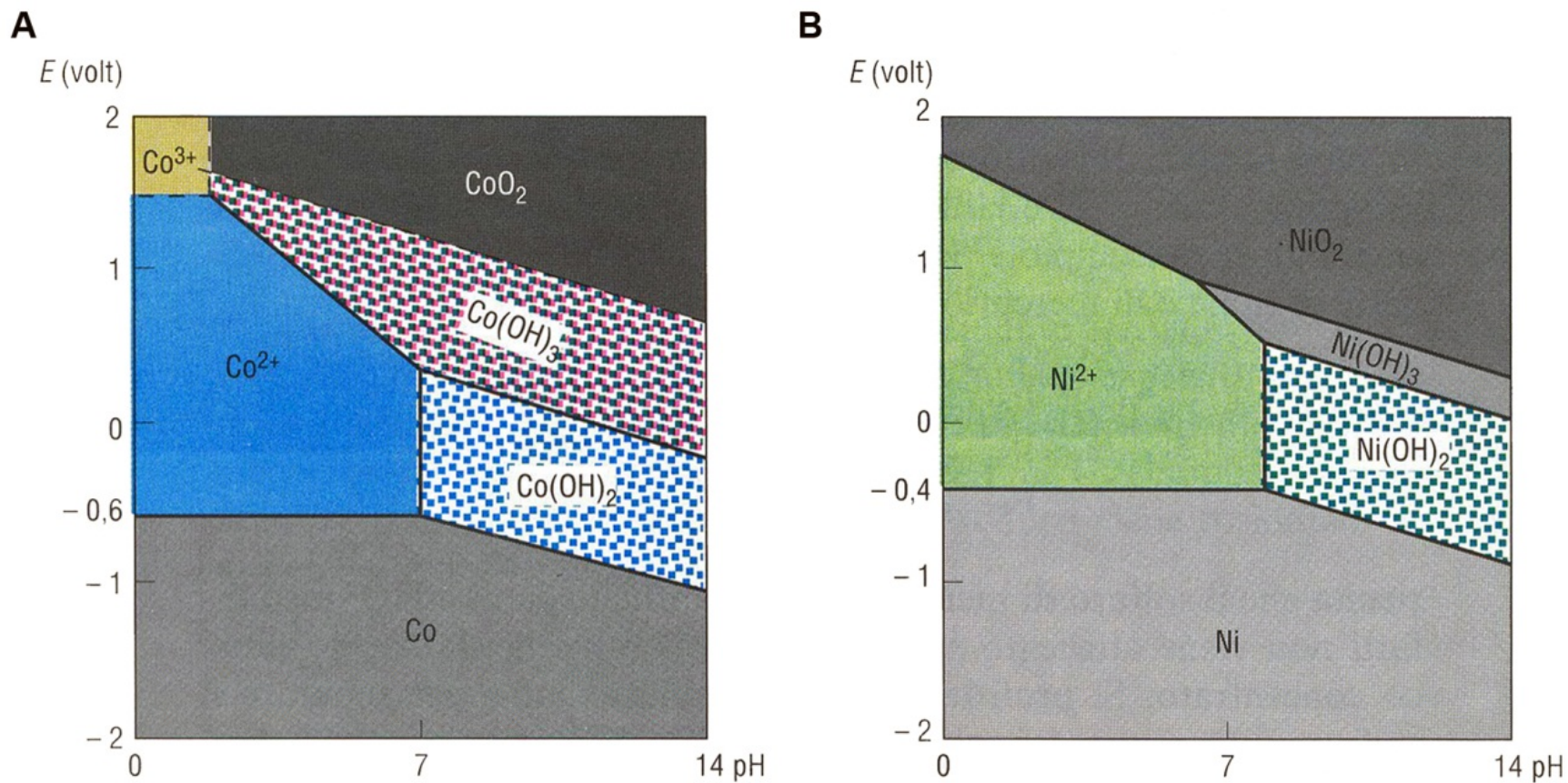
## Potenziali redox in funzione del pH





# Ossidoriduzione e Precipitazione

## Potenziali redox in funzione del pH



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