

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

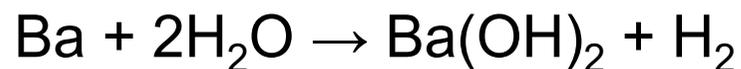
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- *L'attacco di un metallo*, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei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

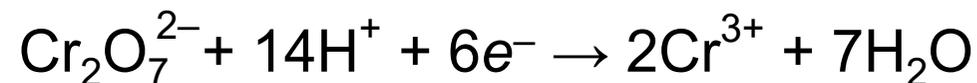
Elettropositività ed elettronegatività

- 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 $\text{pH} = 1$.

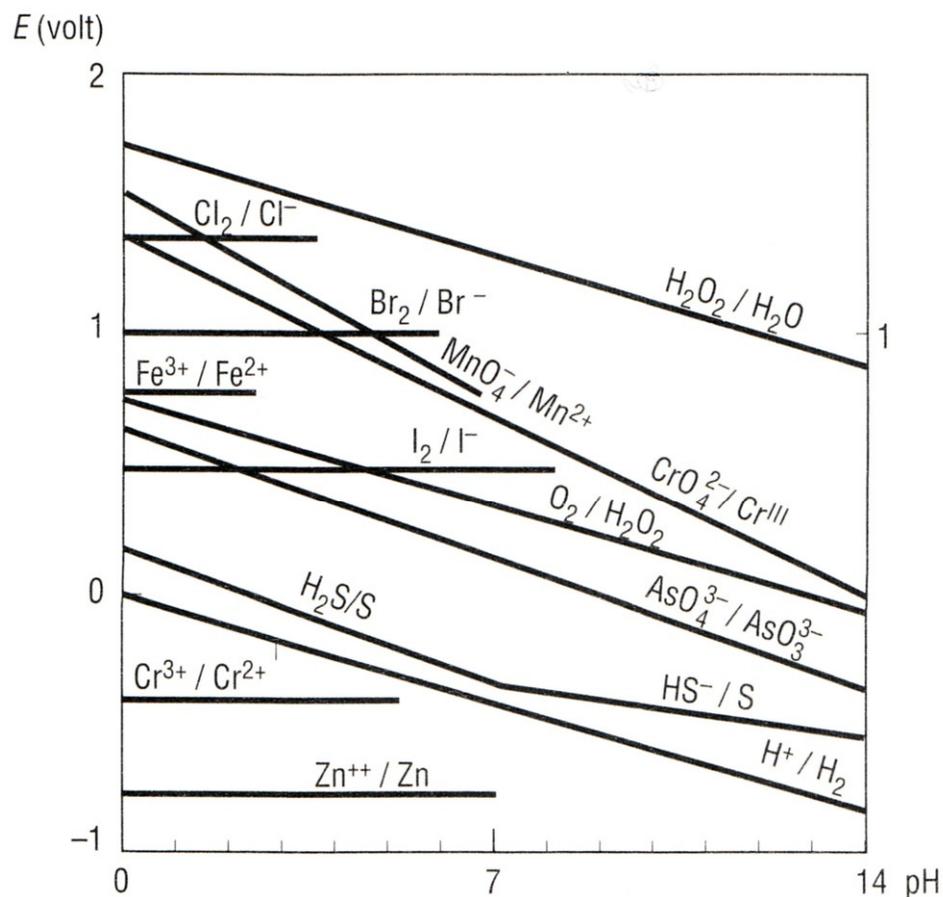
Ossidoriduzione e Acidità

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

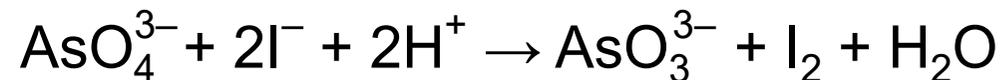


Potenziali redox in funzione del pH

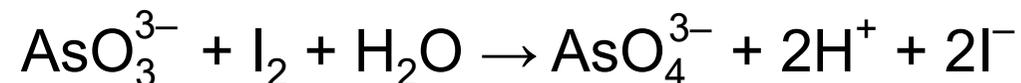
Ossidoriduzione e Acidità

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:



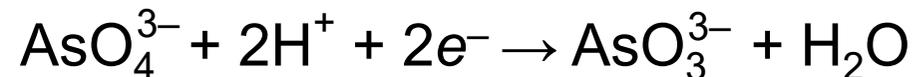
- Al contrario, in ambiente debolmente acido o neutro o debolmente alcalino è lo iodio che ossida l'arsenito, secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- Infatti, per l'equazione:



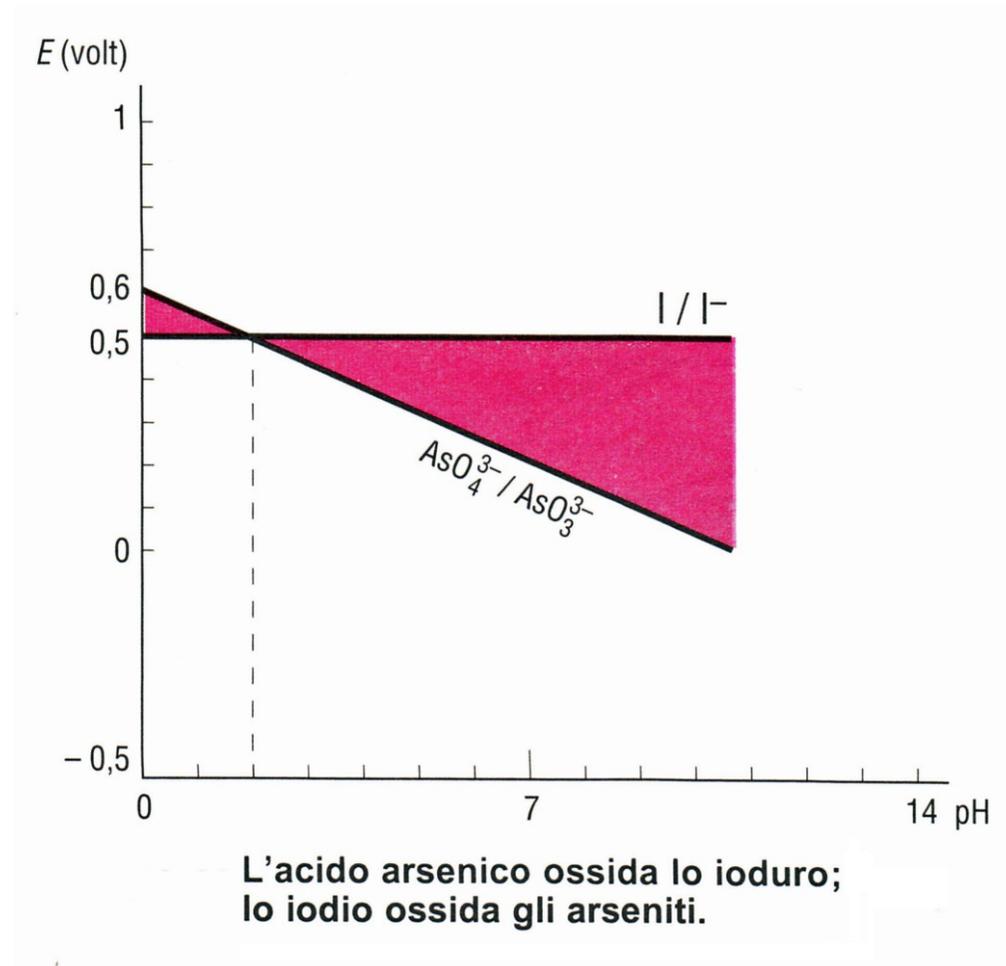
- A pH = 8, si calcola:

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

- 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



Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- I nitriti possono agire come ossidanti:



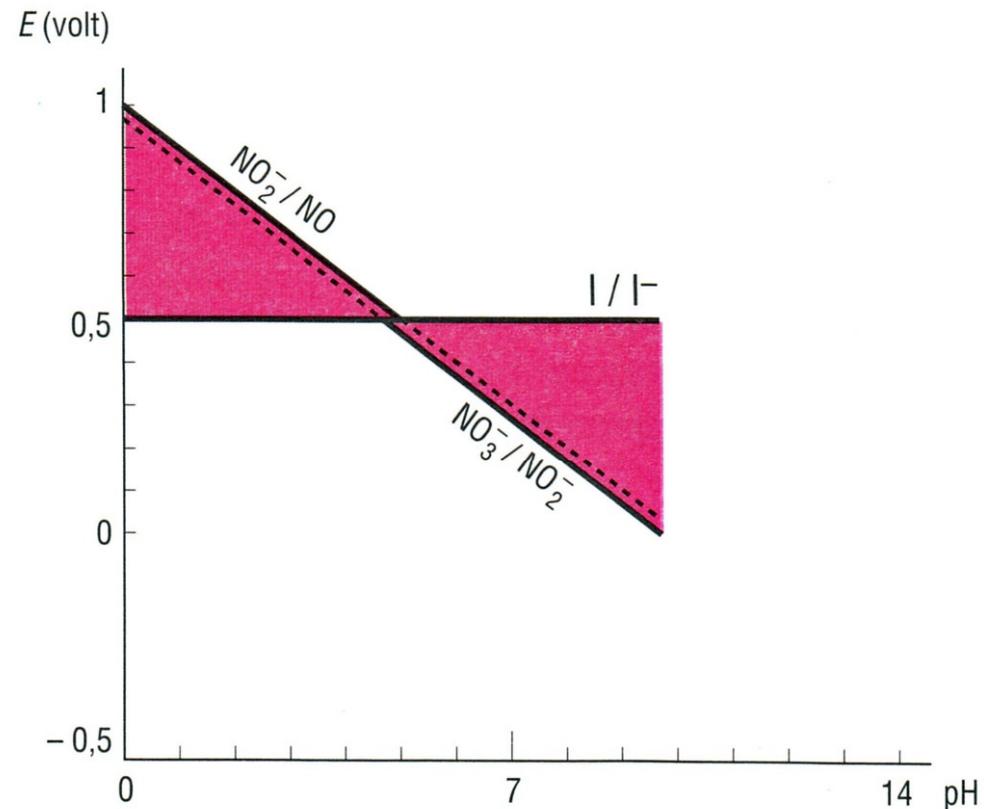
oppure come riducenti:



- 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.

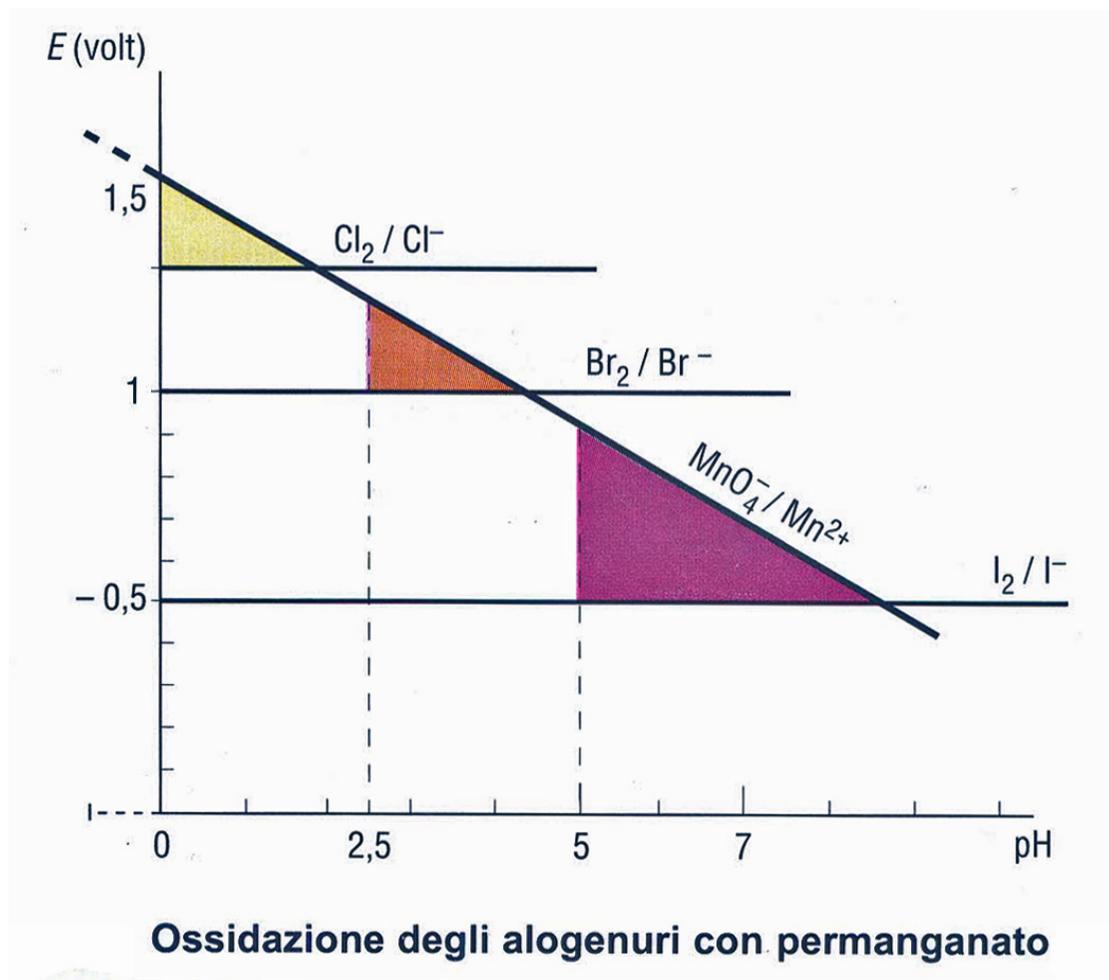
Ossidoriduzione e Acidità

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



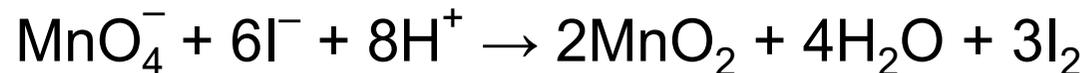
Ossidoriduzione e Acidità

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

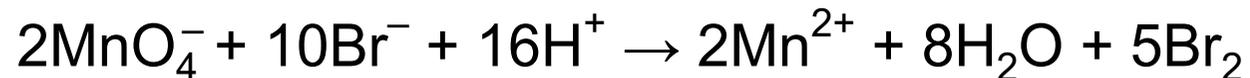


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata 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%.

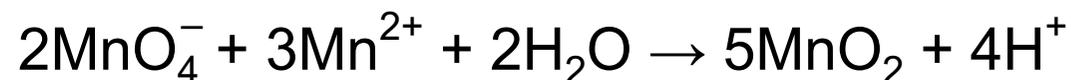
Ossidoriduzione e Acidità

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

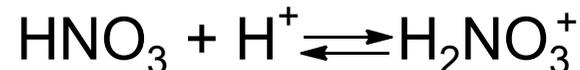
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di KMnO_4 , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- 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

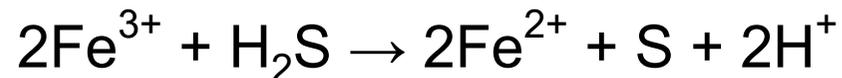
- Per riconoscere il Cr^{III} in presenza di Mn^{II} si può eseguire l'ossidazione con PbO_2 in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

Ossidoriduzione e Acidità

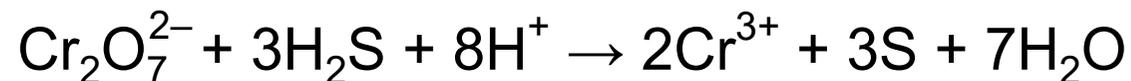
Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione

- 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

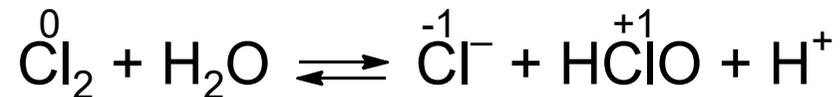
Disproporzionamento e pH

- 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.

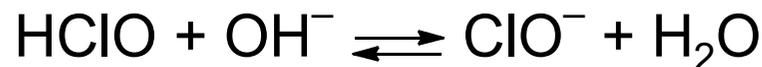
Ossidoriduzione e Acidità

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

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

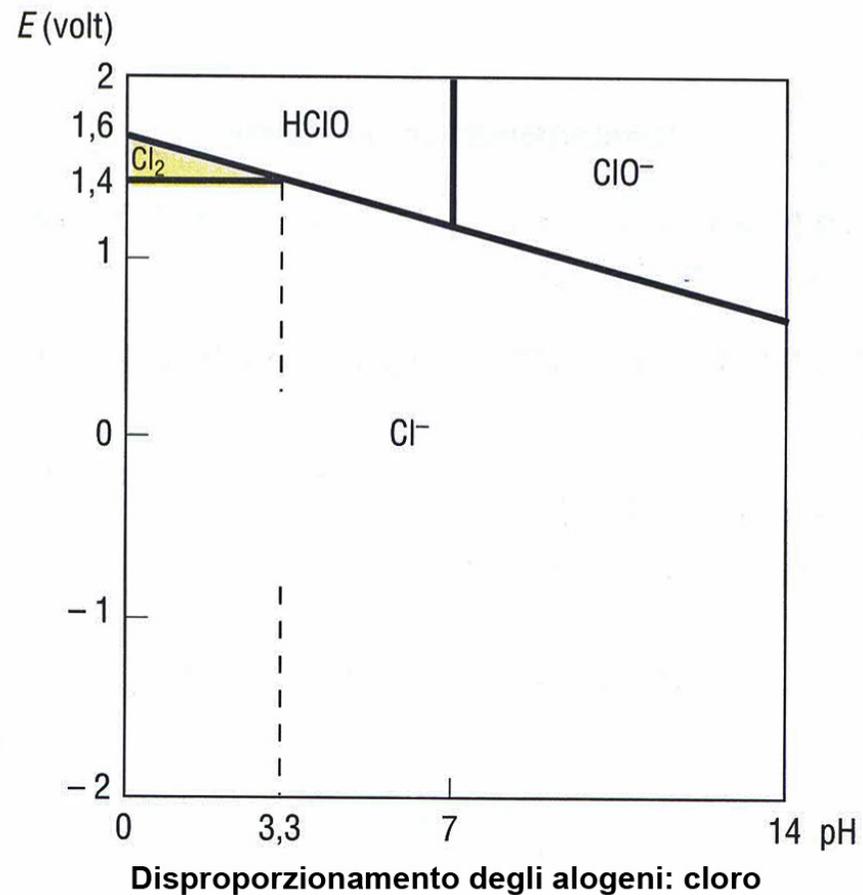
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, per il quale vale la relazione:

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

- 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 pH = 0 si ha:
 - per $E < 1,4$ V prevale 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 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 Cl₂ si restringe; in particolare si ha:
 - per pH < 3,3 HClO reagisce con Cl⁻ per dare Cl₂ fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
 - per pH = 3,3, Cl₂, HClO e Cl⁻ sono in equilibrio in concentrazione pari a 1·10⁻²M;
 - per pH > 3,3 Cl₂ non è più stabile in concentrazione pari a 1·10⁻²M, ma disproporziona secondo la reazione:

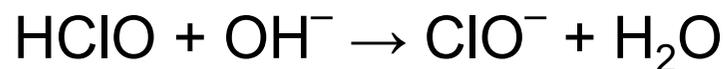


Ossidoriduzione e Acidità

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.

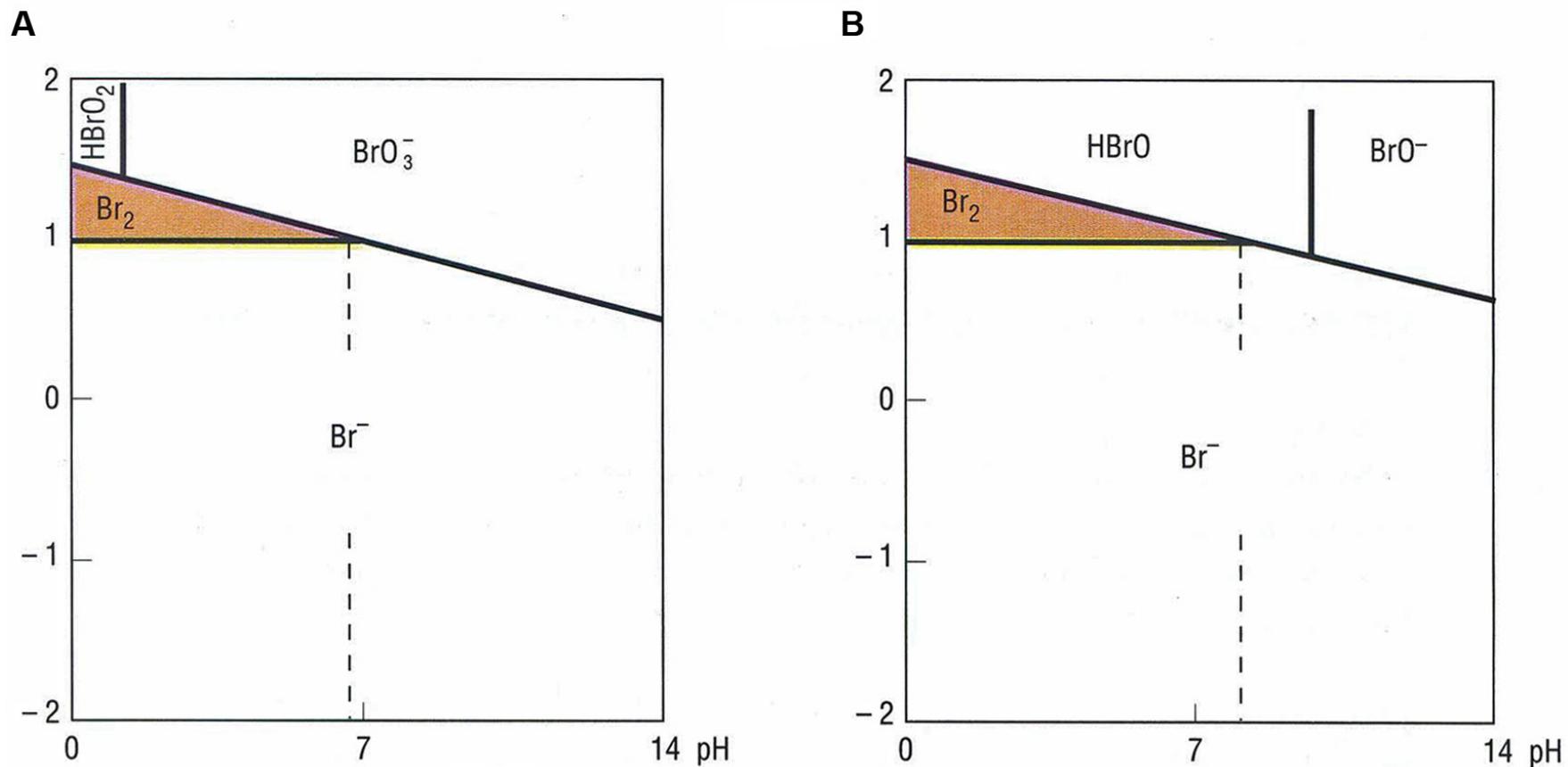
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- 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

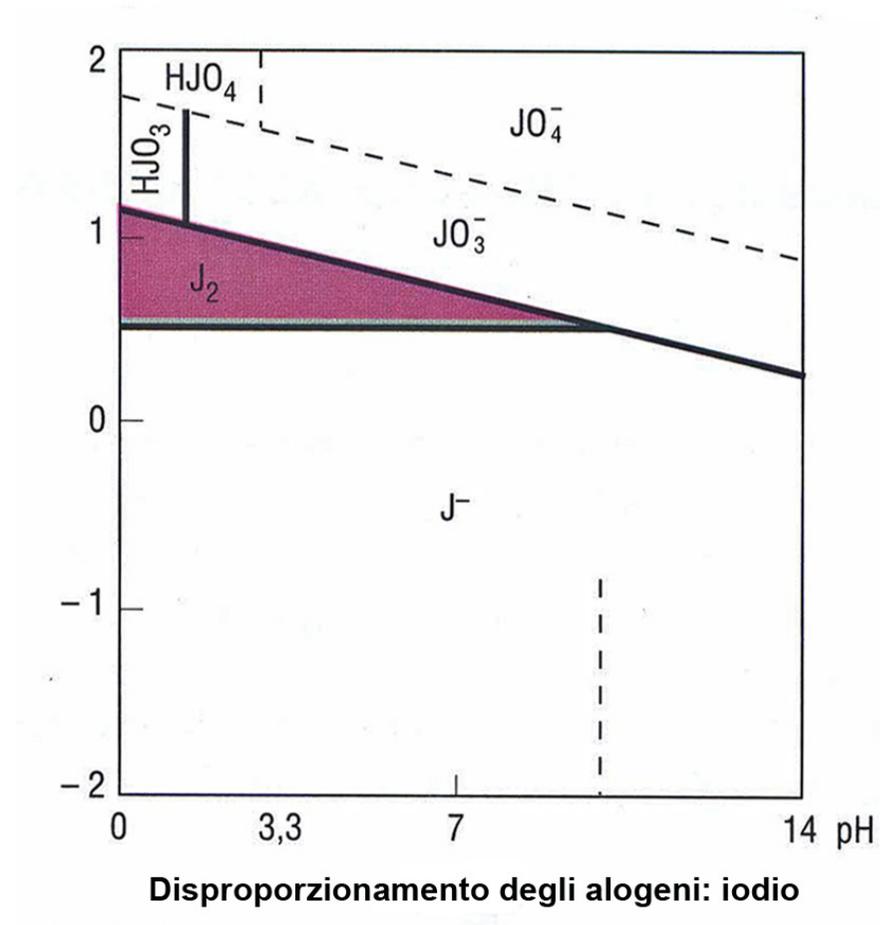
Disproporzionamento e pH: alogeni



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

Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: alogeni



Ossidoriduzione e Acidità

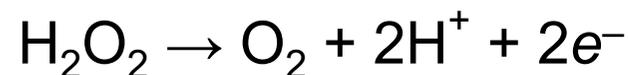
Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata, 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

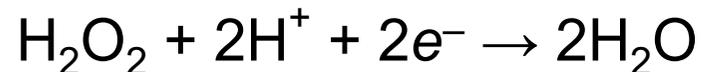
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce MnO_4^- a Mn^{2+}).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno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



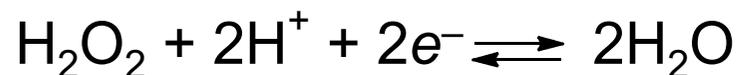
Ossidoriduzione e Acidità

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:



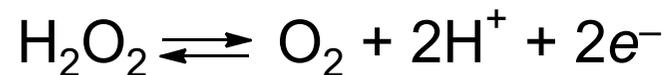
Ossidoriduzione e Acidità

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:



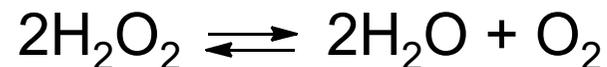
- Essendo $E^0 = 0,7 \text{ V}$, e ponendo $[\text{O}_2] = 1$, si ha:

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.

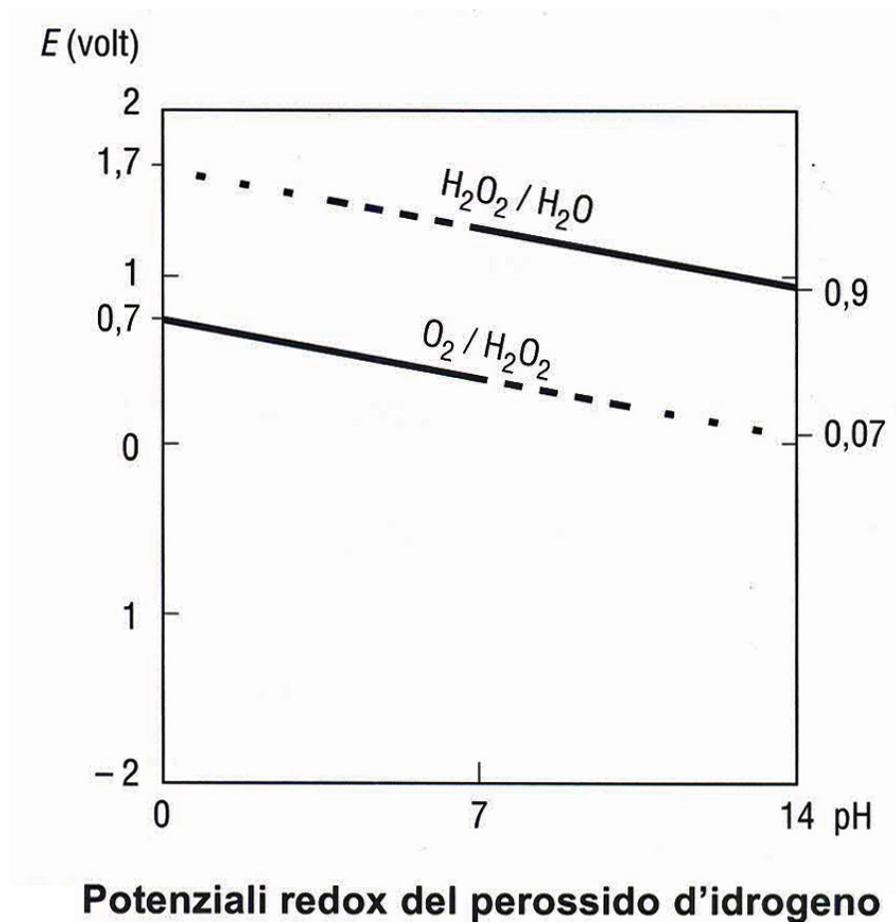
Ossidoriduzione e Acidità

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



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:

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

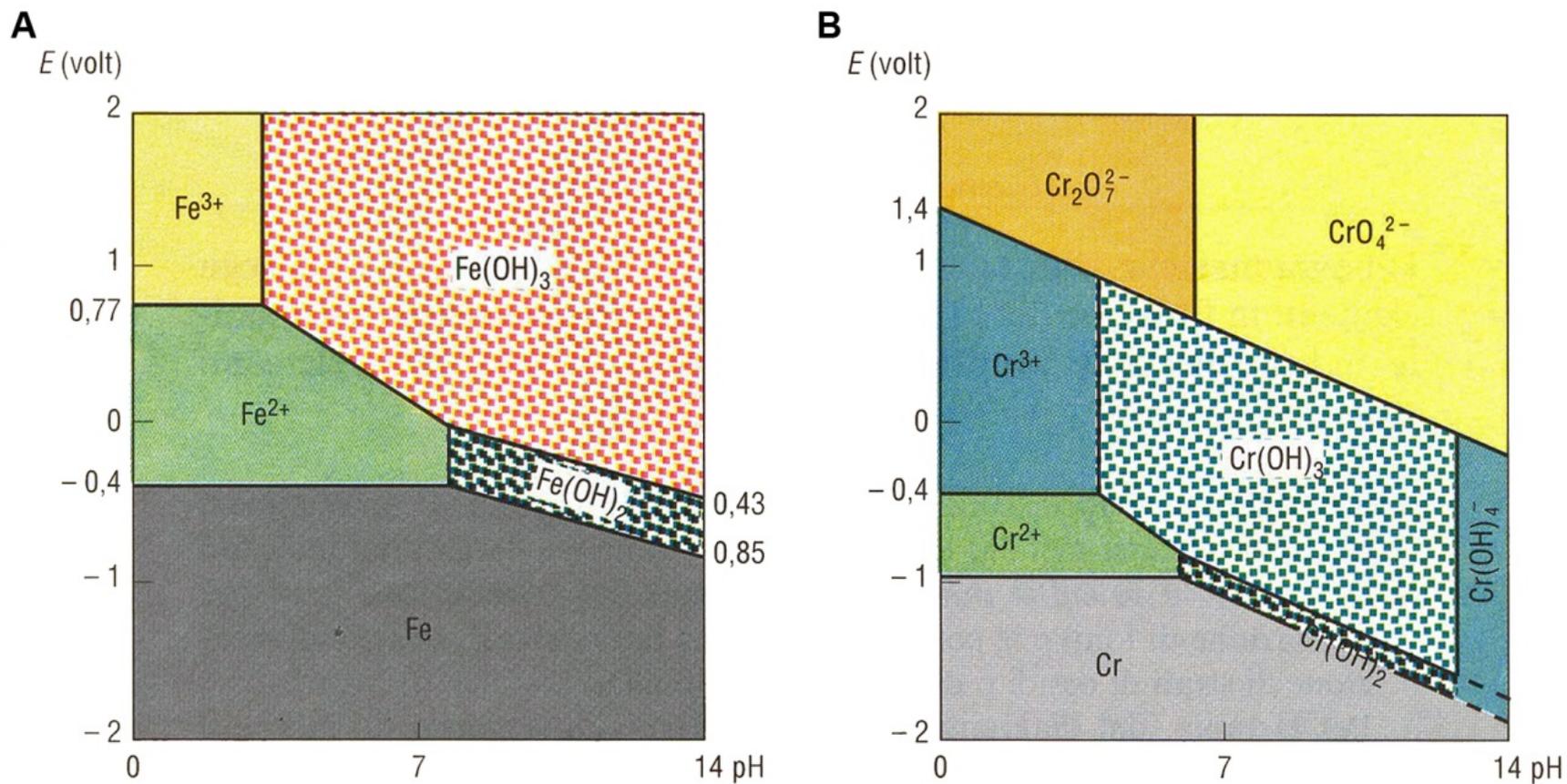
Ossidoriduzione e Precipitazione

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

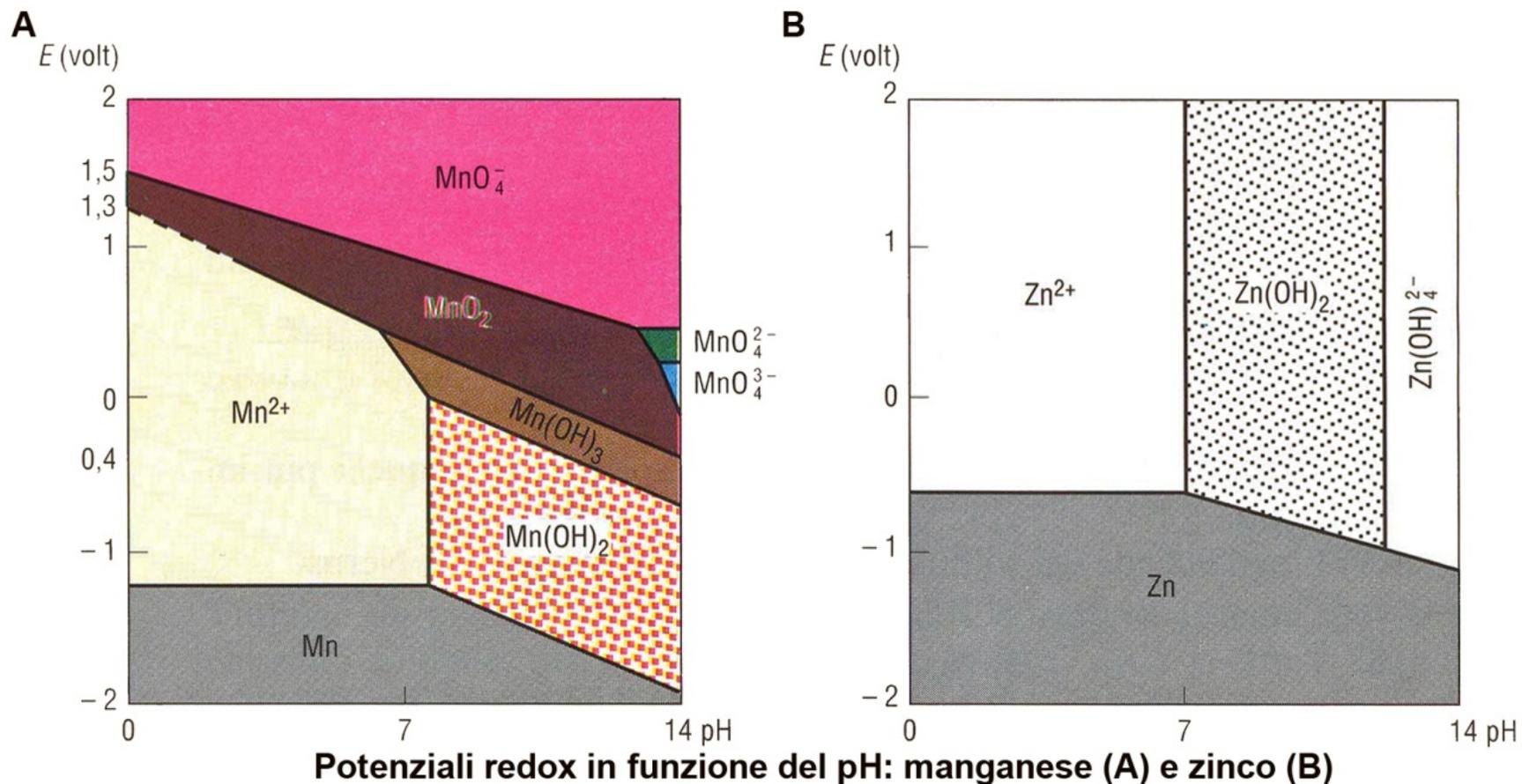
Potenziali redox in funzione del pH



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

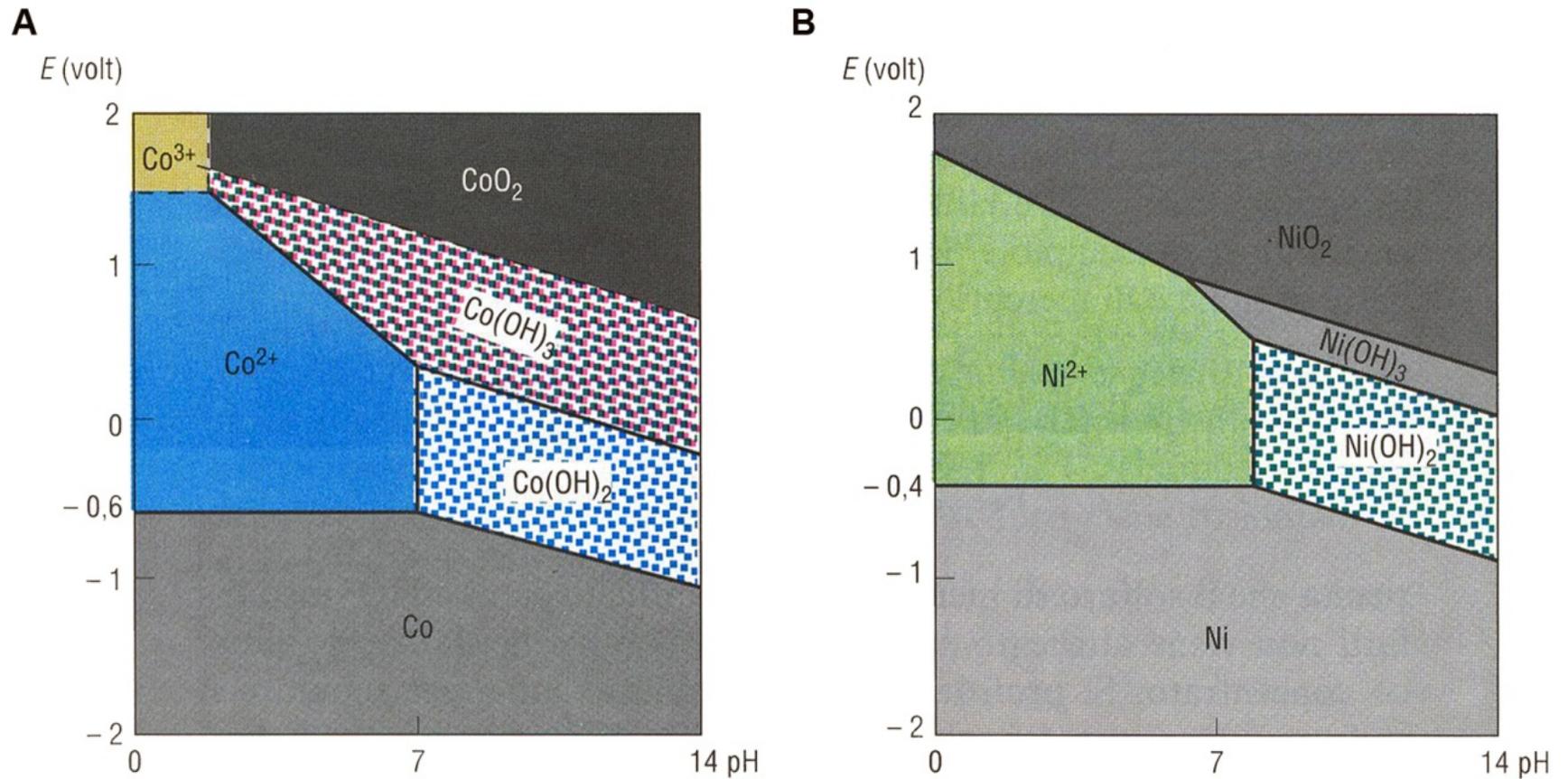
Ossidoriduzione e Precipitazione

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)