

# 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 2016/2017*

**Dott. Giuseppe La Regina**



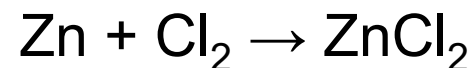
**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

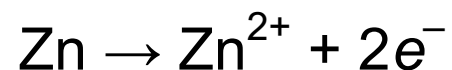
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- *Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.*
- Ad esempio, la reazione tra zinco e cloro, che dà cloruro di zinco secondo l'equazione:



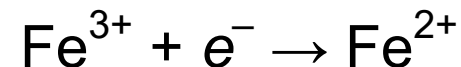
è una reazione di ossidazione in quanto lo zinco, passando da Zn a  $\text{Zn}^{2+}$  perde 2 elettroni:



# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Analogamente, *riduzioni sono tutte le reazioni che avvengono con guadagno di elettroni.*
- Ad esempio:



- Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquisti quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione.

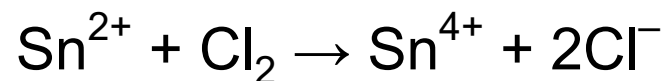
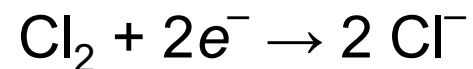
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Pertanto, ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione; la reazione complessiva si chiama *reazione di ossido-riduzione*.
- Gli elettroni assorbiti dall'ossidante sono in numero eguale a quelli del riducente.
- Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione separando le 2 equazioni parziali.
- Ad esempio, la reazione tra cloruro di stagno(II) e cloro si può schematizzare come segue:

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*



- Dall'esempio si evince che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero di ossidazione e, analogamente, un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- In generale chiamando *Ox* la forma ossidata e *Red* la forma ridotta, si ha:



- La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri costituiscono una coppia di ossidoriduzione o sistema redox.
- Le varie coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta:  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ossidata di una coppia ha molta tendenza a prendere elettroni, si dice che è un *ossidante forte*.
- In tal caso, l'equilibrio è molto spostato verso la forma ridotta, che risulta quindi la forma più stabile (es.,  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ).
- Viceversa, se la forma ossidata ha poca tendenza a prendere elettroni, si tratta di un ossidante debole.
- In tal caso, l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata e la forma ridotta è poco stabile (es.,  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ridotta è molto poco stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.
- Ad esempio, la coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  è costituita da una forma ossidata molto stabile ( $\text{Na}^+$ ) e da una forma ridotta facilmente ossidabile ( $\text{Na}$ ); quindi il sodio è un forte riducente.



# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- Poiché l'ossidazione consiste in un trasferimento di elettroni, il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica, nota come potenziale redox ( $E$ ) espresso in volt (V).
- Il potenziale che ha una coppia quando la concentrazione della forma ossidata, [Ox], è uguale alla concentrazione della forma ridotta [Red], si chiama *potenziale normale* ( $E^0$ ).
- Per le sostanze gassose la pressione deve essere pari a 1 atm; le sostanze poco solubili devono essere presenti come corpo di fondo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0)

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	$Cu^{2+}/Cu$	0,34
$H_2O_2/H_2O$	1,77	$As^{3+}/As$	0,25
$PbO_2/Pb^{2+}$	1,75	$Bi^{3+}/Bi$	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	0,15
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	1,52	$Sb^{3+}/Sb$	0,10
$Au^{3+}/Au$	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	$Pb^{2+}/Pb$	-0,13
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	1,30	$Sn^{2+}/Sn$	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	$Cd^{2+}/Cd$	-0,40
$MnO_2/Mn^{2+}$	1,28	$Cr^{3+}/Cr^{2+}$	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	$Fe^{2+}/Fe$	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
$NO_2^-/NO$	0,99	$S/S^{2-}$	-0,60
$NO_3^-/NO$	0,96	$Zn^{2+}/Zn$	-0,76
$Ag^+/Ag$	0,81	$Al^{3+}/Al$	-1,66
$Hg^+/Hg$	0,80	$Mg^{2+}/Mg$	-2,37
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,77	$Na^+/Na$	-2,70
$AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$	0,60	$Cs^+/Cs$	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	$Li^+/Li$	-3,04

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

<i>ossidanti</i>	↑	biossido di piombo	ioduro
		permanganato	solfo ferroso
		bicromato	cloruro di stagno(II)
		acido nitrico concentrato	stagno
		cloro	ione solfuro
		bromo	solfiti (SO <sub>2</sub> )
		acqua ossigenata	zinco
		iodio	magnesio
			↓

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- In chimica analitica, le reazioni di ossido-riduzione hanno una grande importanza.
- Inoltre, molte reazioni di ossido-riduzione avvengono con cambiamenti di colore caratteristici.
- Ad esempio, il manganese(II) che è di colore rosa può ossidarsi a ione  $\text{MnO}_4^{2-}$ , che è verde, o anche a ione  $\text{MnO}_4^-$ , che è di colore violetto; lo ione  $\text{CrO}_4^{2-}$  che è giallo, può essere ridotto a ione  $\text{Cr}^{3+}$ , che è di colore verde, ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*

- Il potenziale di ossido-riduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la *relazione di Nernst*:

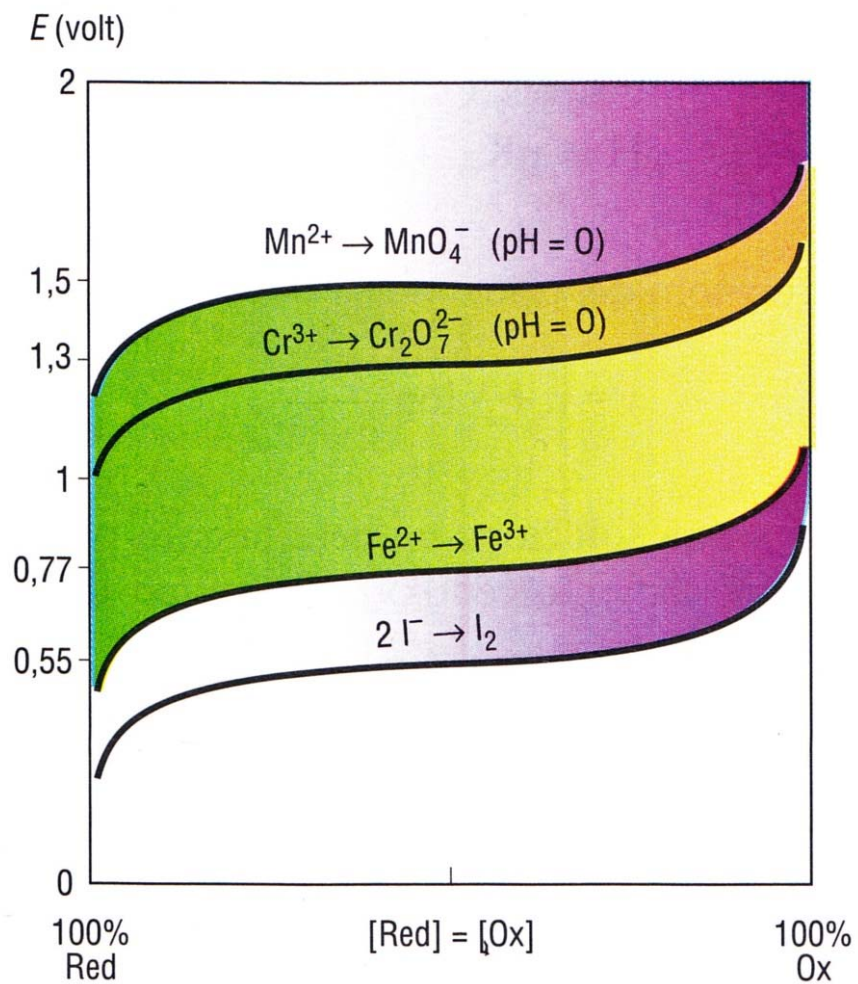
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove  $n$  è il numero degli elettroni scambiati,  $E^0$  il potenziale normale di ossido-riduzione.

- Dalla formula di Nernst si vede che anche variando notevolmente il rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  il potenziale non varia molto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*



# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Le soluzioni che contengono contemporaneamente un ossidante ed il riducente coniugato permettono di fissare praticamente il potenziale di ossidoriduzione ad un valore determinato.
- Esiste del resto una evidente analogia fra la formula di Nernst

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

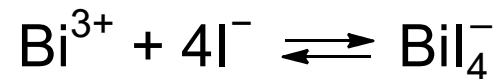
e la formula delle soluzioni tampone:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$

# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Ad esempio, il bismuto(III) reagisce con lo ioduro di potassio, formando un complesso arancione, secondo la reazione:



- Quando si ricerca il bismuto con questa reazione, tutti gli ossidanti degli ioduri interferiscono perché liberano iodio.
- Per evitare queste interferenze si esegue la reazione in ambiente riducente, cioè per esempio, in presenza di un eccesso di ipofosfito ( $E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$ ).



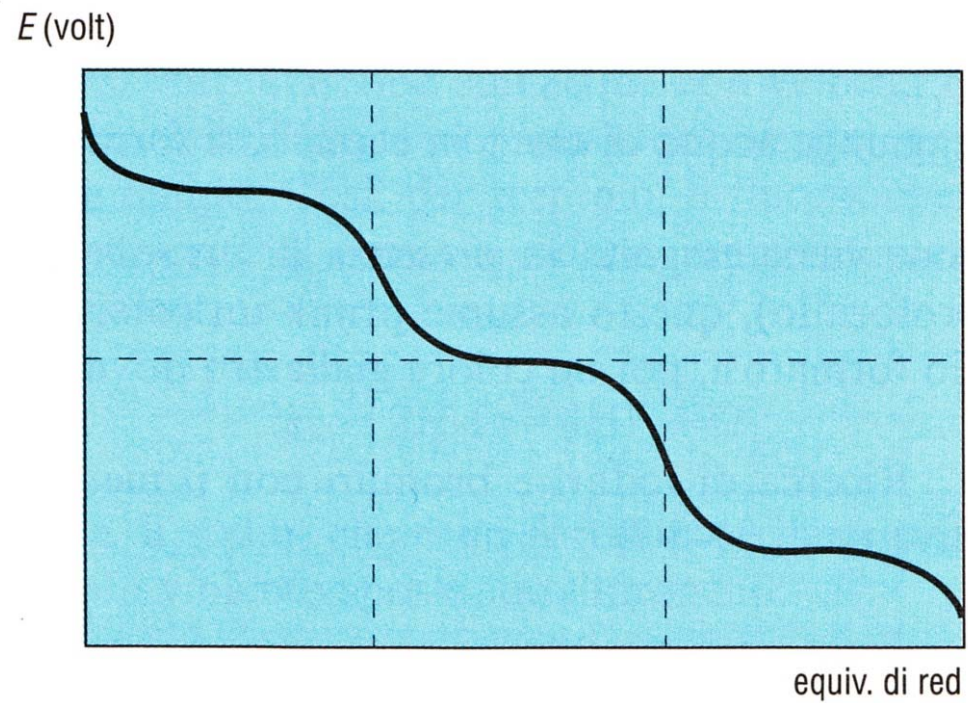
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Quando una miscela di ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.
- Analogamente, quando una miscela di più riducenti viene trattata con un ossidante, è il riducente più forte quello che viene ossidato per primo.
- In altri termini, la reazione che avviene per prima è quella che corrisponde alla più grande differenza di potenziale.

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Si considerino le coppie redox degli alogeni:

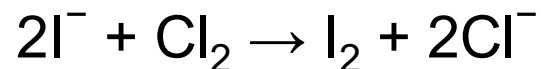


- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.

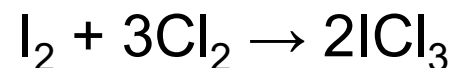
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

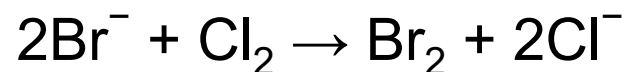
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando  $\text{ICl}_3$  e  $\text{HIO}_3$ :



- Continuando ad aggiungere acqua di cloro, il bromuro si ossida a bromo:



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Infine, se si aggiunge acqua di cloro in eccesso, si forma il composto BrCl.
- Se la reazione viene eseguita in presenza di un solvente organico (benzene, cloroformio), questo assume prima un colore violetto dovuto allo iodio formatosi, poi un colore giallastro dovuto al bromo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Non sempre gli ossidanti ed i riducenti reagiscono con velocità sufficiente per scopi analitici.
- Infatti, alcuni ossidanti, nonostante il loro elevato potenziale di ossidazione, agiscono tanto lentamente da risultare praticamente inerti.
- Analoghe considerazioni possono essere altresì fatte per taluni riducenti.

# Ossidazione e Riduzione

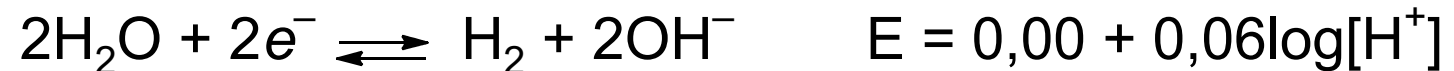
## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In altri termini, in alcuni casi accade che, nonostante la notevole differenza di potenziale tra le 2 coppie, la reazione di ossido-riduzione procede più o meno lentamente.
- Del resto, la serie dei potenziali normali permette di prevedere se una determinata reazione è possibile, e permette anche di calcolarne la costante di equilibrio, ma non dà alcuna informazione sulla velocità con cui la reazione avviene, cioè sulla velocità con cui l'equilibrio stesso viene raggiunto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- In molti casi, è possibile accelerare tali reazioni con il riscaldamento, con un opportuno catalizzatore, oppure variando il pH, ecc.
- *Esempio 1.* L'acqua può agire come ossidante :



o come riducente

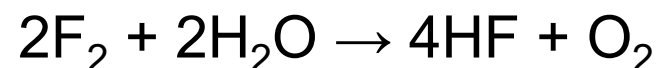




# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- Tali reazioni, tuttavia, sono tanto lente che, in assenza di catalizzatori, l'azione dell'acqua è praticamente trascurabile.
- Solo gli ossidanti ed i riducenti molto forti agiscono sull'acqua con velocità notevole; pertanto tali sostanze nell'acqua non possono esistere, oppure esistono solo per brevissimo tempo.
- Così, ad esempio, il fluoro, che è l'ossidante più forte, in presenza di acqua si riduce a ione  $F^-$  liberando ossigeno:



# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

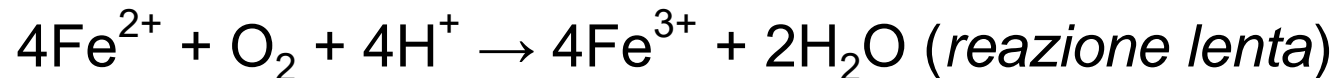
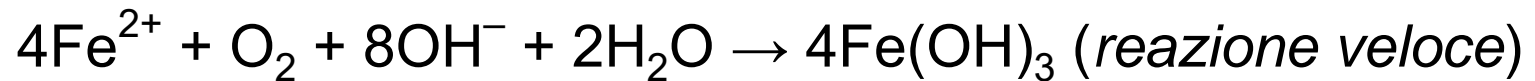
- Analogamente, il sodio, che è un fortissimo riducente, reagisce con l'acqua in modo violento liberando idrogeno:



- *Esempio 2.* L'ossigeno, pur avendo un elevato potenziale di ossidazione, agisce in molti casi tanto lentamente da risultare praticamente inerte.
- Ad esempio, l'ossigeno atmosferico ossida i sali di ferro(II) a ferro(III), abbastanza rapidamente in ambiente alcalino, ma solo lentamente in ambiente acido:

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

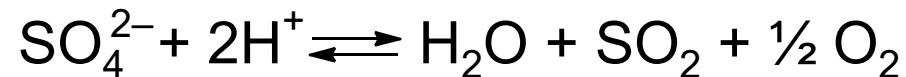


- *Esempio 3.* Gli ioni  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{pH} = 0$  hanno potenziali redox quasi uguali (0,96 e 0,99 V, rispettivamente).
- Tuttavia, l'acido nitroso agisce da ossidante molto più rapidamente dell'acido nitrico; quest'ultimo ossida rapidamente solo quando è concentrato o in presenza di riducenti molto forti.

# Ossidazione e Riduzione

## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

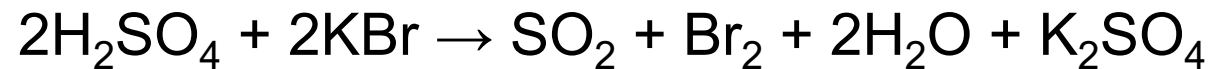
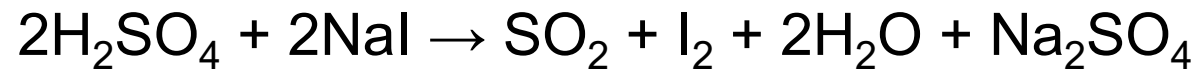
- *Esempio 4.* L'acido solforico agisce da ossidante secondo la reazione:



- 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:

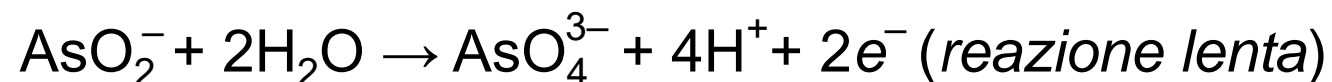
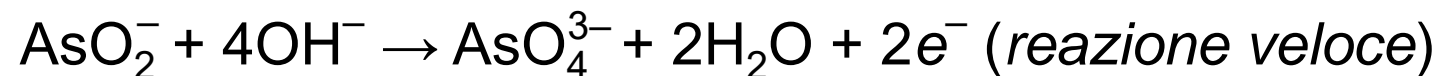
# Ossidazione e Riduzione

## *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

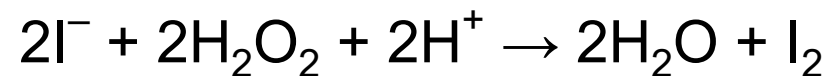
## *Conseguenze della velocità delle reazioni redox*

- 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 FeSO<sub>4</sub>, che agisce come catalizzatore a potenziale intermedio, rende la reazione più veloce.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Dalla serie dei potenziali normali si può ricavare la seguente serie elettrochimica dei metalli più comuni:  
*oro, argento, mercurio, rame, arsenico, antimonio, (idrogeno), piombo, stagno, cadmio, ferro, zinco, alluminio, magnesio, sodio.*
- In questa serie, i metalli sono ordinati secondo la loro crescente tendenza ad ossidarsi, che è piccola per l'oro, l'argento ed il mercurio e grande per l'alluminio, il magnesio ed il sodio.



# Ossidazione e Riduzione

## *Serie elettrochimica dei metalli*

- Una conseguenza di ciò è lo *spostamento* reciproco dei metalli dai rispettivi sali.
- Infatti, ogni metallo *sposta*, cioè precipita, quelli che lo precedono, dalle soluzioni dei loro sali.
- Ad esempio, il ferro precipita il rame dalle soluzioni dei sali di rame.
- Questa reazione viene talvolta utilizzata per la separazione del rame(II) dal cadmio(II).

# Ossidazione e Riduzione

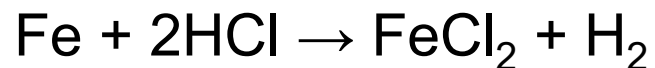
## *Serie elettrochimica dei metalli*

- La soluzione, acidificata con HCl, viene trattata con un piccolo eccesso di ferro in polvere.
- Il rame precipita come *cemento*, cioè in forma metallica finemente suddivisa, mentre il cadmio resta in soluzione.
- A sua volta, il rame sposta il mercurio dai sali di mercurio; tale reazione viene utilizzata per la ricerca del mercurio.
- Un filo di rame immerso in una soluzione contenente un sale di mercurio(I) o (II) si ricopre di un sottile strato di mercurio metallico di colore grigio argenteo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

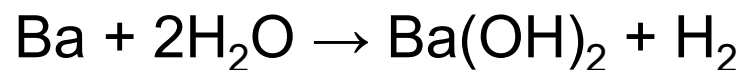
- La posizione dell'idrogeno nella serie elettrochimica spiega il comportamento dei vari metalli con gli acidi.
- *L'attacco di un metallo*, cioè la sua dissociazione, è una reazione di ossidazione.
- In acido cloridrico 1N (pH = 0) si solubilizzano solo i metalli che seguono l'idrogeno nella serie dei metalli e lo fanno tanto più facilmente quanto più sono riducenti.
- Ad esempio, nel caso del ferro si ha:



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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



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



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



# Ossidazione e Riduzione

## *Attacco dei metalli*

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

- Anche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.