

# CHIMICA ANALITICA II con LABORATORIO

## 3. ANALISI VOLUMETRICA – II parte

Federico Marini

*Dept. Chemistry, University of Rome “La Sapienza”, Rome, Italy*



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

# Comlessometria

# Titolazioni con formazione di complessi

- Le titolazioni complessometriche sfruttano le reazioni che portano alla formazione di composti di coordinazione (complessi):
- La complessazione implica la sostituzione di una o più molecole di solvente coordinate dallo ione da parte una specie più nucleofila:



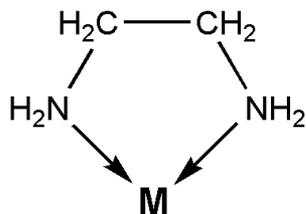
- I gruppi coordinati allo ione centrale sono detti **ligandi** e possono essere ioni o molecole neutre.
- Le reazioni di sostituzione delle molecole d'acqua con altri ligandi può procedere fino a che non si sia formata la specie **ML<sub>n</sub>**:



- **n** = numero di coordinazione = massimo numero di ligandi monodentati che possono coordinarsi allo ione centrale

# Classificazione dei ligandi

- I ligandi possono essere classificati sulla base del numero di siti d'attacco allo ione metallico centrale:
  - **Monodentati:** Il ligando si lega al metallo attraverso un solo sito di coordinazione (condividendo un solo lone pair). Esempi sono:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$
  - **Bidentati:** Il ligando ha due atomi che possano condividere coppie di elettroni e una geometria che permetta di formare due legami di coordinazione con lo stesso ione centrale. Questa coordinazione porta alla formazione di strutture cicliche (chelazione) e un esempio è l'etilendiammina



- **Polidentati:** il ligando contiene più di due siti di coordinazione. Esempio: EDTA

# Complessi polinucleari

- In genere si assume che i complessi non contengano più di uno ione metallico
- Sotto opportune condizioni, possono formarsi anche specie **binucleari** o **polinucleari** (contenenti due o più ioni metallici).
  - Gli ioni metallici possono essere gli stessi (**complessi omonucleari**) o diversi (**complessi eteronucleari**)
  - Un esempio è rappresentato dalla reazione di  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  che, oltre alla formazione di  $[\text{ZnCl}_3]^-$  e  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  può portare alla formazione di un complesso binucleare:
$$2\text{Zn}^{2+} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$$
- La formazione di complessi bi- e polinucleari è favorita da un'elevata concentrazione del metallo:
  - A basse concentrazioni, la formazione di questi complessi è molto improbabile

# Classificazione dei complessi

- Per valutare l'applicabilità delle reazioni di complessazione ai fini analitici è importante conoscerne la cinetica e la termodinamica.
- Dal punto di vista cinetico, i complessi si distinguono in:
  - **Inerti**: composti cineticamente stabili
  - **Labili**: la sostituzione di un ligando con un altro avviene abbastanza rapidamente.
- Dal punto di vista termodinamico, in:
  - **Stabili**: se presentano un'elevata costante di formazione
  - **Instabili**: se il legame metallo-ligando non è sufficientemente forte (bassa costante di formazione)
- Complessi instabili ma inerti vengono definiti **metastabili**

# Equilibri di complessazione: costanti parziali

- Consideriamo gli equilibri successivi tra un metallo M ed un ligando monodentato L in soluzione (di solito, per comodità si omettono le molecole di solvente coordinate e le cariche):



$$k_{1,1} = [ML]/([M][L])$$



$$k_{1,2} = [ML_2]/([ML][L])$$

.....

.....



$$k_{1,n} = [ML_n]/([ML_{n-1}][L])$$

- Queste costanti prendono il nome di **costanti di stabilità parziali** o **costanti di formazione parziali**:
  - Considerano la reazione di formazione del complesso a partire dal complesso contenente una molecola di ligando in meno

# Equilibri di complessazione: costanti globali

- Gli stessi equilibri di formazione possono essere descritti studiando le reazioni tra il metallo libero ed il ligando:



$$\beta_{1,1} = [ML]/([M][L])$$



$$\beta_{1,2} = [ML_2]/([M][L]^2)$$

.....

.....



$$\beta_{1,n} = [ML_n]/([M][L]^n)$$

- Queste costanti prendono il nome di **costanti globali di stabilità** o **costanti globali di formazione**.
- Come in tutti gli equilibri multipli:
  - $\beta_{1,1} = k_{1,1}$
  - $\beta_{1,2} = k_{1,1} k_{1,2}$
  - .....
  - $\beta_{1,n} = k_{1,1} k_{1,2} k_{1,3} \dots k_{1,n}$

# Equilibri di complessazione: Costanti condizionali

- Le costanti di formazione definiscono la stabilità del complesso  $ML_k$  esclusivamente in funzione delle concentrazioni delle specie M ed L
- Per tenere conto di eventuali reazioni collaterali che possano avvenire in soluzione, nel 1963 Ringbom ha introdotto il concetto di **costante condizionale** ( $k'$  o  $\beta'$ ).
- La costante condizionale definisce la stabilità del complesso rispetto a tutte le altre forme in cui siano presenti il metallo ed il ligando (**concentrazioni condizionali** o “formali”):

$$k'_{ML} = \frac{[ML]}{C'_M C'_L}$$

$$C'_M = C_M^{tot} - [ML]$$

$$C'_L = C_L^{tot} - [ML]$$

# Equilibri di complessazione: Costanti condizionali - 2

- Consideriamo la reazione principale:



- E che le reazioni collaterali possano essere:



- La concentrazione condizionale del metallo è data da:

$$C'_M = C_{M, tot} - [ML] = [M] + [MOH] = [M](1 + \beta_{MOH}[OH]) = [M]A_M$$

$$A_M = (1 + \beta_{MOH}[OH]) \quad \text{coefficiente di reazione collaterale del metallo}$$

- Quella del ligando da:

$$C'_L = C_{L, tot} - [ML] = [L] + [HL] = [L](1 + [H]/K_{a,HL}) = [L]B_L$$

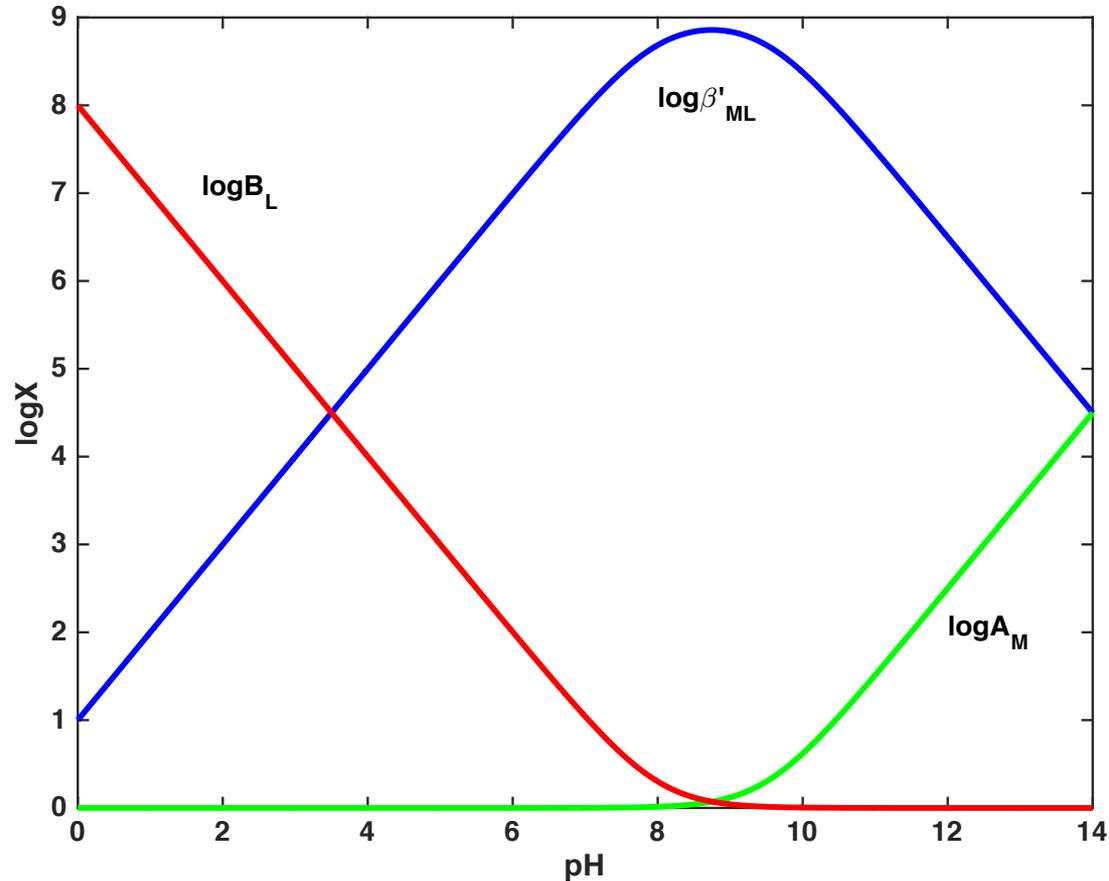
$$B_L = (1 + [H]/K_{a,HL}) \quad \text{coefficiente di reazione collaterale del ligando}$$

# Equilibri di complessazione: Costanti condizionali - 3

$$\beta'_{ML} = \frac{[ML]}{C'_M C'_L} = \frac{[ML]}{[M]A_M[L]B_L} = \frac{\beta_{ML}}{A_M B_L}$$

- Esaminiamo come vari in funzione del pH, assumendo:

- $\log\beta_{ML} = 9$
- $\log_{MOH} = 4.5$
- $pK_{a,HL} = 8$

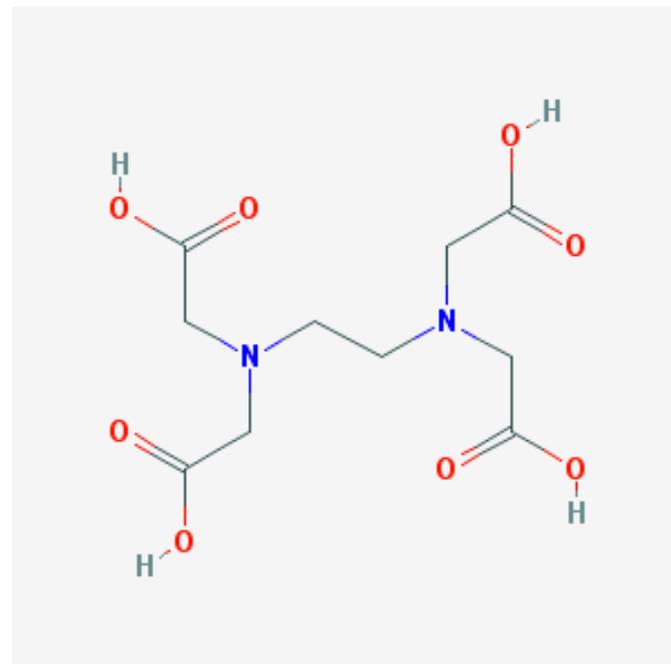
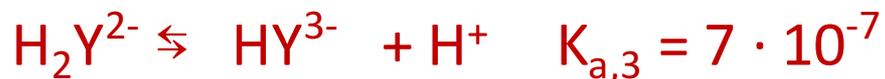
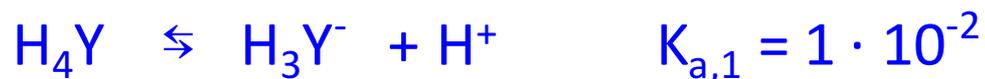


# Titolazioni complessometriche

- Solo poche reazioni di complessazione possiedono i requisiti (specialmente in termini di univocità e completezza) necessari per essere impiegate nell'analisi volumetrica
- In questo contesto, la formazione di un unico complesso, anziché la produzione progressiva di specie che presentino di volta in volta una molecola in più di ligando, permette una semplificazione della titolazione e un migliore rilevamento del punto finale
- Questo ha portato alla sintesi di speciali ligandi organici polidentati (**complessoni**)
  - Generalmente sono acidi amminopolicarbossilici
  - Formano chelati molto stabili
  - Il più utilizzato è l'EDTA

# Titolazioni complessometriche: EDTA

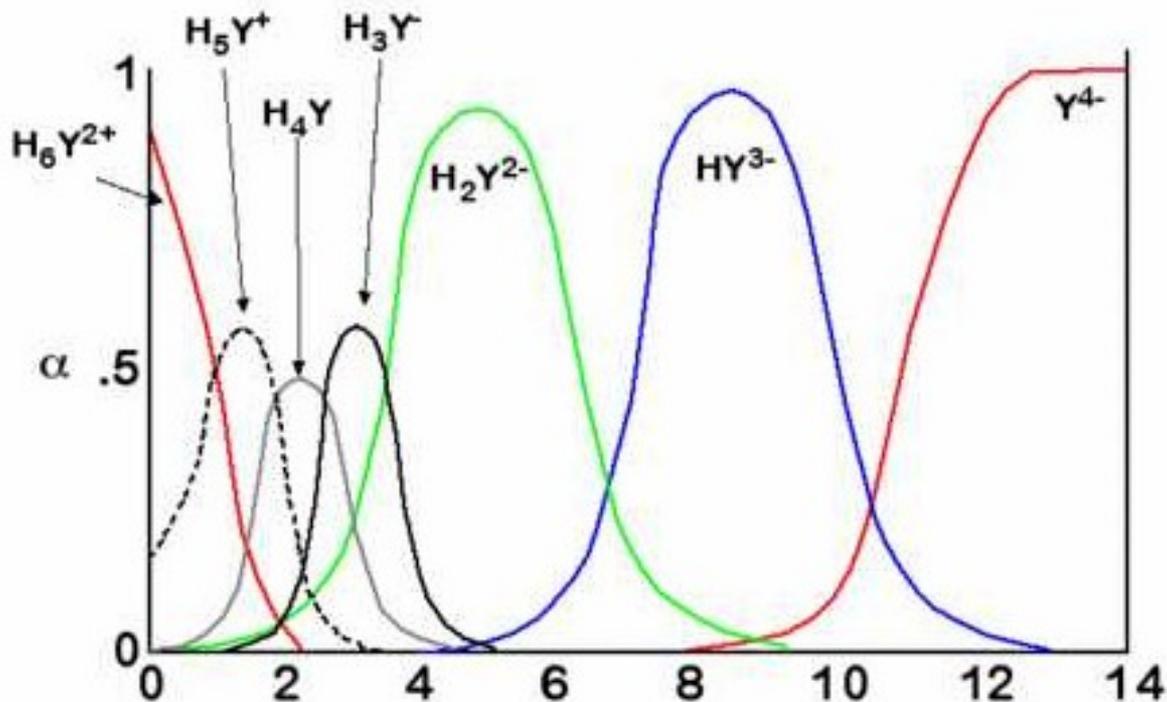
- Acido etilendiamminotetraacetico:
  - Acido tetraprotico debole (anche se a pH < 2 sono parzialmente protonati anche gli atomi di N amminici)



# EDTA: Effetto del pH

- In virtù dei suoi equilibri acido-base, la distribuzione dell'EDTA tra le sue forme diversamente protonate è influenzata dal pH:

- $H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+$   $K_{a,1} = 1 \cdot 10^{-2}$
- $H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+$   $K_{a,2} = 2 \cdot 10^{-3}$
- $H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} + H^+$   $K_{a,3} = 7 \cdot 10^{-7}$
- $HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^+$   $K_{a,4} = 5 \cdot 10^{-11}$



# EDTA come legante

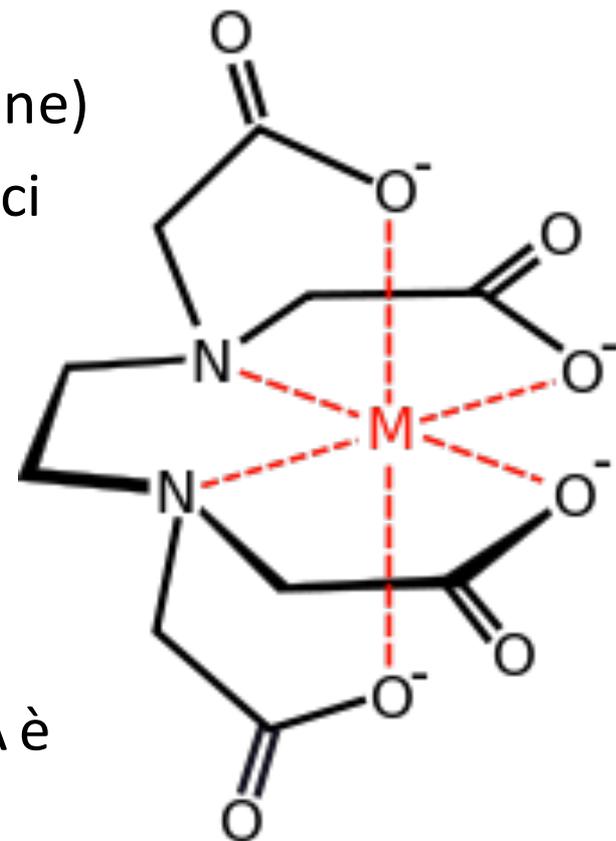
- È un legante esadentato (6 siti di coordinazione)
- Forma chelati stabili con molti cationi metallici in rapporto stechiometrico

**M:L 1:1**

- La forma con la massima stabilità legante è

**Y<sup>4-</sup>**

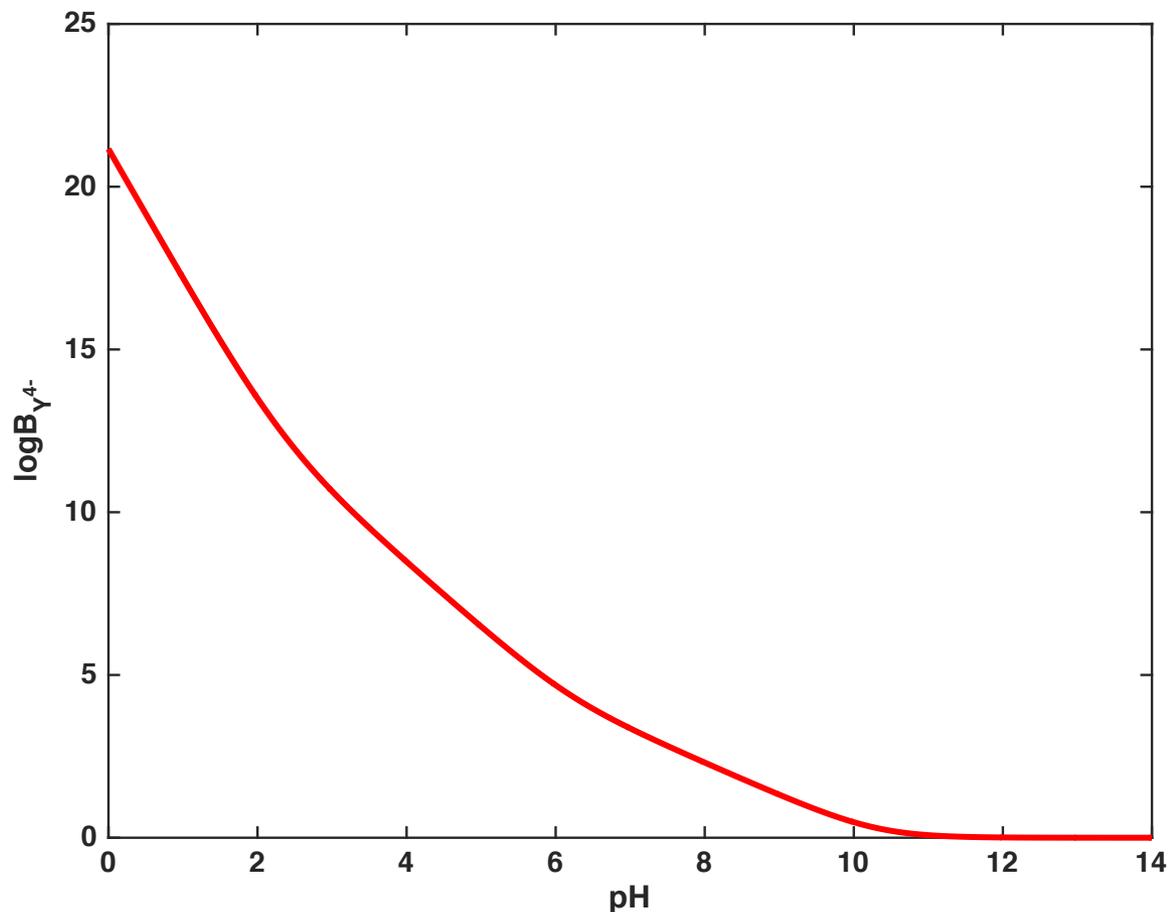
- La stabilità dei complessi metallici con l'EDTA è fortemente dipendente dal pH



# EDTA: ruolo del pH sulla complessazione

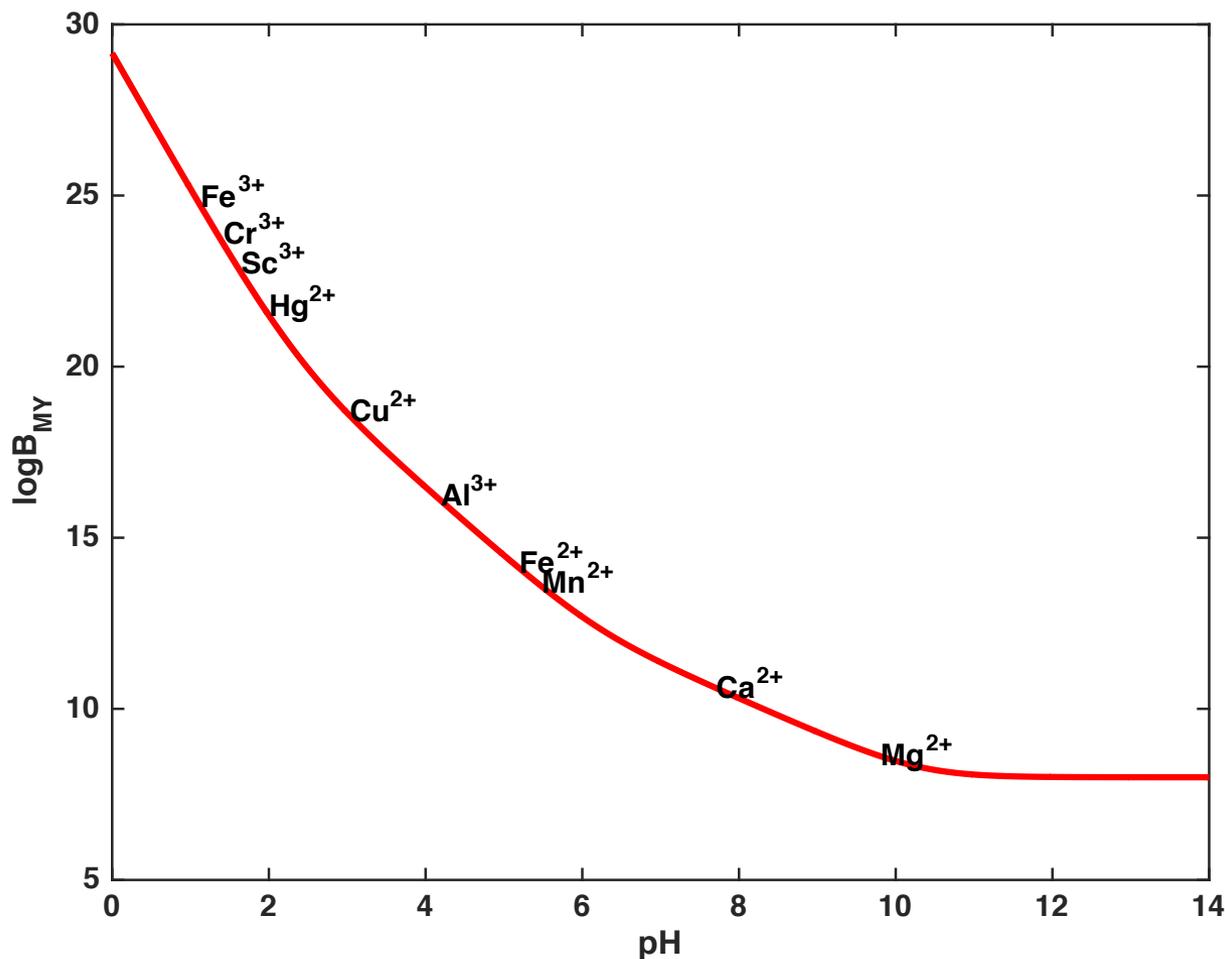
- Vediamo come il coefficiente di reazione collaterale di  $Y^{4-}$  vari in funzione del pH:

$$B_{Y^{4-}} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a4}K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$



# EDTA: ruolo del pH sulla complessazione - 2

- Assumendo  $\log\beta'_{MY} > 8$  è possibile valutare il pH minimo di titolabilità dei cationi metallici:



# Chelometria: calcolo della curva di titolazione

- La curva di titolazione è costruita riportando  $pC'_M$  vs  $V_Y$ .

- La reazione utilizzata è:  **$M + Y \rightleftharpoons MY$**

- $V_Y=0$        $pM' = -\log C_M^{tot}$

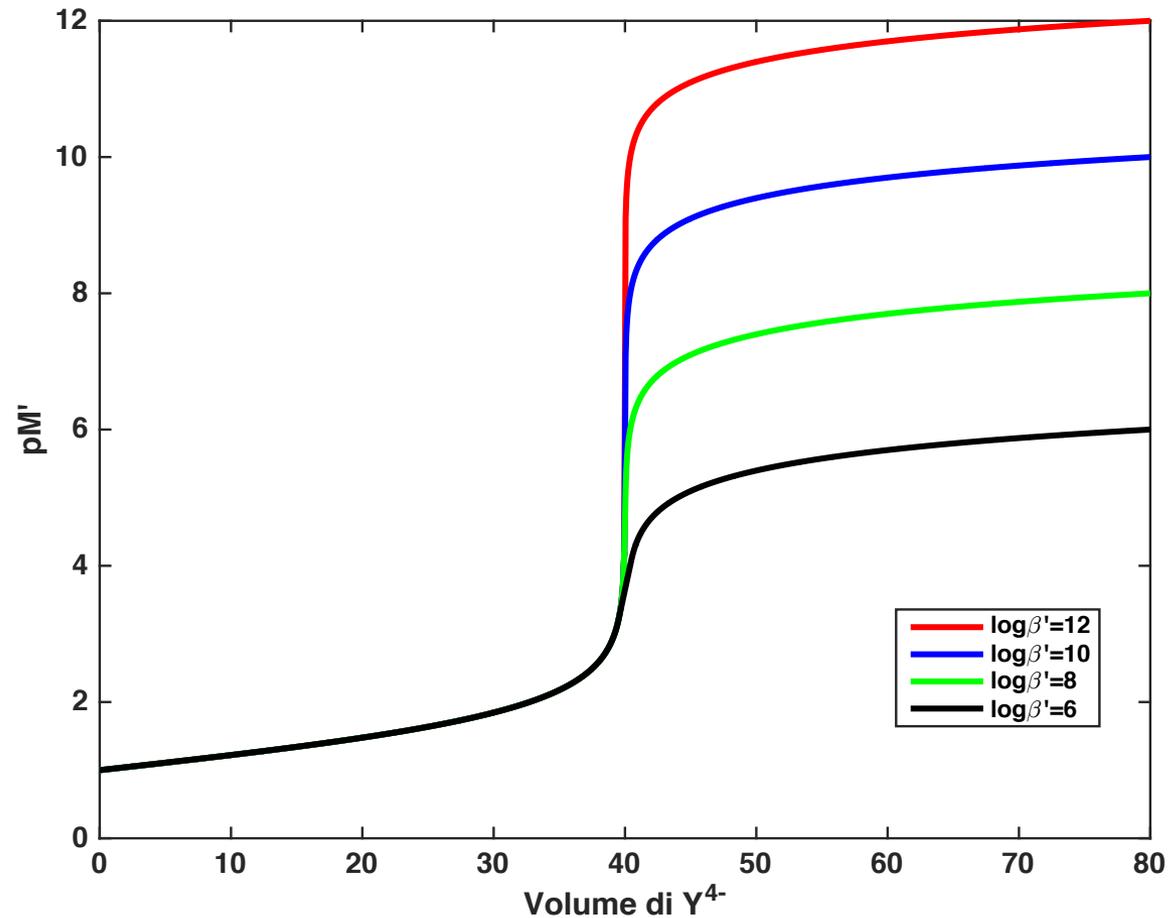
- $0 < V_Y < V_{eq}$ :       $pM' = -\log C'_M = -\log \left( \frac{C_M^{tot} V_M - C_Y^{tot} V_Y}{V_M + V_Y} \right)$

- $V_Y = V_{eq}$ :       $pM' = -\log C'_M = -\log \left( \sqrt{\frac{C_M^{tot} V_M}{(V_M + V_Y) \beta_M}} \right)$

- $V_{eq} < V_Y$ :       $pM' = -\log C'_M = -\log \left( \frac{C_M^{tot} V_M}{(C_Y^{tot} V_Y - C_M^{tot} V_M) \beta_M} \right)$

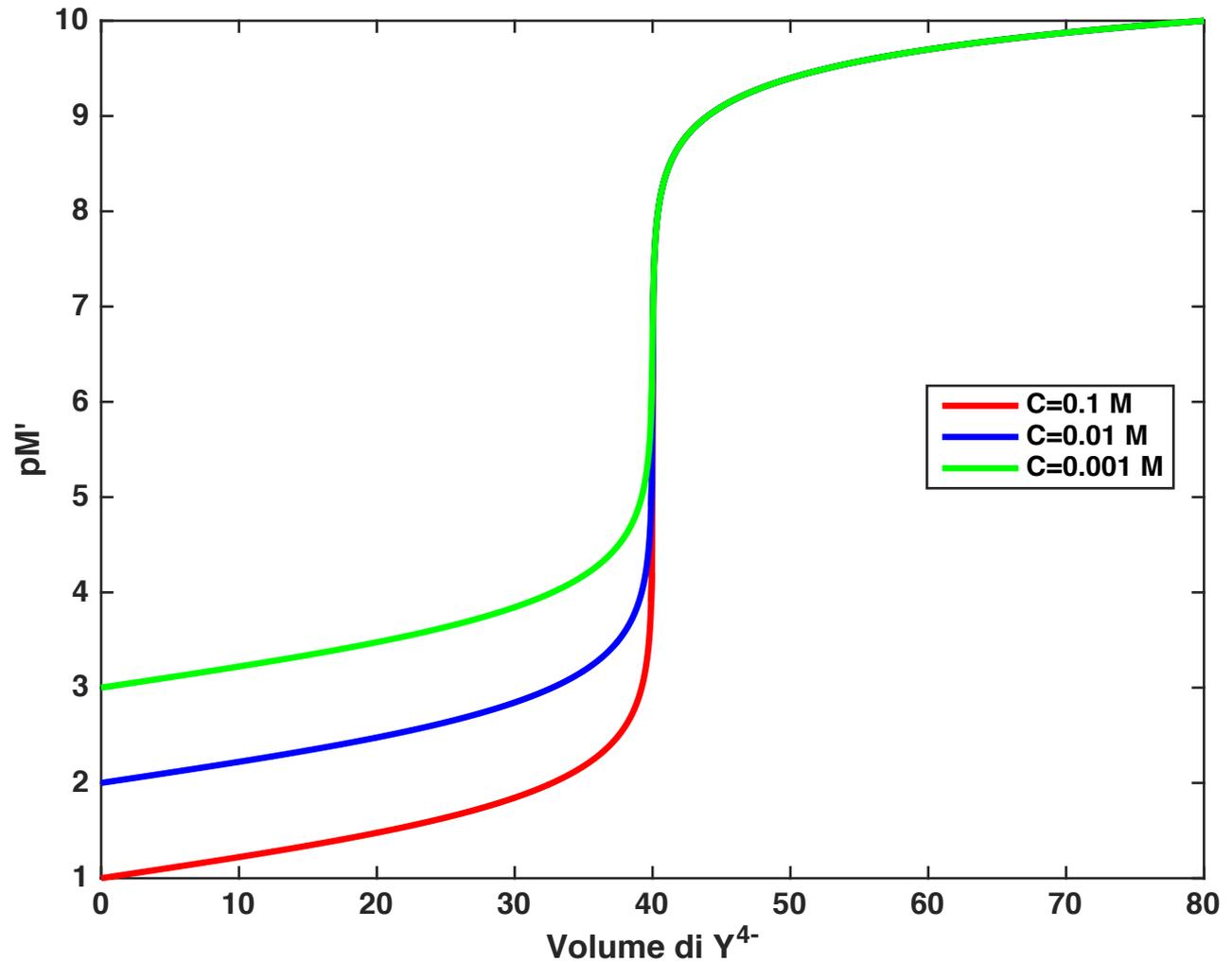
# Effetto di $\beta'_{ML}$ sulla curva di titolazione

- Assumendo:
  - $V_M = 40$  mL
  - $C_Y = C_M = 0.1$  M



# Effetto della concentrazione sulla curva di titolazione

- Assumendo:
  - $V_M = 40$  mL
  - $\log \beta'_{MY} = 10$



# Indicatori metallo-cromici

- Agenti chelanti che cambiano “nettamente” colore passando dalla forma “libera” a quella “legata” al metallo



$$\beta'_{MIn} = [MIn]/([M'] [In'])$$

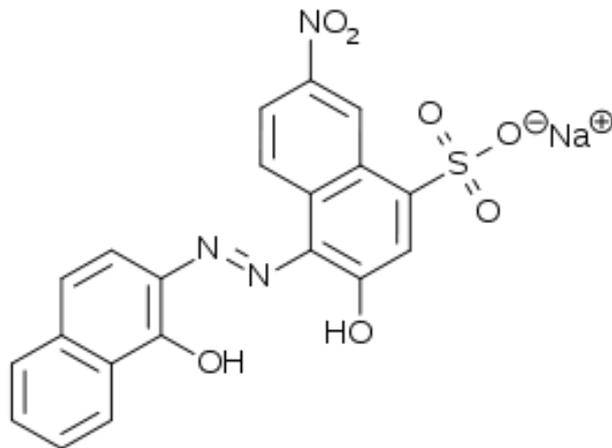
- Al punto di viraggio:

$$[MIn] = [In']$$

$$\log \beta'_{MIn} = pM'$$

- Perché il viraggio avvenga vicino al punto di equivalenza l'indicatore deve essere scelto con un  $\log \beta'$  vicino al  $pM'_{eq}$
- Il pH della titolazione condiziona la scelta dell'indicatore
  - influisce sul valore di  $\beta'_{MIn}$  ( $HIn \rightleftharpoons H + In$ )
  - influisce sul colore della sua forma libera ( $HIn \rightleftharpoons H + In$ )

# Indicatori metallo-cromici: Nero Eriocromo T



- Dei tre equilibri acido base, quelli di interesse per le titolazioni con l'EDTA sono:  
$$\text{H}_2\text{In}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HIn}^{2-} \quad \text{pK}_{a,2} = 6.3$$
$$\text{HIn}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{3-} \quad \text{pK}_{a,3} = 11.6$$
- Poiché i suoi complessi sono generalmente di colore rosso, può essere usato solo per titolazioni effettuate a  $7.3 < \text{pH} < 10.6$
- Altri indicatori metallocromici di uso comune:
  - Muresside (pH 6 e 12), Calcon (pH 13), Arancio Xilenolo, PAN, Tiron, Metalftaleina, Violetto Pirocatecolo, etc.

# pH ottimale di titolazione

- Il pH della titolazione deve essere scelto tenendo conto di:
  - valore di  $\log\beta'_{MY}$  (dev'essere il massimo possibile)
  - equilibri a carico dell'indicatore:
    - $\log\beta'_{MIn} = pM'_{eq}$
    - variazione cromatica ben visibile
  - Disponibilità di un opportuno tampone di pH
- Dal momento che, per motivi di solubilità, le soluzioni di EDTA sono preparate a partire dal sale bisodico, l'uso del tampone è necessario per evitare variazioni del pH della soluzione durante la titolazione a causa della reazione:



# Metodi di titolazione

- **Titolazione diretta** (Esempio: dosaggio di  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $C=0.01 \text{ M}$ ):

pH = 10 (tampono ammoniacale)



$$\log\beta'_{\text{MgY}} = 8.2 \quad \text{pM}'_{\text{eq}} = 5.3$$

Indicatore: NET ( $\log\beta'_{\text{MgIn}} = 5.4$ )

- **Titolazione per spostamento** (Esempio: dosaggio di  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $C=0.01 \text{ M}$ ):

pH = 10 (tampono ammoniacale)



$$\log\beta'_{\text{MgY}} = 10.2 \quad \text{pM}'_{\text{eq}} = 6.1$$

Indicatore: NET ( $\log\beta'_{\text{MgIn}} = 3.8$ )  $\rightarrow \epsilon_t = -1,6\%$

- Aggiungendo una sufficiente quantità di MgY il viraggio dell'indicatore si avvicinerà a quello di equivalenza

# Metodi di titolazione - 2

- **Titolazione di ritorno** (Esempio: dosaggio di  $\text{Bi}^{3+}$  in presenza di  $\text{Cl}^-$ ):

pH = 2.5                      Indicatore: Violetto di pirocatechina

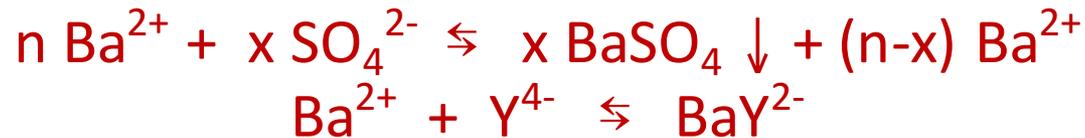


questa reazione non avviene se  $\text{Bi}^{3+}$  è in forma  $\text{BiY}^-$

L'eccesso di EDTA è retrotitolato con soluzione standard di  $\text{Bi}^{3+}$

- **Titolazione indiretta** (Esempio: dosaggio di  $\text{SO}_4^{2-}$ ):

pH = 10 (tampone ammoniacale)



Indicatore: metalftaleina

# Selettività

- Formando complessi stabili con molti ioni, l'EDTA è scarsamente selettivo
- La sua selettività può essere aumentata facendo diminuire il valore di  $\log \beta'$  delle specie interferenti (scelta del pH e/o aggiunta di un complessante ausiliario):
  
- $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ :
  - Titolazione di ritorno con  $\text{Mg}^{2+}$  (Std.) (pH=10; NET)
  - Titolazione diretta di  $\text{Fe}^{3+}$  in condizioni (tampone glicina-HCl a pH=2; Tiron) nelle quali  $\text{Mn}^{2+}$  non è titolato
- $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ :
  - Titolazione diretta (pH=10; NET)
  - Titolazione diretta di  $\text{Zn}^{2+}$  (pH=10 ; NET) dopo “mascheramento” di  $\text{Cd}^{2+}$  con legante ausiliario ( $\text{I}^-$ )  
$$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CdI}_4^{2-}$$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ :
  - Titolazione diretta (pH=10 ; NET)
  - Titolazione diretta di  $\text{Ca}^{2+}$  (pH=13 ; Calcon)  $\rightarrow (\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow)$

# Titolazioni Redox

# Titolazioni di ossido-riduzione

- Le titolazioni redox sfruttano le reazioni che portano al trasferimento di uno o più elettroni da una specie elettrone-ricca (**riducente**) ad un'altra in grado di accettarli (**ossidante**):

- Il riducente, perdendo elettroni, si trasforma nella sua forma ossidata



- L'ossidante, acquistando elettroni, si trasforma nella sua forma ridotta



- La reazione complessiva è la somma delle due semi-coppie ossido-riduttive:



# Potenziale redox

- La capacità ossidante di una specie può essere definita attraverso il potenziale di ossido-riduzione:
  - Misura la tendenza di una specie chimica ad acquisire elettroni
  - Più positivo è questo valore, maggiore è la tendenza della specie a ridursi
  - È definito sempre almeno per una specifica coppia coniugata redox:



- Più in generale:
  - Il potenziale di riduzione misura la tendenza di una soluzione elettrolitica a perdere o acquisire elettroni quando essa subisca un cambiamento dovuto all'aggiunta di una nuova specie.
- I potenziali di riduzione assoluti sono difficili da misurare:
  - Vengono definiti rispetto ad un elettrodo di riferimento.
  - Per convenzione si assume che l'elettrodo standard a idrogeno (SHE) abbia potenziale nullo a tutte le T



# Potenziale redox – 2

- Sulla base della convenzione introdotta ( $E_{SHE}=0$ ), è possibile esprimere il potenziale di una semicoppia redox in funzione delle specie che la compongono (Equazione di Nernst):

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \approx E = E^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

- $\mathcal{F}$  è la costante di Faraday
  - $n$  numero di elettroni scambiati
  - $E^0$  è il potenziale standard della semicoppia (attività unitaria di tutte le specie e pressione di 1 bar)
- Molto spesso si opera a 25 °C, per cui l'equazione di Nernst può essere riscritta come:

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

# Scala di potenziale

- Di seguito, sono riportati alcuni potenziali di riduzione

$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.04
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.23
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.90	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.41
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.85	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-$	-0.83
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.38
$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi$	0.28	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.16	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.04

# Potenziali standard e costanti di equilibrio

- Facendo reagire due coppie redox che abbiano potenziali diversi



il trasferimento elettronico procede fino a che non si raggiunga l'uguaglianza dei due potenziali:

$$E_2 = E_1$$

- Questa condizione corrisponde all'equilibrio chimico:

$$E_2^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = E_1^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$
$$E_2^0 - E_1^0 = \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]_{eq} [\text{Red}_2]_{eq}}{[\text{Red}_1]_{eq} [\text{Ox}_2]_{eq}} = - \frac{0.05916}{n} \log K_{eq}$$

- Da cui si può ottenere:

$$\log K_{eq} = - \frac{n(E_2^0 - E_1^0)}{0.05916}$$

- Quanto più i potenziali standard sono diversi, tanto maggiore sarà il valore di K
- Per  $\Delta E^0 > 300 \text{ mV}$  la reazione si può considerare quantitativa

# Potenziali standard e costanti di equilibrio: Esempio

- Consideriamola reazione:



- La cui costante è:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

- I potenziali delle due coppie sono:

$$- E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51\text{V}$$

$$- E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{V}$$

- Pertanto, la costante di equilibrio è:

$$\log K_{eq} = \frac{n \left( E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 \right)}{0.05916} = \frac{5(1.51\text{V} - 0.77\text{V})}{0.05916} = 62.5$$

# Potenziale formale

- I potenziali standard sono valutati in termini di attività e con tutti gli ioni in forma semplice:
  - Valori ideali raramente osservati in pratica
  - Non tengono conto che le soluzioni possano essere abbastanza concentrate e contenere altri elettroliti
  - Le attività possono differire molto dalle concentrazioni
  - Le specie chimiche attive possono essere diverse da quelle a cui si riferisca il potenziale standard
- Si introduce il **potenziale formale  $E^F$** :
  - Tiene conto delle reazioni collaterali
  - È definito come il potenziale di una soluzione contenente una concentrazione 1 M delle specie ossidate e ridotte in ciascuna forma esse si trovino (**concentrazione formale**) oltre che altre sostanze specificate a concentrazioni determinate
  - Incorporano in un unico valore gli effetti risultanti da equilibri collaterali acido-base, di complessazione, dalla variazione dei coefficienti di attività al variare della forza ionica
  - Hanno un elevato valore pratico, perché permettono di valutare quale reazione realmente avvenga nelle date condizioni sperimentali

# Potenziale formale: Esempi

- Consideriamo il potenziale della semicoppia  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$



- In presenza di ioni  $Cl^-$ :



- Si definisce quindi la **concentrazione "formale"** di  $Fe^{3+}$ :

$$C_{Fe^{3+}}^F = [Fe^{3+}] + [FeCl^{2+}] = [Fe^{3+}] (1 + K_{FeCl} [Cl^-])$$

- Somma delle concentrazioni di tutte le forme in cui si trovi  $Fe^{3+}$

- Sostituendo nell'equazione di Nernst per la semicoppia:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F}{(1 + K_{FeCl} [Cl^-]) C_{Fe^{2+}}^F}$$

- Assumendo  $C_{Fe^{2+}}^F = [Fe^{2+}]$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0.05916 \log(1 + K_{FeCl} [Cl^-]) + 0.05916 \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F}{C_{Fe^{2+}}^F} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 0.05916 \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F}{C_{Fe^{2+}}^F}$$
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0.05916 \log(1 + K_{FeCl} [Cl^-])$$

- In soluzione 0.5M di HCl:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F = 0.71 \text{ V}$$

# Potenziale formale: Esempi

- Consideriamo le semicoppie:

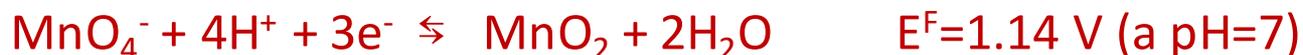


- Confrontando esclusivamente i potenziali standard ci si aspetterebbe che  $\text{I}_2$  ossidi quantitativamente  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Tuttavia in soluzioni 1M di acido cloridrico, solforico o perclorico avviene il contrario:
  - Le forme di  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sono acidi più deboli delle forme di  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
  - L'attività di  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  è minore di quella di  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
  - In queste condizioni, il potenziale formale della semicoppia sale a 0.71 V
  - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  diventa in grado di ossidare quantitativamente lo ioduro a iodio
- Tornando alla semicoppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , il suo potenziale formale è:
  - 0.73 in 1M  $\text{HClO}_4$
  - 0.70 in 1M  $\text{HCl}$
  - 0.68 in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - 0.61 in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (maggiore complessazione di  $\text{Fe}^{3+}$ )

# Reazioni redox: cinetica

- Data la complessità dei meccanismi delle reazioni redox e, in particolare, di trasferimento elettronico, la cinetica dei processi gioca un ruolo fondamentale
- Essa è influenzata da fattori fisici (temperatura e luce) e chimici (presenza di catalizzatori)

- Ad esempio:



- Guardando i potenziali formali, il permanganato dovrebbe ossidare l'acqua anche a pH neutro
- Tuttavia, se mantenuta **a riparo dalla luce** e **in assenza di tracce anche piccole di  $\text{MnO}_2$** , la soluzione di permanganato rimane stabile

# Titolazioni di ossido-riduzione

- Solo poche tra le tantissime sostanze ossidanti o riducenti possono essere utilizzate come reattivi titolanti

Ossidanti	Riducenti
Permanganato di potassio	Solfato di ferro (II)
Dicromato di potassio	Tiosolfato di sodio
Solfato di cerio (IV)	Ossido di arsenico (III)
Iodio	Nitrato di mercurio (I)
Iodato di potassio	Ossalato di sodio
Bromato di potassio	

- Ai fini dell'analisi, altre sostanze (ossidanti o riducenti) possono essere utilizzate come reattivi preliminari

# Permanganometria

- Il manganese può avere tutti gli stati di ossidazione da 0 a +7
- In soluzione acquosa, le forme più stabili sono:
  - +7 ( $\text{MnO}_4^-$ )
  - +4 ( $\text{MnO}_2$ )
  - +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ )
- Le due semicoppie redox corrispondenti sono:



- Dal punto di vista titrimetrico, la semicoppia più utilizzata è quella risultante dalla combinazione delle due precedenti:



- I potenziali formali di tutte e tre le semicoppie variano significativamente al variare del pH

# Permanganometria: $E^F$ vs pH

- Consideriamo la reazione:



- Il potenziale corrispondente è:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{8 \times 0.05916}{5} \text{pH} + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

- E, in assenza di altre reazioni collaterali, il potenziale formale è definito come:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^F = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{8 \times 0.05916}{5} \text{pH} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0.0947 \text{pH}$$

- Analogamente, per la reazione:



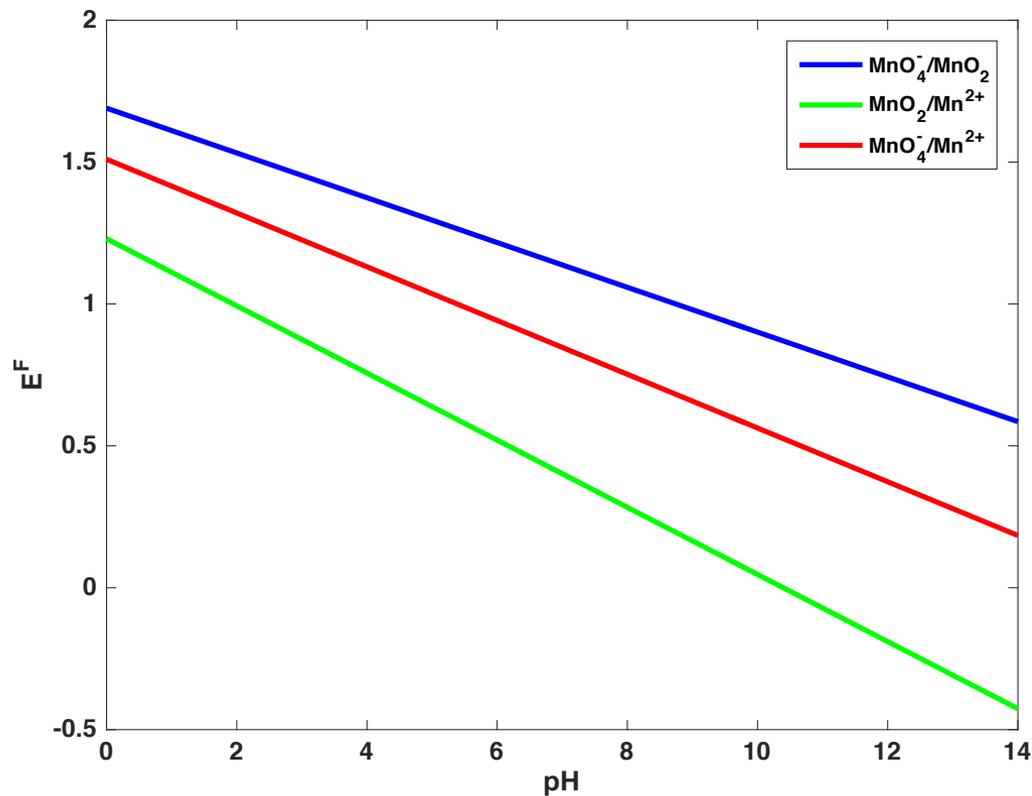
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^F = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 - \frac{4 \times 0.05916}{3} \text{pH} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 - 0.0789 \text{pH}$$

- E per:



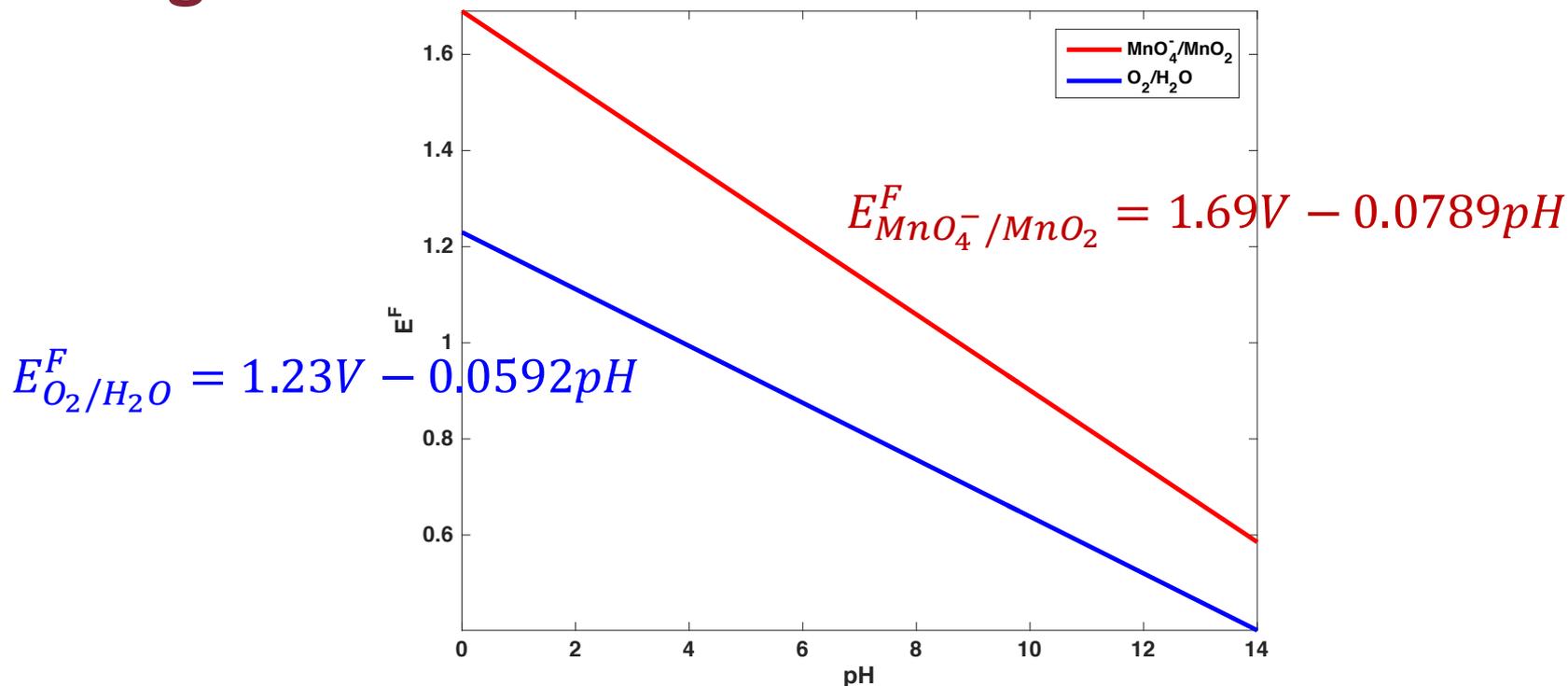
$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^F = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{4 \times 0.05916}{2} \text{pH} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 - 0.1183 \text{pH}$$

# Permanganometria: $E^F$ vs pH



- Considerando il grafico, si vede come:
  - A pH acido la reazione proceda secondo:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
  - Mentre a pH neutro basico si abbia solo:  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

# Permanganometria: Stabilità delle soluzioni di $\text{KMnO}_4$



- $\text{KMnO}_4$  non è sostanza madre
- Le sue soluzioni acquose potrebbero non essere stabili nel tempo (ossidazione di  $\text{H}_2\text{O}$  ad  $\text{O}_2$  catalizzata da  $\text{MnO}_2$  e luce)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1.23 \text{ V}$
- Affinché il suo titolo sia stabile:
  - Eliminare l'eventuale  $\text{MnO}_2$  presente (in tracce)
  - Conservare al buio in bottiglia di vetro scuro

# Standardizzazione della soluzione di $\text{KMnO}_4$

- Esistono diversi standard primari per la standardizzazione di  $\text{KMnO}_4$
- Sale di Mohr ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ):
  - $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Ferro metallico (elettrolitico):
  - $\text{Fe} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2 \uparrow$
  - $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Anidride arseniosa ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ):
  - $4\text{MnO}_4^- + 5\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Mn}^{2+} + 5\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Sodio ossalato ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ):
  - $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- Tutte queste titolazioni:
  - Avvengono in ambiente acido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
  - Non richiedono l'uso di un indicatore: Il permanganato funge da autoindicatore → colorazione rosa-violetto data dalla goccia di permanganato in eccesso.

# Permanganometria: Applicazioni

## Dosaggio del calcio

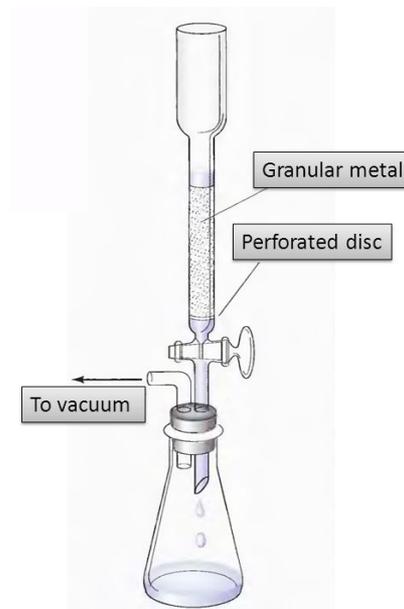
- Il calcio (II) non è titolabile con il permanganato.
- Può essere dosato per via indiretta, previa precipitazione con ossalato:
  - $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$  (pH neutro)
  - $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (pH acido)
  - $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

## Dosaggio dell'acqua ossigenata

- Il titolo dell'acqua ossigenata può essere espresso in % (p/p) oppure in volume di  $\text{O}_2$  sviluppabile dalla reazione di disproporzione:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 
  - $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$   $E^\circ = 0.68 \text{ V}$
  - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1.51 \text{ V}$
  - $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $1 \text{ mL MnO}_4^- 0.1 \text{ N} = 0.0017 \text{ g (H}_2\text{O}_2) = 0.56 \text{ mL (O}_2)$
- Possibili interferenze: stabilizzanti organici (urea, ac.salicilico, ac. ossalico, etc.)

# Permanganometria: Dosaggio del ferro

- Solo il ferro (II) può essere titolato per via permanganometrica → Se si vuole dosare il ferro (III) o il ferro totale è necessaria una pre-riduzione
  - Il riducente in eccesso va eliminato prima della titolazione
- Riduzione con  $\text{SO}_2$  (ambiente ammoniacale, T ebollizione):
  - $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- Riduzione con Zn (ambiente acido per  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a caldo):
  - $2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
  - $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$  (Reazione parassita)
- Riduttore di Jones (ambiente acido, T ambiente):
  - $\text{Zn(Hg)} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$
  - L'amalgama inibisce la riduzione degli ioni idrogeno da parte dello zinco
- Riduzione con  $\text{SnCl}_2$  (ambiente acido per  $\text{HCl}$ , T ebollizione):
  - $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{SnCl}_6^{2-}$
  - $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} + 8\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$
  - Richiede che il dosaggio sia fatto col metodo di **Zimmermann e Reinhardt**



# Dosaggio del ferro (Zimmermann-Reinhardt)

- La presenza di ioni  $\text{Cl}^-$  in soluzione potrebbe essere fonte di errore per il dosaggio del ferro (II):
  - $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$   $E^\circ = 1.36 \text{ V}$
  - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ = 1.51 \text{ V}$
  - $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- L'aggiunta del reattivo di Zimmermann-Reinhardt ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Mn}^{2+}$ ) rende questa titolazione possibile anche in ambiente cloridrico:
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$ :
    - Assicura la giusta acidità alla soluzione
  - $\text{H}_3\text{PO}_4$ :
    - Complessa  $\text{Fe}^{3+}$  diminuendo il potenziale formale della semicoppia ( $E^F=0.44 \text{ V}$ )
    - Inoltre, a differenza dei complessi col cloruro, i complessi del  $\text{Fe}^{3+}$  col fosfato sono incolori, permettendo un miglior apprezzamento del viraggio
  - $\text{Mn}^{2+}$ :
    - Abbassa il potenziale (iniziale) della semicoppia  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
    - È un riducente alternativo rispetto a  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  (può reagire con eccessi locali di  $\text{MnO}_4^-$  dando specie a loro volta in grado di ossidare  $\text{Fe}^{2+}$  preservando la stechiometria della reazione)

# Calcolo della curva di titolazione redox

- In una titolazione redox, la variabile che si segue è il potenziale  $E$  della soluzione
- In corrispondenza di ciascuna aggiunta di titolante, si instaura una condizione di equilibrio tra le semicoppie data da:  $E_1 = E_2 = E$
- Questo significa che, prima e dopo il punto di equivalenza, il potenziale si possa calcolare a partire dalla semicoppia in eccesso
- Nel caso della titolazione di  $Fe^{2+}$  con  $MnO_4^-$ :

– Prima dell'equivalenza: 
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 0.05916 \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F}{C_{Fe^{2+}}^F}$$

$$C_{Fe^{2+}}^F = \frac{C_{Fe^{2+}} V_{Fe^{2+}} - C_{MnO_4^-} V_{MnO_4^-}}{V_{Fe^{2+}} + V_{MnO_4^-}} \quad C_{Fe^{3+}}^F = \frac{C_{MnO_4^-} V_{MnO_4^-}}{V_{Fe^{2+}} + V_{MnO_4^-}}$$

– Dopo l'equivalenza: 
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F + \frac{0.05916}{5} \log \frac{C_{MnO_4^-}^F}{C_{Mn^{2+}}^F}$$

$$C_{Mn^{2+}}^F = \frac{C_{Fe^{2+}} V_{Fe^{2+}}}{V_{Fe^{2+}} + V_{MnO_4^-}} \quad C_{MnO_4^-}^F = \frac{C_{MnO_4^-} V_{MnO_4^-} - C_{Fe^{2+}} V_{Fe^{2+}}}{V_{Fe^{2+}} + V_{MnO_4^-}}$$

# Calcolo della curva di titolazione redox - 2

- Per valutare il potenziale al punto di equivalenza si considerano entrambe le semicoppie, moltiplicate per il numero di elettroni scambiati:

$$- E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 0.05916 \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F}{C_{Fe^{2+}}^F}$$

$$- 5 \times \left( E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F + \frac{0.05916}{5} \log \frac{C_{MnO_4^-}^F}{C_{Mn^{2+}}^F} \right) \rightarrow 5E = 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F + 0.05916 \log \frac{C_{MnO_4^-}^F}{C_{Mn^{2+}}^F}$$

- E si sommano:

$$6E = \left( E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F \right) + 0.05916 \log \frac{C_{Fe^{3+}}^F + C_{MnO_4^-}^F}{C_{Fe^{2+}}^F + C_{Mn^{2+}}^F}$$

- Siccome all'equivalenza:  $C_{Fe^{3+}}^F = 5C_{Mn^{2+}}^F$  e  $C_{Fe^{2+}}^F = 5C_{MnO_4^-}^F$

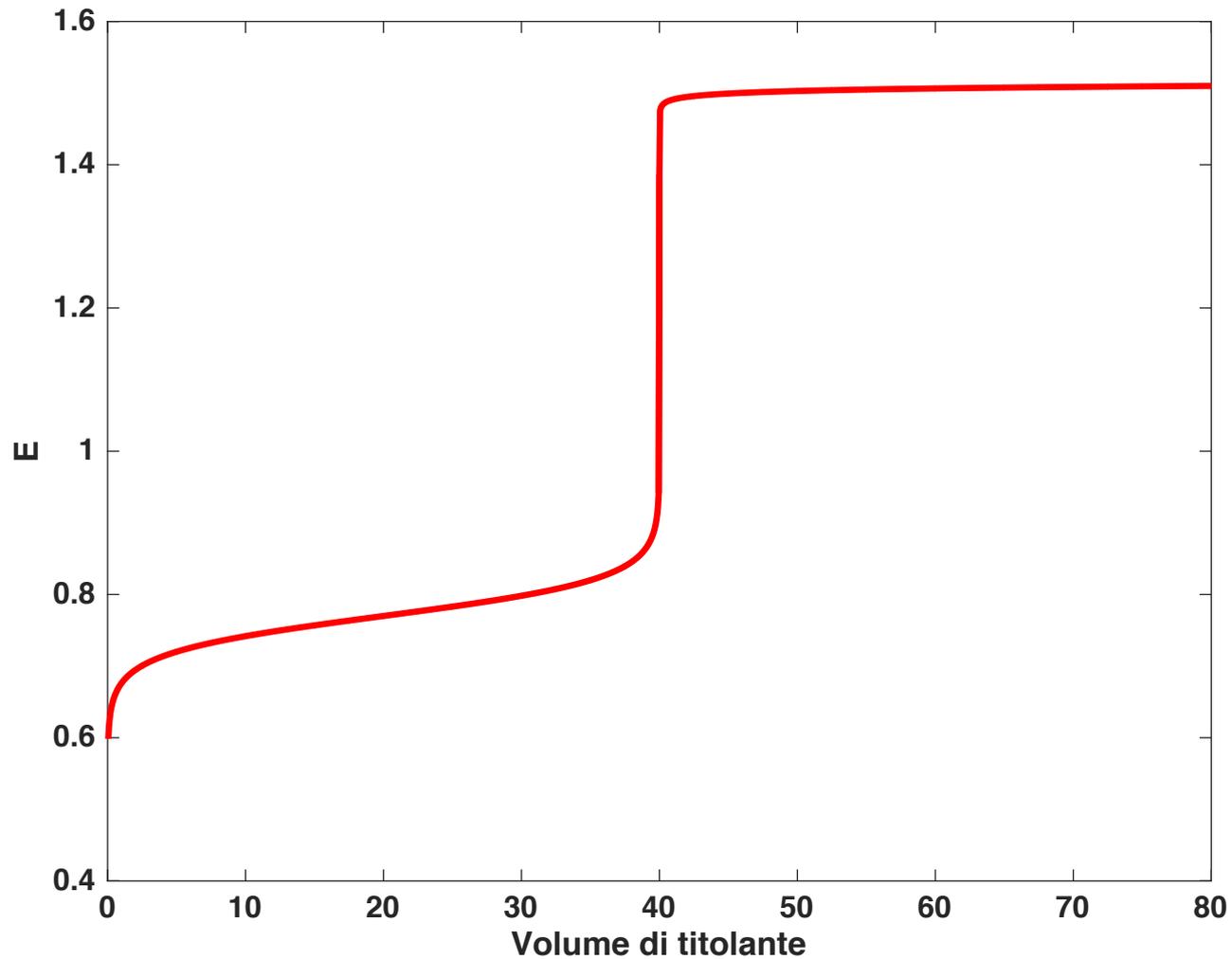
$$\log \frac{C_{Fe^{3+}}^F + C_{MnO_4^-}^F}{C_{Fe^{2+}}^F + C_{Mn^{2+}}^F} = \log \frac{5C_{Mn^{2+}}^F + C_{MnO_4^-}^F}{5C_{MnO_4^-}^F + C_{Mn^{2+}}^F} = 0$$

- Il potenziale è uguale alla media pesata dei potenziali formali delle semicoppie

$$6E = \left( E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F \right) \rightarrow E = \frac{1}{6} \left( E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^F + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^F \right)$$

- A pH=0  $E_{eq} = 1.387V$

# Curva di titolazione redox $\text{Fe}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ (pH=0)



# Dicromatometria

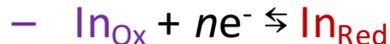
- Le titolazioni redox dicromatometriche sono basate sull'impiego del dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) come titolante
- Il cromo può assumere tutti gli stati di ossidazione tra 0 e 6
- Gli stati di ossidazione stabili in soluzione acquosa sono:
  - +6 ( $Cr_2O_7^{2-}$ )
  - +3 ( $Cr^{3+}$ )
- La coppia redox corrispondente è:
  - $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 7H_2O$   $E^\circ = 1.33 V$
- Il suo potenziale formale dovrebbe variare linearmente col pH:
  - $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^F = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^F - \frac{14 \times 0.05916}{6} pH \approx 1.33 - 0.14pH$
- Tuttavia, altre reazioni collaterali a carico di  $Cr^{3+}$  e  $Cr_2O_7^{2-}$  rendono il calcolo più complesso:
  - $E^F = 1.0 V$  in HCl 1M
  - $E^F = 1.1 V$  in  $H_2SO_4$  2M

# Confronto tra dicromato e permanganato

- Vantaggi rispetto al permanganato:
  - il dicromato di potassio (puro) è sostanza madre
  - le sue soluzioni acquose sono stabili (non è fotosensibile; non ossida l'acqua a ossigeno neanche a caldo e in ambiente acido)
  - in ambiente neutro, non è ridotto da eventuali sostanze organiche presenti in soluzione (neanche a caldo)
  - a freddo e per concentrazioni di HCl fino a 1-2 M, non ossida il cloruro a cloro, neanche in presenza di ferro(III)/ferro(II)
  - la reazione di riduzione  $\text{Cr}^{6+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$  è l'unica che avviene nelle normali condizioni di analisi e, anche a T ambiente, è molto rapida.
- Svantaggi rispetto al permanganato:
  - Il  $\text{Cr}^{3+}$  che si forma nella reazione di riduzione è intensamente colorato in verde, per cui il dicromato non può fungere da autoindicatore
  - È necessario l'uso di un indicatore redox
  - (Può essere utilizzato solo in ambiente fortemente acido)

# Indicatori redox

- Un indicatore redox deve evidenziare la netta variazione di potenziale della soluzione in prossimità del punto di equivalenza della titolazione.
- L'indicatore ideale dovrebbe avere un potenziale formale intermedio tra quello della coppia del titolante e di quella del titolato.
- Un indicatore redox presenta colorazioni differenti nelle sue forme ossidata e ridotta:



- Considerando l'equazione di Nernst:

$$- E = E_{\text{InOx/InRed}}^F + \frac{0.05916}{n} \log \frac{C_{\text{InOx}}^F}{C_{\text{InRed}}^F}$$

- Il viraggio si ha quando:

$$- E_{\text{vir}} = E_{\text{InOx/InRed}}^F$$

- E il campo di viraggio (concentrazione di una specie maggiore di almeno 10 volte quella dell'altra):

$$- E_{\text{vir}} = E_{\text{InOx/InRed}}^F \pm \frac{0.05916}{n}$$

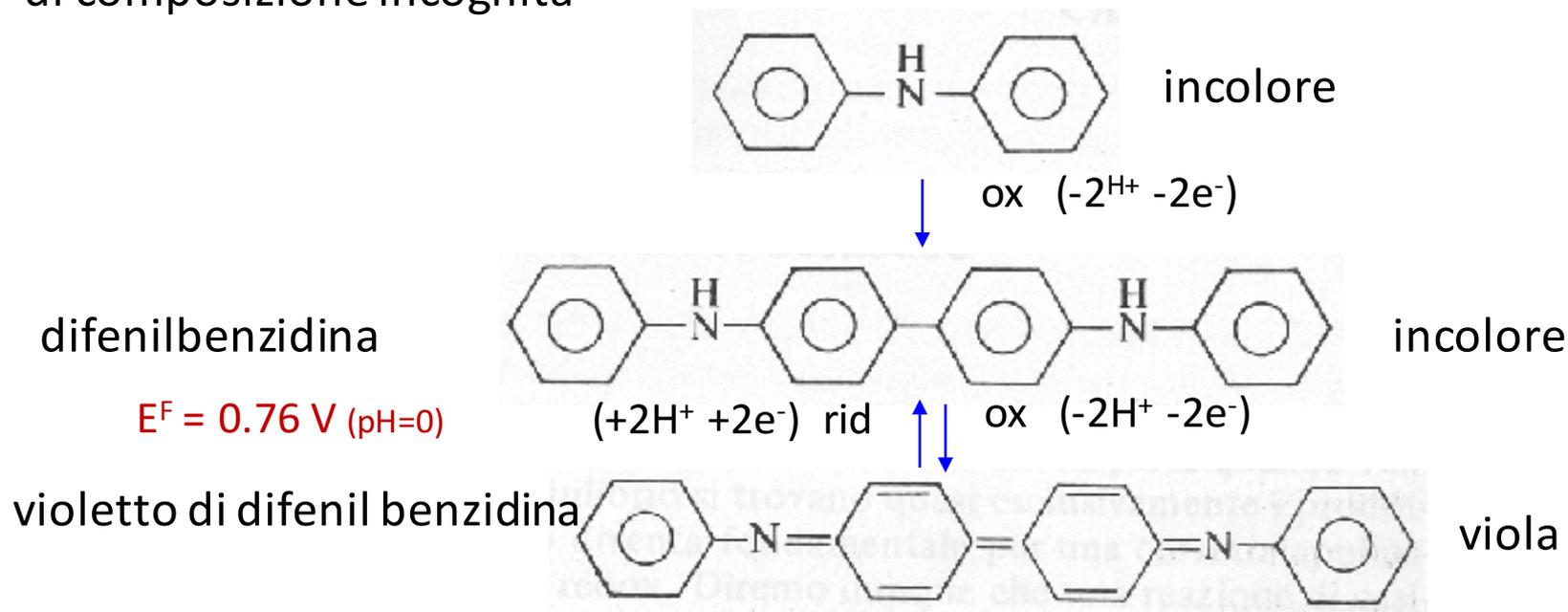
# Indicatori redox - 2

- Alcuni indicatori sono pH-dipendenti (il loro potenziale formale dipende dal pH), mentre altri no.
- Alcuni indicatori potrebbero essere “distrutti” durante la titolazione → vanno aggiunti solo verso la fine della titolazione stessa.

Indicatore	$E^F_{\text{trans}} (\text{pH}=0)$	$E^F_{\text{trans}} (\text{pH}=7)$	Forma Ox	Forma Red
Tris(2,2-bipiridina)Ru	1.33 V		azzurro	giallo
Tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)Fe	1.25 V		azzurro	rosso/viola
Tris(1,10-fenantrolina)Fe (ferroina)	1.15 V		azzurro	rosso
difenilbenzidina	0.75 V		violetto	incolore
difenilammia	0.75 V		violetto	incolore
blu di metilene	0.53 V	0.01 V	blu	incolore
tionina	0.56 V	0.06 V	violetto	incolore
viologeno	-0.43 V		incolore	blu

# Indicatori redox: la difenilammina

- L'azione indicatrice della difenilammina dipende dalla sua preventiva ossidazione a difenilbenzidina (che è il vero indicatore)
- La difenilammina è poco solubile in acqua (si scioglie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)
- Spesso viene usato il sale sodico del suo acido solfonico  $\rightarrow$  identico comportamento e viraggio (da incolore a rosso-viola)  $E^F = 0.85 \text{ V}$  ( $\text{pH}=0$ )
- In presenza di eccessi di dicromato si ossida irreversibilmente a prodotti gialli/rossi di composizione incognita



# Dicromatometria: Applicazioni

## Dosaggio del piombo (II)

- Il piombo(II) non è titolabile con il dicromato; può essere dosato per via indiretta
  - $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4 \downarrow$  (tampone acetico)
  - $2\text{PbCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ )
  - Si aggiunge un eccesso di soluzione standard di  $\text{Fe}^{2+}$  che verrà poi retrotitolato con il dicromato (indicatore: difenilammina)

## Dosaggio del cromo (III)

- Il cromo(III) non è titolabile con il dicromato; può essere dosato per via indiretta
  - $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+$  ( $\text{Ag}^+$  catalizzatore; ebollizione)
  - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$  ( $E^0 = 2.01\text{ V}$ )
  - $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$  (eliminazione dell'eccesso; ebollizione)
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ )
  - Si aggiunge un eccesso di soluzione standard di  $\text{Fe}^{2+}$  che verrà poi retrotitolato con il dicromato (indicatore: difenilammina)

# Dicromatometria: COD

- Un'importante applicazione della dicromatometria è la determinazione della Chemical Oxygen Demand (COD): quantità di ossigeno necessaria ad ossidare le sostanze organiche presenti in un'acqua (di superficie o reflua).
- Si assume che tutte le sostanze organiche possano essere ossidate a  $\text{CO}_2$  (in ambiente acido e in presenza di un forte ossidante).
- Si usa il dicromato di potassio:
  - $\text{C}_n\text{H}_a\text{O}_b\text{N}_c + d\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + (8d+c)\text{H}^+ \rightleftharpoons n\text{CO}_2 + \frac{1}{2}(a+8d-3c)\text{H}_2\text{O} + c\text{NH}_4^+ + 2d\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Ag}^+$  catalizzatore)
  - $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$
- Il dicromato non ossida l'azoto organico a nitrato, per cui la nitrificazione non è considerata all'interno del COD
- L'eccesso di dicromato viene retrotitolato con soluzione standard di  $\text{Fe}^{2+}$  (indicatore: ferroina):
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
  - Viraggio da blu chiaro ( $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+}$ ) a rosso ( $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ )

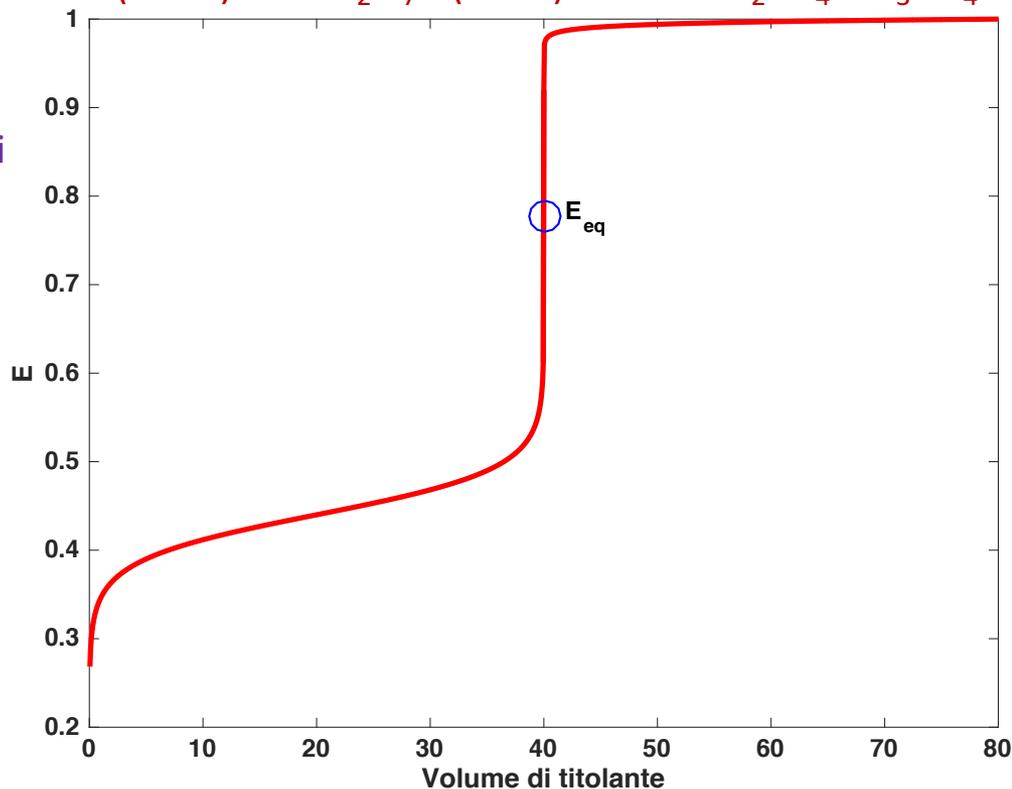
# Dicromatometria: COD - 2

- L'ossidazione delle sostanze organiche da parte del dicromato deve avvenire a caldo (si opera a riflusso per 15-20 minuti)
- Per misure accurate, è necessario correggere per il bianco (analisi condotta su acqua pura bidistillata)
- Alcuni campioni potrebbero contenere livelli non trascurabili di specie inorganiche ossidabili, che potrebbero interferire con la determinazione.
- Esistono diversi accorgimenti per eliminare i potenziali interferenti:
  - Cl<sup>-</sup>: è l'interferente principale. Può essere eliminato per aggiunta di Hg<sup>2+</sup> (complessazione)
  - NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: reazione con acido sulfamico a dare N<sub>2</sub> (gas)

# Dicromatometria: Dosaggio del ferro

- A differenza del dosaggio permanganometrico, la presenza di cloruri non è fonte di interferenza ( $E^F=1.0$  V).
- Si aggiunge comunque  $H_3PO_4$  per abbassare il potenziale formale della coppia del ferro ( $E^F=0.44$  V) ed eliminare l'interferenza cromatica del cloro-complesso
- Anche in questo caso, se si vuole dosare  $Fe^{3+}$  o il Fe totale è necessaria una pre-riduzione

$Fe^{2+}$  (0.1 N) con  $Cr_2O_7^{2-}$  (0.1 N) in HCl +  $H_2SO_4$  +  $H_3PO_4$



È possibile usare un qualsiasi  
indicatore redox con  
 $0.7$  V <  $E^F$  <  $0.9$  V

# Dosaggio del Ferro: calcolo del punto di equivalenza

- Nel caso della titolazione dicromatometrica del  $\text{Fe}^{2+}$ , il potenziale all'equivalenza si calcola a partire da:

$$7E = \left( E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^F + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^F \right) + 0.05916 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{C_{\text{Fe}^{2+}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2}$$

- Siccome all'equivalenza:  $C_{\text{Fe}^{3+}}^F = 3C_{\text{Cr}^{3+}}^F$  e  $C_{\text{Fe}^{2+}}^F = 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F$

$$\log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{C_{\text{Fe}^{2+}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2} = \log \frac{3C_{\text{Cr}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2} = -\log 2 C_{\text{Cr}^{3+}}^F$$

- Si ha:

$$E = \frac{1}{7} \left( E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^F + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^F \right) - \frac{1}{7} \log 2 (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)_{eq}$$

- A  $\text{pH}=0$  e con  $C=0.1\text{N}$

$$E_{eq} = 0.777\text{V}$$

# Iodi-/Iodometria

- Una classe molto importante di titolazioni redox coinvolge la semicoppia:
  - $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$   $E^\circ = 0.534 \text{ V}$
- Data la sua posizione intermedia nella scala dei potenziali, questa semireazione può essere utilizzata analiticamente sia nel senso dell'ossidazione che in quello della riduzione:
  - **IODIMETRIA** – Titolazione diretta di specie riducenti con  $I_2$  standard:
    - $SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$   $E^\circ(SO_4^{2-}/SO_3^{2-}) = 0.17 \text{ V}$
    - $Sn^{2+} + I_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2I^-$   $E^\circ(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.15 \text{ V}$
    - $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$   $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0.08 \text{ V}$
  - **IODOMETRIA** – Titolazione di  $I_2$  formatosi per ossidazione di  $I^-$  (con  $S_2O_3^{2-}$  standard):
    - $2Ce^{4+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + I_2$   $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1.61 \text{ V}$   
 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
    - $2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$   $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ V}$   
 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
    - $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$   $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.33 \text{ V}$   
 $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

# Iodi-/Iodometria: Influenza del pH

- Sebbene lo ione  $H^+$  non partecipi direttamente alle semireazioni, nelle titolazioni iodi- o iodometriche il controllo del pH è fondamentale.
- Oltre a poter modificare il potenziale formale dell'analita, particolari valori di pH possono favorire reazioni indesiderate.
- In ambiente troppo acido:
  - ossidazione di  $I^-$  da  $O_2$  disciolto (catalizzata da luce,  $Cu^+$ ,  $NO_2^-$ ):
    - $O_2 + 4I^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$
  - disproporzione di  $S_2O_3^{2-}$  (catalizzata da tiobatteri):
    - $H_2S_2O_3 \rightleftharpoons H_2SO_3 + S$
- In ambiente troppo basico:
  - disproporzione di  $I^-$ :
    - $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons I^- + IO^- + H_2O$   
 $3IO^- \rightleftharpoons 2I^- + IO_3^-$
  - non unicità dell'ossidazione di  $S_2O_3^{2-}$ :
    - $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$   
 $S_2O_3^{2-} + 4I_2 + 5H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 8I^- + 10H^+$

# Iodi-/Iodometria: Apprezzamento del viraggio

- Il punto finale della titolazione può essere rilevato dalla **presenza (iodimetria) o dalla scomparsa (iodometria) di tracce di iodio** in soluzione:
  - Lo iodio, in soluzioni diluite, è di colore giallo-chiaro; lo ioduro è incolore → potrebbe agire da auto-indicatore
- L'aggiunta di **“saldatura d'amido”** alla soluzione aumenta enormemente la sensibilità del saggio:
  - il complesso di assorbimento (**azzurro**) dello iodio sull'amido consente di rivelare tracce (0.01 mg) di  $I_2$  in soluzione
  - Poiché la reazione di assorbimento è reversibile il saggio può essere utilizzato:
    - sia in **iodimetria** (comparsa colorazione azzurra)
    - sia in **iodometria** (scomparsa colorazione azzurra)
- In caso di “incompatibilità” dell'amido con la matrice del campione la presenza di tracce di iodio in soluzione può essere evidenziata dalla colorazione (rosa) di un estratto cloroformico:
  - $I_2$  è 85 volte più solubile in  $CHCl_3$  che in  $H_2O$

# Iodometria: Standardizzazione di $S_2O_3^{2-}$

- La iodometria sfrutta la titolazione (generalmente con  $S_2O_3^{2-}$ ) dell' $I_2$  che si forma per ossidazione di  $I^-$  da parte dell'analita:
  - $Ox + 2I^- \rightleftharpoons Rid + I_2$
  - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- Trattandosi di un metodo indiretto, è necessario:
  - preparare una soluzione di tiosolfato
  - stabilizzarla con aggiunta di  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (neutralizza l'acidità della soluzione dovuta alla  $CO_2$  disciolta ed inibisce l'attività dei tio-batteri)
  - standardizzala (Il sodio tiosolfato -  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  - non è sostanza madre)
- Gli standard primari per la standardizzazione sono:
  - $I_2$  (soluzione standard):
    - $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
  - Rame metallico (elettrolitico):
    - $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$
    - $Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_2$
    - $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
  - Potassio iodato:
    - $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$
    - $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
  - Potassio dicromato:
    - $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
    - $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

# Iodometria: Applicazioni

## Dosaggio del cloro attivo nella candeggina

- Cloro attivo si riferisce alla quantità liberata per azione di acidi diluiti sull'ipoclorito:
  - $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $E^0=1.63 \text{ V}$
- La reazione può proseguire fino alla riduzione a cloruro ( $E^0=1.36 \text{ V}$ ) e può essere utilizzata per il dosaggio iodometrico (in ambiente acetico):
  - $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

## Controllo del titolo dell'acqua ossigenata

- Il titolo dell'acqua ossigenata può essere verificato anche per via iodometrica:
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0=1.77 \text{ V}$
  - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
  - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

## Controllo del titolo di acidi forti diluiti

- L'ossidazione di  $\text{I}^-$  da parte di  $\text{IO}_3^-$  (usata anche per preparare soluzioni standard di  $\text{I}_2$ ) può essere utilizzata per dosare acidi forti diluiti (se  $\text{H}^+$  è la specie limitante,  $\text{I}_2$  si forma stechiometricamente rispetto ad essa):
  - $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$   $E^0=1.19 \text{ V}$
  - $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$   $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

# Iodometria: Dosaggio del rame(II)

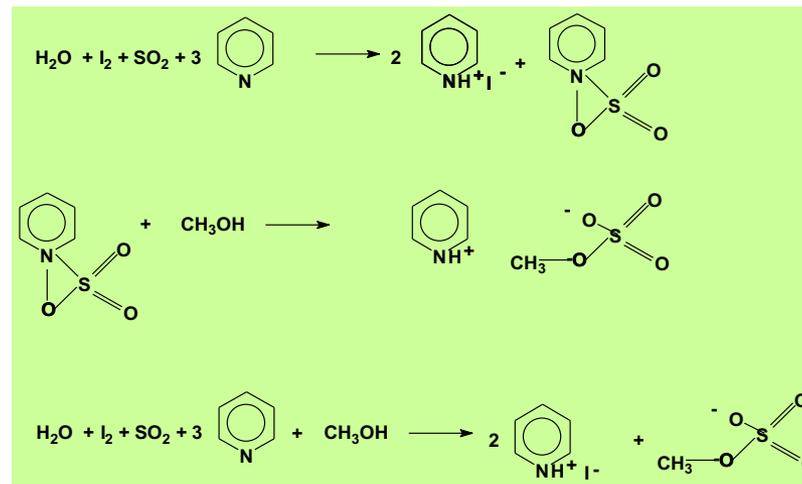
- Sulla base dei potenziali standard, il rame non sarebbe in grado di ossidare  $I^-$  a  $I_2$ :
  - $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$   $E^0=0.15\text{ V}$
  - $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$   $E^0=0.54\text{ V}$
- In presenza di  $I^-$  in eccesso, in seguito alla riduzione del rame si forma  $CuI$ , scarsamente solubile ( $pK_s= 11.3$ ):
  - $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$
- Il potenziale della semicoppia diventa, quindi:
  - $E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{K_{s,CuI}}$
- Da cui si ha il potenziale formale:
  - $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^F = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0.05916 pK_{s,CuI} = 0.82\text{ V}$
- Pertanto, il rame(II) diventa in grado di ossidare  $I^-$  ad  $I_2$ , che viene a sua volta titolato da  $S_2O_3^{2-}$ :
  - $2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow + I_2$
  - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

# Iodimetria

- Le titolazioni iodometriche sono titolazioni dirette in cui  $I_2$  ossida l'analita:
  - $I_2 + \text{Red} \rightleftharpoons 2I^- + \text{Ox}$
- È necessario preparare una soluzione standard di  $I_2$  (sostanza madre):
  - Circa 20 g di KI sono portati in soluzione in circa 100 mL di  $H_2O$ ; si aggiungono circa 13 g di  $I_2$  (bisublimato) e si porta a volume di 1 L:  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$
  - la soluzione va conservata in bottiglia di vetro scuro e non deve venire a contatto con materiale attaccabile da  $I_2$  (gomma)
  - i prelievi devono essere rapidi (volatilità di  $I_2$ )
- Sebbene lo iodio (bisublimato) sia una sostanza madre, a causa della sua elevata volatilità è preferibile preparare soluzioni circa 0.1 N e poi standardizzarle:
  - Anidride arseniosa ( $As_2O_3$ ):
    - $2I_2 + As_2O_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2I^- + As_2O_5 + 4H^+$
    - La titolazione deve avvenire in ambiente neutro
  - Sodio tiosolfato ( $Na_2S_2O_3$ ):
    - La soluzione standard di tiosolfato viene titolata in ambiente debolmente acido
    - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

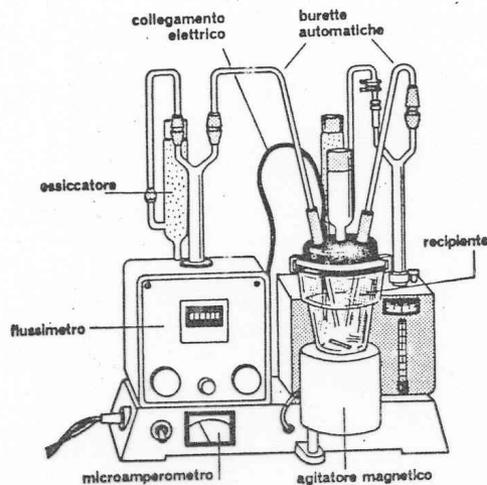
# Iodimetria: Karl Fisher

- L'applicazione principale della iodimetria è il dosaggio di acqua in tracce (in solventi non acquosi o sali idrati) secondo il metodo di Karl Fisher
- Il metodo si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa (che **richiede H<sub>2</sub>O**):
  - $I_2 + SO_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 HI + H_2SO_4$
- La titolazione viene condotta:
  - in un solvente anidro, generalmente metanolo
  - in presenza di una base capace di neutralizzare l'acido solforico prodotto dalla reazione e regolare il pH su valori ottimali per lo svolgersi della reazione (5-7)
  - originariamente si usava la piridina, oggi sostituita da imidazolo o dietanolammina.



# Iodimetria: Karl Fisher-2

- Praticamente, il procedimento consiste nel titolare un volume noto di una soluzione metanolica del campione incognito con il reagente di Karl Fisher (base,  $\text{SO}_2$ , metanolo e  $\text{I}_2$ )
- L'ambiente di reazione, che deve essere anidro, porta qualche problema dal punto di vista del procedimento sperimentale dell'analisi:
  - solventi utilizzati assolutamente anidri
  - reagenti protetti dall'umidità (anche durante la titolazione)
  - non può essere usata la salda d'amido come indicatore
- Si usa una particolare apparecchiatura per la determinazione per via strumentale (elettrochimica)



# Cerimetria

- Un'ulteriore classe di titolazioni redox si basa sulla semicoppia:
  - $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$   $E^0 = 1.61 \text{ V}$
- Vantaggi:
  - è un forte ossidante
  - un suo sale  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2]$  è sostanza madre, anche se in genere si prepara una soluzione circa 0.1 N di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , che viene poi standardizzata (standard primario:  $\text{As}_2\text{O}_3$ )
  - le sue soluzioni acquose sono stabili (anche a caldo)
  - la reazione di riduzione  $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  è l'unica possibile
  - si può titolare (a freddo) anche in presenza di HCl (la cinetica di ossidazione dello ione  $\text{Cl}^-$  è molto lenta)
- Svantaggi:
  - è preferibile l'uso di un indicatore redox (il cerio potrebbe fungere da autoindicatore – giallo ( $\text{Ce}^{4+}$ ) → incolore ( $\text{Ce}^{3+}$ ) – ma il viraggio non è sufficientemente netto).
  - Lo ione è soggetto a reazioni di complessazione e di idrolisi (che possono far variare anche significativamente il  $E^f$ )
  - la reazione è generalmente lenta (in molte applicazioni si usa  $\text{OsO}_4$  come catalizzatore)