

6. Equilibri di ossido–riduzione (redox)

(Skoog *et al.*, Cap.18, Cap.19 e Cap.20)

Numero paragrafo	Argomento	Pagina
6.1	Processi di ossido–riduzione (Redox)	2
6.2	Misura del potere ossidante di una sostanza	6
6.3	Diagrammi logaritmici di sistemi redox	15
6.4	Spontaneità di una reazione di ossido–riduzione	18
6.5	Calcolo delle concentrazioni all’equilibrio in una reazione redox	21
6.6	Bilancio dell’elettrone (Condizione dell’elettrone)	29
6.7	Titolazioni di ossido–riduzione	32
6.8	Individuazione del punto finale: Indicatori redox	46
6.9	Applicazioni delle reazioni di ossido–riduzione	48
6.10	Errore di titolazione di sostanze redox	60

6.1. Processi di ossido–riduzione (redox)

Ossidazione e Riduzione

Si definisce ossidazione di una sostanza la perdita di elettroni da parte di quest'ultima.



Si definisce riduzione di una sostanza l'acquisto di elettroni da parte di quest'ultima.

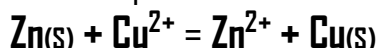


Le due specie Ox e Red si chiamano “**coppia redox**” e il processo:

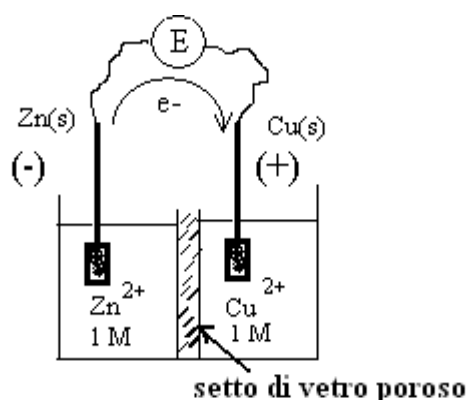
Ox + ne = Red si chiama **semi–reazione**

Affinché si abbia trasferimento di elettroni occorre che gli elettroni ceduti da una coppia redox siano acquistati da una seconda coppia redox.

Nel caso precedente si ha:

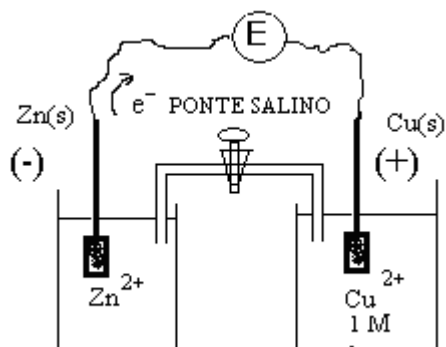


Lo svolgimento di una reazione redox, cioè il trasferimento di elettroni, si può realizzare per via chimica (mescolamento delle soluzioni), oppure per via elettrochimica attraverso la realizzazione di una pila o elemento galvanico.



Il setto poroso, di vetro sinterizzato, assicura il contatto elettrico tra le due soluzioni ed impedisce, al tempo stesso, il mescolamento delle due soluzioni.

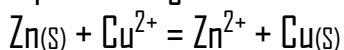
Il contatto elettrico si può realizzare anche con un ponte salino, un tubo di vetro riempito di una soluzione salina, ad esempio 1 M NaNO_3 oppure 3 M NaClO_4 , munito di un rubinetto centrale per impedire la fuoriuscita di soluzione dalle due semicelle.



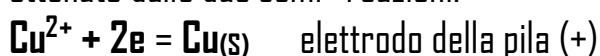
Esempio

Illustrare il funzionamento della Pila Daniel.

Il processo globale, alla base del funzionamento della Pila Daniel, è:



ottenuto dalle due semi-reazioni:



Una pila può essere schematizzata con la simbologia che inserisce l'elettrodo (-) a sinistra:



il simbolo "/" indica una separazione di fase (solido/soluzione oppure soluzione/gas) mentre il simbolo "//" indica la presenza di un ponte salino.

Il lavoro che si può ottenere da un processo chimico si chiama energia libera, ΔG .

La relazione tra variazione di energia libera (ΔG) e la forza elettromotrice (E) di una pila è:

$$\Delta G = -nFE$$

Dalla definizione di energia libera si ha, inoltre:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

da cui segue:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = -nFE$$

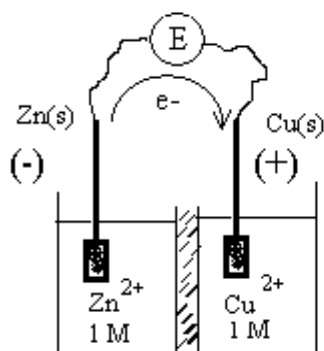
dove n rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossido-riduzione mentre la grandezza $F = 96500$ Coulomb/mol è la costante di Faraday (carica elettrica trasportata da una mole di elettroni).

La forza elettromotrice (f.e.m.) o differenza di potenziale, di una pila, si indica con "E" mentre i potenziali dei singoli elettrodi si indicano con "e".

In particolare si ha:

$$E = e_{(+)} - e_{(-)}$$

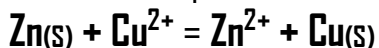
Quando tutte le specie coinvolte nelle semireazioni hanno concentrazioni pari a 1 M mentre le specie gassose si trovano alla pressione di 1 Atm, a 25 °C, si dice che le semicelle si trovano nelle rispettive **condizioni standard**. In tali condizioni, in particolare, la forza elettromotrice (f.e.m. o differenza di potenziale) si scrive come E^0 .



$$E^0 = e_{(+)}^0 - e_{(-)}^0$$

Determinazione della costante di equilibrio, K, di una reazione redox

La differenza di potenziale in condizioni standard, E° , di una reazione redox, è collegata alla costante di equilibrio della reazione.



In accordo all'espressione precedente si ha:

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = -nFE$$

Nelle condizioni standard si ha $K = 1$ quindi il lavoro elettrico nelle condizioni standard è:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

da cui segue:

$$-nFE^\circ + RT \ln K = -nFE$$

Poiché all'equilibrio $\Delta G = 0$ segue che $E = 0$ allora si ha:

$$RT \ln K = nFE^\circ$$

In accordo alla relazione $\ln(x) = 2.3026 \times \log(x)$, si ha:

$$RT \ln K = 2.3026 \times RT \log K = nFE^\circ$$

A 25 °C ($T = 298.15 \text{ K}$), $R = 8.314 \text{ J/(K} \times \text{mol)}$, $F = 96500 \text{ Coulomb/mol}$

Quindi:

$$2.3026 \times RT / F = 0.05916 \text{ J/C} = 0.05916 \text{ V}$$

La grandezza 0.05916 rappresenta la costante di Nernst

Da cui:

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0.05916}$$

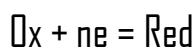
n rappresenta il numero di elettroni scambiati nella reazione o semi-reazione di ossido-riduzione.

6.2. Misura del potere ossidante di una sostanza

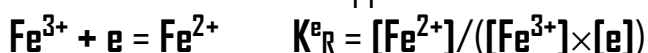
Una data sostanza possiede la tendenza a cedere o ad acquistare **elettroni** analogamente ai processi acido–base dove una sostanza ha la tendenza a cedere o ad acquistare **protoni**.

Come in soluzione non esistono protoni liberi, così **non esistono elettroni liberi**.

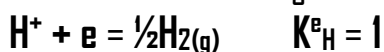
La **tendenza di una sostanza, Ox, ad acquistare elettroni (potere ossidante)** si misura dalla costante della reazione:



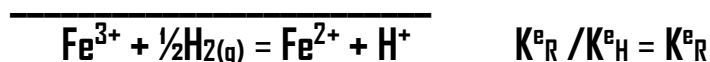
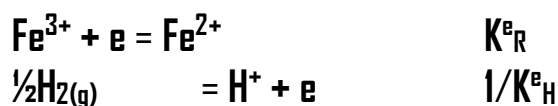
Se si considera la semicoppia:



Si stabilisce, in analogia alle reazioni acido–base, la seguente semicoppia di riferimento:



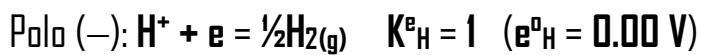
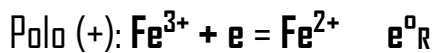
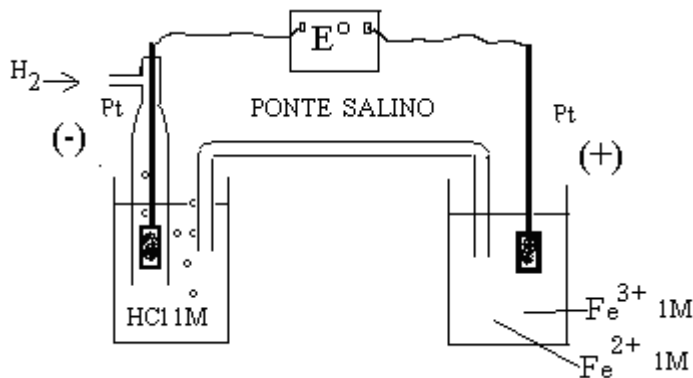
La reazione completa è:



$$K^{\text{e}}_{\text{R}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \times p^{1/2}(\text{H}_2)}$$

La costante K^{e}_{R} misura, quindi, il potere ossidante della sostanza.

E' possibile determinare tale costante dalla misura della f.e.m. della seguente pila in condizioni standard (concentrazioni 1 M di tutti i componenti e pressione di 1 Atm per i gas):



$$E^{\circ} = e^{\circ}_R - e^{\circ}_H = e^{\circ}_R$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Quindi si ha:

$$RT \ln K^e_R = nFE^{\circ} = e^{\circ}_R$$

da cui:

$$\log K^e_R = \frac{ne^{\circ}_R}{0.05916}$$

Sperimentalmente si ottiene $E^{\circ} = e^{\circ}_R = + 0.77 \text{ V}$

da cui segue che:

$$\log K^e_R = 13.02$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{H}^+]$$

$$K^e_R = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}] \times p^{1/2}(\text{H}_2)}$$

Definizione del pE

Poiché si ha:

$$K^e_H = \frac{p^{1/2}_{(H_2)}}{[H^+] \times \{e\}}$$

$$\{e\} = \frac{p^{1/2}_{(H_2)}}{[H^+]} \times 1/K^e_H$$

in analogia a quanto stabilito per gli equilibri acido–base, si definisce attività dell’elettrone la grandezza $\{e\}$ e, quindi, analogamente alla definizione di $pH = -\log \{H_3O^+\}$ si definisce la grandezza $pE = -\log \{e\}$.

Scala elettrochimica degli elementi

E' possibile valutare il valore del potenziale standard per tutti i sistemi, rispetto all'elettrodo a idrogeno. In tal modo si costruisce **la scala elettrochimica degli elementi**.

Per convenzione, tutte le reazioni si scrivono come riduzione. Nella tabella sono riportati alcuni potenziali di riduzione relativi ad alcune semireazioni

Semireazione	e^0, V
$Au^{3+} + 3e = Au_{(s)}$	+ 1.50
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1.49
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+ 1.43
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.33
$Ag^+ + e = Ag_{(s)}$	+ 0.80
$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0.54
$Cu^{2+} + 2e = Cu_{(s)}$	+ 0.34
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0.15
$H^+ + e = \frac{1}{2}H_{2(g)}$	0.000
$Pb^{2+} + 2e = Pb_{(s)}$	- 0.13
$Sn^{2+} + 2e = Sn_{(s)}$	- 0.14
$Ni^{2+} + 2e = Ni_{(s)}$	- 0.25
$Cd^{2+} + 2e = Cd_{(s)}$	- 0.40
$Cr^{3+} + 3e = Cr_{(s)}$	- 0.74
$Zn^{2+} + 2e = Zn_{(s)}$	- 0.76
$Al^{3+} + 3e = Al_{(s)}$	- 1.50
$Ca^{2+} + 2e = Ca_{(s)}$	- 2.87

Il valore di e^0 misura la tendenza di una specie ad acquistare elettroni.

Potenziale di elettrodo: Equazione di Nernst

Si consideri la semicoppia:



$$K_R = [\text{Red}]/([\text{Ox}] \times [\text{e}]^n)$$

Ricavando la concentrazione dell'elettrone si ha:

$$[\text{e}]^n = [\text{Red}]/([\text{Ox}] \times K_R)$$

Passando ai logaritmi si ottiene:

$$-\log [\text{e}] = \text{pE} = (1/n) \times \log K_R + (1/n) \times \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

Quando $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ si ha:

$$\text{pE}^\circ = (1/n) \times \log K_R$$

quindi si ha:

$$\text{pE} = \text{pE}^\circ + (1/n) \times \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

Per definizione: $0.05916 \times \text{pE} = \text{e}$, quindi si ha:

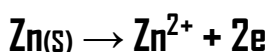
$$\text{e}/0.05916 = \text{e}^\circ/0.05916 + (1/n) \times \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

Infine si ottiene:

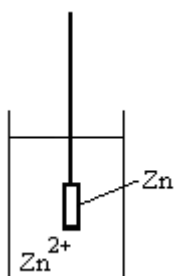
$$\text{e} = \text{e}^\circ + (0.05916/n) \log ([\text{Ox}]/[\text{Red}])$$

Significato fisico del potenziale di elettrodo

Una lamina di un metallo inerte, come il platino, immerso in una soluzione contenente, ad esempio, ioni Fe^{3+} e Fe^{2+} , assume un potenziale che dipende dalla natura del metallo e dalla concentrazione degli ioni. Sperimentalmente, si osserva, che una lamina di zinco immersa in una soluzione di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ assume una polarità negativa rispetto alla soluzione, in quanto avviene la semireazione:



Il rame, invece, assume una polarità positiva. Una lamina di metallo immersa in una soluzione dei suoi ioni si chiama **elettrodo**. Un sistema costituito da un elettrodo e da una sua soluzione si chiama **semicella**.



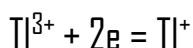
La semicella si indica come:

$\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}$, 0.05 M, dove il simbolo "/" indica una separazione tra due fasi: solido/soluzione.

Il potenziale di un elettrodo dipende dalla concentrazione degli ioni nella soluzione, secondo l'equazione di Nernst:

$$e = e^{\circ}_{\text{Zn}} + (0.05916/2)\log [\text{Zn}^{2+}]$$

Per il sistema $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+}$, in una soluzione 1 M HCl, la reazione da considerare è:



Da cui l'equazione di Nernst è:

$$e = e^{\circ}_{\text{Ti}} + (0.05916/2)\log ([\text{Ti}^{3+}]/[\text{Ti}^{+}])$$

Nel caso di semireazioni in cui compaiono fasi condensate, solide oppure liquide, pure la loro attività è considerata unitaria.

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Cu(II)—Cu(s).

La reazione da considerare è:



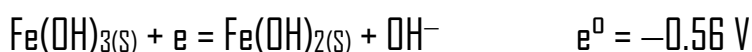
da cui si ha:

$$e = e^0 + (0.05916/2) \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ dove } \{\text{Cu(s)}\} = \text{costante} = 1$$

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Fe(OH)₃(s)—Fe(OH)₂(s).

La reazione da considerare è:



da cui si ha:

$$e = e^0 + 0.05916 \log (1/[\text{OH}^-]) \text{ dove } \{\text{Fe(OH)}_3(\text{s})\} \text{ e } \{\text{Fe(OH)}_2(\text{s})\} = \text{costanti} = 1$$

Le sostanze gassose che partecipano alla semireazione si esprimono in termini di pressione parziale.

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Cl(0)—Cl(–I).

La reazione da considerare è:



da cui si ha:

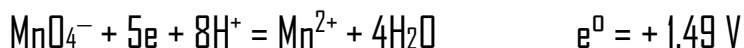
$$e = e^0 + (0.05916/2) \log (p_{\text{Cl}_2}/[\text{Cl}^-]^2)$$

Nel caso di semireazioni che nel bilanciamento contengono ioni H⁺, o altre specie, il potenziale dipende anche dalle concentrazioni di tali ioni.

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Mn(+7)–Mn(+2).

La reazione da considerare è:



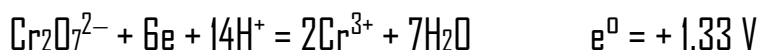
da cui si ha:

$$e = e^0 + (0.05916/5) \log ([\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Cr(+6)–Cr(+3).

La reazione da considerare è:



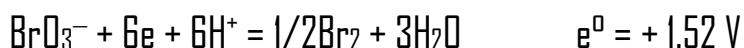
da cui si ha:

$$e = e^0 + (0.05916/6) \log ([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

Esempio

Scrivere l'equazione di Nernst per la semi-coppia Br(+5)–Br(0).

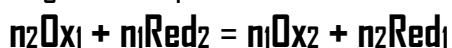
La reazione da considerare è:



da cui si ha:

$$e = e^0 + (0.05916/6) \log ([\text{BrO}_3^-] \times [\text{H}^+]^6 / [\text{Br}_2]^{1/2})$$

In generale, per una reazione redox:



ottenuta dalle semi—reazioni:



si ha che la costante di equilibrio a 25 °C è:

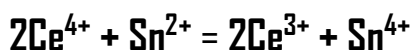
$$\log K = \frac{nE^{\circ}}{0.05916}$$

dove $n = n_1 \times n_2$ rappresenta il numero di elettroni scambiati tra le due semi—reazioni, mentre E° rappresenta $e^{\circ}_1 - e^{\circ}_2$.

All'equazione precedente si perviene considerando l'equazione di Nernst delle due semi—reazioni.

Esempio

Scrivere e valutare la costante di equilibrio della reazione:



All'equilibrio si ha:

$$\Delta G = 0 \text{ da cui } nFE = 0$$

poiché $E = e_{\text{Ce}} - e_{\text{Sn}} = 0$ segue:

$$e_{\text{Ce}} = e_{\text{Sn}}$$

In accordo all'equazione di Nernst si ottiene:

$$e^{\circ}_{\text{Ce}} + (0.05916) \log ([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]) = e^{\circ}_{\text{Sn}} + (0.05916/2) \log ([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

Affinché i logaritmi si sommino i coefficienti debbono essere uguali quindi si ha:

$$e^{\circ}_{\text{Ce}} + (0.05916/2) \log ([\text{Ce}^{4+}]^2/[\text{Ce}^{3+}]^2) = e^{\circ}_{\text{Sn}} + (0.05916/2) \log ([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}])$$

da cui si ottiene:

$$e^{\circ}_{\text{Ce}} - e^{\circ}_{\text{Sn}} = (0.05916/2) \log ([\text{Ce}^{4+}]^2 \times [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}] \times [\text{Ce}^{3+}]^2) = \log K$$

segue quindi :

$$\log K = 2(e^{\circ}_{\text{Ce}} - e^{\circ}_{\text{Sn}})/0.05916$$

Andando a sostituire si ha:

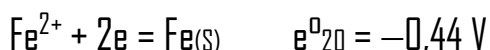
$$K = 10^{49.4}$$

6.3. Diagrammi logaritmici di sistemi redox

Diagrammi logaritmici di concentrazione

Sistema $\text{Fe(s)}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$

$$C = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$$



Si consideri la semi-reazione: $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$

$$e = e^0_{32} + 0.05916 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

In analogia ai diagrammi logaritmici acido-base si ha:

per $e < e^0_{32}$

$$C \approx [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M} \quad \log [\text{Fe}^{2+}] = -1$$

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = (e - e^0_{32})/0.05916 + \log C$$

per $e > e^0_{32}$

$$C \approx [\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ M} \quad \log [\text{Fe}^{3+}] = -1$$

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = (e^0_{32} - e)/0.05916 - \log C$$

$$\text{Per } e = e^0_{32} \quad [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

Si consideri la semi-reazione: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe(s)}$ si ottengono delle equazioni analoghe.

Per evidenziare la posizione di Fe(s) , l'equazione di Nernst si scrive (anche se $[\text{Fe(s)}] = 1$):

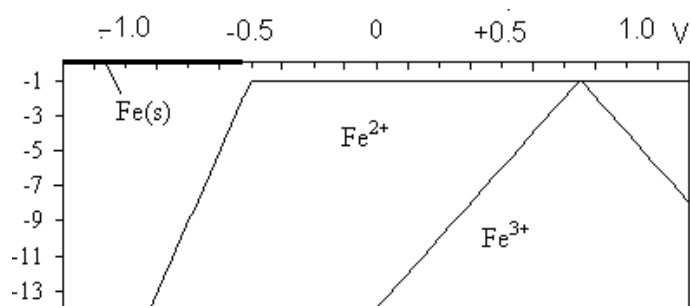
$$e = e^0_{20} + (0.05916/2) \log ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe(s)}])$$

Per $e < e^0_{20}$ (condizioni riducenti) Fe(s) inizia a formarsi dalla soluzione al di sotto di un valore di potenziale (e) di: $e = e^0_{20} + (0.05916/2) \log [\text{Fe}^{2+}] = e^0_{20} + (0.05916/2) \log 0.1 = -0.47 \text{ V}$

$$\text{Poiché } [\text{Fe(s)}] = 1 \quad \log [\text{Fe(s)}] = 0$$

Per $e > e^0_{20}$

$$\log [\text{Fe}^{2+}] = 2(e - e^0_{20})/0.05916$$

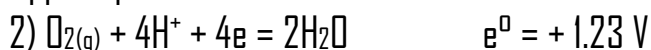


Sistemi redox nell'acqua: stabilità delle soluzioni acquose

L'acqua può ridursi in accordo alle due reazioni:



Oppure può ossidarsi in accordo alla reazione:



Considerando l'equazione (1) si ha:

$$e = 0.05916 \log ([\text{H}^+]/p^{1/2}_{\text{H}_2})$$

da cui si ha:

$$\log (p_{\text{H}_2}) = -2pE - 2pH$$

Fissando il pH si può costruire il diagramma di concentrazione per $\text{H}_{2(g)}$.

In particolare l'equazione ricavata rappresenta una retta di pendenza -2 e intercetta $pE = -pH$ sull'asse delle ascisse ($\log p_{\text{H}_2} = 0$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ Atm}$, cioè si sviluppa H_2 dalla soluzione).

Per $pH = 7$, lo sviluppo di H_2 avviene per valori di $pE = -7$.

Considerando l'equazione (2) si ha:

$$e = e^0 + (0.05916/4) \log (p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4)$$

$$\log (p_{\text{O}_2}) = -4pE^0 + 4pE + 4pH$$

Fissando il pH si può costruire il diagramma di concentrazione per $\text{O}_{2(g)}$.

L'equazione ricavata rappresenta una retta di pendenza $+4$ e intercetta $pE = pE^0 - pH$ sull'asse delle ascisse ($\log p_{\text{O}_2} = 0$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Atm}$, cioè si sviluppa O_2 dalla soluzione).

Per $pH = 7$, lo sviluppo di O_2 si ha per un valore di $e = + 0.816 \text{ V}$.

Diagrammi logaritmici relativi

Per la costruzione di questi diagrammi, si riporta il logaritmo del rapporto di ogni specie redox, rispetto a una specie presa come riferimento, in funzione del pE della soluzione.

Sistema Fe(s), Fe²⁺, Fe³⁺

$$C = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$$



Si consideri la semi-reazione: $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$

$$e = e^0_{32} + 0.05916 \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$

Scegliendo come specie di riferimento, ad esempio, $[\text{Fe}^{2+}]$ si ha:

per $e < e^0_{32}$

$$C \approx [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M} \quad \log ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0$$

$$\log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = (e - e^0_{32}) / 0.05916$$

Analogamente considerando la semi-reazione: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe(s)}$

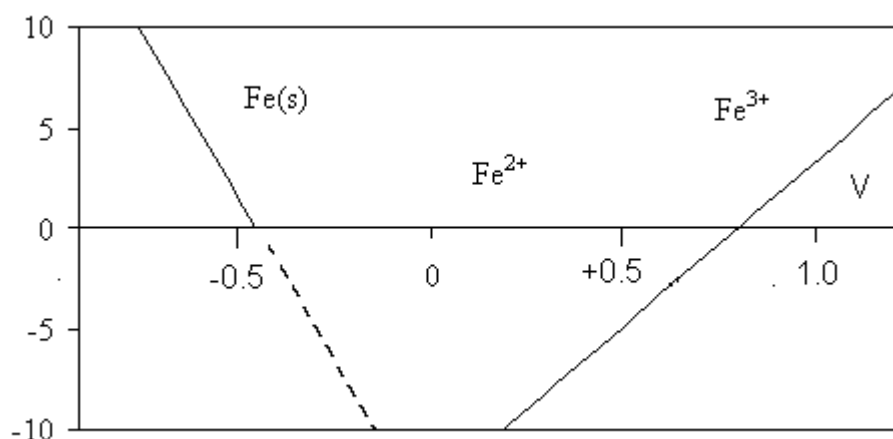
$$e = e^0_{20} + (0.059/2) \log ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe(s)}])$$

$$\log ([\text{Fe(s)}]/[\text{Fe}^{2+}]) = (2e^0_{20} - 2e) / 0.05916$$

La linea che rappresenta la specie Fe^{2+} è anche in questo caso:

$$\log ([\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0$$

La linea che rappresenta la specie Fe(s) è tratteggiata per $e < e^0_{20}$, in quanto corrisponderebbe a soluzioni non reali ($\log ([\text{Fe(s)}]/[\text{Fe}^{2+}]) < 0$, cioè $[\text{Fe(s)}]/[\text{Fe}^{2+}] < 1$).



6.4. Spontaneità di una reazione di ossido—riduzione

Per stabilire se una reazione di ossido—riduzione può avvenire, occorre valutare la forza elettromotrice della pila costituita dalle due semireazioni che danno origine alla reazione considerata.

In particolare per un processo spontaneo $\Delta G < 0$

Poiché $\Delta G = -nFE$ segue:

$$E > 0$$

Calcolo della forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila

Esempio

Calcolare la f.e.m. della pila:



$$(e^\circ_{\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V}, e^\circ_{\text{Zn}} = -0.763 \text{ V})$$

In accordo alla definizione di f.e.m. si ha:

$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Zn}} = e^\circ_{\text{Cu}} - e^\circ_{\text{Zn}} = + 0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = +1.100 \text{ V}$$

Per valutare la f.e.m. di una pila (E) in condizioni diverse da quelle standard, occorre dapprima calcolare i potenziali dei singoli elettrodi con l'equazione di Nernst e poi fare la differenza dei potenziali.

Esempio

Calcolare la f.e.m. della pila:



$$(e^\circ_{\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V}, e^\circ_{\text{Zn}} = -0.763 \text{ V})$$

In accordo alla definizione di f.e.m. si ha:

$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Zn}} = e^\circ_{\text{Cu}} + (0.05916/2)\log [\text{Cu}^{2+}] - (e^\circ_{\text{Zn}} + (0.05916/2)\log [\text{Zn}^{2+}]) = + 1.08 \text{ V}$$

Dissoluzione con acidi

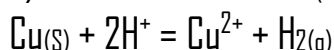
Utilizzo di HCl

Esempio

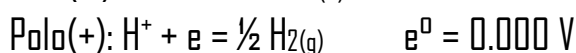
Verificare se sono solubili $\text{Cu}_{(s)}$ e $\text{Al}_{(s)}$ in 1 M HCl.

$(e^\circ_{\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V}, e^\circ_{\text{Al}} = -1.50 \text{ V})$

a) Per verificare se $\text{Cu}_{(s)}$ si scioglie in 1 M HCl si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:



di conseguenza la f.e.m. della cella è:

$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = (0 - 0.337) \text{ V} = -0.337 \text{ V}$$

In accordo al valore di f.e.m., negativo, il rame metallico non si solubilizza in 1 M HCl.

Utilizzando HCl concentrato (12.01 M), si ha:

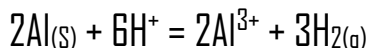
$$e_{\text{H}} = e^\circ_{\text{H}} + 0.05916 \log [\text{H}^+] = 0.05916 \log (12.01) = + 0.064 \text{ V}$$

di conseguenza la f.e.m. della cella è:

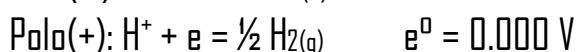
$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = e_{\text{H}} - e_{\text{Al}} = (0.064 - 0.337) \text{ V} = -0.273 \text{ V}$$

Quindi nonostante si adoperi un acido concentrato il $\text{Cu}_{(s)}$ non si solubilizza.

b) Per verificare se $\text{Al}_{(s)}$ si scioglie in 1 M HCl si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:



di conseguenza la f.e.m. della cella è:

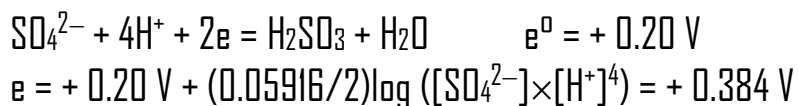
$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = (0 + 1.50) \text{ V} = + 1.50 \text{ V}$$

In accordo al valore di f.e.m., positivo, l'alluminio metallico si solubilizza in 1 M HCl.

Sebbene dal punto di vista termodinamico la reazione sia favorita essa, per fattori cinetici, è lenta in quanto la presenza di uno strato di ossido, impedisce la rapida dissoluzione del metallo.

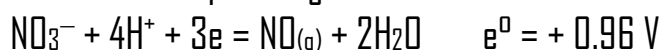
Utilizzo di H_2SO_4 concentrato

L'acido solforico concentrato (17.6 M) a caldo può fungere da ossidante in accordo alla reazione:



Utilizzo di HNO_3

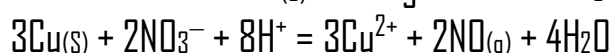
L'acido nitrico può fungere da ossidante in accordo alla reazione:



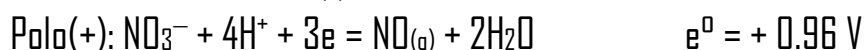
Esempio

Stabilire se il $Cu(s)$ si scioglie in 1 M HNO_3 (assumendo $p_{NO} = 1 \text{ Atm}$)

Per verificare se $Cu(s)$ si scioglie in 1 M HNO_3 si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:

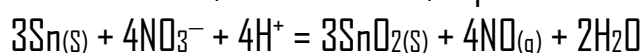


di conseguenza la f.e.m. della cella è:

$$E = e_{(+)} - e_{(-)} = (0.96 - 0.337) \text{ V} = + 0.623 \text{ V}$$

In accordo al valore di f.e.m., positivo, il rame metallico si solubilizza in 1 M HNO_3 .

Alcuni elementi, come Sn ed Sb, dopo trattamento con acido nitrico, formano ossidi insolubili.



7.5. Calcolo delle concentrazioni all'equilibrio in una reazione redox

Stabilità delle soluzioni acquose di sali

Esempio

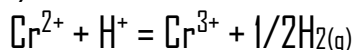
Discutere sulla stabilità delle seguenti soluzioni, conservate in contenitori chiusi (in assenza di ossigeno):

1) Soluzione 0.1 M Cr^{2+} , 1 M HCl

2) Soluzione 0.2 M di Fe^{2+} , 1 M HCl

($e^\circ_{\text{Cr}} = -0.41 \text{ V}$, $e^\circ_{\text{Fe}} = +0.77 \text{ V}$, $e^\circ_{\text{H}} = 0.00 \text{ V}$)

1) Per verificare se la soluzione di Cr^{2+} è stabile in 1 M HCl si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:



Durante il procedere della reazione, il pE della soluzione, assumendo $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ e $p(\text{H}_2) = 1 \text{ Atm}$ è:

$$pE = \log [\text{H}^+]/(p\text{H}_2)^{1/2} = 0$$

Raggiungendo l'equilibrio della reazione deve accadere:

$$pE = -6.93 + \log ([\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{2+}]) = 0$$

Ricavando il rapporto delle concentrazioni si ha:

$$\log ([\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{2+}]) = 6.93$$

Poiché si ha:

$$C_{\text{Cr}} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}^{2+}] = 0.1 \text{ M segue:}$$

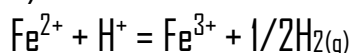
$$[\text{Cr}^{3+}] \times (1 + 10^{-6.93}) = 0.1 \text{ M}$$

da cui si ottiene:

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0.1 \text{ M e } [\text{Cr}^{2+}] = 10^{-7.93} \text{ M}$$

Segue, quindi, che la soluzione considerata non è stabile.

2) Per verificare se la soluzione di Fe^{2+} è stabile in 1 M HCl si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:



Durante il procedere della reazione, il pE della soluzione, assumendo $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ e $p(\text{H}_2) = 1 \text{ Atm}$ è:

$$pE = \log [\text{H}^+]/(p\text{H}_2)^{1/2} = 0$$

Raggiungendo l'equilibrio della reazione deve accadere:

$$pE = 13.02 + \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0$$

Ricavando il rapporto delle concentrazioni si ha:

$$\log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = -13.02$$

Poiché si ha:

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ M segue:}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \times (1 + 10^{13.02}) = 0.2 \text{ M}$$

da cui si ottiene:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-13.72} \text{ M e } [\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ M}$$

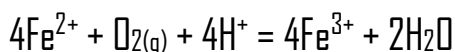
Segue, quindi, che la soluzione considerata è stabile.

Esempio

Discutere sulla stabilità di una soluzione di FeSO_4 0.1 M e 0.001 M HCl in presenza di ossigeno.

($e^\circ_{\text{Fe}} = + 0.77 \text{ V}$, $e^\circ_{\text{O}_2} = + 1.23 \text{ V}$)

Per verificare se la soluzione di Fe^{2+} è stabile in presenza di ossigeno si deve considerare la reazione:



La pila corrispondente è così fatta:

Polo(–): $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ $e^\circ = + 0.77 \text{ V}$ $pE^\circ = 13.02$

Polo(+): $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ $e^\circ = + 1.23 \text{ V}$ $pE^\circ = 20.79$

Durante il procedere della reazione, il pE della soluzione, assumendo $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ e $p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ Atm}$ è:

$$pE = 20.79 + (1/4)\log(p\text{O}_2 \times [\text{H}^+]^4) = 17.62$$

Raggiungendo l'equilibrio della reazione deve accadere:

$$pE = 13.02 + \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 17.62$$

Ricavando il rapporto delle concentrazioni si ha:

$$\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 4.6$$

Poiché si ha:

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M segue:}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \times (1 + 10^{-4.6}) = 0.1 \text{ M}$$

da cui si ottiene:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ M e } [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5.6} \text{ M}$$

Segue, quindi, che la soluzione considerata non è stabile.

Influenza di altri equilibri sui potenziali redox.

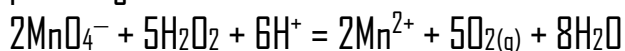
L'acidità della soluzione può influire sul potere ossidante delle sostanze.

Esempio

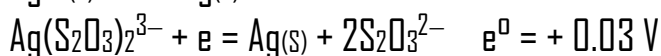
L'acqua ossigenata si può comportare sia da ossidante che da riducente in accordo alle reazioni:



Essendo la prima semireazione lenta, è possibile titolare l'acqua ossigenata con il permanganato secondo la reazione:



Se una specie coinvolta in una semi-reazione, partecipa ad altri tipi di equilibri come di precipitazione o di complessazione il potenziale redox varia:



Esempio

Calcolare il potenziale redox di una soluzione di AgNO_3 0.1 M del volume di 1 dm³ nelle seguenti condizioni sperimentali:

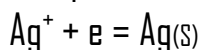
1) in presenza di polvere di Ag;

2) in presenza di 0.2 mol di NaCl solido;

3) in presenza di 1 mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solido.

($e^\circ_{\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$; $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 9.75$; $\log \beta_2(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}) = 13$)

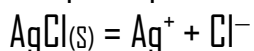
1) In presenza di polvere di Ag, la reazione da considerare è:



Quindi l'equazione di Nernst è:

$$e = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log [\text{Ag}^+] = 0.80 \text{ V} + 0.05916 \log (0.1) = +0.741 \text{ V}$$

2) In presenza di 0.2 mol di NaCl, bisogna considerare che lo ione Cl^- forma con lo ione Ag^+ un composto poco solubile, AgCl , che è in equilibrio con gli ioni in soluzione secondo la reazione:



Aggiungendo 0.2 mol di $\text{NaCl}_{(s)}$, nella soluzione di AgNO_3 , si ha la formazione di 0.1 mol di $\text{AgCl}_{(s)}$ con $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ M}$ in soluzione.

Di conseguenza $[\text{Ag}^+]$ sarà:

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 10^{-9.75} \text{ M}^2 / 0.1 \text{ M} = 10^{-8.75} \text{ M}$$

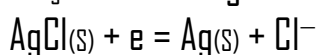
Quindi l'equazione di Nernst è:

$$e = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log [\text{Ag}^+]$$

$$e = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log (K_s / [\text{Cl}^-]) = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log K_s - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

Ponendo:

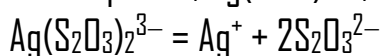
$$e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log K_s = e^\circ_{\text{AgCl}} = +0.223 \text{ V}, \text{ che corrisponde alla reazione:}$$



si ottiene:

$$e = e^\circ_{\text{AgCl}} - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] = +0.223 \text{ V} - 0.05916 \log (0.1) = +0.282 \text{ V}$$

3) In presenza di 1 mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, bisogna considerare che lo ione $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ forma con lo ione Ag^+ un complesso, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, che è in equilibrio con gli ioni in soluzione secondo la reazione:



Aggiungendo 1 mol di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(s)}$, nella soluzione di AgNO_3 , si ha la formazione di 0.1 mol di $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ con $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.8 \text{ M}$ in soluzione.

Di conseguenza $[\text{Ag}^+]$ sarà:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] / (\beta_2 \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2)$$

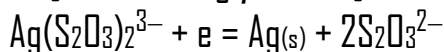
Quindi l'equazione di Nernst è:

$$e = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log [\text{Ag}^+] = e^\circ_{\text{Ag}} + 0.05916 \log ([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] / (\beta_2 \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2))$$

$$e = e^\circ_{\text{Ag}} - 0.05916 \log \beta_2 + 0.05916 \log ([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] / [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2)$$

Ponendo:

$$e^\circ_{\text{Ag}} - 0.05916 \log \beta_2 = e^\circ_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2} = +0.031 \text{ V}, \text{ che corrisponde alla reazione:}$$



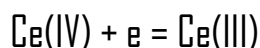
si ottiene:

$$e = e^\circ_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2} + 0.05916 \log ([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] / [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2) = +0.031 \text{ V} + 0.05916 \log (0.1 / (0.8)^2) = -0.0170 \text{ V}$$

Potenziali redox formali

In alcuni casi le specie che partecipano alla semi-reazione formano complessi con ioni presenti in soluzione. Questo problema si presenta in quanto molte reazioni occorre studiarle in soluzioni acide per HCl, HClO₄, H₂SO₄, ecc....., per evitare la formazione di idrossidi.

Nel caso della semi-coppia Ce⁴⁺/Ce³⁺, lo ione Ce⁴⁺ si complessa con molti anioni come ClO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ ecc.... E', quindi, più corretto scrivere la semireazione come:



Di conseguenza il potenziale redox assumerà valori differenti nei diversi mezzi ionici.

In particolare il potenziale redox vale:

+ 1.70 V in HClO₄ 1 M;

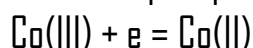
+ 1.61 V in HNO₃ 1 M;

+ 1.43 V in H₂SO₄ 1 M;

+ 1.28 V in HCl 1 M.

Tale andamento del potenziale è giustificato dalla stabilità dei corrispondenti complessi: i più stabili risultano quelli con lo ione Cl⁻.

Altri esempi di potenziali formali sono:



+ 1.85 V in HNO₃ 4 M;

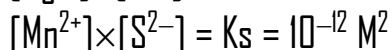
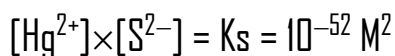
+ 1.817 V in H₂SO₄ 8 M;

+ 0.37 V in NH₄NO₃ 1 M;

+ 0.10 V in NH₃ 1 M.

Dissoluzione di composti poco solubili

I solfuri di molti metalli costituiscono una classe di composti poco solubili.



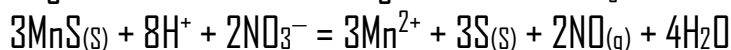
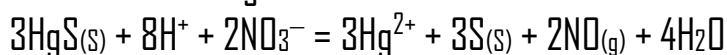
La dissoluzione del solfuro può, tuttavia, essere ottenuta ossidando lo ione S^{2-} , ad esempio con acido nitrico 6 M, a $\text{S}_{(\text{s})}$.

Esempio

Sapendo che lo ione Hg^{2+} e lo ione Mn^{2+} formano con lo ione S^{2-} i corrispondenti solfuri poco solubili, stabilire se in una soluzione 6 M HNO_3 si sciolgono.

($K_s(\text{HgS}) = 10^{-52} \text{ M}^2$; $K_s(\text{MnS}) = 10^{-12} \text{ M}^2$; $e^\circ_{\text{S}} = -0.48 \text{ V}$; $e^\circ_{\text{N}} = +0.96 \text{ V}$)

Per stabilire se HgS e MnS sono solubili in 6 M HNO_3 si devono considerare le reazioni:



Le pile corrispondenti sono così fatte:



Durante il procedere della reazione, il pE della soluzione, assumendo $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] = 6 \text{ M}$ e $p(\text{NO}) = 1 \text{ atm}$ è:

$$pE = pE^\circ + (1/3) \log ([\text{NO}_3^-] \times [\text{H}^+]^4 / (p_{\text{NO}})) = +17.53$$

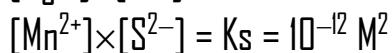
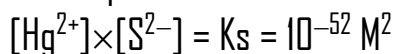
Raggiungendo l'equilibrio della reazione deve accadere:

$$pE = -8.11 + (1/2) \log (1/[\text{S}^{2-}]) = +17.53$$

Ricavando $[\text{S}^{2-}]$ si ottiene:

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-51.3} \text{ M}$$

Poiché per i due solfuri insolubili si ha:



Si ottiene:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-52} \text{ M}^2 / [\text{S}^{2-}] = 10^{-52} \text{ M}^2 / 10^{-51.3} \text{ M} = 10^{-0.7} \text{ M} = 0.2 \text{ M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-12} \text{ M}^2 / [\text{S}^{2-}] = 10^{-12} \text{ M}^2 / 10^{-51.3} \text{ M} = 10^{39.3} \text{ M}$$

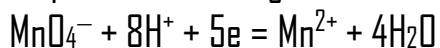
Da ciò segue che HgS è poco solubile in queste condizioni sperimentali mentre MnS si scioglie completamente.

Esempio

Una soluzione di KMnO_4 0.1 N utilizzata in acido acetico 0.1 M ($\text{pK}_\text{A} = 4.75$) è in grado di ossidare una soluzione 0.1 M in NaCl e NaBr?

($e^\circ_{\text{Mn}} = +1.49 \text{ V}$; $e^\circ_{\text{Cl}} = +1.36 \text{ V}$; $e^\circ_{\text{Br}} = +1.09 \text{ V}$)

In questo caso bisogna considerare la reazione:



Assumendo che $[\text{MnO}_4^-] = 0.1 \text{ N} = 0.02 \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ (inizio della reazione) e, inoltre, il pH di una soluzione di acido acetico 0.1 M è 2.88, l'equazione di Nernst é:

$$\begin{aligned} e_1 &= e^\circ_1 + (0.05916/5) \log ([\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) = \\ &+ 1.49 \text{ V} + (0.05916/5) \log ([0.02] \times [10^{-2.88}]^8 / [10^{-6}]) = +1.27 \text{ V} \end{aligned}$$

In accordo ai valori di e° segue che solo lo ione Br^- è ossidato da MnO_4^- .

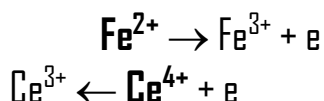
7.6. Il bilancio dell'elettrone (Condizione dell'elettrone)

Poiché in soluzione non esistono elettroni liberi, deve accadere che il numero di elettroni ceduti da una sostanza, o da più sostanze, deve essere uguale al numero di elettroni acquistati da una o più sostanze. In analogia alle reazioni acido–base, segue che è possibile scrivere il **bilancio elettronico o condizione dell'elettrone** che rappresenta un'equazione analoga al bilancio protonico. Tale equazione collega esclusivamente le specie che intervengono negli equilibri redox.

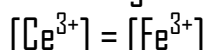
Esempio

Una soluzione è costituita da 0.1 M FeSO_4 e 0.05 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. Scrivere il bilancio elettronico e la reazione complessiva.

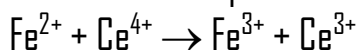
In accordo alle due semi–reazioni da considerare, si ha:



da cui segue:



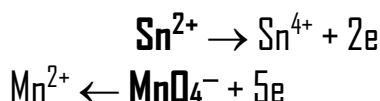
La reazione complessiva è:



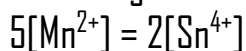
Esempio

Una soluzione è costituita da 0.05 M KMnO_4 , 0.1 M SnCl_2 e 1 M H_2SO_4 . Scrivere il bilancio elettronico e la reazione complessiva.

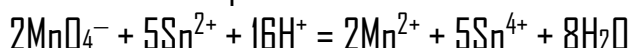
In accordo alle due semi–reazioni da considerare, si ha:



da cui segue:



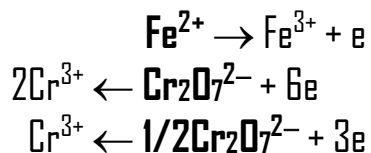
La reazione complessiva è:



Esempio

Una soluzione è costituita da 0.05 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.01 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ e 0.5 M H_2SO_4 . Scrivere il bilancio elettronico e la reazione complessiva.

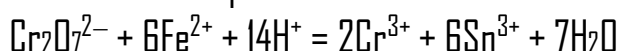
In accordo alle due semi-reazioni da considerare, si ha:



da cui segue:

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

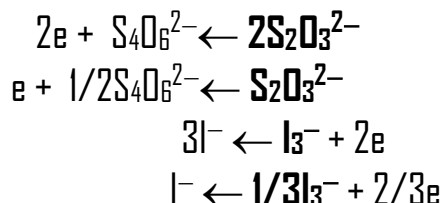
La reazione complessiva è:



Esempio

Una soluzione è costituita da 0.01 M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e 0.05 M I_3^- . Scrivere il bilancio elettronico e la reazione complessiva.

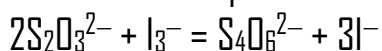
In accordo alle due semi-reazioni da considerare, si ha:



da cui segue:

$$2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 2/3[\text{I}^-]$$

La reazione complessiva è:



In generale in accordo alle due semi-reazioni da considerare per il processo di ossido-riduzione globale si ha:



da cui segue che il bilancio elettronico è:

$$n[\text{Ox}_1] = m[\text{Red}_2]$$

Convenzionalmente si considera sempre che ciascuna delle due semi—reazioni va scritta e quindi bilanciata in modo tale che le specie Ox_1 ed Red_2 , che rappresentano le specie di “arrivo” della reazione, abbiano coefficiente stechiometrico unitario.

7.7. Titolazioni di ossidoriduzione

Alcune reazioni redox possono essere utilizzate per la determinazione di sostanze incognite. In genere il titolante è rappresentato da un ossidante forte, in quanto l'impiego di riducenti come titolante porterebbe ad inconvenienti per la presenza di O_2 nell'atmosfera.

Le principali sostanze utilizzate nelle titolazioni redox sono:

- $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$ (solfato di cerio(IV) e ammonio);
- $KMnO_4$ (permanganato di potassio);
- $K_2Cr_2O_7$ (dicromato di potassio);
- I_2/I^- (iodio/ioduro);
- KIO_3 (iodato di potassio);
- $KBrO_3$ (bromato di potassio);

Altre sostanze come HNO_3 , Cl_2 , H_2O_2 non sono impiegate in quanto o non sono sufficientemente stabili o le relative reazioni possono non decorrere secondo un unico rapporto stechiometrico.

Potenziale al punto di equivalenza

Il punto equivalente, di una titolazione redox, si individua dall'uguaglianza degli equivalenti di titolante e di titolando.

Indicando con C_T la concentrazione molare, al punto finale della titolazione, del titolante Ox_T a cui compete la semi-reazione:



e con C la concentrazione molare, al punto finale della titolazione, del titolando Red a cui compete la semi-reazione:



al punto equivalente si ha:

$$n_T \times C_T = n \times C$$

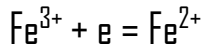
Se il titolante e/o il titolando sono specie polinucleari, la semi-reazione può essere bilanciata in più modi. In generale si preferisce bilanciare e quindi scrivere la condizione al punto equivalente considerando la semi-reazione dove il titolante e/o il titolando presentano, nelle forme chimiche di partenza, coefficiente stechiometrico unitario.

Esempio

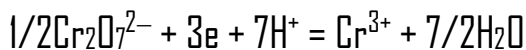
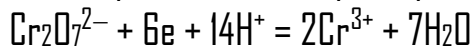
Scrivere la condizione al punto equivalente nella titolazione di una soluzione di Fe^{2+} con una soluzione di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in ambiente acido.

Le specie chimiche di partenza, titolante e titolando, sono rispettivamente $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Fe^{2+} .

Per il titolando è possibile una sola semi-reazione:



mentre per il titolante, specie polinucleare, sono possibili due semi-reazioni:



Per la condizione al punto equivalente si preferisce, per il titolante, la prima semi-reazione; per cui si ha:

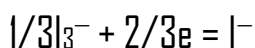
$$6C_{\text{Cr}} = C_{\text{Fe}}$$

Esempio

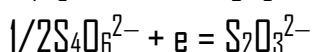
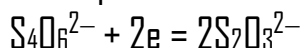
Scrivere la condizione al punto equivalente nella titolazione di una soluzione di I_3^- con una soluzione di $S_2O_3^{2-}$.

Le specie chimiche di partenza, titolante e titolando, sono rispettivamente $S_2O_3^{2-}$ e I_3^- .

Per il titolando, specie polinucleare, sono possibili due semi-reazioni:



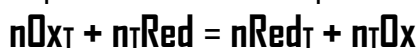
anche per il titolante, specie polinucleare, sono possibili due semi-reazioni:



Per la condizione al punto equivalente si preferisce per il titolando la prima semi-reazione, mentre si preferisce per il titolante la seconda semi-reazione per cui si ha:

$$2C_I = C_S$$

Si può dimostrare che per la reazione generica:



il potenziale al punto equivalente della titolazione, e_{PE} , è:

$$e_{P.E.} = \frac{n_T \times e^0_T + n \times e^0}{n_T + n}$$

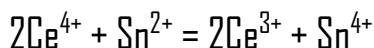
dove e^0_T ed e^0 rappresentano rispettivamente i potenziali standard di riduzione della semi-coppia del titolante e della semi-coppia del titolando, mentre n_T ed n rappresentano rispettivamente il numero degli elettroni coinvolti nella semi-reazione del titolante e nella semi-reazione del titolando.

Esempio

Considerando la titolazione di Sn^{2+} con una soluzione di Ce^{4+} , calcolare il potenziale al punto equivalente.

($e^\circ_{\text{T}} = e^\circ_{\text{Ce}} = + 1.61 \text{ V}$, $e^\circ = e^\circ_{\text{Sn}} = + 0.15 \text{ V}$)

La reazione tra il titolante e il titolando, bilanciata, è:



La condizione dell'elettrone è:

$$[\text{Ce}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{4+}] \text{ (valida ad ogni punto della titolazione)}$$

Dai bilanci di massa del titolante e del titolando si ha:

$$C_{\text{Sn}} = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn}^{4+}]$$

$$C_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]$$

poiché al p.e. risulta:

$$C_{\text{Ce}} = 2C_{\text{Sn}}$$

poiché la condizione dell'elettrone è sempre vera, segue:

$$[\text{Ce}^{4+}] = 2[\text{Sn}^{2+}] \text{ (valida solo al p.e.)}$$

Scrivendo l'equazione di Nernst per il titolante ed il titolando, si ha:

$$e = e^\circ_{\text{T}} + (0.05916) \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$e = e^\circ + (0.05916/2) \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \text{ che è equivalente a:}$$

$$2e = 2e^\circ + (0.05916) \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Sommando membro a membro si ha:

$$e + 2e = e^\circ_{\text{T}} + 2e^\circ + (0.05916) \log \frac{[\text{Ce}^{4+}] \times [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}] \times [\text{Sn}^{2+}]}$$

Dalla condizione dell'elettrone:

$$[\text{Ce}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

e dalla equazione ricavata dai bilanci di massa:

$$[\text{Ce}^{4+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$$

al punto equivalente si ottiene:

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

Quindi al p.e. $e = e_{\text{p.e.}}$ e si ricava:

$$e_{\text{p.e.}} = \frac{e^{\text{O}_1} + 2e^{\text{O}}}{3} = \frac{+1.61 \text{ V} + 0.30 \text{ V}}{3} = +0.64 \text{ V}$$

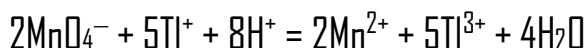
L'equazione ricavata in precedenza non è generale, ma valida solo per sistemi con semi—reazioni che non contengono specie polinucleari nonché H^+ oppure OH^- .

Esempio

Considerando la titolazione di Tl^+ con una soluzione di MnO_4^- in ambiente acido, 1 M H_2SO_4 , calcolare il potenziale al punto equivalente.

($e^0_T = e^0_{Mn} = +1.49\text{ V}$, $e^0 = e^0_{Tl} = +1.25\text{ V}$)

La reazione tra il titolante e il titolando, bilanciata, è:



La condizione dell'elettrone è:

$$5[Mn^{2+}] = 2[Tl^{3+}] \quad (\text{valida ad ogni punto della titolazione})$$

Dai bilanci di massa del titolante e del titolando si ha:

$$C_{Mn} = [Mn^{2+}] + [MnO_4^-]$$

$$C_{Tl} = [Tl^+] + [Tl^{3+}]$$

poiché al p.e. risulta:

$$5C_{Mn} = 2C_{Tl}$$

poiché la condizione dell'elettrone è sempre vera, segue:

$$5[MnO_4^-] = 2[Tl^+] \quad (\text{valida solo al p.e.})$$

Scrivendo l'equazione di Nernst per il titolante ed il titolando, si ha:

$$e = e^0_T + (0.05916/5)\log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad \text{che è equivalente a:}$$

$$5e = 5e^0_T + (0.05916)\log \frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$e = e^0 + (0.05916/2)\log \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} \quad \text{che è equivalente a:}$$

$$2e = 2e^0 + (0.05916)\log \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]}$$

Sommando membro a membro si ha:

$$5e + 2e = 5e^{\circ}_T + 2e^{\circ} + (0.05916) \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{Ti}^{3+}] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \times [\text{Ti}^+]}$$

Dalla condizione dell'elettrone:

$$5[\text{Mn}^{2+}] = 2[\text{Ti}^{3+}]$$

e dalla equazione ricavata dai bilanci di massa:

$$5[\text{MnO}_4^-] = 2[\text{Ti}^+]$$

al punto equivalente si ottiene:

$$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{[\text{Ti}^+]}{[\text{Ti}^{3+}]}$$

Quindi al p.e. $e = e_{p.e.}$ e si ricava:

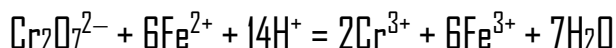
$$e_{p.e.} = \frac{5e^{\circ}_T + 2e^{\circ}}{7} + \frac{0.05916}{7} \log [\text{H}^+]^8 = +1.42 \text{ V}$$

Esempio

Considerando la titolazione di una soluzione 0.05 M Fe^{2+} con una soluzione 0.1 M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in ambiente acido, 0.05 M H_2SO_4 , calcolare il potenziale al punto equivalente.

($e^\circ_{\text{T}} = e^\circ_{\text{Cr}} = + 1.33 \text{ V}$, $e^\circ = e^\circ_{\text{Fe}} = + 0.77 \text{ V}$)

La reazione tra il titolante e il titolando, bilanciata, è:



La condizione dell'elettrone è:

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{valida ad ogni punto della titolazione})$$

Dai bilanci di massa del titolante e del titolando si ha:

$$C_{\text{Cr}} = 1/2[\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

poiché al p.e. risulta:

$$6C_{\text{Cr}} = C_{\text{Fe}}$$

poiché la condizione dell'elettrone è sempre vera, segue:

$$6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{valida solo al p.e.})$$

Scrivendo l'equazione di Nernst per il titolante ed il titolando, si ha:

$$e = e^\circ_{\text{T}} + (0.05916/6)\log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\times[\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad \text{che è equivalente a:}$$

$$6e = 6e^\circ_{\text{T}} + (0.05916)\log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\times[\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$e = e^\circ + (0.05916)\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Sommando membro a membro si ha:

$$6e + e = 6e^{\text{O}_T} + e^{\text{O}} + (0.05916) \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{H}^+]^4}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times [\text{Fe}^{2+}]}$$

Dalla condizione dell'elettrone:

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

e dalla equazione ricavata dai bilanci di massa:

$$6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

al punto equivalente si ottiene:

$$\frac{2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Quindi al p.e. $e = e_{\text{p.e.}}$ e si ricava:

$$e_{\text{p.e.}} = \frac{6e^{\text{O}_T} + e^{\text{O}}}{7} - \frac{0.05916}{7} \log(2[\text{Cr}^{3+}] \times [\text{H}^+]^{-4}) =$$

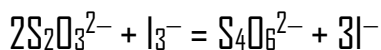
$$e_{\text{p.e.}} = \frac{6e^{\text{O}_T} + e^{\text{O}}}{7} - \frac{0.05916}{7} \log(2/3[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{H}^+]^{-4}) = + 1.14 \text{ V}$$

Esempio

Considerando la titolazione di una soluzione 0.1 M I_3^- con una soluzione 0.1 M $S_2O_3^{2-}$, calcolare il potenziale al punto equivalente.

($e^o_T = e^o_S = + 0.08 \text{ V}$, $e^o = e^o_I = + 0.536 \text{ V}$)

La reazione tra il titolante e il titolando, bilanciata, è:



La condizione dell'elettrone è:

$$2/3[I^-] = 2[S_4O_6^{2-}] \text{ (valida ad ogni punto della titolazione)}$$

Dai bilanci di massa del titolante e del titolando si ha:

$$C_S = [S_2O_3^{2-}] + 2[S_4O_6^{2-}]$$

$$C_I = 1/3[I^-] + [I_3^-]$$

poiché al p.e. risulta:

$$C_S = 2C_I$$

poiché la condizione dell'elettrone è sempre vera, segue:

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[I_3^-] \text{ (valida solo al p.e.)}$$

Scrivendo l'equazione di Nernst per il titolante ed il titolando, si ha:

$$e = e^o_T + (0.05916) \log \frac{[S_4O_6^{2-}]^{1/2}}{[S_2O_3^{2-}]} \text{ che è equivalente a:}$$

$$2e = 2e^o_T + (0.05916) \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$

$$e = e^o + (0.05916/2) \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

Per eseguire delle semplificazioni, è necessario moltiplicare e dividere per 2 il potenziale del titolando:

$$4e = 4e^o + (0.05916) \log \frac{[I_3^-]^2}{[I^-]^6}$$

Sommando membro a membro si ha:

$$2e + 4e = 2e^{\circ}_T + 4e^{\circ} + (0.05916) \log \frac{[S_4O_6^{2-}] \times [I_3^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2 \times [I^-]^6}$$

Dalla condizione dell'elettrone:

$$1/3[I^-] = [S_4O_6^{2-}]$$

e dalla equazione ricavata dai bilanci di massa:

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[I_3^-]$$

al punto equivalente si ottiene:

$$\frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]} = \frac{[I^-]}{6[I_3^-]}$$

Quindi al p.e. $e = e_{p.e.}$ e si ricava:

$$e_{p.e.} = (2e^{\circ}_T + 4e^{\circ})/6 + (0.05916/6) \log \frac{[I_3^-]^2 \times (1/3)[I^-]}{[I^-]^6 \times (4[I_3^-]^2)}$$

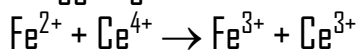
Poiché $[I^-] = 3C$ segue:

$$e_{p.e.} = (2e^{\circ}_T + 4e^{\circ})/6 + (0.05916/6) \log \frac{1}{12 \times 3^5 \times C^5} = + 0.399 \text{ V}$$

Curva di titolazione redox

Rappresenta la variazione di potenziale (o di pE) della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto.

Si consideri la titolazione di una soluzione di Fe^{2+} di volume V_0 e concentrazione iniziale C_0 , a cui si aggiungono volumi crescenti, V_T , di una soluzione di $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ a concentrazione C_{OT} .



$$e^0_T = +1.43 \text{ V}, e^0 = +0.77 \text{ V}$$

Per un generico punto della titolazione si ha:

$$C = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$C_T = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

$$\text{dove } V_{TOT} = V_0 + V_T$$

Ponendo, in particolare, $V_0 = 50 \text{ cm}^3$, $C_0 = 0.1 \text{ M}$ e $C_{OT} = 0.1 \text{ M}$, si costruisce la curva di titolazione riportando il potenziale "e" in funzione della frazione titolata:

$$f = n_T \times C_T / n \times C = n_T \times C_{OT} \times V_T / (n \times C_0 \times V_0)$$

Condizione dell'elettrode:

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{valida ad ogni punto della titolazione})$$

Prima del p.e.:

$$[\text{Ce}^{4+}] \approx 0$$

$$C_T = [\text{Ce}^{3+}] = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = f \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C - [\text{Fe}^{3+}] = (C_0 \times V_0 - C_{OT} \times V_T) / V_{TOT} = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

L'equazione di Nernst relativa alla semi-coppia del titolando è:

$$e = e^0 + 0.05916 \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) = e^0 + 0.05916 \log (f / (1-f))$$

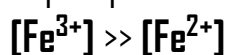
$$\text{Es.: aggiunta di } V_T = 20 \text{ cm}^3 \quad f = 0.40 \quad e = +0.760 \text{ V}$$

$$\text{aggiunta di } V_T = 49 \text{ cm}^3 \quad f = 0.98 \quad e = +0.87 \text{ V}$$

Al p.e.:

$$e_{p.e.} = \frac{e^0_T + e^0}{2} = \frac{+1.61 \text{ V} + 0.77 \text{ V}}{2} = +1.19 \text{ V}$$

Dopo il p.e.:

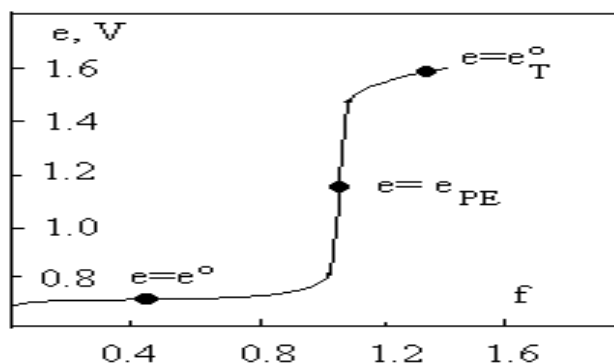


$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = C = C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = C_T - [\text{Ce}^{3+}] = (C_{\text{OT}} \times V_T - C_0 \times V_0) / V_{\text{TOT}} = (f-1) \times C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}}$$

L'equazione di Nernst relativa alla semi-coppia del titolante è:

$$e = e^{\circ}_T + 0.05916 \log ([\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]) = e^{\circ}_T + 0.05916 \log (f-1)$$



Il punto di equivalenza coincide con il punto di massima pendenza della curva (punto di flesso).

7.8. Individuazione del punto finale: Indicatori redox

È un sistema redox dove la forma, Ox, e la forma, Red, hanno colorazioni differenti. Come per gli indicatori acido–base, si definisce un intervallo di potenziale in cui avviene tale variazione di colore (**intervallo di viraggio**).

In particolare si può, per l'indicatore, scrivere:

$$\ln(\text{Ox}) + ne = \ln(\text{Red})$$

L'equazione di Nernst corrispondente è:

$$e = e^\circ_{\ln} + (0.05916/n) \log ([\ln(\text{Ox})]/[\ln(\text{Red})])$$

In particolare:

il colore $\ln(\text{Ox})$ predomina quando $[\ln(\text{Ox})]/[\ln(\text{Red})] > 10$

il colore $\ln(\text{Red})$ predomina quando $[\ln(\text{Ox})]/[\ln(\text{Red})] < 0.1$

L'intervallo di viraggio è definito come:

$$e = e^\circ_{\ln} \pm 0.05916/n$$

Calcolato il potenziale al punto equivalente, $e_{p.e.}$, l'indicatore è scelto in modo tale che:

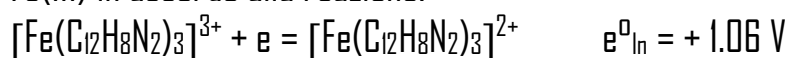
$$e_{p.e.} = e^\circ_{\ln} \pm 0.05916/n$$

Indicatore	Colorazione forma Ox	Colorazione forma Red	$e^\circ_{\ln}$, V (a pH = 0)
Nitroferroina ⁽¹⁾	blu tenue	rosso	1.25
Ferroina ⁽²⁾	blu tenue	rosso	1.06
Fe(II)–2,2'–bipiridile	blu	rosso	1.02
5,6–dimetilferroina	blu tenue	rosso	0.97
Acido N–fenilantranilico	rosso	incolore	0.89
4,7–dimetilferroina	blu tenue	rosso	0.88
Acido difenilamminosolfonico	rosso–viola	incolore	0.85
Difenilbenzidina	violetto	incolore	0.76
Difenilammina	violetto	incolore	0.76
3,3'–dimetilnaftidina	rosso–porpora	incolore	0.71
Amido iodurato, KI	blu	incolore	0.53
Blu di metilene	blu	incolore	0.52
Fenosafranina	rosso	incolore	0.28

(1): (Fe(II)–5–nitro–1,10–fenantrolina); (2): (Fe(II)–1,10–fenantrolina)

I più importanti indicatori redox sono: la difenilammina e la ferroina.

La ferroina è un complesso di Fe(II) con 3 molecole di 1,10-fenantrolina dove il Fe(II) si ossida a Fe(III) in accordo alla reazione:



In base alla più intensa colorazione della forma Red, il viraggio diventa percettibile quando il potenziale è intorno a +1.12 V e non ad un valore di e°_{In} .

Reagenti che fungono da indicatori

Alcuni reattivi sono intensamente colorati per cui un loro eccesso o una loro scomparsa dalla soluzione determina una variazione di colore percettibile all'occhio umano.

Ad esempio le soluzioni di KMnO_4 , che sono colorate in violetto, sono percettibili all'occhio umano in concentrazione di 10^{-5} M .

Altro esempio sono le soluzioni di I_2 ; lo iodio prodotto dalla reazione si estrae in CHCl_3 o in CCl_4 impartendo, alla fase organica, una colorazione viola oppure con la salda d'amido forma un complesso intensamente colorato in blu.

Altro esempio sono le soluzioni di Fe^{3+} che formano con lo ione SCN^- soluzioni intensamente colorate in rosso.

7.9. Applicazioni delle reazioni di ossido–riduzione

Titolazioni con soluzioni di Ce(IV) (Cerimetria)

La reazione alla base di queste titolazioni è:



Il titolante si prepara da $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ o da $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, in soluzione acida, 1 M H_2SO_4 , per evitare la precipitazione dell'idrossido. A differenza di KMnO_4 , si possono effettuare titolazioni in presenza di HCl , tranne per titolazioni che necessitano di bollire la soluzione, dove il cerio ossida Cl^- a Cl_2 . Non è una sostanza madre.

Standard primari:

As_2O_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe

Esempi di applicazioni della Cerimetria.

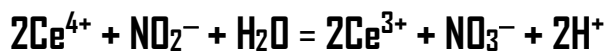
Determinazione di metalli:

Fe(II), Sn(II), ecc....

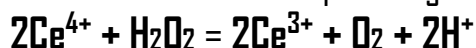
Determinazione degli ossalati:

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;

Determinazione dei nitriti:

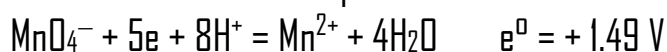


Determinazione dell'acqua ossigenata:



Titolazioni con soluzioni di KMnO_4 (Permanganometria)

La reazione alla base di queste titolazioni è:

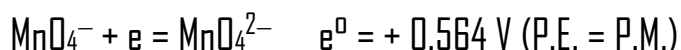


Ambiente acido: (H_2SO_4 , HClO_4 ma non HNO_3) (P.E. = P.M./5)

KMnO_4 è utilizzato anche in ambiente neutro o leggermente alcalino:



Ambiente neutro:



La principale applicazione è in ambiente acido per H_2SO_4 , in concentrazione 1–5 M; HCl può reagire in presenza di alcune sostanze, come Fe^{2+} . La determinazione di As(III) , Sb(III) e H_2O_2 si può effettuare anche in presenza di HCl .

Poiché lo ione MnO_4^- , è colorato in violetto, mentre il suo prodotto di riduzione, Mn^{2+} , è incolore il titolante ha anche la funzione di indicatore.

Standard primari:

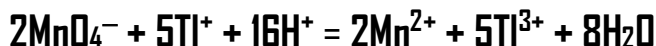
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , As_2O_3

Esempio

Costruire la curva di titolazione per la determinazione del Tl^+ con il MnO_4^- in H_2SO_4 0.5 M.

$$(e^o_T = +1.49 \text{ V}, e^o = +1.25 \text{ V})$$

La reazione alla base della titolazione è:



$$C_T = [MnO_4^-] + [Mn^{2+}] = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

$$C = [Tl^{3+}] + [Tl^+] = C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

Ponendo $V_0 = 50 \text{ cm}^3$, $C_0 = 0.1 \text{ M}$, si costruisce la curva di titolazione riportando il potenziale "e" in funzione della frazione titolata, f, che per questa reazione è:

$$f = 5C_{OT} \times V_T / (2C_0 \times V_0)$$

Prima del p.e.:

$$[MnO_4^-] \approx 0$$

$$[Mn^{2+}] = C_T = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

Dal bilancio dell'elettrone si ha:

$$[Tl^{3+}] = (5/2)[Mn^{2+}] = (5/2)C_T = f \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$[Tl^+] = C - [Tl^{3+}] = (C_0 \times V_0 - (5/2)C_{OT} \times V_T) / V_{TOT} = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

L'equazione di Nernst relativa alla semi-coppia del titolando è:

$$e = e^o + 0.05916 \log ([Tl^{3+}] / [Tl^+]) = e^o + 0.05916 \log (f / (1-f))$$

Al p.e.:

$e = e_{p.e.}$ e si ricava:

$$e_{p.e.} = \frac{5e^o_T + 2e^o}{7} + \frac{0.05916}{7} \log [H^+]^8 = +1.42 \text{ V}$$

Dopo il p.e.:

$$[Ti^{3+}] \gg [Ti^{+}]$$

$$C = [Ti^{3+}] = C_0 \times V_0 / V_{TOT} = (5/2)[Mn^{2+}]$$

$$[Mn^{2+}] = 2/5C$$

$$[MnO_4^-] = C_T - [Mn^{2+}] = C_T - (2/5)C$$

L'equazione di Nernst applicata alla semi-coppia del titolante, ponendo $[H^+] = 1\text{ M}$, é:

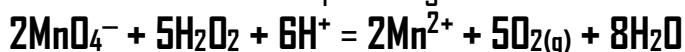
$$e_T = e_T^0 + (0.05916/5) \log ([MnO_4^-] \times [H^+]^8 / [Mn^{2+}]) =$$

$$e_T^0 + (0.05916/5) \log ((C_T - (2/5)C) / (2/5)C)$$

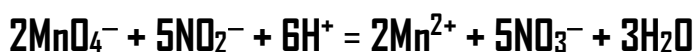
$$e_T = e_T^0 + (0.05916/5) \log (f-1)$$

Esempi di applicazioni della Permanganometria:

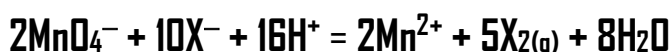
Determinazione dell'acqua ossigenata:



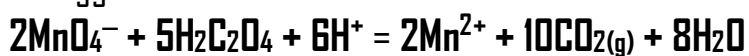
Determinazione dei nitriti:



Determinazione di bromuri e ioduri:



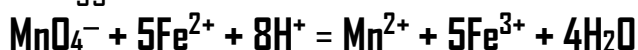
Dosaggio dello ione ossalato:



Dosaggio dello ione calcio:

Precipitato di $Ca_2C_2O_4(s)$ solubilizzato in H_2SO_4

Dosaggio dello ione ferroso:

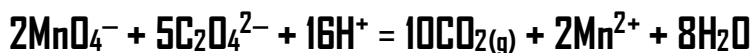


Determinazione del contenuto di sostanza organica di un'acqua potabile (secondo Kübel):

Un volume V_0 (cm^3) di campione di acqua si trasferisce in una beuta e si aggiunge un volume noto, V_{T1} , di una soluzione di KMnO_4 di normalità nota N_T e 10 cm^3 di H_2SO_4 5 M. Si fa bollire la soluzione per 10 minuti.



Si raffredda e si aggiunge con una pipetta un volume noto, V_C , di una soluzione di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a titolo noto, N_C . Si retrotitola l'eccesso di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con la soluzione di KMnO_4



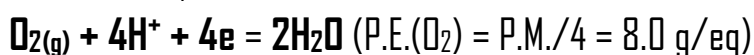
Assumendo di aver utilizzato un volume V_{T2} di KMnO_4 per quest'ultima titolazione, gli equivalenti/ dm^3 di sostanza organica (S.O. eq/ dm^3) contenuti nel campione di acqua si calcolano con la seguente espressione:

$$\text{equivalenti (S.O.)} + \text{equivalenti } (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \text{equivalenti } (\text{MnO}_4^-)$$

$$\text{equivalenti (S.O.)} + (N_C \times V_C / 1000) = N_T \times (V_{T1} + V_{T2}) / 1000$$

$$\text{S.O. (eq/dm}^3\text{)} = \frac{[N_T \times (V_{T1} + V_{T2}) - N_C \times V_C]}{V_0} \times 1000$$

Il contenuto di sostanza organica si può esprimere anche come mg/dm^3 di O_2 consumati per l'ossidazione, secondo la reazione:

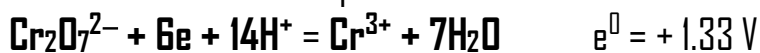


$$\text{S.O. (mg/dm}^3 \text{ O}_2\text{)} = \text{S.O. (eq/dm}^3\text{)} \times 8.0 \times 1000$$

Titolazioni con soluzioni di $K_2Cr_2O_7$

Il $K_2Cr_2O_7$ è una sostanza madre; questo è un vantaggio che si ha utilizzando tale sostanza come ossidante.

La reazione alla base di queste titolazioni è:



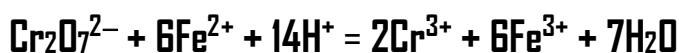
Ambiente acido (H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl ($< 2 \text{ M}$)) (P.E. = P.M./6)

Esempio

Costruire la curva di titolazione per la determinazione del Fe^{2+} con il $Cr_2O_7^{2-}$ in H_2SO_4 0.5 M.

$$(e^0_T = +1.33 \text{ V}, e^0 = +0.77 \text{ V})$$

La reazione alla base della titolazione è:



$$C_T = [Cr_2O_7^{2-}] + 1/2[Cr^{3+}] = C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

$$C = [Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

Ponendo $V_0 = 50 \text{ cm}^3$, $C_0 = 0.1 \text{ M}$, si costruisce la curva di titolazione riportando il potenziale "e" in funzione della frazione titolata, f, che per questa reazione è:

$$f = 6C_{OT} \times V_T / (C_0 \times V_0)$$

Prima del p.e.:

$$[Cr_2O_7^{2-}] \approx 0$$

$$[Cr^{3+}] = 2C_T = 2C_{OT} \times V_T / V_{TOT}$$

Dal bilancio dell'elettrone si ha:

$$[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] = 6C_T = f \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

$$[Fe^{2+}] = C - [Fe^{3+}] = (C_0 V_0 - 6C_{OT} \times V_T) / V_{TOT} = (1-f) \times C_0 \times V_0 / V_{TOT}$$

L'equazione di Nernst relativa alla semi-coppia del titolando è:

$$e = e^0 + 0.05916 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) = e^0 + 0.05916 \log (f / (1-f))$$

Al p.e.:

$e = e_{P.E.}$ e si ricava:

$$e_{P.E.} = \frac{6e^0_T + e^0}{7} - \frac{0.05916}{7} \log (2[Cr^{3+}] \times [H^+]^{-14}) = +1.14 \text{ V}$$

Dopo il p.e.:

$$[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$$

$$C = [\text{Fe}^{3+}] = C_0 \times V_0 / V_{\text{TOT}} = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 1/3C$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_T - 1/2[\text{Cr}^{3+}] = C_T - (1/6)C = (6C_{\text{OT}} \times V_T - C_0 \times V_0) / 6V_{\text{TOT}} = (f-1) \times C / 6$$

L'equazione di Nernst applicata alla semi-coppia del titolante, ponendo $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, é:

$$e_T = e_T^\circ + (0.05916/6) \log ([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^4 / [\text{Cr}^{3+}]^2) =$$

$$e_T^\circ + (0.05916/6) \log (C_T - (1/6)C) / ((1/3)C)^2$$

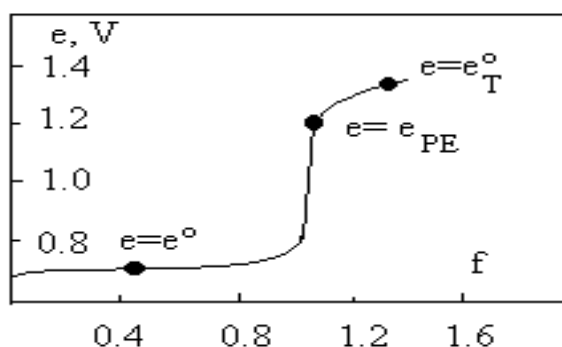
$$e_T = e_T^\circ + (0.05916/6) \log ((f-1) \times C / 6) \times (9/C^2) = e_T^\circ + (0.05916/6) \log ((f-1)/2) \times (3/C)$$

Poiché $f = 6C_T/C$

$$C = 6C_T/f$$

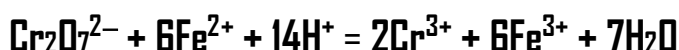
Andando a sostituire nella equazione di Nernst si ha:

$$e_T = e_T^\circ + (0.05916/6) \log (f \times (f-1) / 4C_T)$$



Esempi di applicazioni di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

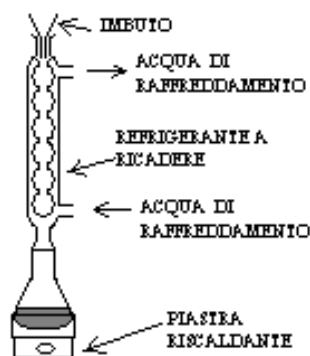
Determinazione dello ione ferroso:



Determinazione del C.O.D. (*Chemical Oxygen Demand: Richiesta di Ossigeno Chimico*)

Rappresenta il metodo con il quale si passa a determinare il contenuto di sostanza organica indicata genericamente con $(\text{CH}_2\text{O})_n$ di un'acqua di scarico, ossidabile chimicamente vale a dire con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a caldo.

Si effettua sulle acque reflue, prelevando un volume V_0 (cm^3) in una beuta ed aggiungendo 1 g di HgSO_4 per consentire la precipitazione di Cl^- . Si aggiunge con una pipetta un volume noto, V_T , di una soluzione di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ di normalità nota, N_T . Si inserisce sulla beuta un refrigerante a ricadere.



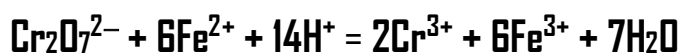
Si versa dall'alto, con un imbuto, circa 30 cm³ di una soluzione 0.5% AgNO₃ in H₂SO₄ concentrato che funge da catalizzatore. Si fa bollire la soluzione per 2 ore.

La reazione alla base del metodo è:



Si raffredda e si titola l'eccesso di K₂Cr₂O₇ con una soluzione di FeSO₄ di normalità nota, N_{Fe}, usando come indicatore la ferroina (viraggio: blu tenue—rosso).

La reazione alla base del metodo è:



Gli equivalenti per dm³ (eq/dm³) di sostanza organica presenti nell'acqua sono (S.O.):

$$\text{S.O. (eq/dm}^3\text{)} = \frac{(N_T \times V_T - N_{Fe} \times V_{Fe})}{V_0}$$

Il contenuto di sostanza organica si può esprimere anche come mg/dm³ di O₂ consumati per l'ossidazione:

$$\text{S.O. (mg/dm}^3\text{ O}_2\text{)} = \text{S.O. (eq/dm}^3\text{)} \times 8.0 \times 1000$$

Determinazione di piombo e bario: **Precipitato di PbCrO₄(s) e BaCrO₄(s)**. Si aggiunge un eccesso noto di soluzione di FeSO₄ di normalità nota e si retrotitola l'eccesso con dicromato di potassio.

Titolazioni che utilizzano il sistema iodio/ioduro (Iodometria e Iodimetria)

La semireazione alla base di entrambi i metodi è:

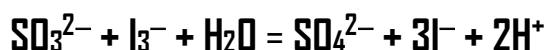


Il valore di e° , intermedio nella scala elettrochimica, tra le sostanze ossidanti, con alti valori di e° , e le sostanze riducenti, con bassi valori di e° , rende la semireazione sfruttabile in entrambi i versi.

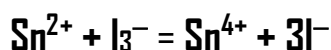
È possibile, quindi, utilizzare la semi-reazione in due modi:

—**Impiego di soluzioni di I_2 come ossidante (Iodimetria metodo diretto):**

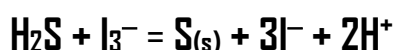
Determinazione dei solfiti:



Determinazione dello ione stannoso:



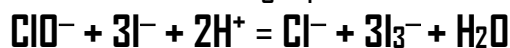
Determinazione dei solfuri:



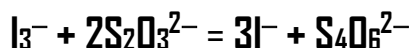
—**Impiego di soluzioni di I^- come riducente (Iodometria metodo indiretto):**

I^- (aggiunto in eccesso) reagisce con un ossidante, trasformandosi in I_2 :

Determinazione degli ipocloriti:



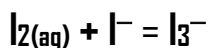
Lo iodio messo in libertà si titola con una soluzione di tiosolfato di sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



L'impiego di tale sistema è diffuso per la disponibilità di un indicatore visuale molto sensibile. L'amido, polisaccaride naturale di struttura elicoidale, interagisce con I_2 formando un complesso di colore azzurro. La soluzione acquosa di indicatore si chiama **salda d'amido** e la reazione è reversibile.

Iodimetria

La soluzione titolante è costituita da una soluzione di iodio. Tuttavia $I_{2(s)}$ è un solido poco solubile in acqua (1.33×10^{-3} M, a 25 °C). In presenza di I^- , la solubilità dello iodio aumenta per la formazione del complesso I_3^- in accordo alla reazione:



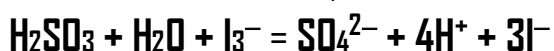
È possibile preparare una soluzione 0.05 M di I_3^- , sciogliendo 0.12 mol di KI e 0.05 mol di $I_{2(s)}$ in 1 dm³ di acqua. Poiché $I_{2(s)}$ evapora facilmente occorre determinare il titolo della soluzione, impiegando uno standard primario come As_2O_3 , oppure una soluzione di $Na_2S_2O_3$ a titolo noto.

È possibile preparare una soluzione a titolo noto di iodio, pesando una quantità nota di KIO_3 , sostanza madre, e KI in eccesso. Con l'aggiunta di acido, ad esempio HCl, si ha:



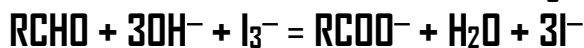
Esempi di applicazioni della Iodimetria.

—Determinazione di SO_2 , H_2SO_3 e SO_3^{2-} :



Si aggiunge una soluzione di I_3^- in 1 M HCl e si titola l'eccesso di I_3^- con una soluzione di $Na_2S_2O_3$.

—Determinazione di zuccheri riducenti (glucosio):



Si aggiunge una soluzione di I_3^- in 1 M NaOH. Si aggiunge, poi, HCl e si titola l'eccesso di I_3^- con una soluzione di $Na_2S_2O_3$.

—Determinazione di H_2S :



—Determinazione di H_3PO_3 :



Titolazione di Karl Fischer

Consente il dosaggio del **contenuto di acqua in sostanze di natura organica** (grassi, oli, ecc...).

Tale metodo è importante quando non è possibile riscaldare la sostanza organica, in quanto si decomporrebbe.

Reagente Karl Fischer: $I_2(s)$, piridina (C_5H_5N), $SO_2(g)$ in metanolo (rapporti 1:10:3).

In presenza di acqua ha luogo la reazione:



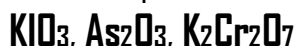
Gli acidi che si liberano dalla reazione sono neutralizzati dalla piridina, con formazione di solfato di piridinio: $C_5H_5NH^+SO_3^-$.

Procedura: Un volume noto di sostanza in esame è titolata con il reagente di Karl Fischer. Fino a quando vi è acqua nel campione, lo iodio è consumato. Al punto finale resta un eccesso di I_2 che colora la salda d'amido di blu intenso.

Iodometria

La sostanza riducente da determinare reagisce con un eccesso di I^- . Lo iodio che si sviluppa si titola con una soluzione di tiosolfato di sodio. Tale sostanza non è uno standard primario. Si prepara dal sale $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

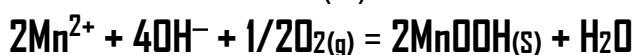
Standard primari:



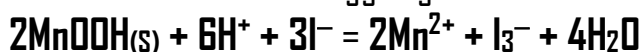
Esempi di applicazione della iodometria.

—Determinazione dell'ossigeno disciolto nell'acqua (**Metodo di Winkler**)

L'ossigeno disciolto in un campione di acqua reagisce con una soluzione di $MnCl_2$ e di $NaOH$, formando un sale di $Mn(III)$ in accordo alla reazione:



Si acidifica con HCl e si aggiunge un eccesso di KI che reagisce in accordo alla reazione:



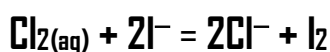
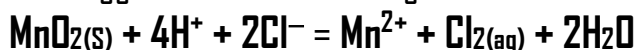
I_2 messo in libertà si titola con una soluzione di tiosolfato di sodio.

—Determinazione del cloro attivo negli ipocloriti (ClO^-);

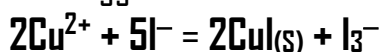
—Determinazione dei nitriti;

—Determinazione dell'acqua ossigenata;

—Dosaggio di biossido di manganese nei minerali:



—Dosaggio dello ione rameico:



7.10. Errore di titolazione di sostanze redox

Al punto equivalente, di una titolazione redox, si verifica la seguente condizione:

$$n_T \times C_T = n \times C$$

dove C_T rappresenta la concentrazione molare, riferita al punto finale della titolazione, del titolante Ox_T a cui compete la reazione:

$$Ox_T + nTe = Red_T$$

mentre C rappresenta la concentrazione molare, riferita al punto finale della titolazione, del titolando Red a cui compete la reazione:

$$Ox + ne = Red$$

Si definisce, così, errore di titolazione assoluto:

$$\varphi = n_T \times C_T - n \times C$$

da cui segue l'errore di titolazione relativo:

$$\varphi_R = \varphi / (n \times C)$$

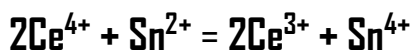
Utilizzando la condizione dell'elettrone e i bilanci di massa del titolante e del titolando, si ottengono equazioni in cui compaiono le singole specie partecipanti alla reazione.

E' importante ricordare che i bilanci di massa relativi al titolante ed al titolando e la condizione dell'elettrone valgono ad ogni punto della titolazione.

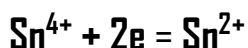
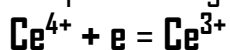
Esempio

Scrivere l'equazione per il calcolo dell'errore relativo nella titolazione di una soluzione 0.05 M Sn^{2+} con una soluzione 0.05 M Ce^{4+} .

La reazione tra il titolante ed il titolando é:



che prende origine dalle seguenti due semi—reazioni:



In accordo all'espressione dell'errore si ha:

$$\phi = n_T \times C_T - n \times C = C_T - 2C$$

In accordo alla condizione dell'elettrone, sempre valida, si ha:

$$[\text{Ce}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

Dai bilanci di massa per il titolante ed il titolando si ha:

$$C_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]$$

$$C_{\text{Sn}} = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn}^{4+}]$$

Per cui l'espressione dell'errore diventa:

$$\phi = C_T - 2C = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] - 2[\text{Sn}^{2+}] - 2[\text{Sn}^{4+}]$$

Sostituendo la condizione dell'elettrone, si ottiene:

$$\phi = [\text{Ce}^{4+}] - 2[\text{Sn}^{2+}]$$

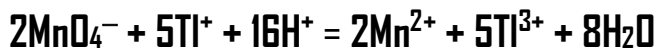
Da cui l'espressione dell'errore relativo è:

$$\phi_R = \phi / 2C = ([\text{Ce}^{4+}] - 2[\text{Sn}^{2+}]) / 2C$$

Esempio

Scrivere l'equazione per il calcolo dell'errore relativo nella titolazione di una soluzione 0.1 M Ti^+ con una soluzione 0.1 M MnO_4^- in 1 M H_2SO_4 .

La reazione tra il titolante ed il titolando é:



che prende origine dalle seguenti due semi-reazioni:



In accordo all'espressione dell'errore si ha:

$$\phi = n_T \times C_T - n \times C = 5C_T - 2C$$

In accordo alla condizione dell'elettrone, sempre valida, si ha:

$$5[\text{Mn}^{2+}] = 2[\text{Ti}^{3+}]$$

Dai bilanci di massa per il titolante ed il titolando si ha:

$$C_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnO}_4^-]$$

$$C_{\text{Ti}} = [\text{Ti}^+] + [\text{Ti}^{3+}]$$

Per cui l'espressione dell'errore diventa:

$$\phi = 5C_T - 2C = 5[\text{Mn}^{2+}] + 5[\text{MnO}_4^-] - 2[\text{Ti}^+] - 2[\text{Ti}^{3+}]$$

Sostituendo la condizione dell'elettrone, si ottiene:

$$\phi = 5[\text{MnO}_4^-] - 2[\text{Ti}^+]$$

Da cui l'espressione dell'errore relativo è:

$$\phi_R = \phi / 2C = (5[\text{MnO}_4^-] - 2[\text{Ti}^+]) / 2C$$

È importante ricordare che le concentrazioni delle specie che compaiono nell'espressione dell'errore sono riferite al punto finale della titolazione. Considerando che le reazioni redox avvengono con costanti di equilibrio elevate, si può immaginare che al p.e. e quindi anche al punto finale della titolazione siano presenti solo i prodotti di reazione. Tuttavia, le concentrazioni di titolante e titolando richieste al punto finale possono essere ottenute dall'equazione di Nernst relativa a ciascuna semi-coppia.

L'espressione dell'errore di titolazione può essere semplificata: in particolare in dipendenza del punto di arresto, se prima oppure dopo il punto equivalente, assume le seguenti due forme approssimate:

$\phi_R = n_T \times [Ox_T]_{p.f.} / (n \times C)$ (se si arresta l'aggiunta del titolante dopo il p.e. (errore positivo))

$\phi_R = -n \times [Sn^{2+}] / (n \times C)$ (se si arresta l'aggiunta del titolante prima del p.e. (errore negativo))

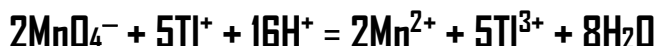
Per stabilire quale delle due equazioni utilizzare bisogna anzitutto calcolare il potenziale al punto equivalente ($e_{p.e.}$) e confrontarlo con quello al punto finale ($e_{p.f.}$) che è un dato del problema.

Esempio

Determinare l'errore relativo percentuale, $\phi_R\%$, che si commette nella titolazione di ioni Tl^+ con una soluzione di MnO_4^- condotta a $pH = 0$, arrestando la titolazione quando il potenziale ($e_{p.f.}$) vale $+1.45$ V. Si ammette una concentrazione totale di tallio, al punto finale, di 0.01 M.

($e^o_T = +1.49$ V, $e^o = +1.25$ V)

La reazione tra il titolante ed il titolando é:



che prende origine dalle seguenti due semi-reazioni:



In accordo all'espressione dell'errore si ha:

$$\phi = n_T \times C_T - n \times C = 5C_T - 2C$$

In accordo alla condizione dell'elettrone, sempre valida, si ha:

$$5[Mn^{2+}] = 2[Tl^{3+}]$$

Dai bilanci di massa per il titolante ed il titolando si ha:

$$C_T = [Mn^{2+}] + [MnO_4^-]$$

$$C = [Tl^+] + [Tl^{3+}]$$

Per cui l'espressione dell'errore diventa:

$$\phi = 5C_T - 2C = 5[Mn^{2+}] + 5[MnO_4^-] - 2[Tl^+] - 2[Tl^{3+}]$$

Sostituendo la condizione dell'elettrone, si ottiene:

$$\phi = 5[MnO_4^-] - 2[Tl^+]$$

Per stabilire quale delle due specie trascurare, calcoliamo il potenziale al p.e.

Al p.e. si ha:

$$e_{p.e.} = \frac{5e^o_T + 2e^o}{7} + \frac{0.05916}{7} \log [H^+]^8 = +1.42 \text{ V}$$

Poiché la reazione è in ossidazione in quanto il titolante è l'ossidante significa che a mano a mano che si aggiunge il titolante il potenziale aumenta: quindi $e_{p.f.} > e_{p.e.}$.

L'espressione dell'errore di titolazione assume, quindi, la forma:

$$\phi_R = 5[MnO_4^-]/2C$$

Per calcolare $[\text{MnO}_4^-]$, si determina dapprima $[\text{Mn}^{2+}]$ in accordo alla condizione dell'elettrodo (sempre valida) e poi mediante l'equazione di Nernst applicata al punto finale si determina $[\text{MnO}_4^-]$.

In particolare si ha:

$$5[\text{Mn}^{2+}] = 2[\text{Ti}^{3+}]$$

dove:

$$[\text{Ti}^{3+}] = C$$

quindi segue:

$$[\text{Mn}^{2+}] = (2/5)[\text{Ti}^{3+}] = (2/5)C = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

In accordo all'equazione di Nernst, al punto finale si ha:

$$E_{p.f.} = E^\circ_T + (0.05916/5) \log ([\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}])$$

$$+ 1.45 \text{ V} = + 1.49 \text{ V} + (0.05916/5) \log ([\text{MnO}_4^-] / (4 \times 10^{-3})) \text{ da cui si ottiene:}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = 1.67 \times 10^{-6} \text{ M}$$

L'errore di titolazione relativo percentuale sarà:

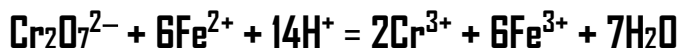
$$\phi_{R\%} = (5[\text{MnO}_4^-] / 2C) \times 100 = (5 \times (1.67 \times 10^{-6} \text{ M}) / (2 \times 0.01 \text{ M})) \times 100 = 0.04 \%$$

Esempio

Determinare l'errore relativo percentuale, $\varphi_R\%$, che si commette nella titolazione di ioni Fe^{2+} con una soluzione di $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ condotta a $\text{pH} = 0$, arrestando la titolazione quando il potenziale ($e_{p.f.}$) vale $+1.12 \text{ V}$. Si ammette una concentrazione totale di ferro, al punto finale, di 0.01 M .

($e^0_T = +1.33 \text{ V}$, $e^0 = +0.77 \text{ V}$)

La reazione tra il titolante ed il titolando é:



che prende origine dalle seguenti due semireazioni:



In accordo all'espressione dell'errore si ha:

$$\varphi = n_T \times C_T - n \times C = 6C_T - C$$

In accordo alla condizione dell'elettrone, sempre valida, si ha:

$$3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

Dai bilanci di massa per il titolante ed il titolando si ha:

$$C_{Cr} = 1/2[\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$C_{Fe} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

Per cui l'espressione dell'errore diventa:

$$\varphi = 6C_T - C = 3[\text{Cr}^{3+}] + 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{3+}]$$

Sostituendo la condizione dell'elettrone, si ottiene:

$$\varphi = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Fe}^{2+}]$$

Per stabilire quale delle due specie trascurare, calcoliamo il potenziale al p.e.

Al p.e. si ha:

$$[\text{Cr}^{3+}] = (1/3)[\text{Fe}^{3+}] = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (\text{dal bilancio dell'elettrone})$$

$$e_{p.f.} = \frac{6e^0_T + e^0}{7} - \frac{0.05916}{7} \log (2[\text{Cr}^{3+}] \times [\text{H}^+]^{-14}) = +1.27 \text{ V}$$

Poiché la reazione è in ossidazione in quanto il titolante è l'ossidante significa che a mano a mano che si aggiunge il titolante il potenziale aumenta: quindi $e_{p.f.} < e_{p.e.}$.

L'espressione dell'errore di titolazione assume, quindi, la forma:

$$\varphi_R = -[\text{Fe}^{2+}]/C$$

In accordo all'equazione di Nernst, al punto finale si ha:

$$e_{p.f.} = e^{\circ} + 0.05916 \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

Con buona approssimazione si può ritenere:

$$[Fe^{3+}] = C$$

Sostituendo nell'equazione di Nernst si ottiene:

$$+ 1.12 \text{ V} = + 0.77 \text{ V} + 0.05916 \log (C/[Fe^{2+}]) \text{ da cui si ottiene:}$$

$$[Fe^{2+}] = 1.26 \times 10^{-8} \text{ M}$$

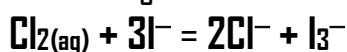
L'errore di titolazione relativo percentuale sarà:

$$\phi_{R\%} = -([Fe^{2+}]/C) \times 100 = -(1.26 \times 10^{-8} \text{ M}) / (0.01 \text{ M}) \times 100 = -1.26 \times 10^{-4} \%$$

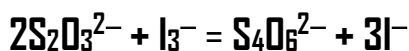
Esempio

**Determinare l'errore relativo percentuale, $\phi_R\%$, che si commette nella titolazione dello ione ipoclorito, ClO^- , mediante il metodo iodometrico titolando lo ione triioduro, I_3^- , messo in libertà con tiosolfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, arrestando la titolazione quando il potenziale (e.p.f.) vale + 0.45 V. Si ammette una concentrazione totale di ipoclorito, al punto finale, di 0.01 M, nonché una concentrazione totale di iodio, al punto finale, di 0.01 M.
($e^\circ_T = + 0.08 \text{ V}$, $e^\circ = + 0.536 \text{ V}$)**

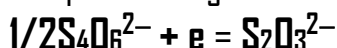
Per la determinazione del titolo di una soluzione di ipoclorito commerciale, distribuito come sale di calcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, o di sodio, NaOCl , acidificando si forma Cl_2 e poi si aggiunge un eccesso di KI. A seguito di ciò ha luogo la reazione:



Successivamente la reazione tra il titolante ed il titolando é:



che prende origine dalle seguenti due semireazioni:



In accordo all'espressione dell'errore si ha:

$$\phi = n_T \times C_T - n \times C = C_T - 2C$$

In accordo alla condizione dell'elettrone, sempre valida, si ha:

$$2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = 2/3[\text{I}^-]$$

Dai bilanci di massa per il titolante ed il titolando si ha:

$$C_T = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$$

$$C = 1/3[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-]$$

Per cui l'espressione dell'errore diventa:

$$\phi = C_T - 2C = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] - 2/3[\text{I}^-] - 2[\text{I}_3^-]$$

Sostituendo la condizione dell'elettrone, si ottiene:

$$\phi = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 2[\text{I}_3^-]$$

Per stabilire quale delle due specie trascurare, calcoliamo il potenziale al p.e.

Al p.e. si ha:

$$C = [\text{I}_3^-] + (1/3)[\text{I}^-] = (1/3)[\text{I}^-]$$

$$[\text{I}^-] = 3C = 0.03 \text{ M}$$

$$e.p.f. = (2e^\circ_T + 4e^\circ)/6 + (0.05916/6) \log \frac{1}{12 \times 3^5 \times C^5} = + 0.425 \text{ V}$$

Poiché la reazione è in riduzione in quanto il titolante è il riducente significa che a mano a mano che si aggiunge il titolante il potenziale diminuisce: quindi $e_{P.F.} > e_{P.E.}$.

L'espressione dell'errore di titolazione assume, quindi, la forma:

$$\phi_R = -2[I_3^-]/2C$$

In accordo all'equazione di Nernst, al punto finale si ha:

$$e_{P.F.} = e^\circ + (0.05916/2)\log ([I_3^-]/[I^-]^3)$$

Con buona approssimazione si può ritenere:

$$[I^-] = 3C$$

Sostituendo nell'equazione di Nernst si ottiene:

$$+ 0.45 \text{ V} = + 0.536 \text{ V} + (0.05916/2)\log ([I_3^-]/(3C)^3) \text{ da cui si ottiene:}$$

$$[I_3^-] = 3.32 \times 10^{-8} \text{ M}$$

L'errore di titolazione relativo percentuale sarà:

$$\phi_{R\%} = -(2[I_3^-]/2C) \times 100 = -(2 \times (3.32 \times 10^{-8} \text{ M}) / (2 \times 0.01 \text{ M})) \times 100 = -3.32 \times 10^{-4} \%$$