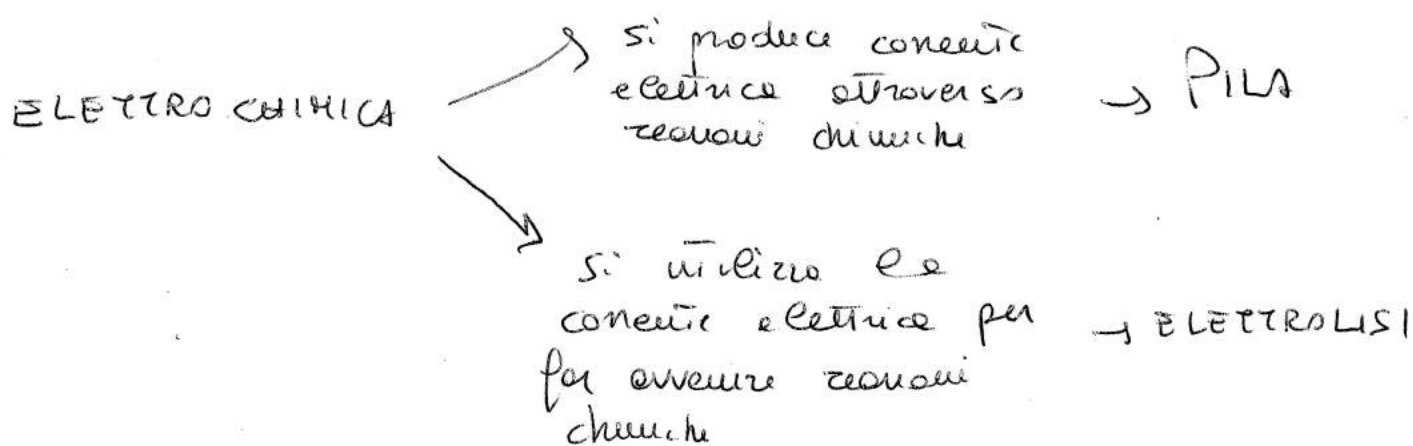


LE TITOLAZIONI REDOX

Le reazioni di ossidoriduzione (redox) hanno importanti applicazioni.

- Quando le reazioni redox sono utilizzate per scopi applicativi in cui si sfrutta il flusso di e^- da specie ossidate a specie ridotte si parla di **ELETTROCHIMICA**.



Le reazioni redox saranno fondamentali anche in potenziometria, una tecnica elettrochimica attraverso cui possiamo determinare le concentrazioni di diverse specie chimiche.

Per misurare anche $[H^+]$ e lo strumento si chiama **pHmetro**.

- La prima importante applicazione delle reazioni redox è quella di utilizzarle in **TITOLAZIONI REDOX** (o di ossidoriduzione).

Si sfrutta così le reazioni in punto T.O.E. per determinare le $[]$ di una specie chimica.

Il Titolante è un ossidante o un riducente che

Seppu' puo e puendo e' presente Ce specie de
ossidare o ridurre:

Facciamo un esempio:



↓
TITOLANTE
↓
e lo mettiamo
in buretta

↓
e' la
sostanza che
si ossida

↓
e lo mettiamo
nel becker



utilizzeremo tutto MnO_4^-
usandolo per ossidare tutto
il Fe^{2+} .
Tutto il Fe^{2+} avremo
soppresso e punto di
equivalenza e la nostra
titolazione e' finita.
(A parte i colori)

Già dall'esempio fatto si può capire che le
campi di applicazione di queste ANALISI VOLUMETRICHE
prevede che si abbia o che poi con ANALITI che
dispongono di più di uno stato di ossidazione.
Ad esempio metallici (Fe, Cu, Cr, Mn), composti come
i perossidi, il Cl_2 soli come iodini, iodati, bromati
manganati, etc.

LA SCELTA DEL TITOLANTE E I POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE

→ Sembra banale



ma → se vogliamo determinare lo potenziale di una specie chimica che si ossida, dobbiamo scegliere come Titolante una specie chimica che sia in grado di ossidarlo completamente

o viceversa → se vogliamo determinare lo potenziale di una specie chimica che si riduce dobbiamo scegliere un Titolante in grado di ridurre completamente

In generale i Titolanti (che siano ossidanti o riduttori) devono avere una forza ossidante o riducente adeguata.

Il concetto è sostanzialmente analogo a quello visto per le Titolazioni acido/base.

Ed esattamente come esistono Tabelle che forniscono le forze acido/basiche attraverso le K_a/K_b , esiste per le redox la

[TABELLA dei POTENZIALI STANDARD di RIDUZIONE]
che leggiamo ed interpretiamo insieme

CONSIDERAZIONI

}

{

→ QUALCUNO ASPETTO MATEMATICO E SIGNIFICATO (IN TERMINI di K) DELL' E^0 .

Il potenziale E^0 , e ancor di più le ΔE^0 , è strettamente legato alle K_{eq}

Le relazioni sono: a) $\Delta G^0 = -nFE^0$

energia libera di Gibbs

n =
di e^-
in gioco

costante di Faraday

b) $\Delta G^0 = -RT \ln K$

costante universale dei gas

costante di equilibrio

uguagliando si ottiene $nFE^0 = RT \ln K$

$$\rightarrow \Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Se consideriamo il $\log$ (decimale) $\frac{RT}{F} = 0,059$

e quindi $\Delta E^0 = \frac{0,059}{n} \log K$

da cui ricaviamo facilmente K .

ESERCIZIO

Calcolare le K_{eq} delle reazioni



moti i potenziali standard.

③

→ Come visto nell'esercizio precedente è sufficiente una $\Delta E^\circ \approx 0.5 \text{ V}$ per avere una $K \approx 10^{18}$, ovvero una reazione completa.

Di nuovo si ha che è sufficiente una differenza di almeno $0,3 \text{ V}$ perché le reazioni di ossidoriduzione siano complete.

→ Cosa vuol dire?

Se devo Titolare una specie che si riduce, devo scegliere come Titolante una coppia redox con un potenziale standard di riduzione (E°) di almeno 0.3 V superiore.

[D] → Se devo Titolare Fe^{2+} (che si ossida a Fe^{3+}) che Titolanti posso scegliere?
[vedere Tabelle E°]

NOTA Bisogna tener conto che i potenziali ~~standard~~ effettivi (o attivi) non sono mai corrispondenti alle E° .

Innanzitutto dipendono dalle $[]$ secondo l'equazione di Nernst → i valori standard si riferiscono a $[] = 1 \text{ M}$.

E poi dipendono anche da altri fattori, a.e. Termodinamici che cinetici.

In ogni caso, per la scelta del Titolante l'analisi delle Tabelle degli E° è quasi sempre corretta e coerente.

[LE CONDIZIONI PER ESEGUIRE UNA REDOX E GLI INDICATORI]

Se la differenza di potenziale (ΔE^0) non garantisce la completezza di una reazione si può agire su alcuni fattori ($\rightarrow$ si sfrutta il principio di Le Chatelier)

[D] $\rightarrow$ Ricordate l'enunciato e l'applicazione del principio di Le Chatelier?

I più importanti interventi che si possono effettuare sono:

- VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI UN REAGENTE

[D] - Perché?

- VARIAZIONE DEL pH

Perché? Abbiamo visto che parecchie reazioni redox dipendono dall'ambiente acido o basico, ovvero dal pH. Variazioni delle $[H^+]$ hanno dunque un effetto sullo spontaneità delle reazioni verso destra o verso sinistra.

- USO DI AGENTI COMPLESSANTI O PRECIPITANTI

[D] $\rightarrow$ Perché?

- VARIAZIONI DI TEMPERATURA

D $\rightarrow$ Perché?

• Rispondere prendendo in considerazione il principio di Le Chatelier.

④
Alcune reazioni redox molto dovrebbero avvenire, ma sono troppo lente.

Come CRITERIO GENERALE

a) REDOX con solo scambi di e^-
es $Fe^{3+} / Fe^{2+} \rightarrow$ sono VELOCI

b) REDOX in cui sono presenti anche modificazioni delle strutture e dei legami

es $MnO_4^- / Mn^{2+} \rightarrow$ SONO LENTE

Normalmente si interviene sull'aspetto CINETICO in due modi

a) aumentando la T

b) usando dei catalizzatori

IL PUNTO DI EQUIVALENZA

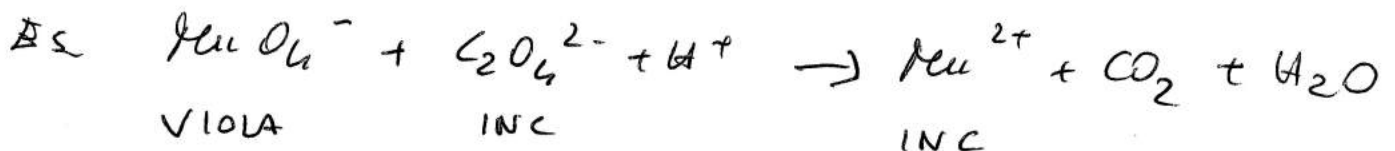
Come in tutte le titolazioni è fondamentale individuare il punto di equivalenza.

Si possono verificare tre casi

a) I reagenti stessi sono indicatori
 $\rightarrow$ AUTOINDICATORI

È il caso del più diffuso titolante:

IL PERMANGANATO (MnO_4^-) che è VIOLA intenso e che diventa incolore quando si riduce a Mn^{2+} (INCOLORE)



Appena terminato l'ossalato ($C_2O_4^{2-}$) la prima

focchie di H_2O_2^- che non può reagire colore tutto
di un viola netto e persistente. (Ne fermatevi se
rose pallido per una buona analisi!)

b) INDICATORI SPECIFICI

Ovvero sostanze in grado di legarsi selettivamente
alle forme ossidate (o ridotte) di una specie
chimica e sviluppare una colorazione tipica

Sono SELETTIVI $\rightarrow$ specifici per una determinata
specie chimica.

Il più noto è la SALDA D'ANILIO

$\downarrow$ in presenza di I_2

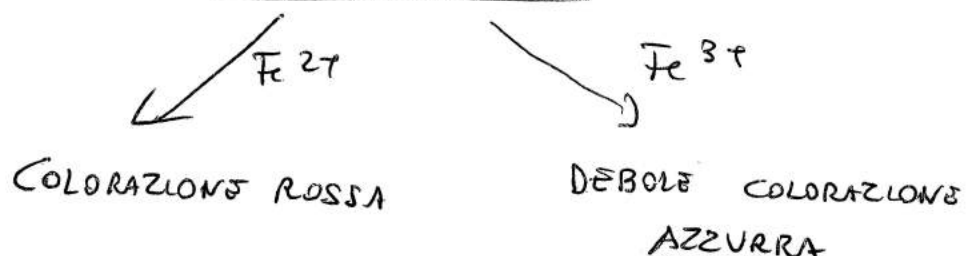
COLORAZIONE VIOLA

e quindi se in una redox viene a formarsi I_2
il punto di equivalenza è segnalato dalla comparsa
della colorazione viola

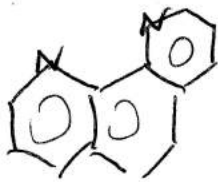
$\rightarrow$ oppure la soluzione è VIOLA (c'è I_2) fino
quando scompare la colorazione viola (non c'è
più I_2)

[NOTA] Lo I_2 non è solubile in soluzione acquosa
se non combinato con I^- e quindi la
 I_2 (molecolare) in realtà è I_3^- (ovvero $\text{I}_2 + \text{I}^-$)

Altro indicatore specifico O-fenantroline



⑤ Non vi si chiede di sapere disegnare la struttura, comunque l'o-ferroina è



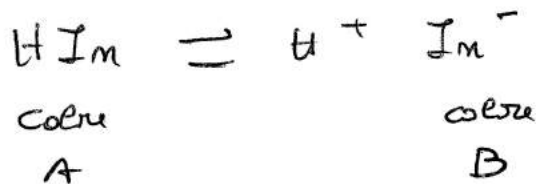
conosciuta anche come

FERROINA se
combinato con 1 Fe^{2+}

c) INDICATORI REDOX (propriamente detti)

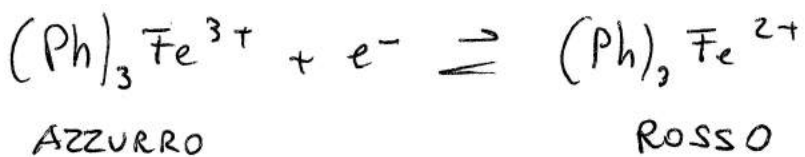
Sono indicatori redox veri e propri e si comportano come i classici indicatori acido/base, (metilarancio, fenoftaleina).

La differenza è che



mentre per gli indicatori acido/base le colorazioni e le diverse per le specie dissociate / undissociate negli indicatori REDOX le colorazioni e le diverse tra le forme ossidate e le forme ridotte

Ad esempio nel caso della FERROINA



Per la scelta dell'indicatore è importante che il potenziale E^0 delle coppie redox dell'indicatore sia intermedio rispetto all' E^0 delle coppie TITOLOANT / TITOLO

□ - Perché?

Vi cito 2 importanti indicatori REDOX

INDICATORE	COLORE FORMA OX	COLORE FORMA RED	E^0 di vrappio ($0 \text{ pH}=0$)
FERROINA	AZZURRO	ROSSO	$+1,11 \text{ V}$
BLU DI METILENE	BLU	INCOLORE	$0,36 \text{ V}$

NOTA IMPORTANTE

Le mappe parte della TITOLOMETRIA REDOX
utilizzano OSSIDANTI

Perché?

Gli agenti ossidanti sono stabili in H_2O , perché anche se, in base all' E^0 , alcuni forti ossidanti possono reagire con H_2O , in realtà non lo fanno per motivi cinetici.

I riducenti, invece, sono spesso poco stabili in H_2O perché possono essere ossidati dall' O_2 disciolto in H_2O .

↳ Le soluzioni riducenti dovrebbero essere sempre preparate al momento o essere frequentemente standardizzate

⑥ PRINCIPALI AGENTI TITOLANTI / CAMPI D'APPLICAZIONE

L'agente titolante di gran lunga più diffuso è → PERMANGANATO

presi sempre in forme di $KMnO_4$

VANTAGGI

- elevato E^0
- autoindicatore
- più stabile di OX

SVANTAGGI

- reazione lente
- diverso comportamento in H^+ e OH^-

LE TITOLAZIONI con permanganato → PERMANGANOMETRIA

In ambiente acido → $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

[D] → Scrivere le semireazioni $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

In ambiente ^{debi}basico, neutro o debolmente acido il MnO_4^- si ferma a MnO_2 e forma un precipitato bruno

[D] → Scrivere le semireazioni $MnO_4^- \rightarrow MnO_2 (H^+)$

In ambiente fortemente basico ($NaOH > 1M$) invece si forma MnO_4^{2-}

INTERFERENZE

Le permanganometrie i capametri diffuse e poche sono le specie interferenti

Principalmente $Cl^- \rightarrow$ (vengono ossidati a Cl_2)

STABILITÀ

Le soluzioni di $KMnO_4$ non sono

molto stabili

→ possono ossidare qualsiasi altra specie presente nell'acqua

→ in via teorica possono ossidare lo stesso acqua per liberare O_2 .

Tale reazione non è possibile per motivi cinetici, ma può avvenire molto facilmente, in catalisi della luce.

Ecco perché le soluzioni di permanganato si conservano in bottiglie di vetro scuro.

SOSTANZE CHE SI POSSONO DETERMINARE (TITOLARE)

Qui abbiamo solo le principali

- Fe^{2+} in presenza tale o proveniente da trattamenti su campioni metallici
- OSSALATI → l'ossalato di sodio ($Na_2C_2O_4$) è usato per la standardizzazione del $KMnO_4$.
→ Può essere utilizzato (il $KMnO_4$) per determinare le quantità di ossalato di calcio (CaC_2O_4) e quindi il Ca^{2+} .
- H_2O_2 → l'acqua ossigenata viene ossidata ad ossigeno e tale analisi serve per determinare le $[]$ dell' H_2O_2 in soluzione. SI USA ANCHE PER → PEROSSIDI
→ PERBORATI

(2) Aceto spesso Titolante



Le Titolazioni con bicomato $\rightarrow$ BICROMATOMETRIA

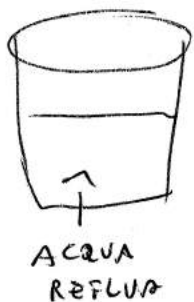
(D) $\rightarrow$ Scrivere le semireazioni $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ (4r)

He applicazioni sono a quelle del permanganato, ma il suo utilizzo è quasi del tutto abbandonato per via dell'elevata Tossicità.

Una situazione importante in cui ancora si utilizza il bicomato di potassio è nelle determinazioni del COD di un'acqua reflua.

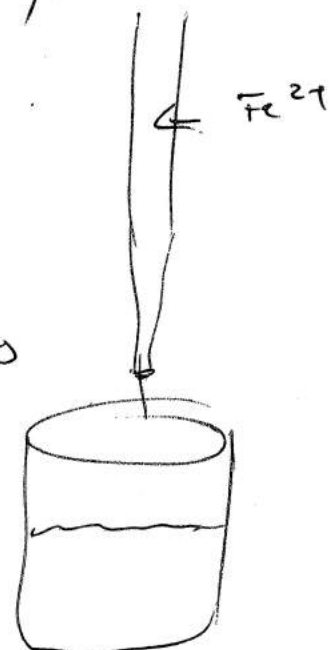
COD $\rightarrow$ chemical oxygen demand
(richiesta chimica di ossigeno)

Come si procede?



si aggiunge un
eccesso di
 $K_2Cr_2O_7$ in
 H_2SO_4
e caldo

Il $K_2Cr_2O_7$
ossida tutti
le sostanze ossidabili
presenti nell'acqua
e in particolare
le sostanze organiche
che sono indice
d'inquinamento



Si titola l'eccesso
di $K_2Cr_2O_7$

(quello che non ha reagito)
con una soluzione standard
di Fe^{2+} utilizzando o-fenantrolina
come indicatore

PARAMETRO IMPORTANTE
PER DETERMINARE L'INQUINAMENTO
DI UN'ACQUA

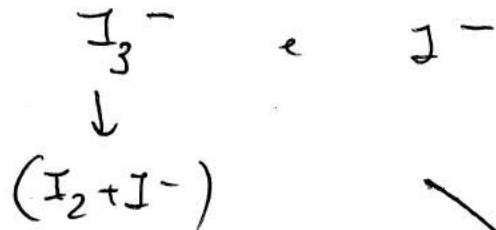
COD

Con un equivalente si
calcola quanto O_2 sarebbe
stato necessario per ossidare le
sostanze

IODIMETRIA E IODOMETRIA

Si basano entrambe sull'utilizzo della coppia redox I_2 / I^-

Come può ricordarsi I_2 è insolubile in H_2O e quindi le specie chimiche coinvolte sono in realtà



IODOMETRIA

È una titolazione indiretta, detta anche retrotitolazione ed è una delle poche titolazioni per ossidanti

IODIMETRIA

Il titolante è $I_2 (I_3^-)$



SALDA D'ANIONE
come
indicatore

Si titola un riducente

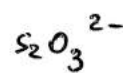
Lo $I_2 (I_3^-)$ viene aggiunto poco a poco fino a quando c'è il riducente che viene titolato. Quando quest'ultimo finisce lo I_3^- che non reagisce colora di blu la soluzione per effetto delle SALDA D'ANIONE (indicatori)

Si aggiunge un eccesso di I^-

respinge con l'ossidante del titolante si forma $I_2 (I_3^-)$

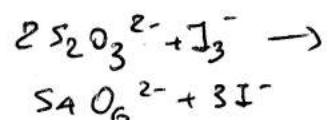


Si aggiunge la SALDA D'ANIONE e la soluzione si colora di BLU.



L'eccesso di I_2 viene titolato con $S_2O_3^{2-}$ fino a scomparire il colore blu.

REAZ



Individuato l'eccesso di I_2 si calcola alla quantità di I^- mancante per reagire con l'ossidante da titolare.

