

Titolazioni redox

I metodi volumetrici in cui l'analita ha caratteristiche ossidanti o riducenti sono noti come **titolazioni redox** o **titolazioni di ossido-riduzione**.

La descrizione dettagliata segue la strategia generale già discussa in precedenza. Pertanto, se l'analita è un riducente, la reazione su cui si basa la titolazione è l'ossidazione dell'analita con una soluzione a concentrazione esattamente nota (TITOLANTE) di un ossidante e viceversa.

Titolazioni redox

Si basano su reazioni che prevedono il trasferimento di uno o più elettroni da una specie elettrone-ricca (**RIDUCENTE**) ad un'altra in grado di accettarli (**OSSIDANTE**):



La reazione complessiva è la somma delle due semi-reazioni (**attenzione! al bilanciamento degli elettroni**: il numero degli elettroni persi da una specie deve corrispondere al numero di elettroni acquistati dall'altra specie) ed il sistema viene definito come **cella** o ossidoriduzione.

Titolazioni redox

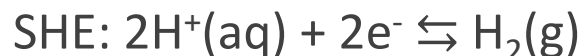
Potenziale di ossidoriduzione

La capacità ossidante di una specie è descritta dal potenziale di ossido-riduzione che misura la tendenza di una specie ad **acquistare elettroni**: tanto più grande è questo valore e tanto maggiore sarà la tendenza della specie a ridursi (quindi la specie ha capacità ossidanti).

Per convenzione i potenziali si riferiscono sempre alla semi-reazione (semicella o elettrodo) scritta nel senso della riduzione



e sono definiti rispetto ad un elettrodo di riferimento che si assume essere l'elettrodo standard a idrogeno (SHE) che ha potenziale = 0 a tutte le temperature:



Titolazioni redox

Potenziale di ossidoriduzione

Il potenziale viene calcolato tramite l'equazione di Nernst che per una semi-reazione di riduzione è dato da:

$$E_A = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{\text{red}}}{A_{\text{ox}}}$$

dove:

- E_A^0 è il potenziale standard di A riferito a SHE (attività unitaria di tutte le specie e pressione di 1 bar,)
 - R è la costante universale dei gas
 - T è la temperatura assoluta in gradi K
 - F è la costante di Faraday (quantità totale di carica elettrica di una mole di cariche elementari)
 - n è il numero di elettroni scambiati
- (A sono le attività in termini rigorosi, in pratica si usano le conc. in moli L⁻¹)

Titolazioni redox

Potenziale di ossidoriduzione

L'equazione di Nernst a 25 °C diventa:

$$E_A = E_A^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{A_{\text{red}}}{A_{\text{ox}}}$$

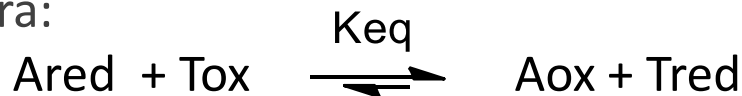
In pratica, un potenziale standard positivo (> 0) indica che la specie ha tendenza a ridursi maggiore rispetto a SHE. Più in generale, tra due qualsiasi semireazioni, la specie con potenziale standard più alto si ridurrà ossidando la specie con potenziale più basso.

Ad esempio, considerando la seguente situazione



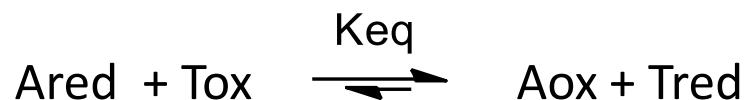
la specie A, con potenziale più basso, si ossiderà e la specie T, con potenziale più alto, si ridurrà.

Pertanto la reazione sarà:



Titolazioni redox

Potenziale di ossidoriduzione



Il trasferimento di elettroni dalla specie A alla specie T procede fino al raggiungimento dell'equilibrio chimico, rappresentato dall'uguaglianza dei due potenziali.

$$E_{\text{CELLA}} = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}} \quad \text{ossia} = E_{\text{T}} - E_{\text{A}}$$

all'equilibrio $E_{\text{CELLA}} = 0$ in quanto non c'è più tendenza a trasferire elettroni da una parte all'altra.

$$E_{\text{T}} = E_{\text{A}}$$

Questa condizione consente di valutare la Keq della reazione:

$$\log \text{Keq} = \frac{n (E_{\text{T}}^0 - E_{\text{A}}^0)}{0,059}$$

Titolazioni redox

Keq della reazione



Procedimento:

1. uguagliare i due potenziali

$$E_T = E_T^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}]}{[\text{Tox}]} = E_A = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]}$$

2. raccogliere i termini logaritmici

$$E_T^0 - E_A^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}]}{[\text{Tox}]} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]}$$

3. applicare le proprietà dei logaritmi

$$E_T^0 - E_A^0 = \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}][\text{Aox}]}{[\text{Tox}][\text{Ared}]} = \frac{0.059}{n} \log \text{Keq}$$

4. esplicitare la Keq

$$\log \text{Keq} = \frac{n(E_T^0 - E_A^0)}{0.059}$$

Titolazioni redox

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_T^0 - E_A^0)}{0.059}$$

Come già descritto, ai fini di una titolazione è importante che la **costante di equilibrio** della reazione che descrive la titolazione abbia il **valore più alto possibile** (reazione spostata a destra verso i prodotti).

Nel caso delle titolazioni redox questa situazione è verificata se il potenziale standard del titolante è maggiore del potenziale standard dell'analita:

$$E_T^0 > E_A^0$$

Inoltre la K_{eq} sarà tanto più grande tanto più elevato è il numero di elettroni scambiati e tanto più grande è la differenza di potenziale tra titolante e analita.

Titolazioni redox

La reazione di titolazione è la seguente:



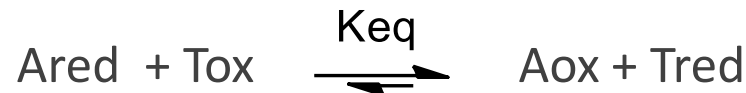
$$\text{con } E_{\text{T}}^0 > E_{\text{A}}^0$$

$$E_{\text{A}} = E_{\text{A}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]}$$

$$E_{\text{T}} = E_{\text{T}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}]}{[\text{Tox}]}$$

La [curva di titolazione](#) in questo caso rappresenterà la [variazione di potenziale](#) (è una funzione logaritmica della concentrazione) in funzione del [volume di titolante aggiunto](#).

Titolazioni redox



$$\text{con } E_T^0 > E_A^0$$

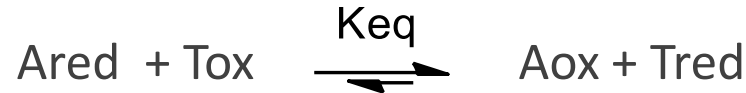
Il potenziale riportato in ordinata verrà espresso utilizzando il potenziale dell'analita E_A o quello del titolante E_T a seconda delle diverse situazioni considerate.

Questo è possibile poiché ogni punto della curva di titolazione rappresenta una situazione di equilibrio e all'equilibrio i due potenziali sono uguali:

$$E_T = E_A = E_{\text{ sistema}}$$

Se la reazione tra A e T è veloce, il sistema può essere considerato all'equilibrio per tutto il corso della titolazione.

Titolazioni redox



La curva di titolazione viene ricavata per via teorica valutando il potenziale del sistema (E) nelle diverse situazioni (punto iniziale, eccesso analita, punto di equivalenza, eccesso titolante) a partire dai seguenti dati:

- N (Ared) = Normalità analita ridotto
- V (Ared) = Volume iniziale analita
- N (Aox) = Normalità analita ossidato (prodotto di reazione)
- N (Tox) = Normalità titolante
- V (Tox) = Volume titolante aggiunto
- N (Tred) = Normalità titolante ridotto (prodotto di reazione)
- V_{PE} = Volume al punto di equivalenza

Titolazioni redox

1 punto iniziale

$$V(\text{Tox}) = 0$$

le specie presenti sono: Ared , ~~Aox~~ , ~~Tox~~ , ~~Tred~~

in questo punto NON è possibile esprimere $E_{\text{ sistema}}$ che risulta quindi indeterminato. Non si può utilizzare l'equazione di Nernst per l'analita poiché manca la $[\text{Aox}]$ e non si può utilizzare l'equazione di Nernst per il titolante poiché manca la $[\text{Tox}]$ e $[\text{Tred}]$.

Titolazioni redox

2 eccesso analita

$$0 < V(\text{Tox}) < V_{\text{PE}}$$

le specie presenti sono: A_{red}, A_{ox}, T_{ox}, T_{red}

in questa zona è possibile esprimere il E sistema utilizzando l'equazione di Nernst per l'analita:

$$E_{\text{sistema}} = E_A = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{red}}]}{[\text{A}_{\text{ox}}]}$$

$$[\text{A}_{\text{red}}] = \frac{N\text{A}_{\text{red}}V\text{A}_{\text{red}} - N\text{T}_{\text{ox}}V\text{T}_{\text{ox}}}{V\text{A}_{\text{red}} + V\text{T}_{\text{ox}}}$$

(A_{red} rimasto = analita iniziale – analita reagito (=titolante aggiunto))

$$[\text{A}_{\text{ox}}] = \frac{N\text{T}_{\text{ox}}V\text{T}_{\text{ox}}}{V\text{A}_{\text{red}} + V\text{T}_{\text{ox}}}$$

(A_{ox} formato = titolante aggiunto)

Si osserva che in tutto questo tratto il potenziale è indipendente dalla concentrazione (rapporto di concentrazioni!)

Titolazioni redox

3 punto di equivalenza $V(\text{Tox}) = V_{\text{PE}}$

le specie presenti sono: ~~Ared~~, Aox, ~~Tox~~, Tred

In questo punto NON è possibile esprimere E sistema utilizzando l'equazione di Nernst per l'analita poiché manca la [Ared] e non si può utilizzare l'equazione di Nernst per il titolante poiché manca la [Tox].

Per risolvere si procede nel seguente modo:

- sommare le due equazioni di Nernst

$$E_A + E_T = E_A^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]} + E_T^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}]}{[\text{Tox}]}$$

- raccogliere i termini logaritmici

$$E_A + E_T = E_A^0 + E_T^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ared}][\text{Tred}]}{[\text{Aox}][\text{Tox}]}$$

Titolazioni redox

3 punto di equivalenza (...continua)

$$E_A + E_T = E_A^0 + E_T^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Tox][Tred]}{[Tred][Tox]}$$

- essendo al punto di equivalenza vale che $[Ared] = [Tox]$ e quindi anche $[Aox] = [Tred]$ che sostituiti nella relazione precedente comportano l'annullamento del termine logaritmico

$$E_A + E_T = 2 E_{\text{sistema}} = E_A^0 + E_T^0 - 0$$

$$E_{\text{sistema}} = \frac{E_A^0 + E_T^0}{2}$$

valida con numero di elettroni scambiati = 1 per entrambe le specie A e T

In generale, l'equazione diviene la seguente:

$$E_{\text{sistema}} = \frac{n_A E_A^0 + n_T E_T^0}{n_A + n_T}$$

n_A = numero di elettroni scambiati dalla specie A

n_T = numero di elettroni scambiati dalla specie T

Titolazioni redox

4 eccesso di titolante

$$V(\text{Tox}) > V_{\text{PE}}$$

le specie presenti sono: ~~A_{red}~~, A_{ox}, T_{ox}, T_{red}

pertanto in questa zona è possibile esprimere il E sistema utilizzando l'equazione di Nernst per il titolante:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{T}} = E_{\text{T}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Tred}]}{[\text{Tox}]}$$

$$[\text{Tred}] = \frac{NA_{\text{red}}VA_{\text{red}}}{VA_{\text{red}} + VT_{\text{ox}}}$$

(Tred formato = analita iniziale)

$$[\text{Tox}] = \frac{NT_{\text{ox}}VT_{\text{ox}} - NA_{\text{red}}VA_{\text{red}}}{VA_{\text{red}} + VT_{\text{ox}}}$$

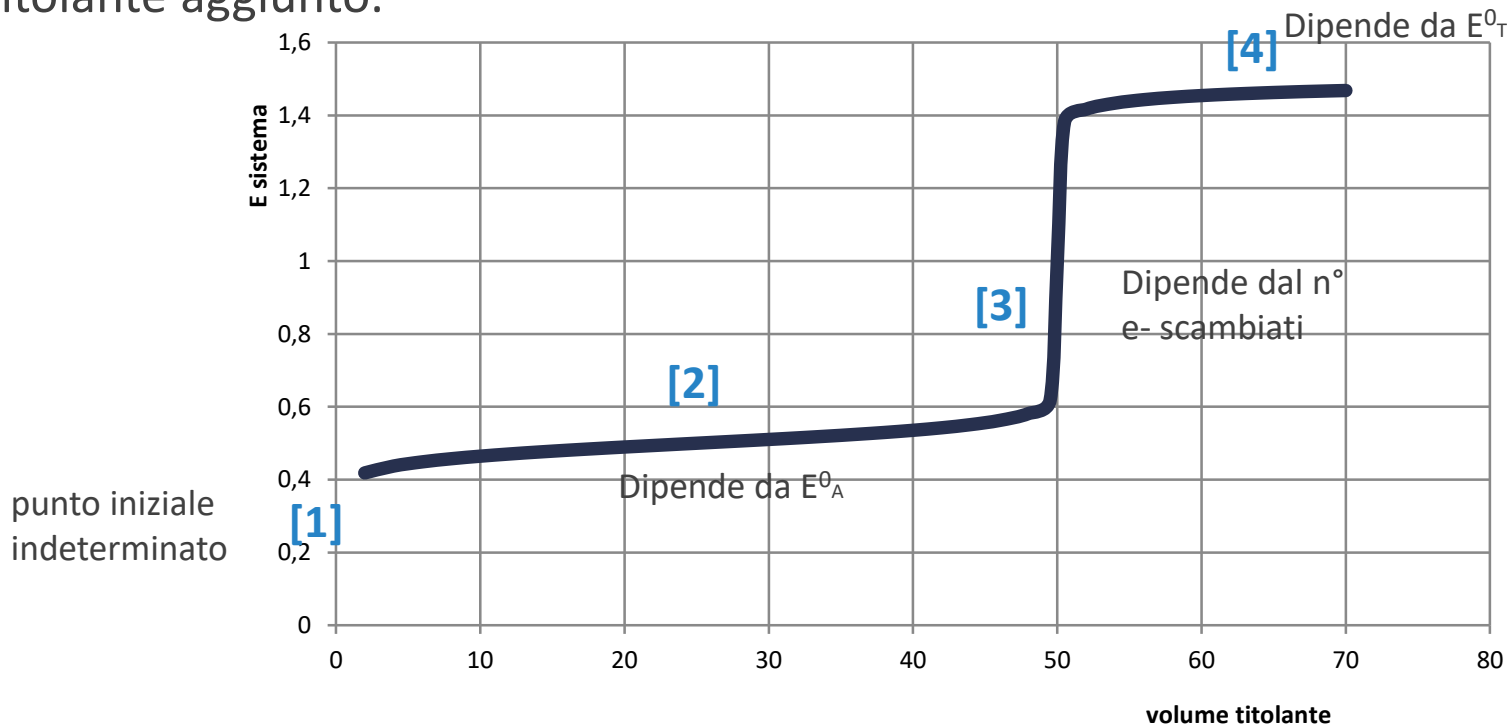
(Tox rimasto = titolante aggiunto – titolante reagito (= analita iniziale))

Anche in questo tratto della curva di titolazione **il potenziale è indipendente dalla concentrazione** (rapporto di concentrazioni!)

Titolazioni redox

Curva di titolazione

La curva di titolazione viene rappresentata graficamente dalle variazioni di potenziale (funzione logaritmica della concentrazione) in funzione del volume di titolante aggiunto.

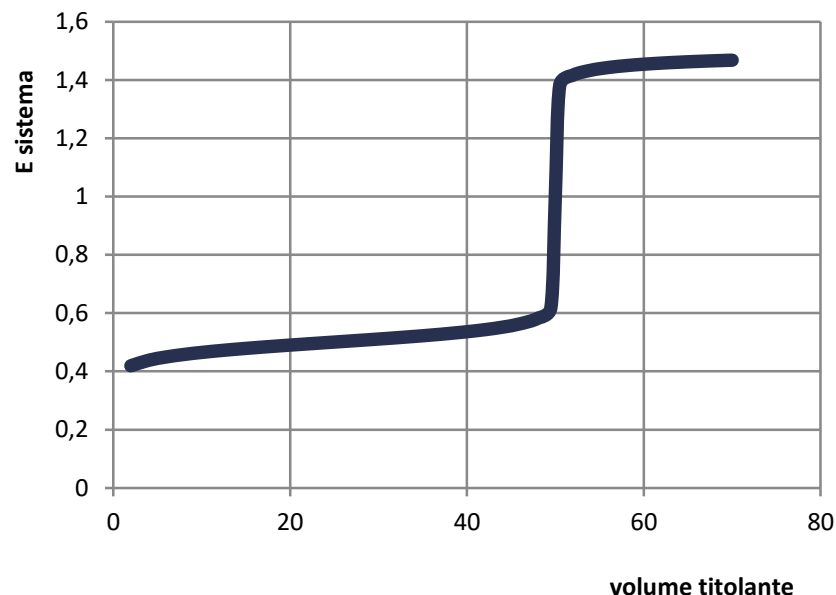


Titolazioni redox

Curva di titolazione

Viene discussa nei seguenti termini:

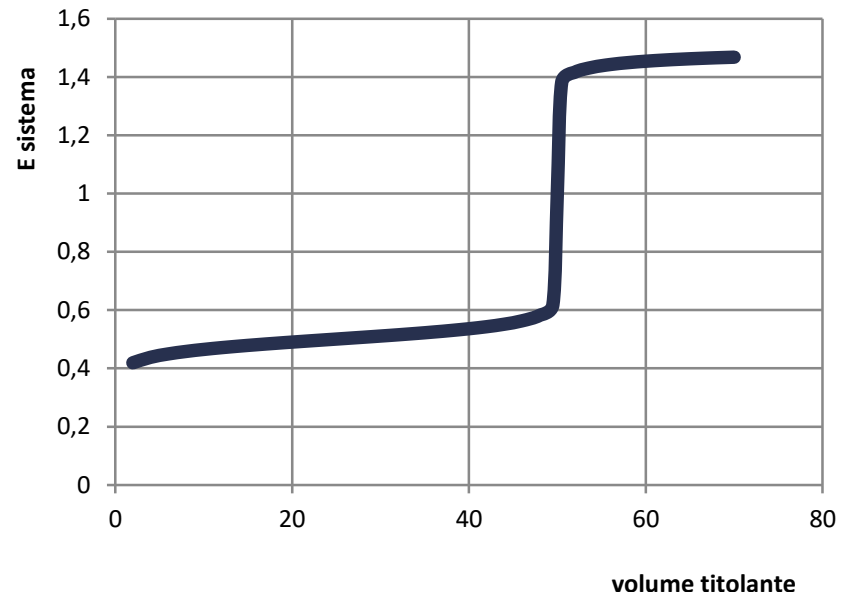
- Il potenziale aumenta nel corso di tutta la titolazione;
- il punto iniziale è indeterminato;
- il potenziale prima del punto di equivalenza dipende esclusivamente dalle caratteristiche dell'analita (eccesso di analita): tanto più basso è il E_A^0 e tanto più basso sarà il primo tratto della curva;
- il potenziale al punto di equivalenza dipende dai potenziali standard di analita e titolante E_A^0 e E_T^0 ;



Titolazioni redox

Curva di titolazione

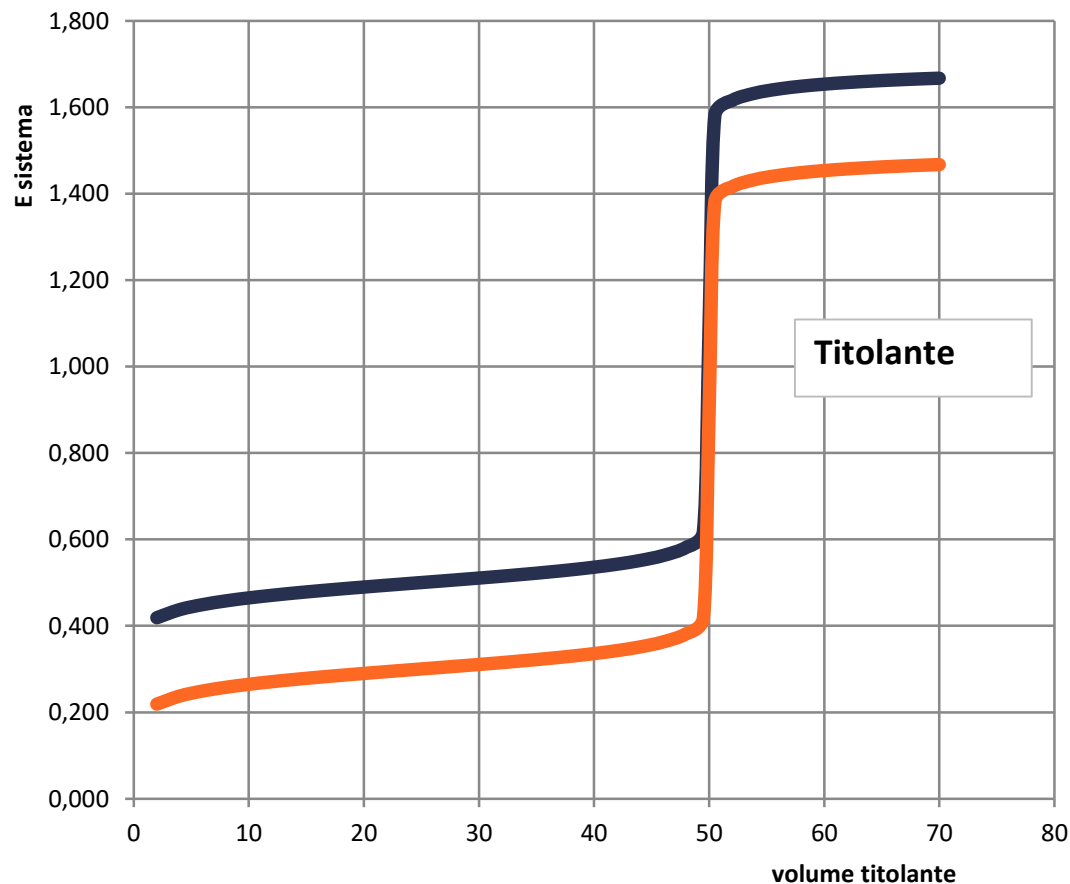
- il potenziale dopo il punto di equivalenza dipende esclusivamente dalle caratteristiche del titolante (eccesso di titolante): tanto più alto è il E_T^0 e tanto più alto sarà l'ultimo tratto della curva;
- in nessun punto la curva è influenzata dalla concentrazione di analita e titolante.



Titolazioni redox

Curva di titolazione

Si osserva inoltre una “brusca” variazione di ordinata (potenziale) in corrispondenza del punto di equivalenza: minime variazioni di volume determinano grandi variazioni di potenziale.



Titolazioni redox

Indicatori redox

Nei metodi classici, non strumentali, il punto di equivalenza viene evidenziato da indicatori chimici, in questo caso **indicatori redox**.

Gli indicatori redox sono sostanze con caratteristiche ossidanti (o riducenti) che presentano una colorazione diversa a seconda che si trovino nella forma ossidata o ridotta.



ad esempio

giallo

blu

la semireazione è regolata dall'equazione di Nernst:

$$E_{In} = E_{In}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]}$$

La percezione di uno dei due colori è possibile soltanto se la concentrazione di una forma prevale di almeno 10 volte rispetto l'altra, quindi:

Titolazioni redox

Indicatori redox



$$[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}] \geq 10 \quad \rightarrow \quad \text{giallo}$$

$$[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}] \leq 1/10 \quad \rightarrow \quad \text{blu}$$

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Nelle due situazioni, il potenziale diviene:

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^0 - \frac{0.059}{n}$$

blu

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^0 + \frac{0.059}{n}$$

giallo

$$E_{\text{In}} = E_{\text{In}}^0 \pm \frac{0.059}{n}$$

definito come intervallo di viraggio.

La scelta dell'indicatore dipende dal valore di potenziale al punto di equivalenza: tanto più l'intervallo di viraggio è vicino al punto di equivalenza tanto meglio funzionerà l'indicatore (come visto nel caso degli indicatori acido-base).

Titolazioni redox

Nelle titolazioni redox un analita in forma ridotta reagirà con un titolante ossidante (o viceversa).

La K_{eq} della reazione di titolazione sarà tanto più grande (e quindi più “visibile” il punto di equivalenza) tanto più grande è la **differenza di potenziale tra analita e titolante** e tanto più grande è il **numero di elettroni scambiati**.

Per questo motivo la scelta del **titolante** si concentrerà su quelle specie che hanno un **potenziale standard di riduzione più elevato**:

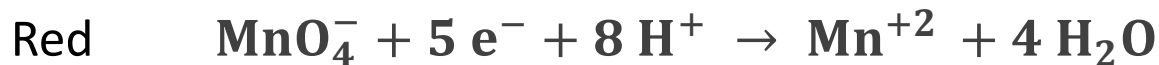
- PERMANGANOMETRIA
- IODOMETRIA

Titolazioni redox

Permanganometria

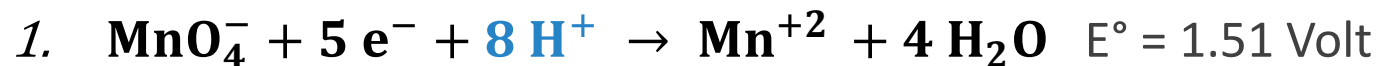
Il permanganato si trova in alto nella scala dei potenziali e rappresenta un titolante che garantisce reazioni di titolazione praticamente quantitative.

$$K_{eq} \rightarrow \infty$$



$$\text{con } E^\circ(\text{MnO}_4^-) > E^\circ(\text{A})$$

Il permanganato può ridursi a specie diverse a seconda dell'ambiente di reazione:



viola

incolore

ambiente di reazione **fortemente acido**



viola

solido marrone

ambiente di reazione **debolmente acido o neutro**

Titolazioni redox

Permanganometria

Il permanganato può ridursi a specie diverse a seconda dell'ambiente di reazione:

1. $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.51 \text{ Volt}$
viola incolore
2. $\text{MnO}_4^- + 3 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.66 \text{ Volt}$
viola solido marrone

Si tratta ora di scegliere quale delle due possibilità indicate è più idonea. Ci sono due motivi per scegliere la prima:

- nella prima semi-reazione, l'elevato numero di elettroni scambiati compensa ampiamente il valore inferiore del potenziale standard garantendo una K_{eq} più elevata
- il permanganato (MnO_4^-) è viola, il biossido di manganese (MnO_2) è un solido marrone ed il Mn^{+2} è incolore.

Titolazioni redox

Permanganometria

Il permanganato può ridursi a specie diverse a seconda dell'ambiente di reazione:

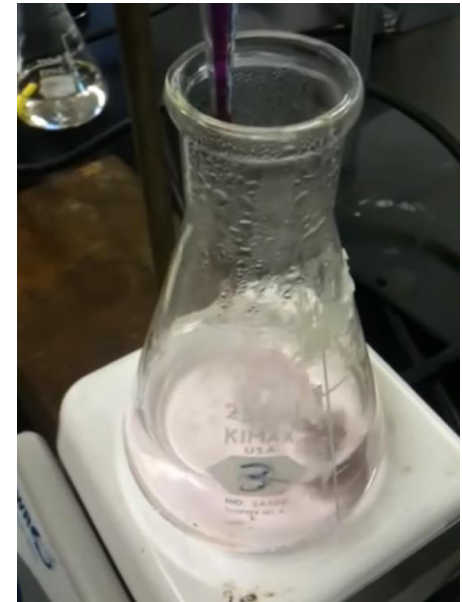
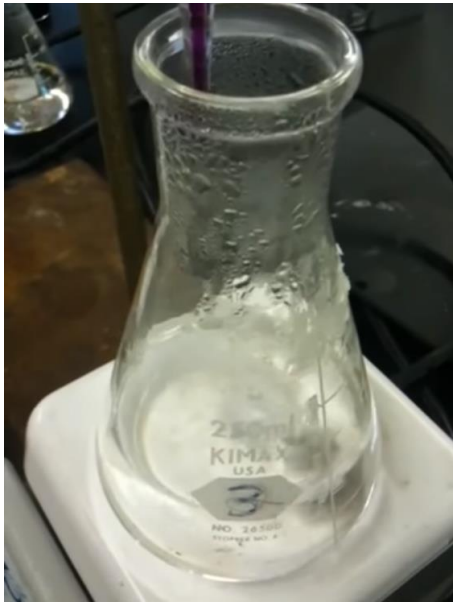
- $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.5 \text{ Volt}$
viola incolore
- $\text{MnO}_4^- + 3 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.66 \text{ Volt}$
viola solido marrone

Il permanganato ha quindi le caratteristiche di un **indicatore redox** (colorazione diversa a seconda che si trovi nella forma ossidata o ridotta) ed è più semplice valutare la variazione cromatica **viola** (soluzione) - **incolore** (soluzione) piuttosto che **viola** (soluzione) - **marrone** (solido).

Il punto di equivalenza verrà evidenziato dalla comparsa della lieve colorazione.

Titolazioni redox

Permanganatometria



Titolazioni redox

Permanganometria



Prima di procedere con la titolazione bisogna quindi garantire un ambiente di reazione fortemente acido. Tra le diverse scelte l'unica possibilità è l'utilizzo di acido solforico (**H₂SO₄**).

Va escluso l'utilizzo di acido cloridrico (HCl) in quanto i cloruri (Cl⁻) vengono ossidati dal permanganato avendo un potenziale standard inferiore ($E^\circ=1.35 \text{ V}$):



Si determinerebbe in questo caso un errore sistematico (sempre dello stesso segno) in eccesso (utilizzo una maggior quantità di titolante: quella che serve per ossidare l'analita più quella che serve per ossidare i cloruri).

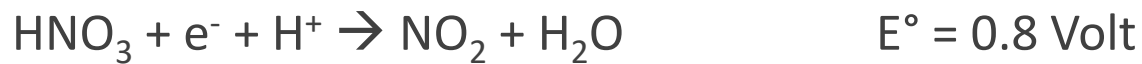
Titolazioni redox

Permanganometria



Prima di procedere con la titolazione bisogna quindi garantire un ambiente di reazione fortemente acido. Tra le diverse scelte l'unica possibilità è l'utilizzo di acido solforico (H_2SO_4).

Va escluso anche l'utilizzo dell'acido nitrico (HNO_3) in quanto ha proprietà ossidanti e potrebbe ossidare l'analita:



Si determinerebbe in questo caso un errore sistematico (sempre dello stesso segno) in difetto (utilizzo una minor quantità di titolante: l'analita viene ossidato dall'acido nitrico oltre che dal titolante).

Titolazioni redox

Permanganatometria: determinazione del perossido di idrogeno



Al punto di equivalenza:

$$N(\text{H}_2\text{O}_2) = N(\text{MnO}_4^-) * V(\text{MnO}_4^-) / V(\text{H}_2\text{O}_2)$$

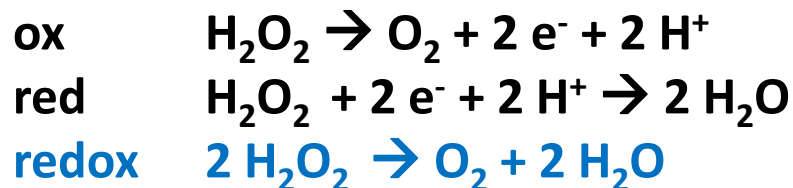


$$N(\text{A}) * V(\text{A}) = N(\text{T}) * V(\text{T})$$

Titolazioni redox

Permanganometria: determinazione del perossido di idrogeno

I volumi di ossigeno $V(O_2)$ sono definiti come il volume (espresso in litri) di ossigeno (O_2 gas) che si sviluppa da 1 litro di H_2O_2 e rappresentano un modo diverso di esprimere la **concentrazione** del perossido d'idrogeno. Fanno riferimento alla reazione di disproporzione (**ossidazione** e **riduzione** della stessa specie) di H_2O_2 :



Quindi:

$$N(H_2O_2)/2 = M(H_2O_2) \text{ (scambia 2 elettroni)}$$

$$M(H_2O_2)/2 = M(O_2) \text{ (disproporzione: 2 moli di } H_2O_2 \rightarrow 1 \text{ mole di } O_2)$$

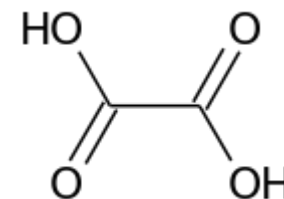
$$N(H_2O_2)/4 = M(O_2)$$

1 mole gas (condizioni standard) occupa 22.4 litri

$$V(O_2) = [N(H_2O_2)/4] * 22.4$$

Titolazioni redox

Permanganometria: determinazione dell'acido ossalico



Al punto di equivalenza:

$$g(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = N(\text{MnO}_4^-) * V(\text{MnO}_4^-) * PE(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)/1000$$

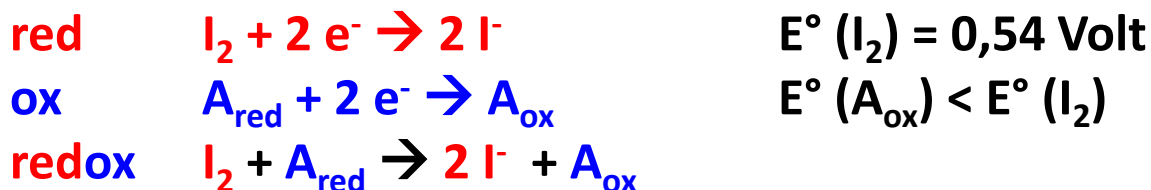
$$PE(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ (peso equivalente)} = PM/2 \text{ (scambia } 2\text{ e}^-)$$

La forza del titolante permanganato (elevato potenziale standard ed elevato numero di elettroni scambiati), se da una parte garantisce una elevata K_{eq} delle reazioni di titolazione, dall'altra può limitarne l'uso proprio per l'elevata reattività. Può infatti ossidare, anche a stadi, diversi gruppi funzionali (alcol primari, alcol secondari, doppi legami, ecc) dando quindi origine a reazioni di titolazione NON univoche. Per questo motivo il suo utilizzo nell'analisi quantitativa farmaceutica è limitato.

Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni dirette)

Soluzioni a concentrazione nota di iodio costituiscono un titolante utilizzato nelle titolazioni dirette (l'analita reagisce con il titolante):



supponendo per semplicità che anche l'analita scambi 2 elettroni

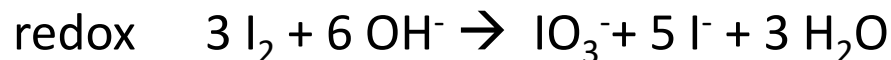
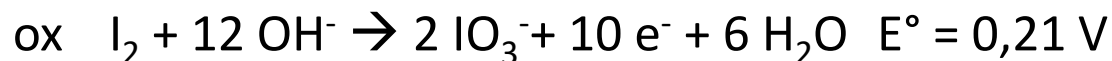
Anche lo iodio (come il permanganato) ha le caratteristiche degli indicatori redox essendo **marrone** nella forma ossidata ed **incolore** nella forma ridotta.

Tuttavia la variazione cromatica al punto di equivalenza non è sufficientemente visibile. Si utilizza un indicatore costituito da una soluzione di amido colloidale (**salda d'amido**) che forma con il primo lieve eccesso di I_2 un complesso intensamente colorato in blu. Il punto di equivalenza verrà evidenziato dalla comparsa della lieve colorazione.

Titolazioni redox

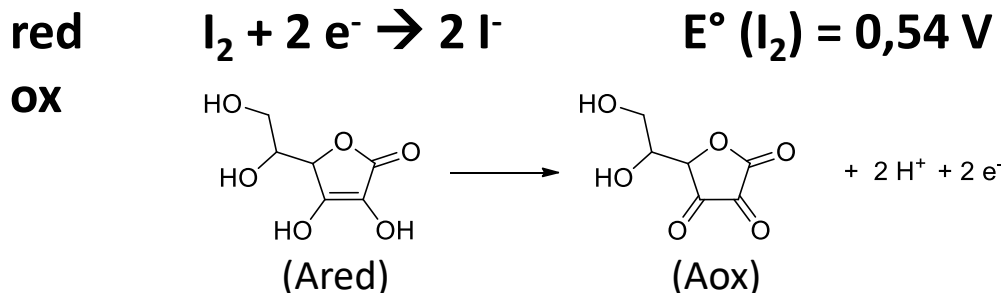
Iodometria (titolazioni dirette)

Va anche ricordato che si possono eseguire titolazioni con I_2 solo in ambiente acido o neutro. Un valore di pH basico determinerebbe la disproporzione dello iodio (quindi un errore sistematico in eccesso):



Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni dirette): determinazione dell'acido ascorbico (vitamina C)

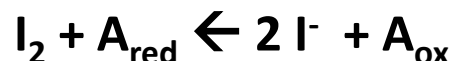


Al punto di equivalenza:

$$g (\text{Vit C}) = N(I_2) * V(I_2) * PE (\text{Vit C}) / 1000$$

$$PE (\text{Vit C}) (\text{peso equivalente}) = PM / 2 \quad (\text{scambia } 2 e^-)$$

Se però si verifica che $E^\circ (A_{ox}) > E^\circ (I_2)$ la reazione di titolazione non sarà spostata verso destra e procederà nel senso inverso:



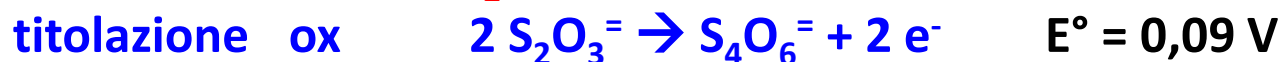
Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette)

Nelle titolazioni **indirette** l'analita non reagisce con il titolante, ma con un eccesso NON misurato di ioduro (reattivo) per formare I_2 . Lo I_2 che si forma viene titolato con soluzioni a concentrazione nota di tiosolfato (titolante):



ossia $E_A^0 > E_{I_2}^0$



Quindi in base alla reazione:

$$n \text{ equivalenti } A_{ox} = n \text{ equivalenti } I_2$$

in base alla titolazione, al punto di equivalenza:

$$n \text{ equivalenti } A_{ox} = n \text{ equivalenti } I_2 = n \text{ equivalenti } S_2O_3^{2-}$$

e, per la proprietà transitiva, sarà:

$$n \text{ equivalenti } A_{ox} = \cancel{n \text{ equivalenti } I_2} = n \text{ equivalenti } S_2O_3^{2-}$$

Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette)

È diversa la strategia di utilizzo dell'indicatore: di solito l'indicatore viene inserito all'inizio della titolazione (poiché non si sa dove è il punto di equivalenza), ma in questo caso l'amido (indicatore) reagirebbe con lo iodio (formato nella prima reazione) che quindi non sarebbe più disponibile per la reazione con il titolante (errore sistematico in difetto).

Per questo motivo l'indicatore va aggiunto poco prima del punto di equivalenza quando la quantità di iodio in soluzione è minima.

Come si fa a sapere che c'è poco iodio e non è stato superato il punto di equivalenza?

Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette)

Ricordando che soluzioni di iodio sono colorate (marrone)



si procede con la titolazione fino a raggiungere una colorazione giallo pallido



Aggiungendo l'indicatore prima del punto di equivalenza si formerà il complesso blu amido/iodio



e procedendo con la titolazione al punto di equivalenza scomparirà la colorazione (non c'è più iodio).

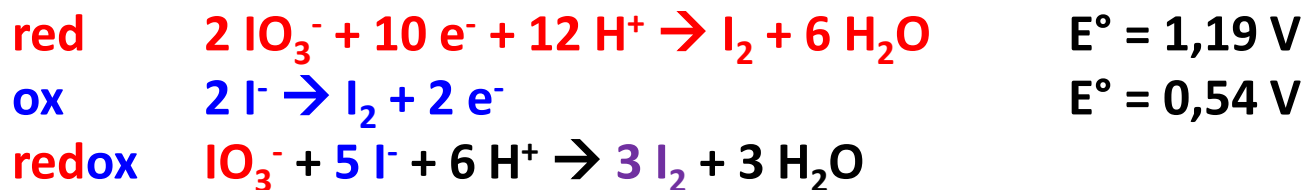


Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette): standardizzazione del tiosolfato

La standardizzazione di un titolante è necessaria se non è possibile conoscerne la concentrazione esatta. In pratica la logica è la stessa, ma l'incognita è la **concentrazione del titolante** e non quella dell'analita.

Lo standard primario per la standardizzazione del tiosolfato è lo iodato di potassio (KIO_3). Lo iodato, in ambiente acido ed in presenza di ioduri, forma iodio:

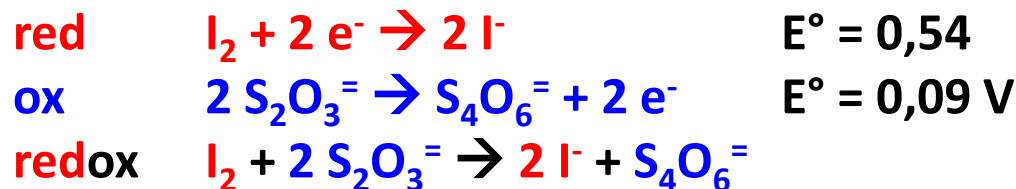


(osservare che la redox con formazione di I_2 è praticamente quantitativa in ambiente acido mentre in ambiente basico la reazione va nel senso opposto con la disproporzione dello iodio)

Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette): standardizzazione del tiosolfato

Lo iodio che si forma reagisce con il tiosolfato:



Al punto di equivalenza:

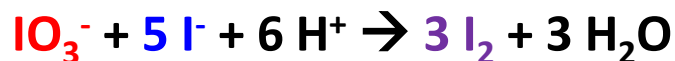
$$n \text{ equivalenti KIO}_3 = n \text{ equivalenti I}_2 = n \text{ equivalenti S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$g (\text{KIO}_3) / \text{PE} (\text{KIO}_3) = N (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) * V (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 1000$$

$$N (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = g (\text{KIO}_3) * 1000 / V (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) * \text{PE} (\text{KIO}_3)$$

PE (KIO₃) (peso equivalente) = PM/6

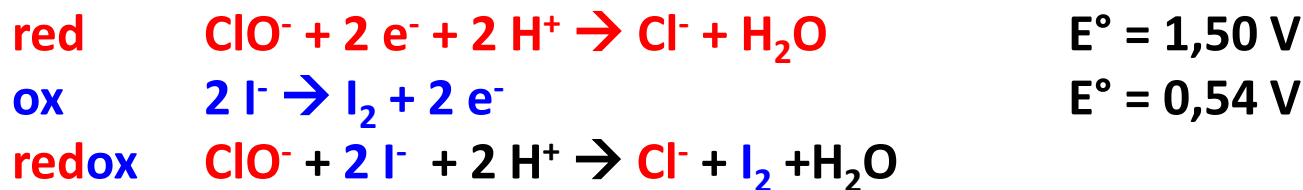
da 1 mole di KIO₃ si ottengono 3 moli di I₂ ciascuna delle quali scambia 2 e⁻ -> 6 e⁻



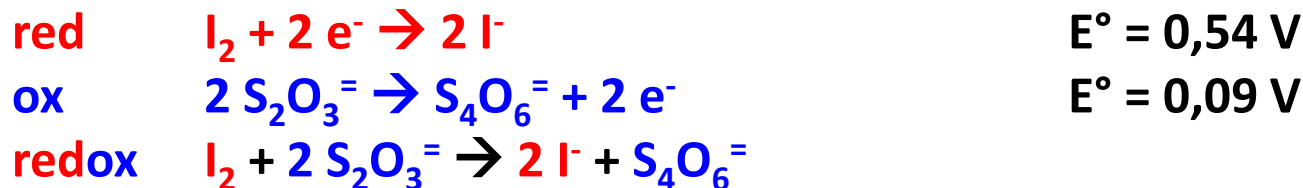
Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette): determinazione di ipocloriti

L'ipoclorito, in ambiente acido e in presenza di ioduri, forma iodio riducendosi a cloruro:



Lo iodio che si forma reagisce con il tiosolfato:



Titolazioni redox

Iodometria (titolazioni indirette): determinazione di ipocloriti

Al punto di equivalenza:

$$n \text{ equivalenti } \text{ClO}^- = n \text{ equivalenti } \text{I}_2 = n \text{ equivalenti } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$g(\text{ClO}^-) / \text{PE}(\text{ClO}^-) = N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) * V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 1000$$

$$g(\text{ClO}^-) = N(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) * V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) * \text{PE}(\text{ClO}^-) / 1000$$

$$\text{PE}(\text{ClO}^-) \text{ (peso equivalente)} = \text{PM}/2 \quad (\text{scambia } 2 \text{ e}^-)$$

n. eq. analita = n. eq. titolante

- analita in soluzione

$$N_A V_A = N_T V_T$$

$$N_A = (N_T V_T) / V_A$$

- analita solido

$$\text{grammi}_A / \text{peso equivalente}_A = N_T V_T (\text{ml}) / 1000$$