



Francesco Salvatore

# INTERPRETAZIONE GRAFICA DEL PH E DELLA CAPACITÀ TAMPONANTE DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E BASI

CON CD-ROM ALLEGATO

Francesco Salvatore

Introduzione all'Uso Analitico  
delle  
Reazioni di Formazione di Complessi

Francesco Salvatore  
Interpretazione e Uso Analitico  
delle  
Reazioni di OssidoRiduzione



Downloads delle applicazioni Windows: *Lograph*, *WinComplex*, *WinRedox* dal sito:

<https://www.docenti.unina.it/SALVATORE>

- Salvatore Francesco/supportoAlleLezioni/Materiale Didattico
- CHIMICA ANALITICA I E LABORATORIO DI CHIMICA ANALITICA

---

**Suggerimenti per la stampa:**

**Stampare Fronte/Retro su carta A4 in layout orizzontale senza nessun adattamento.**

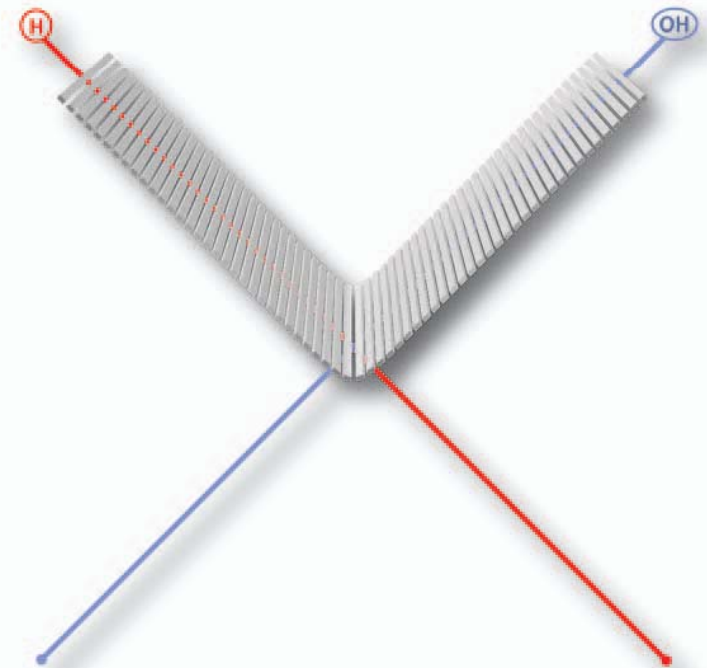
---



Francesco Salvatore

# INTERPRETAZIONE GRAFICA DEL PH E DELLA CAPACITÀ TAMPONANTE DI SOLUZIONI ACQUOSE DI ACIDI E BASI

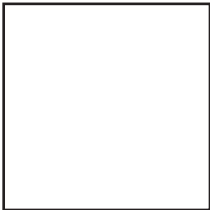
CON CD-ROM ALLEGATO





## Interpretazione grafica del pH e della capacità tamponante di soluzioni acquose di acidi e basi

Una soluzione che contiene sostanze con proprietà AcidoBase può essere rappresentata con un grafico logaritmico, che è tracciato sul display di un computer usando il programma *Lograph*, installabile dal CD allegato. Dall'osservazione del grafico logaritmico AcidoBase di un'assegnata soluzione è possibile stabilire le concentrazioni di equilibrio (e.g. il pH) delle specie chimiche presenti nella soluzione, senza le fastidiose manipolazioni algebriche che di norma sono impiegate per affrontare questo fondamentale tipo di calcolo di equilibrio. In aggiunta, è possibile estrarre dal grafico logaritmico che rappresenta una descritta soluzione di acidi e basi altre caratteristiche della soluzione che sono importanti da un punto di vista analitico e/o pratico. Per esempio, è possibile stabilire la sua capacità tamponante e prevedere la sua curva di titolazione acidimetrica o alcalimetrica. Lo scopo di questa monografia è di dimostrare come ciò possa essere fatto sviluppando sia i pertinenti concetti sia la pratica del cosiddetto metodo grafico attraverso un congruo numero di esempi svolti. *Lograph* è dotato di strumenti per il calcolo automatico del pH e delle concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche in una soluzione di acidi e basi e per il calcolo e la visualizzazione della corrispondente curva di titolazione alcalimetrica e/o acidimetrica. In tal modo è possibile verificare le proprie previsioni basate sull'osservazione del grafico logaritmico AcidoBase di una data soluzione fino ad acquisire completa padronanza del metodo grafico proposto nel libro.

 Francesco Salvatore è professore di Chimica analitica presso l'Università di Napoli "Federico II" dove ha conseguito la laurea in Chimica nel 1977. Dal 1978 al 1980 è stato borsista CNR e dal 1981 al 1984 *Visiting Research Fellow* al Royal Institute of Technology (Stoccolma, Svezia). È autore di numerose pubblicazioni scientifiche sulla chimica fisica delle soluzioni elettrolitiche e sull'idrolisi e la chimica di coordinazione dei cationi metallici.

euro 49,00

ISBN 978-88-548-2860-5



9 788854 828605



Francesco SALVATORE è professore di Chimica Analitica presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II", dove ha conseguito la laurea in Chimica nel 1977. Dal 1978 al 1980 è stato borsista CNR e dal 1981 al 1984 Visiting Research Fellow al Royal Institute of Technology(Stoccolma, Svezia). E' autore di numerose pubblicazioni scientifiche sulla chimica delle soluzioni elettrolitiche e la chimica di coordinazione dei cationi metallici: (e-mail: frsalvat@unina.it)

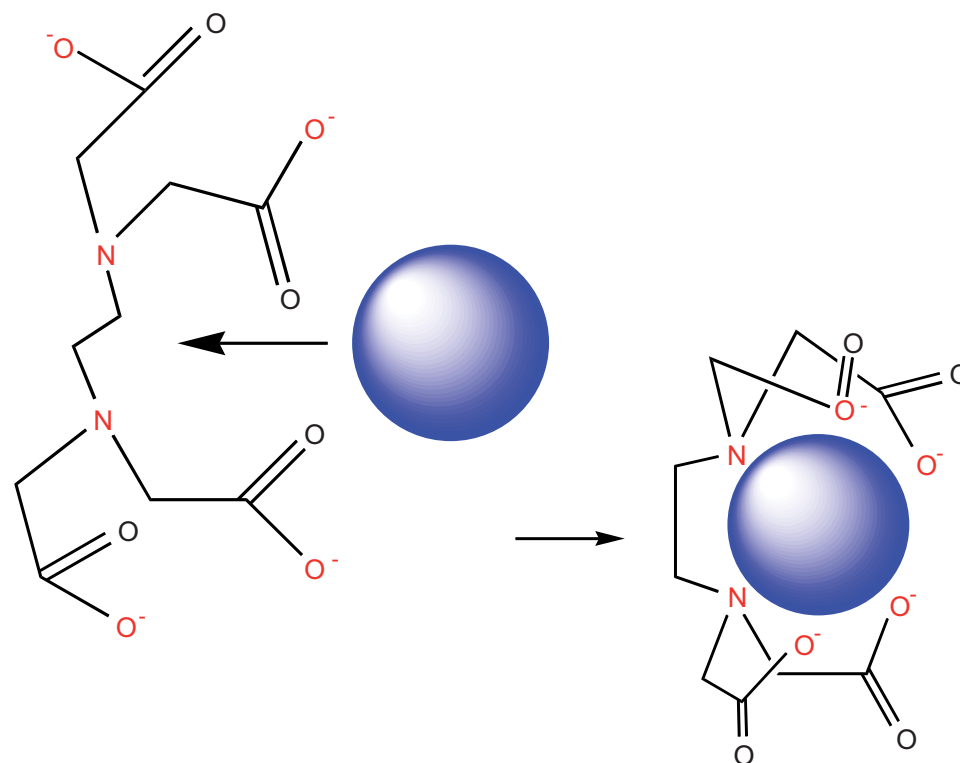
Francesco Salvatore

Francesco Salvatore

## Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi

Il chimico, specialmente il chimico analitico, incontra di frequente nella pratica il problema di valutare la resa di reazioni di formazione di complessi fra cationi metallici e vari tipi di leganti sotto descritte condizioni. Tali valutazioni sono di frequente alquanto intricate a causa della pleora di reazioni che hanno luogo contemporaneamente, anche in situazioni relativamente semplici. Questo testo vuole costituire un punto di partenza per presentare agli studenti di chimica il problema matematico che è alla base di questo intricato calcolo di equilibrio. Cionondimeno, sono forniti mezzi per semplificare sia i calcoli necessari sia la presentazione della chimica che si svolge in molte situazioni di interesse pratico e/o analitico. Fra questi mezzi vi sono una strategia di calcolo (che è stata chiamata *Strategia dei Gruppi di Specie e delle Reazioni fra Gruppi di Specie* e che incorpora il ben noto concetto di *Costante Condizionale di Formazione di Complesso*) e l'applicazione Windows *WinComplex* (che può essere installata sul proprio computer dal CD allegato). *WinComplex* è dotato di un'interfaccia semplice e intuitiva e, anche se è intesa come una introduzione al calcolo di equilibrio computerizzato, può essere usata come un database o per razionalizzare molti esperimenti di laboratorio. Sia il testo del libro che l'applicazione *WinComplex* fanno largo uso di grafici per interpretare e trasmettere la chimica presentata (e-mail: [frsalvat@unina.it](mailto:frsalvat@unina.it)).

Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi



CUES

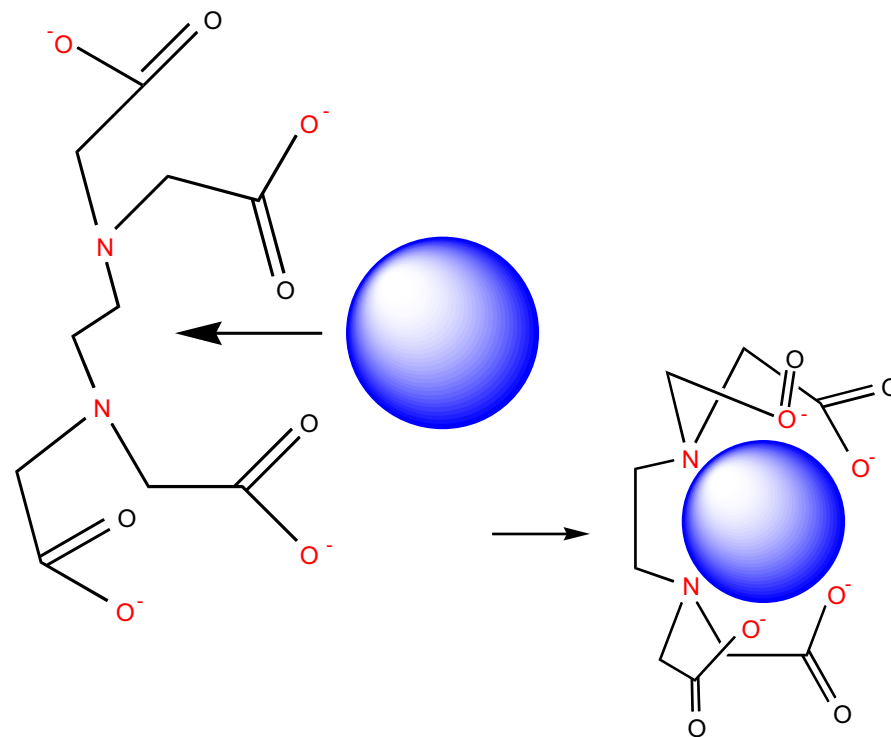


Questa opera è protetta dalla legge sul diritto d'autore.

Copyright CUES 2011  
Cooperativa Universitaria Editrice Studi  
via Ponte Don Melillo - Università di Salerno - Fisciano(SA)  
Tel. 089964500 pbs - Fax 089964360  
[www.cues.it](http://www.cues.it), E-mail: [info@cues.it](mailto:info@cues.it)

Francesco SALVATORE

# Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi





## Sommario

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1     | Complessi   | 9   |
| 1.1   | Cationi metallici, leganti e composti di coordinazione  | 9   |
| 1.2   | Modi di Coordinazione   | 14  |
| 2     | Reazioni di Formazione di Complessi in Acqua  | 23  |
| 2.1   | Specie e componenti   | 23  |
| 2.2   | Idrossocomplessi  | 25  |
| 2.3   | <Scans di pH> di soluzioni di cationi metallici   | 35  |
| 2.4   | Complessi con leganti diversi da OH <sup>-</sup>  | 43  |
| 2.4.1 | Reazioni di protonazione del legante  | 43  |
| 2.4.2 | Reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e un legante esterno, L                        | 48  |
| 2.4.3 | Effetto chelante  | 55  |
| 2.4.4 | Chelanti naturali e sintetici   | 59  |
| 3     | Le Conseguenze Chimiche del Meccanismo di Formazione di Complessi fra un Catione Metallico e un Legante Esterno | 69  |
| 3.1   | Grafici di distribuzione dei complessi  | 69  |
| 3.2   | <Scans di pL>   | 75  |
| 3.3   | Legante primario, leganti ausiliari e gruppi di specie  | 77  |
| 3.4   | <Scans di pL a pH costante>   | 93  |
| 4     | Reazioni fra Gruppi di Specie e Costanti Condizionali di Formazione di Complessi                                | 101 |
| 4.1   | Reazioni fra gruppi di specie   | 101 |
| 4.2   | Costanti condizionali di formazione di complessi  | 104 |
| 4.3   | Calcolo delle concentrazioni di gruppo  | 110 |
| 4.4   | Calcolo delle costanti condizionali   | 119 |
| 4.5   | Calcolo delle concentrazioni di gruppo con <Risolutore> di MS Excel   | 122 |
| 5     | Miscele di Cationi  | 139 |
| 5.1   | Perché considerare miscele di cationi?  | 139 |
| 5.2   | Calcolo delle concentrazioni di gruppo in soluzioni con più cationi   | 141 |
| 5.3   | Mascheramento delle reazioni di formazione di complessi   | 151 |
| 5.3.1 | Mascheramento per controllo del pH  | 153 |
| 5.3.2 | Mascheramento per aggiunta di agenti mascheranti  | 157 |
| 6     | Titolazioni Complessometriche   | 163 |
| 6.1   | Concetti di base  | 163 |
| 6.2   | Acidi PoliAmminoCarbossilici  | 173 |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 6.2.1    | Proprietà AcidoBase degli acidi poliamminocarbossilici  | 177        |
| 6.2.2    | Complessi acidi e basici degli acidi poliamminocarbossilici   | 183        |
| 6.2.3    | Effetto delle reazioni di idrolisi dei cationi metallici sulle reazioni di formazione di complessi con acidi poliamminocarbossilici       | 187        |
| 6.2.4    | Effetto combinato di $\alpha_L$ , $\alpha_{ML}$ e $\alpha_M$ sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici | 191        |
| 6.2.5    | Effetto dei leganti ausiliari sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici                                | 197        |
| 6.3      | Tipi di titolazione con leganti PoliamminoCarbossilici  | 201        |
| <b>7</b> | <b>Curve di Titolazione</b>   | <b>205</b> |
| 7.1      | Titolazioni dirette di cationi metallici con leganti PoliamminoCarbossilici   | 205        |
| 7.1.1    | Calcolo della curva di titolazione  | 205        |
| 7.1.2    | Titolazioni complessometriche visuali   | 213        |
| 7.1.3    | Uso degli indicatori metallocromici   | 221        |
| 7.1.4    | Pendenza della curva di titolazione ed errore sistematico di titolazione  | 231        |
| 7.2      | Retrotitolazioni  | 239        |
| 7.3      | Titolazioni per sostituzione  | 249        |
| 7.4      | Determinazioni volumetriche indirette   | 251        |
| <b>8</b> | <b>Selettività delle Titolazioni con Leganti PoliamminoCarbossilici</b>   | <b>255</b> |
| 8.1      | Titolazione simultanea di più cationi metallici   | 255        |
| 8.2      | Risoluzione di miscele di cationi metallici   | 263        |
| 8.2.1    | Mascheramento e demascheramento attraverso modifiche del pH   | 265        |
| 8.2.2    | Mascheramento e demascheramento attraverso agenti mascheranti e demascheranti   | 268        |
| <b>9</b> | <b>Aspetti Pratici delle Titolazioni Complessometriche</b>  | <b>273</b> |
| 9.1      | Considerazioni generali   | 273        |
| 9.2      | Reagenti per titolazioni con leganti PoliamminoCarbossilici   | 277        |
| 9.2.1    | Soluzioni standard di EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA  | 277        |
| 9.2.2    | Tamponi per l'aggiustamento del pH  | 279        |
| 9.3      | Procedure di titolazione diretta  | 281        |
| 9.4      | Procedure di retrotitolazione   | 282        |
| 9.5      | Procedure di titolazione per sostituzione   | 284        |
|          | <b>Appendici</b>  | <b>287</b> |
| 1        | Strutture di comuni indicatori metallocromici   | 288        |
| 2        | miniDataBase  | 291        |
| 3        | Manuale WinComplex  | 315        |
|          | Indice Analitico  | 351        |

## Prefazione

Questo testo non è inteso come un manuale di metodi raccomandati per specifici tipi di analisi che dipendono da reazioni di formazione di complessi. Piuttosto, esso è rivolto agli studenti dei corsi di Chimica che sono interessati ad acquisire e sviluppare concetti e idee che possono essere utili per comprendere e manipolare in maniera conscia la chimica su cui sono basate molte procedure dell'analisi inorganica, in cui le reazioni di formazione di complessi hanno spesso un ruolo importante. La complessità delle soluzioni in cui hanno luogo reazioni di formazione di complessi è continuamente sottolineata attraverso tutto il testo. Cionondimeno, sono forniti mezzi e strategie per districare tale complessità e per ottenere risposte a problemi pratici. Fra questi mezzi è l'applicazione Windows *WinComplex*, allegata al testo, che può essere usata per simulare e razionalizzare molti esperimenti di laboratorio.

Le argomentazioni sono fortemente orientate al problema, di grande importanza per il chimico, specialmente analitico, di prevedere la resa delle numerose reazioni che hanno luogo in una soluzione di laboratorio, in cui siano presenti uno o più cationi metallici insieme a uno o più leganti che possono reagire per formare complessi. Le valutazioni necessarie richiedono una notevole quantità di dati termodinamici (i.e., costanti di equilibrio) in cui è sintetizzata la reattività dei componenti presenti nella soluzione, che è presentata facendo ampio uso di grafici.

L'esposizione della chimica che si svolge in una soluzione può essere fatta in maniera più efficace e conveniente sostituendo, alle specie singole, gruppi di specie chimiche formati riunendo, secondo uno schema predefinito, le singole specie presenti in una soluzione. Ciò per il semplice fatto che il numero di gruppi di specie da considerare e valutare è di gran lunga inferiore al numero delle specie.

Perciò, il perno di tutta l'esposizione e delle valutazioni è un modello concettuale delle soluzioni che è stato chiamato *strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi di specie* e che è basato sui concetti di *legante primario* e *leganti ausiliari*, e di *catione primario* e *cationi interferenti*. Il modello include il noto concetto di *costante condizionale di formazione di complesso*, che assume il significato della costante di equilibrio di una reazione fra gruppi di specie.

Ovviamente, tutte le valutazioni ed elaborazioni sono basate sulla Legge di Azione di Massa (LAM), che è espressa usando le concentrazioni di equilibrio al posto delle attività. Le attività, i coefficienti di attività e gli effetti della forza ionica sulle costanti di equilibrio non sono mai menzionati nel testo, e sono considerati raffinamenti non adatti al livello della presente trattazione.

Nei capitoli da uno a cinque sono esposti e sviluppati concetti generali che si applicano a qualsiasi tipo di legante, ma nei capitoli successivi la discussione via via si restringe alle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici, che costituiscono il caso analiticamente più importante.

Complessivamente, l'intento del testo è di fornire le basi per l'interpretazione e l'uso conscio delle innumerevoli procedure dell'analisi chimica inorganica, che, in un modo o nell'altro, coinvolgono reazioni di formazione di complessi.

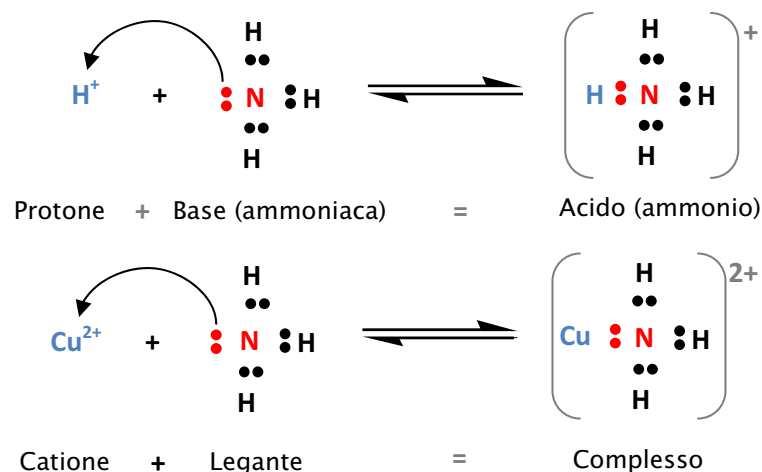


Figura 1.1 – Interazione di una base (ammoniaca) con il centro di carica positivo del protone e di un catione metallico.

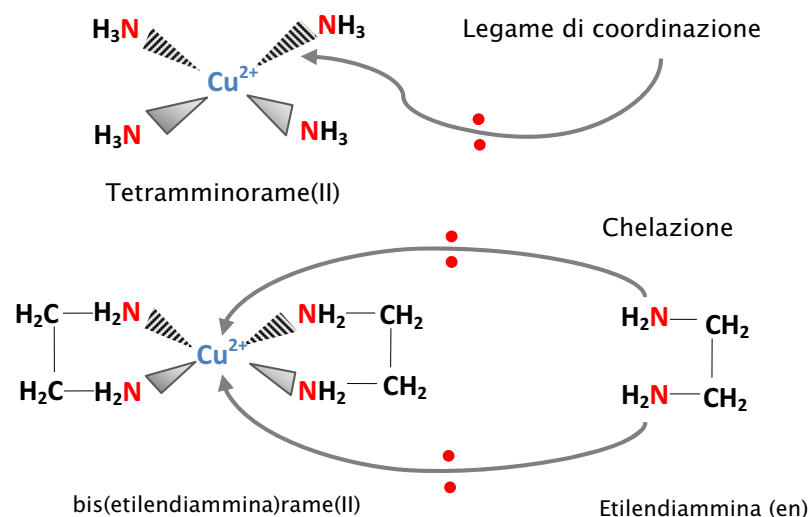


Figura 1.2 – Coordinazione del catione  $\text{Cu}^{2+}$  con ammoniaca ed etilendiammina (Numero di coordinazione quattro:  $N = 4$ )

## Capitolo 1

### Complessi

#### 1.1 Cationi metallici, leganti e composti di coordinazione

Dalla trattazione delle reazioni AcidoBase, le basi emergono come ioni o molecole ricche di elettroni, in grado di dissipare l'energia della loro carica elettronica sulla carica positiva del protone, formando gli acidi. La caratteristica comune a tutte le basi è la presenza di un atomo (ossigeno, azoto, zolfo, etc.) che reca una coppia di *elettroni solitari*, i quali sono impiegati per stabilire un legame covalente, base –  $\text{H}^+$  (vedi Figura 1.1).

La formazione di legami base – protone è, tuttavia, solo uno dei vari modi in cui le basi manifestano la loro *attività nucleofilica* (cioè la loro tendenza a stabilire legami con centri di carica positiva). In generale, una base è capace di stabilire legami con un vasto numero di *elettrofili* (cioè, di molecole o ioni dotati di centri di carica positiva, che attraggono gli elettroni). I cationi dei metalli, nei loro vari stati di ossidazione, sono, evidentemente, centri di elevata densità di carica positiva e, quindi, suscettibili all'attacco da parte delle basi, come si può vedere in Figura 1.1 e Figura 1.2.

A seguito della reazione di una base con un catione metallico, si forma un *composto di coordinazione* (o *complesso metallico*, o, brevemente, *complesso*) in cui è stabilito, fra la base e il catione, un *legame covalente di coordinazione*. Quando riguardate sotto questo profilo generale, le basi sono chiamate *leganti*. L'atomo che reca il doppietto elettronico impiegato nel legame di coordinazione è detto *atomo donatore*, ed è l'atomo che, in effetti, è legato al catione metallico coordinato.

Il legame di coordinazione legante – metallo è formalmente costituito, in generale, dalla condivisione di una *coppia di elettroni solitari* provenienti dal legante, che sono collocati in un orbitale di legame, formato dalla sovrapposizione di un orbitale del legante con un orbitale vuoto del catione.

Quindi, i leganti sono *basi di Lewis*, perché possiedono sempre almeno un doppietto elettronico in grado di formare un legame. I cationi metallici e il protone sono *acidi di Lewis*, in quanto possono accettare il doppietto di elettroni della base. Un complesso può allora essere anche pensato come il prodotto di una *reazione AcidoBase secondo Lewis*. In questo contesto, gli acidi

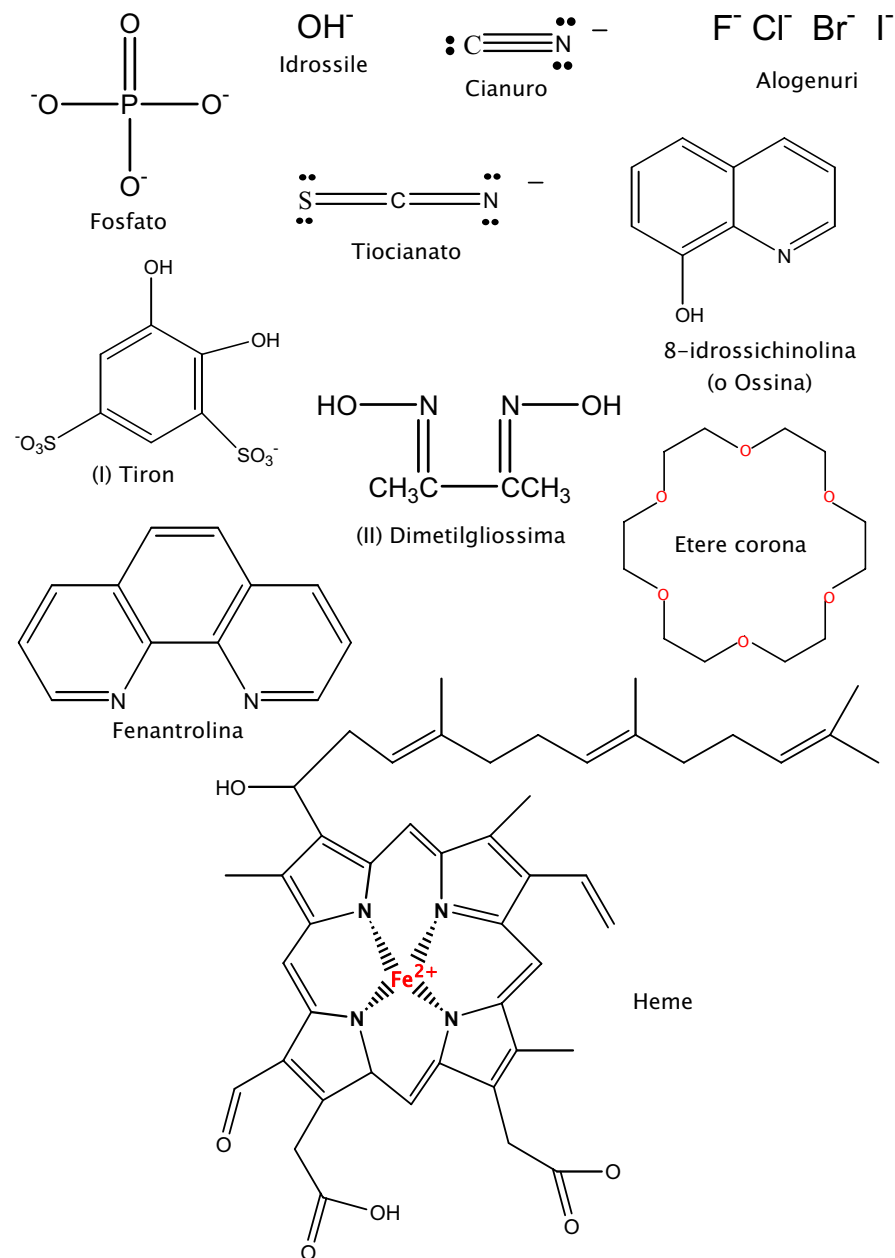


Figura 1.3 - Strutture di alcuni comuni leganti.

di Brönsted sono considerati complessi dei leganti con il protone.

Il numero di molecole, che si possono classificare come leganti, è molto grande, e include molecole e ioni inorganici di basso peso molecolare insieme a ioni e molecole organiche funzionalizzate, come acidi carbossilici, ammine, amminoacidi, proteine, acidi nucleici, etc. (vedi Figura 1.3). Ciò perché, a un potenziale legante, è richiesto soltanto di avere almeno un atomo dotato della fondamentale caratteristica di recare una coppia di elettroni solitari.

I complessi di coordinazione, che risultano dall'assemblaggio di leganti intorno a un catione metallico centrale, possono essere cationi, anioni o molecole neutre. Per esempio, il ferricianuro,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , è un complesso anionico, mentre il complesso  $\text{HgCl}_2$  è neutro e contiene due ioni cloruro legati al catione  $\text{Hg}^{2+}$ .

I legami covalenti coordinati sono più deboli dei legami covalenti rinvenuti nei comuni composti chimici; ciò conferisce ai composti di coordinazione un'estrema flessibilità, nel senso che, in generale, essi si formano e si decompongono attraverso reazioni che si possono condurre sotto condizioni blande, analogamente alle reazioni AcidoBase.

I complessi svolgono un ruolo fondamentale nella chimica dei metalli, e sono molto diffusi in natura e nei sistemi biologici. Per esempio, l'emoglobina, che trasporta l'ossigeno alle cellule animali, contiene un complesso di  $\text{Fe}^{2+}$  (che è chiamato *heme*) a cui viene legato l'ossigeno, che quindi è distribuito ai tessuti (vedi Figura 1.3).

Per lungo tempo l'esistenza dei complessi in chimica è stata ignorata, e la loro formazione scarsamente compresa (è a questo stato di cose che si allude con il termine *complesso*). Ciò è sorprendente se si pensa che la formazione di complessi in soluzione è spesso accompagnata, fra l'altro, da spettacolari cambiamenti di colore delle soluzioni. Per esempio, se si aggiunge tiocianato di potassio ( $\text{KSCN}$ ) a una soluzione acida di un sale di  $\text{Fe}^{3+}$ , si sviluppa un'intensa colorazione rossa dovuta a una serie di reazioni di formazione di complesso fra  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{SCN}^-$ , in cui sono stabiliti fino a sei legami di coordinazione  $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ . Del resto, il colore scompare immediatamente se si aggiunge alla soluzione un eccesso di fluoruro, poiché i legami di coordinazione  $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$  sono sostituiti da legami di coordinazione  $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^-$  (i.e., i complessi di  $\text{Fe}^{3+}$  con il fluoruro non sono colorati). In molti casi si possono provocare spettacolari cambiamenti di colore semplicemente modificando il pH di una soluzione che contiene un catione metallico e un legante. Per esempio, il Tiron, che corrisponde alla struttura (I) di Figura 1.3, è un compo-



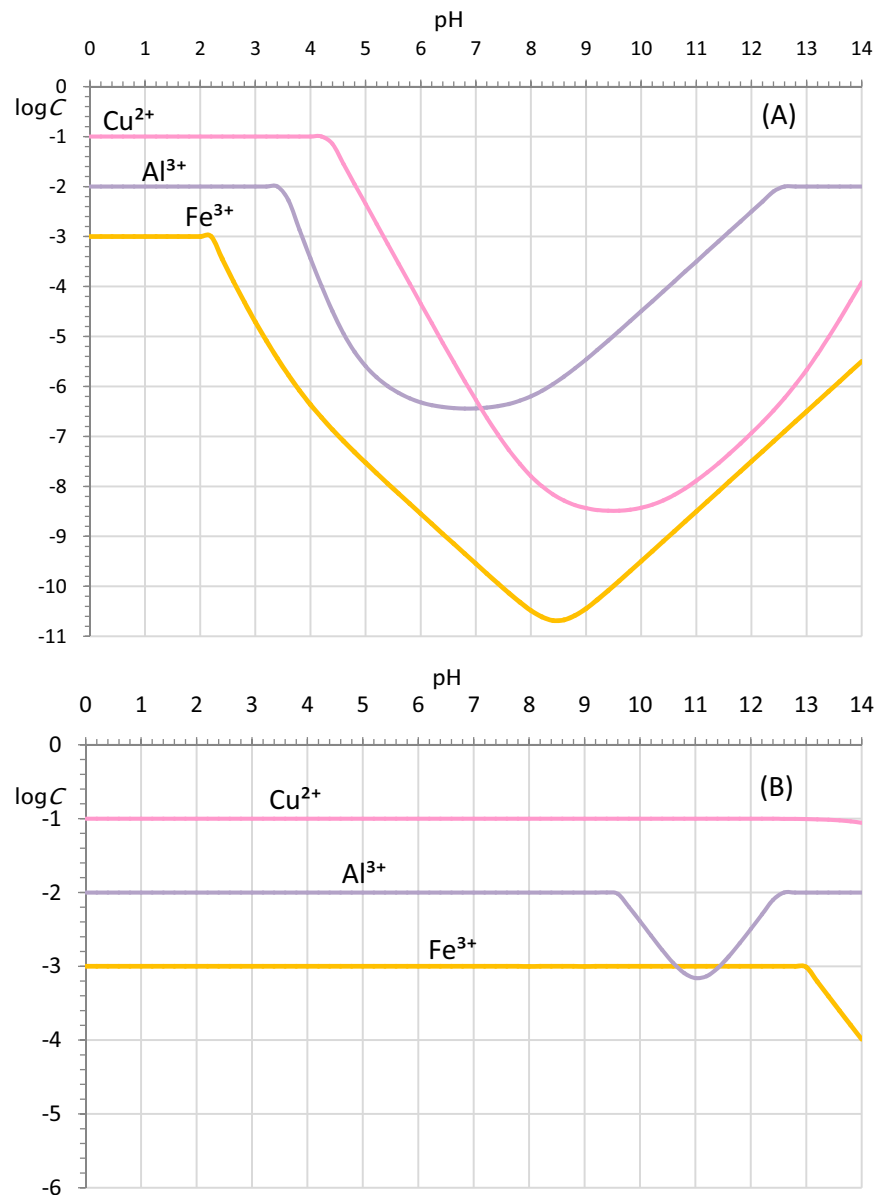


Figura 1.4 - Confronto fra la solubilità a vari pH degli idrossidi di rame, alluminio e ferro(III) in assenza (A) e in presenza (B) del legante EDTA.

sto incolore solubile in acqua, che forma complessi con il Fe<sup>3+</sup>. Una soluzione che contiene Fe<sup>3+</sup> e Tiron è di colore verde-blu a pH 2–3. Aumentando il pH fino a 6–8, la soluzione assume un colore viola e, infine, un profondo colore rosso a pH nettamente alcalini.

Altrettanto vistosi sono gli effetti della formazione di complessi sulla solubilità dei precipitati. L'argento cloruro, AgCl(s), è praticamente insolubile in acqua. Tuttavia, esso è prontamente dissolto, se si aggiunge all'acqua potassio cianuro, KCN, o ammoniaca, NH<sub>3</sub>, a causa della formazione dei complessi solubili Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> e Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

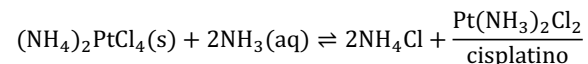
Secondo un collaudato schema, se il pH di una soluzione acida, che contiene un catione metallico, è aumentato, aggiungendo una base forte (e.g., NaOH), si osserverà, a pH sufficientemente alti, un precipitato costituito dall'idrossido del metallo. La precipitazione dell'idrossido, naturalmente, diminuisce la concentrazione totale del metallo nella soluzione, che segue una *curva di solubilità* caratteristica del catione. Ciò è mostrato per tre tipici cationi di transizione in Figura 1.4A. La situazione appare affatto diversa nella Figura 1.4B, in cui, prima dell'alcalinizzazione, alla soluzione dei metalli, è stato aggiunto solo un leggero eccesso di acido etilediamminotetraacetico (EDTA). Ciò impedisce del tutto la precipitazione dell'idrossido di rame, che resta in soluzione a qualunque pH. Solo una piccola frazione dell'alluminio è precipitata, a pH fra ≈10–11, mentre occorre raggiungere pH ≈ 13 per osservare la comparsa di un precipitato di idrossido di ferro (III), che in assenza del legante precipita già da soluzioni acide.

Si può osservare anche il contrario, cioè, si può precipitare un catione metallico da una sua soluzione aggiungendo un legante che forma un complesso insolubile. Un classico esempio è costituito dalla precipitazione del nickel (Ni<sup>2+</sup>), da una sua soluzione, per aggiunta di dimetilgliosima, che è un legante corrispondente alla struttura (II) di Figura 1.3, e che forma con il nichel (Ni<sup>2+</sup>) un precipitato di colore rosso porpora.

Del resto, molte procedure dell'*analisi chimica gravimetrica classica* dipendono dalla precipitazione di cationi metallici da loro soluzione per aggiunta del legante 8-idrossichinolina (vedi Figura 1.3).

Le reazioni di formazione di complessi sono, ora, ben comprese, al punto che è possibile consciamente sintetizzare nuovi leganti al fine di preparare complessi che abbiano proprietà desiderate. Infatti, i complessi sono entità chimiche che possono avere proprietà affatto diverse da quelle dei cationi metallici e dei leganti impiegati per il loro assemblaggio, e possono modificare

drammaticamente l'evoluzione di un sistema chimico. Per esempio, un complesso di alluminio e titanio è il catalizzatore della polimerizzazione, a bassa pressione, dell'etilene, che ha condotto l'umanità nell'*era del polietilene*. Del resto, il cisplatino, che è un complesso del platino con cloruro e ammoniaca, preparato dalla reazione seguente, è un attivo agente anticancro:



## 1.2 Modi di coordinazione

Benché le reazioni di formazione di complessi siano pur sempre complesse, molto può essere compreso sulla base di un semplice modello concettuale, che evita i complicati dettagli attinenti alla struttura elettronica dei complessi.

Tale modello è fondamentalmente basato sull'idea, già stabilita nel precedente paragrafo, che la condizione necessaria, per la formazione di un legame di coordinazione, sia la disponibilità di una coppia di elettroni solitari su un atomo donatore, il quale possa venire a contatto con un catione metallico. Tuttavia, considerando la questione su un piano astratto, sarà subito evidente, che, in generale, vi saranno diversi possibili modi in cui un legante può creare legami di coordinazione con un catione metallico.

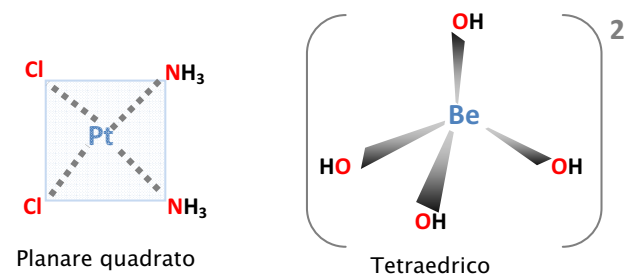
In un caso semplice, un legante può possedere una singola coppia di elettroni solitari, e, in tal caso, il modo di legame è facilmente prevedibile.

Per esempio, l'ammoniaca si può legare a un catione metallico, M, donando la sua unica coppia di elettroni solitari, formando un legame M - NH<sub>3</sub>. Ciò soddisfa completamente le esigenze dell'ammoniaca, che non ha altri elettroni liberi da impiegare, eccetto che non si ricorra alla creazione di una seconda coppia di elettroni solitari, dissociando un protone da NH<sub>3</sub>, il che non corrisponde al comportamento usuale dell'ammoniaca.

Tuttavia, un singolo legame di coordinazione non soddisfa, in generale, le capacità del catione metallico che, a differenza del protone, sarà in grado di formare più di un legame di coordinazione. Quindi, una seconda idea è necessaria al nostro modello, se esso deve correttamente interpretare i fatti. Un dato catione metallico sarà, in generale, in grado di formare un numero *N* di legami di coordinazione. *N* è un numero intero, che per ovvie ragioni, è detto *numero di coordinazione*. *N* è pensato come un numero caratteristico di un particolare catione metallico, e si può osservare che esso è di norma compre-

so fra 2 e 9, essendo 4 e 6 i valori più frequenti. Se così stanno le cose, il metallo M, dopo la formazione di un primo legame di coordinazione, ne formerà altri con lo stesso legante o con leganti diversi, fino al completamento della sua *sfera di coordinazione*. Un catione metallico verrà sempre osservato, nelle condizioni usuali, con una sfera di coordinazione completa.

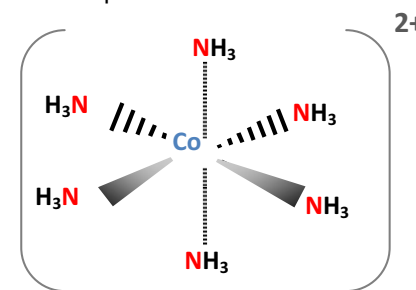
I *N* legami di coordinazione saranno orientati nello spazio secondo una geometria fissa, che dipende dalla struttura elettronica del metallo. Per esempio, un catione metallico con un numero di coordinazione quattro orienta spesso i legami di coordinazione lungo i vertici di un quadrato o di un tetraedro:



← complessi a geometrie quadrata e tetraedrica: numero di coordinazione quattro (*N* = 4) →

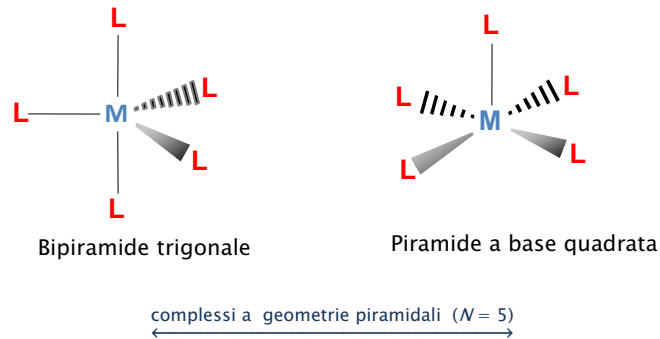
Questa capacità di un metallo di orientare i leganti lungo direzioni geometricamente fisse nello spazio è, spesso, alla base della funzione dei metalli in molti sistemi chimici e biologici.

Del resto, un numero di coordinazione sei è generalmente associato con una geometria ottaedrica dei complessi:



← complesso a geometria ottaedrica associata a un numero di coordinazione sei (*N* = 6) →

Nel caso di un numero di coordinazione cinque, le geometrie più frequenti sono la bipiramide trigonale e la piramide a base quadrata:



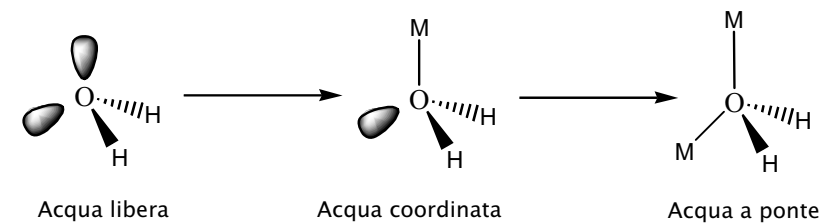
È persino superfluo menzionare che un numero di coordinazione di due produce complessi lineari:



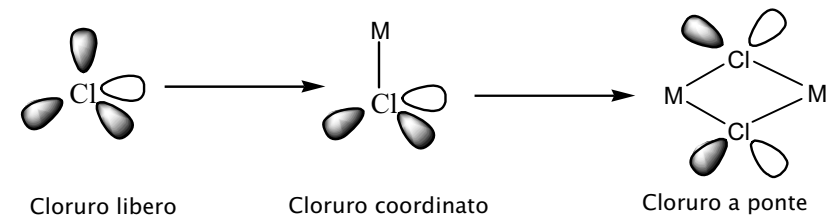
Infatti, un utile criterio per razionalizzare la geometria di un complesso è di pensare che i leganti siano orientati lungo direzioni che massimizzano la distanza fra i singoli leganti, in modo da minimizzare le interazioni fra di essi. Ovviamente, il numero di coordinazione non cresce indefinitamente, sia perché sistemare un numero elevato di leganti intorno a un catione centrale crea ben presto ingombro sterico, sia perché un dato catione metallico ha un numero limitato di orbitali di bassa energia che possono essere impiegati per creare legami covalenti stabili. Numeri di coordinazione fra sette e nove sono osservati solo sporadicamente.

In opposizione all'ammoniaca, molti leganti possiedono più coppie di elettroni solitari, e, in tal caso il numero di possibilità, per formare legami di coordinazione, si moltiplica. Il legante più comune è l'acqua, in cui l'atomo donatore, i.e., l'ossigeno, reca due coppie di elettroni solitari orientate verso i vertici di un tetraedro. In astratto, l'acqua può, quindi, formare due legami di coordinazione. Per ragioni steriche, tuttavia, l'acqua non può formare due legami di coordinazione con lo stesso metallo, in quanto, una volta formato il primo legame, la seconda coppia di elettroni viene necessariamente a trovarsi in una posizione, rispetto al catione centrale, geometricamente sfavorevole per stabilire un secondo legame di coordinazione. Quindi, l'acqua è per molti aspetti non diversa dall'ammoniaca, e tali risultano essere tutti i leganti che recano più coppie di elettroni solitari sullo stesso atomo donatore. Tuttavia,

per l'acqua esiste la possibilità di donare le due coppie di elettroni solitari a due cationi diversi:



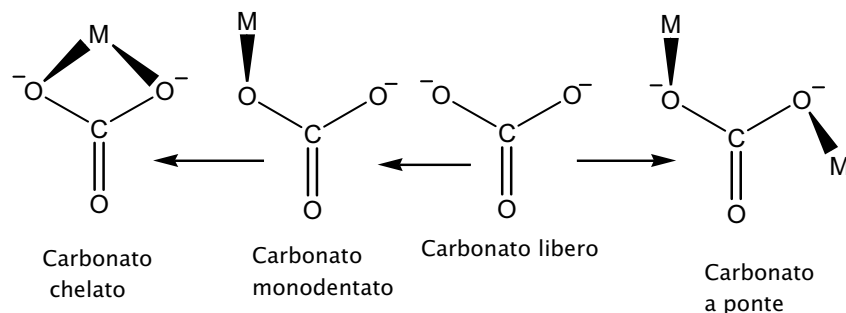
In questo caso, l'acqua funziona come una sorta di ponte fra due cationi metallici e il complesso che si forma contiene più di un catione. Tali complessi sono detti *polinucleari*. Gli alogenuri,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , possiedono ben quattro coppie di elettroni solitari sullo stesso atomo. Per le stesse ragioni steriche, solo una coppia di elettroni può essere donata a un dato catione metallico. Ma gli alogenuri, come l'acqua, possono creare ponti fra più cationi metallici portando alla formazione di complessi polinucleari:



Si può, quindi, concludere che i leganti che recano elettroni solitari su un singolo atomo donatore formeranno un singolo legame di coordinazione con lo stesso catione (esattamente come l'ammoniaca) e sono detti *leganti monodentati*.

La situazione cambia drammaticamente, se un legante ha coppie di elettroni solitari su atomi diversi. Il carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , ha un'abbondanza di coppie di elettroni solitari su atomi di ossigeno diversi, situati tutti nello stesso piano (vedi Schema 1). Vi sono, ora, in astratto, almeno tre modi possibili di coordinazione. Un atomo di ossigeno può formare un singolo legame con un dato catione (carbonato come legante monodentato; vedi Schema 1). Tuttavia, ciò non esaurisce le possibilità del carbonato. Infatti, il secondo atomo di ossigeno non coordinato può formare un legame di coordinazione con un secondo catione (carbonato a ponte). Ma, dopo la creazione del primo legame di

coordinazione, gli elettroni dell'atomo di ossigeno non legato si trovano, rispetto al metallo, in una posizione sufficientemente favorevole per poter stabilire un secondo legame di coordinazione con lo stesso catione (anche se ciò possa richiedere una leggera distorsione dell'angolo O-C-O dell'anione carbonato; vedi Schema1).

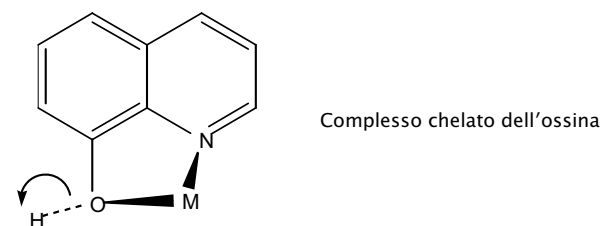


Schema 1: modi di coordinazione del carbonato

Quindi, è appropriato denotare i leganti che, come il carbonato, sono in grado di stabilire due legami di coordinazione con lo stesso catione, utilizzando coppie di elettroni solitari su atomi donatori diversi, come *leganti bidentati*. Quando un legante bidentato impiega coppie di elettroni su atomi donatori diversi per stabilire legami di coordinazione con un singolo catione metallico, si crea un complesso che è detto *chelato*. In un complesso chelato viene formato un ciclo, che inizia sul metallo e, passando attraverso gli atomi donatori, si chiude sul catione metallico, comprendendo tutti gli atomi che sono legati fra di loro da legami covalenti. Quando il carbonato forma un complesso chelato, l'anello formato è a *quattro termini*, in quanto include anche l'atomo di carbonio a cui sono legati covalentemente gli atomi di ossigeno donatori. La capacità di un legante bidentato di formare complessi chelati dipende fondamentalmente dal grado di distorsione che è necessario introdurre nella struttura nativa del legante, per portare le coppie di elettroni solitari nelle posizioni geometricamente fisse intorno al catione metallico, utili per stabilire i legami di coordinazione. Quando ciò può essere fatto, senza eccessiva distorsione del legante, la chelazione produce complessi che sono più stabili di quelli prodotti dagli altri modi di coordinazione.

Per esempio, nel caso dell'ossina menzionata in precedenza, vi sono coppie solitarie di elettroni situate su un atomo di ossigeno e di azoto. L'ossina è quindi, in astratto, un legante bidentato che può dare origine a complessi

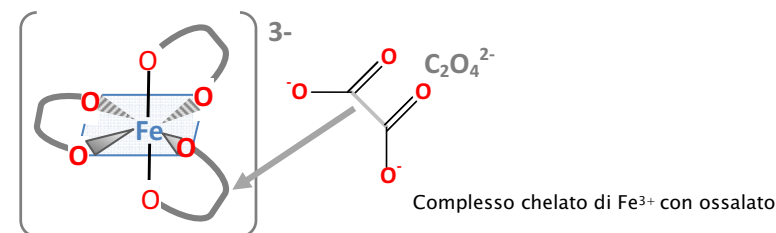
chelati, se gli elettroni dell'azoto e dell'ossigeno possono essere legati allo stesso catione. Ciò produrrebbe il seguente complesso chelato:



In questo complesso è formato un anello a cinque termini, che sono contati partendo dal catione M attraverso la sequenza: M-N-C-C-O (-M).

Vi è una forte correlazione fra le dimensioni dell'anello, formato nella creazione di un complesso chelato, e la stabilità del chelato, poiché la distorsione della struttura del legante, necessaria per creare l'anello, dipende dalle sue dimensioni. Come guida generale, anelli a cinque o sei termini producono, per i comuni leganti e cationi metallici, chelati più stabili, rispetto ai casi in cui la formazione del chelato richiedesse la creazione di un ciclo con un numero di termini maggiore o minore. Ciò è, per esempio, consistente con il fatto che l'ossina (anello a cinque termini) forma complessi chelati molto stabili con un gran numero di cationi.

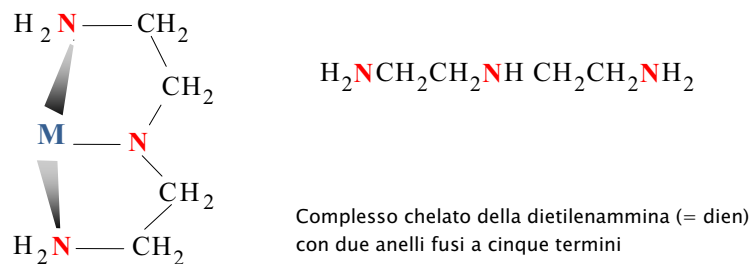
Esempi della stabilità degli anelli chelati a cinque termini sono molto numerosi. Si può, per esempio, menzionare il complesso di  $\text{Fe}^{3+}$  con l'ossalato,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , in cui sono formati tre anelli a cinque termini Fe-O-C-C-O(-Fe):



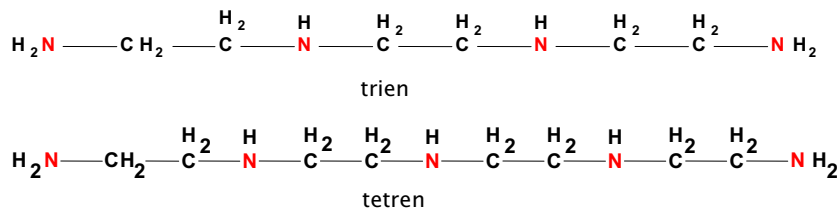
Anche l'efficacia dell'etilendiammina,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (= en), come chelante per numerosi cationi di transizione (e.g.,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.), dipende fondamentalmente dal fatto che la formazione dei complessi chelati dell'etilendiammina richiede la chiusura di anelli a cinque termini (vedi Figura 1.2). In astratto, non vi è limite al numero di gruppi donatori che è possibile dislocare lungo una struttura molecolare, ed è possibile immaginare le-

ganti dotati di tre, quattro, etc., gruppi donatori ricchi di elettroni. Infine, un legante può possedere un numero sufficiente di atomi donatori da saturare completamente la sfera di coordinazione di un dato catione metallico. Si possono quindi avere complessi che espongono leganti tridentati, tetradentati, etc...

La dietilentriammina (dien),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , che formalmente si può pensare costituita da due molecole di etilendiammina che condividono un atomo di azoto, ha tre atomi di azoto donatori e può, in astratto, legare uno o più cationi in uno dei modi descritti sopra o attraverso una combinazione di questi modi. Tuttavia, la dien può agire come legante tridentato, poiché la flessibilità della sua struttura consente di creare tre legami di coordinazione con lo stesso atomo. Infatti, molti cationi metallici reagiscono con la dien formando complessi del tipo:

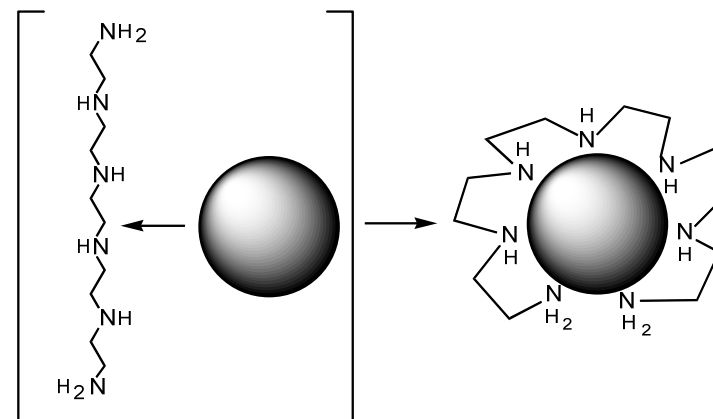


Evidentemente quando la dien funziona da legante tridentato è ripetuto due volte il motivo strutturale dell'etilendiammina e vengono formati due anelli chelati a cinque termini fusi insieme. Si può ulteriormente estendere il motivo strutturale dell'etilendiammina legando insieme tre o quattro unità in che condividono atomi di azoto. Ciò produce la trietilentetraammina (trien) e la tetraetilenpentammina (tetren) che corrispondono alle seguenti strutture:



La trien può evidentemente agire da legante tetradentato e la tetren da legante pentadentato. Ciò richiede naturalmente una notevole modifica della struttura nativa del legante libero che deve avvolgersi intorno al catione me-

tallico per portare gli atomi donatori nelle posizioni di coordinazione geometricamente efficaci. In pratica, ciò richiede la creazione di una situazione che riproduce a livello molecolare l'azione di avvolgere una corda intorno ad una sfera e che qualitativamente potrebbe apparire come nello Schema2.



Schema 2: Rappresentazione concettuale del processo di formazione del complesso chelato di una poliammina multidentata

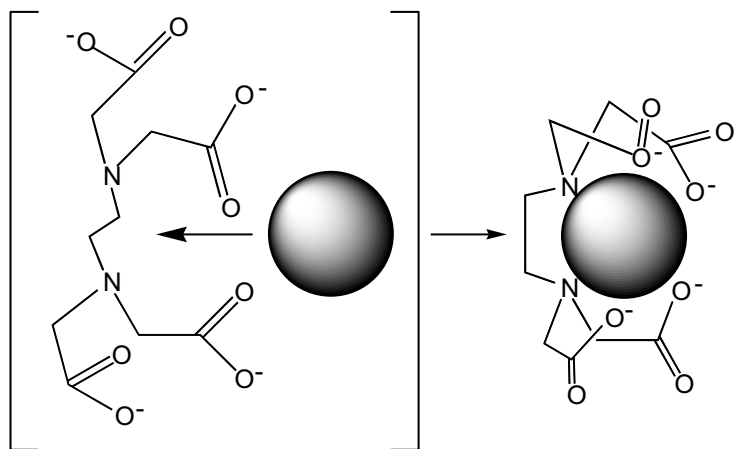
Le polietilenpoliammine sono tipici rappresentanti dei leganti polidentati detti lineari. Sono anche ben noti leganti polidentati ramificati, come pure leganti ciclici. In questi casi gli atomi donatori sono collocati lungo ramificazioni della catena principale della molecola, o confinati in modo da formare un anello, come nel caso della porfirina dell'heme di Figura1.3.

I leganti polidentati a struttura ramificata possono essere molto più efficienti dei leganti polidentati lineari, nell'assolvere al fondamentale compito di collocare gli atomi donatori nelle posizioni utili per la creazione di legami di coordinazione stabili, con minime distorsioni della struttura nativa del legante. Ciò si può intuire dallo Schema3, che è una rappresentazione concettuale del processo di formazione di un complesso chelato dell'EDTA (i.e., acido etilendiamminotetraacetico) con un catione metallico.

In questo caso, il processo di formazione del complesso riproduce da vicino a livello molecolare l'atto di afferrare una sfera con le dita della mano.

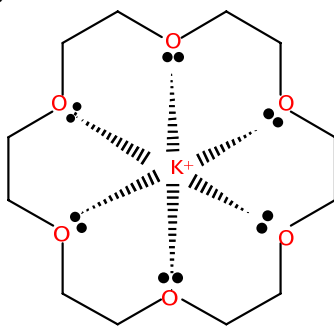
Si può vedere che l'EDTA è formato introducendo sulla struttura lineare dell'etilendiammina ramificazioni contenenti gruppi donatori carbossilici. Il complesso chelato di un catione con l'EDTA è formato probabilmente attraverso una sequenza di eventi integrati, che iniziano con la formazione di un chelato che coinvolge i due atomi di azoto, che sono funzionalmente simili a

quelli presenti nell'etilendiammina. Questo evento iniziale è quindi seguito dalla chiusura delle ramificazioni che contengono i gruppi carbossilici, come si può intuire dallo Schema3.



Schema 3: Rappresentazione concettuale del processo di formazione di complessi chelati da parte dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA)

I leganti ciclici sono di norma rigidi ed esibiscono gli atomi donatori in posizioni spazialmente fisse, che non possono essere modificate senza la rottura di legami covalenti. In pratica, questi leganti complessano efficacemente solo i cationi che, per struttura elettronica e dimensioni, si adattano al sito di coordinazione non modificabile del legante. Un caso rappresentativo di questo stato di cose è costituito dagli eteri ciclici, chiamati *eteri corona* (*crown ethers*), che sono una classe molto vasta di leganti ciclici di sintesi recanti atomi donatori di ossigeno:



Coordinazione del potassio da parte di un etere corona: 18-crown-6

## Capitolo 2

### Reazioni di Formazione di Complessi in Acqua

#### 2.1 Specie e componenti

In quel che segue, saranno considerate soluzioni acquose che contengono cationi metallici e leganti di varia natura, fra cui possono avvenire reazioni di formazione di complessi. Si può immaginare che, nella pratica, queste soluzioni siano preparate dissolvendo appropriate sostanze e sali di cationi metallici, in modo da ottenere una soluzione con una specificata *composizione analitica*. Facendo astrazione dalle sostanze impiegate nella preparazione della soluzione, all'equilibrio si potranno individuare nella soluzione un numero più o meno grande di entità chimiche distinte, aventi una precisa stechiometria e concentrazione di equilibrio, i.e., [...]. Queste entità sono le specie. *Speciazione* è il termine applicato al processo in cui vengono determinate o calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione.

Ai fini della speciazione, ciascuna specie è considerata come risultante dalla combinazione di *componenti*, che sono, in pratica, i reagenti di reazioni che hanno come prodotti le specie. Tuttavia, in generale, i componenti saranno essi stessi delle specie. La speciazione è un'analisi che è intrapresa per svelare la chimica che ha luogo nella soluzione tra i componenti. Infatti, dalla descrizione della composizione di equilibrio della soluzione si possono dedurre le reazioni che hanno luogo fra i componenti e la loro resa.

In ciascuna soluzione, vi è un numero minimo di specie che devono essere assunte come componenti per poter generare da essi, attraverso assunte reazioni, tutte le specie presenti nella soluzione. Per eseguire un calcolo di speciazione sarà necessario assegnare a ciascun componente una precisa concentrazione analitica, che è derivata dalla quantità delle sostanze impiegate nella preparazione. Sostanze introdotte nella soluzione per necessità pratica, ma che non hanno alcun ruolo diretto nella chimica che si svolge nella soluzione, possono essere ignorate.

Per esempio, una soluzione del catione  $Zn^{2+}$  può, nella pratica, essere preparata dissolvendo un sale di zinco come  $Zn(NO_3)_2$ . Ciò introduce nella soluzione  $Zn^{2+}$  e  $NO_3^-$ , ciascuno a una precisata concentrazione analitica,  $C_{Zn}$  e  $C_{NO_3^-}$ .

molare. Se si riconosce che il nitrato, in un particolare caso, non ha alcuna funzione diretta, se non quella di bilanciare la carica dello zinco, la presenza del nitrato può essere ignorata, e la soluzione preparata è semplicemente descritta come una soluzione  $C_{Zn}$  molare del catione  $Zn^{2+}$ .

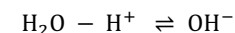
Per semplificare la discussione, in quel che segue, si assumerà che i componenti vengano sempre scelti nel modo seguente.

$H_2O$  e  $H^+$  sono sempre assunti come componenti. La concentrazione di  $H_2O$  è assunta costante. La concentrazione del componente  $H^+$  è indicata con  $H$  (leggi *acca grande*) ed è detta *eccesso analitico dei protoni*. Per definizione l'eccesso analitico dei protoni dell'*acqua infinitamente pura* è assunto uguale a zero.

Il catione idratato di ciascun metallo nella soluzione sarà sempre assunto come componente. Il generico catione metallico sarà indicato con  $M^{z+}$  e la sua concentrazione analitica molare con  $C_M$ . La carica sul catione metallico verrà, per semplicità di scrittura, spesso sottintesa e  $M^{z+}$  verrà scritto semplicemente  $M$ .  $M$  sarà un reagente in tutte le reazioni che producono specie che contengono il metallo.

Un legante è invariabilmente una sostanza con proprietà AcidoBase che può esistere sotto forma di specie che differiscono per il grado di protonazione. Si può convenire, senza perdita di generalità, di scegliere come componente la forma completamente deprotonata (i.e. la base) del sistema AcidoBase a cui un legante appartiene. Un legante generico sarà indicato con  $L$  e la sua concentrazione analitica molare con  $C_L$ . Da  $L$ , per protonazione, si possono formare specie protonate che saranno indicate in generale con  $H_nL$ . Per esempio,  $CO_3^{2-}$ , sarà considerato il componente in una soluzione che contiene il sistema AcidoBase  $H_2CO_3|HCO_3^-|CO_3^{2-}$ . Ciò implica che sia  $HCO_3^-$  che  $H_2CO_3$  sono specie formate per reazione del componente  $CO_3^{2-}$  con il componente  $H^+$  (e.g.,  $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$ ). Tale scelta ha un riflesso sul valore di  $H$  da attribuire a una data soluzione. Infatti, se la soluzione viene preparata dissolvendo  $HCO_3^-$ , occorrerà considerare che ciò introduce il componente  $CO_3^{2-}$  e una uguale concentrazione del componente  $H^+$ , che aumenta  $H$ . Naturalmente,  $H$  aumenta anche a seguito dell'aggiunta di un acido forte, come  $HCl$ , o di un acido debole come  $HF$ . Aggiungendo a una soluzione una concentrazione  $C$  molare di  $HCl$  o di  $HF$ , s'introduce una concentrazione  $C$  molare del legante  $Cl^-$  o  $F^-$  e, contestualmente, si aumenta  $H$  in misura pari a  $C$  molare. Infatti, l'unico modo di aggiungere il componente  $H^+$  a una soluzione è di veicolarlo con un acido.  $H$  può essere diminuito aggiungendo  $OH^-$ . Infatti,

ti, con la scelta eseguita dei componenti,  $OH^-$  è considerata una specie che formalmente è prodotta dalla seguente reazione fra i componenti  $H_2O$  e  $H^+$ :



Poiché il componente  $H^+$  appare con un coefficiente negativo nella reazione che produce  $OH^-$ , l'introduzione di  $OH^-$  in una soluzione è considerata introdurre un uguale concentrazione negativa di protoni.  $H$  può, quindi, assumere valori negativi. Un valore negativo dell'eccesso analitico dei protoni significa semplicemente che la soluzione contiene un eccesso di  $OH^-$ , rispetto all'acqua infinitamente pura. Per esempio, una soluzione 0.1 molare di  $NaOH$  ha  $H = -0.1$  molare, e una soluzione con uguali concentrazioni analitiche di  $HCl$  e  $NaOH$  ha  $H = 0$  molare, poiché l'introduzione di un ugual numero di moli di  $H^+$  e  $OH^-$ , corrisponde, dal punto di vista della composizione analitica della soluzione, ad aggiungere acqua.

In deroga alla sopra enunciata convenzione circa la scelta dei componenti, in quel che segue, per aumentarne la comprensibilità, molte reazioni verranno scritte e discusse usando  $OH^-$  come un componente (al posto di  $-H^+$ ). Ciò non crea alcuna difficoltà, poiché tutte le reazioni, che espongono  $OH^-$  come componente, possono facilmente essere trasformate in equivalenti reazioni, che espongono  $H^+$  come componente, semplicemente combinandole con il prodotto ionico dell'acqua.

Una volta definiti i componenti, le loro concentrazioni analitiche e le reazioni (con le corrispondenti costanti di equilibrio) che possono avvenire fra i componenti, il calcolo della concentrazione di equilibrio di ciascuna specie nella soluzione è un preciso problema matematico che può essere affrontato in vari modi, dipendentemente dalla sua complessità. In generale, problemi complessi con molte specie e componenti richiederanno l'uso di un appropriato software, come, per esempio, il programma *WinComplex*, allegato alla presente trattazione (vedi Manuale *WinComplex*, Appendice3).

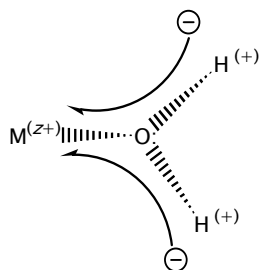
## 2.2 Idrossocomplessi

L'acqua è senza dubbio il legante più comune. La capacità dell'acqua di dissolvere un gran numero di solidi ionici formando soluzioni elettrolitiche, dipende fondamentalmente dalla sua efficienza come legante per un gran numero di cationi metallici. Quindi, i cationi metallici in acqua esistono come acquocomplessi (per esempio:  $Ag(H_2O)_2^+$ ,  $Cu(H_2O)_4^{2+}$ ,  $Ni(H_2O)_6^{2+}$ , etc.). Cioè,



in acqua un dato catione metallico stabilisce con gli atomi donatori di ossigeno dell'acqua un numero di legami di coordinazione pari al suo numero di coordinazione,  $N$ . Infatti, si può definire il numero di coordinazione come il numero di molecole di acqua legate al catione idratato.

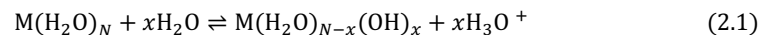
I cationi metallici idratati non sono chimicamente inerti. Infatti, essi sono acidi di Brønsted, poiché possono dissociare protoni dall'acqua coordinata. Ciò perché l'acqua coordinata è, di norma, notevolmente più acida dell'acqua libera, in quanto la formazione del legame di coordinazione metallo - ossigeno provoca uno spostamento di carica negativa dall'acqua al catione metallico, indebolendo i legami O - H dell'acqua coordinata (vedi Schema1).



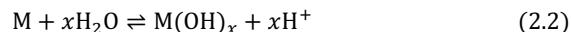
Schema 1: Spostamento della carica elettronica dell'acqua coordinata verso il catione  $M^{z+}$

Lo spostamento di carica negativa è più accentuato per i piccoli cationi con un'elevata carica, che comparativamente sono acidi più forti. In aggiunta, data l'abbondanza di protoni dell'acqua coordinata, i cationi metallici idratati sono di norma acidi poliprotici o poliacidi.

La dissociazione di protoni da un catione idratato,  $M(H_2O)_N$ , ha luogo tipicamente attraverso una reazione del tipo:



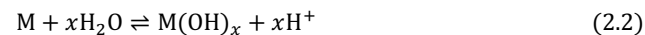
L'acqua di coordinazione del catione può essere sottintesa, quando ciò non crea equivoci, e la reazione (2.1) è correntemente scritta nella forma abbreviata:



in cui  $x$  è un intero che corrisponde al numero di protoni dissociati nella reazione. In generale, per un dato catione metallico, saranno osservate diverse reazioni di dissociazione acida del tipo (2.2), ciascuna con un diverso valore di  $x$ .

Se ora noi consideriamo la specie chimica generica  $M(OH)_x$ , prodotta da una

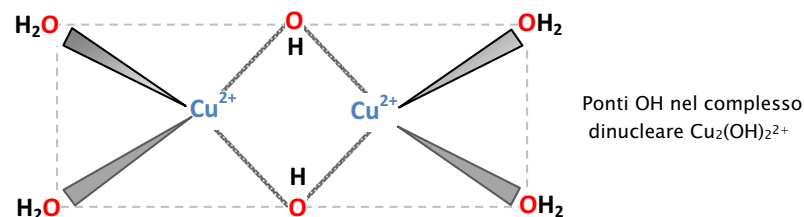
delle reazioni di dissociazione acida del catione, difficilmente possiamo sfuggire all'idea che tale specie sia essa stessa un complesso, che è ottenuto dal catione metallico idratato per sostituzione di  $x$  molecole di acqua con il legante  $OH^-$ . Infatti, combinando la reazione (2.2) con il prodotto ionico dell'acqua secondo il seguente schema si ha:



Reazioni del tipo (2.4) sono *reazioni di formazione di complessi*, in cui  $x$  molecole di acqua, coordinata al catione metallico, sono sostituite dal legante  $OH^-$ . Tali reazioni sono dette *reazioni di idrolisi* del catione metallico. Le specie  $M(OH)_x$  formate attraverso reazioni d'idrolisi sono dette *idrossocomplessi*. Poiché, evidentemente, le reazioni (2.2) e (2.4) non sono indipendenti, ma sono connesse dal prodotto ionico dell'acqua, sarà del tutto equivalente riguardare gli idrossocomplessi come prodotti di reazioni di dissociazione acida di Brønsted o come prodotti di reazioni d'idrolisi. In quel che segue, per descrivere la formazione d'idrossocomplessi, sarà usato l'uno o l'altro punto di vista, secondo la convenienza.

Prego nota che, per semplicità, in tutte le reazioni scritte è stata sottintesa la carica, benché il catione metallico rechi una carica positiva, e il generico idrossocomplesso,  $M(OH)_x$ , possa recare una carica, positiva, negativa o nulla, dipendentemente dal valore di  $x$  e dalla carica,  $z^+$ , del catione  $M^{z+}$ .

$OH^-$  è un legante che occupa una posizione privilegiata in acqua poiché esso è sempre presente e, in tal modo, le reazioni d'idrolisi del catione metallico sono ubiquitarie ed hanno luogo in tutte le soluzioni acquose che contengono il catione. Per molti cationi metallici, sono osservati idrossocomplessi polinucleari, dovuti alla speciale capacità di  $OH^-$  di porsi a ponte fra due cationi metallici. Per esempio, il catione  $Cu^{2+}$  forma un idrossocomplesso di stechiometria  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  a cui è attribuita la seguente struttura:



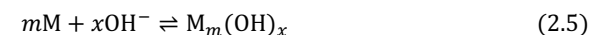
Ponti OH nel complesso dinucleare  $Cu_2(OH)_2^{2+}$



Tabella 2.1 – Correlazione della costante di formazione del primo idrossocomplesso, MOH, di alcuni cationi metallici con il rapporto carica/raggio del catione.

| $M^{z+}$         | Raggio ionico, Å | Rapporto carica/raggio | $\beta_1$<br>$M^{z+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^{(z-1)+}$ |
|------------------|------------------|------------------------|--|
| Li <sup>+</sup>  | 0.60             | 1.7                    | $10^{0.36}$  |
| Hg <sup>2+</sup> | 1.11             | 1.8                    | $10^{10.6}$  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.99             | 2.0                    | $10^{1.3}$   |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.69             | 2.9                    | $10^{4.1}$   |
| Y <sup>3+</sup>  | 0.93             | 3.2                    | $10^{6.3}$   |
| Th <sup>4+</sup> | 1.02             | 4.0                    | $10^{10.8}$  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.50             | 6.0                    | $10^{9.0}$   |
| Be <sup>2+</sup> | 0.31             | 6.5                    | $10^{8.6}$   |

La generica reazione d'idrolisi (2.4) può essere facilmente generalizzata per includere la formazione di idrossocomplessi polinucleari. Essa assume allora la forma (2.5):



← reazione generale di formazione di idrossocomplesso del catione  $M^{z+}$  →

Per esempio, il complesso  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  descritto sopra si forma attraverso la reazione di idrolisi:  $2Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2^{2+}$ . Molti cationi metallici producono per idrolisi idrossocomplessi dinucleari  $M_2OH$ . Questo è per esempio il caso dello ione  $Be^{2+}$ :  $2Be^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Be_2OH^{3+}$ .

A una reazione d'idrolisi, è associata una costante di equilibrio, indicata con  $\beta_{mx}$ , che è detta *costante di formazione* dell'idrossocomplesso  $M_m(OH)_x$  o *costante di idrolisi*.  $\beta_{mx}$  è subito derivata applicando la LAM (Legge di Azione di Massa) alla reazione (2.5). Si ha:

$$\beta_{mx} = \frac{[M_m(OH)_x]}{[M]^m [OH^-]^x} \quad (2.6)$$

← costante di formazione  $\beta_{mx}$  dell'idrossocomplesso  $M_m(OH)_x$  →

Per brevità, quando non possano sorgere dubbi, la costante di formazione di un idrossocomplesso mononucleare sarà indicata semplicemente con  $\beta_x$ . Per esempio, la costante di formazione dell'idrossocomplesso  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ , sarà  $\beta_{22}$ , mentre la costante di formazione di  $Cu(OH)_3^-$ ,  $\beta_{13}$ , può essere abbreviata a  $\beta_3$ . Il valore della costante di formazione può essere interpretato come una misura della stabilità del corrispondente idrossocomplesso.

Gli idrossocomplessi dei metalli sono stati intensivamente studiati per oltre mezzo secolo a causa della loro ubiquarietà nelle soluzioni acquose dei cationi metallici. La stabilità relativa degli idrossocomplessi di cationi diversi è stata parzialmente spiegata in base ad un semplice modello elettrostatico, che considera la formazione degli idrossocomplessi dal punto di vista dell'interazione elettrostatica fra la carica negativa di  $OH^-$  e quella positiva del catione metallico. In conformità a questo modello, è facile prevedere che le costanti d'idrolisi aumentino all'aumentare della carica sul catione e al diminuire del suo raggio ionico. L'effetto della carica è apparente quando si paragonano gli idrossocomplessi dello stesso metallo in stati di ossidazione diversi: di norma gli idrossocomplessi nello stato di ossidazione più alto sono più stabili. Così la costante di formazione del primo idrossocomplesso del ferro(II),  $FeOH^+$ , è  $\beta_1 = 10^{4.5}$ , mentre il corrispondente idrossocomplesso di ferro(III),  $FeOH^{2+}$ , ha  $\beta_1 = 10^{11.8}$ . L'operare dell'effetto carica è anche visibile

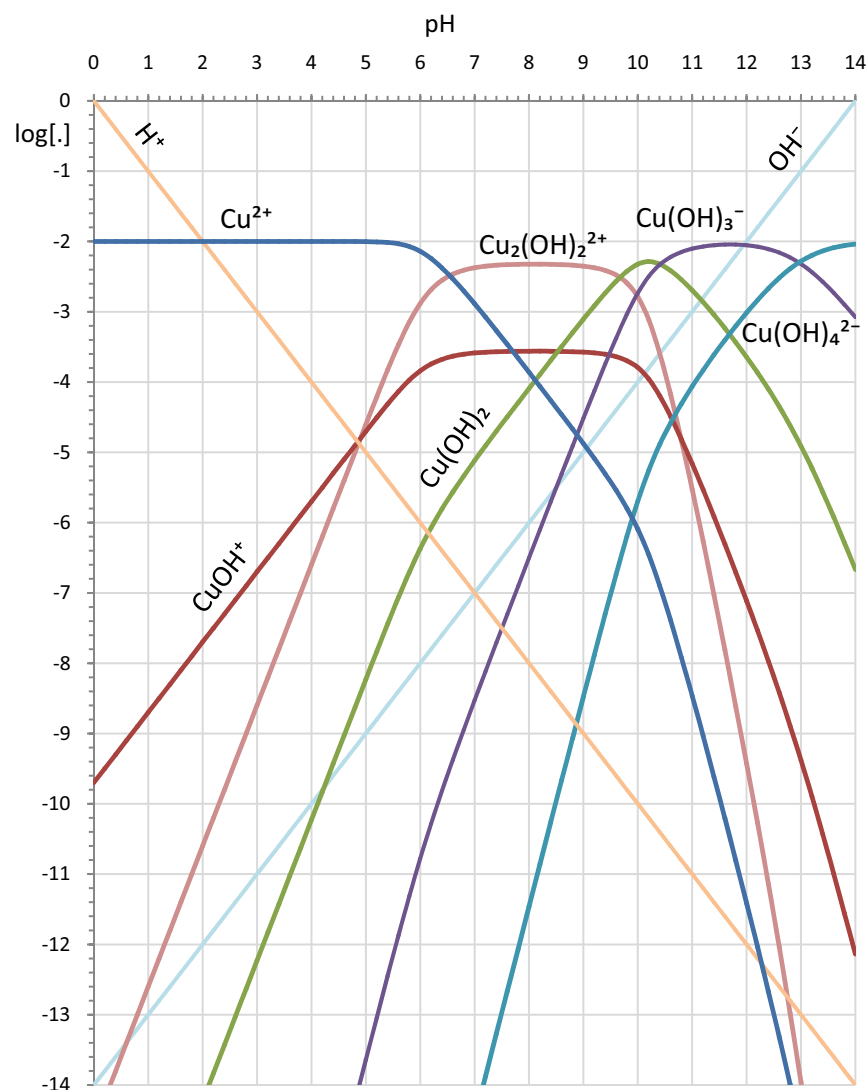


Figura 2.1 - Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di  $\text{Cu}^{2+}$  (senza includere la reazione di precipitazione dell'idrossido).

dal fatto che l'idrossocomplesso  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  (che è il primo complesso di  $\text{OH}^-$  con l'uranio(VI), che esiste in soluzione sotto forma di ione uranile,  $\text{UO}_2^{2+}$ , e quindi ha carica +2) è  $\beta_1 = 10^{8.1}$ , mentre il complesso  $\text{UOH}^{3+}$  dell'uranio (IV) ha  $\beta_1 = 10^{13.3}$ .

L'effetto delle dimensioni ioniche è visibile nella sequenza:

- ❖  $\text{Be}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{8.6}$  ;
- ❖  $\text{Mg}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{2.58}$ ;
- ❖  $\text{Ca}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{1.3}$ ;
- ❖  $\text{Sr}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{0.8}$ ;
- ❖  $\text{Ba}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{0.1}$

nella quale si può osservare, a parità di carica, una vistosa diminuzione della costante di formazione di  $\text{MOH}$  dal piccolo ione berillio all'ingombrante ione  $\text{Ba}^{2+}$ .

In definitiva, la stabilità degli idrossocomplessi aumenta all'aumentare del rapporto carica : raggio del catione, come mostrato nella Tabella 2.1.

Il grosso ione  $\text{Hg}^{2+}$ , che, pur avendo un rapporto carica/raggio di solo 1.8 esibisce una costante di formazione del complesso  $\text{HgOH}^+$ ,  $\beta_1 = 10^{10.6}$ , dimostra che tutte le generalizzazioni, concernenti la chimica di coordinazione dei metalli, vanno interpretate prudentemente senza eccessiva rigidità.

Da quanto detto, si deve immancabilmente derivare l'idea che nella soluzione di un catione metallico, anche in assenza di leganti, vi possono essere all'equilibrio numerosi idrossocomplessi la cui concentrazione relativa dipende dal pH della soluzione (che regola la concentrazione di equilibrio,  $[\text{OH}^-]$ , del legante  $\text{OH}^-$ , coinvolto nelle reazioni di formazione di idrossocomplessi). Per un dato catione metallico, l'insieme di tutte le reazioni di formazione d'idrossocomplessi osservate, e delle corrispondenti costanti di equilibrio, costituisce il *meccanismo di formazione di idrossocomplessi* o *meccanismo di idrolisi*. Il meccanismo d'idrolisi di un dato catione metallico rappresenta un'informazione fondamentale per comprendere la chimica di un metallo in acqua poiché, come già detto, le reazioni di formazione d'idrossocomplessi sono ubiquitarie. Inoltre, il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi è altamente caratteristico di un particolare catione e generalizzazioni sono alquanto difficili. Il meccanismo d'idrolisi di numerosi cationi comuni è presentato nel *miniDataBase* dell'Appendice 2 di questo testo.

Per esempio, il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi del catione  $\text{Cu}^{2+}$  è costituito dalla seguente sequenza di reazioni da (2.7) a (2.12):

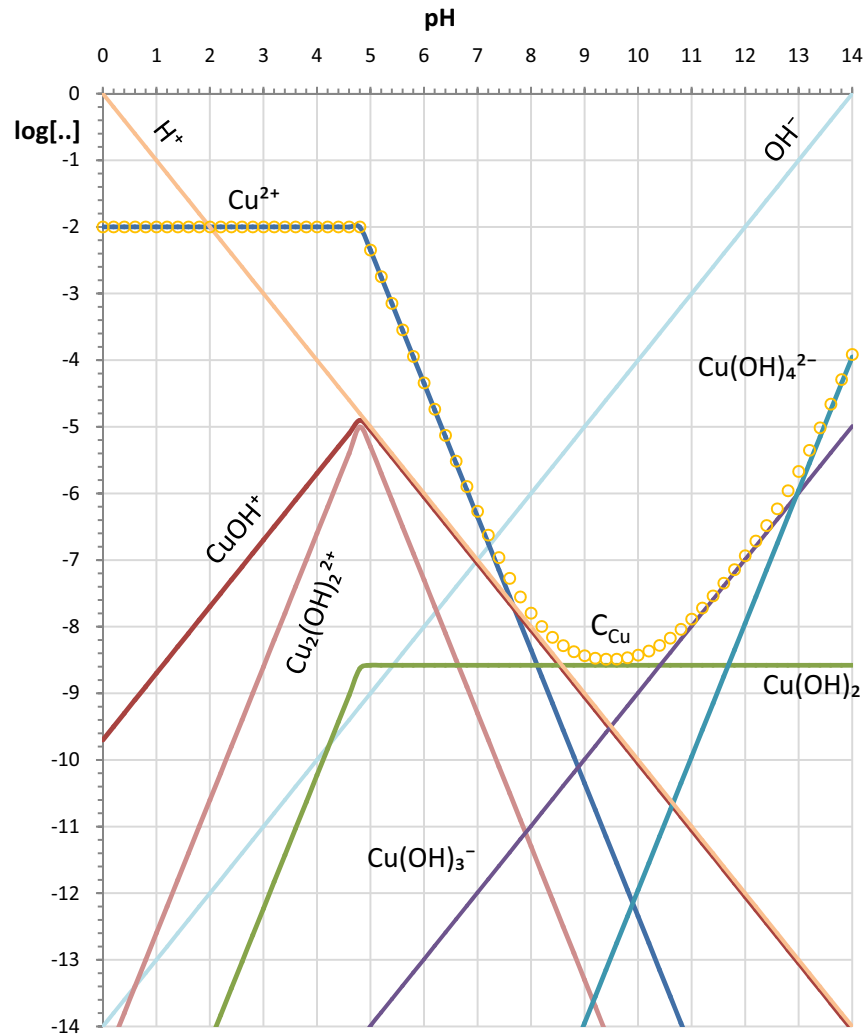
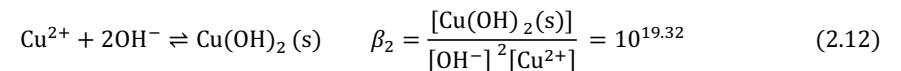
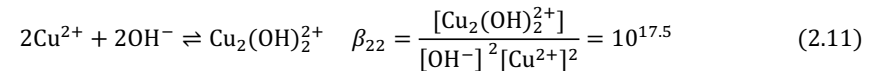
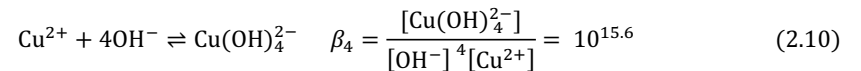
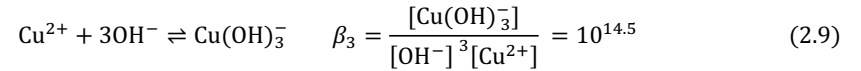
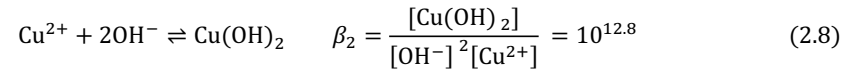
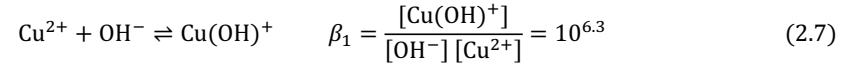
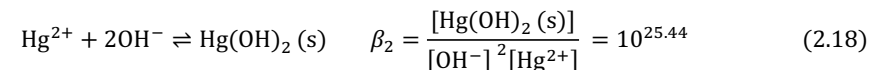
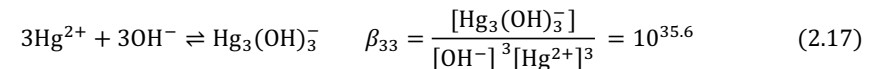
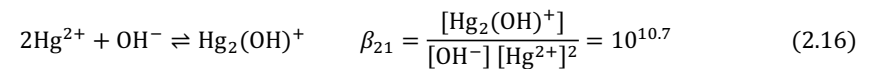
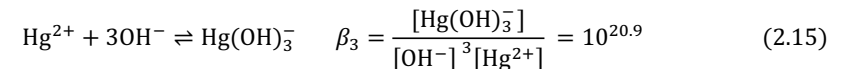
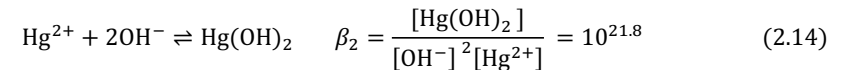
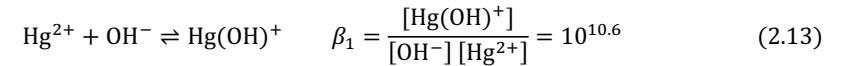


Figura 2.2 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu<sup>2+</sup> (incluso la reazione di precipitazione dell'idrossido). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del rame nella soluzione, C<sub>Cu</sub>, dopo la precipitazione dell'idrossido.



← meccanismo di formazione di idrossocomplessi di Cu<sup>2+</sup> (i.e., idrolisi di Cu<sup>2+</sup>) →

Il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi dello ione Hg<sup>2+</sup> è costituito dalle reazioni da (2.13) a (2.18):



← meccanismo di formazione di idrossocomplessi di Hg<sup>2+</sup> (i.e., idrolisi di Hg<sup>2+</sup>) →

Prego nota che è usuale includere nel meccanismo di formazione di idrossocomplessi la reazione di formazione dell'idrossido solido di ciascun

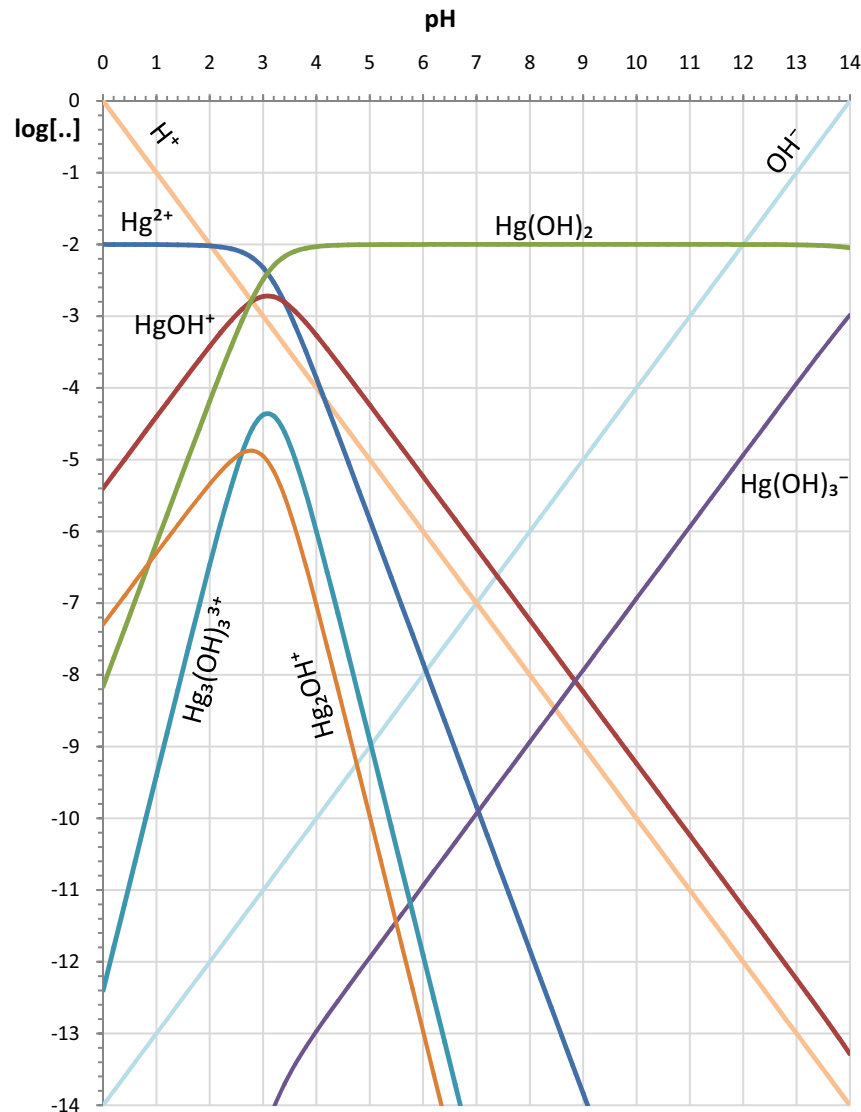


Figura 2.3 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di  $\text{Hg}^{2+}$  (senza includere la reazione di precipitazione di  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ).

catione. Infatti, la manipolazione delle soluzioni dei cationi metallici non può prescindere dalla possibile precipitazione dell'idrossido. La precipitazione dell'idrossido di un catione metallico da una sua soluzione dipende da molti fattori (*in primis* dal pH), ma è, tuttavia, un evento molto frequente e spesso indesiderato.

### 2.3 < Scans di pH > di soluzioni di cationi metallici

Estrarre la chimica che si cela dietro il meccanismo d'idrolisi di un catione metallico dalla semplice consultazione di una sequenza di reazioni d'idrolisi e delle corrispondenti costanti di formazione è piuttosto arduo.

Un modo conveniente per svelare la chimica, che si cela dietro un postulato meccanismo di idrolisi (e per fissare le caratteristiche basilari dell'idrolisi di un dato catione e l'importanza relativa delle varie reazioni di idrolisi e dei corrispondenti prodotti), è quello di eseguirne una rappresentazione grafica. A tal fine, il modo più diretto e concreto è di simulare un esperimento in cui il pH di una soluzione, contenente un'assegnata concentrazione del catione in oggetto, viene sistematicamente modificato. Una tale simulazione sarà chiamata <scan di pH>.

A ogni pH, durante uno scan di pH, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio degli idrossocomplessi e queste si possono, poi, presentare graficamente in vari modi.

Le Figure da 2.1 a 2.4 sono rappresentazioni grafiche dei risultati di scans di pH eseguiti rispettivamente su soluzioni 0.01 M di  $\text{Cu}^{2+}$  e di  $\text{Hg}^{2+}$ . I grafici sono costruiti riportando, per ciascuna specie nella soluzione, il log della concentrazione di equilibrio calcolata,  $\log[\dots]$ , in funzione del pH.

Le Figure 2.1 e 2.3 sono state calcolate escludendo la reazione di formazione dell'idrossido solido (i.e.,  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  e  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ), che è stata invece inclusa nelle Figure 2.2 e 2.4.

Probabilmente, l'idea generale più importante che si può dedurre dalla interpretazione dei grafici è che l'idrolisi dei metalli è soppressa in soluzioni sufficientemente acide, in cui predomina l'acquoione. Ciò si vede dal fatto che le curve rappresentanti  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  giacciono più in alto nei corrispondenti grafici logaritmici. All'aumentare del pH della soluzione, vengono formati gradualmente idrossocomplessi  $\text{M}(\text{OH})_x$  con valori crescenti di  $x$ .

Secondo quanto già accennato in precedenza, l'alcalinizzazione di una soluzione di un catione metallico produce, in generale, la precipitazione dell'idr-

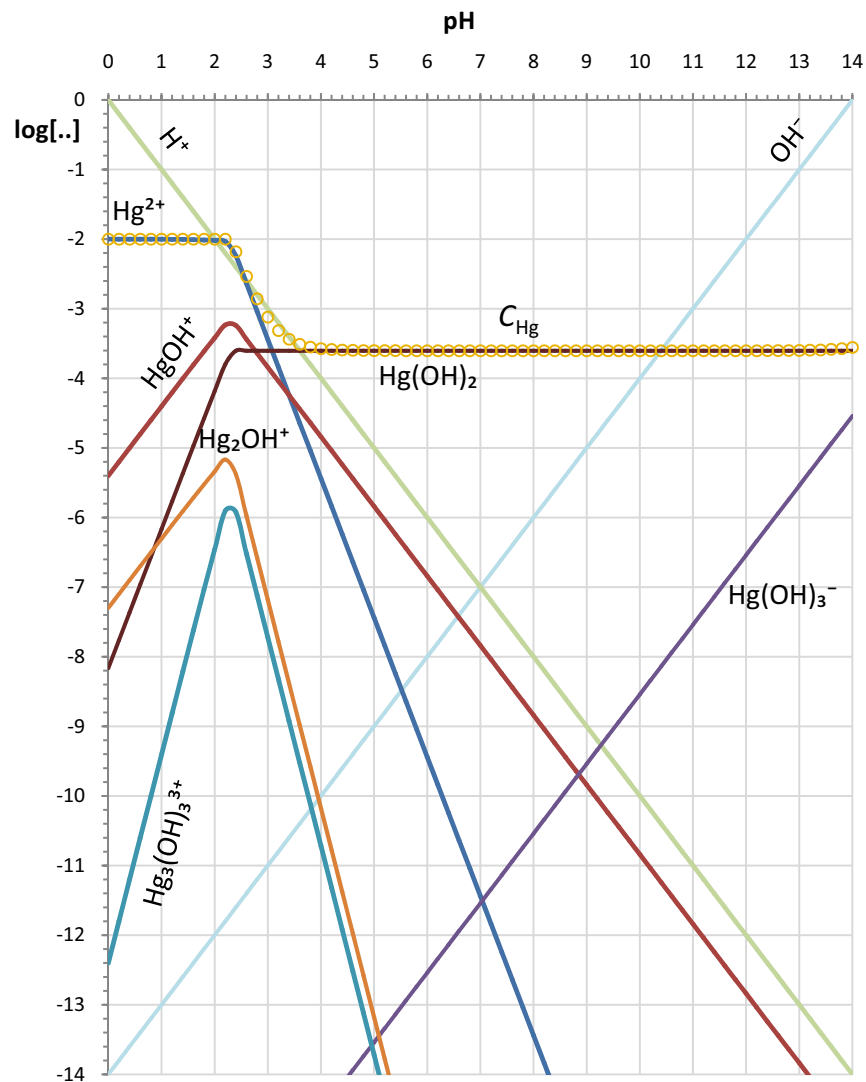


Figura 2.4 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di  $\text{Hg}^{2+}$  (incluso la reazione di precipitazione di  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del mercurio nella soluzione,  $C_{\text{Hg}}$ , dopo la precipitazione dell'idrossido.

ossido, a un pH più o meno alto, con conseguente depauperamento del catione metallico nella soluzione. Lo ione  $\text{Hg}^{2+}$  precipita già a  $\text{pH} \geq 2$  (vedi Figura 2.4) sotto forma di  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$ . Tuttavia, una frazione non trascurabile di mercurio rimane in soluzione sotto forma del complesso  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ .

La precipitazione di  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  inizia a pH più alti, ma, praticamente, tutto il rame è precipitato e rimosso dalla soluzione in un ampio intervallo intorno a  $\text{pH} \approx 9$  (vedi Figura 2.2). Tuttavia, l'idrossido di rame si ridisolve parzialmente a pH molto alcalini, grazie alla formazione dei complessi  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ . Per contro, l'idrossocomplesso  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  è una specie secondaria che è presente in concentrazioni appena significative solo nelle soluzioni più alcaline.

Gli idrossocomplessi polinucleari, sia di  $\text{Hg}^{2+}$  sia di  $\text{Cu}^{2+}$ , appaiono come specie secondarie, che per molti scopi possono essere ignorati senza grave perdita di accuratezza. Come guida generale, i complessi polinucleari, la cui concentrazione dipende dalla concentrazione di equilibrio del catione metallico elevata alla potenza  $m$ ,  $[\text{M}]^m$ , tendono ad essere, rispetto ai complessi mononucleari, sfavoriti in soluzioni in cui  $[\text{M}] \ll 1$  molare, a meno che essi non siano dotati di eccezionale stabilità. Ciò si può vedere confrontando la Figura 2.1 con la Figura 2.2. Nella Figura 2.1 il complesso dinucleare  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  appare dominare lo scenario delle soluzioni di rame(II) fra  $\text{pH} \approx 7$  e  $\approx 9$ . Tuttavia, nella Figura 2.2, la precipitazione dell'idrossido, nell'intervallo di pH in cui è prevista la formazione di  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , diminuisce drasticamente il valore di  $[\text{Cu}^{2+}]$  nella soluzione e ciò, in pratica, provoca la scomparsa di  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  che è sostituito dall'idrossocomplesso mononucleare  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$ . Grafici del tipo presentato forniscono la massima e più diretta informazione sulle conseguenze chimiche del meccanismo d'idrolisi di un catione, in quanto essi consentono di leggere quale sia la concentrazione di equilibrio di ciascun idrossocomplesso nella soluzione di interesse ad un dato pH. La loro utilità è enormemente aumentata dal fatto che essi possono facilmente essere generati con il programma *WinComplex* allegato a questa trattazione, che contiene anche un database da cui si possono estrarre e visualizzare i meccanismi d'idrolisi di un gran numero di cationi comuni.

#### ESEMPIO I

Il catione  $\text{Fe}^{3+}$ , in acqua, è un acido che si dissocia secondo le reazioni da (I) a (VI):

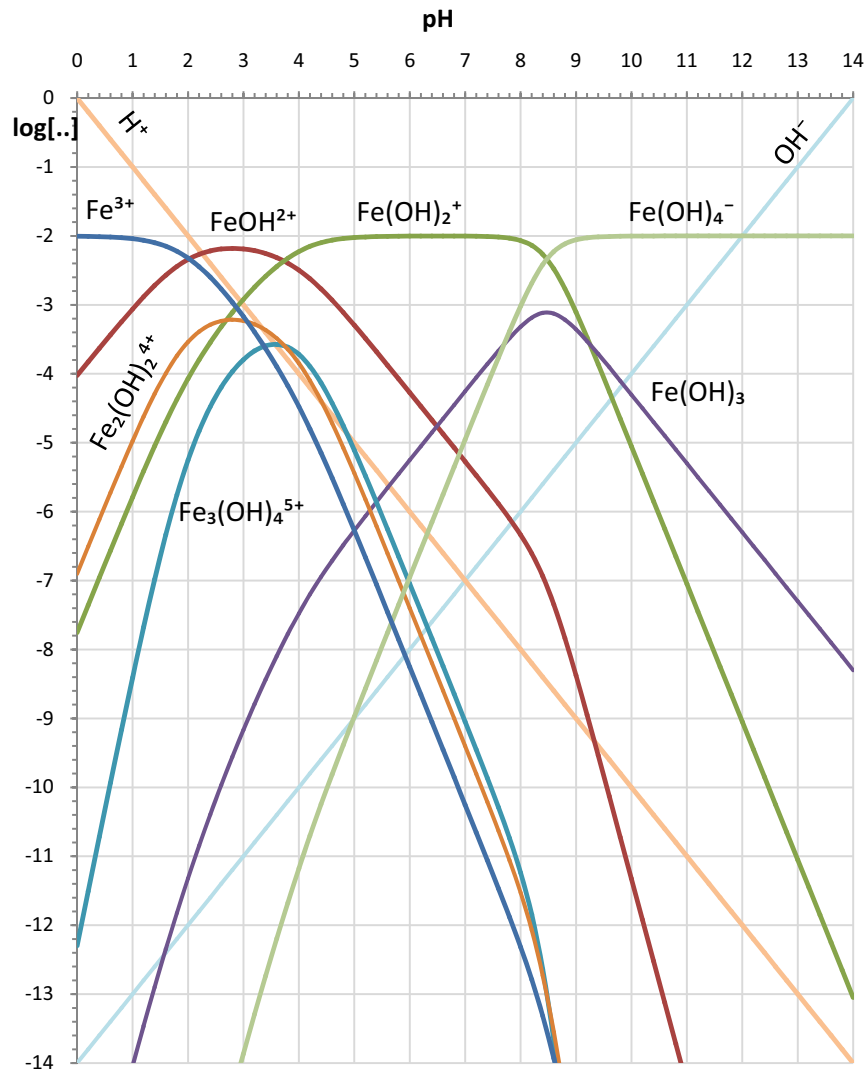
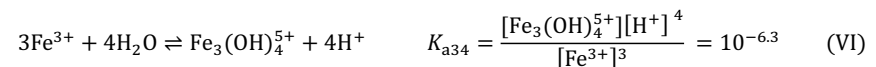
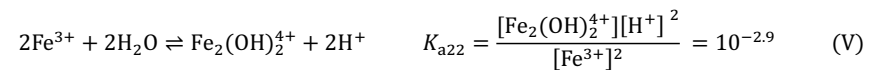
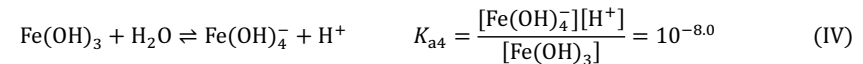
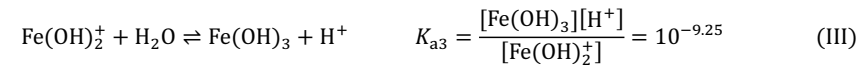
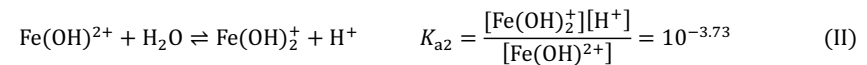
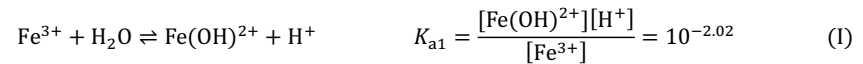
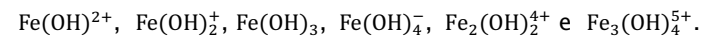


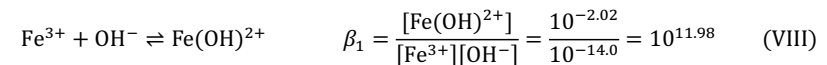
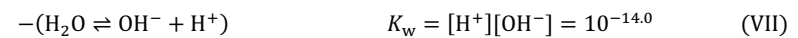
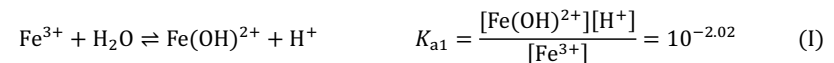
Figura 2.5 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di  $\text{Fe}^{3+}$  (senza includere la reazione di precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ).



Calcolare le costanti di formazione  $\beta_{mx}$  dei sei idrossocomplessi:



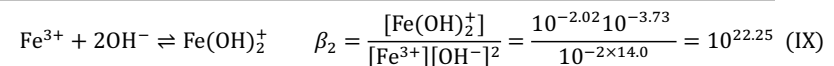
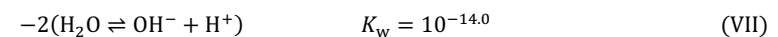
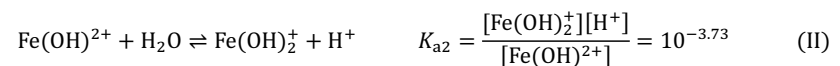
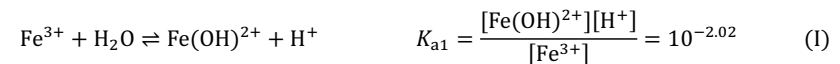
$\beta_1$  è la costante di equilibrio della reazione (VIII) che, come si vede dallo schema sotto, si ottiene combinando la reazione di dissociazione acida (I) con il prodotto ionico dell'acqua:



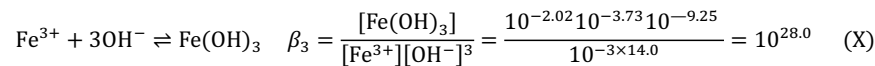
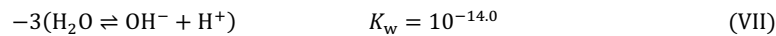
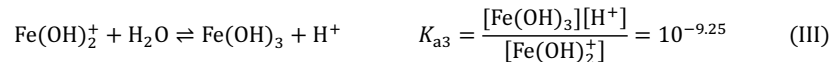
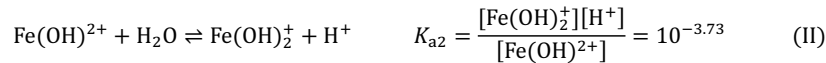
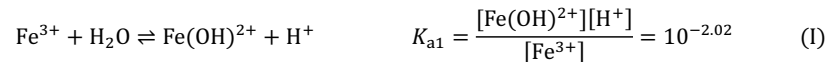
La costante di stabilità del complesso  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  è quindi il rapporto fra  $K_{a1}$  e il prodotto ionico dell'acqua, che è quanto si vede nella relazione (VIII).

Facendo le appropriate combinazioni delle costanti di dissociazione  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{a3}$  e  $K_{a4}$  con il prodotto ionico dell'acqua si possono ottenere  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  e  $\beta_4$ .

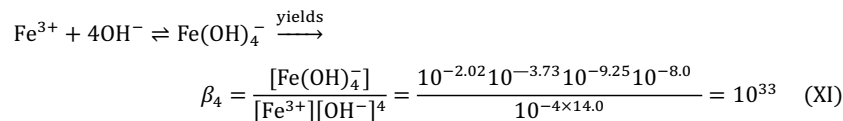
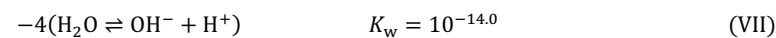
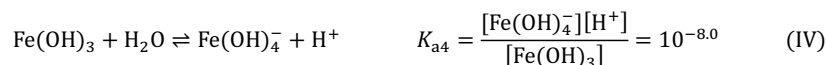
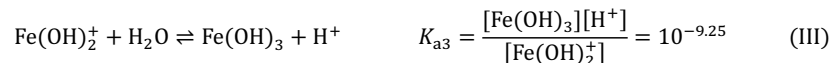
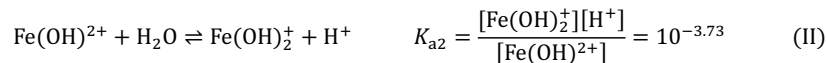
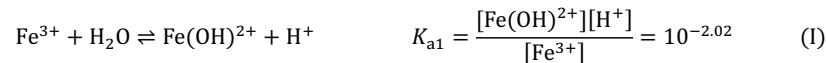
Per  $\beta_2$  si ha:



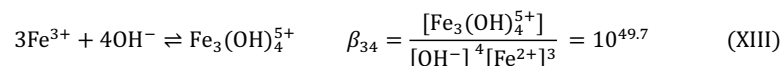
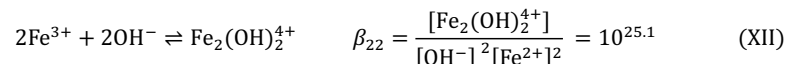
Per  $\beta_3$  si ha:



Per  $\beta_4$  si ha:



Analogamente combinando le reazioni (V) e (VI) con il prodotto ionico dell'acqua si ottengono le costanti di formazione dei complessi polinucleari:



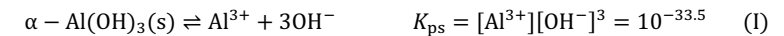
Nella Figura2.5 si può vedere la chimica che è celata dietro le costanti di formazione di idrossocomplessi calcolate sopra. Si può vedere che il catione  $\text{Fe}^{3+}$  è un acido di forza considerevole e gli idrossocomplessi sono formati già a pH acidi. A

pH  $\geq 2$  prevale già l'idrossocomplesso  $\text{FeOH}^{2+}$ . Alla concentrazione rappresentata (0.01 M), le specie polinucleari rappresentano una frazione piccola del ferro in soluzione. Il prodotto di solubilità di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  è solo  $\approx 10^{-38}$ , e ciò implica che dalla soluzione rappresentata in Figura2.5 precipiterà ben presto l'idrossido già a pH acidi.

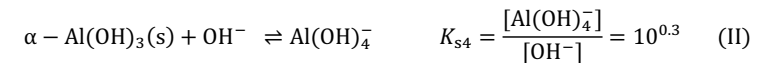
////

#### ESEMPIO II

L'idrossido di alluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  esiste in due forme cristalline  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  (gibbsite) e  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  (bayerite). La gibbsite è la fase stabile a temperatura ambiente. Il suo prodotto di solubilità è:

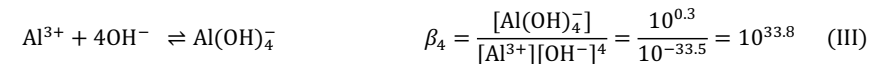
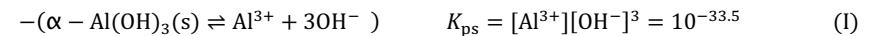


La solubilità dell'alluminio idrossido in soluzioni alcaline è proporzionale alla concentrazione di  $\text{OH}^-$  poiché la reazione di dissoluzione è:



Valutare la costante di stabilità  $\beta_4$  dell'idrossocomplesso  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Sottraendo la reazione (I) dalla (II) si ottiene:



L'idrossido di alluminio è un *idrossido anfotero*, cioè esso, oltre ad essere solubile in acidi, ha anche una cospicua solubilità in alcali. Si può vedere che il comportamento anfotero dell'alluminio è dovuto alla formazione dell'idrossocomplesso anionico  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (alluminato). Ciò si può anche dedurre dalla Figura2.6, che rappresenta la precipitazione di  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  durante uno scan di pH di una soluzione 0.01 molare di alluminio. Si vede che a pH  $\cong 7$ , restano nella soluzione solo tracce di alluminio, sotto forma dell'idrossocomplesso neutro  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Da pH = 7 in poi, la solubilità aumenta a causa della formazione dell'alluminato, ed ha raggiunto valori superiori a 0.01 M a pH intorno a tredici.

////



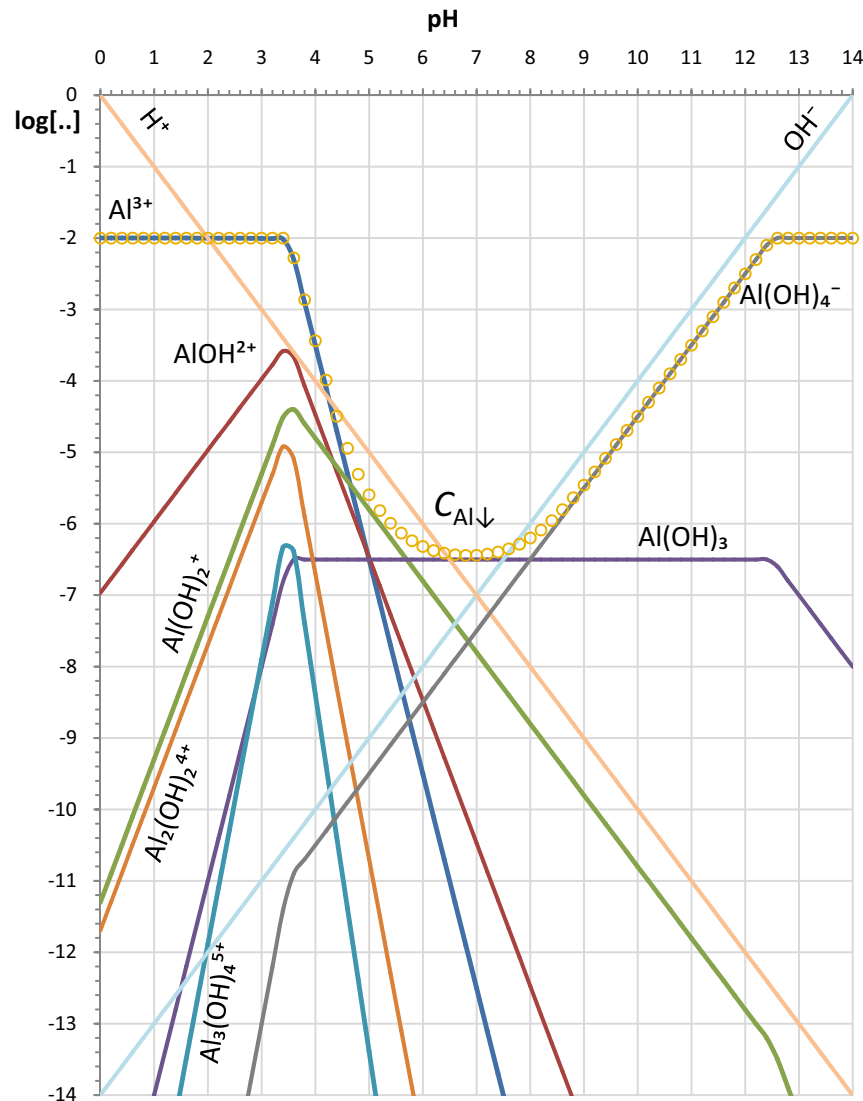


Figura 2.6 - Precipitazione della gibbsite durante lo scan di pH di una soluzione 0.01 M di  $\text{Al}^{3+}$ . La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale di alluminio nella soluzione,  $C_{\text{Al}}$ . L'idrolisi dell'alluminio è particolarmente complessa e nelle soluzioni idrolizzate di alluminio sono presenti numerosi idrossocomplessi polinucleari, alcuni dei quali contengono fino a tredici ioni  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ ).

## 2.4 Complessi con leganti diversi da $\text{OH}^-$ .

### 2.4.1 Reazioni di protonazione del legante

Per trasformare l'acquione in un complesso con un generico legante sarà, in generale, necessario aggiungere alla soluzione del catione il legante, o viceversa. Questo generico legante sarà indicato con L. Il legante, L, è, in generale, una base e, quindi, prima di considerare l'eventuale formazione di complessi con il catione, occorre prendere atto del fatto che esso può essere protonato. Si può pensare che le reazioni di protonazione del legante siano reazioni di formazione di complessi con il catione  $\text{H}^+$ . Una reazione di protonazione del legante è della forma generale (2.19):



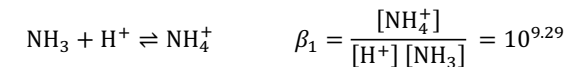
reazione generale di protonazione del legante, L. Il coefficiente  $h$  è un intero.

La costante di equilibrio della generale reazione di protonazione di un legante sarà indicata con  $\beta_h$  ed è espressa dalla relazione (2.20):

$$\beta_h = \frac{[\text{H}_h\text{L}]}{[\text{H}^+]^h [\text{L}]} \quad (2.20)$$

costante di protonazione  $\beta_h$  del legante, L

Il numero di reazioni di protonazione del legante, che occorrerà considerare, dipende dalla natura del legante. Per un legante dotato di un singolo atomo donatore vi è un'unica reazione di protonazione possibile. Questo è, per esempio, il caso dell'ammoniaca per cui l'unica reazione di protonazione da considerare è la seguente:



Si può vedere che la costante di protonazione dell'ammoniaca è uguale al reciproco della costante di dissociazione acida dello ione ammonio. Il caso più semplice è quello di un legante che è la base coniugata di un acido forte. In tal caso nessuna reazione di protonazione è, evidentemente, possibile. Sotto questo caso sono compresi, tra l'altro, gli alogenuri ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ).

All'aumentare del numero di atomi donatori del legante, aumenta anche il numero di reazioni di protonazione, poiché ciascuna coppia di elettroni di ciascun atomo donatore può essere sia impiegata per formare un legame di coordinazione con il metallo sia per formare un legame con il protone.



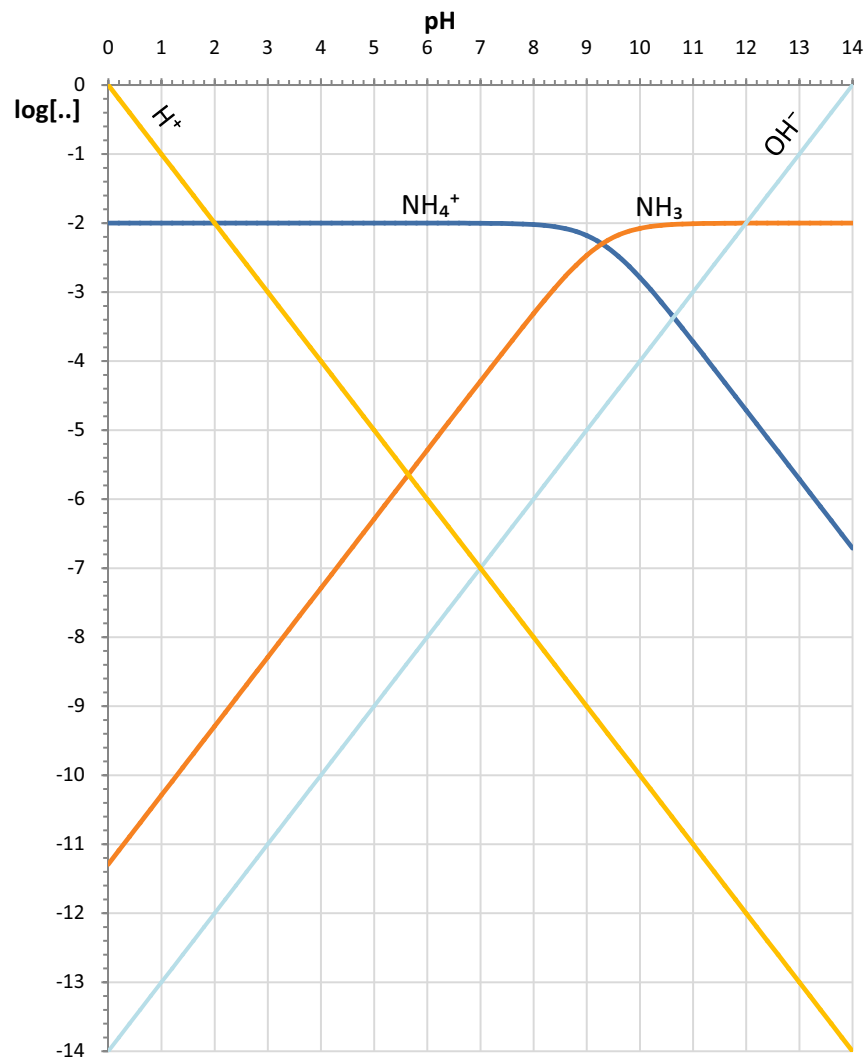


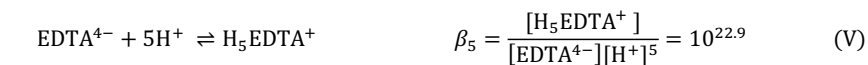
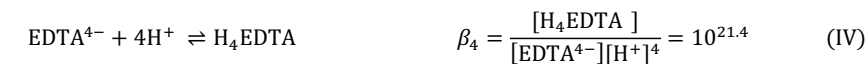
Figura 2.7 – Rappresentazione di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M del legante monodentato NH<sub>3</sub> per presentare le sue proprietà AcidoBase.

Le proprietà AcidoBase di un legante possono essere convenientemente presentate simulando uno scan di pH di una soluzione che contiene un'assegnata concentrazione analitica del legante. Durante lo scan, è calcolata la concentrazione di equilibrio, [...], di ciascuna delle specie presenti nella soluzione, derivate dalla protonazione del legante. I risultati di uno scan di pH possono essere presentati in vario modo. Tuttavia, il modo più diretto è quello di costruire un *grafico logaritmico AcidoBase* del legante. In un grafico logaritmico AcidoBase il log della concentrazione calcolata, di ciascuna specie all'equilibrio, log[...], è riportato in funzione del pH. Nella Figura 2.7 e nella Figura 2.8 sono presentati i grafici logaritmici AcidoBase di soluzioni 0.01 molare, rispettivamente di NH<sub>3</sub> e EDTA<sup>4-</sup>.

Dal confronto di questi due grafici, si può facilmente dedurre che un legante multidentato è, come facilmente prevedibile, da un punto di vista AcidoBase, un'entità molto più complessa di un legante monodentato. Nelle Figure 2.7 si può vedere che, diminuendo il pH al di sotto di ≈ 9.3, l'ammoniaca è trasformata nel suo acido coniugato, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, che è praticamente l'unica specie presente in soluzioni acide. Il comportamento di EDTA<sup>4-</sup> in Figura 2.8 è più complesso. Infatti, per pH ≤ 10, EDTA<sup>4-</sup> è trasformato in specie protonate secondo la sequenza: EDTA<sup>4-</sup> → HEDTA<sup>3-</sup> → H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup> → H<sub>3</sub>EDTA<sup>-</sup> → H<sub>4</sub>EDTA → H<sub>5</sub>EDTA<sup>+</sup> → H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup>. Tuttavia, le specie con carica positiva esistono in concentrazioni apprezzabili solo ai pH più bassi e possono, in generale, essere ignorate.

#### ESEMPIO I

L'EDTA<sup>4-</sup> è una base che può essere protonata con le seguenti costanti di protonazione,  $\beta_n$ :



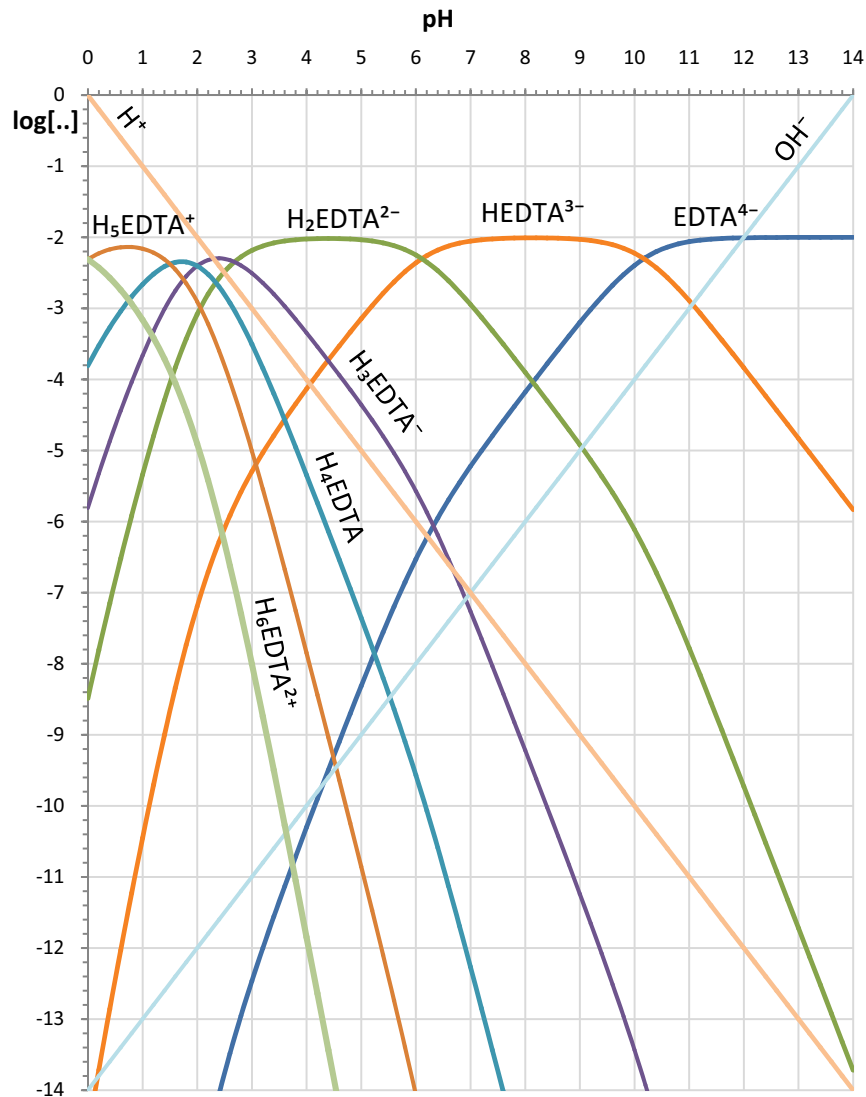
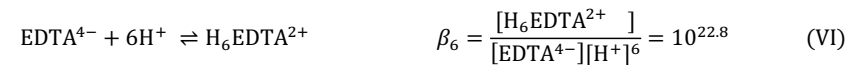


Figura 2.8 – Rappresentazione grafica di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M del legante multidentato EDTA<sup>4-</sup> per presentare le sue proprietà AcidoBase.



Calcolare le costanti di dissociazione acida di H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup> (i.e., K<sub>a1</sub>, K<sub>a2</sub>, K<sub>a3</sub>, K<sub>a4</sub>, K<sub>a5</sub>, K<sub>a6</sub>).

La prima costante di dissociazione acida di H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup>, K<sub>a1</sub>, è data dal rapporto fra β<sub>5</sub> e β<sub>6</sub>. Infatti, la reazione di dissociazione acida di H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup>, si ottiene sottraendo dalla reazione (V) la reazione (VI). In tal modo si ha:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_5\text{EDTA}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}]} = \frac{10^{22.9}}{10^{22.8}} = 10^{0.1} \quad (\text{VII})$$

Analogamente la seconda costante di dissociazione, K<sub>a2</sub>, è il rapporto fra β<sub>4</sub> e β<sub>5</sub>. Si ha:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_4\text{EDTA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_5\text{EDTA}^+]} = \frac{10^{21.4}}{10^{22.9}} = 10^{-1.5} \quad (\text{VIII})$$

La terza costante di dissociazione, K<sub>a3</sub>, è il rapporto fra β<sub>3</sub> e β<sub>4</sub>. Si ha:

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{EDTA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{EDTA}]} = \frac{10^{19.4}}{10^{21.4}} = 10^{-2.0} \quad (\text{IX})$$

La quarta costante di dissociazione, K<sub>a4</sub>, è il rapporto fra β<sub>2</sub> e β<sub>3</sub>. Si ha:

$$K_{a4} = \frac{[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{EDTA}^-]} = \frac{10^{16.7}}{10^{19.4}} = 10^{-2.7} \quad (\text{X})$$

La quinta costante di dissociazione, K<sub>a5</sub>, è il rapporto fra β<sub>1</sub> e β<sub>2</sub>. Si ha:

$$K_{a5} = \frac{[\text{HEDTA}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]} = \frac{10^{10.5}}{10^{16.7}} = 10^{-6.2} \quad (\text{XI})$$

Infine, si vede immediatamente che la sesta e ultima dissociazione dell'acido H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup>, corrisponde alla reazione inversa della reazione (I). Quindi, si ha:

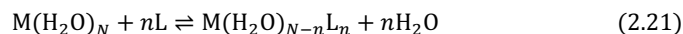
$$K_{a6} = \frac{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]}{[\text{HEDTA}^{3-}]} = \frac{1}{10^{10.5}} = 10^{-10.5} \quad (\text{XII})$$

L'acido H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup> ha allora: pK<sub>a1</sub> = -0.1, pK<sub>a2</sub> = 1.5, pK<sub>a3</sub> = 2.0, pK<sub>a4</sub> = 2.7, pK<sub>a5</sub> = 6.2, pK<sub>a6</sub> = 10.5. I valori di pK<sub>a</sub> si possono facilmente leggere dal grafico logaritmico AcidoBase dell'EDTA di Figura 2.8: il valore di un dato pK<sub>a</sub> coincide con l'ascissa del punto di incontro delle curve delle due specie coniugate connesse dalla reazione di dissociazione acida.

////

### 2.4.2 Reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e un legante esterno, L

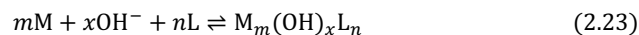
A causa del decorso contestuale delle reazioni di formazione di idrossocomplessi del catione e di protonazione del legante, la semplice aggiunta di un legante ad una soluzione di un catione metallico non è, in sé e per sé, una condizione sufficiente per creare nuovi complessi (infatti, come si vedrà, ciò dipende da molti fattori). Il generico legante, L, sarà chiamato *legante esterno*. Il legante esterno può essere una molecola neutra o un anione ma per semplicità di scrittura, in quel che segue, la carica verrà in generale sottintesa. Tuttavia, in astratto, se nuovi complessi sono formati, essi saranno i prodotti di *reazioni di formazione di complessi*, nel corso delle quali una o più molecole di acqua di coordinazione dell'acquocazione sono sostituite da altrettanti legami di coordinazione con atomi donatori del legante esterno. Infatti, le reazioni di formazione di complessi in acqua sono *reazioni di sostituzione* dell'acqua coordinata da parte del legante esterno (analogamente alle reazioni di sostituzione dell'acqua da parte dell'idrossile per formare idrossocomplessi). Quindi, la generale reazione di formazione di complesso del catione con il legante esterno sarà del tipo:



Anche la scrittura delle reazioni di formazione di complessi fra un catione e un legante esterno può essere abbreviata sottintendendo l'acqua. Reazioni del tipo (2.21) sono correntemente scritte nel seguente modo abbreviato:



La reazione (2.22) non è la forma più generale di reazione di formazione di complesso, e non può rendere conto della varietà di complessi che si possono talvolta osservare, per due ordini di ragioni. Da un lato, i complessi di un catione metallico con un dato legante esterno possono essere polinucleari. Dall'altro, è completamente possibile che si formino specie in cui alcune delle molecole di acqua dell'acquocazione sono sostituite dal legante esterno, L, e altre dallo ione idrossile, OH<sup>-</sup>. Ciò conduce a *specie miste* che hanno la composizione generale  $M_m(OH)_xL_n$  e che sono formate attraverso la reazione generale (2.23):



← definizione di formazione del complesso (m, x, n) →

Applicando la Legge di Azione di massa alla generale reazione (2.23) di formazione di complesso fra un catione e il legante esterno si ha:

$$\beta_{m,x,n} = \frac{[M_m(OH)_xL_n]}{[M]^m [OH^-]^x [L]^n} \quad (2.24)$$

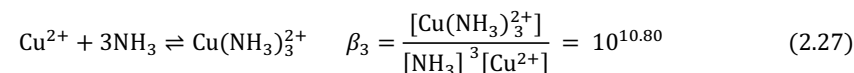
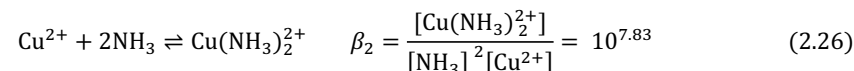
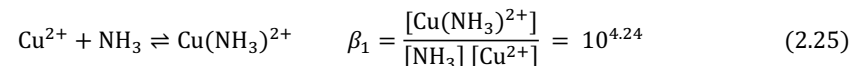
← definizione della costante di formazione del complesso (m, x, n) →

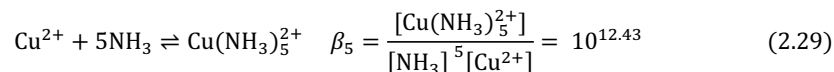
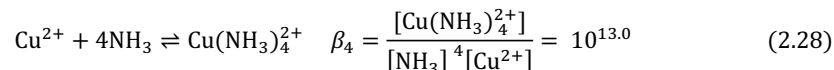
La specie  $M_m(OH)_xL_n$  può essere univocamente identificata attraverso la tripletta di interi ( $m, x, n$ ), cosicché ci si può riferire ad essa come la specie ( $m, x, n$ ). La costante di equilibrio,  $\beta_{m,x,n}$  della reazione (2.23), definita dalla relazione (2.24), è detta *costante di formazione del complesso (m, x, n)*. Specie mononucleari, che contengono solo il legante esterno, saranno rappresentate da triplette del tipo (1, 0, n) e saranno formate attraverso reazioni del tipo (2.22). La costante di formazione di una tale specie mononucleare pura può essere rappresentata semplicemente con il simbolo  $\beta_n$ , qualora ciò non crei equivoci. Si può anche considerare che la generale reazione di formazione di idrossocomplesso (2.5) sia un caso particolare della reazione (2.23), che si ottiene ponendo  $n = 0$ . In tal modo, si possono specificare gli idrossocomplessi con triplette del tipo ( $m, x, 0$ ).

In generale, le reazioni di formazione di complessi, fra un dato catione e un dato legante, saranno numerose poiché è facilmente prevedibile, ed è anche normalmente osservato, che una, due ... o tutte le molecole di acqua dell'acquocazione siano sostituite dal legante esterno per formare complessi mononucleari puri,  $ML_n$ . Inoltre, la formazione di complessi polinucleari,  $M_mL_n$  e di specie miste  $M_m(OH)_xL_n$  sono eventi tutt'altro che rari.

In ogni caso, l'elenco di tutte le reazioni di formazione di complessi osservate fra un dato catione e il legante esterno, e delle corrispondenti costanti di formazione, costituisce il *meccanismo di formazione di complessi*.

In casi semplici, un meccanismo di formazione di complessi può esporre solo reazioni di formazione di complessi puri mononucleari. Questo è, per esempio, il caso del meccanismo di formazione di complessi fra  $Cu^{2+}$  e  $NH_3$  presentato sotto:

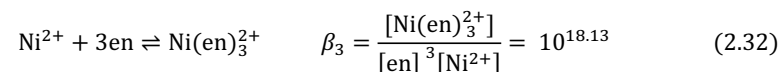
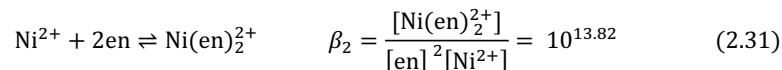
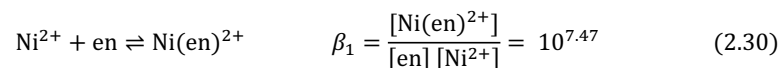




← meccanismo di formazione di complessi fra  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{NH}_3$  →

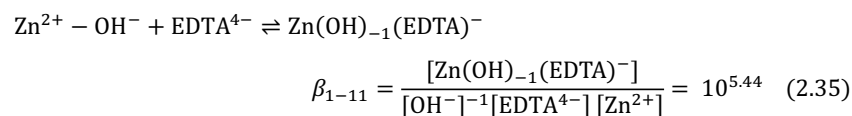
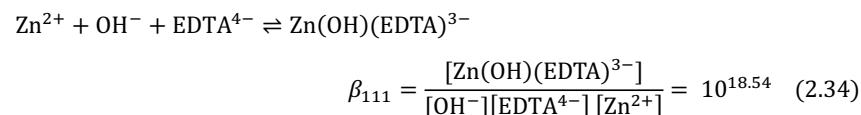
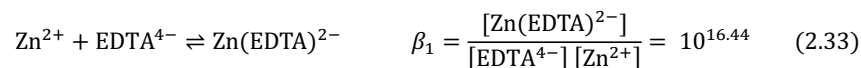
Meccanismi di formazione di complessi analoghi con l'ammoniaca sono anche esibiti da vari altri cationi di transizione fra cui  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.. Ciò è in verità facilmente prevedibile, in quanto l'ammoniaca dispone di una sola coppia di elettroni solitari e può formare un singolo legame di coordinazione.

Anche l'etilediammina, en (=  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), reagisce con numerosi cationi formando esclusivamente complessi mononucleari. Per esempio, il meccanismo di formazione di complessi fra  $\text{Ni}^{2+}$  ed etilediammina è il seguente:



← meccanismo di formazione di complessi fra  $\text{Ni}^{2+}$  e etilediammina →

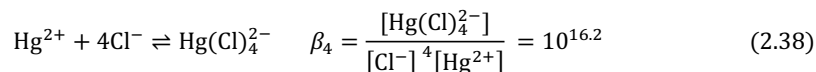
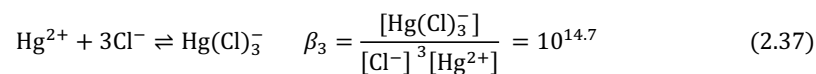
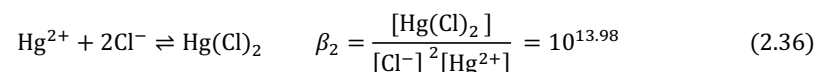
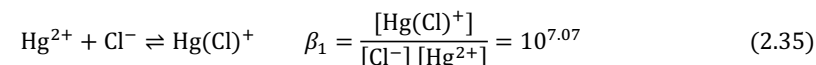
Analogamente, il meccanismo di formazione di complessi fra  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$  espone solo specie mononucleari:



← meccanismo di formazione di complessi fra  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$  →

Un gran numero di cationi metallici reagisce con l'EDTA seguendo un meccanismo di formazione di complessi qualitativamente molto simile a quello fra  $\text{Zn}^{2+}$  e EDTA, benché, naturalmente, il valore delle costanti di formazione dipenda dal particolare catione.

Le costanti di formazione dei complessi del catione con il legante esterno si possono interpretare in termini della stabilità del corrispondente complesso. La stabilità del complesso aumenta all'aumentare del valore della sua costante di formazione. Un'enorme mole di lavoro è stata necessaria per chiarire i meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con una sterminata schiera di leganti, e lo studio comparato dei dati ha, in parte, chiarito i fattori che regolano la stabilità dei complessi metallici. Nel miniDataBase dell'Appendice2 sono presentati i meccanismi di formazione di complessi di un certo numero di leganti con comuni cationi che sono d'interesse per la presente trattazione. Si può giudicare, dal valore delle costanti di formazione espote nei meccanismi presentati sopra e nell'appendice, che l'ammoniaca, l'etilediammina e l'EDTA sono buoni leganti per molti cationi. Ciò è facile da spiegare poiché l'efficacia di un legante è spesso correlata alla sua forza come base (che esprime la sua capacità di legare il protone). Come guida generale, un legante che è una base forte sarà anche in grado di stabilire forti legami di coordinazione con i cationi metallici, specialmente con quelli più piccoli che sono più simili al protone. Per esempio, il cloruro è una base molto più debole dell'ammoniaca, e ciò lascia intuire che anche i legami di coordinazione fra il cloruro e i cationi metallici debbano essere più deboli di quelli dell'ammoniaca. Tuttavia, questo tipo di inferenza va usato con molta cautela poiché vi sono molte eccezioni. Per esempio, a dispetto del fatto che il cloruro è una base estremamente debole ed un legante blando per molti cationi, i complessi di  $\text{Hg}^{2+}$  con il cloruro hanno una considerevole stabilità, come si può dedurre dal seguente meccanismo di formazione di complessi:

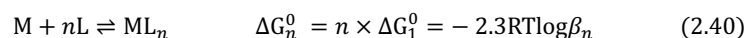


Quando si esamina il meccanismo di reazione di un dato metallo con un dato legante, si trova, pressoché invariabilmente, che le costanti di stabilità,  $\beta_n$ , aumentano all'aumentare di  $n$ . E' facile riscontrare un tale andamento confrontando i valori delle costanti di formazione dei complessi di  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  con  $\text{NH}_3$ , etilendiammina,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$  riportati sopra. Ciò si può comprendere se si tiene conto del fatto che la costante di equilibrio di una reazione riflette la variazione standard di energia libera di Gibbs,  $\Delta G^0$ , che si verifica nel trasformare i reagenti in prodotti sotto condizioni standard.

Sia  $\Delta G^0_1$  la variazione standard di energia libera per la formazione del complesso 1:1 del metallo M con il legante esterno L secondo la reazione (2.39):



La variazione di energia libera standard della reazione (2.40), di formazione del complesso 1: $n$  potrebbe, in astratto, essere  $n \times \Delta G^0_1$ :



Infatti, la reazione (2.40) ripete  $n$  volte il processo della reazione (2.39), cioè la sostituzione di una molecola di acqua di coordinazione con il legante L. Se tale ipotesi è completamente verificata, allora, a causa della relazione logaritmica fra la costante di equilibrio di una reazione e la sua variazione standard di energia libera, si dovrebbe avere:

$$\Delta G^0_n = n \times \Delta G^0_1 \xrightarrow{\text{yields}} \beta_n = (\beta_1)^n \quad (2.41)$$

Secondo la relazione (2.41), la reazione di formazione del complesso 1: $n$ , di un dato catione metallico con un dato legante, dovrebbe avere una costante di formazione pari alla costante di formazione del primo complesso elevata alla  $n$ -esima potenza. In virtù del fatto che le costanti di stabilità hanno di norma valori  $\gg 1$ , ciò implica un rapido aumento della costante  $\beta_n$  al crescere di  $n$ . Si può constatare facilmente, dai meccanismi di formazione di complessi riportati sopra e in appendice, che le cose non stanno esattamente come previsto dalla relazione (2.41), specialmente per i valori alti di  $n$ . Tuttavia, ciò è comprensibile, poiché l'ipotesi che la reazione (2.40) produca una diminuzione di energia libera standard pari a  $n$  volte la diminuzione osservata nella reazione (2.39), non può essere vera in assoluto, a causa, principalmente, dell'operare di due fattori. Il primo è di natura puramente statistica (o *entropica*), e attiene al fatto che la formazione del primo legame di coordinazione, del catione metallico con il legante L, è molto più probabile che non la formazione dei legami successivi. Il primo legante ha  $N$  posizioni disponibili per

formare un legame di coordinazione M-L, mentre i successivi ne hanno solo  $N - n + 1$ . Anzi, il legame del  $n$ -esimo legante avviene su una sfera di coordinazione che contiene già  $n - 1$  leganti, i quali possono essere persino dissociati. In definitiva, l'entrata del  $n$ -esimo legante è statisticamente (i.e., *entropicamente*) sfavorita rispetto al primo, sia perché vi sono solo  $N - n + 1$  posizioni disponibili, sia perché la formazione di un nuovo legame può essere accompagnata dalla dissociazione contestuale di un legante legato da una delle  $n - 1$  posizioni occupate. Quindi, già da questo onnipresente effetto entropico noi dobbiamo dedurre che in generale si avrà più verosimilmente:

$$\beta_n < (\beta_1)^n \quad (2.42)$$

Accanto all'effetto entropico, lungo un meccanismo di formazione di complessi di solito operano effetti *entalpici*, che portano a un'ulteriore diminuzione del rapporto fra costanti di formazione successive. Se il legante è un anione (i leganti cationici sono rari), la sostituzione dell'acqua di coordinazione con l'anione porta gradualmente a un accumulo di carica negativa sul complesso, che, naturalmente, ostacola il legame di ulteriori leganti all'aumentare di  $n$ . Un analogo effetto entalpico è prodotto se il legante è una molecola ingombrante, poiché per alti valori di  $n$  vi è repulsione sterica fra i leganti legati. Tenendo conto degli sfavorevoli effetti entropici ed entalpici, che modificano sostanzialmente le previsioni della relazione (2.41), e con possibili variazioni da caso a caso, le costanti di formazione consecutive seguono spesso una sequenza del tipo:

$$\beta_1 \ll \beta_2 \ll \beta_3 < \beta_4 \leq \beta_5 \cong \beta_6 \quad (2.43)$$

I meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con leganti multidentati sono invariabilmente più semplice ed espongono un minor numero di reazioni. Ciò è confermato dai meccanismi di formazione di complessi di  $\text{Ni}^{2+}$  con etilendiammina e di  $\text{Zn}^{2+}$  con  $\text{EDTA}^{4-}$  riportati sopra.

In pratica  $\text{EDTA}^{4-}$  forma un singolo complesso mononucleare con la stragrande maggioranza dei cationi. Tuttavia, uno dei legami di coordinazione fra il catione metallico e l'EDTA può essere sostituito con un legame di coordinazione con  $\text{OH}^-$ , formando il *complesso basico*  $\text{M}(\text{OH})(\text{EDTA})$ . O il legante può essere protonato a uno dei siti di coordinazione formando il *complesso acido*  $\text{M}(\text{OH})_{-1}(\text{EDTA})$ .

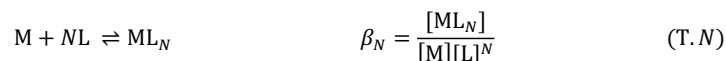
Prego nota che, poiché formalmente il reagente  $\text{OH}^-$  equivale a  $-\text{H}^+$  (ricorda che  $\text{OH}^-$  è una specie formata dalla reazione  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$ ) il complesso  $\text{M}(\text{OH})_{-1}(\text{EDTA})$  si ottiene per protonazione di  $\text{MEDTA}$  e si può equivalente-

mente scrivere MHEDTA (infatti,  $M(OH)_{-1}(EDTA)$  e MHEDTA differiscono solo per una molecola di  $H_2O$ , il che è irrilevante dal punto di vista stechiometrico). Tuttavia, le costanti di formazione di  $M(OH)_{-1}(EDTA)$  e MHEDTA differiscono per il fattore  $K_w$  (i.e., prodotto ionico dell'acqua).

### ESEMPIO I

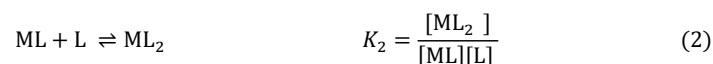
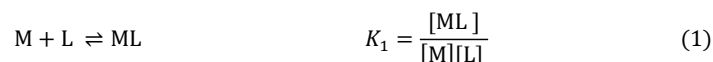
La formazione di complessi in acqua può essere riguardata come un processo graduale, in cui l'acqua coordinata al catione metallico è gradualmente sostituita dal legante esterno. Infatti, un tale processo graduale è molto più probabile della cattura contemporanea di tutti i leganti.

Per esempio, la reazione di formazione di complessi in cui tutta l'acqua di coordinazione è sostituita dal legante esterno si scriverà:

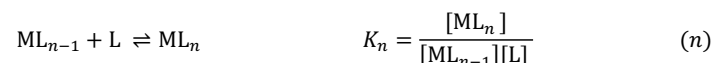


in cui  $N$  è il numero di coordinazione del catione. La reazione di formazione di complesso (T.N) può essere pensata come la somma di  $N$  reazioni parziali, in cui, in ogni step, una singola molecola di acqua di coordinazione è sostituita con un legame di coordinazione con il legante esterno.

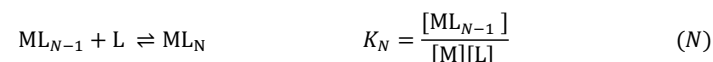
Decomponendo la reazione (T.N) in  $N$  steps successivi si ha:



.....

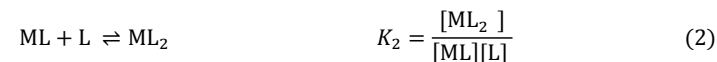
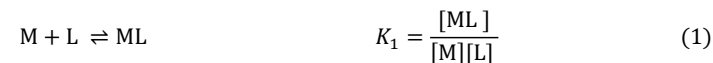


.....

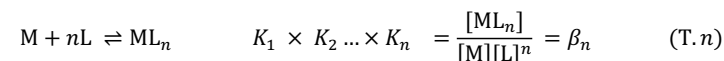


Le reazioni di formazione graduale di complessi da (1) a (N) sono un modo alternativo di scrivere il meccanismo di formazione di complessi del catione M con il legante L. Le costanti di equilibrio  $K_n$  che compaiono in questo meccanismo sono dette *costanti graduali di formazione di complesso*. Qual è la relazione fra le costanti graduali  $K_n$  e le costanti globali di formazione,  $\beta_n$ ?

Se si sommano  $n$  reazioni graduali di formazione di complessi, si ha:



.....



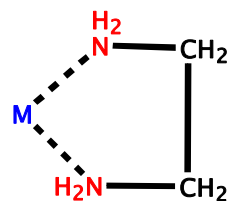
La costante di equilibrio della reazione (T.n), che è la somma di  $n$  processi di sostituzione successiva di un legante, è, per definizione la costante di stabilità  $\beta_n$ . Quindi,  $\beta_n$  è il prodotto delle prime  $n$  costanti di formazione graduali, che è ciò che si vede nella relazione (T.n). In particolare: se  $n=1$ , si ha  $\beta_1 = K_1$ ; se  $n=2$ ,  $\beta_2 = K_1 \times K_2$ ; se  $n=3$ ,  $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$ ; etc...

Si deve capire che la formazione di complessi fra un catione e un legante esterno può essere descritta equivalentemente attraverso le costanti globali o graduali di formazione, poiché esse non sono fra loro indipendenti. ///

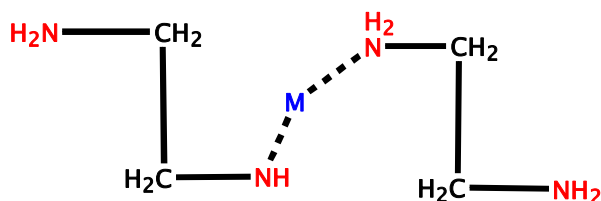
### 2.4.3 Effetto chelante

Un *legante polidentato* è un agente chimico che dispone, in una singola molecola, di due o più centri ricchi di elettroni in grado di formare legami di coordinazione con un singolo catione. I centri di legame dei leganti polidentati sono atomi di ossigeno, azoto, zolfo, etc..., della stessa natura di quelli dei leganti monodentati. Un legante polidentato è anche chiamato *chelante* a causa della caratteristica struttura "a tenaglia" dei risultanti complessi, che sono detti *chelati*. Grazie all'operare di un preciso principio termodinamico (che è noto come *effetto chelante*), un chelante impiega preferenzialmente i suoi siti di coordinazione per occupare le posizioni di coordinazione intorno ad un singolo catione metallico. Le alternative possibili, e cioè che il chelante impieghi i suoi centri di legame indipendentemente per coordinare cationi diversi (con la conseguente formazione di complessi polinucleari), o che due molecole del chelante coordinino lo stesso catione, sono *entropicamente* (statisticamente) sfavorite.

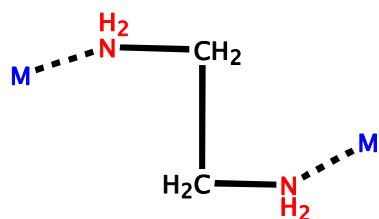
Per esempio, una molecola di etilendiammina,  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$  (= en), può, in astratto, utilizzare le due coppie di elettroni basiche dei due atomi di azoto in differenti modi, come mostrato nella Figura2.9. Tutti e tre i com-



(A) Etilendiammina in funzione chelante



(B) Etilendiammina a ponte fra due cationi



(C) Etilendiammina come legante monodentato

Figura 2.9 – Possibili stechiometrie e strutture dei complessi del catione metallico, M, con il legante bidentato etilediammina.

plessi (A), (B) e (C) realizzano due legami di coordinazione M–NH<sub>2</sub> di energia paragonabile, e perciò ci si aspetterebbe che le soluzioni del catione metallico, M, e di etilediammina contenessero una miscela dei complessi (A), (B) e (C). Tuttavia, il complesso (A) è largamente favorito poiché la reazione:

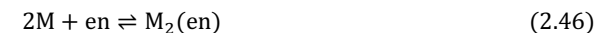


una molecola di en che forma due legami con lo stesso catione (complesso (A))

comporta una variazione di *entropia* più positiva delle reazioni (2.45) e (2.46):



due molecole di en che formano un singolo legame con il metallo (complesso (B))



una molecola di en a ponte fra due cationi (complesso polinucleare (C))

Il complesso chelato M(en) è formato per cattura da parte del metallo, dal disordine prevalente nella soluzione, di una singola molecola di en, la quale stabilisce due legami di coordinazione. Per formare gli stessi due legami di coordinazione attraverso il complesso (B), M(en)(en), il metallo deve ripetere due volte il processo di cattura di una molecola di en, e ciò è statisticamente un processo meno probabile. Quindi, rispetto alla reazione (2.44), la reazione (2.45) è sfavorita. Analogamente, la reazione (2.44) è statisticamente più semplice da eseguire rispetto alla reazione (2.46). Secondo la reazione (2.46), il metallo, dopo aver catturato una molecola di en, deve poi, per stabilire gli stessi due legami di coordinazione presenti nel complesso chelato M(en), catturare, dal disordine della soluzione, un secondo catione metallico. Questa sequenza di due eventi ha una probabilità più bassa del semplice evento di cattura di una molecola di en da parte di un singolo ione metallico, i.e., la reazione (2.44). Il risultato netto è che le reazioni (2.45) e (2.46) sono sostanzialmente proibite, e il chelato M(en) largamente prevale sui complessi M(en)(en) e M<sub>2</sub>(en).

Un complesso chelato inevitabilmente espone una struttura ciclica, ed è ben stipulato che gli anelli a cinque e a sei termini sono i più stabili. Ciò presuppone che gli atomi donatori nella struttura del chelante siano separati da tre o quattro legami covalenti. I leganti inorganici, di solito, non hanno dimensioni tali da soddisfare questa richiesta, e solo le molecole o ioni organici possono



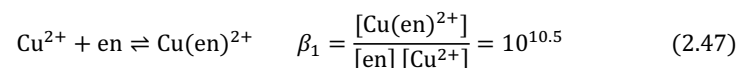
avere le dimensioni minime richieste per un'efficace chelazione del metallo. Naturalmente, è possibile immaginare strutture di leganti polidentati con diversi gruppi donatori, appropriatamente distanziati nella molecola, in grado di formare tre, quattro, cinque, etc..., legami di coordinazione con lo stesso catione metallico. Tali complessi esibiscono strutture contenenti diversi anelli a cinque o a sei termini fusi (o *interlocked*).

Benché, a un'attenta analisi, i singoli legami di coordinazione presenti in un complesso chelato policiclico siano della stessa natura, e di energia paragonabile ai legami dei semplici leganti monodentati inorganici, con lo stesso atomo donatore, i meccanismi di formazione di complessi che coinvolgono chelanti esibiscono due aspetti preminenti.

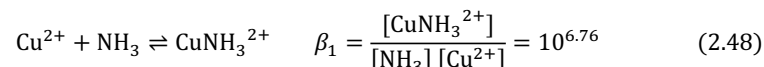
Il primo è che il numero di complessi prodotti all'equilibrio diminuisce via via che aumenta il numero di gruppi donatori sul chelante. Così, un chelante bidentato di norma forma al massimo  $N/2$  differenti complessi, e un chelante tridentato solo  $N/3$ , etc... Per esempio, il nickel forma sei complessi con l'ammoniaca (i.e.,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ,  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$ ) ma solo tre complessi con l'etilendiammina (i.e.,  $\text{Ni}(\text{en})_n^{2+}$ ,  $n = 1, 2, 3$ ). Al limite, un chelante potrebbe essere in grado di occupare tutte le posizioni di coordinazione intorno al metallo, e, in tal caso, verrebbe presumibilmente formata una sola specie di stechiometria 1:1.

Il secondo aspetto è che, poiché nella reazione di formazione del chelato più legami di coordinazione sono formati contemporaneamente, è possibile osservare valori delle costanti di formazione molto più elevati che non durante la formazione di complessi con leganti unidentati della stessa stechiometria. In aggiunta, l'*effetto chelante* anche opera nella direzione di un ulteriore aumento della stabilità dei complessi formati da un agente chelante.

Per esempio, se si considera la reazione:

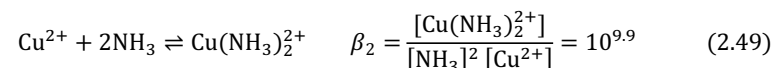


si trova che la costante di formazione del complesso  $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$  è  $\beta_1 = 10^{10.5}$ . Questa costante di formazione è ovviamente enormemente più grande della costante di formazione del complesso  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ :



con la stessa stechiometria e con lo stesso atomo donatore, per via del fatto che in  $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$  sono presenti due legami di coordinazione Cu-N, mentre in

$\text{CuNH}_3^{2+}$  ve ne è uno solo. Ma, anche se si considera la diminuzione di energia libera standard della reazione:



in cui sono formati due legami Cu-N, come nella reazione di formazione di  $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ , si riscontrerà una diminuzione di energia libera standard maggiore nel caso della formazione di  $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ , che non nel caso di  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  (come si può dedurre dalle costanti di equilibrio delle reazioni (2.47) e (2.49)). Analogamente, il complesso  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ , che contiene tre anelli chelati a cinque termini di etilendiammina e sei legami di coordinazione azoto-nickel, ha una costante di formazione di  $2 \times 10^{18}$ , mentre il complesso  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , che ha ancora sei legami di coordinazione azoto-nickel, ma non contiene anelli chelati, ha una costante di formazione di  $5.5 \times 10^8$ .

Questa diminuzione extra di energia libera (aumento della costante di stabilità), che si verifica per la formazione di un complesso chelato, rispetto ad un analogo complesso in cui lo stesso numero di legami di coordinazione è stabilito con un legante monodentato, recante lo stesso centro di coordinazione, è l'effetto chelante.

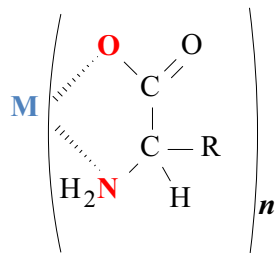
In sintesi, vi è un esteso sinergismo fra la semplificazione del meccanismo di formazione di complessi e l'aumento di stabilità dei complessi formati. Cioè, i meccanismi di formazione di complessi di metalli con i chelanti espongono un numero inferiore di reazioni e costanti di formazioni più elevate, dei meccanismi di formazione di complessi con leganti monodentati. Tale caratteristica è, come si vedrà più avanti, di fondamentale importanza per i metodi analitici che dipendono da una reazione di formazione di complesso.

#### 2.4.4 Chelanti naturali e sintetici

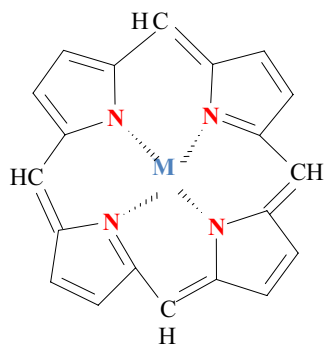
Un generico chelante ha una struttura aperta e flessibile che gli consente di formare complessi, stabilizzati dall'effetto chelante, in pratica indipendentemente dalla natura del catione metallico e dalla geometria di coordinazione di quest'ultimo. Ne consegue che in genere i chelanti sono agenti complessanti scarsamente selettivi.

Per contro, molti leganti naturali, e specialmente biologici, sono chelanti specializzati, e, quasi sempre, esibiscono un'elevata, e talvolta estrema, selettività verso un particolare catione o gruppo di cationi. A un esame approfondi-

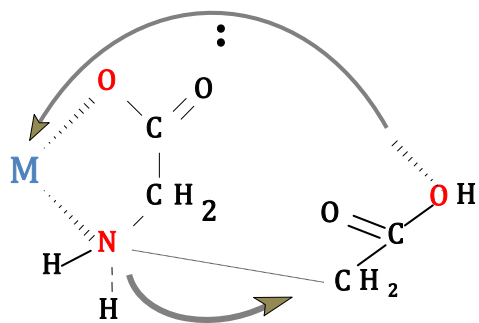




(A) Struttura dei complessi chelati degli aminoacidi



(B) Struttura dei complessi chelati dei metalli con il chelante ciclico porfirina



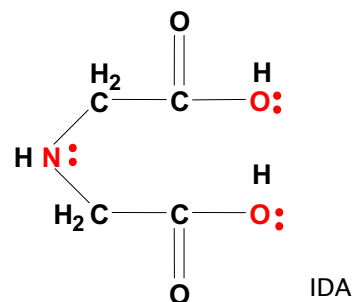
(C) Estensione del motivo strutturale della glicina

to, si trova che tali leganti invariabilmente esibiscono strutture rigide, con gli atomi donatori che occupano posizioni geometricamente fisse. I cationi metallici sono così discriminati in prima istanza sulla base della loro geometria di legame, che deve essere complementare a quella del sito indeformabile di coordinazione del chelante, e poi, eventualmente, sulla base delle dimensioni. I cationi troppo voluminosi saranno incapaci di penetrare il sito di coordinazione, e quelli troppo piccoli non saranno legati stabilmente, poiché i legami di coordinazione avranno lunghezze maggiori di quelle corrispondenti al minimo di energia. L'ingombro sterico nell'immediato intorno del sito di legame può produrre elementi complementari di selettività regolando l'accesso del catione al sito di legame. La rigidità e la geometria del sito di coordinazione sono riconosciute come importanti elementi di reale e generale selettività di un chelante. In astratto, sembra possibile progettare chelanti che esibiscano qualunque desiderato grado di selettività, e questo rappresenta un importante settore di ricerca della chimica di coordinazione.

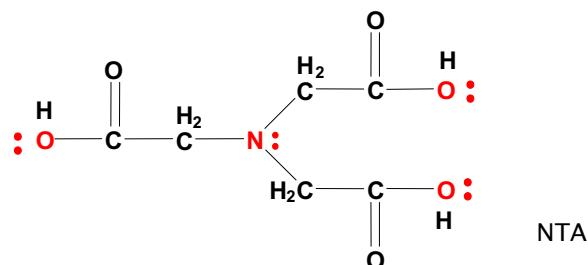
Gli aminoacidi,  $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$ , che sono fra i più comuni chelanti incontrati nei sistemi naturali, sono leganti bidentati, che formano anelli eterociclici a cinque termini, e che sono in grado di complessare un gran numero di cationi (Figura 2.9A). La maggior parte dei meccanismi di reazione degli aminoacidi con vari metalli espongono due o tre specie di stechiometria  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}_2$  e  $\text{ML}_3$  (vedi l'amminoacido glicina nel miniDataBase dell'appendice).

Per contro, la porfirina, e i suoi derivati, offrono un esempio di chelante specializzato, capace di complessare solo un ristretto numero di cationi che siano in grado di adattarsi al suo indeformabile sito di coordinazione (Figura 2.9B). I leganti porfirinici costituiscono un gruppo di grande importanza nei sistemi biologici, dove fungono da trasportatori di ioni specifici (ionofori). Il motivo di base dei complessi della porfirina, con quattro anelli a sei termini interlocked, può essere variamente modulato attraverso opportune sostituzioni sugli anelli pirrolici, o addirittura inglobato nella struttura di una proteina, originando un gran numero di chelanti dotati di eccellente selettività. Può essere una fertile strategia cercare ispirazione dalla struttura e dalla funzione dei chelanti naturali per progettare *ex novo* strutture di leganti che realizzano un desiderato obiettivo.

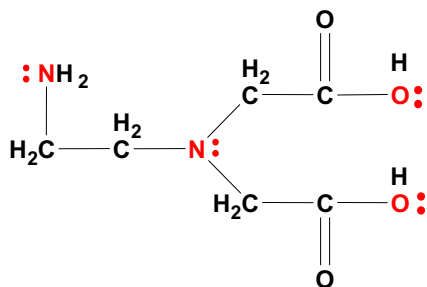
Infatti, un gruppo di chelanti sintetici di grande interesse si ottiene estendendo il motivo strutturale presente nell'amminoacido glicina. Chelanti, in grado di formare più anelli eterociclici a cinque termini fusi, si possono sintetizzare sostituendo gli atomi di idrogeno sull'azoto con radicali acetile,



(A) Struttura e siti di coordinazione dell'acido imminodiacetico (IDA)



(B) Struttura e siti di coordinazione dell'acido nitrilotriacetico



(C) Struttura e siti di coordinazione dell'acido N-(2-amminoetil) imminodiacetico

Figura 2.10 - Strutture di alcuni chelanti sintetici

(-CH<sub>2</sub>COOH; Figura2.9C). Il primo rappresentante di questa strategia è l'acido imminodiacetico (IDA), che è un legante tridentato (Figura2.10A). L'IDA è una base trivalente, con costanti di protonazione  $\beta_1 = 10^{9.8}$ ,  $\beta_2 = 10^{12.6}$ ,  $\beta_3 = 10^{14.5}$ . L'IDA è un chelante in grado di complessare un vasto numero di cationi, dai voluminosi cationi dei metalli alcalino terrosi fino ai piccoli e fortemente acidi cationi tripositivi dei metalli di transizione. I gruppi carbossilato sono solo debolmente basici e in tal modo i complessi sono formati anche in soluzioni acide.

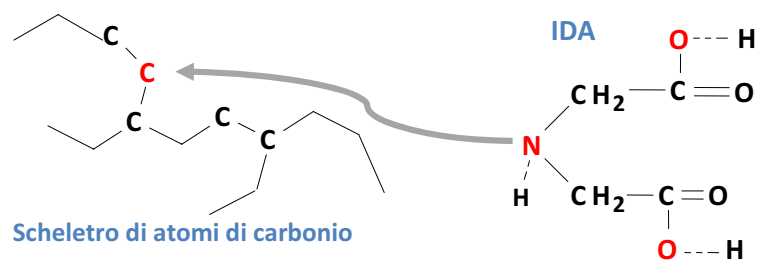
L'acido nitrilotriacetico (NTA) presenta tre radicali acetile, -CH<sub>2</sub>COOH, sull'atomo di azoto della glicina (Figura2.10B). Il NTA estende il motivo strutturale dell'IDA. È un chelante tetradentato, molto efficace, in grado di complessare in pratica tutti i cationi metallici.

Un chelante, che dovrebbe presentare sia le capacità coordinanti dell'IDA che dell'etilendiammina, è l'acido N-(2-amminoetil)iminodiacetico, che corrisponde alla struttura di Figura2.10C. Tuttavia, esso non sembra presentare particolari capacità rispetto alle polietilenammine.

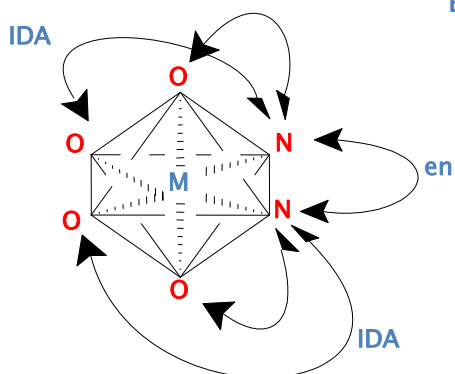
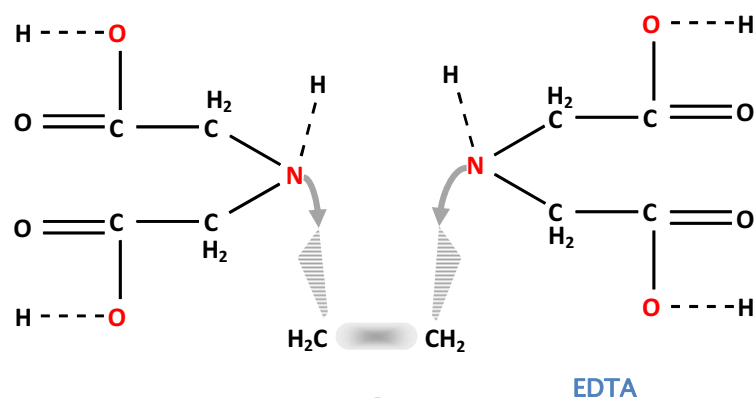
Una strategia, che si è rivelata di successo, consiste nel sintetizzare derivati dell'acido imminodiacetico (IDA), trasferendo i siti di legame dell'IDA in consciamente selezionate posizioni dello scheletro di atomi di carbonio di un gran numero di composti organici (Figura2.11A). Si possono sostituire uno, due o più gruppi imminodiacetici producendo leganti con molti atomi donatori che sono potenti agenti chelanti. La struttura recante i gruppi imminodiacetici può essere progettata per conferire al legante che ne risulta le proprietà desiderate.

Il gruppo imminodiacetico è un chelante tridentato, e due gruppi imminodiacetici, opportunamente distanziati e orientati l'uno rispetto all'altro, danno origine ad un legante esadentato, che, in astratto, può essere in grado di occupare fino a sei posizioni di coordinazione intorno al metallo, e di sostenere meccanismi di reazione che presentano un solo complesso di stechiometria 1:1. Il più semplice ed anche il più fortunato legante ottenuto da questa strategia è l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), che è costituito da due gruppi imminodiacetici separati da due atomi di carbonio metilenici (vedi Figura2.11B).

La ragione della grande efficienza dell'EDTA risiede nella circostanza che esso riunisce il motivo strutturale dell'IDA con quello dell'etilendiammina, come si può vedere dal fatto che gli atomi di azoto dell'EDTA sono situati, l'uno rispetto all'altro, come nell'etilendiammina. I complessi dell'EDTA sono co-



(A) Sostituzione di gruppi imminodiacetici su una catena di atomi di carbonio.



(B) Sintesi dell'EDTA, per sostituzione di due gruppi imminodiacetici sull'etilene e struttura tridimensionale dei chelati dell'EDTA.

Figura 2.11 - Rappresentazione della logica strutturale dell'EDTA e degli acidi poliamminocarbossilici.

stituiti da due gruppi di due anelli a cinque termini, che rappresentano il motivo strutturale dell'IDA. I quattro anelli sono quindi fusi in una singola struttura da un altro anello a cinque termini, che coinvolge i due atomi di azoto, secondo il motivo strutturale presente nell'etilendiammina:

Aumentando la lunghezza della catena metilenica che separa i due gruppi imminodiacetici, si può produrre una serie di leganti analoghi dell'EDTA (vedi Figura2.12A). Il primo membro di questa serie, l'acido trimetilendinitrilotetraacetico (TMDTA,  $\gamma = 1$ ), è molto simile all'EDTA, con la sola differenza che nella struttura dei complessi di questo legante l'anello a cinque membri dell'en, presente nell'EDTA, è sostituito dall'anello a sei membri della trimetilendiammina. Come facilmente prevedibile si osserva una graduale caduta della stabilità dei complessi per  $\gamma \geq 2$ , poiché ciò richiede la chiusura di anelli con più di sei termini.

L'acido (1,2-cicloesilene)dinitrilotetraacetico (CDTA o DCTA) ha due gruppi imminodiacetici sull'anello del cicloesano, e produce una situazione che è molto simile a quella dell'EDTA, benché una certa rigidità ed ingombro strutturale siano introdotti dalla presenza dell'anello idrocarburico (vedi Figura2.12B). È stata studiata sia la forma *cis* sia la forma *trans* del CDTA. Il *trans*-CDTA è uno dei più forti complessanti noti, mentre la forma *cis* è molto meno efficace, probabilmente a causa di una sfavorevole orientazione dei due gruppi imminodiacetici l'uno rispetto all'altro. Sono anche stati studiati gli analoghi del *trans*-CDTA, ottenuti dal ciclobutano e dal ciclopentano (CPDTA).

Nella Figura2.12 sono anche presentate le strutture di EEDTA e di EGTA. Di questi, l'EGTA è quello più impiegato nella pratica analitica. Sono anche stati studiati i tioanaloghi di EEDTA e di EGTA, ma non sono d'impiego comune. Infine, tra gli innumerevoli derivati dell'acido imminodiacetico è d'obbligo menzionare il DTPA, il TTHA e HEDTA che sono agenti complessanti di grande potenza (vedi Figura2.13).

Di gran lunga il più noto e largamente usato, dei derivati dell'acido imminodiacetico, è l'EDTA, ma *trans*-CDTA, EGTA e DTPA sono valide alternative. Tutti questi leganti sono acidi multiprotonici,  $H_hL$ , con  $h$  variabile fra quattro e sei, e, quindi, in soluzione, essi sono variamente protonati dipendentemente dal pH.

I meccanismi di reazione di EDTA, CDTA, EGTA e DTPA con un gran numero di metalli sono molto semplici riducendosi, in ampi intervalli di pH, alla reazione:  $M + L \rightleftharpoons ML$ . Nel complesso ML, il chelante occupa completamente la

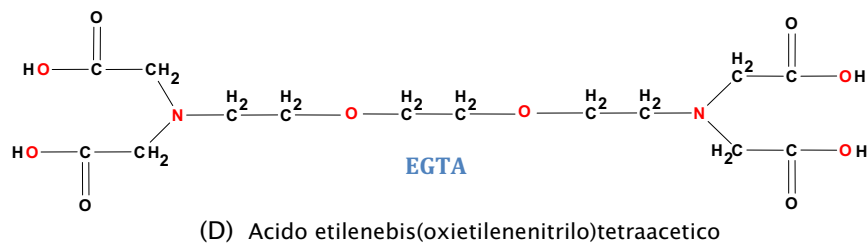
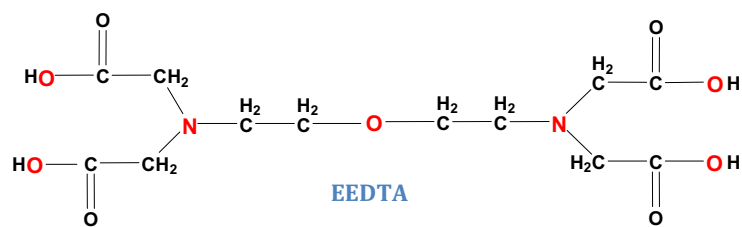
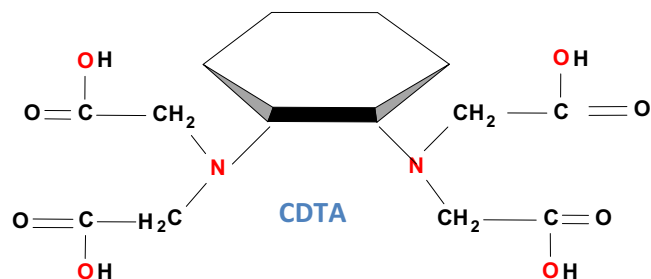
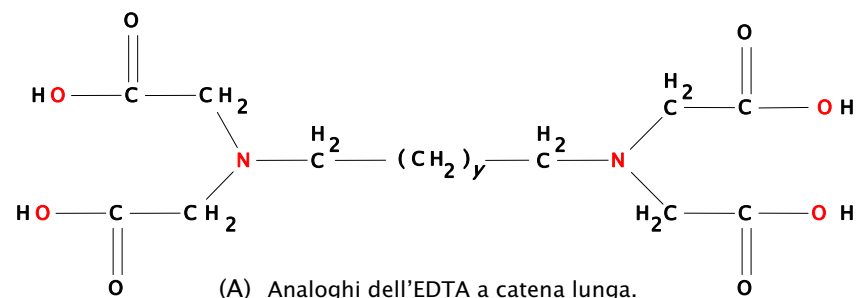


Figura 2.12 - Strutture di acidi poliamminocarbossilici analoghi dell'EDTA

sfera di coordinazione del metallo. Tuttavia, i singoli legami di coordinazione M-L sono gradualmente scissi all'aumentare dell'acidità della soluzione, con formazione di complessi protonati di stechiometria MHL, MH<sub>2</sub>L, etc... In soluzioni molto basiche, OH<sup>-</sup> è anche in grado di scindere uno o più legami M-L con formazione di specie basiche miste, MOHL, M(OH)<sub>2</sub>L, etc... Solo nel caso di DTPA, EGTA e TTHA, che chiaramente hanno un numero di siti di coordinazione in eccesso rispetto alle esigenze della maggior parte dei cationi, sono formate specie polinucleari di stechiometria M<sub>2</sub>L.

EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA, che sono i chelanti più interessanti di questo vasto gruppo, formano complessi stabili con praticamente tutti i cationi metallici, e la stabilità generalmente aumenta, *in primis*, all'aumentare della carica sul catione, e *in secundis* al diminuire del suo raggio ionico, secondo uno schema ben collaudato (vedi l'Appendice2 per le costanti di stabilità di EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA con numerosi comuni cationi).

L'abilità dei leganti qui in discussione di complessare in maniera scarsamente selettiva quasi tutti i metalli è, da un lato, un fatto desiderabile in quanto è in linea di principio possibile complessare tutti i cationi con un singolo agente chelante. L'aspetto negativo di questa diffusa capacità di complessazione è la scarsa selettività verso i metalli, che, può creare difficoltà quando sia richiesto al legante di discriminare fra cationi diversi.

Per esempio, ognuno di questi leganti è perfettamente adatto per la determinazione di Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup> in un campione, mediante una titolazione complessometrica, se presenti da soli. In una miscela di Ca e Mg sarà solo possibile determinare la somma di questi due metalli, a meno che uno dei due non venga preventivamente separato. Ciò dipende dal fatto che, benché i complessi di Mg<sup>2+</sup> con i leganti poliamminocarbossilici siano invariabilmente meno stabili di quelli di Ca<sup>2+</sup>, il gap fra le costanti di formazione non è sufficiente a consentire la determinazione separata dell'uno in presenza dell'altro. Da questo punto di vista il legante più promettente, nel particolare caso di calcio e magnesio, è l'EGTA, che esibisce un'inusuale caduta della costante di formazione nel passare da Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>.

È utile aggiungere che l'uso analitico dei leganti poliamminocarbossilici è strettamente legato con lo sviluppo e l'uso di appropriati *indicatori metallo-cromici*. Alcuni indicatori metallocromici comuni, come per esempio l'arancio xilenolo (vedi struttura nell'Appendice1), sono stati creati attraverso una strategia analoga a quella di sintesi degli acidi poliamminocarbossilici, sostituendo gruppi IDA sulle strutture di indicatori AcidoBase e di coloranti.

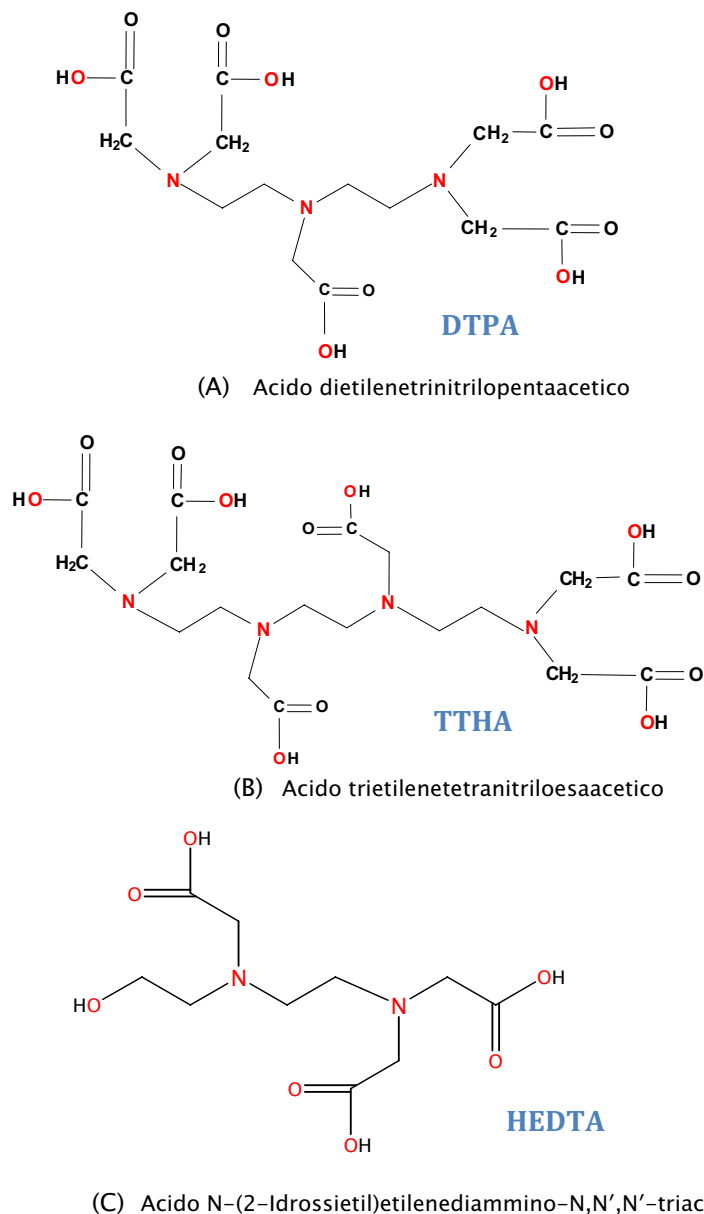


Figura 2.13 - Strutture di acidi poliamminocarbossilici analoghi dell'EDTA: DTPA, TTHA e HEDTA.

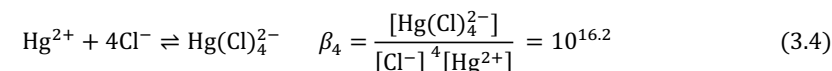
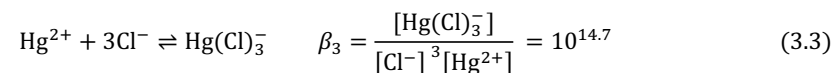
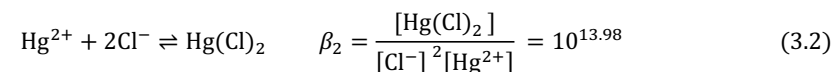
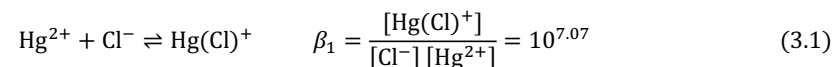
## Capitolo 3

### Le Conseguenze Chimiche del Meccanismo di Formazione di Complessi fra un Catione Metallico e un Legante Esterno

#### 3.1 Grafici di distribuzione dei complessi

Per trasmettere i fatti chimici che si celano dietro un postulato meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e un legante esterno, sono usate un gran numero di rappresentazioni grafiche. Sono molto comuni *Grafici di distribuzione dei complessi*, in cui è rappresentata la frazione di metallo, presente nella soluzione sotto forma di ciascun complesso, in funzione del log della concentrazione del legante. Se sono formate solo specie mononucleari, questo tipo di grafico può essere facilmente calcolato e non dipende dalla concentrazione totale del metallo nella soluzione.

Considera, per esempio, la formazione di complessi fra il catione  $\text{Hg}^{2+}$  e il legante esterno  $\text{Cl}^-$  secondo il seguente meccanismo:



← meccanismo di formazione di clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$  →

Se si assume che le reazioni di formazione di complessi da (3.1) a (3.4) siano le uniche reazioni in cui è coinvolto lo ione  $\text{Hg}^{2+}$ , il calcolo delle concentrazioni delle sei differenti specie presenti in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  (i.e.,  $[\text{Hg}^{2+}]$ ,  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{HgCl}^+]$ ,  $[\text{HgCl}_2]$ ,  $[\text{HgCl}_3^-]$  e  $[\text{HgCl}_4^{2-}]$ ) è sempre riducibile alla soluzione di un sistema di sei equazioni

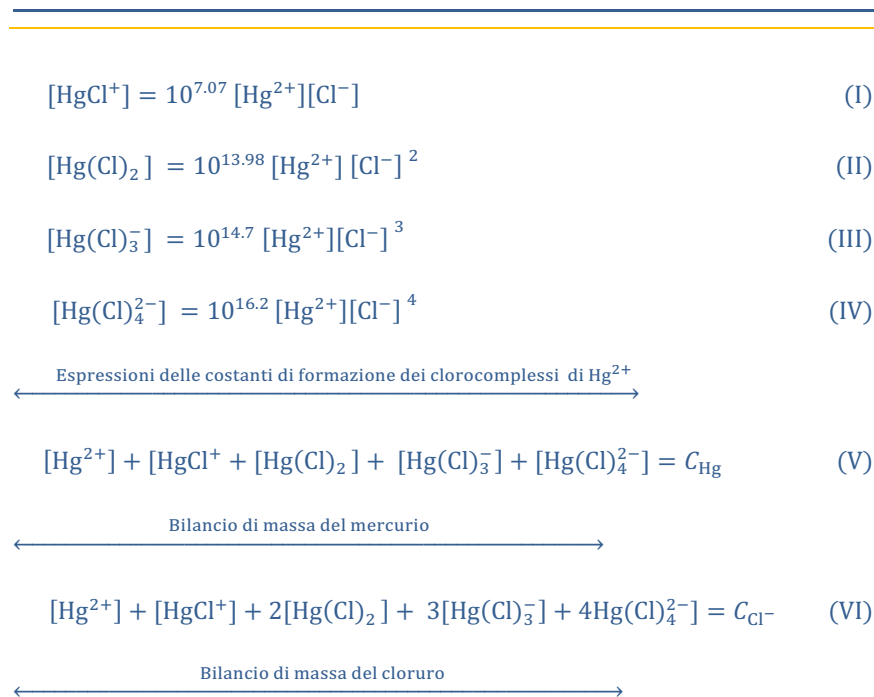


Figura 3.1 - Sistema di sei equazioni in sei incognite per il calcolo delle sei concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione che contiene una concentrazione analitica  $C_{\text{Hg}}$  molare di  $\text{Hg}^{2+}$  e  $C_{\text{Cl}^-}$  molare di cloruro. Il sistema è costituito dalle espressioni delle quattro costanti di formazione dei clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$ , dal bilancio di massa del mercurio e dal bilancio di massa del cloruro. È implicitamente assunto che le reazioni di formazione di clorocomplessi da (3.1) a (3.4) siano le uniche in cui siano coinvolti il catione  $\text{Hg}^{2+}$  e il legante  $\text{Cl}^-$ .

nelle sei concentrazioni di equilibrio incognite. Tale sistema è costituito dalle quattro relazioni derivate dall'applicazione della LAM alle quattro reazioni di formazione di clorocomplessi da (3.1) a (3.4), da un bilancio di massa del mercurio e da un bilancio di massa del cloruro (vedi Figura3.1).

Per ciascuna delle specie  $\text{HgCl}_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) nella soluzione, si può definire, una frazione  $f_{\text{HgCl}_n}$ , che rappresenta il rapporto fra la concentrazione di equilibrio di  $\text{HgCl}_n$ , i.e.,  $[\text{HgCl}_n]$ , e la concentrazione totale del metallo nella soluzione, i.e.,  $C_{\text{Hg}}$ . Per definizione, si ha:

$$f_{\text{HgCl}_n} = \frac{[\text{HgCl}_n]}{C_{\text{Hg}}} \quad (3.5)$$

← Definizione della frazione  $f_{\text{HgCl}_n}$  di mercurio presente sotto forma della specie  $\text{HgCl}_n$  →

Nel caso dei clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$  sono quindi definite cinque frazioni, rispettivamente:

$$f_{\text{Hg}^{2+}}, f_{\text{HgCl}^+}, f_{\text{HgCl}_2}, f_{\text{HgCl}_3^-}, f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$$

Sotto le assunzioni fatte, le frazioni  $f_{\text{HgCl}_n}$ , dipendono esclusivamente dalla concentrazione del legante libero,  $[\text{Cl}^-]$ , nella soluzione.

Per esempio, secondo la definizione,  $f_{\text{Hg}^{2+}}$  è data da:

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{C_{\text{Hg}}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}(\text{Cl})^+] + [\text{Hg}(\text{Cl})_2] + [\text{Hg}(\text{Cl})_3^-] + [\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}]} \quad (3.6)$$

Per ricavare l'espressione (3.6), è stato usato il bilancio di massa del mercurio (relazione (V) della Figura3.1) al posto di  $C_{\text{Hg}}$ .

Nell'espressione di  $f_{\text{Hg}^{2+}}$  si possono sostituire le concentrazioni dei complessi al denominatore con le relazioni (I), (II), (III) e (IV) della Figura3.1. Si ha:

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + 10^{7.07}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$

yields  
→

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (3.7)$$

Procedendo analogamente con le frazioni  $f_{\text{HgCl}^+}$ ,  $f_{\text{HgCl}_2}$ ,  $f_{\text{HgCl}_3^-}$ ,  $f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$  si ottengono le espressioni della Figura3.2.

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{1}{1+10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{I})$$

$$f_{\text{HgCl}^+} = \frac{10^{7.07}[\text{Cl}^-]}{1+10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{II})$$

$$f_{\text{HgCl}_2} = \frac{10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2}{1+10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{III})$$

$$f_{\text{HgCl}_3^-} = \frac{10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3}{1+10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{IV})$$

$$f_{\text{HgCl}_4^{2-}} = \frac{10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4}{1+10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98} [\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7} [\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2} [\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{V})$$

Figura 3.2 - Espressioni delle frazioni  $f_{\text{Hg}^{2+}}$ ,  $f_{\text{HgCl}^+}$ ,  $f_{\text{HgCl}_2}$ ,  $f_{\text{HgCl}_3^-}$ ,  $f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$  in una soluzione di  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ . Ciascuna frazione rappresenta la frazione del metallo totale nella soluzione che è presente sotto forma della specie indicata. Si può vedere che le frazioni dipendono esclusivamente dalla concentrazione del legante libero, i.e.,  $[\text{Cl}^-]$ , e sono indipendenti dalla concentrazione del metallo.

Si può vedere dalla Figura 3.2 che le frazioni  $f_{\text{HgCl}_n}$ , sono indipendenti dalla concentrazione del catione e dipendono solo dalla concentrazione del legante libero.

Un grafico che rappresenta le frazioni  $f_{\text{HgCl}_n}$ , moltiplicate per 100, in funzione di  $\text{pCl}^- = -\log[\text{Cl}^-]$ , è chiamato *grafico di distribuzione dei complessi*. Il grafico di distribuzione dei clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$  è presentato in Figura 3.3. Nel grafico di distribuzione vi è una curva per ogni complesso presente nella soluzione. Una verticale tracciata nel grafico di distribuzione, a un arbitrario  $\text{pCl}^-$ , intercetta ciascuna curva in un punto la cui ordinata rappresenta la frazione percentuale di mercurio che è presente sotto forma del complesso indicato sulla curva.

Dal grafico di distribuzione si può, a colpo d'occhio, apprezzare in che modo la composizione di equilibrio della soluzione evolve al variare della concentrazione del legante esterno. Per esempio, dal grafico di distribuzione dei complessi di  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  di Figura 3.3, si può vedere che ad alti  $\text{pCl}^-$  (basse concentrazioni di cloruro) il mercurio non è complessato ed esiste principalmente sotto forma del catione libero  $\text{Hg}^{2+}$ . Tuttavia, già quando la concentrazione del cloruro libero nella soluzione è solo  $\approx 10^{-9}$  M, comincia a formarsi il complesso  $\text{HgCl}^+$ . All'aumentare del cloruro nella soluzione, la concentrazione di  $\text{HgCl}^+$  aumenta fino a un massimo e poi declina a causa della formazione di  $\text{HgCl}_2$ .  $\text{HgCl}_2$  appare come un complesso dotato di eccezionale stabilità, che domina lo scenario in un ampio range di concentrazioni di cloruro. Per contro,  $\text{HgCl}_3^-$  è una specie secondaria che esiste solo in un intervallo ristretto di concentrazioni di cloruro, e rappresenta sempre una frazione piccola ( $\approx 20\%$ ) del metallo totale nella soluzione. In altre parole, sarà impossibile preparare soluzioni di  $\text{Hg}^{2+}$  e cloruro che contengono  $\text{HgCl}_3^-$  come specie prevalente. Secondo uno schema ben collaudato, a concentrazioni del legante libero sufficientemente alte si forma e predomina il complesso con il più alto rapporto legante : metallo. Quindi,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  è la specie limite e rappresenta il punto di arrivo delle reazioni di formazione di clorocomplessi. Dal diagramma di distribuzione, si può apprezzare che, per produrre  $\text{HgCl}_4^{2-}$  come specie prevalente nella soluzione, occorrono concentrazioni di cloruro libero (e quindi anche di cloruro totale) al di sopra di  $\approx 0.1$  molare.

Prego nota che un grafico di distribuzione dei complessi fornisce una rappresentazione astratta di un meccanismo di formazione di complessi, basata sull'assunzione che il catione metallico e il legante siano coinvolti solo nelle reazioni di formazione di complessi espresse in tale meccanismo.

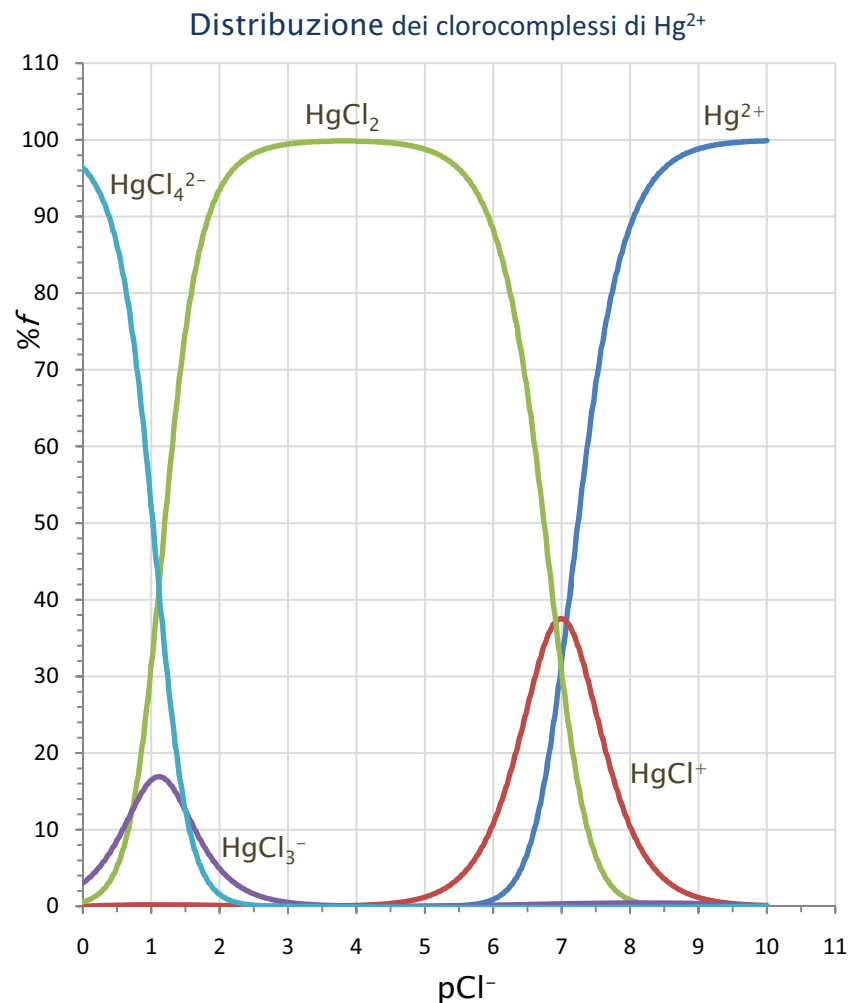


Figura 3.3 - Distribuzione di  $\text{Hg}^{2+}$  fra i clorocomplessi in funzione di  $\text{pCl}^- = -\log[\text{Cl}^-]$  in una soluzione di  $\text{Hg}^{2+}$  e cloruro. L'ordinata rappresenta la frazione percentuale di mercurio totale nella soluzione presente sotto forma di ciascun complesso, i.e.,  $100 \times [\text{HgCl}_i] / C_{\text{Hg}}$ .

Nella pratica, una tale situazione si può strettamente realizzare solo quando il legante esterno è la base coniugata di un acido forte e le reazioni di formazione di complessi sono condotte a un pH sufficientemente acido per sopprimere l'idrolisi del catione metallico.

### 3.2 <Scans di pL>

Un modo più realistico di rappresentare le conseguenze chimiche di un meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e un legante esterno è quello di far riferimento a una simulazione, in cui è studiato come si modificano le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in un'assegnata soluzione del catione, quando la concentrazione di equilibrio del legante esterno,  $[L]$ , è sistematicamente variata. Tale simulazione sarà chiamata, in quel che segue, <scan di pL> (prego nota che  $\text{pL} = -\log[L]$ ). Lo scopo di uno scan di pL è di mostrare la chimica che si svolge nella soluzione del catione metallico quando sono aggiunte concentrazioni crescenti del legante esterno.

In pratica, durante uno scan di pL, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie presenti, per ogni valore assunto della concentrazione di equilibrio,  $[L]$ , del legante esterno nella soluzione. I risultati di uno scan di pL possono, poi, essere rappresentati graficamente in vari modi.

Come nel caso degli scans di pH utilizzati per mostrare la formazione di idrossocomplessi, il modo più diretto di presentare i risultati di uno scan di pL è quello di riportare in grafico il logaritmo delle concentrazioni di equilibrio delle specie presenti nella soluzione,  $\log[\dots]$ , in funzione di pL.

Tuttavia, vi è una fondamentale differenza fra lo scan di pH usato per presentare la formazione di idrossocomplessi e lo scan di pL usato per presentare la formazione di complessi con un legante esterno.

Per assunto, lo scan di pH è eseguito su una soluzione in cui le uniche reazioni che hanno luogo sono le reazioni di idrolisi (il legante esterno è assente). Ciò implica che la concentrazione delle specie nella soluzione dipendono, una volta fissata la concentrazione del catione metallico, esclusivamente dal pH, che è la variabile modificata durante lo scan. Per contro, durante uno scan di pL, le reazioni di protonazione del legante e quelle di formazione di idrossocomplessi hanno luogo contemporaneamente alle reazioni di formazione di complessi con il legante esterno. Da ciò si deve capire che il numero di specie presenti all'equilibrio, durante uno scan di pL, è molto maggiore, in



generale, di quello delle specie presenti durante lo scan di pH, e comprende, in astratto, le specie esposte dal meccanismo di idrolisi del catione, quelle derivanti dalla protonazione del legante e i complessi del legante esterno con il catione metallico. Quindi, il calcolo e la rappresentazione grafica della composizione di equilibrio della soluzione durante lo scan di pL diventano necessariamente intricate.

Si può, per esempio, considerare che durante uno scan di pNH<sub>3</sub> di una soluzione del catione Cu<sup>2+</sup>, che è la simulazione intrapresa per mostrare gli effetti dell'aggiunta di ammoniaca a una soluzione di rame, nella soluzione hanno luogo tutte le seguenti reazioni fra i componenti Cu<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub> e H<sup>+</sup> (o OH<sup>-</sup>), ciascuna delle quali produce una specie nella soluzione:

- |     |   |               |
|-----|---|---------------|
| 1.  | H <sub>2</sub> O - H <sup>+</sup> ⇌ OH <sup>-</sup>                                   | logβ = -14.0  |
| 2.  | Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ CuOH <sup>+</sup>                                | logβ = 6.30   |
| 3.  | Cu <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ⇌ Cu(OH) <sub>2</sub>                             | logβ = 11.77  |
| 4.  | Cu <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ⇌ Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | logβ = 15.36  |
| 5.  | Cu <sup>2+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ⇌ Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | logβ = 16.40  |
| 6.  | 2Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ⇌ Cu <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>                | logβ = 7.290  |
| 7.  | 2Cu <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ⇌ Cu <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  | logβ = 17.40  |
| 8.  | 3Cu <sup>2+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ⇌ Cu <sub>3</sub> OH <sub>4</sub> <sup>2+</sup>  | logβ = 35.212 |
| 9.  | Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ⇌ CuNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | logβ = 4.24   |
| 10. | Cu <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | logβ = 7.83   |
| 11. | Cu <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | logβ = 10.80  |
| 12. | Cu <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> | logβ = 13.00  |
| 13. | Cu <sup>2+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ⇌ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup> | logβ = 12.43  |
| 14. | NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                       | logβ = 9.29   |

L'altro problema consiste nel fatto che i risultati di uno scan di pL, di una soluzione di un catione metallico, dipendono non solo dalla concentrazione analitica del catione metallico nella soluzione, ma anche dall'eccesso analitico dei protoni, H. Infatti, durante lo scan di pL, il pH della soluzione aumenta contestualmente al diminuire del pL, poiché il legante esterno è in generale

una base. A ogni pL, il valore di pH della soluzione dipende da H. Ciò ha un effetto sulle concentrazioni di equilibrio calcolate ad un dato valore di pL, in quanto il pH determina la frazione di metallo presente sotto forma di idrosocomplessi. Del resto, le concentrazioni di equilibrio delle specie miste, se presenti, dipendono direttamente dal pH della soluzione. In pratica, ciò significa da una parte che quando si presentano i risultati di uno scan di pL occorre indicare oltre alla concentrazione del metallo anche l'eccesso analitico dei protoni, H. Dall'altra, che la chimica che si svolge nella soluzione fra il catione metallico e il legante esterno, durante lo scan di pL, può modificarsi sostanzialmente al variare di H.

Come si può giudicare dalla Figura3.4, che è derivata dai risultati di uno scan di pNH<sub>3</sub> su una soluzione 0.01 M di Cu<sup>2+</sup> e con H = 0 molare, un grafico logaritmico delle concentrazioni delle specie nella soluzione, benché, in astratto, dia una visione completa di ciò che accade nella soluzione quando si aggiungono concentrazioni crescenti del legante esterno, appare assai confuso e difficile da districare a causa del numero di curve (una per ogni specie presente nella soluzione) che è necessario tracciare.

È del tutto evidente che, se si vogliono rappresentare i risultati di uno scan di pL in una maniera comprensibile, è necessaria un'appropriata strategia.

La Figura3.4 si può interpretare anche come una dimostrazione del fatto che l'aggiunta di un legante esterno alla soluzione di un catione metallico crea una situazione chimica che è difficile da districare e giustifica a pieno il termine "complesso" che è applicato ai composti di coordinazione.

Nel successivo paragrafo è presentata una strategia che può essere utilizzata per sintetizzare gli aspetti rilevanti di uno scan di pL eseguito sulla soluzione di un catione.

### 3.3 Legante primario, leganti ausiliari e gruppi di specie.

Se si riflette sulla Figura3.4, si può facilmente dedurre che la causa fondamentale della complessità di questa figura dipende dal fatto che nella soluzione, oltre alle reazioni di formazione di complessi fra Cu<sup>2+</sup> e NH<sub>3</sub>, hanno luogo un gran numero di altre reazioni che, pur non essendo di interesse diretto, hanno un effetto sulla resa delle reazioni di formazione di complessi fra Cu<sup>2+</sup> e NH<sub>3</sub>, che sono quelle che si desidera valutare. Per tale ragione, è utile introdurre, in una soluzione in cui hanno luogo reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico e un dato legante esterno, L, una fon-

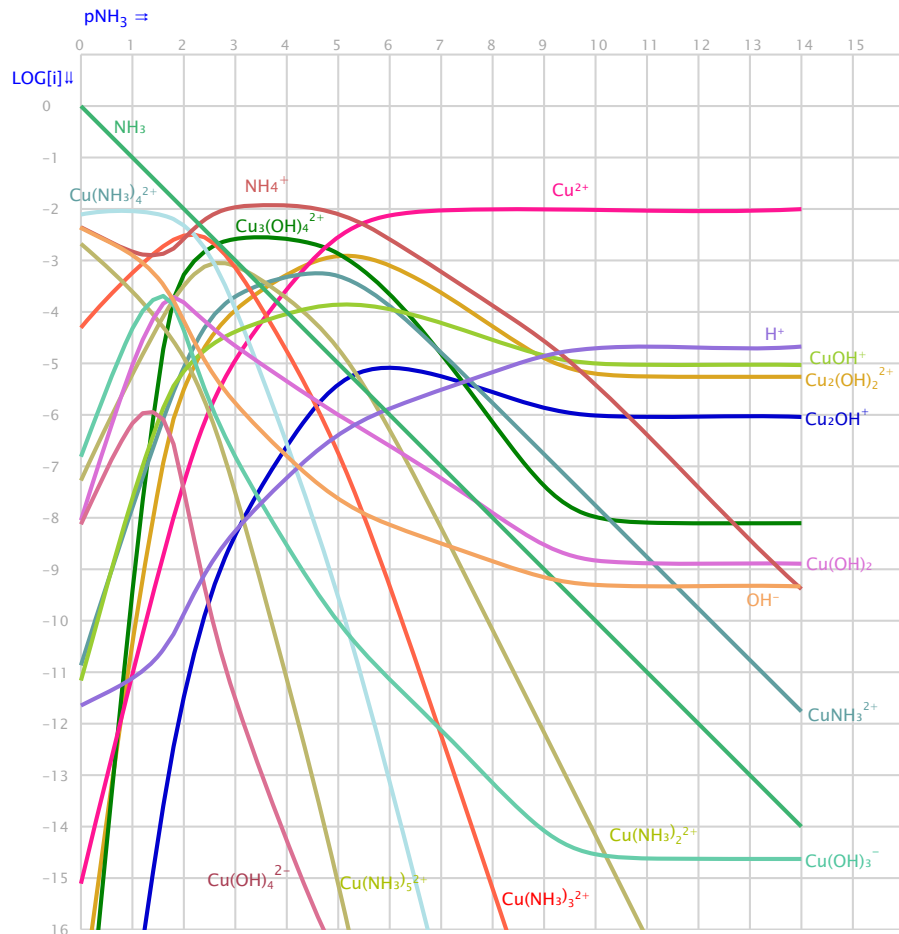


Figura 3.4 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di  $pNH_3$  eseguito su una soluzione 0.01 molare di  $Cu^{2+}$  e  $H = 0$  molare (la reazione di precipitazione di  $Cu(OH)_2(s)$  non è stata inclusa).

damentale distinzione fra *reazioni di formazione di complessi primarie* e *reazioni collaterali*. Il termine reazioni di formazione di complessi primarie è appropriato poiché sottolinea il fatto che ciò che noi desideriamo osservare, valutare e utilizzare sono appunto i complessi prodotti dalle reazioni primarie. È utile anche introdurre il termine *legante primario* per riferirsi al legante, L, che viene utilizzato in un determinato caso per produrre complessi.

Infatti, nelle soluzioni impiegate nella pratica saranno presenti, in generale, altri leganti che possono svolgere altre funzioni e che, poiché competono con il legante primario per il catione metallico, possono avere un effetto sulla resa delle reazioni primarie. Per esempio, in una soluzione acquosa vi sarà sempre il legante  $OH^-$  oltre al legante primario. Tutti i leganti, presenti in una soluzione, diversi da quello primario, saranno chiamati *leganti ausiliari*. Un legante ausiliario, diverso da  $OH^-$ , verrà in generale indicato con Q.

Prego nota che la distinzione fra legante primario e leganti ausiliari è una distinzione suggerita dal contesto e dagli obiettivi dell'osservatore, e un legante che è considerato primario in un certo contesto può essere ausiliario in un altro. Per esempio, nel caso della Figura 3.4, in cui si intende rappresentare la formazione dei complessi fra  $Cu^{2+}$  e ammoniaca, il legante primario è  $NH_3$ , e  $OH^-$  è considerato un legante ausiliario. In questo caso, le reazioni primarie sono le reazioni di formazione di complessi con l'ammoniaca, cioè le reazioni da 9. a 13. della lista del paragrafo precedente. Se, per contro, noi vogliamo dimostrare gli effetti delle reazioni di formazione di complessi fra  $Zn^{2+}$  e EDTA<sup>4-</sup>, in un ambiente in cui il pH è controllato usando un tampone  $NH_3|NH_4^+$ , il legante primario è l'EDTA, e l'ammoniaca è un legante ausiliario che è stato introdotto con l'obiettivo di condurre le reazioni primarie a un pH predeterminato.

In quel che segue, un generico meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e il legante primario, L, sarà rappresentato con una serie di generali reazioni primarie di formazione di complessi, come mostrato nello schema della Figura 3.5. Cioè, un qualunque meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e il legante primario sarà considerato un'istanza del generale meccanismo della Figura 3.5. Prego nota che si è supposto che, fra il catione e il legante primario, non siano formati complessi polinucleari, che eventualmente possono essere introdotti successivamente come raffinamento degli argomenti presentati.

La maggior parte delle difficoltà connesse con l'interpretazione e l'uso degli equilibri di formazione di complessi in acqua derivano dalla circostanza che

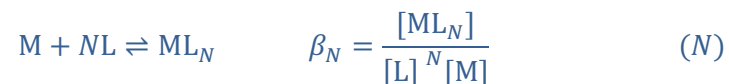
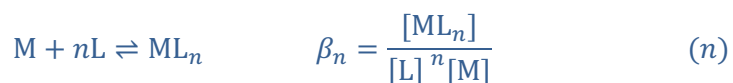
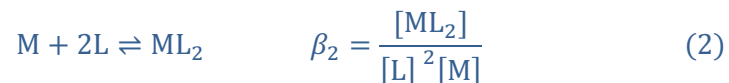
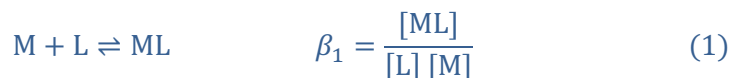


Figura 3.5 - Meccanismo generale di formazione di complessi fra il catione metallico M e il legante primario L.  $N$  è il numero di coordinazione del metallo e  $n$  è un intero ( $n \leq N$ ). Per semplicità le cariche sul metallo, sul legante e sui complessi non sono rappresentate.

le reazioni di formazione di complessi primarie hanno luogo contestualmente ad altre reazioni indesiderate o equilibri secondari. La Figura 3.6 mostra che ciascuna reazione primaria può essere perturbata da reazioni collaterali, di formazione di idrossocomplessi e di complessi con leganti ausiliari del catione, di formazione di specie miste dei complessi o di protonazione del legante. Questi equilibri, collaterali alle reazioni primarie, spesso non sono d'interesse in sé e per sé, ma creano un rumore di fondo da cui è difficile districare i fatti chimici essenziali relativi alle reazioni primarie.

In quel che segue, sarà mostrato che è possibile districare una tale situazione complessa ricorrendo al concetto di *gruppi di specie chimiche*, che è fondamentalmente basato sulla distinzione introdotta sopra fra legante primario e leganti ausiliari e reazioni primarie e reazioni collaterali. Infatti, le numerose specie presenti all'equilibrio in una soluzione in cui hanno luogo le reazioni primarie del meccanismo di Figura 3.5, fra il catione M e il legante primario, L, contestualmente ad altre reazioni collaterali, si possono raccogliere in  $N + 2$  gruppi, secondo il seguente schema.

#### Gruppo M'

In questo gruppo sono poste tutte le specie che contengono il metallo, eccetto quelle che contengono contemporaneamente il metallo e il legante primario, L. Cioè, in questo gruppo sono posti *in primis* il metallo libero, M, e tutti i suoi idrossocomplessi formati secondo il cammino collaterale 1 di Figura 3.6. Questo gruppo di specie sarà indicato con M' (leggi M segnato). Nel gruppo di specie, M', sono anche posti tutti i complessi,  $M(Q)_n$ , del metallo con leganti ausiliari eventualmente presenti nella soluzione.

M' non è una specie chimica reale, ma rappresenta indistintamente il metallo libero, M, e tutti i prodotti di reazioni collaterali alle reazioni primarie di formazione di complessi in cui è coinvolto il catione metallico. Benché M' non sia una specie chimica, si può definire una concentrazione fittizia,  $[M']$ , stipulando che  $[M']$  è una *concentrazione di gruppo*, il cui valore corrisponde alla somma della concentrazione del catione metallico libero, [M], con le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che appartengono al gruppo M'. In altre parole,  $[M']$  è la somma delle concentrazioni di tutte le specie che contengono il catione metallico ma non contengono il legante primario L.

$[M']$  si può interpretare come la concentrazione totale del catione che non ha reagito con il legante primario. In un caso in cui le uniche reazioni collaterali del catione fossero quelle di formazione di idrossocomplessi, la concentra-

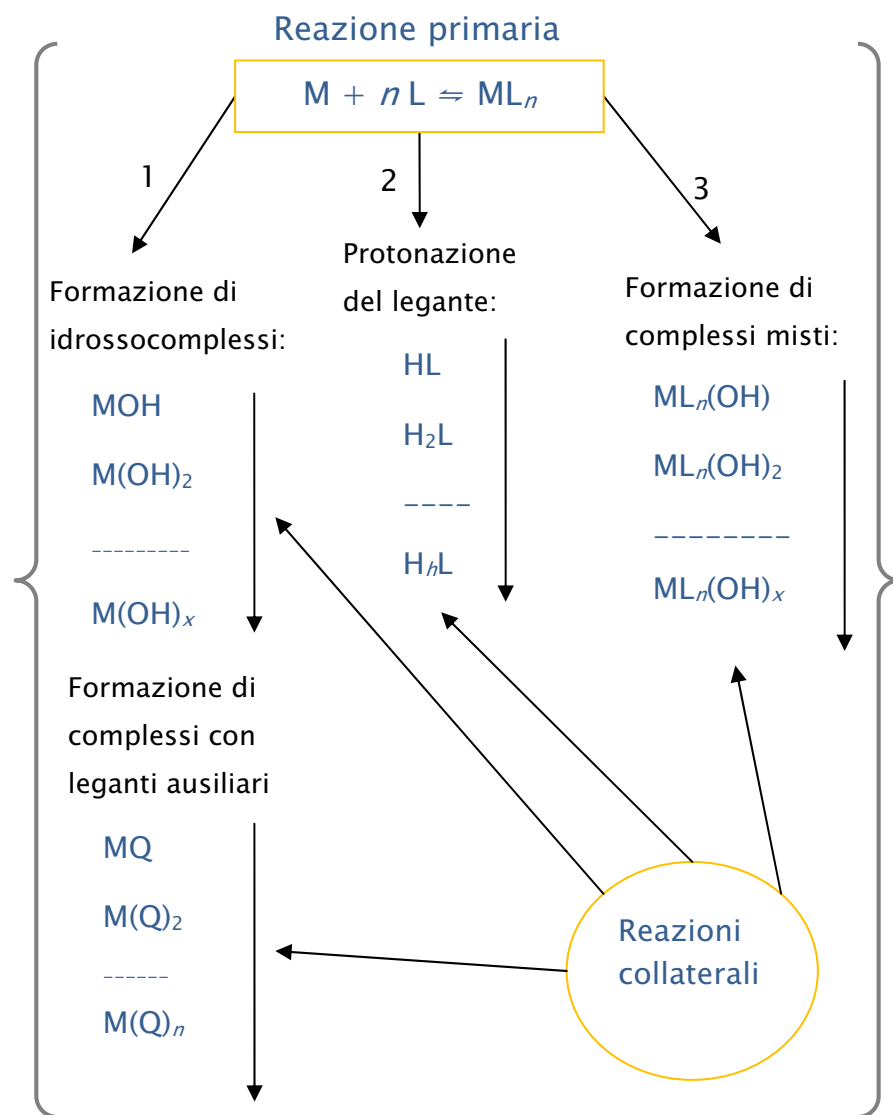


Figura 3.6 - Perturbazione di una reazione di formazione di complesso primaria da parte di reazioni collaterali del metallo, del legante e del complesso.

zione del gruppo [M'] è definita dall'equazione (3.8):

$$[M'] = [M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_x] + \dots \quad (3.8)$$

Se nella soluzione vi sono anche leganti ausiliari, nella somma al secondo membro della (3.8) compariranno termini, del tipo  $[M(Q)_n]$ , rappresentativi del contributo a  $[M']$  dei complessi del catione metallico con il legante ausiliario.  $[M']$  è una variabile estremamente utile poiché il suo valore registra la resa complessiva delle reazioni di formazione dei complessi primari. Se solo una frazione trascurabile del catione ha formato complessi con il legante primario, allora  $[M']$  coinciderà con la concentrazione analitica del metallo nella soluzione,  $C_M$ . La formazione di complessi primari diminuisce  $[M']$ , che diverge dalla concentrazione totale del metallo nella soluzione. Quando  $[M']$  rappresenta una frazione piccola del metallo nella soluzione (i.e.  $[M'] \ll C_M$ ), allora tutto il metallo avrà formato complessi con il legante primario.

#### Gruppo L'

In questo gruppo sono raccolte tutte le specie che contengono il legante, L, eccetto le specie che contengono anche il metallo, M. Questo gruppo, indicato con L' (leggi L segnato), contiene il legante libero e tutti i suoi prodotti collaterali di protonazione. Si può attribuire un significato alla concentrazione di gruppo [L'], convenendo che essa sia la somma delle concentrazioni di equilibrio delle singole specie che compongono il gruppo L'.

Cioè per definizione:

$$[L'] = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_hL] + \dots \quad (3.9)$$

Il significato della concentrazione del gruppo L' è che essa rappresenta la concentrazione totale di legante primario presente nella soluzione che non ha reagito con il catione metallico. [L'] è sempre minore della concentrazione analitica del legante primario,  $C_L$ , ma può essere molto maggiore della sua concentrazione di equilibrio, [L]. Quando  $[L'] \gg [L]$ , significa che il legante primario è disattivato dalle reazioni collaterali di protonazione e sottratto alle reazioni primarie di formazione di complessi (vedi cammino 2 in Figura3.6).

#### Gruppi ML<sub>n</sub>'.

Per ciascun complesso  $ML_n$ , prodotto da una reazione fra il metallo e il legante primario, secondo il meccanismo di reazione di Figura3.5, è definito un gruppo indicato  $ML_n'$ . I gruppi  $ML_n'$  saranno chiamati *gruppi di specie complessi*. Nel gruppo  $ML_n'$  sono raccolte tutte le specie che contengono il me-

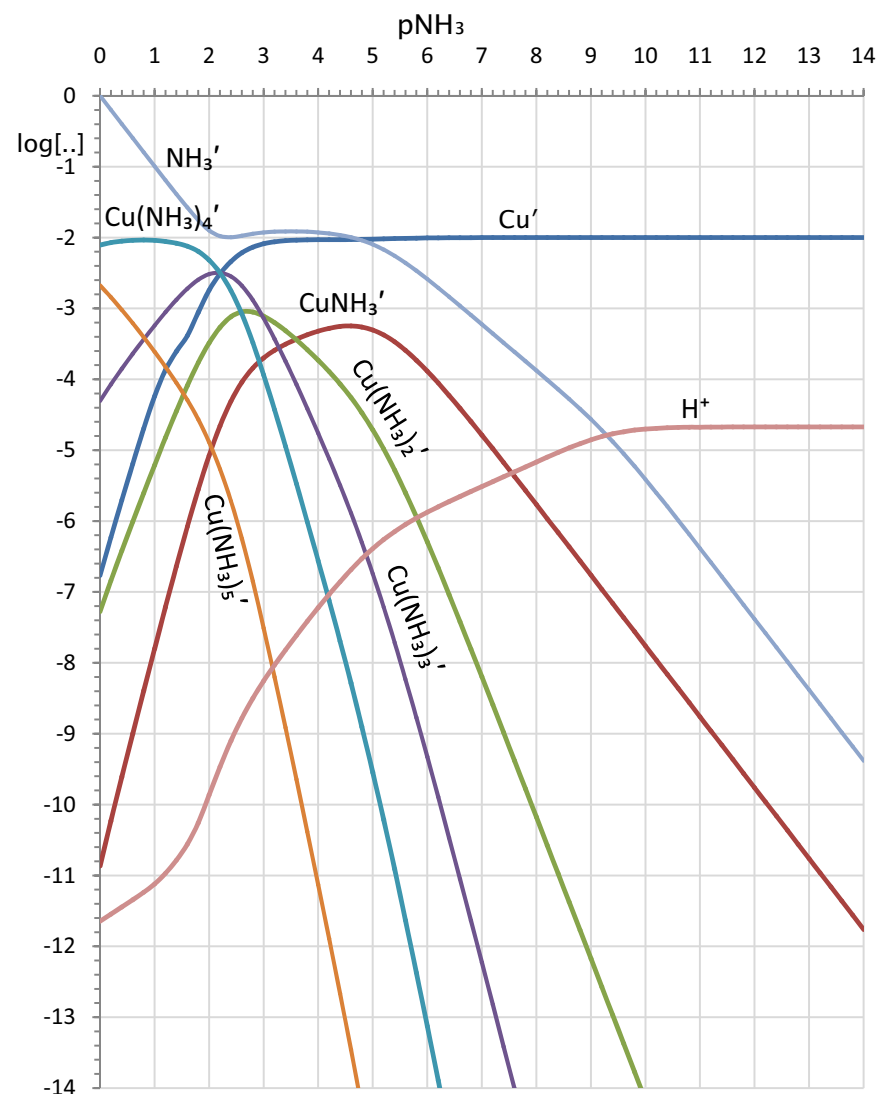


Figura 3.7 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pNH<sub>3</sub> eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu<sup>2+</sup> e H = 0 M. È anche tracciata la curva rappresentante log[H<sup>+</sup>].

tallo e il legante nel rapporto 1:n, indipendentemente se esse contengono altri leganti, nella fattispecie OH<sup>-</sup>, oltre al legante primario, L. Cioè, nel gruppo ML<sub>n</sub>' è compreso il complesso puro ML<sub>n</sub> e tutte le eventuali specie miste del tipo M(OH)<sub>x</sub>L<sub>n</sub>, formate dalle reazioni collaterali del complesso primario ML<sub>n</sub> (cammino 3 di Figura 3.6). Analogamente a quanto fatto sopra, si attribuisce un significato alla concentrazione di gruppo [ML<sub>n</sub>'], convenendo che essa sia il valore ottenuto sommando le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che compongono il gruppo ML<sub>n</sub>'. Per definizione si ha:

$$[ML_n'] = [ML_n] + [M(OH)L_n] + [M(OH)_2L_n] + \dots + [M(OH)_xL_n] + \dots \quad (3.10)$$

Si deve capire che ciascuna delle specie presenti nella soluzione (che possono anche essere molto numerose) appartiene o al gruppo M' o al gruppo L' o a uno dei gruppi complessi, e che il numero di gruppi è sempre uguale a N+2, indipendentemente dal numero delle specie presenti nella soluzione all'equilibrio. Solo H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> non appartengono ad alcun gruppo.

Per esempio, le specie presenti in una soluzione di Cu<sup>2+</sup>, cui venisse aggiunta ammoniacca per formare i corrispondenti amminocomplessi (vedi la lista di reazioni da 1. a 14. del paragrafo precedente), possono essere raccolte nei seguenti sette gruppi:

- **Gruppo Cu'**: Cu<sup>2+</sup>, Cu<sub>2</sub>OH<sup>3+</sup>, Cu<sub>2</sub>OH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Cu<sub>3</sub>OH<sub>4</sub><sup>2+</sup>, CuOH<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- **Gruppo NH<sub>3</sub>'**: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>;
- **Gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)'**: CuNH<sub>3</sub><sup>2+</sup>;
- **Gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'**: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>;
- **Gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>'**: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2+</sup>;
- **Gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>'**: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>;
- **Gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>'**: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>;

Si può vedere che nel presente caso, poiché non sono descritte specie miste, i gruppi complessi contengono una sola specie e la concentrazione di gruppo [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>'] coincide con [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup>].

Ora, noi possiamo sintetizzare i risultati di uno scan di pL di una data soluzione, al fine di dimostrare la chimica che si svolge nella soluzione per aggiunta del legante primario, costruendo un *grafico logaritmico dei gruppi*. Poiché il numero dei gruppi è in qualunque situazione sempre N + 2, e il num-

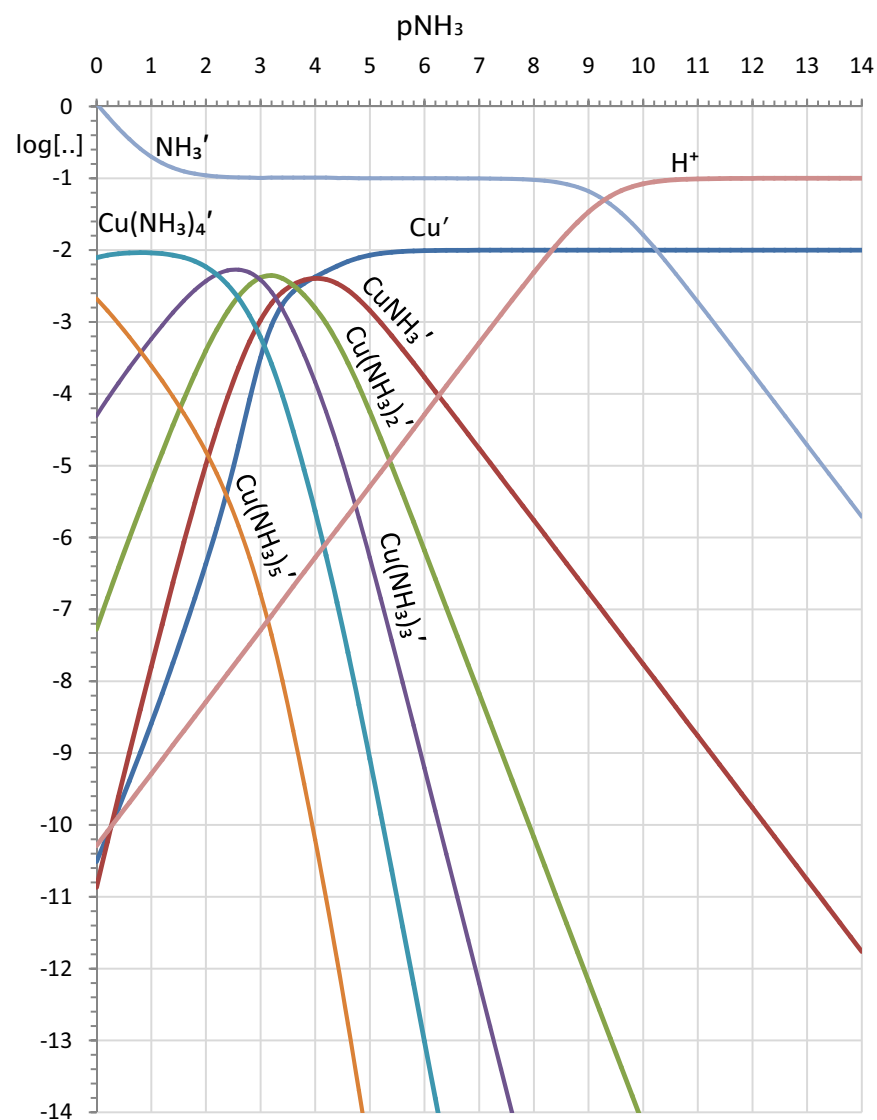


Figura 3.8 – Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pNH<sub>3</sub> eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu<sup>2+</sup> e H = 0.1 M; è anche tracciata la curva rappresentante log[H<sup>+</sup>].

ero delle specie può essere enormemente più grande del numero di gruppi, un grafico logaritmico dei gruppi è molto più semplice di un grafico logaritmico delle specie. In pratica, ciascuna delle  $N + 2$  concentrazioni di gruppo, [...], è calcolata a ciascun pL durante lo scan di pL, e il corrispondente log è messo in grafico in funzione di pL, esattamente come se le concentrazioni di gruppo fossero concentrazioni di specie singole.

La Figura 3.7 è il grafico logaritmico dei gruppi costruito a seguito di uno scan di pNH<sub>3</sub> eseguito su una soluzione 0.01 molare di Cu<sup>2+</sup> con H = 0 molare. Questa figura mostra chiaramente cosa ci si deve attendere quando si aggiunge ammoniaca a una soluzione di Cu<sup>2+</sup>.

Se si segue la curva del gruppo [Cu'], da alti verso bassi pNH<sub>3</sub>, si potrà vedere che [Cu'] comincia a divergere dalla concentrazione analitica di Cu<sup>2+</sup> (= 0.01 molare) solo quando pNH<sub>3</sub> ≈ 5. È a questo pNH<sub>3</sub> che cominciano a formarsi concentrazioni di amminocomplessi che rappresentano frazioni significative del rame totale nella soluzione. A pNH<sub>3</sub> ≥ 5 predomina il gruppo di specie Cu'. Ciò significa semplicemente che il rame a tali pNH<sub>3</sub> non è complessato dall'ammoniaca ed è presente nella soluzione sotto forma di ione Cu<sup>2+</sup> o d'idrossocomplessi, ma il grafico non espone la composizione dettagliata del gruppo di specie Cu', poiché, questa, nel presente contesto non è giudicata di interesse.

Tuttavia, quando la curva rappresentante log[Cu'] cade al di sotto di una delle curve rappresentanti i gruppi complessi, i complessi del catione con il legante primario predominano nella soluzione. Nel caso della Figura 3.7 ciò accade a pNH<sub>3</sub> ≈ 2.5, quando nella soluzione predomina il gruppo Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>'. In pratica dalla Figura 3.7 si vede che l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione di rame produce quasi direttamente il complesso Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>' quando la concentrazione dell'ammoniaca è diventata sufficientemente elevata.

Si può vedere che a pNH<sub>3</sub> ≈ 5, quando comincia la formazione di amminocomplessi, la concentrazione del gruppo [NH<sub>3</sub>'] è vicina a 0.01 M e quindi molto maggiore di [NH<sub>3</sub>]. Ciò implica che la maggior parte dell'ammoniaca aggiunta inizialmente è trasformata in ammonio, il che è anche dimostrato dall'aumento del pH al procedere dello scan (vedi curva rappresentante log[H<sup>+</sup>] nella Figura 3.7). La trasformazione dell'ammoniaca in ammonio avviene presumibilmente per opera di H<sup>+</sup> prodotto da reazioni collaterali di formazione d'idrossocomplessi. Una volta iniziata la formazione di amminocomplessi, questi sono prodotti gradualmente secondo la sequenza CuNH<sub>3</sub>' → Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>' → Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>' → Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>' → Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>' all'aumentare della con-

centrazione di ammoniaca. Complessivamente, la trasformazione di  $\text{Cu}^{2+}$  in amminocomplessi è dimostrata dalla rapida discesa di  $\log[\text{Cu}']$  al di sotto di  $\log C_{\text{Cu}}$  ( $= -2$ ) al diminuire di  $\text{pNH}_3$ . Un grafico dei gruppi è interpretato, in generale, come se i gruppi di specie fossero specie chimiche reali.

Tuttavia, occorre tener sempre presente che in una soluzione la concentrazione del gruppo  $[\text{L}']$  che si può in pratica realizzare è sempre limitata superiormente, e la chimica che si può realmente osservare nella pratica corrisponde a valori di  $[\text{L}']$  inferiori a tale limite. Per esempio, è ovvio che, in generale,  $[\text{NH}_3']$  sarà inferiore a  $\approx 1$  M (il che già implica che è stato aggiunto un largo eccesso di ammoniaca) e che non si potranno preparare soluzioni in cui il gruppo prevalente è  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5'$ , in quanto ciò corrisponderebbe a valori di  $[\text{NH}_3']$  molto al di sopra di 1 molare.

Il fatto che è stato menzionato in precedenza, cioè che gli effetti dell'aggiunta del legante primario a una soluzione del catione metallico dipendono da H della soluzione, si può constatare confrontando la Figura 3.8 con la precedente Figura 3.7. La sola differenza fra gli scan di  $\text{pNH}_3$  rappresentati dalla Figura 3.7 e dalla Figura 3.8 è che in quest'ultimo caso  $\text{H} = 0.1$  molare. Cioè la Figura 3.8 rappresenta ciò che avverrebbe aggiungendo ammoniaca ad una soluzione 0.01 molare di  $\text{Cu}^{2+}$  a cui è stato preventivamente aggiunta una concentrazione 0.1 molare di un acido forte non complessante, come, per esempio,  $\text{HClO}_4$ .

Si può vedere che, piuttosto inaspettatamente, la presenza iniziale di acido forte consente un migliore sviluppo degli amminocomplessi. Infatti, a  $\text{pNH}_3 \geq 4$ , la curva  $\text{Cu}'$  cade al di sotto di quella del complesso  $\text{CuNH}_3'$  che è formato per primo. A questo punto, la soluzione acida iniziale ha raggiunto un pH di poco inferiore a sette. La curva  $\text{NH}_3'$  sale inizialmente in maniera molto ripida poiché è formato ammonio dall'acido presente nella soluzione all'inizio dello scan. All'aumentare della concentrazione dell'ammoniaca, ciascuna delle specie  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2' \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_3' \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4'$  viene formata in sequenza, la sua concentrazione raggiunge un massimo e quindi declina a causa della formazione della specie successiva. La ragione, per cui la formazione di complessi avviene più regolarmente nella Figura 3.8, è piuttosto complessa, e risiede nel fatto che, lungo lo scan di Figura 3.8, la formazione di idrossocomplessi è depressa poiché, ad ogni  $\text{pNH}_3$ , la soluzione ha un pH più basso che non nello scan di Figura 3.7.

Considera, ora, il caso pratico in cui si desidera stabilire se è possibile formare i complessi di  $\text{Zn}^{2+}$  con  $\text{EDTA}^{4-}$ , aggiungendo  $\text{EDTA}^{4-}$  a una soluzione

che contiene una concentrazione analitica 0.01 molare di  $\text{Zn}^{2+}$  in un tampone 0.05 M  $\text{NH}_3$ |0.05 M  $\text{NH}_4^+$ . In questo contesto, il legante primario è  $\text{EDTA}^{4-}$ , mentre  $\text{NH}_3$  e  $\text{OH}^-$  svolgono la funzione di leganti ausiliari. Quindi ciò che è necessario simulare e rappresentare è uno scan di  $\text{pEDTA}^{4-}$  sulla soluzione data. Dal punto di vista delle specie, la situazione prospettata è molto complessa poiché nella soluzione, durante lo scan di  $\text{pEDTA}^{4-}$ , hanno luogo tutte le seguenti reazioni:

- |     |   |                       |
|-----|---|-----------------------|
| 1.  | $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$  | $\log \beta = -14.0$  |
| 2.  | $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$   | $\log \beta = 5.003$  |
| 3.  | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$                                 | $\log \beta = 11.106$ |
| 4.  | $\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$                               | $\log \beta = 13.609$ |
| 5.  | $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$                            | $\log \beta = 14.812$ |
| 6.  | $2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$                              | $\log \beta = 5.00$   |
| 7.  | $\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$                                      | $\log \beta = 10.17$  |
| 8.  | $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$                            | $\log \beta = 16.28$  |
| 9.  | $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$                               | $\log \beta = 18.96$  |
| 10. | $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$                                 | $\log \beta = 20.96$  |
| 11. | $\text{EDTA} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$                                    | $\log \beta = 22.46$  |
| 12. | $\text{EDTA} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$                                 | $\log \beta = 22.46$  |
| 13. | $\text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnEDTA}^{2-}$                                 | $\log \beta = 16.44$  |
| 14. | $\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$  | $\log \beta = 5.44$   |
| 15. | $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$ | $\log \beta = 18.54$  |
| 16. | $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$   | $\log \beta = 9.29$   |
| 17. | $\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$                             | $\log \beta = 3.28$   |
| 18. | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$                          | $\log \beta = 4.88$   |
| 19. | $\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_3$                               | $\log \beta = 7.43$   |
| 20. | $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$                          | $\log \beta = 9.65$   |

Cionondimeno, l'EDTA forma un solo complesso con  $\text{Zn}^{2+}$  di stechiometria  $\text{ZnEDTA}^{2-}$  (reazione 13. della lista). Quindi, dal punto di vista dei gruppi questa è la situazione più semplice che si possa immaginare. Infatti, sono definiti solo i gruppi  $\text{Zn}'$ ,  $\text{EDTA}'$  e  $\text{ZnEDTA}'$ . Prego nota che reazioni collaterali del complesso  $\text{ZnEDTA}^{2-}$  portano alla formazione delle specie miste  $\text{Zn}(\text{OH})\text{EDTA}$



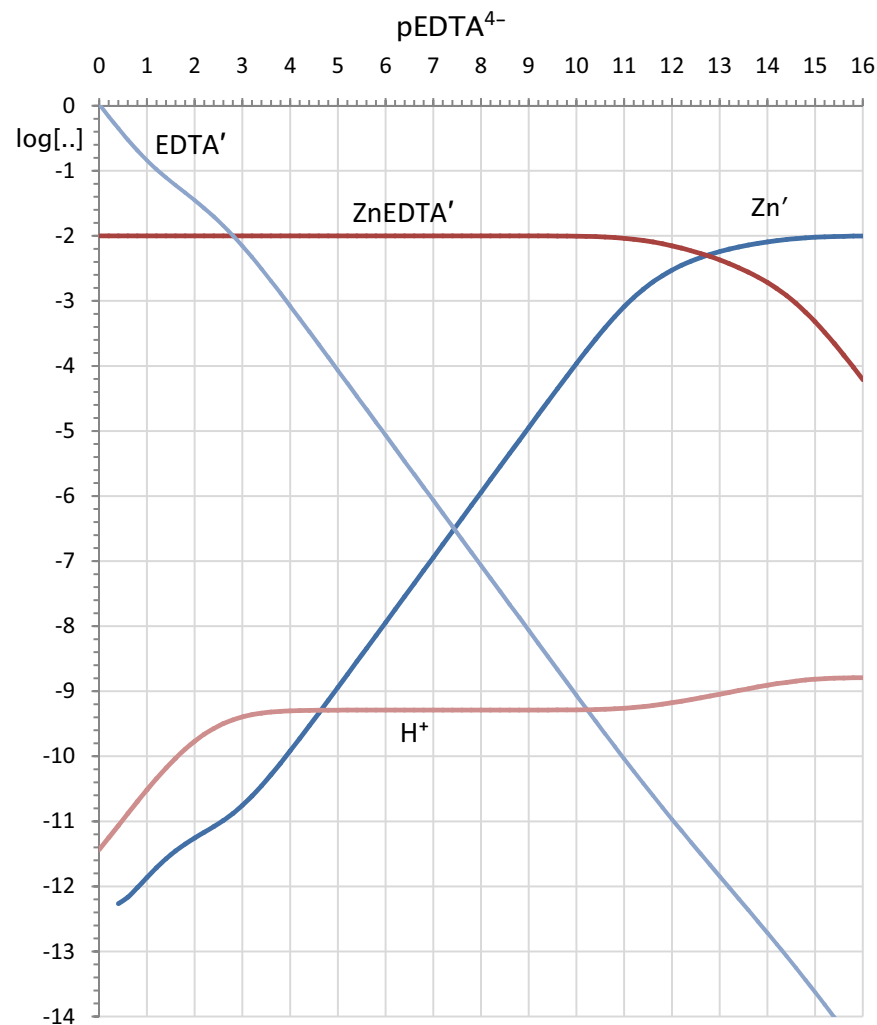


Figura 3.9 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pEDTA<sup>4-</sup> eseguito su una soluzione 0.01 M di Zn<sup>2+</sup> + 0.05 M NH<sub>3</sub> + 0.05 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. È anche tracciata la curva rappresentante log[H<sup>+</sup>].

e ZnHEDTA. Ciò tuttavia non aumenta il numero dei gruppi ma solo il numero di specie che compongono il gruppo complesso ZnEDTA'. I tre gruppi risultano così composti:

- **Gruppo Zn'**: Zn<sup>2+</sup>, ZnOH<sup>+</sup>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Zn<sub>2</sub>OH<sup>3+</sup>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>;
- **Gruppo Zn (EDTA)'**: ZnEDTA<sup>2-</sup>, Zn(OH)<sub>-1</sub>EDTA<sup>-</sup>, Zn(OH)EDTA<sup>3-</sup>;
- **Gruppo EDTA'**: EDTA<sup>4-</sup>, HEDTA<sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>EDTA<sup>-</sup>, H<sub>4</sub>EDTA, H<sub>5</sub>EDTA<sup>+</sup>, H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup>;

Il grafico logaritmico dei gruppi di uno scan di pEDTA<sup>4-</sup> eseguito su una soluzione 0.01 M Zn<sup>2+</sup> + 0.05 M NH<sub>3</sub> + 0.05 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup> è presentato in Figura 3.9. A fronte della complessità della soluzione che rappresenta, la semplicità di questo grafico è sorprendente.

Se si segue la curva rappresentante log[Zn'], si potrà osservare che questa comincia a divergere dalla concentrazione analitica dello zinco a pEDTA<sup>4-</sup> ≈ 14, dove comincia la formazione del gruppo ZnEDTA'. La concentrazione del gruppo ZnEDTA' raggiunge un valore prossimo alla concentrazione analitica dello zinco a pEDTA<sup>4-</sup> ≈ 11, dove quasi tutto lo zinco è già stato convertito in complessi. Dal grafico non è possibile dire se si formi principalmente il complesso puro o i complessi misti Zn(OH)EDTA e ZnHEDTA, ma questo è irrilevante per molti scopi pratici, che richiedono solo di valutare il grado di conversione di Zn<sup>2+</sup> in complessi primari. La concentrazione del gruppo EDTA' è, durante tutto lo scan, uguale a circa 10 × [EDTA<sup>4-</sup>]. Ciò implica che una grossa parte dell'EDTA presente all'equilibrio è presente nelle forme protonate. Infatti, grazie alla presenza del tampone, il pH della soluzione resta nell'immediato intorno di nove, durante tutto lo scan, e la specie prevalente dell'EDTA nella soluzione è HEDTA<sup>3-</sup> (vedi Figura 2.8). Cionondimeno, [EDTA'] resta a valori molto bassi durante la formazione del gruppo complesso ZnEDTA' e da ciò si deve dedurre che praticamente tutto l'EDTA<sup>4-</sup> aggiunto alla soluzione è trasformato in complessi con lo zinco, fintanto che nella soluzione è presente a concentrazioni significative il gruppo Zn'.

Tutto ciò implica che l'EDTA aggiunto alla soluzione durante lo scan è completamente trasformato nei complessi del gruppo ZnEDTA'.

Che l'EDTA sia così efficiente nel complessare il catione Zn<sup>2+</sup>, anche in una situazione sfavorevole in cui vi sono due leganti ausiliari (NH<sub>3</sub> e OH<sup>-</sup>) che competono per il catione, è una prova della superiore stabilità dei complessi degli acidi poliamminocarbossilici rispetto a quelli dei leganti monodentati.



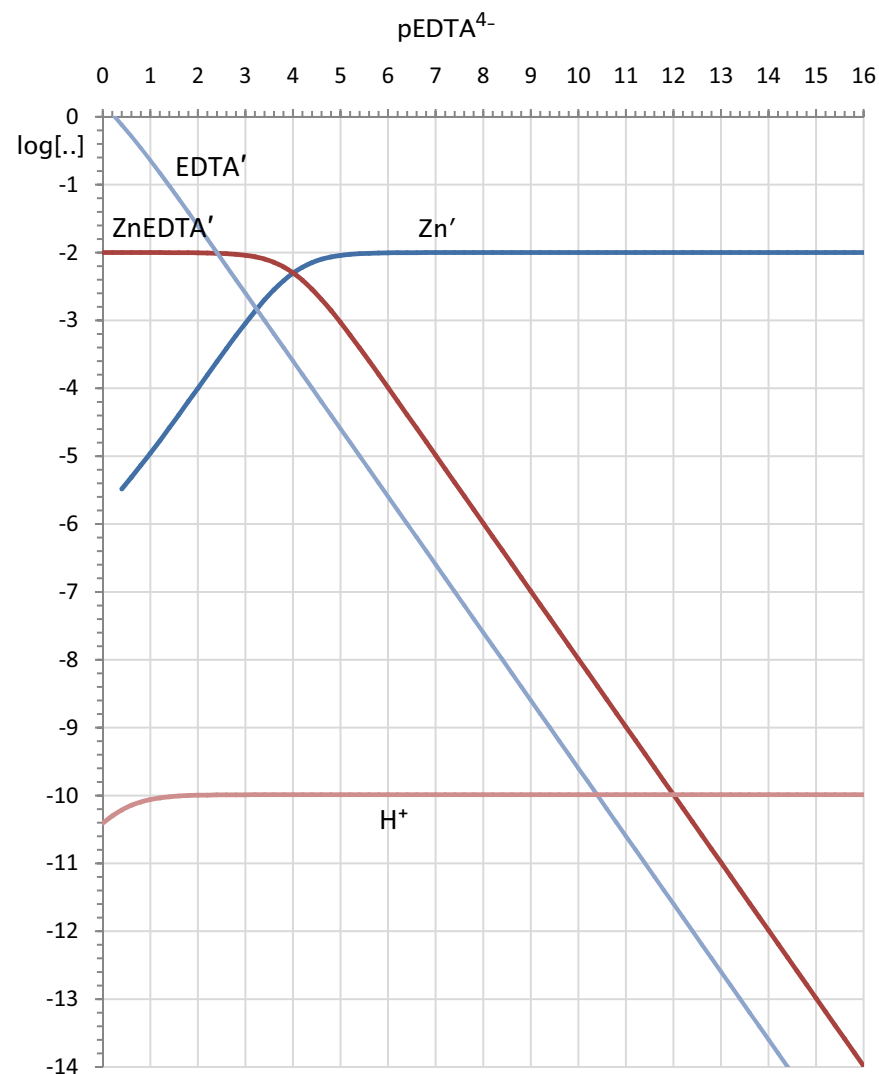


Figura 3.10 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pEDTA<sup>4-</sup> eseguito su una soluzione 0.01 M di Zn<sup>2+</sup> + 5 M NH<sub>3</sub> + 1 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. È anche tracciata la curva rappresentante log[H<sup>+</sup>].

Tuttavia, confronta la Figura 3.9 con la Figura 3.10, che rappresenta uno scan di pEDTA<sup>4-</sup> eseguito sempre su una soluzione 0.01 M di Zn<sup>2+</sup>, ma a cui è stato aggiunto un tampone di pH ≈ 10 costituito da 5 M NH<sub>3</sub> + 1 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Rispetto alla Figura 3.9, la formazione di complessi con l'EDTA, durante lo scan di Figura 3.10, ha luogo a pEDTA<sup>4-</sup> molto più bassi. Infatti, il complesso ZnEDTA' comincia a predominare su Zn' solo a pEDTA<sup>4-</sup> ≤ 4. Per trasformare lo zinco in complessi occorreranno concentrazioni molto più elevate di EDTA. In questo caso il gruppo Zn' resiste all'attacco dell'EDTA poiché esso è costituito essenzialmente dai complessi amminici dello zinco che sono fortemente favoriti dalla presenza di un eccesso di ammoniaca. In pratica, durante lo scan di Figura 3.10, la reazione primaria è molto depressa a causa delle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi che sottraggono il catione Zn<sup>2+</sup> alla reazione con EDTA<sup>4-</sup>. Tale effetto è molto amplificato nella Figura 3.10 rispetto alla Figura 3.9 a causa dell'eccesso di legante ausiliario.

### 3.4 <Scans di pL a pH costante>

Da un punto di vista strettamente algebrico, è completamente possibile simulare un esperimento in cui viene eseguito lo scan del pL di un'assegnata soluzione, imponendo che il suo pH abbia un predefinito valore durante tutto lo scan, cioè evitando la deriva verso alti pH dovuta all'aggiunta del legante. In questo tipo di scan, che sarà chiamato <scan di pL a pH costante>, l'eccesso analitico H della soluzione è modificato durante lo scan come richiesto per mantenere il pH imposto. Si può immaginare che uno scan di pL a pH costante simuli un esperimento in cui il legante è aggiunto alla soluzione di un catione metallico, che è fortemente tamponata, al pH predeterminato, con un appropriato tampone di altissima capacità tamponante che non interagisce con il catione metallico.

Uno scan di pL a pH costante è una simulazione alquanto astratta, che, tuttavia, se appropriatamente interpretata, può essere utile per dimostrare alcuni aspetti delle reazioni di formazione di complessi.

Considera, per esempio, uno scan di p(etilendiammina) (= p(en)), a pH = 3, di una soluzione che contiene Ni<sup>2+</sup> ad una concentrazione analitica di 0.01 molare, il cui obiettivo sia quello di simulare cosa accade quando si aggiunge etilendiammina ad una soluzione di nickel il cui pH è mantenuto nell'immediato intorno di tre. In astratto, durante lo scan, hanno luogo le seguenti reazioni:

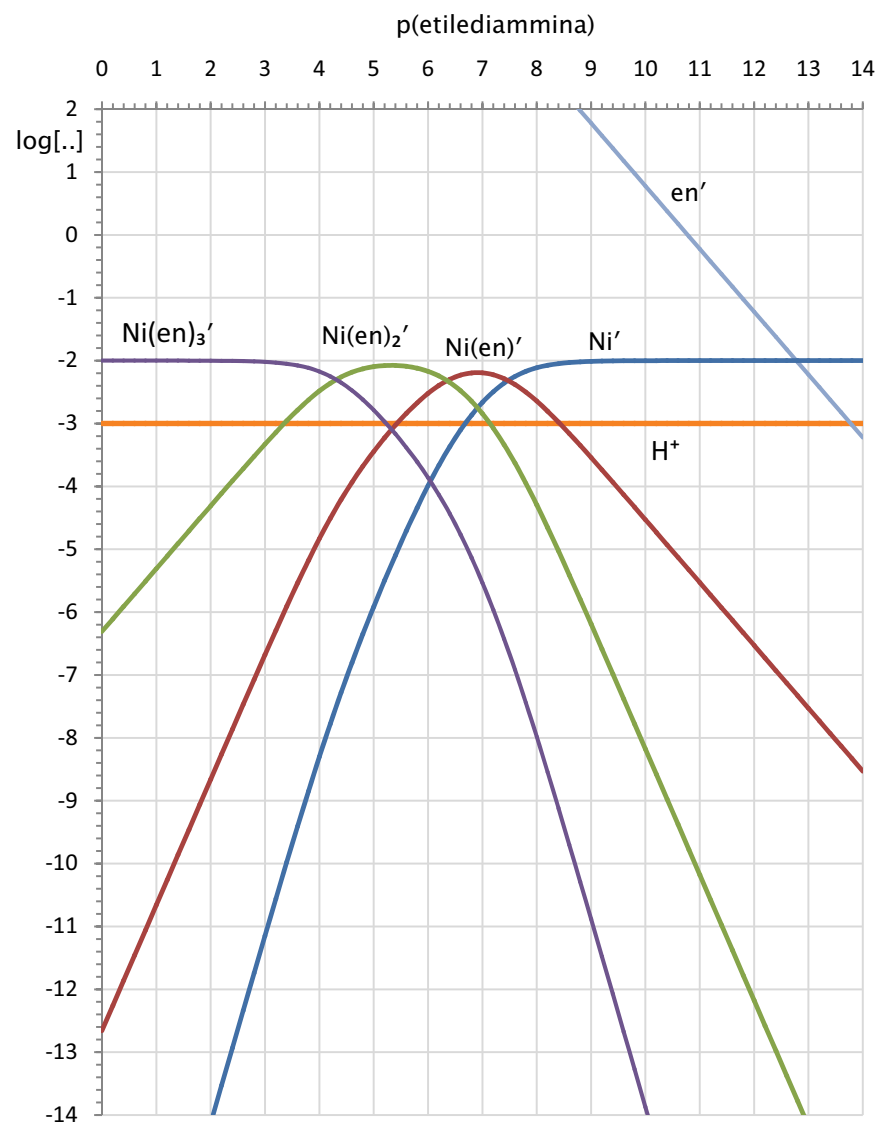


Figura 3.11 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di p(etilendiammina) eseguito su una soluzione 0.01 M di  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{pH} = 3$ . È anche tracciata la curva rappresentante  $\log[\text{H}^+]$ .

1.  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$   $\log \beta = -14.0$
2.  $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$   $\log \beta = 4.10$
3.  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$   $\log \beta = 8.00$
4.  $\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$   $\log \beta = 11.00$
5.  $2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$   $\log \beta = 3.30$
6.  $4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH}^-)_{4^{4+}}$   $\log \beta = 28.30$
7.  $\text{en} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}(\text{en})^+$   $\log \beta = 9.928$
8.  $\text{en} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{en})^{2+}$   $\log \beta = 16.776$
9.  $\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})^{2+}$   $\log \beta = 7.47$
10.  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$   $\log \beta = 13.82$
11.  $\text{Ni}^{2+} + 3\text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$   $\log \beta = 18.13$

I prodotti di queste reazioni possono essere riuniti nei seguenti 5 gruppi:

- **Gruppo  $\text{Ni}'$ :**  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{Ni}_4(\text{OH})_{4^{4+}}$ ;
- **Gruppo  $\text{Ni}(\text{en})'$ :**  $\text{Ni}(\text{en})^{2+}$ ;
- **Gruppo  $\text{Ni}(\text{en})_2'$ :**  $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$ ;
- **Gruppo  $\text{Ni}(\text{en})_3'$ :**  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ ;
- **Gruppo  $\text{en}'$ :**  $\text{en}$ ,  $\text{H}(\text{en})^+$ ,  $\text{H}_2(\text{en})^{2+}$ ;

Il grafico logaritmico dei gruppi, che rappresenta lo scan a  $\text{pH} = 3$  in oggetto, è presentato in Figura 3.11. Il grafico dei gruppi di Figura 3.11 appare molto regolare e sembra mostrare che sia possibile convertire gradualmente il catione  $\text{Ni}^{2+}$  nei tre complessi  $\text{Ni}(\text{en}) \rightarrow \text{Ni}(\text{en})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{en})_3$  per aggiunta di etilendiammina. La rapida discesa della curva rappresentante  $\log[\text{Ni}']$ , a partire da  $p(\text{en}) \cong 8$ , al di sotto della curva rappresentante il gruppo complesso  $\text{Ni}(\text{en})'$ , suggerisce che le reazioni dell'etilendiammina con il nickel possano essere osservate, a  $\text{pH} = 3$ , senza l'interferenza degli idrossocomplessi. Infatti, in generale, l'idrolisi dei metalli è soppressa in soluzioni sufficientemente acide, data la bassa concentrazione di  $\text{OH}^-$ . Tuttavia, ciò è lontano dal corrispondere a ciò che si osserverebbe se, in effetti, si aggiungesse etilendiammina a una soluzione di  $\text{Ni}^{2+}$  e poi si impostasse il  $\text{pH}$  nell'immediato intorno di tre. Infatti, si può immediatamente dedurre dal grafico di Figura 3.11 che è impossibile, a  $\text{pH} = 3$ , raggiungere i valori di  $p(\text{en})$  richiesti per la formazione dei complessi. Ciò si vede dalla rapida salita della concentrazione del gruppo  $\text{en}'$ , che è enormemente maggiore di  $[\text{en}]$ .  $[\text{en}']$  ha già rag-

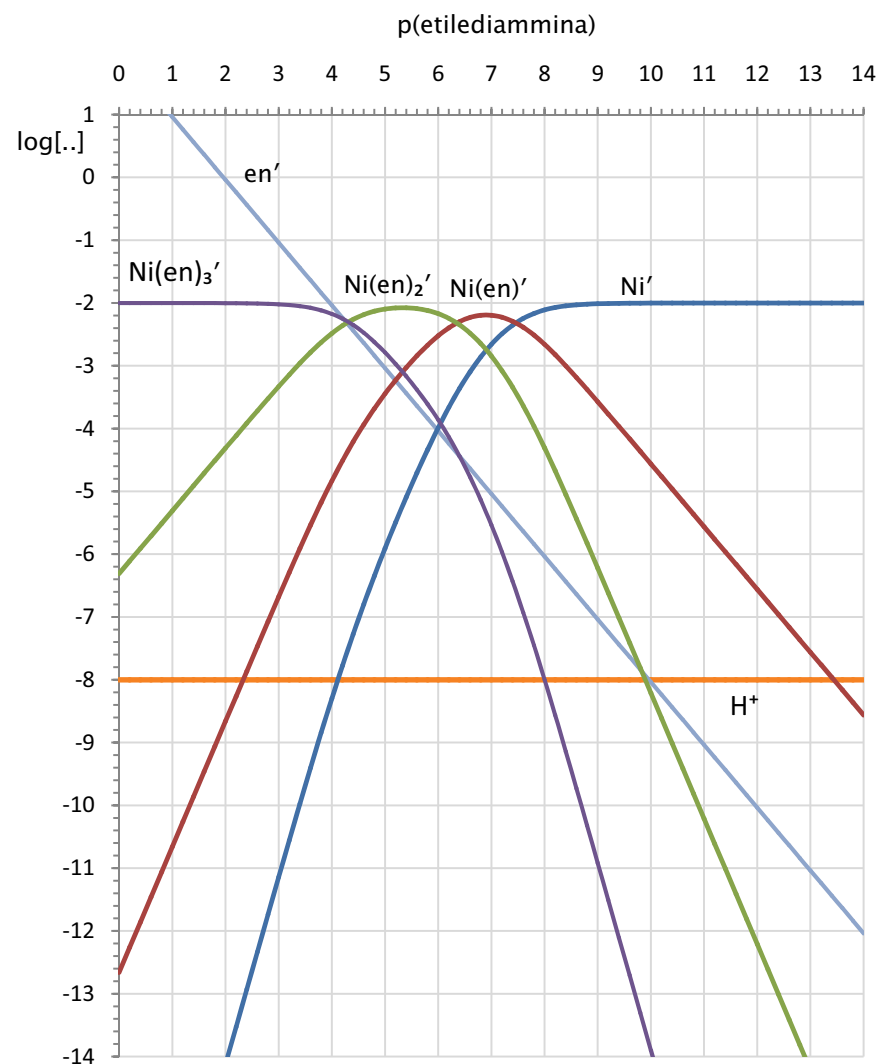


Figura 3.12 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di p(en) eseguito su una soluzione 0.01 M di Ni<sup>2+</sup> a pH = 8. È anche tracciata la curva rappresentante log[H<sup>+</sup>].

giunto valori  $\gg 1$  molare quando il p(en) della soluzione è ancora molto elevato ( $\approx 11$ ) e la concentrazione dei complessi è ancora trascurabile. Ciò implica che il legante è fortemente disattivato dalle reazioni collaterali di protonazione. Nella pratica, sarà impossibile realizzare una concentrazione del gruppo en' enormemente maggiore di 1 M, come richiesto per la formazione dei complessi al pH imposto. Il risultato è che la chimica descritta dal grafico di Figura3.11 non può essere osservata. Cioè i complessi di Ni<sup>2+</sup> con etilendiammina non possono esistere in una soluzione che abbia pH  $\cong 3$ .

La Figura3.12, che si riferisce a uno scan di p(en) sulla stessa soluzione di Ni<sup>2+</sup>, ma il cui pH è supposto essere otto, racconta una storia completamente diversa. A pH  $\cong 8$  è facile raggiungere i valori di p(en) necessari per la formazione dei complessi, mantenendo la concentrazione del gruppo en' ben al di sotto di 1 molare.

La fondamentale lezione che bisogna trarre, riflettendo sulle Figure3.11 e 3.12, è che un pH basso, che sopprime le reazioni collaterali di idrolisi del catione metallico, e quindi, a prima vista, sembrerebbe creare condizioni favorevoli per il decorso delle reazioni primarie, sfortunatamente, risulta anche nella soppressione dei complessi primari, a causa delle reazioni collaterali di protonazione e disattivazione del legante. Quindi, in generale, per ciascun catione metallico e legante vi sarà un pH minimo al di sotto del quale non è possibile convertire frazioni significative del catione metallico in complessi. Circa il valore minimo del pH è difficile generalizzare, poiché esso dipende sia dalla forza del legante come base (leganti che sono basi forti sono prontamente protonati e disattivati al diminuire del pH) che dalla stabilità dei complessi formati con il catione in oggetto (complessi molto stabili possono esistere anche in soluzioni acide).

Vi è una notevole eccezione, tuttavia, allo stato di cose descritto sopra. Infatti, vi è una classe di leganti i cui complessi possono essere prontamente osservati comunque basso sia il pH. Anzi, per questi leganti, un pH sufficientemente basso da sopprimere le reazioni di idrolisi consentirà di osservare il meccanismo di formazione di complessi primario senza l'interferenza delle reazioni collaterali di idrolisi. I leganti cui ci si riferisce sono un gruppo assai ristretto di anioni, che sono basi coniugate di acidi forti e che pertanto non possono essere protonati e disattivati. Tipici rappresentanti di questo gruppo sono i tre alogenuri, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>.

Considera per esempio uno scan di pCl<sup>-</sup>, a pH = 0, di una soluzione 0.01 M di Tl<sup>3+</sup>, che forma complessi con il cloruro secondo il seguente meccanismo:

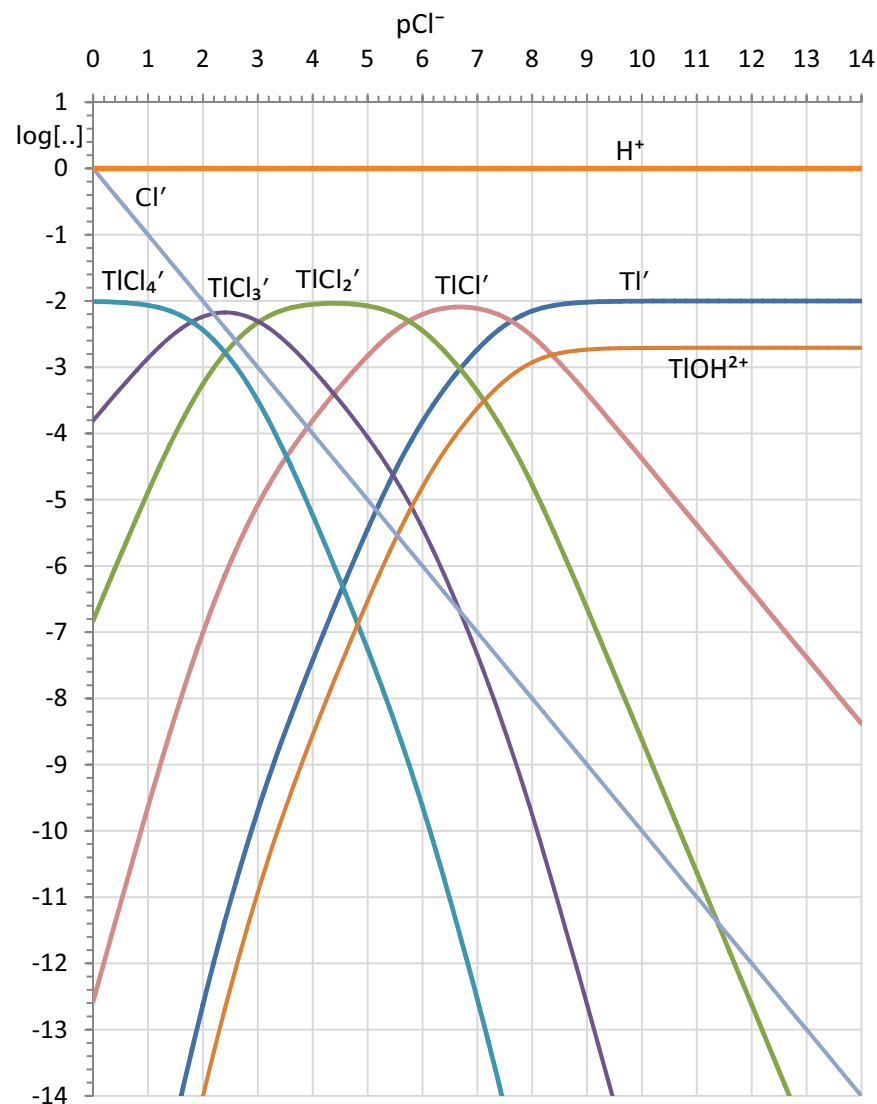


Figura 3.13 - Presentazione grafica dei risultati di uno scan di  $pCl^-$  a  $pH$  costante eseguito su una soluzione 0.01 M di  $Tl^{3+}$  a  $pH = 0$ . È riportata anche la curva di  $TlOH^{2+}$ , che durante lo scan è l'idrossocomplesso presente a concentrazione più elevata.

1.  $Tl^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons TlCl^{2+}$   $\log \beta = 7.72$
2.  $Tl^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons TlCl_2^+$   $\log \beta = 13.48$
3.  $Tl^{3+} + 3Cl^- \rightleftharpoons TlCl_3$   $\log \beta = 16.50$
4.  $Tl^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons TlCl_4^-$   $\log \beta = 18.30$

I risultati di un tale scan potrebbero essere presentati direttamente, senza ricorrere ai gruppi. Infatti, durante lo scan di  $pCl^-$  a  $pH = 0$ , l'idrolisi di  $Tl^{3+}$  è, in larga misura, soppressa, si formano esclusivamente i clorocomplessi e tutti i gruppi sono costituiti da una singola specie.

I risultati di un tale scan sono presentati nella Figura 3.13. Nel grafico è anche riportata una curva che rappresenta  $TlOH^{2+}$ , che è l'idrossocomplesso di  $Tl^{3+}$  presente alla più alta concentrazione. Il catione  $Tl^{3+}$  forma, come quasi tutti i cationi tripositivi, idrossocomplessi molto stabili (i.e., i cationi tripositivi sono acidi di forza considerevole) che come si può vedere non sono completamente soppressi neanche a  $pH$  intorno a zero. Per confronto, nella Figura 3.14 è riportato un analogo scan eseguito su una soluzione 0.01 M di  $Hg^{2+}$  a  $pH = 1$ , da cui si può invece vedere che l'idrolisi del mercurio è completamente soppressa già a  $pH = 1$  (la curva di  $HgOH^+$  giace sempre molto al di sotto di quelle rappresentanti i vari gruppi di specie).

La Figura 3.13 rappresenta una chimica che può essere realizzata molto da vicino nella pratica, in quanto per trasformare il catione  $Tl^{3+}$  nei suoi vari clorocomplessi occorrono, anche a  $pH = 0$ , concentrazioni di cloruro ben al di sotto di 1 M, come si può giudicare dalla curva di  $Cl'$ . Per esempio, la Figura 3.13 rappresenta molto da vicino la chimica che si svolge per aggiunta di cloruro a una soluzione 0.01 M di  $Tl^{3+}$  tamponata a  $pH = 0$  con 1 M  $HClO_4$  (acido non complessante). La stessa osservazione si può fare per la Figura 3.14.

Le reazioni di formazione di complessi di leganti basi coniugate di acidi forti, condotte in ambiente sufficientemente acido, rappresentano l'unico caso in cui è possibile isolare e osservare un meccanismo puro di formazione di complessi, senza le ubiquitarie reazioni collaterali del catione, del legante o dei complessi. La Figura 3.14, andrebbe confrontata con il grafico di distribuzione dei complessi della Figura 3.3, in quanto entrambe intendono rappresentare la stessa chimica, ma la Figura 3.3 è piuttosto astratta e svincolata da una precisa situazione reale.

L'utilità degli scans di  $pL$  è molto dilatata poiché essi possono essere eseguiti e rappresentati con l'applicazione *WinComplex* (vedi Appendice 3).

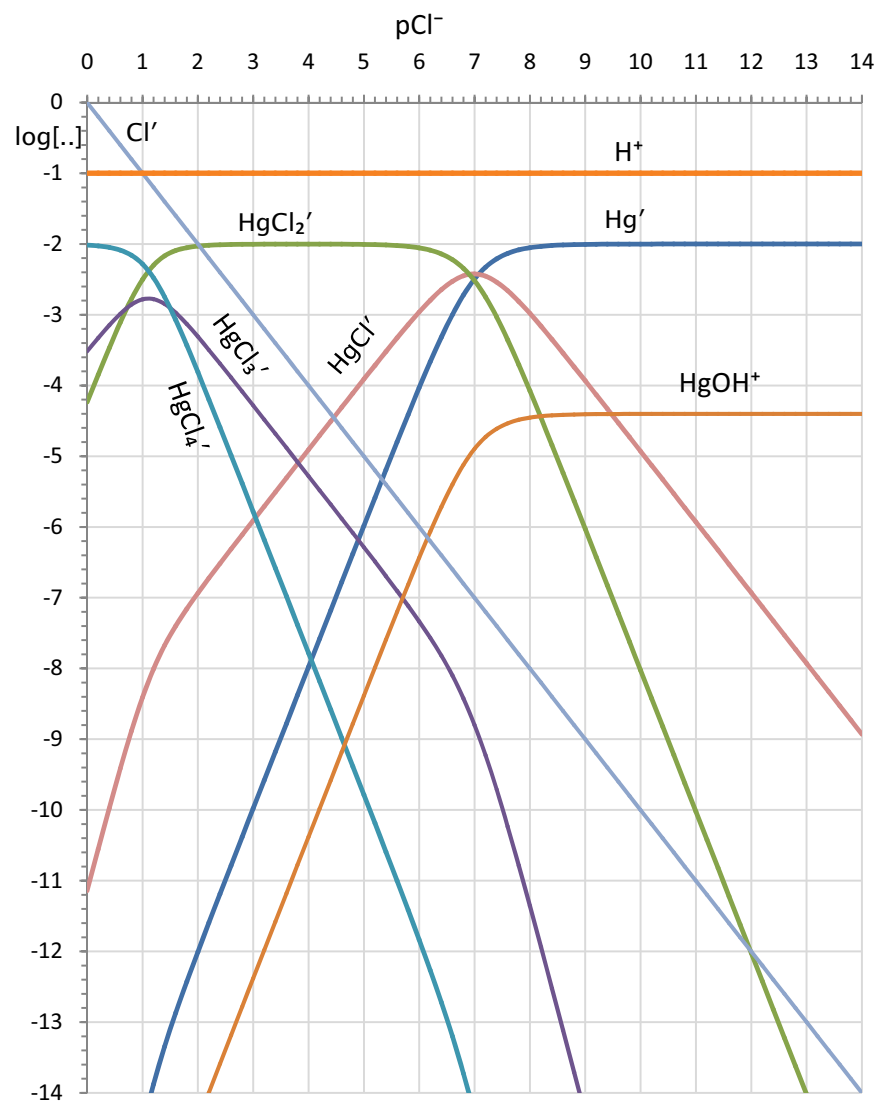


Figura 3.14 - Risultati di uno scan di  $pCl^-$  a  $pH = 1$ , su una soluzione  $0.01\text{ M}$  di  $Hg^{2+}$ . Dalla curva rappresentante  $HgOH^+$  si può giudicare che l'idrolisi di  $Hg^{2+}$  è completamente trascurabile.

## Capitolo 4

### Reazioni fra Gruppi di Specie e Costanti Condizionali di Formazione di Complessi

#### 4.1 Reazioni fra gruppi di specie

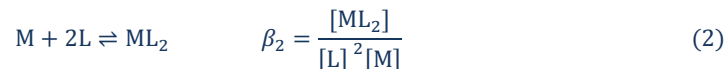
Nel capitolo precedente è stato introdotto il concetto di gruppi di specie chimiche, per esporre in maniera compatta la chimica prodotta in una soluzione di un catione metallico quando a essa è aggiunto un legante primario, L. La rappresentazione sintetica di una soluzione attraverso i gruppi di specie è eminentemente adatta a presentare la chimica delle reazioni di formazione di complessi considerate primarie, eliminando il rumore di fondo delle numerose altre reazioni che possono contemporaneamente avvenire nella soluzione.

È possibile espandere il significato dei gruppi di specie, in modo che essi possano essere utilizzati anche per condurre, in maniera semplificata, valutazioni quantitative circa il decorso e la resa delle reazioni primarie, com'è necessario fare durante l'uso pratico, specialmente analitico, delle reazioni di formazione di complessi.

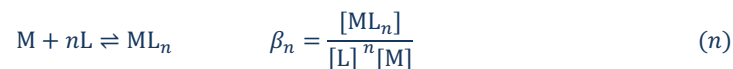
Si può pensare che la sostituzione delle specie chimiche con i gruppi fornisca una visione a bassa risoluzione della soluzione, come sarebbe vista da un osservatore in grado solo di vedere il catione metallico, M e il legante primario L, e completamente cieco ai protoni e ai leganti ausiliari. Questo osservatore vedrebbe tutte le specie del gruppo  $M'$  come catione libero, tutte le specie del gruppo  $L'$  come legante libero, e tutti i complessi dei gruppi  $ML_n'$  come complessi puri  $ML_n$ .

Analogamente, un tale osservatore non vedrebbe il dettaglio delle singole reazioni del meccanismo di formazione di complessi fra il catione e il legante primario, esposte nel generale meccanismo di formazione di complessi di Figura 4.1, ma solo reazioni *apparenti*, derivate dal meccanismo di formazione di complessi primario, sostituendo a ciascuna specie il corrispondente gruppo di specie. Cioè, egli vedrebbe le fittizie reazioni di formazione di complessi esposte nel *meccanismo di formazione di complessi segnato* di Figura 4.1, che è, formalmente, derivato da quello reale, semplicemente segnando

Meccanismo primario di formazione di complessi:



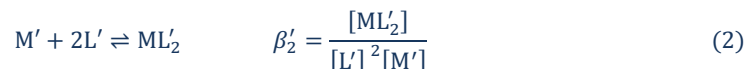
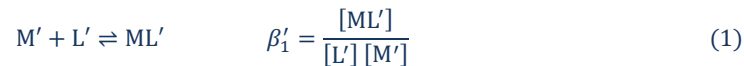
.....



.....



Meccanismo di formazione di complessi segnato:



.....



.....



Figura 4.1 – Meccanismo generale di formazione di complessi fra il catione metallico M e il legante primario L, e corrispondente *meccanismo di formazione di complessi segnato*. Il meccanismo segnato può essere usato al posto di quello reale, se le reazioni di formazione di complessi sono condotte a pH fissato. In tal caso le concentrazioni di gruppo e le costanti condizionali vengono adoperate come concentrazioni e costanti reali. Le reazioni collaterali non vanno più considerate poiché la loro influenza si manifesta esclusivamente attraverso il valore attribuito alle costanti condizionali.

con un apice tutte le specie chimiche che vi compaiono, in modo da trasformarle nei corrispondenti gruppi di specie.

Il meccanismo di formazione di complessi segnato espone strane reazioni, in cui i reagenti e i prodotti non sono specie chimiche singole ma gruppi di specie chimiche. Tali reazioni saranno chiamate *reazioni fra gruppi*.

Si può speculare sul significato che si potrebbe attribuire alle reazioni fra gruppi che compongono il meccanismo di formazione di complessi segnato.

La generica reazione fra gruppi, estratta dal meccanismo di formazione di complessi segnato, è:



← generica reazione fra gruppi di specie estratta dal meccanismo di formazione di complessi segnato →

Com'è stato detto, la reazione (4.1), di fatto, sostituisce all'usuale idea di una reazione chimica, in cui i reagenti sono ben definite entità chimiche presenti nella soluzione, un concetto astratto di reazione chimica fra gruppi di specie. Cionondimeno, a essa si può attribuire il significato seguente.

La reazione fra gruppi (4.1) rappresenta un qualunque processo di formazione di complesso in cui una specie qualunque del gruppo M' (ricorda che tutte le specie di questo gruppo contengono il catione metallico) per reazione con una qualunque delle specie del gruppo L' (ricorda che tutte le specie di questo gruppo contengono il legante primario) forma una qualunque delle specie del gruppo ML'\_n, le quali tutte contengono n leganti primari. Cioè, la reazione fra gruppi allude all'essenza del processo di formazione di un complesso primario, in cui il fatto essenziale è appunto la coordinazione del catione metallico con n leganti primari, senza specificare né le reali specie chimiche che reagiscono per produrre tale effetto né se il complesso prodotto contiene altri leganti ausiliari oltre al legante primario.

Una breve riflessione mostrerà che, in effetti, ciò a cui noi siamo interessati, quando aggiungiamo il legante primario a una soluzione del catione, è proprio al decorso e alla resa delle reazioni fra gruppi. Se, sotto certe condizioni sperimentali, le reazioni fra gruppi sono a favore dei prodotti, allora i complessi primari saranno formati con un'elevata resa, ed è del tutto irrilevante, per la maggior parte degli scopi pratici, da quali specie presenti nella soluzione questi complessi vengano formati e se essi siano complessi puri ML\_n o specie miste M(OH)\_xL\_n.

Tutto ciò suggerisce che noi possiamo semplificare le valutazioni relative alle reazioni primarie che avvengono in una data soluzione sostituendo alle spe-

cie i gruppi di specie, e al meccanismo di formazione di complessi fra un catione e il legante primario il corrispondente meccanismo segnato, costituito da reazioni fra gruppi. Il fondamentale vantaggio di una tale procedura deriva dal fatto che il numero di gruppi è di gran lunga inferiore al numero delle specie chimiche e non vi sono, per definizione, reazioni collaterali alle reazioni fra gruppi.

Se si adotta tale strategia, le specie chimiche scompaiono completamente dalle nostre soluzioni, lasciando posto esclusivamente ai gruppi di specie, e così anche le reazioni fra specie singole, che lasciano posto alle reazioni fra gruppi di specie del meccanismo di formazione di complessi segnato. In tal modo il numero di incognite da valutare si riduce drasticamente e i calcoli da eseguire per valutare un tale ridotto numero di incognite in una soluzione risulteranno drammaticamente semplificati.

L'utilità di una tale strategia dipende dal fatto che le concentrazioni dei gruppi sono tutto ciò che è necessario conoscere per dare una risposta esauriente alle questioni pratiche sollevate quando un catione metallico, per vari scopi, è fatto reagire con un dato legante primario.

## 4.2 Costanti condizionali di formazione di complessi

La strategia delineata nel precedente paragrafo riduce drammaticamente il numero delle incognite che devono essere valutate quando in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di un catione metallico,  $C_M$ , e di un legante primario,  $C_L$ , si desidera valutare il decorso e la resa delle reazioni di formazione di complessi fra il catione metallico, M, e il legante primario, L, in presenza di altri leganti ausiliari. Il numero delle incognite da valutare è sempre uguale al numero dei gruppi, indipendentemente dal numero delle specie presenti nella soluzione.

Per esempio nel caso di una soluzione che contiene  $Cu^{2+}$  e  $NH_3$ , le 17 specie presenti nella soluzione (vedi Figura 3.4) sono riunite nei sette gruppi  $Cu'$ ,  $NH_3'$ ,  $Cu(NH_3)'$ ,  $Cu(NH_3)_2'$ ,  $Cu(NH_3)_3'$ ,  $Cu(NH_3)_4'$  e  $Cu(NH_3)_5'$  (vedi Figure 3.7 e 3.8), che sono le incognite da calcolare per valutare se e in che misura il rame è complessato dall'ammoniaca. Un caso particolarmente interessante, che ricorrerà spesso in quel che segue, è quello dei leganti multidentati come l'EDTA. In una soluzione di un catione metallico e di  $EDTA^{4-}$ , vi saranno solo

tre gruppi e tre incognite da calcolare, se si desidera valutare il grado di complessazione del catione da parte dell' $EDTA^{4-}$  (vedi Figura 3.9 e 3.10).

Cionondimeno, per valutare  $j$  incognite occorre stabilire fra di esse  $j$  relazioni, che costituiscano un sistema di altrettante equazioni.

Poiché le nostre incognite sono le concentrazioni di gruppo,  $[M']$ ,  $[L']$  e le concentrazioni di  $N$  gruppi complessi  $[ML'_n]$ , per calcolare le concentrazioni di gruppo occorrerà stabilire fra di esse un numero di relazioni pari al numero di gruppi ( $= N + 2$ ).

La nostra strategia, per essere praticabile, deve stabilire in che modo si possano derivare le relazioni necessarie per calcolare le concentrazioni dei  $N+2$  gruppi presenti in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche del catione e del legante primario.

Due relazioni fra le concentrazioni dei gruppi si possono derivare immediatamente. Infatti, il bilancio di massa del catione metallico, presente nella soluzione a una concentrazione  $C_M$ , e il bilancio di massa del legante, presente nella soluzione a una concentrazione  $C_L$ , si possono facilmente esprimere attraverso le concentrazioni di gruppo.

Il catione metallico presente nella soluzione o è presente nel gruppo  $M'$  o nei gruppi complessi, e, quindi, in qualunque soluzione deve valere la relazione (4.2):

$$[M'] + [ML'] + [ML'_2] + \dots [ML'_n] + \dots [ML'_N] = C_M \quad (4.2)$$

$\longleftarrow$  Bilancio di massa del catione metallico, M, nella soluzione  $\longrightarrow$

Del resto, il legante presente nella soluzione è presente o nel gruppo  $L'$  o nei gruppi complessi. Pertanto, in qualunque soluzione, deve valere la relazione (4.3):

$$[L'] + [ML'] + 2[ML'_2] + \dots n[ML'_n] + \dots N[ML'_N] = C_L \quad (4.3)$$

$\longleftarrow$  Bilancio di massa del legante, L, nella soluzione  $\longrightarrow$

Ovviamente, il bilancio di massa del catione e del legante primario non sono sufficienti per calcolare le concentrazioni dei gruppi e sono ancora necessarie  $N$  relazioni. Prego nota che nel caso di leganti multidentati come l'EDTA è ancora necessaria una sola relazione per calcolare le tre concentrazioni di gruppo  $[M']$ ,  $[EDTA']$  e  $[MEDTA']$  in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di un catione metallico e di  $EDTA^{4-}$ .

Al fine di ricavare le  $N$  relazioni mancanti, noi estendiamo, in una maniera del



tutto formale, alla generale reazione fra gruppi (4.1), la Legge di Azione di Massa (LAM) ottenendo la relazione (4.4) (vedi anche Figura 4.1):

$$\beta_n' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{[ML_n']}{[L']^n [M']} \quad (4.4)$$

Definizione della costante condizionale della reazione fra gruppi  $M' + n L' \rightleftharpoons ML_n'$

Il parametro  $\beta_n'$ , il cui valore è definito come il rapporto di concentrazioni di gruppo che appare al secondo membro della relazione (4.4), sarà chiamato *costante condizionale* di formazione di complesso, benché, al momento, non sia stata prodotta alcuna dimostrazione che esso sia una costante più o meno indipendente dalle condizioni sperimentali. In pratica, almeno formalmente, una costante condizionale di formazione svolge, rispetto alla corrispondente reazione fra gruppi, il ruolo svolto dalla costante di formazione assoluta, rispetto a una normale reazione di formazione di complesso. Tuttavia, a differenza di una *costante assoluta* di formazione, che è appunto una costante di equilibrio indipendente dalle concentrazioni di reagenti e prodotti, e dall'ambiente in cui la reazione ha luogo (e da tale indipendenza dipende la sua utilità), le costanti condizionali di formazione non sono indipendenti dalla composizione dell'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi. Ciò è facile da dimostrare tenendo conto della composizione dei gruppi che compaiono nella relazione (4.4), che definisce la costante condizionale di una reazione fra gruppi.

*In primis*, consideriamo il gruppo  $M'$ , in un caso semplice in cui esso sia composto solo dal catione libero e dai suoi prodotti d'idrolisi (senza includere eventuali complessi con leganti ausiliari diversi da  $OH^-$ ). Si ha:

$$[M'] = [M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots + [M(OH)_x] + \dots \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$[M'] = [M](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_x[OH^-]^x + \dots) \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\xrightarrow{\text{yields}} [M'] = [M] \times \alpha_M \quad (4.5)$$

relazione fra la concentrazione del catione  $[M]$  e la concentrazione del gruppo  $[M']$

Per derivare la relazione (4.5), è stata usata la relazione (4.6), che si deriva dall'espressione della costante di equilibrio della reazione di formazione dell'idrossocomplesso  $M(OH)_x$ :  $M + x OH^- \rightleftharpoons M(OH)_x$ . Si ha:

$$\beta_x = \frac{[M(OH)_x]}{[OH^-]^x [M]} \xrightarrow{\text{yields}} [M(OH)_x] = \beta_x [M] [OH^-]^x \quad (4.6)$$

Si può vedere dalla relazione (4.5), che il coefficiente  $\alpha_M$ , che collega la concentrazione di gruppo  $[M']$  alla concentrazione del metallo libero  $[M]$ , è dipendente dal pH e dalle costanti di formazione degli idrossocomplessi. Inoltre,  $\alpha_M$  è sempre  $\geq 1$ .

La relazione (4.5), ricavata assumendo che il gruppo  $M'$  sia composto esclusivamente dal catione metallico libero,  $M$ , e dai suoi prodotti d'idrolisi,  $M(OH)_x$ , fornisce la seguente definizione del coefficiente  $\alpha_M$ :

$$\alpha_M = 1 + (\beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_x[OH^-]^x + \dots) \quad (4.7)$$

Il termine tra parentesi, al secondo membro della (4.7), rappresenta il contributo a  $\alpha_M$  delle reazioni collaterali di idrolisi del catione metallico. Tale termine sarà indicato con  $\alpha_{M(OH)}$ . In tal modo ponendo:

$$\alpha_{M(OH)} = \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_x[OH^-]^x + \dots \quad (4.8)$$

la relazione (4.7) può essere scritta nella forma abbreviata:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} \quad (4.9)$$

Prego nota che nella (4.8) la somma si estende su tutti gli idrossocomplessi del catione,  $M(OH)_x$ , e le costanti  $\beta_x$  sono le costanti di formazione degli idrossocomplessi.

Se le reazioni primarie hanno luogo in una soluzione che contiene altri leganti ausiliari, oltre ad  $OH^-$ , il gruppo  $M'$  conterrà tutti i complessi del metallo con i leganti ausiliari e ciò modifica il significato di  $\alpha_M$ . Ciascun legante ausiliario allora fornirà un contributo a  $\alpha_M$ . Questo contributo è della stessa forma di  $\alpha_{M(OH)}$ , cioè esso si calcola da una relazione simile alla (4.8), in cui al posto di  $[OH^-]$  è sostituita la concentrazione del legante ausiliario e al posto delle costanti di formazione di idrossocomplessi sono usate le costanti di formazione dei complessi del catione con il legante ausiliario. Quindi, indicando con  $Q$  un generico legante ausiliario presente nella soluzione a una concentrazione  $[Q]$ , la definizione generale di  $\alpha_M$  è la seguente:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} + \sum_Q \alpha_{M(Q)} \quad (4.10)$$

Ciascuno degli  $\alpha_{M(Q)}$  che appare nella (4.10) è del tipo:

$$\alpha_{M(Q)} = \beta_1[Q] + \beta_2[Q]^2 + \dots + \beta_n[Q]^n + \dots \quad (4.11)$$



Nell'equazione (4.11), le costanti  $\beta_n$  sono le costanti di formazione dei complessi  $M(Q)_n$ , formati dalle reazioni collaterali del catione M con il legante ausiliario Q (vedi Figura 3.6).

Per esempio, supponi che le reazioni primarie siano condotte in un tampone  $NH_3|NH_4^+$ . Ciò introduce il legante ausiliario  $NH_3$ , e  $\alpha_M$  sarà:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(NH_3)}; \rightarrow \alpha_{M(NH_3)} = \beta_1[NH_3] + \dots + \beta_n[NH_3]^n + \dots$$

Consideriamo ora il gruppo  $[L']$ . Per definizione, si ha:

$$\begin{aligned} [L'] &= [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_nL] + \dots \xrightarrow{\text{yields}} \\ [L'] &= [L](1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \dots + \beta_n[H^+]^n + \dots) \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\xrightarrow{\text{yields}} [L'] = [L] \times \alpha_L \end{aligned} \quad (4.12)$$

$\xleftarrow{\text{relazione fra la concentrazione del legante [L] e la concentrazione di gruppo [L']}$

Per derivare la relazione (4.12), fra la concentrazione del gruppo  $[L']$  e quella del legante primario  $[L]$ , è stata usata la relazione (4.13), che si deriva dall'espressione della costante di equilibrio della generale reazione di protonazione del legante:  $L + h H^+ \rightleftharpoons H_hL$ .

Si ha:

$$\beta_h = \frac{[H_hL]}{[H^+]^h [L]} \xrightarrow{\text{yields}} [H_hL] = \beta_h [L] [H^+]^h \quad (4.13)$$

Per un legante primario che fosse solo una base monoprotica, le relazioni date sopra si riducono a una forma molto semplice, poiché solo  $\beta_1 \neq 0$ .

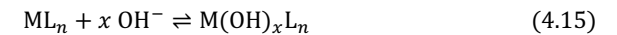
In ogni caso, il coefficiente  $\alpha_L$ , che appare nella relazione (4.12), e che connette la concentrazione di gruppo  $[L']$  alla concentrazione del legante,  $[L]$ , dipende dal pH della soluzione e dalle costanti di protonazione del legante. Come già nel caso di  $\alpha_M$ , si ha  $\alpha_L \geq 1$ .

Infine, sono considerati i gruppi complessi  $ML'_n$ . Si ha:

$$\begin{aligned} [ML'_n] &= [ML_n] + [M(OH)L_n] + [M(OH)_2L_n] + \dots + [M(OH)_xL_n] + \dots \xrightarrow{\text{yields}} \\ [ML'_n] &= [ML_n](1 + \beta_{1n}[OH^-] + \beta_{2n}[OH^-]^2 + \dots + \beta_{xn}[OH^-]^x + \dots) \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\xrightarrow{\text{yields}} [ML'_n] = [ML_n] \times \alpha_{ML_n} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$\xleftarrow{\text{relazione fra la concentrazione del complesso [ML'_n] e la concentrazione di gruppo [ML_n]}}$

Prego nota che, per derivare la relazione (4.14), sono state introdotte le costanti di equilibrio  $\beta_{xn}$ .  $\beta_{xn}$  rappresenta la costante di equilibrio della reazione:



in cui  $x$  ioni  $OH^-$  sono legati al generico complesso  $ML_n$  attraverso una reazione collaterale. Se, per i complessi misti, si usano le costanti di formazione  $\beta_{xn}$  della reazione (4.15), si ha:

$$\beta_{xn} = \frac{[M(OH)_xL_n]}{[ML_n][OH^-]^x} \xrightarrow{\text{yields}} [M(OH)_xL_n] = \beta_{xn}[ML_n][OH^-]^x \quad (4.16)$$

Secondo la relazione (4.14), il coefficiente  $\alpha_{ML_n}$ , che connette la concentrazione del gruppo complesso  $[ML'_n]$  alla concentrazione del complesso puro  $[ML_n]$ , è dipendente dal pH della soluzione e dalle costanti di equilibrio delle reazioni di formazione di complessi misti. Anche in questo caso  $\alpha_{ML_n} \geq 1$ .

Se ora nella relazione (4.4), che definisce la costante condizionale di formazione, si sostituiscono le relazioni (4.5), (4.12) e (4.14) al posto delle corrispondenti concentrazioni dei gruppi, si ha:

$$\beta'_n = \frac{[ML'_n]}{[L']^n [M']} = \frac{[ML_n] \alpha_{ML_n}}{[L]^n (\alpha_L)^n \times [M] \alpha_M} = \beta_n \frac{\alpha_{ML_n}}{(\alpha_L)^n \times \alpha_M} \quad (4.17)$$

$\xleftarrow{\text{relazione fra la costante condizionale e la corrispondente costante assoluta}}$

Dalla relazione (4.17), è facile dedurre che, poiché  $\beta_n$  è una costante assoluta e i coefficienti alfa sono tutti dipendenti dal pH (oltre che da un certo numero di costanti di equilibrio), le cosiddette costanti condizionali non sono delle costanti indipendenti dalle condizioni sperimentali, ma il loro valore cambia per lo meno al variare del pH nella soluzione in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi. In realtà, se nella soluzione sono presenti altri leganti ausiliari diversi da  $OH^-$ , che reagiscono con il catione, il valore della costante condizionale di una data reazione fra gruppi dipenderà dalla concentrazione di equilibrio di ciascun legante ausiliario e dalle costanti di formazione dei complessi del catione metallico con i leganti ausiliari. Tale dipendenza è inglobata nel coefficiente  $\alpha_M$ .

Per esempio, considera il caso semplice della costante condizionale  $\beta'_1$  dell'unica reazione fra gruppi che avviene fra il gruppo  $Zn'$  e il gruppo  $EDTA'$  in una qualunque soluzione che contiene il catione  $Zn^{2+}$  e  $EDTA^{4-}$ . Se la reazione fra gruppi,  $Zn' + EDTA' \rightleftharpoons ZnEDTA'$ , è condotta in assenza di altri le-

ganti ausiliari, allora  $\beta_1'$  dipenderà dal pH della soluzione, dalle costanti di formazione d'idrossocomplessi dello zinco e dalle costanti di protonazione di EDTA<sup>4-</sup>. Quindi, se durante un esperimento il pH della soluzione cambia, cambierà anche il valore di  $\beta_1'$ . Se la reazione fra gruppi viene condotta in un ambiente che contiene NH<sub>3</sub>, che forma complessi collaterali con Zn<sup>2+</sup>, allora  $\beta_1'$  dipenderà non solo dal pH ma anche dalla concentrazione, [NH<sub>3</sub>], di ammoniaca libera, attraverso le costanti di formazione dei complessi fra Zn<sup>2+</sup> e NH<sub>3</sub>.

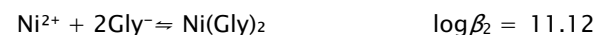
Di primaria importanza è la dipendenza dal pH della soluzione delle costanti condizionali. Una costante condizionale cambierà sempre valore, se il pH della soluzione in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi viene modificato. Quindi, le costanti condizionali non sono delle costanti di equilibrio termodinamiche, nel senso che noi siamo abituati ad attribuire a questo termine.

Tuttavia, dalle relazioni sviluppate sopra, si può vedere che, se le reazioni fra gruppi sono condotte in un ambiente chimico invariante, le costanti condizionali assumono un ben definito valore che è indipendente dalle concentrazioni del catione metallico e del legante primario. Il fondamentale risultato di tutto ciò è che a una reazione fra gruppi è possibile attribuire una costante condizionale di equilibrio, a patto che, durante i nostri esperimenti, in cui, di norma le concentrazioni del catione metallico,  $C_M$ , e del legante primario,  $C_L$ , verranno modificate, il pH della soluzione o, più in generale, l'ambiente chimico restino costanti. In pratica, ciò significa semplicemente che, se si vogliono impiegare le costanti condizionali come costanti di equilibrio che regolano le reazioni fra gruppi, sarà necessario condurre le reazioni primarie in soluzioni tamponate, a un predefinito e costante pH, con un appropriato tampone. Il valore della costante condizionale da impiegare in un dato caso dipenderà dal pH del tampone e, eventualmente, dalla sua concentrazione, se la base del tampone, com'è normalmente il caso, forma complessi con il catione metallico, svolgendo in tal modo il ruolo di legante ausiliario. Anche altri leganti presenti nell'ambiente di reazione, che fossero leganti ausiliari per il catione, influenzano il valore delle costanti condizionali.

### 4.3 Calcolo delle concentrazioni di gruppo

Noi consideriamo adesso un caso specifico di calcolo delle concentrazioni di gruppo i cui risultati possono essere estesi al caso generale.

Si consideri una soluzione, tamponata a pH = 9.3 con un tampone 0.05 M NH<sub>3</sub> + 0.05 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a cui viene aggiunto Ni<sup>2+</sup> e l'amminoacido glicina, Gly<sup>-</sup> (= CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), in modo che nella soluzione la concentrazione analitica del nickel sia  $C_{Ni} = 0.001$  M e quella della glicina sia  $C_{Gly} = 0.005$  M. Supponi che si voglia valutare la resa delle reazioni primarie di formazione di complessi fra Ni<sup>2+</sup> e glicina, che reagiscono secondo il meccanismo primario seguente:



← Meccanismo di formazione di complessi fra Ni<sup>2+</sup> e l'amminoacido glicina →

Nella soluzione descritta possono avvenire, fra i componenti Ni<sup>2+</sup>, Gly<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> e H<sup>+</sup> (o OH<sup>-</sup>), oltre alle reazioni fra Ni<sup>2+</sup> e Gly<sup>-</sup>, le seguenti reazioni, ciascuna delle quali produce una specie:

1.  $Ni^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons NiOH^{+} \quad \log \beta = 4.10$
2.  $Ni^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)_2 \quad \log \beta = 8.00$
3.  $Ni^{2+} + 3OH^{-} \rightleftharpoons Ni(OH)_3^{-} \quad \log \beta = 11.00$
4.  $2Ni^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Ni_2OH^{3+} \quad \log \beta = 3.30$
5.  $4Ni^{2+} + 4OH^{-} \rightleftharpoons Ni_4(OH)_4^{4+} \quad \log \beta = 28.30$
6.  $Gly^{-} + H^{+} \rightleftharpoons HGly \quad \log \beta = 9.778$
7.  $Gly^{-} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2Gly^{+} \quad \log \beta = 12.128$
8.  $NH_3 + H^{+} \rightleftharpoons NH_4^{+} \quad \log \beta = 9.29$
9.  $Ni^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons NiNH_3^{2+} \quad \log \beta = 2.81$
10.  $Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_2^{2+} \quad \log \beta = 5.08$
11.  $Ni^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_3^{2+} \quad \log \beta = 6.85$
12.  $Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_4^{2+} \quad \log \beta = 8.12$
13.  $Ni^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_5^{2+} \quad \log \beta = 8.93$
14.  $Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+} \quad \log \beta = 9.08$

Ovviamente, noi potremmo rispondere alla questione posta calcolando le concentrazioni di equilibrio delle singole specie nella soluzione, ma ciò appare subito non semplice, dato il numero di specie presenti nella soluzione all'equilibrio.

Cionondimeno, rispetto al legante primario glicina, le specie prodotte dalle sopraelencate reazioni possono essere raccolte nei cinque seguenti gruppi:

**Gruppo Ni'**:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_3^-$ ,  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{NiNH}_3^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ;

**Gruppo NiGly'**:  $\text{Ni}(\text{Gly})^+$

**Gruppo Ni(Gly)<sub>2</sub>'**:  $\text{Ni}(\text{Gly})_2$

**Gruppo Ni(Gly)<sub>3</sub>'**:  $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$

**Gruppo Gly'**:  $\text{Gly}^-$ ,  $\text{HGly}$ ,  $\text{H}_2\text{Gly}^+$

Poiché la questione posta può essere risolta valutando la concentrazione dei gruppi di specie nella soluzione, noi possiamo limitarci a calcolare le cinque concentrazioni di gruppo, cosa che, evidentemente, è molto più agevole del calcolo delle concentrazioni delle singole specie.

Tuttavia, per fare ciò abbiamo bisogno di scrivere cinque relazioni fra le concentrazioni dei gruppi. Queste cinque relazioni sono, formalmente, il bilancio di massa del nickel nella soluzione, il bilancio di massa della glicina e le espressioni delle tre costanti condizionali delle tre reazioni fra gruppi del meccanismo di formazione segnato, che in questo caso è:



← Meccanismo di formazione di complessi segnato fra  $\text{Ni}^{2+}$  e l'amminoacido glicina →

Quindi, in definitiva, noi dobbiamo risolvere il seguente sistema di equazioni nelle cinque concentrazioni di gruppo incognite  $[\text{Ni}']$ ,  $[\text{Gly}']$ ,  $[\text{NiGly}']$ ,  $[\text{Ni(Gly)}_2']$ ,  $[\text{Ni(Gly)}_3']$ :

$$[\text{NiGly}'] = \beta_1' [\text{Gly}'] [\text{Ni}'] \quad (4.18)$$

$$[\text{Ni(Gly)}_2'] = \beta_2' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^2 \quad (4.19)$$

$$[\text{Ni(Gly)}_3'] = \beta_3' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^3 \quad (4.20)$$

$$[\text{Ni}'] + [\text{NiGly}'] + [\text{Ni(Gly)}_2'] + [\text{Ni(Gly)}_3'] = 0.001 \quad (4.21)$$

$$[\text{Gly}'] + [\text{NiGly}'] + 2[\text{Ni(Gly)}_2'] + 3[\text{Ni(Gly)}_3'] = 0.005 \quad (4.22)$$

Sostituendo le relazioni (4.18), (4.19) e (4.20) nei bilanci di massa (4.21) e (4.22), il problema matematico è ridotto alla soluzione del seguente sistema di due equazioni non lineari nelle due incognite  $[\text{Ni}']$  e  $[\text{Gly}']$ :

$$[\text{Ni}'] + \beta_1' [\text{Gly}'] [\text{Ni}'] + \beta_2' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^2 + \beta_3' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^3 = 0.001 \quad (4.23)$$

$$[\text{Gly}'] + \beta_1' [\text{Gly}'] [\text{Ni}'] + 2\beta_2' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^2 + 3\beta_3' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^3 = 0.005 \quad (4.24)$$

La soluzione del sistema di due equazioni (4.23) e (4.24) può essere ottenuta in vari modi e di ciò sarà discusso in un successivo paragrafo.

Tuttavia, prima di ciò, resta ancora il problema chimico del valore che deve essere attribuito, sotto le condizioni descritte, alle tre costanti condizionali che compaiono nelle equazioni risolutive (4.23) e (4.24). Il problema del calcolo delle costanti condizionali delle reazioni fra gruppi primarie, sotto determinate condizioni, verrà affrontato nel prossimo paragrafo. Nell'ambiente chimico descritto ( $\text{pH} = 9.3$ ,  $0.05 \text{ M NH}_3 + 0.05 \text{ M NH}_4^+$ ) si può assumere:  $\beta_1' = 1.5 \times 10^2$ ,  $\beta_2' = 3.5 \times 10^6$ ,  $\beta_3' = 4.2 \times 10^9$ .

Prego nota, che le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi del nickel con la glicina sono notevolmente più basse delle corrispondenti costanti assolute,  $\beta_1 = 1.4 \times 10^6$ ,  $\beta_2 = 1.3 \times 10^{11}$  e  $\beta_3 = 6.3 \times 10^{14}$ . Infatti, si troverà in generale che una costante condizionale,  $\beta_n'$ , ha un valore più basso della corrispondente costante assoluta,  $\beta_n$ . Ciò è completamente prevedibile dalla relazione (4.17), che in questo caso si scrive;

$$\beta_n' = \beta_n \frac{\alpha_{\text{Ni(Gly)}_n}}{(\alpha_{\text{Gly}})^n \times \alpha_{\text{Ni}}}$$

Tutti i coefficienti alfa sono  $\geq 1$ , ma, come succede nella stragrande maggioranza dei casi,  $(\alpha_{\text{Gly}})^n \times \alpha_{\text{Ni}} \gg \alpha_{\text{Ni(Gly)}_n}$ . Ciò perché le reazioni collaterali di idrolisi e di formazione di aminocomplessi del nickel e le reazioni di protonazione della glicina predominano largamente sulle reazioni collaterali dei complessi  $\text{Ni(Gly)}_n$  per formare specie miste. Infatti, in questo caso, non vi sono affatto specie miste e  $\alpha_{\text{Ni(Gly)}_n} = 1$ .

Risolvendo il sistema di due equazioni (4.23) e (4.24), con i valori dati delle tre costanti condizionali, si ottengono i seguenti valori per le cinque concentrazioni di gruppo incognite:

$$[\text{Ni}'] = 1.42\text{E-}05 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Gly}'] = 2.30\text{E-}03 \text{ moli/l}$$

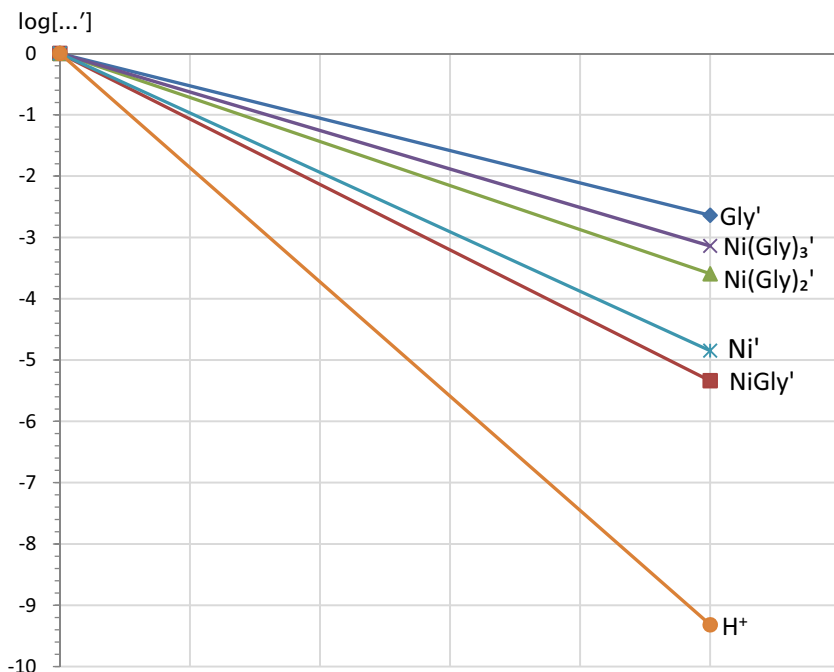


Figura4.2 - Istogramma rappresentante il log delle concentrazioni dei gruppi di specie,  $\log[...]$ , in una soluzione 0.001 molare di  $\text{Ni}^{2+}$  + 0.005 molare Glicina, in un tampone 0.05 molare  $\text{NH}_3$  + 0.05 molare  $\text{NH}_4^+$ .

$$[\text{NiGly}'] = 4.59\text{E-}06 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Ni}(\text{Gly})_2'] = 2.55\text{E-}04 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Ni}(\text{Gly})_3'] = 7.26\text{E-}04 \text{ moli/l}$$

Da questi valori è facile dedurre quanto segue.  $[\text{Ni}'] \ll 0.001 \text{ M}$ , e quindi il catione  $\text{Ni}^{2+}$  è estensivamente complessato dalla glicina; solo  $\approx 1.5 \%$  del nickel è presente sotto forma di specie che non contengono glicina (catione libero  $\text{Ni}^{2+}$ , idrossocomplessi e amminocomplessi). Il gruppo prevalente è  $\text{Ni}(\text{Gly})_3'$  che rappresenta  $\approx 73 \%$  del metallo nella soluzione. Se si considera che, in questo particolare caso, non sono formati complessi misti, e che quindi il gruppo  $\text{Ni}(\text{Gly})_3'$  è costituito dalla sola specie  $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$ , si può concludere che  $\approx 73 \%$  del nickel è presente sotto forma del complesso  $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$ . Analoghi ragionamenti applicati alle concentrazioni di gruppo  $[\text{Ni}(\text{Gly})_2']$  e  $[\text{NiGly}']$ , portano alla conclusione che la specie neutra  $\text{Ni}(\text{Gly})_2$  rappresenta  $\approx 25 \%$  del nickel, mentre la specie  $\text{NiGly}^+$  è praticamente assente dalla soluzione.

In Figura4.2 è presentato un istogramma in cui i gruppi di specie sono ordinati lungo l'asse verticale secondo il log della loro concentrazione. Nell'istogramma si può trovare una dimostrazione visuale delle valutazioni eseguite.

Nella Figura4.3, è mostrato un istogramma che presenta le concentrazioni delle singole specie nella soluzione in oggetto. Si può pensare che la Figura4.3 sia la rappresentazione ad alta risoluzione, e la Figura4.2 la corrispondente rappresentazione a bassa risoluzione, della soluzione. La rappresentazione a bassa risoluzione della Figura4.2, che è enormemente più facile da ottenere, è sufficiente per la maggior parte degli scopi pratici.

E' opportuno, ora, estrarre alcuni aspetti fondamentali dal calcolo eseguito, poiché essi possono essere estesi al caso generale. Se si cambiano le concentrazioni del catione  $\text{Ni}^{2+}$  e/o della glicina, il calcolo deve, naturalmente, essere ripetuto poiché le concentrazioni che compaiono al secondo membro delle equazioni risolutive (4.23) e (4.24) cambiano. Se, tuttavia, l'ambiente non è modificato, cioè se le reazioni fra  $\text{Ni}^{2+}$  e glicina sono condotte sempre a  $\text{pH} = 9.3$ , in  $0.05 \text{ M } \text{NH}_3 + 0.05 \text{ M } \text{NH}_4^+$ , i valori delle costanti condizionali da impiegare sono sempre gli stessi. Per contro, se si cambia il pH e/o la composizione del tampone, occorrerà ricalcolare e usare nuovi valori delle costanti condizionali. L'aggettivo condizionale aggiunto per indicare la costante di equilibrio di una reazione fra gruppi rileva appunto che si tratta di

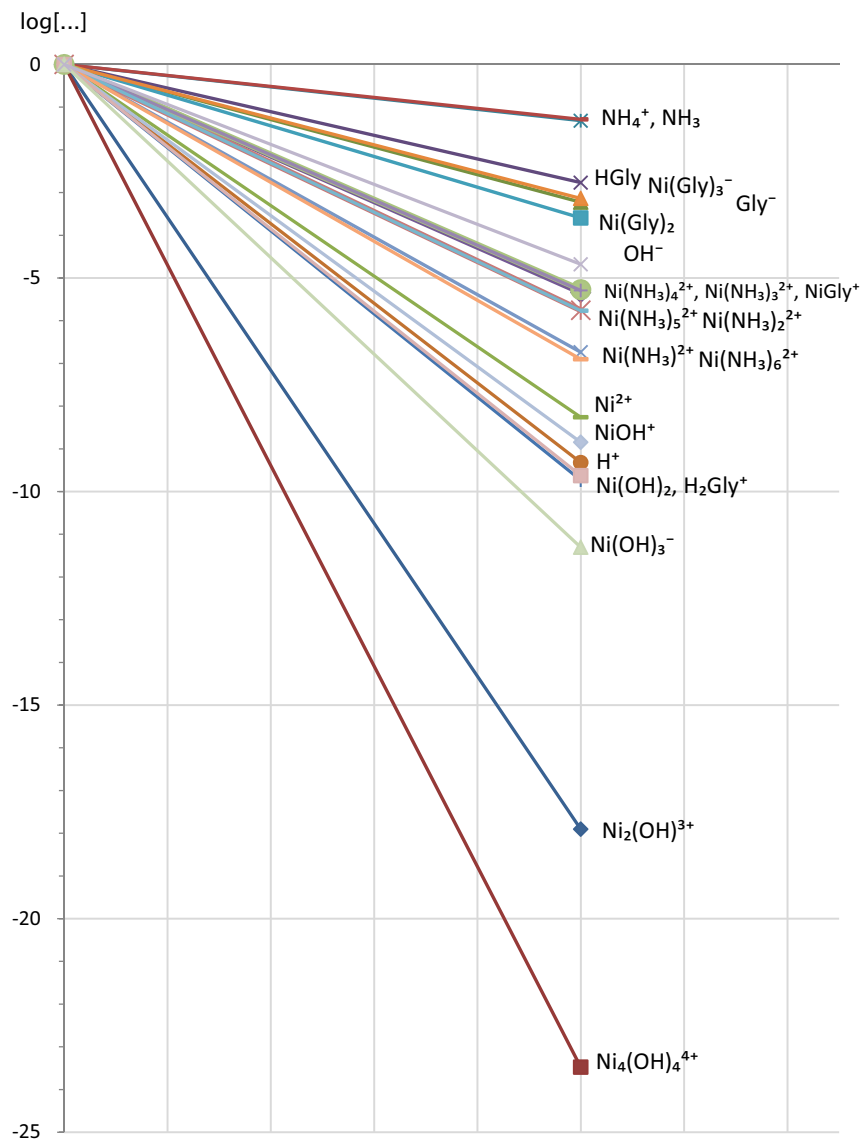


Figura 4.3 – Istogramma rappresentante il log delle concentrazioni delle specie,  $\log[\dots]$ , in una soluzione 0.001 M di  $\text{Ni}^{2+}$  + 0.005 M Glicina, in un tampone 0.05 M  $\text{NH}_3$  + 0.05 M  $\text{NH}_4^+$ .

una costante il cui valore è condizionato dall'ambiente di reazione. Per esempio, se si aggiungesse nella soluzione descritta cianuro ( $\text{CN}^-$ ), che funziona nei confronti del nickel come un ulteriore legante ausiliario, le equazioni da risolvere sono ancora la (4.23) e (4.24), ma i valori delle costanti condizionali devono essere modificati per includere l'effetto del nuovo legante ausiliario. La forma delle equazioni risolutive (4.23) e (4.24) non cambia in nessun caso, né se si cambiano le concentrazioni di nickel e/o glicina né se si cambia l'ambiente di reazione.

Si può quindi giudicare che, usando i gruppi, per valutare il decorso delle reazioni primarie, l'effetto delle reazioni collaterali è completamente riversato sul valore attribuito alle costanti condizionali.

Se, ora, si considera il caso generale, in cui le reazioni primarie e le corrispondenti reazioni fra gruppi, presentate nella Figura 4.1, hanno luogo in un definito ambiente chimico invariante di pH noto, si troverà che il sistema di  $N + 2$  equazioni da risolvere è quello presentato nella Figura 4.4. Tale sistema di equazioni è costituito dal bilancio di massa del catione metallico e dal bilancio di massa del legante primario, L, e da  $N$  espressioni di costanti condizionali. Se si sostituiscono le espressioni (1), (2), ..., ( $M$ ), al posto delle concentrazioni dei gruppi complessi che compaiono nei bilanci di massa ( $N + 1$ ) e ( $N + 2$ ) della Figura 4.4, il problema matematico è ridotto alla soluzione del sistema di due equazioni non lineari costituito dalle due equazioni (R1) e (R2) di Figura 4.4. Si può vedere che le equazioni risolutive (R1) e (R2) sono di primo grado rispetto alla concentrazione di gruppo  $[\text{M}']$  e di grado  $N$  rispetto alla concentrazione di gruppo  $[\text{L}']$ , il che, in definitiva, riduce il calcolo delle concentrazioni di gruppo alla soluzione di un'equazione di grado  $N + 1$  nell'incognita  $[\text{L}']$  (i.e., equazione (R) di Figura 4.4).

Un caso sorprendentemente semplice è quello dei complessi di cationi metallici con leganti polidentati come l'EDTA. In tal caso, essendo in generale formato un solo complesso ( $N = 1$ ), l'equazione (R) è di secondo grado e può essere subito risolta.

Un fondamentale vantaggio della strategia dei gruppi è l'invarianza del problema matematico che il chimico deve affrontare, che è sempre quello presentato nella Figura 4.4, indipendentemente dal numero e tipo di reazioni collaterali alle reazioni primarie. Il limite della strategia dei gruppi di specie è che occorre preventivamente valutare il pH e le concentrazioni di equilibrio di tutti i leganti ausiliari nella soluzione, e ciò, benché si possa fare facilmente in un gran numero di casi pratici, non è detto che sia sempre agevole.

Sistema di equazioni nelle  $N + 2$  concentrazioni di gruppo incognite

$$[ML] = \beta'_1 [L'] [M'] \quad (1)$$

$$[ML'_2] = \beta'_2 [M'] [L']^2 \quad (2)$$

.....

$$[ML'_n] = \beta'_n [M'] [L']^n \quad (n)$$

.....

$$[ML'_N] = \beta'_N [M'] [L']^N \quad (N)$$

$$[M'] + [ML] + [ML'_2] + \dots + [ML'_n] + \dots + [ML'_N] = C_M \quad (N + 1)$$

← Bilancio di massa del catione metallico, M, nella soluzione →

$$[L'] + [ML] + 2[ML'_2] + \dots + n[ML'_n] + \dots + N[ML'_N] = C_L \quad (N + 2)$$

← Bilancio di massa del legante primario, L, nella soluzione →

⇓

Equazioni risolutive nelle incognite  $[M']$  e  $[L']$

$$[M'] + \beta'_1 [L'] [M'] + \beta'_2 [M'] [L']^2 + \dots + \beta'_n [M'] [L']^n + \dots + \beta'_N [M'] [L']^N = C_M \quad (R1)$$

$$[L'] + \beta'_1 [L'] [M'] + 2\beta'_2 [M'] [L']^2 + \dots + n\beta'_n [M'] [L']^n + \dots + N\beta'_N [M'] [L']^N = C_L \quad (R2)$$

⇓

Equazione risolutiva di grado  $N + 1$  nell'incognita  $[L']$

$$[L'] + \frac{C_M \times (\beta'_1 [L'] + 2\beta'_2 [L']^2 + \dots + n\beta'_n [L']^n + \dots + N\beta'_N [L']^N)}{1 + \beta'_1 [L'] + \beta'_2 [L']^2 + \dots + \beta'_n [L']^n + \dots + \beta'_N [L']^N} = C_L \quad (R)$$

Figura 4.4- Sistema di equazioni in  $N + 2$  concentrazioni di gruppo incognite, derivato dal generale meccanismo di formazione di complessi segnato di Figura 4.1.

Per un'assegnata concentrazione analitica del catione metallico,  $C_M$ , e del legante primario,  $C_L$ , il calcolo delle concentrazioni di gruppo è ridotto alla soluzione del sistema di due equazioni (R1) e (R2) e, infine, dell'equazione (R), che è di grado  $N + 1$  in  $[L']$ .

Per calcolare le concentrazioni di gruppo devono preliminarmente essere calcolate le costanti condizionali.

#### 4.4 Calcolo delle costanti condizionali

In quel che segue, è mostrata la procedura di valutazione delle costanti condizionali delle tre reazioni fra gruppi usate nel paragrafo precedente:



← Meccanismo di formazione di complessi segnato fra  $Ni^{2+}$  e l'amminoacido glicina →

È fatta l'assunzione che esse abbiano luogo in un ambiente chimico costituito da 0.05 M  $NH_3$  + 0.05 M  $NH_4^+$  e che le concentrazioni analitiche di nickel e glicina nella soluzione siano quelle del paragrafo precedente (i.e.,  $C_{Ni} = 0.001$  M e  $C_{Gly} = 0.005$  M). La procedura può essere estesa molto naturalmente ad altri casi.

Una costante condizionale,  $\beta_n'$ , è calcolata dalla corrispondente costante assoluta di formazione di complesso,  $\beta_n$ , usando la relazione (4.17) sviluppata nel paragrafo 4.2:

$$\beta_n' = \frac{[ML'_n]}{[L']^n [M']} = \frac{[ML_n] \alpha_{ML_n}}{[L]^n (\alpha_L)^n \times [M] \alpha_M} = \beta_n \frac{\alpha_{ML_n}}{(\alpha_L)^n \times \alpha_M} \quad (4.17)$$

← relazione fra la costante condizionale e la corrispondente costante assoluta di stabilità →

Dalla relazione (4.17), è ovvio che le costanti assolute di formazione,  $\beta_n$ , dei complessi primari devono essere note, e ciò significa, nel presente caso, che occorrerà conoscere e usare nella relazione (4.17) le tre costanti di formazione di complessi fra  $Ni^{2+}$  e glicina:



← Meccanismo di formazione di complessi primario fra  $Ni^{2+}$  e l'amminoacido glicina →

Inoltre, è necessario preventivamente valutare la composizione dell'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi, *in primis* il pH, e, quindi, le concentrazioni di equilibrio di tutti i leganti ausiliari presenti. Tali calcoli in molte situazioni di pratico interesse sono di norma molto semplici.

Infatti, il pH della soluzione sarà quello imposto alla soluzione da un tampone, e può essere, in genere, calcolato usando, per esempio, l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

Del resto, i leganti ausiliari sono di norma presenti in eccesso rispetto al catione metallico e la loro concentrazione può prontamente essere dedotta dalla composizione analitica della soluzione.

Per esempio, nel caso qui trattato, sarà necessario stabilire il pH imposto dal tampone 0.05 M  $\text{NH}_3$  + 0.05 M  $\text{NH}_4^+$  alla soluzione e la concentrazione di equilibrio dell'ammoniaca,  $[\text{NH}_3]$ , presente nella soluzione. Si ha, quindi,  $\text{pH} = \log \beta(\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+) = 9.3$ , e  $[\text{NH}_3] = 0.05$  M. Ciò perché l'ammoniaca è presente in largo eccesso rispetto al nickel, e, quindi, le reazioni di formazione di complessi fra il catione e l'ammoniaca non modificano la concentrazione di quest'ultima. Se, per qualche motivo, nella soluzione è presente qualche altro legante ausiliario, la sua concentrazione di equilibrio deve essere nota. Per esempio, se nella soluzione fosse presente cianuro,  $\text{CN}^-$ , deve essere valutata la concentrazione  $[\text{CN}^-]$ . Queste informazioni servono per valutare i coefficienti alfa che compaiono nella relazione (4.17).

Infine, occorre preparare una lista con tutte le reazioni collaterali che possono avvenire nella soluzione in cui sono condotte le reazioni primarie. Queste sono tutte le reazioni che coinvolgono il catione metallico (i.e., reazioni di formazione di idrossocomplessi e di complessi con i leganti ausiliari presenti), tutte le reazioni che coinvolgono il legante primario (i.e., le reazioni di protonazione del legante primario) e tutte le reazioni che coinvolgono i complessi  $\text{ML}_n$  (reazioni di formazione di complessi acidi e/o basici).

Nel caso qui in discussione tale lista è quella costituita dalle reazioni da 1. a 14. del paragrafo precedente, eccetto la reazione 8. di protonazione dell'ammoniaca, la cui costante di equilibrio è già stata impiegata per calcolare il pH.

È ora possibile valutare con semplici calcoli algebrici i coefficienti alfa che compaiono nell'equazione (4.17).

Nel presente caso, un'ispezione della lista delle reazioni collaterali mostra immediatamente che non vi sono reazioni collaterali dei tre complessi  $\text{Ni}(\text{Gly})^+$ ,  $\text{Ni}(\text{Gly})_2$  e  $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$ . Tenendo conto del significato dei coefficienti  $\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n}$ , che secondo la relazione (4.14) sono dati da:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n} = 1 + \beta_{1n}[\text{OH}^-] + \dots + \beta_{xn}[\text{OH}^-]^x \dots$$

si può immediatamente concludere che, poiché le costanti  $\beta_{x,n}$  sono nulle, tutti i coefficienti  $\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n}$  sono identicamente unitari.

Anche la valutazione di  $\alpha_{\text{Gly}}$  è molto semplice. Essendo la glicina una base diprotica, la relazione (4.12), che esprime il significato del coefficiente  $\alpha_{\text{Gly}}$  si riduce a:

$$\alpha_{\text{Gly}} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 = 1 + 10^{9.778}[\text{H}^+] + 10^{12.128}[\text{H}^+]^2$$

Se, l'ambiente ha  $\text{pH} = 9.3$ , allora dalla precedente espressione si calcola immediatamente:

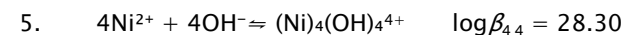
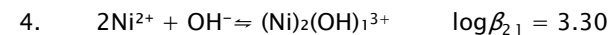
$$\alpha_{\text{Gly}} = 4.0$$

In generale, il più complesso da calcolare è il coefficiente  $\alpha_M$ , in quanto questo coefficiente dipende dalle reazioni collaterali del catione metallico che possono essere molto numerose. Ciascun legante ausiliario contribuisce separatamente a  $\alpha_M$ , che quindi deve essere pensato e calcolato come una somma di termini indipendenti, ciascuno attribuibile ad un legante ausiliario presente nell'ambiente.

Vi sarà sempre un contributo a  $\alpha_M$  dovuto alle reazioni collaterali di idrolisi. Questo contributo è stato già esplicitato nella relazione (4.8) e nel presente caso assume la seguente forma:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}} &= 1 + \alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} = \\ &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \{2\beta_{21}[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-] + 4\beta_{44}[\text{Ni}^{2+}]^3[\text{OH}^-]^4\} = \\ &= 1 + 10^{4.10}10^{-4.7} + 10^{8.0}(10^{-4.7})^2 + 10^{11.0}(10^{-4.7})^3 = 1.4 \end{aligned}$$

Nelle due reazioni collaterali 4. e 5. del nickel:



sono formati idrossocomplessi polinucleari, che introducono nell'espressione di  $\alpha_{\text{Ni}(\text{OH})}$  i termini:  $2\beta_{21}[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-] + 4\beta_{44}[\text{Ni}^{2+}]^3[\text{OH}^-]^4$ . Questi termini non possono essere valutati esattamente essendo dipendenti dalla concentrazione di  $\text{Ni}^{2+}$  nella soluzione, che non è nota. Essi quindi sono stati ignorati. Ciò può essere giustificato sulla base del fatto che, nella pratica, alle basse concentrazioni del catione metallico normalmente impiegate, i complessi polinucleari hanno di norma un effetto marginale.



Il contributo a  $\alpha_{Ni}$  da parte delle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi del nickel è della stessa forma del contributo delle reazioni di formazione di idrossocomplessi, ma al posto di  $[OH^-]$  viene sostituito  $[NH_3]$  e al posto delle costanti di idrolisi le costanti di formazione degli amminocomplessi. Si ha:

$$\begin{aligned}\alpha_{Ni(NH_3)} &= \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4 + \beta_5[NH_3]^5 + \beta_6[NH_3]^6 = \\ &= 10^{2.81} \times 0.05 + 10^{5.08} \times 0.05^2 + 10^{6.85} \times 0.05^3 + 10^{8.12} \times 0.05^4 + \\ &\quad + 10^{8.93} \times 0.05^5 + 10^{9.08} \times 0.05^6 = 2.33 \times 10^3\end{aligned}$$

Infine:

$$\alpha_{Ni} = 1 + \alpha_{Ni(OH)} + \alpha_{Ni(NH_3)} = 2.33 \times 10^3$$

Si può vedere che  $\alpha_{Ni}$  è essenzialmente determinato dalle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi e l'idrolisi del nickel ha un effetto molto marginale. Quindi, almeno nel presente caso, l'aver ignorato il contributo a  $\alpha_M$  degli idrossocomplessi polinucleari non può avere alcuna conseguenza sui risultati del calcolo.

Adesso, avendo calcolato i coefficienti alfa che connettono le costanti di formazione dei complessi primari alle corrispondenti costanti condizionali, è solo necessario applicare la relazione (4.17) per ottenere le tre costanti condizionali desiderate nell'ambiente descritto.

Si ha:

$$\beta'_1 = \beta_1 \frac{\alpha_{Ni(Gly)}}{\alpha_M \alpha_{Gly}} = 10^{6.15} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4} = 150$$

$$\beta'_2 = \beta_2 \frac{\alpha_{Ni(Gly)}}{\alpha_M (\alpha_{Gly})^2} = 10^{11.12} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4^2} = 3.5 \times 10^6$$

$$\beta'_3 = \beta_3 \frac{\alpha_{Ni(Gly)}}{\alpha_M (\alpha_{Gly})^3} = 10^{14.8} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4^3} = 4.2 \times 10^9$$

#### 4.5 Calcolo delle concentrazioni di gruppo con <Risolutore> di MS Excel.

Le concentrazioni di gruppo possono essere calcolate con l'applicazione WinComplex allegata, che calcola anche le costanti condizionali necessarie,

dalle costanti assolute di formazione dei complessi primari (vedi Manuale WinComplex nell'Appendice3).

Tuttavia, per mostrare la convenienza della strategia presentata e la semplicità dei calcoli necessari, in questo paragrafo è mostrato come le concentrazioni di gruppo possano essere calcolate usando il componente <Risolutore> di MS Excel. A questo componente si accede dalla sezione <Analisi> della scheda <Dati> della barra dei menù di Excel.

L'interfaccia utente del componente <Risolutore> è mostrata in Figura4.5.

Com'è stato già notato, il sistema di due equazioni nelle due incognite  $[M']$  e  $[L']$ , costituito dalle due equazioni (R1) e (R2) di Figura4.4, è di primo grado in  $[M']$ . In tal modo è possibile ricavare  $[M']$  dall'equazione (R1) e sostituirlo nell'equazione (R2), in modo da ottenere una singola equazione risolutiva in  $[L']$ . Questa equazione sarà in generale di grado  $N + 1$  e può essere risolta con il <Risolutore>.

Consideriamo, per esempio, le equazioni (4.23) e (4.24) del paragrafo 4.3, alla cui soluzione è stato ridotto il calcolo delle concentrazioni dei gruppi in una soluzione di  $Ni^{2+}$  e glicina trattato nei precedenti due paragrafi:

$$[Ni] + \beta'_1[Gly'] [Ni] + \beta'_2[Ni][Gly']^2 + \beta'_3[Ni][Gly']^3 = 0.001 \quad (4.23)$$

$$[Gly'] + \beta'_1[Gly'] [Ni] + 2\beta'_2[Ni][Gly']^2 + 3\beta'_3[Ni][Gly']^3 = 0.005 \quad (4.24)$$

Dalla (4.23) si ha immediatamente:

$$[Ni] = \frac{0.001}{1 + \beta'_1[Gly'] + \beta'_2[Gly']^2 + \beta'_3[Gly']^3} \quad (4.25)$$

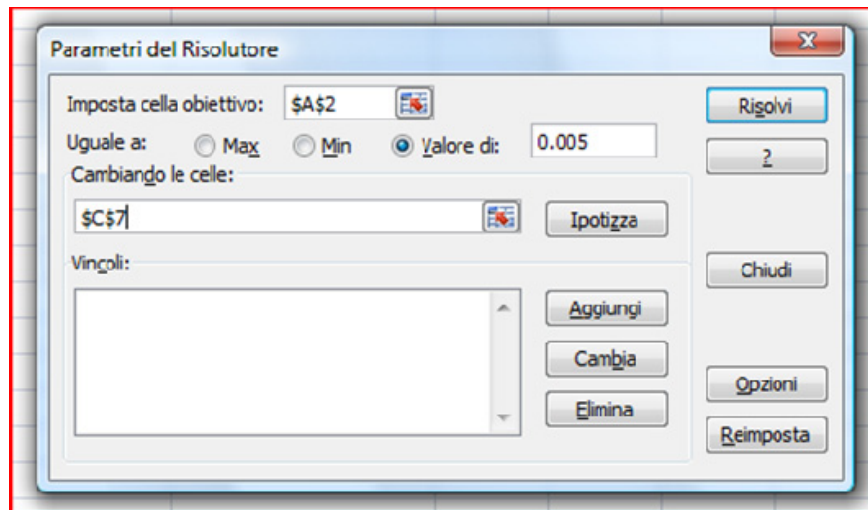
Sostituendo la (4.25) nella (4.24) si ha:

$$[Gly'] + \frac{0.001(\beta'_1[Gly'] + 2\beta'_2[Gly']^2 + 3\beta'_3[Gly']^3)}{1 + \beta'_1[Gly'] + \beta'_2[Gly']^2 + \beta'_3[Gly']^3} = 0.005 \quad (4.26)$$

Per risolvere l'equazione (4.26), qualunque possa essere il suo grado, procedere come segue.

In celle separate del foglio di Excel, scrivere le costanti condizionali e la concentrazione analitica della glicina. Quindi in un'altra cella, che sarà in seguito la <Cella obiettivo>, scrivere la funzione al primo membro della (4.26), immettendo, per le costanti condizionali, i riferimenti alle celle in cui sono contenute e, per la variabile  $[Gly']$ , il riferimento alla cella che contiene la concentrazione analitica della glicina (il valore in questa cella viene modificato durante il calcolo ed in questa cella comparirà la soluzione dell'equazione





|   | A   | B                       | C                     |
|---|---|-------------------------|-----------------------|
| 1 | Funzione (Cella obiettivo) ↓                                      |                         | Costanti Condizionali |
| 2 | $=C7+0.001*(C2*C7+2*C3*C7^2+3*C4*C7^3)/(1+C2*C7+C3*C7^2+C4*C7^3)$ | Beta1                   | 140                   |
| 3 |   | Beta2                   | 3.70E+06              |
| 4 |   | Beta3                   | 4.20E+09              |
| 5 |   |                         |                       |
| 6 |   | C_Gly (Cella variata) ↓ |                       |
| 7 |   |                         | 0.005                 |

Figura 4.5 - Interfaccia utente del componente <Risolutore> di MS Excel e contenuto del foglio di Excel per la soluzione dell'equazione (4.26).

(4.26)). Accedere, ora, al <Risolutore> e impostare come <Cella obiettivo> quella che contiene la funzione e come cella variabile quella che contiene la concentrazione della glicina. Selezionare il radiobutton <Valore di:> e immettere nella casella di testo sulla sua destra il valore del secondo membro dell'equazione (4.26). Infine, fare click sul bottone <Risolvi>. Il <Risolutore> modifica il valore contenuto nella cella della concentrazione della glicina fino a che la funzione obiettivo ha assunto il valore impostato nella casella di testo <Valore di:>. In questo caso è immediatamente ottenuta la soluzione:  $[Gly'] = 0.00232$  molare.

La soluzione dell'equazione (4.26) è ora sostituita nell'equazione (4.25) per calcolare  $[Ni']$ . Infine, i valori di  $[Ni']$  e  $[Gly']$  sono sostituiti nelle espressioni delle costanti condizionali (equazioni da (4.18) a (4.20)) per calcolare le concentrazioni dei gruppi complessi.

#### ESEMPIO I

A un tampone 0.5 M di bifluoruro acido di ammonio,  $NH_4HF_2$ , viene aggiunto cloruro di mercurio,  $HgCl_2(s)$ , in modo che la concentrazione di mercurio nella soluzione è 0.01 M. Lo ione  $Hg^{2+}$  forma complessi molto forti con ammoniaca, cloruro, fluoruro e  $OH^-$ , come si può giudicare dalla lista di reazioni che segue. Valutare la frazione di mercurio presente sotto forma di ciascun clorocomplesso nella soluzione descritta.

Assumi che nella soluzioni possano avvenire le seguenti reazioni:

- $Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons HgOH^+$   $\log \beta = 10.60$
- $Hg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2$   $\log \beta = 21.836$
- $Hg^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_3^-$   $\log \beta = 20.90$
- $2Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons (Hg)_2OH^{3+}$   $\log \beta = 10.70$
- $3Hg^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons (Hg)_3(OH)_3^{3+}$   $\log \beta = 35.60$
- $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$   $\log \beta = 9.290$
- $Hg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons HgNH_3^{2+}$   $\log \beta = 8.80$
- $Hg^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2^{2+}$   $\log \beta = 17.40$
- $Hg^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_3^{2+}$   $\log \beta = 18.40$
- $Hg^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_4^{2+}$   $\log \beta = 19.20$
- $F^- + H^+ \rightleftharpoons HF$   $\log \beta = 3.18$
- $Hg^{2+} + F^- \rightleftharpoons HgF^+$   $\log \beta = 1.03$
- $Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+$   $\log \beta = 7.07$

|     |  |                      |
|-----|--|----------------------|
| 14. | $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_2$                          | $\log \beta = 13.98$ |
| 15. | $\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_3^-$                        | $\log \beta = 14.70$ |
| 16. | $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$                     | $\log \beta = 16.20$ |
| 17. | $\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$      | $\log \beta = 17.97$ |
| 18. | $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$ | $\log \beta = 21.77$ |

Da una semplice ispezione della lista delle reazioni fornita con il presente esempio, si può comprendere che con semplici operazioni di laboratorio è stata generata una situazione molto complessa, tenuto conto che  $\text{Hg}^{2+}$  forma, oltre che complessi con il cloruro, anche forti idrossocomplessi e complessi con l'ammoniaca e il fluoruro. Tuttavia, lo sperimentatore è interessato a stabilire se sotto le condizioni descritte siano formati i clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$ . È evidente che, nel contesto prospettato dall'esempio, il cloruro ha il ruolo di legante primario e il meccanismo primario di formazione di complessi è quello costituito dalle reazioni da 13. a 16. della lista.

Rispetto al cloruro come legante primario, le specie prodotte dalle reazioni elencate si possono riunire nei seguenti sei gruppi:

Gruppo  $\text{Hg}'$ :  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ ,  $(\text{Hg})_2\text{OH}_3^+$ ,  $(\text{Hg})_3(\text{OH})_3^{3+}$ ,  $\text{HgNH}_3^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{HgF}^+$ ;

Gruppo  $\text{HgCl}'$ :  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$ ;

Gruppo  $\text{Hg}(\text{Cl})_2'$ :  $\text{Hg}(\text{Cl})_2$ ;

Gruppo  $\text{Hg}(\text{Cl})_3'$ :  $\text{Hg}(\text{Cl})_3^-$ ;

Gruppo  $\text{Hg}(\text{Cl})_4'$ :  $\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$ ;

Gruppo  $\text{Cl}'$ :  $\text{Cl}^-$ ;

Il sistema di equazioni da risolvere è costituito da sei equazioni nelle sei concentrazioni di gruppo incognite. Questo sistema di equazioni si può ricavare facilmente seguendo le indicazioni della Figura 4.4, ma non è necessario scriverlo. Infatti, è del tutto sufficiente adattare al caso corrente, le due equazioni (R1) e (R2) di Figura 4.4. Si ottengono così le equazioni (I) e (II):

$$[\text{Hg}'] + \beta_1' [\text{Cl}'] [\text{Hg}'] + \beta_2' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^2 + \beta_3' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^3 + \beta_4' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^4 = 0.01 \quad (\text{I})$$

$$[\text{Cl}'] + \beta_1' [\text{Cl}'] [\text{Hg}'] + 2\beta_2' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^2 + 3\beta_3' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^3 + 4\beta_4' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^4 = 0.02 \quad (\text{II})$$

Prima che si possa procedere occorre calcolare le costanti condizionali che compaiono nelle equazioni (I) e (II).

È subito visto che  $\text{pH} = \log \beta (F^- \rightarrow \text{HF}) = 3.18$  e che le concentrazioni di  $F^-$  e  $\text{NH}_3$ , che sono due leganti ausiliari presenti nella soluzione, sono rispettivamente  $[F^-] = 0.5 \text{ M}$  e  $[\text{NH}_3] = 10^{-6.41} \text{ M}$ . Sia  $[\text{NH}_3]$  che  $[F^-]$  si calcolano facilmente dalle loro concentrazioni analitiche (rispettivamente 1 M e 0.5 M) tenendo conto del  $\text{pH} = 3.18$  della soluzione.

Il coefficiente  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  è semplicemente uguale a uno, poiché il cloruro non può essere protonato.

Del resto tutti i coefficienti dei gruppi complessi  $\alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})_n}$  sono unitari, eccetto  $\alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})}$  che forma due complessi basici. Si ha:

$$\alpha_{\text{HgCl}} = 1 + \beta_{11} [\text{OH}^-] + \beta_{21} [\text{OH}^-]^2 = 1 + 10^{10.9} 10^{-10.82} + 10^{14.7} (10^{-10.82})^2 = 1.2 \quad (\text{III})$$

$\alpha_{\text{Hg}}$  è composto dai seguenti contributi:

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + \alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Hg}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Hg}(\text{F}^-)} \quad (\text{IV})$$

Si ha:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} &= \beta_1 [\text{OH}^-] + \beta_2 [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \{2\beta_{21} [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-] + 3\beta_{33} [\text{Hg}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^3\} \\ &= 10^{10.6} 10^{-10.82} + 10^{21.836} (10^{-10.82})^2 + 10^{20.9} (10^{-10.82})^3 = 2.17 \quad (\text{V}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}(\text{NH}_3)} &= \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4 = \\ &= 10^{8.8} (10^{-6.41}) + 10^{17.4} (10^{-6.41})^2 + 10^{18.4} (10^{-6.41})^3 + 10^{19.2} (10^{-6.41})^4 = \\ &= 3.83 \times 10^4 \quad (\text{VI}) \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Hg}(\text{F}^-)} = \beta_1 [\text{F}^-] = 10^{1.03} \times 0.5 = 5.35 \quad (\text{VII})$$

Sostituendo nella (IV) i contributi calcolati in (V), (VI) e (VII) si ottiene immediatamente:

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + 2.17 + 3.83 \times 10^4 + 5.35 = 3.83 \times 10^4.$$

È ora possibile calcolare le quattro costanti condizionali delle reazioni fra gruppi applicando la relazione generale (4.17) al presente caso. Si ha:

- $\text{Hg}' + \text{Cl}' \rightleftharpoons \text{HgCl}' \quad \log \beta_1' = 7.07 - 4.58 + 0.08 = 2.57$
- $\text{Hg}' + 2\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_2' \quad \log \beta_2' = 13.98 - 4.58 = 9.40$
- $\text{Hg}' + 3\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_3' \quad \log \beta_3' = 14.7 - 4.58 = 10.12$
- $\text{Hg}' + 4\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_4' \quad \log \beta_4' = 16.2 - 4.58 = 11.62$

Prego nota la diminuzione delle costanti condizionali rispetto alle costanti di formazione dei clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$ , dovuta essenzialmente alla formazione di amminocomplessi. Dall'equazione (I) si ha:

$$[\text{Hg}'] = \frac{0.01}{1 + 10^{2.57}[\text{Cl}'] + 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 10^{11.62}[\text{Cl}']^4} \quad (\text{VIII})$$

Sostituendo l'equazione (VIII) nell'equazione (II) si ha:

$$[\text{Cl}'] + \frac{0.010 \left( 10^{2.57}[\text{Cl}'] + 2 \times 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 3 \times 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 4 \times 10^{11.62}[\text{Cl}']^4 \right)}{1 + 10^{2.57}[\text{Cl}'] + 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 10^{11.62}[\text{Cl}']^4} = 0.02 \quad (\text{IX})$$

L'equazione (IX) è risolta con il <Risolutore> di MS Excel, e il valore di  $[\text{Cl}']$  ottenuto è sostituito nell'equazione (VIII) per calcolare  $[\text{Hg}']$ . Infine i valori di  $[\text{Cl}']$  e  $[\text{Hg}']$  vengono sostituiti nelle espressioni delle costanti condizionali per calcolare le concentrazioni dei gruppi complessi. I risultati finali sono i seguenti:

$$[\text{Cl}'] = 1.98 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}'] = 1.01 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}'] = 10^{2.57}[\text{Hg}'][\text{Cl}'] = 7.39 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_2'] = 10^{9.40}[\text{Hg}'][\text{Cl}]^2 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_3'] = 10^{10.12}[\text{Hg}'][\text{Cl}]^3 = 1.03 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_4'] = 10^{11.62}[\text{Hg}'][\text{Cl}]^4 = 6.42 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Da questi risultati, è facile concludere che praticamente tutto il mercurio è presente sotto forma del complesso  $\text{HgCl}_2$ , e solo  $\approx 1\%$  del mercurio nella soluzione è contenuto nel gruppo  $\text{Hg}'$ , che è composto dal catione libero, dai prodotti di idrolisi, dal fluorocomplesso e dagli amminocomplessi.

////

## ESEMPIO II

In un tampone 1 M  $\text{NH}_3$  + 1 M  $\text{NH}_4^+$  è sciolto  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$  e  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in modo che la concentrazione analitica dello zinco e dell'EDTA siano entrambe 0.010 molare.

Valutare, la resa della reazione di formazione di complesso fra  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$ . Assumi che il nitrato non formi complessi con lo zinco e che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

1.  $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ \quad \log \beta = 5.003$
2.  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 \quad \log \beta = 11.106$
3.  $\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^- \quad \log \beta = 13.609$
4.  $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \quad \log \beta = 14.812$

5.  $2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+} \quad \log \beta = 5.00$
6.  $\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-} \quad \log \beta = 10.17$
7.  $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \quad \log \beta = 16.28$
8.  $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^- \quad \log \beta = 18.96$
9.  $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA} \quad \log \beta = 20.96$
10.  $\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+ \quad \log \beta = 22.46$
11.  $\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+} \quad \log \beta = 22.46$
12.  $\text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnEDTA}^{2-} \quad \log \beta = 16.44$
13.  $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^- \quad \log \beta = 5.44$
14.  $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-} \quad \log \beta = 18.54$
15.  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad \log \beta = 9.29$
16.  $\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{ZnNH}_3^{2+} \quad \log \beta = 3.28$
17.  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} \quad \log \beta = 4.88$
18.  $\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} \quad \log \beta = 7.43$
19.  $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \quad \log \beta = 9.65$

Il presente esempio affronta un problema relativamente semplice dal punto di vista della strategia dei gruppi di specie, ma che è rappresentativo del tipo di valutazioni che è necessario fare durante le applicazioni analitiche delle reazioni di formazione di complessi. È evidente che la questione posta considera l'EDTA come legante primario. Il meccanismo primario di formazione di complessi è quindi ridotto alla sola reazione 12. della lista. La reazione fra gruppi che è necessario valutare è quindi la seguente:



I tre gruppi esposti dalla reazione fra gruppi (I) sono così composti:

Gruppo  $\text{Zn}'$ :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{ZnNH}_3^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ;

Gruppo  $\text{ZnEDTA}'$ :  $\text{ZnEDTA}^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$ ;

Gruppo  $\text{EDTA}'$ :  $\text{EDTA}^{4-}$ ,  $\text{HEDTA}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{EDTA}^-$ ,  $\text{H}_4\text{EDTA}$ ,  $\text{H}_5\text{EDTA}^+$ ,  $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$ ;

Adattando al caso corrente le equazioni (R1) e (R2) della Figura 4.4 si ottiene il sistema di due equazioni di primo grado seguente:

$$[\text{Zn}'] + \beta_1'[\text{EDTA}'] [\text{Zn}'] = 0.01 \quad (\text{II})$$

$$[\text{EDTA}'] + \beta_1'[\text{EDTA}'] [\text{Zn}'] = 0.01 \quad (\text{III})$$

Combinando le equazioni (II) e (III) si ottiene:

$$[\text{Zn}'] = \frac{0.01}{1 + \beta_1'[\text{EDTA}']} \quad (\text{IV})$$

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.01 \times \beta_1'[\text{EDTA}']}{1 + \beta_1'[\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (\text{V})$$

Il pH della soluzione è evidentemente quello del tampone (pH = 9.29) e la concentrazione di ammoniaca è  $[\text{NH}_3] = 1$  molare.

I coefficienti  $\alpha_{\text{EDTA}}$ ,  $\alpha_{\text{ZnEDTA}}$  e  $\alpha_{\text{Zn}}$  si calcolano come segue:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EDTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{10.17} 10^{-9.29} + 10^{16.28} (10^{-9.29})^2 + 10^{18.96} (10^{-9.29})^3 + \dots = 8.6 \quad (\text{VI}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{ZnEDTA}} &= 1 + \beta_{1.1}[\text{OH}^-] + \beta_{1.1}[\text{OH}^-]^{-1} = \\ &= 1 + 10^{2.1} 10^{-4.71} + 10^{-11} (10^{-4.71})^{-1} = 1 \quad (\text{VII}) \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \alpha_{\text{Zn(OH)}} + \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} \quad (\text{VIII})$$

Si ha:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(OH)}} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \{ 2\beta_{2.1}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] \} = \\ &= 10^{5.00} 10^{-4.71} + 10^{11.11} (10^{-4.71})^2 + 10^{13.61} (10^{-4.71})^3 + 10^{14.81} (10^{-4.71})^4 = 51.2 \quad (\text{IX}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} &= \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 = \\ &= 10^{3.28} (1) + 10^{4.88} (1)^2 + 10^{7.43} (1)^3 + 10^{9.65} (1)^4 = 4.46 \times 10^9 \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

Inserendo i valori calcolati in (IX) e (X) nella (VIII) si ha:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + 51.2 + 4.46 \times 10^9 = 4.46 \times 10^9 \quad (\text{XI})$$

La costante condizionale della reazioni fra gruppi (I) è quindi data da:

$$\log \beta_1' = \log \beta_1 - \log(4.46 \times 10^9) - \log(8.6) = 16.44 - 9.64 - 0.93 = 5.87 \quad (\text{XII})$$

L'equazione risolutiva (XIII) si ottiene immediatamente inserendo la costante condizionale calcolata in (XII) nell'equazione (V):

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.01 \times 10^{5.87} [\text{EDTA}']}{1 + 10^{5.87} [\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (\text{XIII})$$

La soluzione dell'equazione (XIII) ottenuta, per esempio, con il <Risolutore> di MS Excel è quindi sostituita nell'equazione (IV) per calcolare  $[\text{Zn}']$ . Infine  $[\text{EDTA}']$  e  $[\text{Zn}']$  sono sostituiti nell'espressione della costante condizionale della reazione (I) per calcolare  $[\text{ZnEDTA}']$ . I risultati sono come segue:

$$[\text{EDTA}'] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}'] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{ZnEDTA}'] = 0.00988 \text{ M}$$

Da questi dati si deve dedurre che, nonostante la competizione dell'eccesso di ammoniaca, lo zinco è ampiamente complessato dall'EDTA e solo  $\approx 1\%$  è presente sotto forma di ammino e idrossocomplessi. Tuttavia, prego nota l'enorme caduta di oltre dieci ordini di grandezza della costante condizionale rispetto alla costante assoluta di formazione del complesso  $\text{ZnEDTA}^{2-}$ . Come si vedrà ciò non è senza conseguenze.

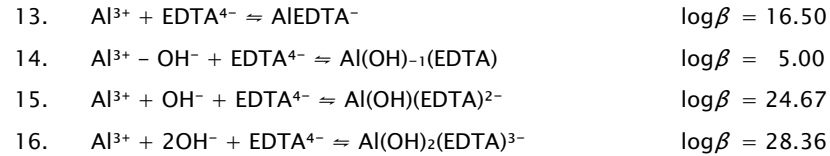
////

### ESEMPIO III

In 100 ml di soluzione standard 0.1 M di NaOH vengono dissolti 0.0500 g di  $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$  (PM = 78.00 uma;  $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^-$ ) e 0.4523 g del sale tetrasodico di EDTA ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$ , PM = 452.23 uma).

Valutare la frazione di alluminio complessata dall'EDTA. Assumi che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

- |     |   |                       |
|-----|---|-----------------------|
| 1.  | $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+}$                | $\log \beta = 9.03$   |
| 2.  | $\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_2^+$              | $\log \beta = 18.70$  |
| 3.  | $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_3$                | $\log \beta = 27.00$  |
| 4.  | $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^-$              | $\log \beta = 33.00$  |
| 5.  | $2\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ | $\log \beta = 20.306$ |
| 6.  | $3\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ | $\log \beta = 42.112$ |
| 7.  | $\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$              | $\log \beta = 10.17$  |
| 8.  | $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$    | $\log \beta = 16.28$  |
| 9.  | $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$       | $\log \beta = 18.96$  |
| 10. | $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$         | $\log \beta = 20.96$  |
| 11. | $\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$       | $\log \beta = 22.46$  |
| 12. | $\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$    | $\log \beta = 22.46$  |



La soluzione descritta in questo esempio ha una composizione analitica  $C_{\text{Al}} = 0.0064 \text{ M}$  e  $C_{\text{EDTA}} = 0.010 \text{ M}$ . Vi è quindi un eccesso di EDTA rispetto a quello richiesto stechiometricamente per le reazioni Al - EDTA (reazioni da 13. a 16. della lista). Tuttavia, la soluzione è nettamente alcalina ( $\text{pH} \cong 13$ ) e le reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi competono fortemente con la reazione primaria di formazione di complesso con EDTA. Rispetto all'EDTA come legante primario, le specie nella soluzione vengono raccolte nei seguenti tre gruppi:

Gruppo Al':  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ;

Gruppo AlEDTA':  $\text{AlEDTA}^-$ ,  $\text{Al(OH)}_{-1}(\text{EDTA})$ ,  $\text{Al(OH)(EDTA)}^{2-}$ ,  $\text{Al(OH)}_2(\text{EDTA})^{3-}$ ;

Gruppo EDTA':  $\text{EDTA}^{4-}$ ,  $\text{HEDTA}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{EDTA}^-$ ,  $\text{H}_4\text{EDTA}$ ,  $\text{H}_5\text{EDTA}^+$ ,  $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$ ;

I tre coefficienti alfa necessari per calcolare la costante condizionale della reazione fra gruppi (I):



si calcolano come segue.

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{EDTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\
 &= 1 + 10^{10.17} 10^{-13.0} + 10^{16.28} (10^{-13.0})^2 + 10^{18.96} (10^{-13.0})^3 + \dots = 1.0 \quad (\text{II})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{Al}} &= 1 + \alpha_{\text{Al(OH)}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 = \\
 &= 1 + 10^{9.03} (0.1) + 10^{18.7} (0.1)^2 + 10^{27} (0.1)^3 + 10^{33.0} (0.1)^4 = 1.0 \times 10^{29} \quad (\text{III})
 \end{aligned}$$

Prego nota che nel valutare  $\alpha_{\text{Al(OH)}}$  gli idrossocomplessi polinucleari dell'alluminio sono stati ignorati. Ciò è certamente corretto in questo caso in quanto la concentrazione di equilibrio di  $\text{Al}^{3+}$  nella soluzione è sicuramente molto bassa.

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{AlEDTA}} &= 1 + \beta_{11}[\text{OH}^-] + \beta_{21}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{11}[\text{OH}^-]^{-1} = \\
 &= 1 + 10^{8.17} (0.1) + 10^{11.86} (0.1)^2 + 10^{-11.5} (0.1)^{-1} = 7.26 \times 10^9 \quad (\text{IV})
 \end{aligned}$$

La costante condizionale della reazione (I) è quindi la seguente:

$$\begin{aligned}
 \log \beta_1' &= \log \beta_1 - \log(1.0 \times 10^{29}) + \log(7.26 \times 10^9) = 16.5 - 29 + 9.86 = \\
 &= -2.64 \quad (\text{V})
 \end{aligned}$$

Dal valore di  $\beta_1' (\ll 1)$  si può vedere che la reazione di gruppo (I) è, sotto le condizioni descritte a favore dei reagenti.

La concentrazione di gruppo  $[\text{EDTA}']$  nella soluzione si calcola come soluzione dell'equazione (VI):

$$[\text{EDTA}'] + \frac{C_M \times \beta_1' [\text{EDTA}']}{1 + \beta_1' [\text{EDTA}']} = C_{\text{EDTA}} \quad (\text{VI})$$

Adattando l'equazione (VI) al caso presente, cioè inserendo i valori delle concentrazioni e della costante condizionale si ha:

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.0064 \times 10^{-2.64} [\text{EDTA}']}{1 + 10^{-2.64} [\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (\text{VII})$$

Prego nota che la soluzione di tutti i problemi che concernono l'EDTA come legante primario è sempre ridotta alla soluzione della stessa equazione (VI) adattata al caso corrente.

La soluzione dell'equazione (VII), si vede immediatamente essere  $[\text{EDTA}'] = 0.01$  molare.  $[\text{Al}']$  è quindi dato da:

$$[\text{M}'] = \frac{C_M}{1 + \beta_1' [\text{EDTA}']} \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Al}'] = \frac{0.0064}{1 + 10^{-2.64} \times 0.01} = 0.0064 \text{ M} \quad (\text{VIII})$$

La concentrazione del gruppo complesso  $[\text{AlEDTA}']$  si calcola dalla costante condizionale della reazione (I). Si ha:

$$[\text{AlEDTA}'] = \beta_1' [\text{M}'] [\text{EDTA}'] = 10^{-2.64} \times 0.0064 \times 0.01 = 1.47 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (\text{IX})$$

Da questi risultati si può dedurre con certezza che nelle condizioni descritte l'alluminio non è affatto complessato dall'EDTA (solo  $\approx 0.002 \%$  dell'alluminio totale nella soluzione è presente in forme complessate all'EDTA).

////

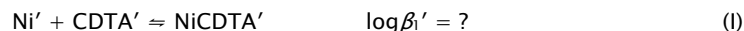
#### ESEMPIO IV

Un tampone di  $\text{pH} = 9.25$  venne preparato mescolando uguali volumi di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 M e  $\text{KCN}$  1 M. Si può calcolare che in questo tampone  $[\text{NH}_3] \cong 0.25 \text{ M}$  e  $[\text{CN}^-] \cong 0.25 \text{ M}$ . Nel tampone vengono dissolti  $\text{NiCl}_2(\text{s})$  e il sale tetrasodico di CDTA ( $\text{Na}_4\text{CDTA}$ ) in modo che  $C_{\text{Ni}} = 0.010 \text{ M}$  e  $C_{\text{CDTA}} = 0.02 \text{ M}$ .

Valutare se il catione  $Ni^{2+}$  è, sotto le condizioni descritte, complessato dal CDTA. Assumi che il nickel non formi complessi con il cloruro e che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

|   |                     |
|---|---------------------|
| 1. $Ni^{2+} + OH^- \rightleftharpoons NiOH^{2+}$                            | $\log\beta = 4.10$  |
| 2. $Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2$                            | $\log\beta = 8.00$  |
| 3. $Ni^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_3^-$                          | $\log\beta = 11.00$ |
| 4. $2Ni^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Ni_2O_2OH^{3+}$                      | $\log\beta = 3.30$  |
| 5. $4Ni^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Ni_4(OH)_{4^{4+}}$                  | $\log\beta = 28.30$ |
| 6. $CDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HCDTA^{3-}$                          | $\log\beta = 12.40$ |
| 7. $CDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2CDTA^{2-}$                       | $\log\beta = 18.55$ |
| 8. $CDTA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3CDTA^-$                          | $\log\beta = 22.08$ |
| 9. $CDTA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4CDTA$                            | $\log\beta = 24.50$ |
| 10. $CDTA^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5CDTA^+$                         | $\log\beta = 26.22$ |
| 11. $Ni^{2+} + CDTA^{4-} \rightleftharpoons NiCDTA^{2-}$                    | $\log\beta = 20.20$ |
| 12. $Ni^{2+} + OH^- + CDTA^{4-} \rightleftharpoons Ni(OH)_{-1}(CDTA)^-$     | $\log\beta = 8.94$  |
| 13. $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$                                  | $\log\beta = 9.29$  |
| 14. $Ni^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons NiNH_3^{2+}$                         | $\log\beta = 2.81$  |
| 15. $Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_2^{2+}$                    | $\log\beta = 5.08$  |
| 16. $Ni^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_3^{2+}$                    | $\log\beta = 6.85$  |
| 17. $Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_4^{2+}$                    | $\log\beta = 8.12$  |
| 18. $Ni^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_5^{2+}$                    | $\log\beta = 8.93$  |
| 19. $Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}$                    | $\log\beta = 9.08$  |
| 20. $CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN$                                     | $\log\beta = 9.21$  |
| 21. $Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons NiCN^+$                              | $\log\beta = 7.03$  |
| 22. $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN^-)_4^{2-}$                    | $\log\beta = 30.50$ |
| 23. $Ni^{2+} + OH^- + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{-1}(CN)_4^-$         | $\log\beta = 21.90$ |
| 24. $Ni^{2+} + 2OH^- + 4CN^- \rightleftharpoons Ni^{2+}(OH)_{-2}(CN)_4$     | $\log\beta = 12.40$ |
| 25. $Ni^{2+} + 3OH^- + 4CN^- \rightleftharpoons Ni^{2+}(OH)_{-3}(CN^-)_4^+$ | $\log\beta = 1.00$  |

In questo esempio è richiesto di valutare la resa della reazione di gruppo (I) che deriva dalla reazione primaria 11. della lista:



Consultando la lista delle reazioni che avvengono in questa soluzione, si può subito giudicare che la valutazione di  $\alpha_{Ni}$  sarà piuttosto laboriosa, poiché sono presenti reazioni collaterali di formazione di complessi di  $Ni^{2+}$  con  $OH^-$ ,  $NH_3$  e  $CN^-$ . Infatti, si ha:

$$\alpha_{Ni} = 1 + \alpha_{Ni(OH)} + \alpha_{Ni(NH_3)} + \alpha_{Ni(CN)} \quad (II)$$

Procedendo con la valutazione dei vari contributi a  $\alpha_{Ni}$  (ignorando come al solito i complessi polinucleari) si ottiene quanto segue.

$$\begin{aligned} \alpha_{Ni(OH)} &= \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 = \\ &= 10^{4.10}10^{-4.75} + 10^{8.00}(10^{-4.75})^2 + 10^{11.00}(10^{-4.75})^3 = 0.25 \quad (III) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Ni(NH_3)} &= \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4 + \beta_5[NH_3]^5 + \beta_6[NH_3]^6 = \\ &= 10^{2.81}(0.25) + 10^{5.08}(0.25)^2 + 10^{6.85}(0.25)^3 + 10^{8.12}(0.25)^4 + 10^{8.93}(0.25)^5 + \\ &\quad + 10^{9.08}(0.25)^6 = 1.76 \times 10^6 \quad (IV) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Ni(CN^-)} &= \beta_1[CN^-] + \beta_4[CN^-]^4 + \\ &\quad + \beta_{-1,4}[OH^-]^{-1}[CN^-]^4 + \beta_{-2,4}[OH^-]^{-2}[CN^-]^4 + \beta_{-3,4}[OH^-]^{-3}[CN^-]^4 = \\ &= 10^{7.03}(0.25) + 10^{30.5}(0.25)^4 + 10^{-8.6}(10^{-4.75})^{-1}(0.25)^4 + \\ &\quad + 10^{-18.1}(10^{-4.75})^{-2}(0.25)^4 + 10^{-29.5}(10^{-4.75})^{-3}(0.25)^4 = 1.2 \times 10^{28} \quad (V) \end{aligned}$$

Evidentemente in questo caso,  $\alpha_{Ni} = \alpha_{Ni(CN)}$ , il che significa che il catione  $Ni^{2+}$  è essenzialmente coinvolto in reazioni collaterali di formazione di cianurocomplessi.

Si può facilmente vedere che  $\alpha_{NiCDTA} = 1$  in quanto è formata la sola specie mista acida  $Ni(OH)_{-1}CDTA$  (=  $NiHCDTA$ ), che certamente non ha nessun ruolo nell'ambiente alcalino della soluzione.

Infine, le reazioni collaterali di protonazione del CDTA producono il seguente valore di  $\alpha_{CDTA}$  al pH = 9.25 della soluzione:

$$\begin{aligned} \alpha_{CDTA} &= 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{12.4}10^{-9.25} + 10^{18.55}(10^{-9.25})^2 + 10^{22.08}(10^{-9.25})^3 + \dots = 1.41 \times 10^3 \quad (VI) \end{aligned}$$

La costante condizionale della reazione fra gruppi (I) è quindi valutata essere:

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(1.2 \times 10^{28}) - \log(1.41 \times 10^3) = 20.2 - 28.1 - 3.1 = -11.0 \quad (V)$$

Da questo risultato è del tutto evidente che la reazione fra gruppi (I) è completamente soppressa dal cianuro presente nella soluzione.

Quindi,  $[CDTA'] = C_{CDTA} = 0.02 \text{ M}$  e  $[Ni'] = C_{Ni} = 0.01 \text{ M}$ .

La concentrazione del gruppo  $[NiCDTA']$  è solo  $10^{-11} \times 0.01 \times 0.02 = 2 \times 10^{-15}$  molare.

Prego nota che sotto le condizioni impiegate in questo esempio i complessi del nickel con il CDTA non sono formati, a dispetto dell'enorme valore della costante di formazione del complesso  $NiCDTA^{2-}$  ( $\approx 10^{20}$ )

Il cianuro forma complessi molto forti con  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  e  $Cu^{2+}$  e le reazioni di complessazione di tutti questi cationi con acidi poliamminocarbossilici del tipo di EDTA, CDTA, etc., sono facilmente sopresse per aggiunta di cianuro. Quindi, il cianuro è spesso usato per *mascherare* questi cationi agli acidi aminocarbossilici.

////

### PROBLEMA 1

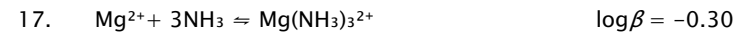
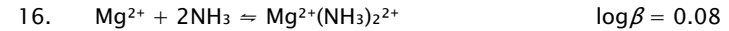
Calcolare la costante condizionale delle reazioni fra gruppi (I) e (II):



quando le reazioni hanno luogo in un tampone  $4.35 \text{ M NH}_3 + 0.65 \text{ M NH}_4^+$ .

Assumi che nella soluzione hanno luogo le seguenti reazioni:

- |     |   |                      |
|-----|---|----------------------|
| 1.  | $EDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HEDTA^{3-}$                 | $\log \beta = 10.17$ |
| 2.  | $EDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2EDTA^{2-}$              | $\log \beta = 16.28$ |
| 3.  | $EDTA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3EDTA^-$                 | $\log \beta = 18.96$ |
| 4.  | $EDTA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4EDTA$                   | $\log \beta = 20.96$ |
| 5.  | $EDTA^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5EDTA^+$                 | $\log \beta = 22.46$ |
| 6.  | $EDTA^{4-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6EDTA^{2+}$              | $\log \beta = 22.46$ |
| 7.  | $Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons CaEDTA^{2-}$            | $\log \beta = 10.61$ |
| 8.  | $Ca^{2+} + OH^- + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ca(OH)_-1EDTA^-$ | $\log \beta = -0.21$ |
| 9.  | $Mg^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons MgEDTA^{2-}$            | $\log \beta = 8.83$  |
| 10. | $Ca^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Ca(OH)^+$                    | $\log \beta = 1.303$ |
| 11. | $Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Mg^{2+}(OH)^+$               | $\log \beta = 2.583$ |
| 12. | $Ca^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CaNH_3^{2+}$                 | $\log \beta = -0.20$ |
| 13. | $Ca^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ca(NH_3)_2^{2+}$            | $\log \beta = -0.80$ |
| 14. | $Ca^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Ca(NH_3)_3^{2+}$            | $\log \beta = -0.30$ |
| 15. | $Mg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Mg(NH_3)^{2+}$               | $\log \beta = 0.23$  |



### PROBLEMA 2

Usando la costante condizionale della reazione fra gruppi (I):



calcolata nel Problema 1, calcolare le concentrazioni dei gruppi di specie  $Ca'$ ,  $EDTA'$  e  $CaEDTA'$  in una soluzione contenente  $0.010$  molare di  $Ca^{2+}$  e una concentrazione  $0.010$  molare di  $EDTA^{4-}$  (assumi che la soluzione abbia lo stesso pH e la stessa concentrazione di ammoniaca del Problema 1)

### PROBLEMA 3

Usando la costante condizionale della reazione fra gruppi (II):



calcolata nel Problema 1, calcolare le concentrazioni dei gruppi di specie  $Mg'$ ,  $EDTA'$  e  $MgEDTA'$  in una soluzione contenente  $0.010$  molare di  $Mg^{2+}$  e una concentrazione  $0.010$  molare di  $EDTA^{4-}$  (assumi che la soluzione abbia lo stesso pH e la stessa concentrazione di ammoniaca del Problema 1)

////

## Capitolo 5

### Miscele di Cationi

#### 5.1 Perché considerare miscele di cationi?

Tutte le valutazioni dei capitoli precedenti sono state eseguite su soluzioni che, pur potendo contenere altri leganti oltre a quello primario, L, contenevano invariabilmente un singolo catione metallico.

La pratica dimostra che la capacità di condurre valutazioni su soluzioni che, per assunto, contengono un singolo catione non è sufficiente per tutti gli scopi. In molti casi sarà necessario condurre valutazioni sul decorso e la resa delle reazioni di formazione di complessi di un particolare catione metallico quando nella soluzione sono presenti altri cationi, i quali possono reagire con il legante primario, che, com'è stato detto nei precedenti capitoli, è, di norma, scarsamente selettivo.

In molte situazioni pratiche, il chimico, specialmente il chimico analitico, sarà interessato a massimizzare la resa delle reazioni di formazione di complessi del legante primario con un particolare catione target presente nella soluzione, e a minimizzare la resa di analoghe reazioni con altri cationi presenti, a tal punto che si possa assumere che il legante primario reagisce esclusivamente con il catione target. Questa è, come si vedrà più avanti, un'inevitabile necessità per le metodologie analitiche volumetriche basate su reazioni di formazione di complessi.

È utile, allora, in una soluzione che contiene più cationi, chiamare il catione che si desidera complessare *catione primario*, e tutti gli altri cationi, eventualmente presenti nella soluzione, *cationi interferenti*.

Si può vedere che la distinzione fra catione primario e cationi interferenti riproduce la distinzione fra legante primario e leganti ausiliari. Ovviamente, un catione considerato primario in un dato contesto può diventare interferente in un altro e viceversa.

Per esempio, se in un campione di acqua si desidera determinare il calcio impiegando l'EDTA come reagente volumetrico, allora il magnesio, che sempre accompagna il calcio nelle acque, è considerato un interferente, in quanto sia il calcio che il magnesio reagiscono con l'EDTA. Per contro, il magnesio sarà considerato catione primario e il calcio un catione interferente, se il nostro obiettivo fosse la determinazione del magnesio.

#### Risposte

Problema 1:  $\log(\beta_1')_{\text{Ca}} = 8.60$ ;  $\log(\beta_1')_{\text{Mg}} = 6.64$ ;

Problema 2:  $[\text{Ca}'] = 5.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$   
 $[\text{EDTA}'] = 5.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$   
 $[\text{CaEDTA}'] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

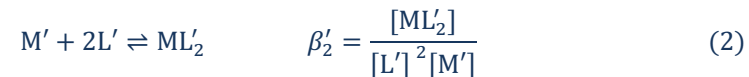
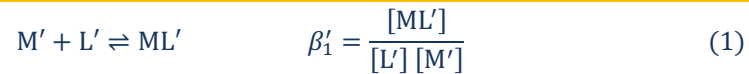
Problema 3:  $[\text{Mg}'] = 4.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$   
 $[\text{EDTA}'] = 4.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$   
 $[\text{MgEDTA}'] = 9.95 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$



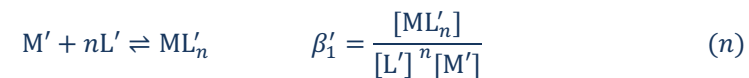
---

Catione primario, M:

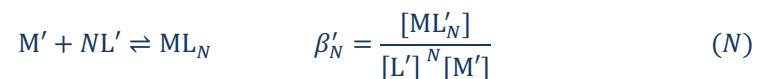
---



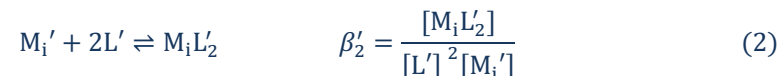
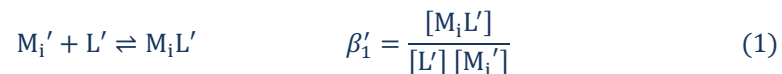
.....



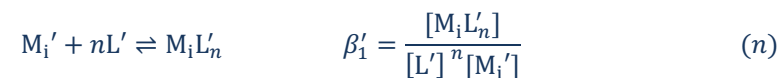
.....



Catione interferente, M<sub>i</sub>:



.....



.....

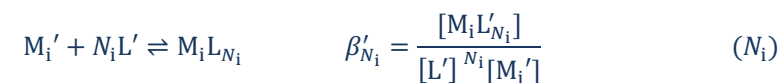


Figura 5.1 - I due *meccanismi di formazione di complessi segnati* che coinvolgono il catione primario, M, e il catione interferente, M<sub>i</sub>, in una soluzione dei due cationi.

Il chimico è quindi chiamato a definire le condizioni, se esistono, in cui le reazioni degli interferenti sono soppresse, se non completamente, almeno in una misura tale da non introdurre errori e inaccurately nelle sue osservazioni.

È ovvio che la più definitiva misura per sopprimere le reazioni degli interferenti sia di separarli preventivamente dalla soluzione. Dopo la separazione degli interferenti, solo il catione primario (ed eventualmente altri cationi non interferenti) restano nella soluzione e le valutazioni necessarie sono condotte come mostrato nei precedenti capitoli. Tuttavia, le separazioni, con qualunque metodo vengano eseguite, sono spesso laboriose, richiedono un notevole impiego di tempo e possono facilmente introdurre errori. Non è sorprendente quindi che il chimico, se possibile, ricorra a metodi alternativi alla separazione che consentano in maniera più rapida di conseguire gli stessi risultati. Ciò richiede l'abilità di sfruttare al massimo le differenze che esistono fra la chimica di cationi di elementi diversi e anche una certa dose d'immaginazione.

Dato il numero iperbolico di specie chimiche che si possono formare in soluzioni che contengono un legante e un catione primari, in aggiunta a un numero variabile di leganti ausiliari e di cationi interferenti, l'uso sistematico delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali è inevitabile per semplificare l'esposizione della chimica e i calcoli necessari.

A tal fine è necessaria un'estensione delle manipolazioni matematiche connesse con l'uso delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali presentate nel capitolo precedente.

## 5.2 Calcolo delle concentrazioni di gruppo in soluzioni con più cationi

È evidente che il problema fondamentale è l'estensione delle valutazioni presentate nei precedenti capitoli al caso in cui il legante primario viene aggiunto a una soluzione che contiene due cationi. Il catione primario sarà indicato, come in precedenza, con M, e il secondo catione che è considerato interferente sarà indicato con M<sub>i</sub>. In una tale soluzione avvengono tutte le reazioni del catione primario, M, con il legante primario e con i leganti ausiliari presenti nell'ambiente, cui si aggiungono tutte le reazioni del catione interferente, M<sub>i</sub>, con il legante primario e i leganti ausiliari. Quindi, la lista di rea-

zioni da considerare è, in generale, pressoché doppia rispetto alle già lunghe liste di reazioni considerate nel caso di soluzioni di un singolo catione.

Cionondimeno, in termini di gruppi di specie, occorrerà considerare solo i due meccanismi di formazione dei complessi del catione primario e del catione interferente con il legante primario. Questi due meccanismi saranno dello stesso tipo generale di quello presentato nella Figura 3.5, eccetto il fatto che il numero di reazioni esposte può essere diverso per il catione primario e quello interferente, poiché il primo ha un numero di coordinazione  $N$  e il secondo un numero di coordinazione  $M$ . Da questi due meccanismi, con la solita operazione di segnare con un apice tutte le specie che vi compaiono, si derivano due meccanismi di formazione di complessi segnati, composti dalle reazioni fra gruppi del catione primario e del catione interferente. Questi due meccanismi sono mostrati nella Figura 5.1.

È evidente che nella situazione prospettata devono essere considerati  $N + M + 3$  gruppi, in quanto il gruppo  $[L']$  è comune ad entrambi i meccanismi. Quindi, per calcolare  $N + M + 3$  incognite in una soluzione la cui composizione analitica è specificata dalle concentrazioni dei due cationi metallici, rispettivamente,  $C_M$  e  $C_{M_i}$ , e dalla concentrazione analitica del legante primario,  $C_L$ , occorreranno altrettante equazioni.

Le espressioni delle costanti di formazione condizionali da (1) a ( $M$ ) e da (1) a ( $N$ ), in Figura 5.1, forniscono  $N + M$  relazioni. Quindi, infine, occorrono ancora tre relazioni.

Queste tre relazioni mancanti sono, com'è facile immaginare, il bilancio di massa del catione primario, il bilancio di massa del catione interferente e il bilancio di massa del legante primario.

Sostituendo, nei bilanci di massa detti, le concentrazioni dei gruppi complessi con le loro espressioni derivate dalle espressioni delle costanti condizionali, si ottiene il sistema di tre equazioni nelle tre concentrazioni di gruppo incognite  $[M']$ ,  $[M'_i]$  e  $[L']$  (equazioni da (5.1) a (5.3)):

$$[M'] + \beta'_1[M'][L'] + \beta'_2[M'][L']^2 + \dots + \beta'_n[M'][L']^n + \dots + \beta'_N[M'][L']^N = C_M \quad (5.1)$$

← Bilancio di massa del catione primario →

$$[M'_i] + \beta'_{i1}[M'_i][L'] + \beta'_{i2}[M'_i][L']^2 + \dots + \beta'_{in}[M'_i][L']^n + \dots + \beta'_{iN_i}[M'_i][L']^{N_i} = C_{M_i} \quad (5.2)$$

← Bilancio di massa del catione interferente →

$$[L'] + \beta'_1[M'][L'] + 2\beta'_2[M'][L']^2 + \dots + n\beta'_n[M'][L']^n + \dots + N\beta'_N[M'][L']^N + \beta'_{i1}[L'] [M'_i] + 2\beta'_{i2}[M'_i][L']^2 + \dots + n\beta'_{in}[M'_i][L']^n + \dots + N_i\beta'_{iN_i}[M'_i][L']^{N_i} = C_L \quad (5.3)$$

← Bilancio di massa del legante primario →

Si può vedere che, nelle equazioni (5.2) e (5.3), per le costanti di formazione condizionali dei complessi del metallo interferente con il legante primario è stato usato il simbolo  $\beta'_{in}$ .

Infine, il calcolo delle concentrazioni di gruppo in una soluzione di due cationi è matematicamente ridotto alla soluzione del sistema di tre equazioni in tre incognite formato dalle relazioni (5.1), (5.2) e (5.3).

In tutti i casi, le equazioni (5.1) e (5.2) sono di primo grado in  $[M']$  e  $[M'_i]$ , e si possono risolvere, rispettivamente, rispetto a  $[M']$  e  $[M'_i]$ .

Si ha:

$$[M'] = \frac{C_M}{1 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \dots + \beta'_n[L']^n + \dots + \beta'_N[L']^N} \quad (5.4)$$

$$[M'_i] = \frac{C_{M_i}}{1 + \beta'_{i1}[L'] + \beta'_{i2}[L']^2 + \dots + \beta'_{in}[L']^n + \dots + \beta'_{iN_i}[L']^{N_i}} \quad (5.5)$$

Sostituendo le equazioni (5.4) e (5.5) nel bilancio di massa del legante (5.3), il problema in oggetto è ridotto alla soluzione della seguente equazione in  $[L']$ :

$$[L'] + \frac{C_M \times (\beta'_1[L'] + 2\beta'_2[L']^2 + \dots + n\beta'_n[L']^n + \dots + N\beta'_N[L']^N)}{1 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \dots + \beta'_n[L']^n + \dots + \beta'_N[L']^N} + \frac{C_{M_i} \times (\beta'_{i1}[L'] + 2\beta'_{i2}[L']^2 + \dots + n\beta'_{in}[L']^n + \dots + N\beta'_{iN_i}[L']^{N_i})}{1 + \beta'_{i1}[L'] + \beta'_{i2}[L']^2 + \dots + \beta'_{in}[L']^n + \dots + \beta'_{iN_i}[L']^{N_i}} = C_L \quad (5.6)$$

Tutto sommato, la matematica che serve per calcolare la concentrazione dei gruppi, quando nella soluzione sono presenti due cationi, è un'estensione abbastanza naturale di quella impiegata nel caso di un singolo catione. L'estensione dell'equazione (5.6) al caso di più di due cationi è completamente evidente, in quanto ogni catione aggiunge un bilancio di massa al sistema di equazioni da risolvere e un proprio termine all'equazione risolutiva (5.6).

È evidente che tutti i gruppi di specie considerati nel caso di una miscela di cationi hanno esattamente lo stesso significato che essi hanno nel caso di un singolo catione, e il calcolo delle costanti condizionali si esegue esattamente nello stesso modo illustrato per il catione singolo.

In qualunque caso, l'equazione (5.6) può essere risolta con il <Risolutore> di MS Excel, senza difficoltà aggiuntive rispetto al caso di un singolo catione.

Apparentemente, la fondamentale difficoltà aggiuntiva, nel passare da una soluzione che contiene un singolo catione a una soluzione che contiene più cationi, è nella lunghezza della lista di reazioni da considerare e nel numero di costanti condizionali da calcolare, che sono, nel caso di due cationi,  $N + M_i$ .

Le equazioni e la strategia presentate sono completamente generali, tuttavia, in quel che segue, noi considereremo principalmente casi in cui il legante primario è un chelante poliamminocarbossilico del tipo dell'EDTA (i.e.,  $L = \text{EDTA}^{4-}$ ,  $\text{CDTA}^{4-}$ ,  $\text{EGTA}^{4-}$ ,  $\text{DTPA}^{5-}$ , etc.) poiché questo è un caso di grande importanza pratica, specialmente analitica, a cui verrà dedicata molta della discussione successiva. Nel caso di leganti simili all'EDTA, tutte le costanti condizionali che appaiono nell'equazione risolutiva (5.6) sono nulle, eccetto  $\beta_1'$  e  $\beta_{i1}'$  e, quindi, l'equazione risolutiva (5.6) è di terzo grado in  $[L']$ .

Se, sotto determinate condizioni, sono state calcolate le concentrazioni di gruppo, la misura in cui ciascun metallo ha reagito con il legante primario è dedotta dalle concentrazioni di gruppo  $[M']$  e  $[M_i']$ . Quando il metallo primario e il metallo interferente reagiscono con il legante primario,  $[M']$  e  $[M_i']$  divergono dalle corrispondenti concentrazioni analitiche, rispettivamente  $C_M$  e  $C_{M_i}$ . Una forte interferenza del catione interferente si avrà nei casi in cui  $[M_i'] \ll C_{M_i}$ . Per contro, in un caso in cui  $[M'] \ll C_M$  e  $[M_i'] \cong C_{M_i}$  si avrà un'interferenza molto limitata.

#### ESEMPIO I

Una soluzione che contiene una concentrazione di  $\text{Zn}^{2+}$  di 0.001 M, è contaminata con magnesio. Nell'intento di complessare lo zinco nella soluzione, un chimico tampona la soluzione a  $\text{pH} = 9.3$ , aggiungendo  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  entrambi a una concentrazione di 1 M, e quindi un eccesso di EGTA pari a circa dieci volte la concentrazione dello zinco. Valuta la frazione di zinco complessato dall'EGTA, assumendo che il magnesio che contamina la soluzione sia circa 0.01 M. Considera che nella soluzione avvengano le seguenti reazioni:

|     |  |                       |
|-----|--|-----------------------|
| 1.  | $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$  | $\log \beta = 5.003$  |
| 2.  | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$  | $\log \beta = 11.106$ |
| 3.  | $\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$                                      | $\log \beta = 13.609$ |
| 4.  | $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$                                   | $\log \beta = 14.812$ |
| 5.  | $2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$                                     | $\log \beta = 5.00$   |
| 6.  | $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgOH}^+$  | $\log \beta = 2.583$  |
| 7.  | $4\text{Mg}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4-}$                                | $\log \beta = 16.30$  |
| 8.  | $\text{EGTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEGTA}^{3-}$   | $\log \beta = 9.470$  |
| 9.  | $\text{EGTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EGTA}^{2-}$                                   | $\log \beta = 18.32$  |
| 10. | $\text{EGTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EGTA}^-$                                      | $\log \beta = 20.98$  |
| 11. | $\text{EGTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EGTA}$  | $\log \beta = 22.98$  |
| 12. | $\text{EGTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EGTA}^+$                                      | $\log \beta = 22.13$  |
| 13. | $\text{Zn}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnEGTA}^{2-}$  | $\log \beta = 12.60$  |
| 14. | $\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{OH})_{-1}\text{EGTA}^-$ | $\log \beta = 3.56$   |
| 15. | $2\text{Zn}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{EGTA}$                                   | $\log \beta = 15.90$  |
| 16. | $\text{Mg}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{MgEGTA}^{2-}$  | $\log \beta = 5.28$   |
| 17. | $\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$                                  | $\log \beta = 3.28$   |
| 18. | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$                                 | $\log \beta = 4.88$   |
| 19. | $\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$                                 | $\log \beta = 7.43$   |
| 20. | $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$                                 | $\log \beta = 9.65$   |
| 21. | $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$                                  | $\log \beta = 0.23$   |
| 22. | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$                                 | $\log \beta = 0.08$   |
| 23. | $\text{Mg}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$                                 | $\log \beta = -0.30$  |

Nel presente caso l'idea di complessare lo zinco con EGTA deriva ovviamente dal fatto che la reazione fra  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{EGTA}^{4-}$  (reazione 13. della lista) ha una costante di equilibrio elevata ( $\beta_1 = 10^{12.6}$ ) mentre la corrispondente reazione del magnesio (reazione 16. della lista) ha una costante di equilibrio relativamente bassa. Infatti, si calcola, seguendo la procedura illustrata nel precedente capitolo che, se

la soluzione assegnata contenesse solo zinco a una concentrazione analitica di 0.001 M, l'aggiunta di 0.010 M EGTA, nelle condizioni descritte, produrrebbe  $[Zn'] = 2.75 \times 10^{-4}$  M. Ciò implica che il 72.5 % dello zinco sarebbe complessato dall'EGTA. Tuttavia, le cose cambiano drammaticamente se è presente  $Mg^{2+}$ , che compete con lo zinco per l'EGTA nella soluzione. Le ragioni di ciò non sono subito evidenti, in quanto il complesso del magnesio con EGTA (reazione 16. della lista;  $\beta_1 = 10^{5.28}$ ) è apparentemente molto più debole di quello dello zinco. Tuttavia, il calcolo delle concentrazioni di gruppo nella soluzione assegnata, secondo la procedura illustrata in questo paragrafo, mostra quanto segue. Poiché l'obiettivo del chimico è quello di complessare lo zinco,  $Zn^{2+}$  è considerato catione primario e  $Mg^{2+}$  è considerato catione interferente.

Com'è stato detto, in casi come quello presente, in cui il legante primario EGTA forma un solo complesso sia con il catione primario che con il catione interferente l'equazione risolutiva (5.6) si riduce a:

$$[EGTA'] + \frac{C_M \times \beta'_1 [EGTA']}{1 + \beta'_1 [EGTA']} + \frac{C_{M_i} \times \beta'_{i1} [EGTA']}{1 + \beta'_{i1} [EGTA']} = C_{EGTA} \quad (I)$$

Prima di poter risolvere l'equazione (I) occorre calcolare le costanti condizionali che vi compaiono. I coefficienti alfa necessari per il calcolo delle costanti condizionali delle reazioni di gruppo (II) e (III) del catione primario e interferente con il legante primario:



si calcolano nel modo usuale.

Per il catione primario si ha:

$$\alpha_{Zn(OH)} = \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4 + \{2 \beta_{2,1} [Zn^{2+}] [OH^-]\} = 10^{5.00} 10^{-4.7} + 10^{11.11} (10^{-4.7})^2 + 10^{13.61} (10^{-4.7})^3 + 10^{14.81} (10^{-4.7})^4 = 51.2 \quad (IV)$$

$$\alpha_{Zn(NH_3)} = \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4 = 10^{3.28} (1) + 10^{4.88} (1)^2 + 10^{7.43} (1)^3 + 10^{9.65} (1)^4 = 4.46 \times 10^9 \quad (V)$$

Usando i valori calcolati in (IV) e (V) si ha:

$$\alpha_{Zn} = 1 + 51.2 + 4.46 \times 10^9 = 4.46 \times 10^9 \quad (VI)$$

Analogamente per il catione interferente si ha:

$$\alpha_{Mg(OH)} = \beta_1 [OH^-] + \{4 \beta_{4,4} [Mg^{2+}]^3 [OH^-]^4\} = 10^{2.58} \times 10^{-4.7} + \dots = 0.008 \quad (VII)$$

$$\alpha_{Mg(NH_3)} = \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 = 10^{0.23} (1) + 10^{0.08} (1)^2 + 10^{-0.3} (1)^3 = 2.9 \quad (VIII)$$

Quindi:

$$\alpha_{Mg} = 1 + 0.008 + 2.9 = 3.9 \quad (IX)$$

Qualche commento è necessario in questo caso a proposito del gruppo complesso  $[ZnEGTA']$  in quanto è formato un complesso dinucleare del legante primario con  $Zn^{2+}$  (reazione 15. della lista). Ciò è tipico dell'EGTA che ha un numero di atomi donatori in eccesso rispetto alle richieste della maggior parte dei cationi. In questo caso il gruppo  $[ZnEGTA']$  potrebbe essere così definito:



Il complesso acido  $Zn(OH)_{-1}EGTA^-$  ( $\equiv ZnHEGTA^-$ ; reazione 14. della lista) certamente non contribuisce al gruppo sotto le condizioni alcaline qui considerate. Per contro, il complesso dinucleare  $Zn_2EGTA$  impartisce al coefficiente  $\alpha_{ZnEGTA}$  una dipendenza da  $[Zn^{2+}]$ . Infatti, combinando le reazioni 13. e 15. della lista si ha:



Usando la relazione (XI) nella (X) si ha:

$$[ZnEGTA'] = [ZnEGTA^{2-}] (1 + 2 \times 10^{3.3} [Zn^{2+}]) \quad (XII)$$

Dalla (XII) risulta il seguente valore di  $\alpha_{ZnEGTA}$ :

$$\alpha_{ZnEGTA} = 1 + 2 \times 10^{3.3} [Zn^{2+}] \cong 1 \quad (XIII)$$

Il fatto che  $\alpha_{ZnEGTA} \cong 1$  si capisce facilmente, se si considera che  $[Zn^{2+}]$  non può eccedere 0.001 molare (i.e.,  $C_{Zn}$ ), ma è probabilmente molto minore se lo zinco è apprezzabilmente complessato dal legante primario o dai leganti ausiliari.

Il gruppo complesso del magnesio,  $MgEGTA'$ , è composto dalla sola specie  $MgEGTA^{2-}$  e quindi:

$$\alpha_{MgEGTA} = 1 \quad (XIV)$$

Il coefficiente  $\alpha_{EGTA}$  (reazioni di protonazione del legante primario) è dato dalla relazione (XV):

$$\alpha_{EGTA} = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3 + \dots = 1 + 10^{9.47} 10^{-9.3} + 10^{18.32} (10^{-9.3})^2 + 10^{20.98} (10^{-9.3})^3 + \dots = 3 \quad (XV)$$

Dai valori dei coefficienti alfa calcolati in (VI), (IX), (XIII), (XIV) e X(V) si possono calcolare le seguenti costanti condizionali (usando la relazione generale (4.17)).

Si ha:

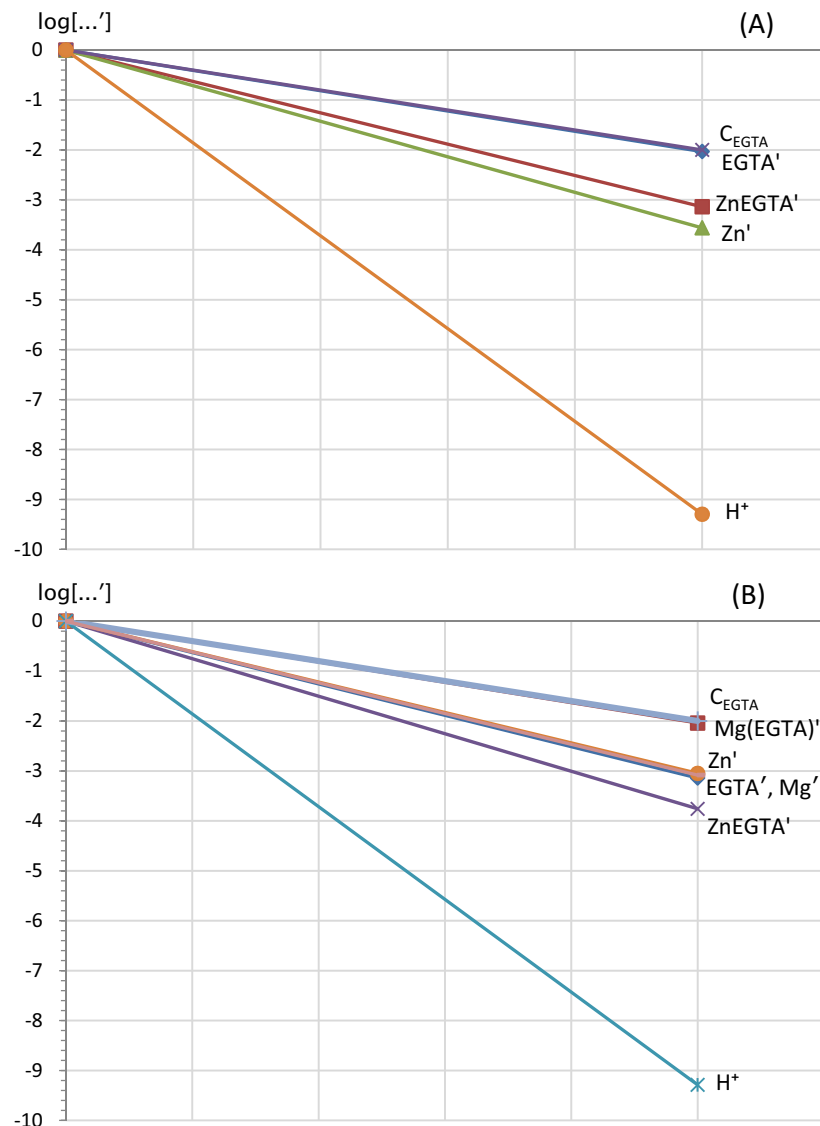


Figura 5.1 – Istogrammi che rappresentano il log delle concentrazioni di gruppo in una soluzione 0.010 M di EGTA in 1 M  $NH_3$  + 1 M  $NH_4^+$ , quando nella soluzione è presente solo  $Zn^{2+}$  0.001M (A), e quando nella soluzione è presente oltre allo zinco  $Mg^{2+}$  0.01 M (B).

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(4.46 \times 10^9) - \log(3) = 12.6 - 9.64 - 0.48 = 2.48 \quad (XVI)$$

$$\log\beta_{11}' = \log\beta_{11} - \log(3.9) - \log(3) = 5.28 - 0.59 - 0.48 = 4.21 \quad (XVII)$$

Confrontando i valori delle costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (II) e (III), si può capire come andranno le cose. La reazione del catione primario con l'EGTA è fortemente ostacolata dalla presenza di ammoniaca che porta a una caduta della costante condizionale della reazione fra gruppi (II) di quasi dieci ordini di grandezza. Per contro, la reazione del magnesio con l'EGTA non è ostacolata dall'eccesso di ammoniaca in quanto i complessi del magnesio con l'ammoniaca sono molto più deboli di quello dello zinco e la diminuzione della costante condizionale della reazione fra gruppi (III) è molto contenuto.

Infine, l'equazione risolutiva (I) diventa:

$$[EGTA'] + \frac{0.001 \times 10^{2.48}[EGTA']}{1 + 10^{2.48}[EGTA']} + \frac{0.01 \times 10^{4.21}[EGTA']}{1 + 10^{4.21}[EGTA']} = 0.01 \quad (XVIII)$$

La soluzione dell'equazione (XVIII) ottenuta con il <Risolutore> di MS Excel è  $[EGTA'] = 7.54 \times 10^{-4} M$ .

Adattando le equazioni (5.4) e (5.5) al presente caso si ha:

$$[Zn'] = \frac{0.001}{1 + 10^{2.48}[EGTA']} = \frac{0.001}{1 + 10^{2.48}7.54 \times 10^{-4}} = 8.14 \times 10^{-4} M \quad (XIX)$$

$$[Mg'] = \frac{0.01}{1 + 10^{4.21}[EGTA']} = \frac{0.01}{1 + 10^{4.21}7.54 \times 10^{-4}} = 7.55 \times 10^{-4} M \quad (XX)$$

Dai valori calcolati di  $[Zn']$  e  $[Mg']$  si può immediatamente dedurre che oltre il 90% dell'EGTA aggiunto è servito per complessare il magnesio. Solo  $\cong 20\%$  dello zinco presente è sotto forma di complessi che contengono EGTA.

La concentrazione dei gruppi complessi si calcola sostituendo i valori di  $[Zn']$  e  $[Mg']$  e  $[EGTA']$  nelle espressioni delle costanti condizionali. Si ha:  $[ZnEGTA'] = 1.85 \times 10^{-4} M$  e  $[MgEGTA'] = 9.2 \times 10^{-3} M$ .

I risultati del presente esempio sono presentati graficamente negli istogrammi della Figura 5.1.

////

## ESEMPIO II

Alla luce dei risultati negativi esposti nell'ESEMPIO I, il chimico neutralizza la soluzione 0.001 M di  $Zn^{2+}$  + 0.01 M  $Mg^{2+}$  a un pH nell'immediato intorno di sette con  $CH_3COOH$ . Considerando che, a seguito dell'operazione descritta,  $[CH_3COO^-]$

$\cong 1$  M e  $[\text{NH}_3] \cong 0.01$  M, valuta le concentrazioni dei gruppi nella soluzione.

Considera che nella soluzione avvengono oltre alle reazioni considerate nell'ESEMPIO I anche le seguenti reazioni con l'acetato:

1.  $\text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})^+ \quad \log\beta = 1.57$
2.  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad \log\beta = 1.91$
3.  $\text{Mg}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})^+ \quad \log\beta = 1.26$

Le valutazioni che si devono eseguire nel presente caso sono assai simili a quelle eseguite nell'ESEMPIO I, tenuto conto della variazione di pH, e dell'aggiunta di un secondo legante ausiliario, i.e.,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Occorre rivalutare le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



Il coefficiente  $\alpha_{\text{Zn}}$  è dato da:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1 + 0.01 + 98 + 118 = 217 \quad (\text{III})$$

Il coefficiente  $\alpha_{\text{Mg}}$  è dato da:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + \alpha_{\text{Mg}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Mg}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1 + 0.0 + 0.0 + 18 = 18 \quad (\text{IV})$$

I due coefficienti  $\alpha_{\text{ZnEGTA}}$  e  $\alpha_{\text{MgEGTA}}$  sono entrambi unitari.

Infine il coefficiente  $\alpha_{\text{EGTA}}$  è dato da:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EGTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{9.47}10^{-7} + 10^{18.32}(10^{-7})^2 + 10^{20.98}(10^{-7})^3 + \dots = 2.1 \times 10^4 \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Si ha quindi:

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(217) - \log(2.1 \times 10^4) = 12.6 - 2.3 - 4.3 = 6.0 \quad (\text{VI})$$

$$\log\beta_{11}' = \log\beta_{11} - \log(18) - \log(2.1 \times 10^4) = 5.28 - 1.25 - 4.3 = -0.27 \quad (\text{VII})$$

L'equazione risolutiva è ora la seguente equazione (VIII):

$$[\text{EGTA}'] + \frac{0.001 \times 10^{6.0}[\text{EGTA}']}{1 + 10^{6.0}[\text{EGTA}']} + \frac{0.01 \times 10^{-0.27}[\text{EGTA}']}{1 + 10^{-0.27}[\text{EGTA}']} = 0.01 \quad (\text{VIII})$$

La soluzione dell'equazione (VIII) ottenuta con il <Risolutore> di MS Excel è:  $[\text{EGTA}'] = 9.0 \times 10^{-3}$  M. Con questo valore di  $[\text{EGTA}']$  si calcolano le seguenti concentrazioni dei rimanenti gruppi:

$$[\text{Zn}'] = 1.12 \times 10^{-7} \text{ M};$$

$$[\text{Mg}'] = 9.95 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{ZnEGTA}'] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{MgEGTA}'] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M};$$

Si potrà facilmente osservare il capovolgimento operato dalla semplice modifica del pH della soluzione. Lo zinco è ora selettivamente e completamente complessato dall'EGTA, senza alcuna interferenza da parte del magnesio. Ciò avviene grazie alla diminuzione dell'ammoniaca libera provocata dall'abbassamento del pH e al conseguente aumento della costante condizionale della reazione (I).

////

### 5.3 Mascheramento delle reazioni di formazione di complessi

Il chimico che desidera complessare selettivamente un catione target, con un legante primario non selettivo, che può reagire con altri cationi presenti nella soluzione, deve modificare consciamente la composizione dell'ambiente in modo da inibire le reazioni indesiderate.

A tal fine, egli può aggiungere alla soluzione, in cui avvengono le reazioni di formazione di complessi primari, qualunque sostanza che ostacoli il corso normale delle altre reazioni. Si dirà allora che le reazioni indesiderate sono state *mascherate* con l'uso di un *agente mascherante*.

Si può capire facilmente che l'agente mascherante sarà, in generale, una sostanza dotata di una maggiore selettività del legante primario e in grado di reagire selettivamente con i cationi interferenti.

Un agente mascherante può essere un agente precipitante selettivo che precipita uno o più cationi interferenti. Per esempio, le reazioni del catione  $\text{Ni}^{2+}$  possono essere mascherate per aggiunta alla soluzione di dimetilgliosima, che forma un caratteristico precipitato rosso con il nickel. Lo stesso ione idrossile,  $\text{OH}^-$ , che a pH sufficientemente alcalini precipita i metalli sotto forma di idrossidi, può essere considerato un agente mascherante. Il caso più noto è il mascheramento del magnesio, che può essere precipitato come  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$  in presenza di calcio, eliminando così l'interferenza delle reazioni del magnesio su quelle del calcio ad alti pH. Anche un ossidante o un riducente può essere un agente mascherante.

Tuttavia, in molti casi importanti nella pratica, l'agente mascherante è sem-

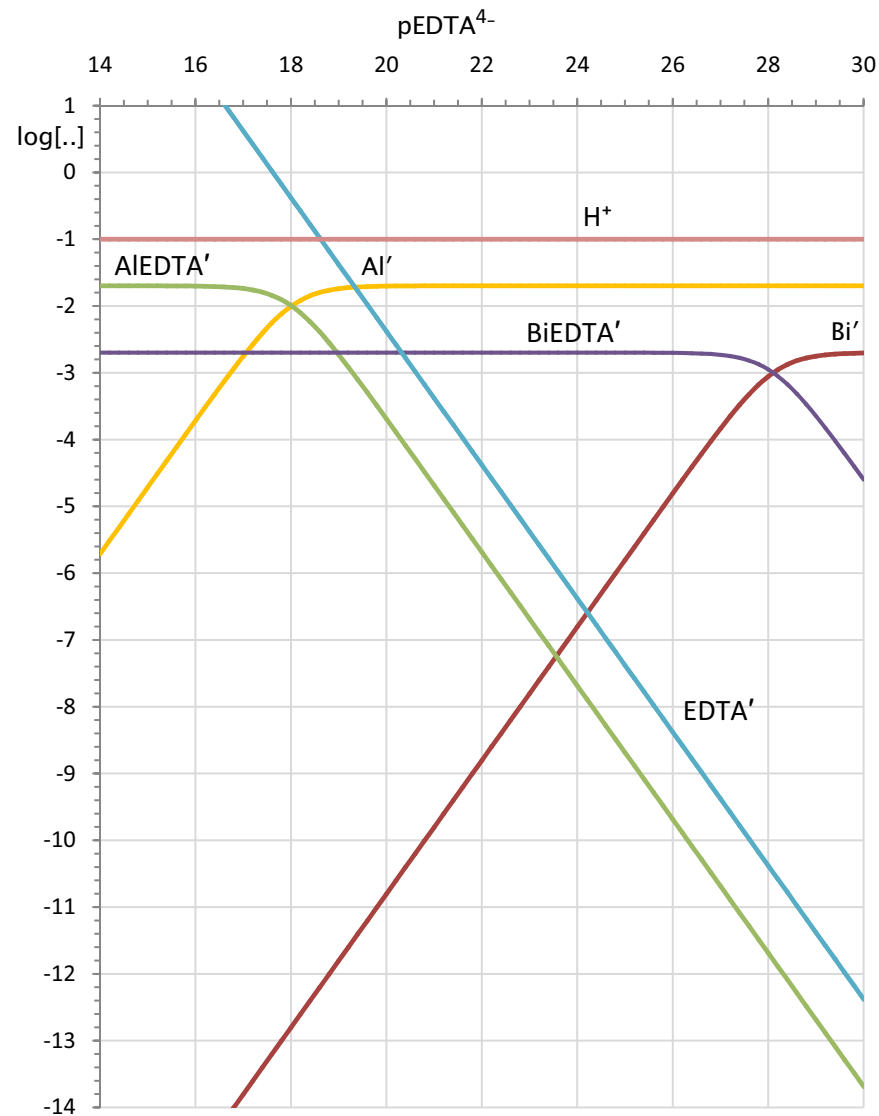


Figura 5.2 - Scan di  $pEDTA^{4-}$  a  $pH = 1$  di una soluzione  $0.002\text{ M Bi}^{3+} + 0.02\text{ M Al}^{3+}$ , in cui è mostrato che, a  $pH$  molto acidi, le reazioni di complessazione del bismuto con  $EDTA^{4-}$  possono avvenire senza interferenza da parte dell'alluminio.

plicemente un legante che forma complessi molto forti con i cationi interferenti e impedisce le loro reazioni con il legante primario.

Nell'ambito della strategia delle reazioni fra gruppi, il mascheramento invariabilmente comporta una diminuzione delle costanti condizionali delle reazioni mascherate. In tal senso anche una modifica del  $pH$ , che ha sempre un effetto sulle costanti condizionali, può essere considerata una misura di mascheramento di una reazione di formazione di complesso.

Quindi, noi considereremo che una reazione di formazione di complesso possa essere mascherata in uno dei due modi seguenti:

1. Controllo del  $pH$ .
2. Aggiunta alla soluzione di un agente mascherante.

Qualunque dei due metodi venga usato, sarà, in generale, molto raro il caso in cui l'azione di mascheramento delle reazioni dei cationi interferenti non abbia anche un certo effetto sulle reazioni del catione primario.

L'efficacia del mascheramento, che si può dedurre confrontando la resa delle reazioni di interesse con quella delle reazioni secondarie, richiede valutazioni del tipo presentate in questo capitolo.

### 5.3.1 Mascheramento per controllo del $pH$

Se concentriamo l'attenzione sui leganti poliamminocarbossilici del tipo dell' $EDTA$ , la selettività della reazione primaria può essere aumentata, *in primis* scegliendo opportunamente fra  $EDTA$ ,  $CDTA$ ,  $EGTA$ ,  $DTPA$ , etc.. Tutti questi leganti sono, tuttavia, scarsamente selettivi, nel senso che essi possono complessare quasi tutti i cationi comuni. Ciò non significa affatto che le costanti di stabilità dei vari cationi con questi leganti siano identiche. Infatti, in base al valore delle costanti di stabilità con i leganti poliamminocarbossilici, i cationi più comuni si possono approssimativamente dividere in tre gruppi, come nel seguente schema (vedi anche il miniDataBase in Appendice 2):

Gruppo I:  $\beta_1 \geq 10^{18}-10^{20}$

$Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  
 $U^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ .

Gruppo II:  $\beta_1 \geq 10^{12}-10^{16}$

$Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e cationi divalenti di transizione in genere

Gruppo III:  $\beta_1 \leq 10^{10}$

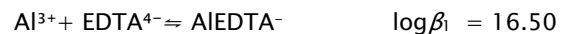
Cationi divalenti alcalino terrosi  
( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.)

Impostando un pH sufficientemente basso nella soluzione, è possibile complessare gli elementi di un gruppo senza interferenze, o quasi, da parte di quelli dei gruppi più in basso. Per esempio, a  $\text{pH} \cong 1-3$  i cationi del primo gruppo ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.) sono complessati da  $\text{EDTA}^{4-}$ , e leganti simili, senza interferenze, o quasi, da parte degli elementi dei gruppi successivi.

Di ciò è facile convincersi se si osserva lo scan di  $\text{pEDTA}^{4-}$  a  $\text{pH} = 1$ , eseguito su una soluzione 0.02 molare di  $\text{Al}^{3+}$  + 0.002 molare di  $\text{Bi}^{3+}$ , presentato nella Figura5.2.

La curva del gruppo  $[\text{Bi}']$  cade al di sotto della curva del gruppo  $[\text{BiEDTA}']$  già a  $\text{pEDTA}^{4-} \cong 28$ . Ciò implica che i complessi 1 : 1 di  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$  predominano a  $\text{pEDTA}^{4-} \leq 28$ . A tali  $\text{pEDTA}^{4-}$  la concentrazione del gruppo  $[\text{AIEDTA}']$  è del tutto trascurabile. Per esempio, considera una verticale tracciata nel grafico a  $\text{pEDTA}^{4-} \cong 24.2$ , dove la curva di  $[\text{EDTA}']$  incontra la curva di  $[\text{Bi}']$ . In questo punto la concentrazione analitica di  $\text{EDTA}^{4-}$  aggiunto, (che è uguale  $[\text{EDTA}'] + [\text{BiEDTA}'] + [\text{AIEDTA}']$ ) non è apprezzabilmente diversa da 0.002 M e quindi è uguale alla concentrazione analitica del bismuto (0.002 M). La frazione di bismuto complessato è praticamente 100%, mentre solo circa  $5 \times 10^{-5}$  % dell'alluminio è presente sotto forma di complessi con l'EDTA. Per trasformare  $\approx 50$  % dell'alluminio in complessi con l'EDTA occorre raggiungere  $\text{pEDTA}^{4-} \cong 18$  e ciò richiederebbe, a  $\text{pH} = 1$ , una enorme concentrazione di  $\text{EDTA}^{4-}$  ( $\approx 0.3$  M), come si vede dalla rapida salita della curva di  $\text{EDTA}'$ .

L'effetto generale del pH sulle reazioni di formazione di complessi dei leganti simili all'EDTA è inglobato nel coefficiente  $\alpha_L$ , che invariabilmente aumenta al diminuire del pH. Ciò provoca una diminuzione generalizzata delle costanti condizionali di tutti i cationi presenti e, quindi, anche di quelle delle reazioni primarie che non si desidera inibire. Tuttavia le costanti condizionali dei cationi che formano complessi più forti possono avere ancora valori sufficientemente alti per un'efficace complessazione, a valori di pH per cui quelle dei complessi più deboli hanno raggiunto valori prossimi a zero. Per esempio, nel caso della Figura5.2, le due reazioni di formazione di complessi coinvolte sono:



A queste corrispondono le due reazioni fra gruppi seguenti, con le corrispondenti costanti condizionali a  $\text{pH} = 1$ :



Si può vedere che entrambe le costanti condizionali sono circa 16 ordini di grandezza più basse delle corrispondenti costanti assolute, tuttavia, la costante condizionale di formazione del gruppo  $\text{BiEDTA}'$  ha ancora un valore sufficientemente alto, com'è necessario per molti scopi pratici. Per contro la costante condizionale di formazione di  $\text{AIEDTA}'$  ha raggiunto un valore molto prossimo a zero.

Si può giudicare da questo esempio che l'abbassamento del pH è un'utile misura per discriminare contro i cationi interferenti, se è possibile scegliere il pH in modo che la reazione del catione primario abbia ancora una costante condizionale sufficientemente alta, quando le costanti condizionali dei cationi interferenti hanno già raggiunto valori molto bassi, a causa dell'aumento di  $\alpha_L$ . Benché la formazione di complessi acidi possa avere un qualche effetto, ciò dipende essenzialmente dal rapporto fra le costanti di formazione assolute del complesso del catione primario e quelle dei cationi interferenti, che deve essere almeno  $10^8$ .

In un ambiente nettamente alcalino  $\alpha_L = 1$ , ma, in generale,  $\alpha_M \gg 1$  a causa delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi. Ciò conduce a una generale diminuzione delle costanti condizionali ad alti pH. Tuttavia, alcuni metalli che sono scarsamente idrolizzati, possono essere efficientemente complessati anche ad alti pH, senza interferenze da parte di metalli fortemente idrolizzati. Per esempio, a  $\text{pH} \cong 13.0$ , il catione  $\text{Ca}^{2+}$  è ancora efficientemente complessato da  $\text{CDTA}^{4-}$ , senza interferenze da parte dell'alluminio, che è mascherato sotto forma di  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Ciò si può vedere facilmente dallo scan di  $\text{pCDTA}^{4-}$  a  $\text{pH} = 13$ , presentato in Figura5.3, di una soluzione 0.002 M di  $\text{Ca}^{2+}$ , contenente anche una concentrazione di  $\text{Al}^{3+}$  pari a dieci volte quella del calcio. A  $\text{pH} = 13$ , il 100 % del calcio è complessato quando  $\text{pCDTA}^{4-} \cong 10$ , mentre l'alluminio non sarebbe apprezzabilmente complessato, anche se si aggiunge un eccesso del legante. Infatti,  $[\text{Al}'] = C_{\text{Al}}$  e la curva di  $\text{AICDTA}'$  giace sempre molto in basso nel grafico. A questi elevati pH, è, tuttavia, necessario vigilare circa la possibile precipitazione degli idrossidi.



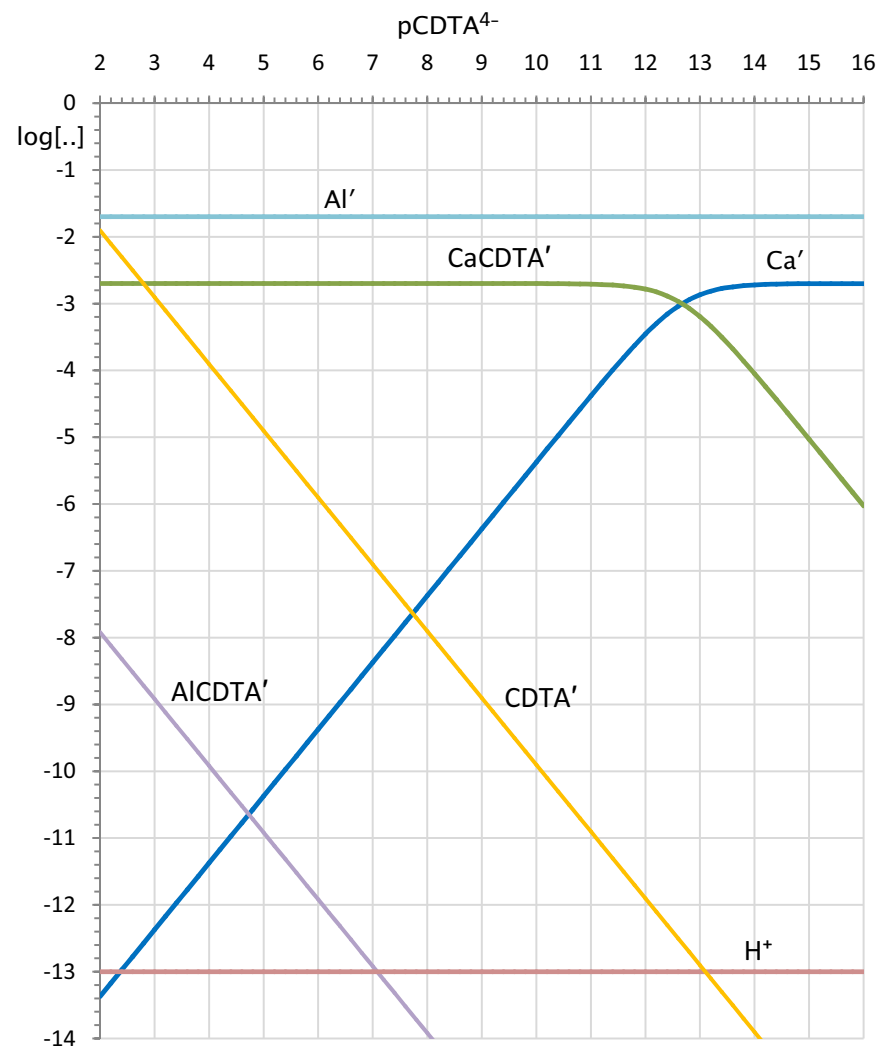


Figura 5.3 – Scan di  $pCDTA^{4-}$  a  $pH = 13$  di una soluzione  $0.002\text{ M Ca}^{2+} + 0.02\text{ M Al}^{3+}$ , che mostra che a  $pH$  molto alcalini le reazioni di complessazione del calcio con  $CDTA^{4-}$  possono avvenire senza interferenza da parte dell'alluminio, che è mascherato sotto forma di  $Al(OH)_4^-$ .

### 5.3.2 Mascheramento per aggiunta di agenti mascheranti

Probabilmente, gli agenti mascheranti inorganici più popolari impiegati per conseguire la selettività con leganti del tipo dell'EDTA sono il cianuro e il fluoruro. Fra i leganti organici vengono di frequente usati citrato, trietanolammina ( $(HOCH_2CH_2)_3N$ ), e 2,3-Dimercaptopropanolo ( $HOCH_2CH(SH)CH_2SH$ ). Il cianuro forma complessi molto stabili con  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  e  $Cu^+$  (vedi miniDatBase in Appendice 2). In presenza, di cianuro questi cationi non reagiscono con EDTA e leganti simili. Per contro, cationi metallici come,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  sono complessati da EDTA e leganti simili anche se è presente cianuro.

Una delle più note applicazioni del cianuro, come agente mascherante, è la complessazione selettiva del calcio con EDTA in presenza di metalli pesanti. Il campione contenente una quantità di calcio non eccedente  $0.01$  molare (per evitare la precipitazione di  $Ca(OH)_2(s)$ ) è alcalinizzato a  $pH \cong 12$  con  $NaOH$ . È quindi aggiunto cianuro di potassio o di sodio in eccesso. L'aggiunta di  $EDTA^{4-}$  a una tale soluzione produce pressoché esclusivamente il complesso del calcio con l'EDTA, senza interferenze da parte dei metalli pesanti che formano complessi con il cianuro.

Per stabilire quantitativamente in che misura l'interferenza dei metalli pesanti sul calcio può essere evitata dall'aggiunta di cianuro, considera il caso in cui a una soluzione di  $pH \approx 12$ , che contiene  $0.01\text{ M Ca}^{2+} + 0.02\text{ M Cd}^{2+} + 0.1\text{ M CN}^-$ , venga aggiunta la concentrazione di  $EDTA^{4-}$  stechiometrica per complessare sia il calcio che il cadmio (i.e.,  $0.03\text{ M}$ ). Le valutazioni necessarie sono come segue.

Nella soluzione possono avvenire le seguenti reazioni:

1.  $Ca^{2+} + OH^- \rightleftharpoons CaOH^+$   $\log \beta = 1.303$
2.  $Cd^{2+} + OH^- \rightleftharpoons CdOH^+$   $\log \beta = 3.903$
3.  $Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2$   $\log \beta = 7.706$
4.  $Cd^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_3^-$   $\log \beta = 8.70$
5.  $Cd^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_4^{2-}$   $\log \beta = 8.712$
6.  $2Cd^{2+} + OH^- \rightleftharpoons (Cd^{2+})_2OH^{3+}$   $\log \beta = 4.603$
7.  $4Cd^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cd_4(OH)_4^{4+}$   $\log \beta = 23.20$
8.  $EDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HEDTA^{3-}$   $\log \beta = 10.17$
9.  $EDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2EDTA^{2-}$   $\log \beta = 16.28$

|     |   |                     |
|-----|---|---------------------|
| 10. | $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$                                 | $\log\beta = 18.96$ |
| 11. | $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$                                   | $\log\beta = 20.96$ |
| 12. | $\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$                                 | $\log\beta = 22.46$ |
| 13. | $\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$                              | $\log\beta = 22.46$ |
| 14. | $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-}$                                   | $\log\beta = 10.61$ |
| 15. | $\text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^-$ | $\log\beta = -0.21$ |
| 16. | $\text{Cd}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CdEDTA}^{2-}$                                   | $\log\beta = 16.36$ |
| 17. | $\text{Cd}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^-$ | $\log\beta = 5.26$  |
| 18. | $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$  | $\log\beta = 9.21$  |
| 19. | $\text{Cd}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{CdCN}^+$   | $\log\beta = 6.01$  |
| 20. | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_2$                                   | $\log\beta = 11.12$ |
| 21. | $\text{Cd}^{2+} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_3^-$                                 | $\log\beta = 15.65$ |
| 22. | $\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$                              | $\log\beta = 17.92$ |

Il cadmio forma un complesso con l'EDTA (reazione 16. della lista) che è molto più stabile del corrispondente complesso del calcio (reazione 14. della lista). In assenza di cianuro, vi possono essere pochi dubbi che l'EDTA complessa preferenzialmente il cadmio, anche tenendo conto che  $\text{Cd}^{2+}$  è più fortemente idrolizzato.

Dalla lista di reazioni si può dedurre che nella soluzione hanno luogo le due reazioni fra gruppi (5.7) e (5.8):



Nel contesto presentato, il calcio è il catione primario e il cadmio è il catione interferente. Per valutare le costanti condizionali delle reazioni (5.7) e (5.8) sarà necessario, come al solito, valutare i coefficienti alfa.

Nel presente caso tale valutazione è come segue.

$$\alpha_{\text{Ca}} = 1 + \alpha_{\text{Ca}(\text{OH})} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] = 1 + 10^{1.3}10^{-2} = 1.2$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \dots = \\ &= 10^{3.903}10^{-2} + 10^{7.706}(10^{-2})^2 + 10^{8.7}(10^{-2})^3 + 10^{8.712}(10^{-2})^4 = 5.7 \times 10^3; \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})} = \beta_1[\text{CN}^-] + \beta_2[\text{CN}^-]^2 + \beta_3[\text{CN}^-]^3 + \beta_4[\text{CN}^-]^4 =$$

$$= 10^{6.01}(0.1) + 10^{11.12}(0.1)^2 + 10^{15.65}(0.1)^3 + 10^{17.92}(0.1)^4 = 8.8 \times 10^{13};$$

$$\alpha_{\text{Cd}} = 1 + \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Cd}(\text{CN})} = 1 + 5.7 \times 10^3 + 8.8 \times 10^{13} = 8.8 \times 10^{13};$$

$$\alpha_{\text{Ca}(\text{EDTA})} = 1; \quad \alpha_{\text{Cd}(\text{EDTA})} = 1; \quad \alpha_{\text{EDTA}} = 1;$$

Le costanti condizionali delle reazioni di gruppo (5.7) e (5.8) sono quindi:

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log\alpha_{\text{Ca}} = 10.61 - 0.08 = 10.5 \quad (5.9)$$

$$\log\beta_{11}' = \log\beta_{11} - \log\alpha_{\text{Cd}} = 16.36 - 13.94 = 2.42 \quad (5.10)$$

Risolvendo le appropriate equazioni, con i valori delle costanti condizionali calcolate in (5.9) e (5.10), si ottengono i seguenti valori delle concentrazioni dei cinque gruppi presenti nella soluzione:

$$[\text{EDTA}]' \quad 1.4 \times 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$[\text{Ca}]' \quad 2.2 \times 10^{-11} \text{ moli/l}$$

$$[\text{CaEDTA}]' \quad 1.0 \times 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$[\text{Cd}]' \quad 1.4 \times 10^{-3} \text{ moli/l}$$

$$[\text{CdEDTA}]' \quad 6.18 \times 10^{-4} \text{ moli/l}$$

Da questi risultati è facile dedurre che il calcio è completamente complessato dall'EDTA, mentre solo  $\approx 3\%$  del cadmio è presente sotto forma di  $\text{CdEDTA}'$ . Il grado in cui l'EDTA discrimina, fra  $\text{Ca}^{2+}$  e cationi dei metalli pesanti che formano complessi con il cianuro, può essere ulteriormente aumentato, aumentando la concentrazione del cianuro nella soluzione, poiché ciò provoca un aumento sostanziale del coefficiente  $\alpha_{\text{Ca}}$ . Per esempio, se nella soluzione fosse presente 1 M  $\text{CN}^-$ , la frazione di cadmio complessato dall'EDTA non eccedrebbe  $\approx 0.0005\%$ . L'azione mascherante del cianuro è molto diminuita in ambiente non alcalino a causa della formazione di acido cianidrico.

Il fluoruro, come agente mascherante, è di uso più limitato del cianuro.

Cionondimeno, esso è alla base di alcune eleganti applicazioni. Il fluoruro forma complessi stabili con alluminio, ferro, titanio e berillio. I fluoruri dei metalli alcalino terrosi sono poco solubili. O per precipitazione o per formazione di complessi questi metalli possono essere mascherati con fluoruro.

Un caso molto elegante, in cui è utilizzata l'azione mascherante del fluoruro verso l'alluminio, è la complessazione selettiva del gallio in presenza di alluminio da parte di EDTA e leganti simili. La concentrazione dei gruppi in una soluzione tamponata a  $\text{pH} \approx 4$  con un tampone  $\text{CH}_3\text{COOH}|\text{CH}_3\text{COO}^-$ , e conte-

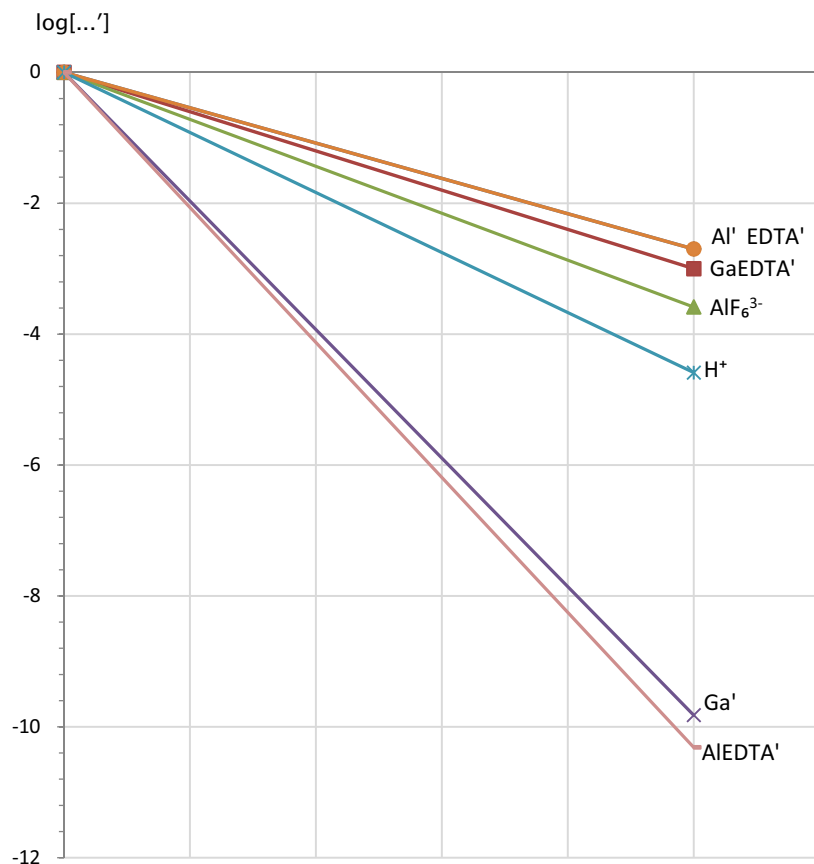
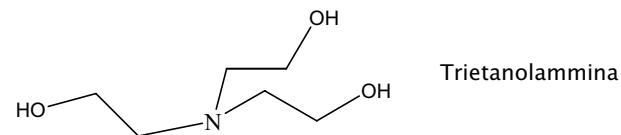


Figura 5.4 - Istogramma delle concentrazioni dei gruppi (log[...']) in una soluzione della seguente composizione analitica: 0.001 M Ga<sup>3+</sup> + 0.002 M Al<sup>3+</sup> + 0.003 M Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA + 0.1 M NH<sub>4</sub>F + 0.15 M CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> | 0.225 M CH<sub>3</sub>COOH (pH ≈ 4.6). La concentrazione evanescentemente bassa di [AIEDTA'] mostra che, sotto le condizioni descritte, la reazione dell'EDTA con l'alluminio è efficacemente mascherata. L'istogramma è stato costruito usando il programma WinComplex.

nente concentrazioni di Ga<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup> rispettivamente di 0.001 M e 0.002 M, e 0.1 M NH<sub>4</sub>F, come agente mascherante dell'alluminio, è presentato nell'istogramma di Figura 5.4. Il complesso GaEDTA<sup>-</sup> ( $\beta_1 = 10^{20.3}$ ) è più stabile di AIEDTA<sup>-</sup> ( $\beta_1 = 10^{16.5}$ ), cosicché il gallio è preferenzialmente complessato dall'EDTA. Tuttavia, la presenza di fluoruro che maschera l'alluminio sotto forma principalmente del complesso AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, e di un pH acido rende praticamente impossibile la formazione di AIEDTA<sup>-</sup>.

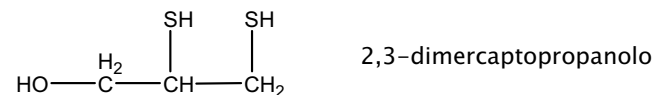
Lo ioduro, I<sup>-</sup>, aggiunto come potassio ioduro, è praticamente un agente mascherante specifico per Hg<sup>2+</sup>, con cui forma il complesso HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> che è molto stabile.

La trietanolammina:



forma complessi con ferro, alluminio e manganese, che sono sufficientemente forti da impedire la reazione di questi metalli con EDTA e leganti simili. Il calcio può, per esempio, essere complessato selettivamente con EDTA, e leganti simili, in soluzioni alcaline contenenti trietanolammina. La trietanolammina usata in combinazione con il cianuro è un agente mascherante molto efficace per un largo spettro di reazioni.

Una soluzione al 10–25% di 2,3-dimercaptopropanolo in alcool etilico:



è un ottimo agente mascherante per il piombo, il bismuto e alcuni altri cationi. Calcio e magnesio possono essere selettivamente complessati con EDTA, e leganti simili, in soluzioni alcaline (tampone NH<sub>3</sub>|NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pH ≈ 10) mascherando piombo e bismuto con 2,3-dimercaptopropanolo.

Il citrato è stato usato in alcune procedure per mascherare l'alluminio e il ferro a pH intorno a nove.

Più di trenta agenti mascheranti sono stati trovati di valore per mascherare cationi rispetto alle loro reazioni con EDTA, e leganti simili, ma, eccetto pochi casi, essi sono usati empiricamente, poiché mancano i dati termodinamici pertinenti per eseguire valutazioni e simulazioni del tipo presentato sopra.

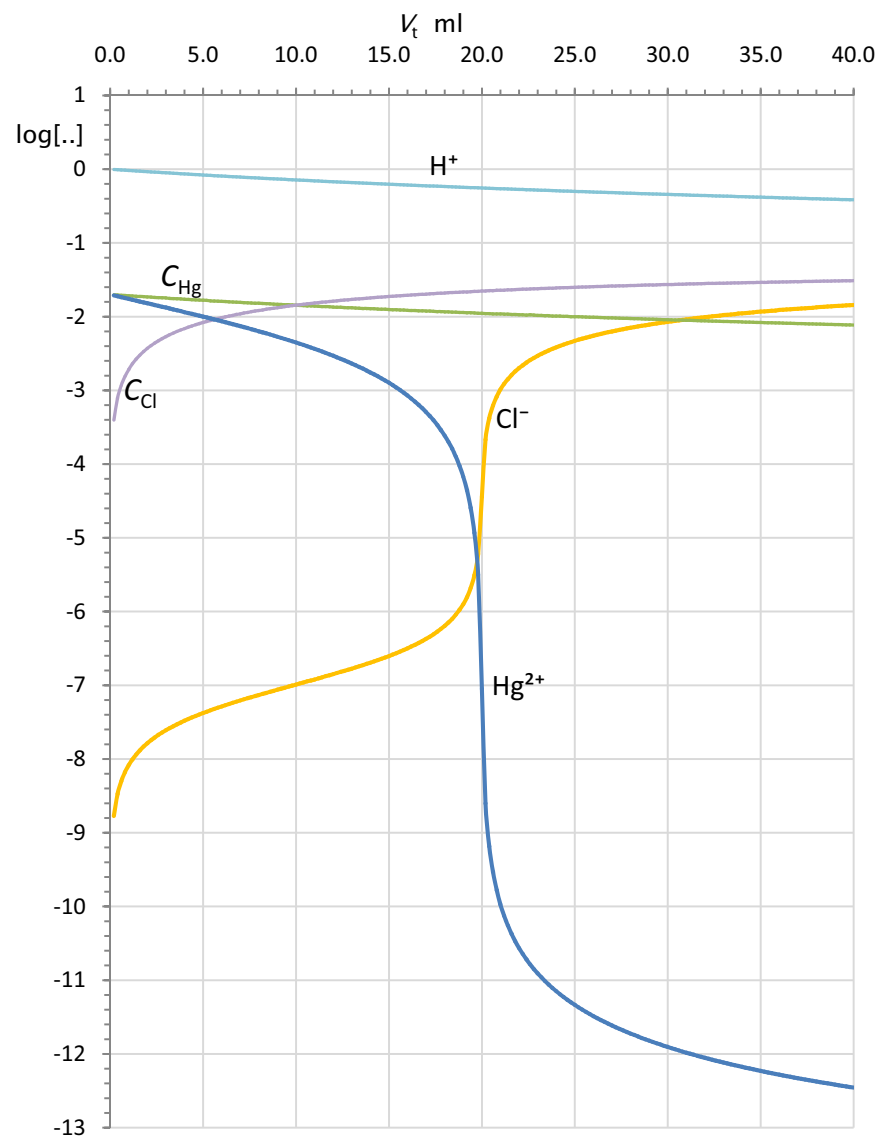


Figura 6.1 – Curve di titolazione di 25 ml di 0.02 M Hg<sup>2+</sup> con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M HClO<sub>4</sub>.

## Capitolo 6

### Titolazioni Complessometriche

#### 6.1 Concetti di base

Nei capitoli precedenti, è stato introdotto lo scan di pL che è un tipo di simulazione idonea per presentare la chimica, che si svolge in una soluzione di un catione metallico, quando viene aggiunto un legante esterno in grado di formare complessi con il catione. Una *titolazione complessometrica* è la realizzazione pratica dello scan di pL.

Una titolazione complessometrica è eseguita aggiungendo a un volume misurato,  $V_0$  ml, di una soluzione che contiene una concentrazione  $C_M^0$  molare di un catione target, M, piccoli volumi incrementali accuratamente misurati,  $V_t$  ml, di una soluzione,  $C_L^0$  molare, di un appropriato legante, L.

A seguito dell'aggiunta del *titolante*, durante la titolazione, il volume di *soluzione titolata* aumenta e la concentrazione del catione diminuisce secondo la relazione (6.1):

$$C_M = \frac{C_M^0 \times V_0}{V_0 + V_t} \quad (6.1)$$

Per contro, la concentrazione del legante, che inizialmente è zero, aumenta secondo la relazione (6.2):

$$C_L = \frac{C_L^0 \times V_t}{V_0 + V_t} \quad (6.2)$$

Cionondimeno, in ogni punto della titolazione, di solito individuato dal valore di  $V_t$ , la soluzione titolata ha una precisa concentrazione analitica del metallo, M, e del legante, L, che si possono calcolare dalle equazioni (6.1) e (6.2), se  $C_M^0$  e  $C_L^0$  sono noti. Quindi, nella soluzione titolata ciascuna specie, che si forma, per reazione fra il titolato e il titolante, ha una precisa concentrazione di equilibrio, [...].

Una titolazione complessometrica è, nella maggior parte dei casi, un esperimento intrapreso con l'obiettivo di determinare la concentrazione o numero di moli di un catione target (*analita*) in un particolare campione.

Lo scopo della titolazione complessometrica può essere invertito, invertendo il ruolo del titolato e del titolante, in modo che si possa determinare la concentrazione o numero di moli di una sostanza che ha le proprietà di un lega-

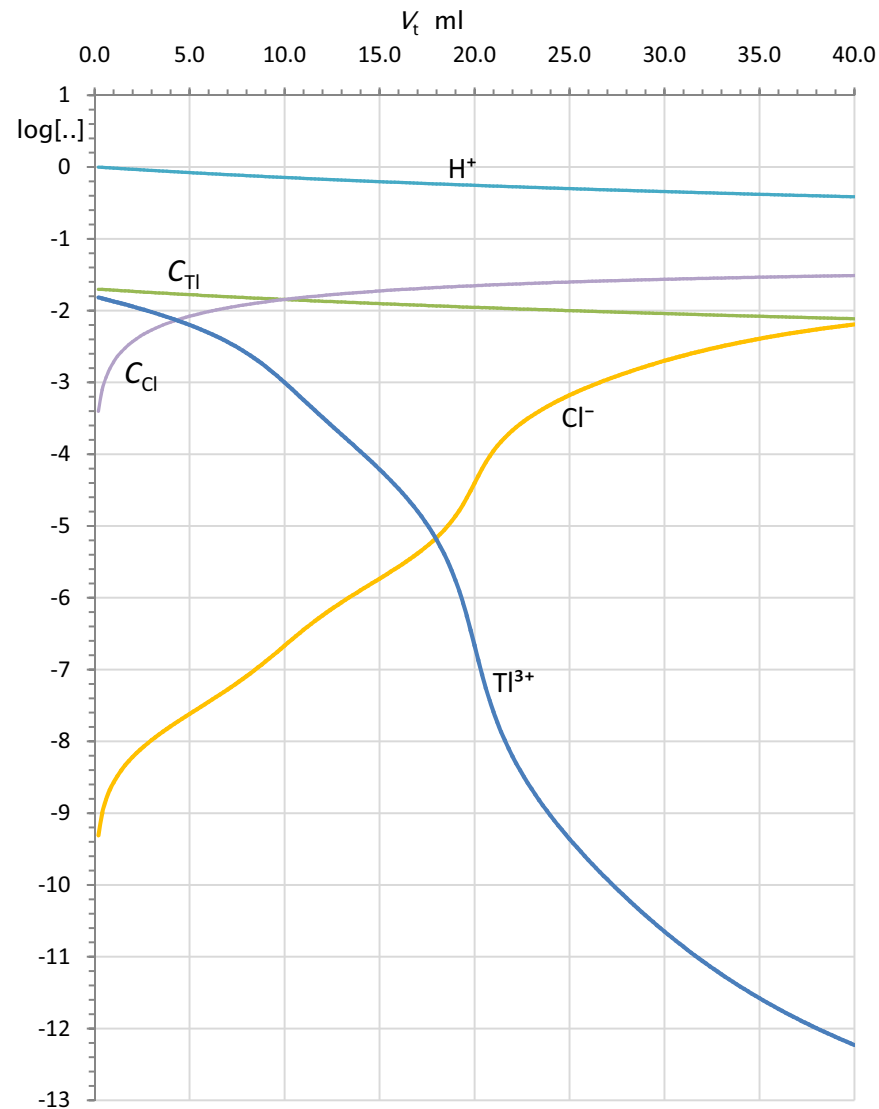


Figura 6.2 – Curve di titolazione di 25 ml di 0.02 M  $Ti^{3+}$  con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M  $HClO_4$ .

nte per titolazione con una soluzione di un appropriato catione. Tuttavia, questo modo di titolazione è meno frequente.

Per vedere in che modo un catione metallico possa essere determinato mediante una titolazione complessometrica con un legante, è necessario descrivere la chimica che ha luogo nella soluzione titolata a seguito dell'aggiunta di titolante, che deve essere modificata in maniera da cogliere l'obiettivo della titolazione senza impiegare grandi mezzi. Come regola guida, la chimica che si svolge nella soluzione durante la titolazione deve essere la più semplice possibile. Tale criterio è spesso incompatibile con le reazioni di formazione di complessi che, come si è visto nei precedenti capitoli, non eccellono per semplicità.

Come per altri tipi di titolazione, lo scopo di una titolazione complessometrica analitica è la determinazione del volume equivalente,  $V_{eq}$  ml, che coincide con il volume di titolante,  $V_t$ , aggiunto per raggiungere il *punto equivalente* della titolazione. Al punto equivalente della titolazione esiste una relazione particolarmente semplice fra il numero di mmoli incognito del titolato,  $C_M^0 V_0$ , e il numero di mmoli noto del titolante,  $C_L^0 V_{eq}$ . Questa relazione è sempre del tipo:

$$C_L^0 \times V_{eq} = R \times C_M^0 \times V_0 \quad (6.3)$$

in cui  $R$  è un piccolo intero che dipende dalla chimica che si svolge nella soluzione fra il titolato e il titolante. In molti casi pratici  $R = 1$ .

La relazione (6.3) consente il calcolo del numero di mmoli di titolato,  $C_M^0 \times V_0$ , dal valore noto di  $C_L^0$  e da  $V_{eq}$  che è determinato durante la titolazione.

Rispetto a uno scan di pL, una titolazione differisce sostanzialmente nel modo in cui viene presentato l'esperimento. Infatti, gli aspetti importanti di una titolazione complessometrica sono sintetizzati in una *curva di titolazione*. Questo sarà, in generale, un grafico che riporta il  $\log[L]$  in funzione di  $V_t$ , ovvero, in alternativa, un grafico che riporta  $\log[M]$  in funzione di  $V_t$ . I due modi di presentare una titolazione complessometrica sono pressoché equivalenti, ma il primo è più generale ed è utile quando vengono titolate soluzioni che contengono più cationi metallici. Le curve di titolazione complessometriche hanno la tipica forma sigmoide della maggior parte delle curve di titolazione. Per fissare le idee, si può considerare la Figura 6.1, che rappresenta la classica titolazione dello ione  $Hg^{2+}$  con una soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 molare  $HClO_4$ . Grazie alla presenza dell'eccesso di acido perclorico, che sopprime l'idrolisi di  $Hg^{2+}$ , la chimica che si svolge nella soluzione titolata, dura-

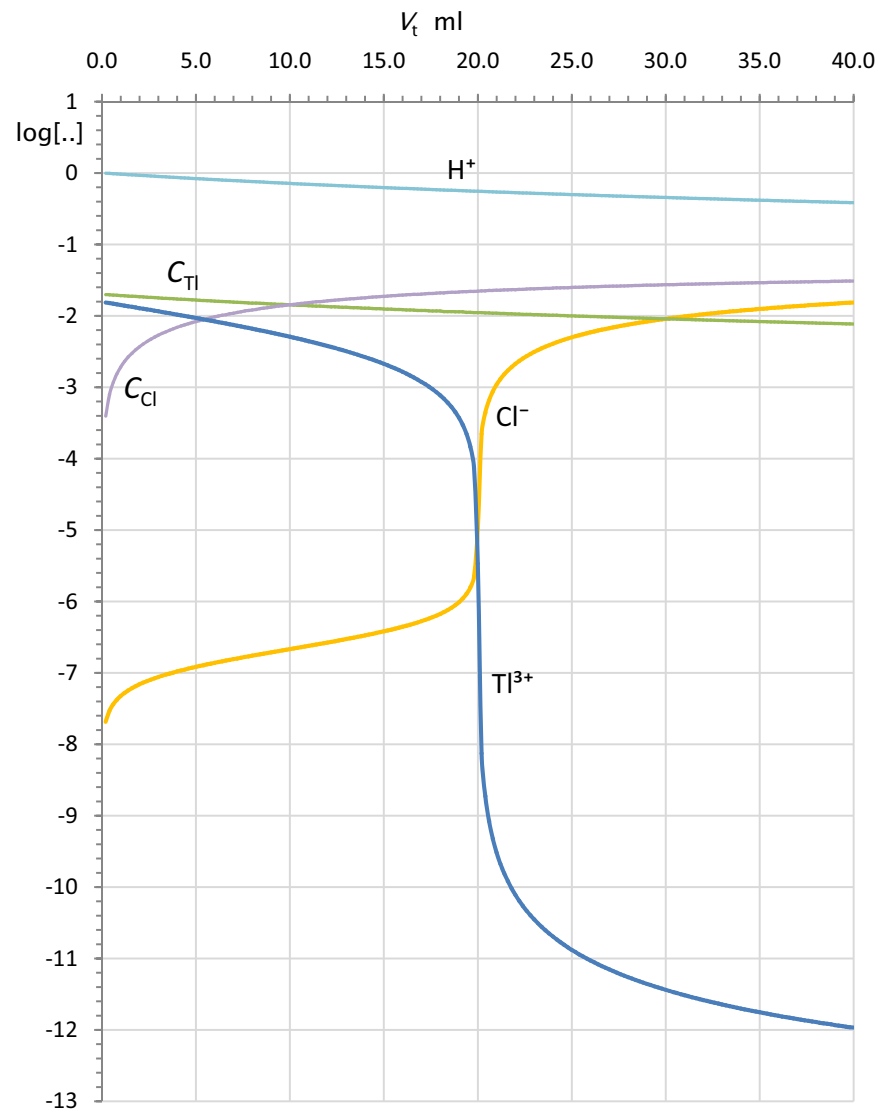


Figura 6.3 - Curve di titolazione ipotetica di 25 ml di 0.02 M  $\text{TI}^{3+}$  con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M  $\text{HClO}_4$ , sotto l'assunzione che l'unico complesso formato è  $\text{TlCl}_2^+$ .

nte l'aggiunta di volumi crescenti della soluzione titolante di NaCl, è limitata alle quattro reazioni di formazione di complessi fra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ :

1.  $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$   $\log\beta_1 = 7.07$
2.  $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_2$   $\log\beta_2 = 13.98$
3.  $\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_3^-$   $\log\beta_3 = 14.70$
4.  $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$   $\log\beta_4 = 16.20$

← meccanismo di formazione di clorocomplessi di  $\text{Hg}^{2+}$  →

Nella figura è riportata sia la curva  $\log[\text{Hg}^{2+}]$  vs.  $V_t$  che la curva  $\log[\text{Cl}^-]$  vs.  $V_t$ . Inoltre, sono riportate le concentrazioni analitiche  $C_{\text{Hg}}$  e  $C_{\text{Cl}}$  calcolate dalle equazione (6.1) e (6.2). Su una curva di titolazione, un punto equivalente che è utile a scopi analitici appare sempre come un punto di flesso e corrisponde a un massimo (o minimo) della pendenza della curva di titolazione.

Si può vedere che, poiché  $C_{\text{Hg}}$ , diminuisce e  $C_{\text{Cl}}$  aumenta, durante la titolazione, a un certo punto esse diventeranno uguali. Ciò accade nel presente caso a un volume  $V_t = 10$  ml. Tuttavia, dall'osservazione delle curve di titolazione appare subito evidente che non vi è nessuna caratteristica utile, sulle curve  $\log[\text{Hg}^{2+}]$  e  $\log[\text{Cl}^-]$ , che consenta di determinare il momento in cui la concentrazione di cloruro e di mercurio sono identiche. Cionondimeno, avanzando con la titolazione si raggiunge un punto in cui si ha una drammatica variazione sia della concentrazione del cloruro libero (che aumenta repentinamente) che del mercurio libero (che per contro diminuisce repentinamente). Questa repentina caduta della concentrazione del mercurio durante la titolazione può essere rivelata, per esempio, con un *indicatore metallocromico* (e.g., difenilcarbazono, che forma un complesso di colore viola con  $\text{Hg}^{2+}$ ). Come si può giudicare dalla figura, il punto di flesso delle due curve di titolazione si verifica a 20 ml, quando la concentrazione analitica del cloruro nella soluzione è il doppio di quella del mercurio. In tal modo, se noi siamo in grado di misurare il volume di soluzione di cloruro necessario per raggiungere il punto di flesso della curva di titolazione, possiamo calcolare il numero di moli di mercurio nella soluzione titolata dalla relazione (6.3) adattata al caso presente. Si ha;

$$C_{\text{Cl}}^0 \times V_{\text{eq}} = 2 \times C_{\text{Hg}}^0 \times V_0 \xrightarrow{\text{yields}} C_{\text{Hg}}^0 \times V_0 = \frac{1}{2} \times 0.05 \times 20.0 = 0.5 \text{ mmoli} \quad (6.4)$$

Le caratteristiche peculiari, delle curve di titolazione di Figura 6.1, derivano

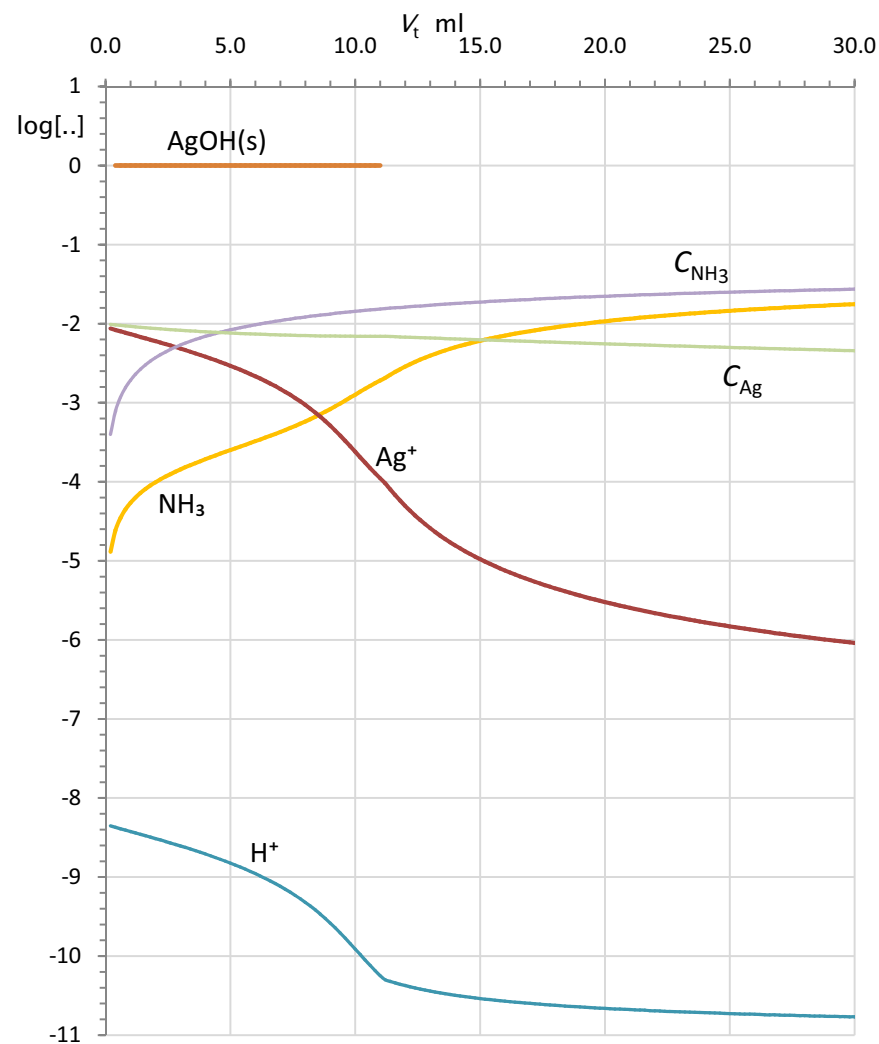


Figura 6.4 - Curve di titolazione di 25 ml di 0.010 M  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  con soluzione standard di  $\text{NH}_3$  0.05 M. La linea  $\text{Ag(OH)}(\text{s})$  delimita una regione in cui è prevista precipitazione dell'idrossido di argento.

essenzialmente dal fatto che il complesso  $\text{HgCl}_2$  del mercurio è dotato di una eccezionale stabilità rispetto agli altri complessi. In tal modo, si può pensare che durante la titolazione fra il cloruro e il mercurio avvenga unicamente la reazione di formazione del complesso  $\text{HgCl}_2$ . Il punto equivalente corrisponde al momento durante la titolazione in cui è stato aggiunto l'esatto numero di moli di cloruro, necessari alla formazione di  $\text{HgCl}_2$ .

I risultati di questo esempio si possono generalizzare. Se si indica con  $\xi$  (csi;  $\text{ml}^{-1}$ ) la pendenza di una curva di titolazione complessometrica (i.e.,  $\xi = \text{dlog}[M]/\text{d}V$  o  $\xi = \text{dlog}[L]/\text{d}V$ ), si potrà notare che  $\xi$  varia lungo la curva di titolazione, che è costituita da tratti di bassa pendenza che si alternano con tratti di alta pendenza. Si può stabilire che la facilità e l'accuratezza della determinazione sperimentale di un punto equivalente aumenta all'aumentare della pendenza della curva nell'immediato intorno del punto equivalente. Questa caratteristica delle curve di titolazione si può stabilire qualitativamente da un'ispezione visuale della curva di titolazione o quantitativamente dal valore di csi al punto equivalente.

Da questo punto di vista, si deve capire che le reazioni di formazione di complessi hanno una caratteristica che le rende generalmente inadatte a produrre curve di titolazione con elevate pendenze in corrispondenza dei punti equivalenti. Ciò dipende dal fatto che, in generale, l'aggiunta di un legante a una soluzione che contiene un catione metallico produce, in steps successivi, diversi complessi  $\text{ML}_n$  con valori crescenti di  $n$ . Che una tale caratteristica sia nociva per la pendenza della curva di titolazione nell'intorno dei punti equivalenti, si può dedurre dalla Figura 6.2, che rappresenta la titolazione di 25 ml di  $\text{Tl}^{3+}$  0.02 molare, in 1 molare  $\text{HClO}_4$ , con una soluzione 0.05 molare di  $\text{NaCl}$ . Il meccanismo di formazione di complessi fra il  $\text{Tl}^{3+}$  e il cloruro è molto simile a quello di  $\text{Hg}^{2+}$  e la titolazione è stata condotta a pH sufficientemente bassi per sopprimere l'idrolisi:

1.  $\text{Tl}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{TlCl}^{2+} \quad \log \beta_1 = 7.72$
2.  $\text{Tl}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Cl})_2^+ \quad \log \beta_2 = 13.48$
3.  $\text{Tl}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Cl})_3 \quad \log \beta_3 = 16.50$
4.  $\text{Tl}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Cl})_4^- \quad \log \beta_4 = 18.30$

← meccanismo di formazione di clorocomplessi di  $\text{Tl}^{3+}$  →

Come si vede dalle costanti di formazione, i complessi di  $\text{Tl}^{3+}$  e cloruro sono ancora molto stabili, ma la specie  $\text{TlCl}_2^+$  non è dotata dell'eccezionale stabili-

| L                | EDTA              |                    |                     | trans-CDTA        |                    |                     | EGTA              |                    |                     | DTPA              |                    |                     |
|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                  | $\log \beta_{ML}$ | $\log \beta_{MLH}$ | $\log \beta_{MLOH}$ | $\log \beta_{ML}$ | $\log \beta_{MLH}$ | $\log \beta_{MLOH}$ | $\log \beta_{ML}$ | $\log \beta_{MLH}$ | $\log \beta_{MLOH}$ | $\log \beta_{ML}$ | $\log \beta_{MLH}$ | $\log \beta_{MLOH}$ |
| Ag <sup>+</sup>  | 7.32              | 6.01               |                     | 9.0               |                    |                     | 6.9               | 7.5                |                     |                   |                    |                     |
| Mg <sup>2+</sup> | 8.83              | 3.85               |                     | 11.05             |                    |                     | 5.3               | 7.6                |                     | 9.3               | 7.0                |                     |
| Ca <sup>2+</sup> | 10.69             | 3.18               |                     | 13.2              |                    |                     | 10.9              | 3.8                |                     | 10.8              | 6.1                |                     |
| Mn <sup>2+</sup> | 13.81             | 3.1                |                     | 17.43             | 6.8                |                     | 16.2              | 4.1                |                     | 15.5              | 4.4                |                     |
| Fe <sup>2+</sup> | 14.27             | 6.75               | 4.93                | 18.9              | 6.7                |                     | 11.8              | 4.3                |                     | 16.5              | 5.3                | 5.0                 |
| Co <sup>2+</sup> | 16.26             | 3.0                |                     | 19.6              | 6.9                |                     | 16.4              | 5.0                |                     | 19.2              | 4.9                |                     |
| Ni <sup>2+</sup> | 18.52             | 3.2                | 1.8                 | 20.2              | 6.7                |                     | 13.5              | 5.1                |                     | 20.2              | 5.7                |                     |
| Cu <sup>2+</sup> | 18.7              | 3.0                | 6.5                 | 26.0              | 3.1                |                     | 17.6              | 4.3                |                     | 21.4              | 4.8                |                     |
| Zn <sup>2+</sup> | 16.5              | 3.0                | 6.1                 | 19.4              | 6.9                |                     | 16.7              | 5.0                |                     | 18.3              | 5.6                |                     |
| Cd <sup>2+</sup> | 16.4              | 6.9                |                     | 19.9              | 3.0                |                     | 16.5              | 3.5                |                     | 19.1              | 4.2                |                     |
| Fe <sup>2+</sup> | 21.5              | 3.1                | 4.9                 | 24.9              | 3.1                | 3.5                 | 23.0              | 3.1                |                     | 26.5              | 4.2                |                     |
| Pb <sup>2+</sup> | 17.9              | 6.8                |                     | 20.2              | 6.8                |                     | 14.6              | 5.2                |                     | 18.7              | 4.5                |                     |
| Y <sup>3+</sup>  | 18.1              |                    |                     | 19.9              | 6.2                |                     | 17.2              |                    |                     | 26.1              | 1.9                |                     |
| La <sup>3+</sup> | 15.5              | 6.2                |                     | 17.0              | 6.2                |                     | 15.8              |                    |                     | 19.5              | 6.6                |                     |
| Ce <sup>3+</sup> | 15.9              |                    |                     | 17.5              |                    |                     | 16.1              |                    |                     | 20.3              |                    |                     |
| Fe <sup>3+</sup> | 25.0              | 1.3                | 6.5                 | 30.0              |                    | 4.3                 | 20.5              |                    |                     | 28.0              | 3.6                | 3.9                 |
| Al <sup>3+</sup> | 16.5              | 6.5                | 8.2                 | 19.6              | 6.3                | 6.2                 | 13.9              | 4.0                | 5.2                 | 18.7              | 4.3                | 6.6                 |
| In <sup>3+</sup> | 25.0              | 1.5                | 5.4                 | 28.8              |                    | 5.0                 |                   |                    |                     | 29.0              |                    | 6.1                 |
| Tl <sup>3+</sup> | 38.0              |                    | 8.0                 | 38.3              |                    |                     |                   |                    |                     | 46.0              |                    |                     |
| Bi <sup>3+</sup> | 27.8              | 1.4                | 3.0                 | 31.9              | 1.3                | 3.0                 |                   |                    |                     | 35.6              | 6.6                | 6.7                 |
| U <sup>4+</sup>  | 25.7              |                    | 9.3                 |                   |                    |                     | 27.6              |                    | 9.2                 |                   |                    |                     |
| Th <sup>4+</sup> | 23.2              | 1.98               | 7                   | 25.6              | 6.5                | 6.2                 |                   |                    |                     | 28.8              | 6.2                | 4.9                 |

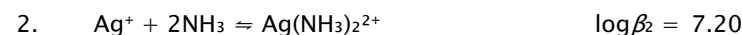
Tabella 6.1 - Costanti di formazione di complessi di comuni cationi metallici con EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA. Le costanti di equilibrio riportate hanno il seguente significato:



tà di HgCl<sub>2</sub> rispetto agli altri complessi, cosicché tutti i complessi, da TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup> a TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, sono formati in successione durante la titolazione. Ciò degrada la forma della curva di titolazione. Infatti, benché sulla curva di titolazione di Figura 6.2 sia individuabile un primo punto equivalente a 10 ml, corrispondente alla formazione di TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, e un secondo punto equivalente a 20 ml, corrispondente, come nel caso del mercurio, alla formazione di TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, nessuno di questi due punti equivalenti può essere individuato sperimentalmente con accuratezza, a causa della ridotta variazione di [Tl<sup>3+</sup>] e [Cl<sup>-</sup>] che si verifica al passaggio dei punti equivalenti.

Ciascuno può convincersi che le non favorevoli caratteristiche della curva di titolazione di Tl<sup>3+</sup> con cloruro dipendono essenzialmente dalla formazione graduale di quattro complessi durante la titolazione, confrontando la Figura 6.2 con la Figura 6.3. Nella Figura 6.3, è stato ipoteticamente assunto che fra Tl<sup>3+</sup> e Cl<sup>-</sup> avvenga esclusivamente la reazione di formazione del complesso TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, con la stessa costante di formazione ( $\beta_2 = 10^{13.48}$ ) usata nella Figura 6.2. A differenza della curva di titolazione reale, la curva di titolazione ipotetica di Figura 6.3 mostra un'enorme variazione di [Tl<sup>3+</sup>] a 20 ml, quando è stato aggiunto il numero di moli di cloruro necessari alla formazione dell'unico complesso TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Se la pendenza intorno al punto equivalente della curva di titolazione del tallio con cloruro fosse quella che si vede in Figura 6.3, il tallio potrebbe essere accuratamente determinato per titolazione con il cloruro, mentre ciò non è possibile nella pratica, essendo la curva di titolazione quella di Figura 6.2.

La Figura 6.4 sottolinea un altro importante aspetto delle titolazioni complessometriche. A dispetto della semplicità del meccanismo di formazione di complessi di Ag<sup>+</sup> con ammoniaca, che è limitato alle sole due reazioni:



← meccanismo di formazione di aminocomplessi di Ag<sup>+</sup> →

la titolazione di una soluzione 0.01 M di argento acetato con ammoniaca 0.05 M, rappresentata nella Figura 6.4, è tutt'altro che soddisfacente. Sulle curve log[Ag<sup>+</sup>] e log[NH<sub>3</sub>] si può individuare un solo punto equivalente potenzialmente utile a 10 ml, corrispondente alla formazione di Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. In questo caso, la bassa pendenza della curva di titolazione al punto equivalente è



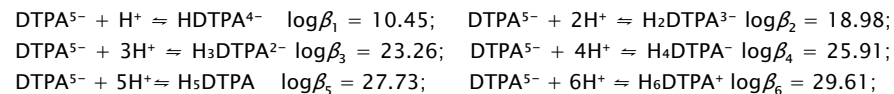
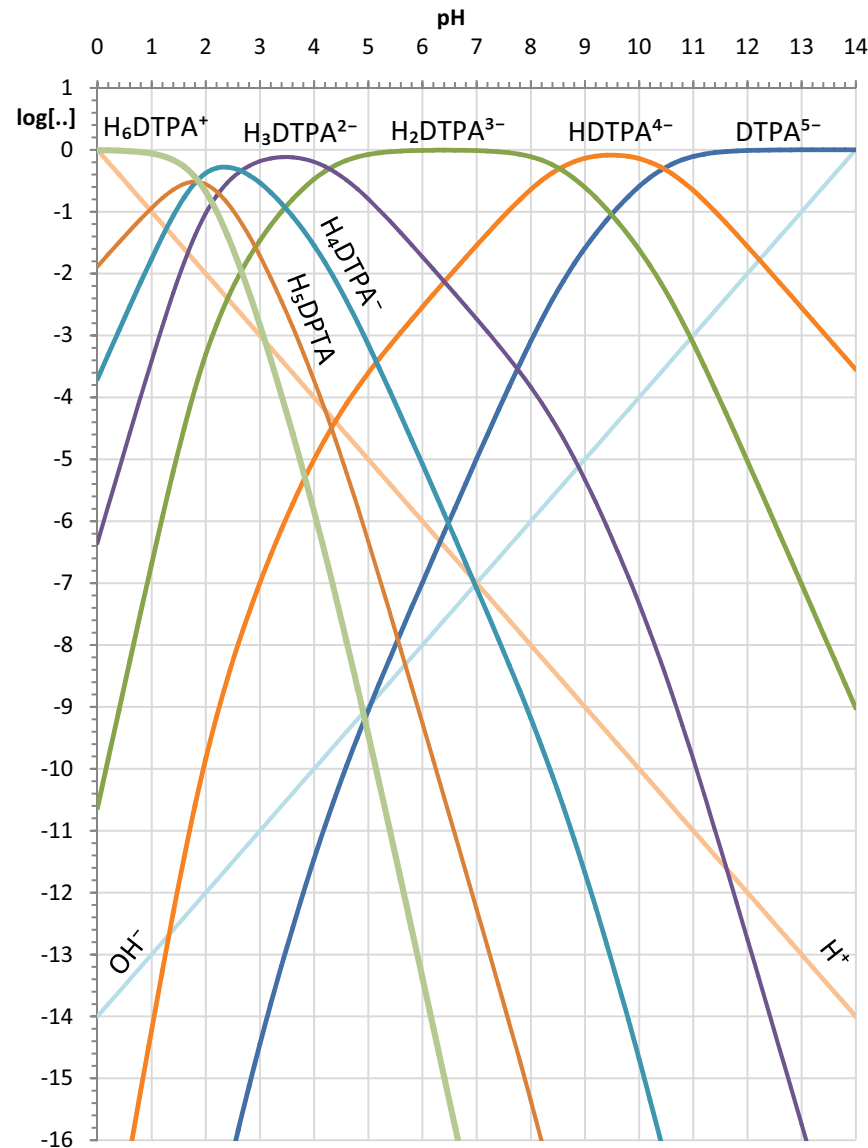


Figura 6.5 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M DTPA e costanti di protonazione.

da attribuire al valore delle costanti di formazione degli aminocomplessi, che non è sufficientemente elevato. Inoltre, si può osservare che l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione provoca una deriva del pH verso valori alcalini e causa la precipitazione di Ag(OH)(s) nella prima parte della titolazione.

La conclusione che si deve trarre dalla precedente discussione è che la pendenza delle curve di titolazione complessometriche in corrispondenza dei punti equivalenti è tanto più elevata quanto minore è il numero di complessi formati e quanto maggiore è il valore delle costanti di stabilità. Alla luce di questa conclusione, dovrebbe essere ovvio che la maggior parte dei meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con i comuni leganti siano inidonei, e per il numero di complessi formati e per il valore delle corrispondenti costanti di formazione.

Non può quindi destare sorpresa il fatto che l'uso analitico delle titolazioni complessometriche sia stato classicamente limitato a pochi casi favorevoli, come la determinazione del mercurio con cloruro (o viceversa) illustrata sopra.

## 6.2 Acidi PoliAmminoCarbossilici

Uno storico cambiamento nella diffusione e utilità a scopi analitici delle titolazioni complessometriche avvenne con l'introduzione degli acidi poli-amminocarbossilici, in particolare EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA. Com'è stato spiegato nei capitoli precedenti, questo particolare tipo di leganti polidentati sono sintetizzati implementando un'unica strategia strutturale, che consiste nel sostituire gruppi imminodiacetici (IDA) su una catena di atomi di carbonio (vedi § 2.4.4). Il gruppo imminodiacetico possiede un atomo donatore di azoto e due gruppi carbossilici con atomi donatori di ossigeno ed è quindi, in astratto, un legante tridentato. L'introduzione di più gruppi IDA in una molecola produce un legante con molti potenziali atomi donatori. Se i gruppi IDA sono opportunamente orientati e distanziati, è possibile creare leganti polidentati in grado di soddisfare completamente le esigenze di coordinazione della maggior parte dei cationi metallici. Ciò significa che, impiegando questo tipo di leganti, è possibile ridurre il meccanismo di formazione di complessi, con la maggior parte dei cationi metallici, a un singolo complesso di stechiometria ML. Ciò si può facilmente dedurre da un'ispezione della Tabella 6.1, in cui sono riportate le costanti di formazione di complessi di EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA con comuni cationi, estratte dal mini-

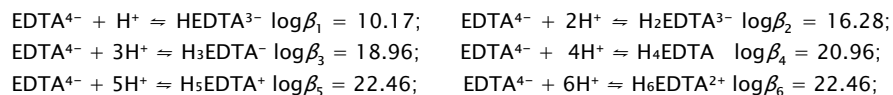
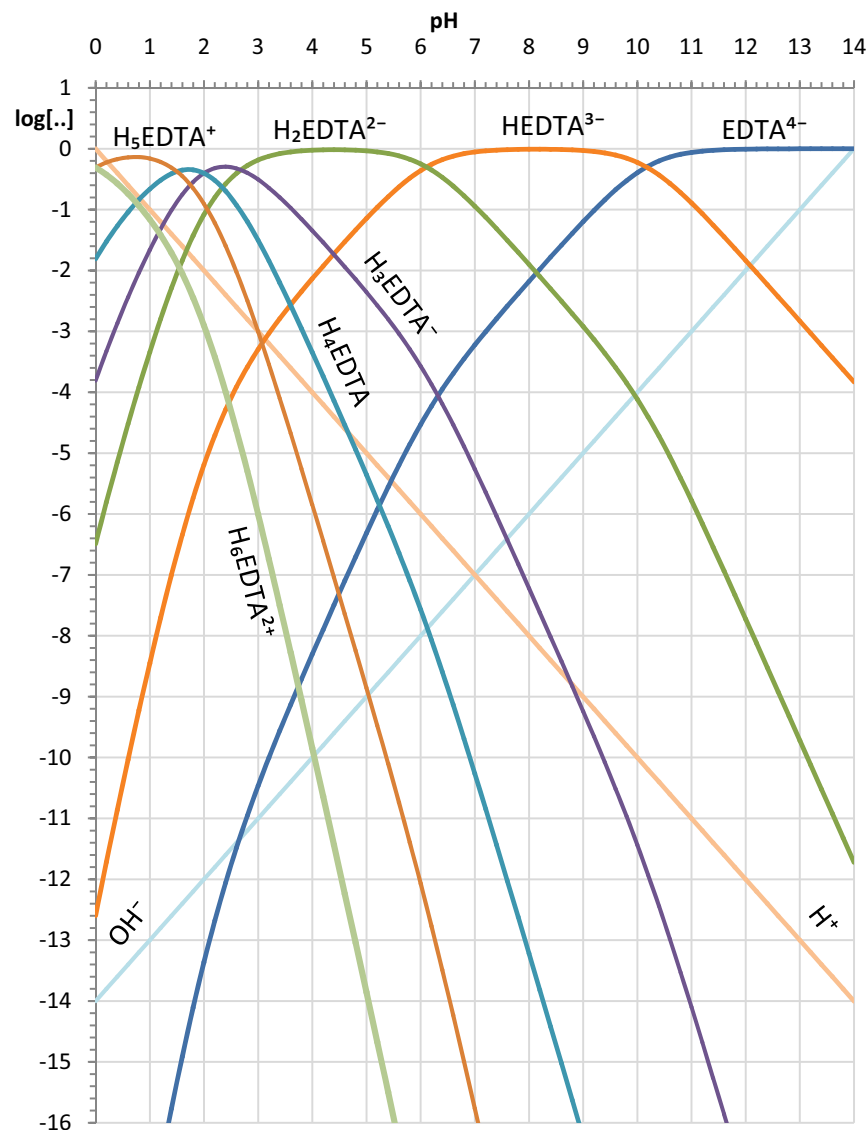


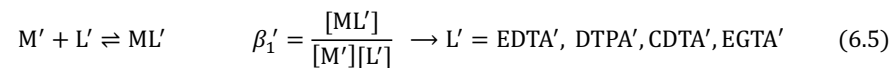
Figura 6.6 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M EDTA e costanti di protonazione.

DataBase dell'Appendice2. Dall'ispezione della Tabella6.1, si potrà anche osservare che le costanti di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici sono notevolmente più elevate delle costanti di formazione di complessi della stessa stechiometria con altri leganti. Come spiegato in precedenza, ciò dipende dal fatto che in questi complessi sono presenti numerosi legami di coordinazione e che la stabilità dei complessi è aumentata dall'effetto chelante (§ 2.4.3).

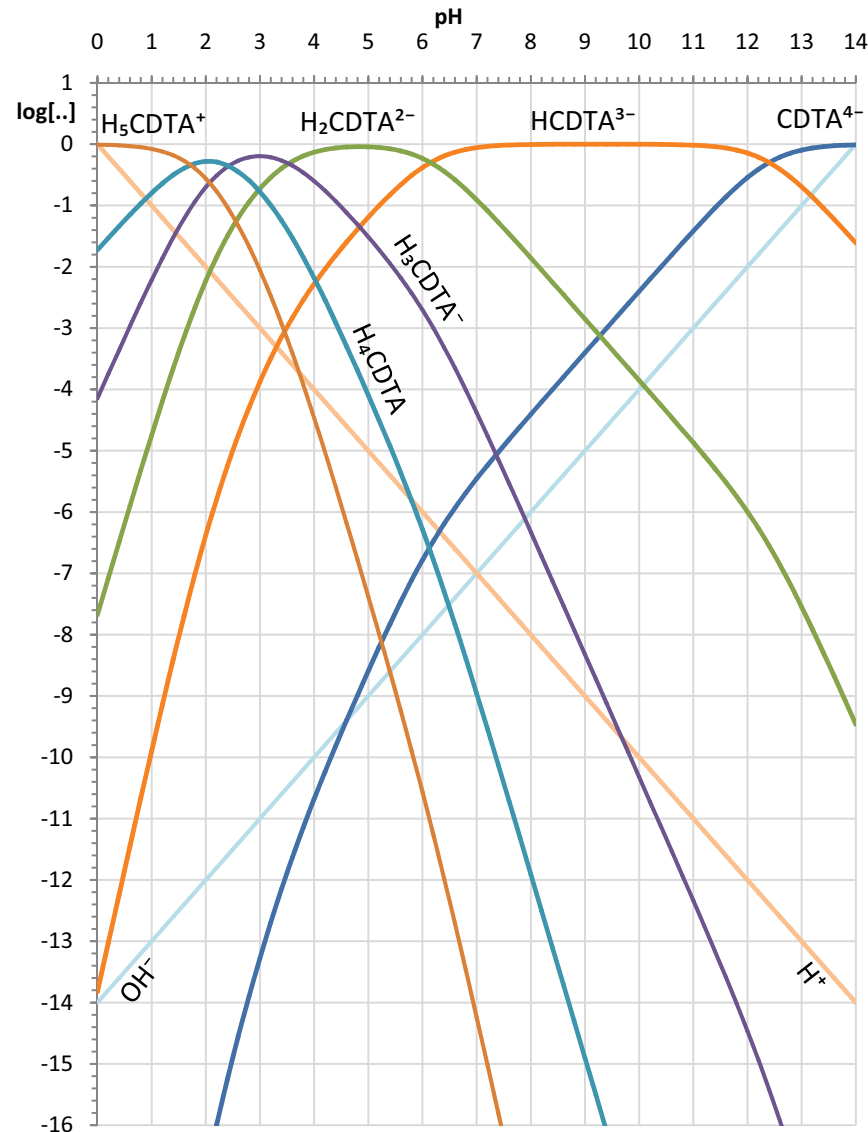
Alla luce della discussione del paragrafo precedente, è evidente che l'uso degli acidi poliamminocarbossilici come titolanti per eseguire titolazioni complessometriche può consentire di superare le difficoltà connesse con l'uso dei comuni leganti monodentati, sia sotto il profilo del numero di complessi formati che della loro stabilità.

Tuttavia, la chimica che si svolge in una soluzione contenente uno o più cationi metallici cui è aggiunta la soluzione di un acido poliamminocarbossilico, durante una titolazione complessometrica pratica, è pur sempre complessa, e deve essere considerata con attenzione per sfruttare al massimo le potenzialità di questo tipo di leganti. Infatti, durante una titolazione complessometrica, il legante è aggiunto a una soluzione che oltre al catione metallico contiene almeno i componenti di un tampone di pH. In quanto una titolazione complessometrica è, nella pratica, eseguita impostando un appropriato pH nella soluzione titolata, per evitare la deriva del pH durante la titolazione, che è causa di molti effetti indesiderati. In molti casi sarà anche necessario aggiungere alla soluzione titolata un appropriato legante ausiliario, per esempio, per impedire la precipitazione di idrossidi o per mascherare reazioni interferenti. Ciò implica che durante una titolazione complessometrica, nella soluzione titolata saranno presenti all'equilibrio molte specie.

L'applicazione sistematica della strategia dei gruppi di specie, delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali costituisce l'unico modo per ridurre a un accettabile grado di semplicità la descrizione della chimica che si svolge durante una titolazione complessometrica. Ciò implica che tutte le valutazioni siano eseguite assumendo che l'unica reazione che ha luogo nella soluzione titolata sia la reazione fra gruppi (6.5):



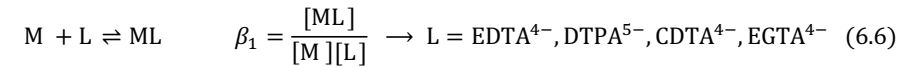
che è derivata dalla reazione di formazione di complesso generale (6.6), fra un generico catione metallico e la forma completamente deprotonata, L, di un



$\text{CDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCDTA}^{3-} \quad \log\beta_1 = 12.40$ ;  $\text{CDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CDTA}^{2-} \quad \log\beta_2 = 18.55$ ;  
 $\text{CDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CDTA}^- \quad \log\beta_3 = 22.08$ ;  $\text{CDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{CDTA} \quad \log\beta_4 = 24.5$ ;  
 $\text{CDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{CDTA}^+ \quad \log\beta_5 = 26.22$ ;

Figura 6.7 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M CDTA e costanti di protonazione.

acido poliamminocarbossilico:



Com'è stato dimostrato nei precedenti capitoli, tale procedura oscura completamente le specie prodotte dalle reazioni collaterali alla reazione primaria (6.6), e riversa l'effetto delle reazioni collaterali sul valore attribuito alla costante condizionale  $\beta_1'$ . Come si vedrà, la maggior parte del lavoro di calcolo in questa procedura consiste nella valutazione della costante condizionale  $\beta_1'$  dalla costante assoluta  $\beta_1$ . Tale valutazione può solo essere fatta se sono note le reazioni collaterali, le loro costanti di equilibrio e la composizione dell'ambiente di reazione.

Nei paragrafi seguenti è sintetizzata, per grandi linee, la chimica che deve essere considerata per connettere la costante di formazione assoluta, della reazione di formazione di complesso fra un catione metallico e un chelante poliamminocarbossilico, alla costante condizionale della corrispondente reazione fra gruppi di specie.

### 6.2.1 Proprietà AcidoBase degli acidi poliamminocarbossilici

Ciascuno degli acidi poliamminocarbossilici considerati (i.e., EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA) è un poliacido. Le forme completamente deprotonate di questi poliacidi sono EDTA<sup>4-</sup>, CDTA<sup>4-</sup>, EGTA<sup>4-</sup> e DTPA<sup>5-</sup>. Quando non si possono creare equivoci, la carica sarà omessa e la forma completamente deprotonata sarà indicata con EDTA, CDTA, EGTA e DTPA.

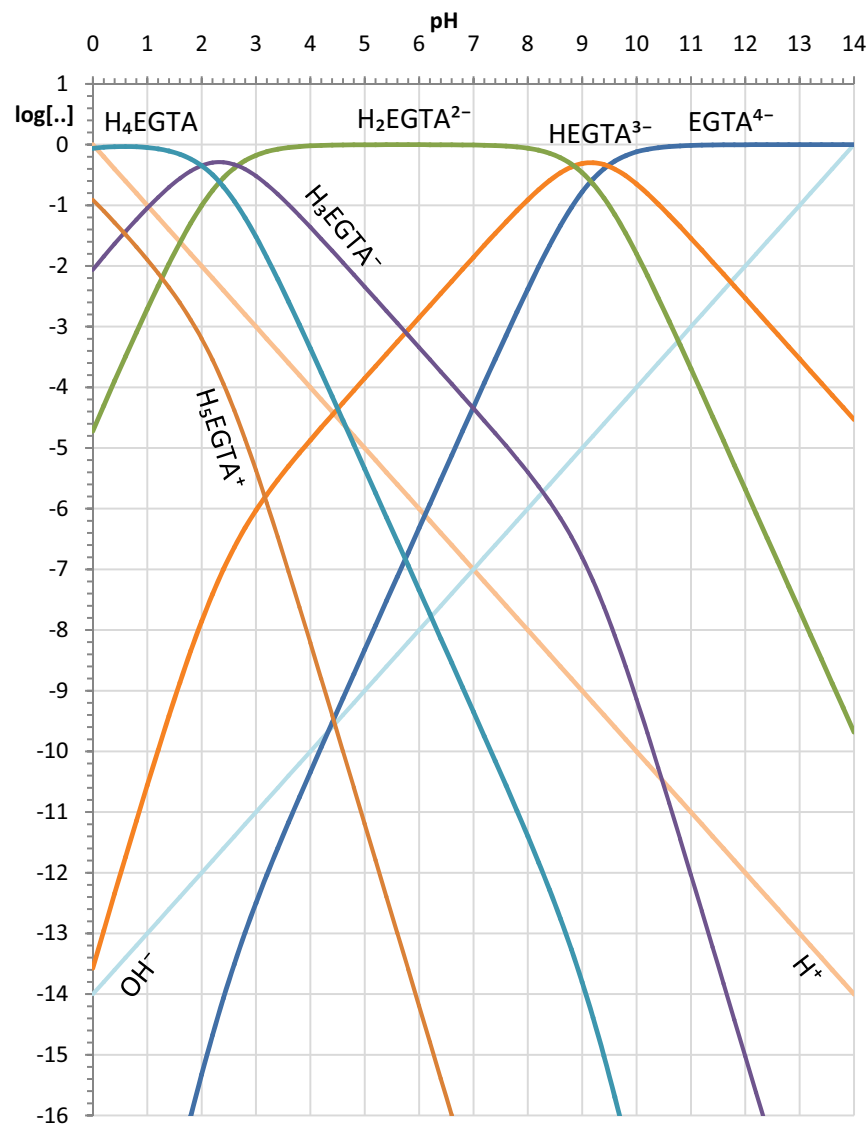
EDTA, CDTA e EGTA hanno nella loro struttura solo due gruppi imminodiacefici, mentre il DTPA ha in aggiunta un gruppo acetile. Ciò spiega la carica 5- di DTPA<sup>5-</sup> (vedi § 2.4.4).

Com'è stato spiegato in precedenza, le forme completamente deprotonate di ciascun acido sono assunte come componenti, e tutte le reazioni sono, quindi, scritte usando come reagenti EDTA<sup>4-</sup>, CDTA<sup>4-</sup>, EGTA<sup>4-</sup> e DTPA<sup>5-</sup>.

Le proprietà AcidoBase di EDTA, CDTA, EGTA e DTPA sono quindi esposte attraverso le costanti di protonazione,  $\beta_h$ , che si riferiscono a reazioni del tipo:



← Reazione generale di protonazione del DTPA →



$\text{EGTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEGTA}^{3-} \quad \log\beta_1 = 9.47;$      $\text{EGTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EGTA}^{2-} \quad \log\beta_2 = 18.32;$   
 $\text{EGTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EGTA}^- \quad \log\beta_3 = 20.98;$      $\text{EGTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EGTA} \quad \log\beta_4 = 22.98;$   
 $\text{EGTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EGTA}^+ \quad \log\beta_5 = 22.13;$

Figura 6.8 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M EGTA e costanti di protonazione.

in cui  $h$  può variare da 1 a 6. Tuttavia, le specie con carica positiva come H<sub>6</sub>DTPA<sup>+</sup> o H<sub>6</sub>EDTA<sup>2+</sup> o H<sub>5</sub>CDTA<sup>+</sup>, etc..., sono formate solo a pH molto acidi, hanno un ruolo del tutto marginale e possono essere ignorate per la maggior parte degli scopi. Le costanti di protonazione di EDTA<sup>4-</sup>, CDTA<sup>4-</sup>, EGTA<sup>4-</sup> e DTPA<sup>5-</sup> sono riportate nella legenda delle Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 e nel miniDataBase dell'Appendice2.

Per i presenti scopi, un modo molto conveniente di sintetizzare le proprietà AcidoBase di un acido poliamminocarbossilico è di costruire, sulla base delle sue costanti di protonazione, un *grafico logaritmico AcidoBase* come quello di Figura6.5, che rappresenta uno scan di pH eseguito su una soluzione 1 molare di DTPA. Da un grafico di questo tipo si può immediatamente determinare quale sia la specie prevalente dell'acido a un assegnato pH.

Nell'ambito della strategia dei gruppi, tutte le specie che appaiono nel grafico logaritmico AcidoBase di un dato acido poliamminocarbossilico sono riunite in un singolo gruppo di specie, che nel caso del DTPA è il gruppo DTPA', e in generale è il gruppo L' (i.e., EDTA', CDTA', EGTA').

Poiché la concentrazione del gruppo DTPA' è definita dall'equazione (6.8):

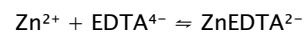
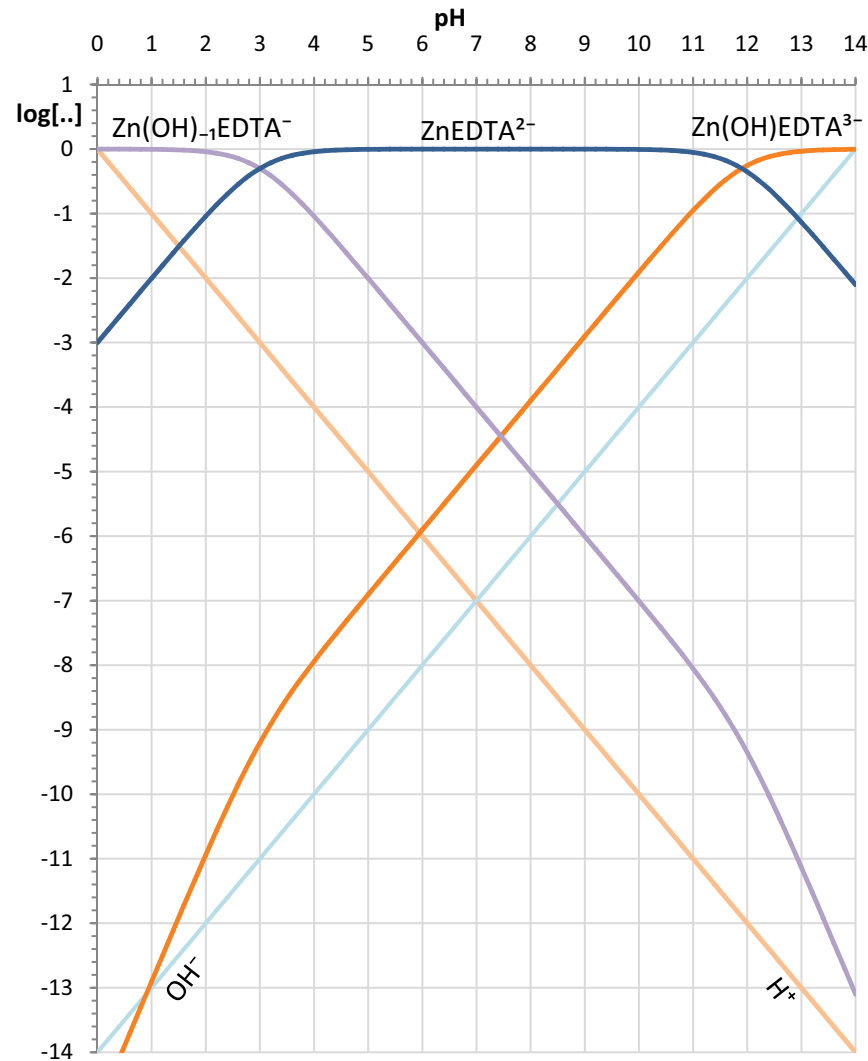
$$\begin{aligned}
 [\text{DTPA}'] &= [\text{DTPA}^{5-}] + \sum_h [\text{H}_h\text{DTPA}] \xrightarrow{\text{yields}} \\
 &\xrightarrow{\text{yields}} [\text{DTPA}'] = [\text{DTPA}^{5-}] \left( 1 + \sum_h \beta_h [\text{H}^+]^h \right) = \alpha_{\text{DTPA}} \times [\text{DTPA}^{5-}] \quad (6.8)
 \end{aligned}$$

si vede che:

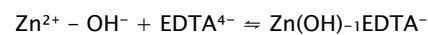
$$-\log(\alpha_{\text{DTPA}}) = \log \frac{[\text{DTPA}^{5-}]}{[\text{DTPA}']} \quad (6.9)$$

Log[DTPA<sup>5-</sup>], nel grafico logaritmico AcidoBase del DTPA 1 M, coincide, a ogni pH, con log([DTPA<sup>5-</sup>]/[DTPA']). In tal modo, il valore di  $-\log(\alpha_{\text{DTPA}})$ , a ogni pH, si può leggere direttamente dal grafico logaritmico AcidoBase di Figura6.5. Ciò può essere esteso al grafico logaritmico AcidoBase di EDTA, CDTA e EGTA che possono essere facilmente costruiti con il programma *WinComplex* (vedi Figure 6.6, 6.7, e 6.8).

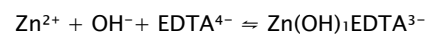
Dalla Figura6.5, si può quindi vedere, seguendo la curva rappresentante log[DTPA<sup>5-</sup>], che  $\log\alpha_{\text{DTPA}} = 0$  (i.e.,  $\alpha_{\text{DTPA}} = 1$ ) nella regione in cui  $\text{pH} \geq 11$ . Ciò si deve interpretare nel senso che, a  $\text{pH} \geq 11$ , le reazioni di protonazione



$$\log \beta_1 = 16.44;$$



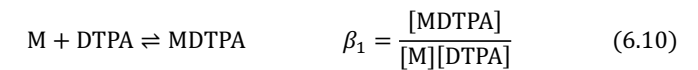
$$\log \beta_{1-11} = 5.44;$$



$$\log \beta_{111} = 18.54;$$

Figura 6.9 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M ZnEDTA<sup>2-</sup>.

del DTPA non hanno alcun effetto sulla resa della reazione (6.10) di formazione di complesso del DTPA con i cationi metallici:



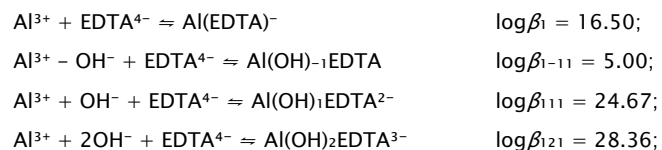
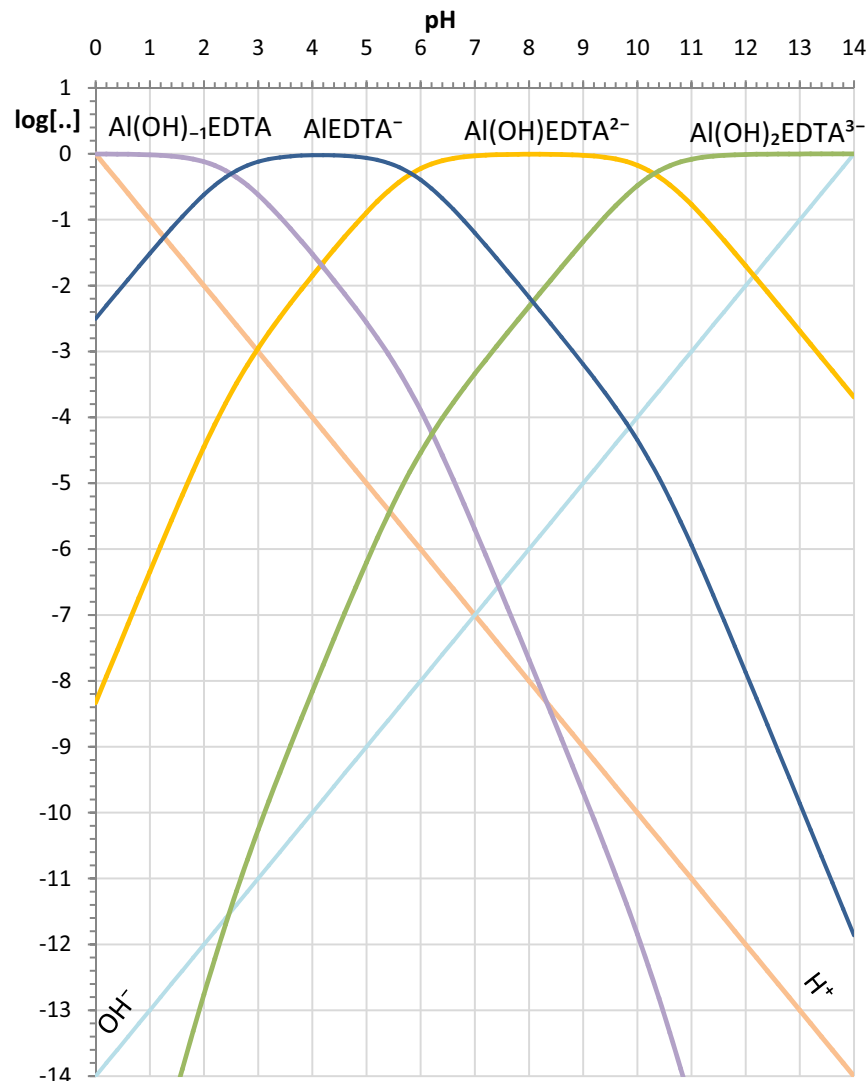
Al diminuire del pH al di sotto di  $\approx 10$ ,  $\log[\text{DTPA}^{5-}]$  rapidamente diminuisce (i.e.,  $\log \alpha_{\text{DTPA}}$  aumenta) e l'interferenza delle reazioni di protonazione del DTPA sulle reazioni di formazione di complessi aumenta.

Per esempio, dalla Figura 6.5 si vede immediatamente che a  $\text{pH} \approx 5$ ,  $\alpha_{\text{DTPA}} \approx 10^9$ , e ciò in termini di costanti di formazione condizionali implica che, a  $\text{pH} \approx 5$ , vi sarà una diminuzione di nove ordini di grandezza della costante condizionale  $\beta_1'$ , rispetto alla costante assoluta,  $\beta_1$ , dovuta alla protonazione del DTPA.

I quattro acidi poliamminocarbossilici qui considerati non sono molto diversi dal punto di vista AcidoBase, come si può vedere confrontando le Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8, che sono i grafici logaritmici AcidoBase rispettivamente di 1 molare DTPA, 1 molare EDTA, 1 molare CDTA e 1 molare EGTA. Seguendo le curve di  $\log[\text{DTPA}^{5-}]$ ,  $\log[\text{EDTA}^{4-}]$ ,  $\log[\text{CDTA}^{4-}]$  e  $\log[\text{EGTA}^{4-}]$ , si può vedere che tutti gli acidi poliamminocarbossilici considerati mostrano un rapido aumento del coefficiente  $\alpha_L$ , al diminuire del pH, ma l'aumento non è esattamente lo stesso per tutti, e differenze esistono.

Tenendo conto che un aumento di  $\alpha_L$  deprime la resa della reazione di formazione del complesso ML, si deve considerare più conveniente, a parità di altre condizioni, l'acido col più basso valore di  $\alpha_L$ . Un esame delle figure sopra riportate, con particolare attenzione all'intervallo di pH 4-12, che è quello più comunemente impiegato, mostra che, da questo punto di vista, l'EDTA è l'acido poliamminocarbossilico più conveniente, mentre il CDTA è quello che è più prontamente protonato. Per esempio, a  $\text{pH} \approx 10$ ,  $\log(\alpha_{\text{CDTA}}) \approx 2.4$  e  $\log(\alpha_{\text{EDTA}}) \approx 0.4$ ; a  $\text{pH} \approx 5$ ,  $\log(\alpha_{\text{CDTA}}) \approx 8.5$  e  $\log(\alpha_{\text{EDTA}}) \approx 6.3$ . In pratica ciò significa che, a parità di altre condizioni, le costanti condizionali dell'EDTA saranno maggiori di quelle di altri acidi poliamminocarbossilici. Questa è una delle possibili giustificazioni della maggiore popolarità dell'EDTA rispetto agli altri acidi poliamminocarbossilici.

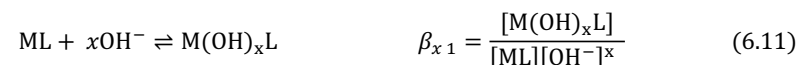
In quel che segue, quando necessario, noi useremo le Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 per leggere  $\alpha_{\text{DTPA}}$ ,  $\alpha_{\text{EDTA}}$ ,  $\alpha_{\text{CDTA}}$  e  $\alpha_{\text{EGTA}}$ , evitando i fastidiosi calcoli necessari per la loro valutazione per via algebrica.

Figura 6.10 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Al(EDTA)<sup>-</sup>.

### 6.2.2 Complessi acidi e basici degli acidi poliamminocarbossilici

Come si può vedere dalla Tabella 6.1, molti metalli formano con gli acidi poliamminocarbossilici, oltre al complesso di stechiometria 1 : 1, ML, anche complessi acidi di stechiometria MHL (= M(OH)<sub>-1</sub>L), e/o complessi basici di stechiometria M(OH)L.

Per convenienza e per comprensibilità chimica i complessi acidi e basici saranno descritti attraverso la reazione (6.11):



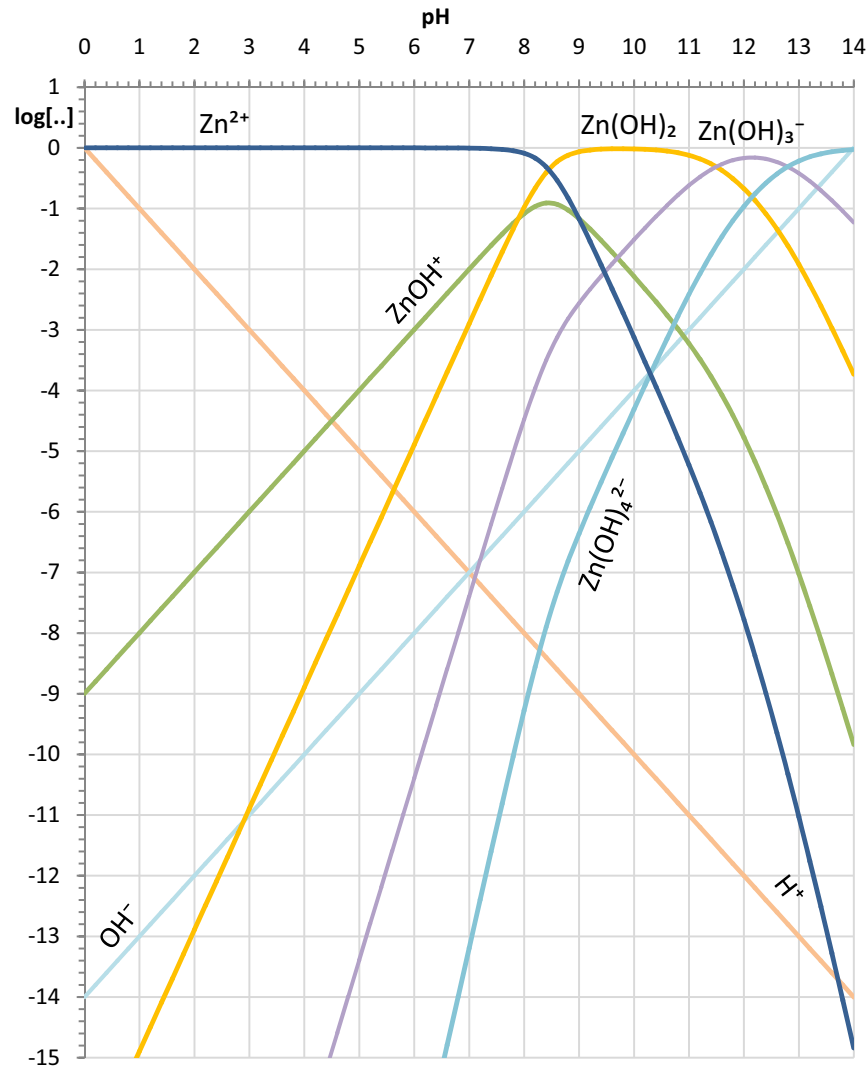
Formazione dei complessi acidi,  $x = -1$ , e basici,  $x = 1$ ,  
dai complessi MEDTA, MDTPA, MCDTA e MEGTA

Nella reazione (6.11),  $x = -1$  per un complesso acido, e  $x = 1$  per un complesso basico. Da un punto di vista AcidoBase, si può considerare che i tre complessi  $\text{M}(\text{OH})_{-1}\text{L} \rightarrow \text{ML} \rightarrow \text{M}(\text{OH})\text{L}$ , che differiscono solo per il numero di protoni, costituiscano un sistema AcidoBase in cui ML (cioè, MEDTA, MDTPA, MCDTA, MEGTA), che è pensata come una specie anfiprotica, è la base coniugata di  $\text{M}(\text{OH})_{-1}\text{L}$  e l'acido coniugato di  $\text{M}(\text{OH})\text{L}$ . In tal modo, l'equilibrio fra queste tre specie dipende solo dal pH e può essere rappresentato con un grafico logaritmico AcidoBase del tipo usato nel paragrafo precedente. Per esempio, il grafico logaritmico AcidoBase del complesso ZnEDTA<sup>2-</sup>, costruito per una concentrazione 1 molare, è presentato in Figura 6.9. Questo grafico espone oltre al complesso ZnEDTA<sup>2-</sup>, il complesso acido ZnHEDTA<sup>-</sup> e il complesso basico Zn(OH)EDTA<sup>3-</sup>.

Nell'ambito della strategia dei gruppi di specie, tutte le specie esposte nel grafico di Figura 6.9 costituiscono il gruppo di specie ZnEDTA' o, in generale ML' (i.e., MCDTA', MEGTA' e MDTPA').

Il gruppo di specie ZnEDTA' (o in generale il gruppo ML') è quindi così composto:

$$\begin{aligned} [\text{ZnEDTA}'] &= [\text{ZnEDTA}^{2-}] + \sum_x [\text{Zn}(\text{OH})_x\text{EDTA}] \xrightarrow{\text{yields}} \\ \xrightarrow{\text{yields}} [\text{ZnEDTA}'] &= [\text{ZnEDTA}^{2-}] \left( 1 + \sum_x \beta_{x1} [\text{OH}^{-}]^x \right) \xrightarrow{\text{yields}} \\ \xrightarrow{\text{yields}} [\text{ZnEDTA}'] &= \alpha_{\text{ZnEDTA}} [\text{ZnEDTA}^{2-}] \quad (6.12) \end{aligned}$$

Figura 6.11 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Zn<sup>2+</sup>.

Si vede che:

$$-\log(\alpha_{\text{ZnEDTA}}) = \log \frac{[\text{ZnEDTA}^{2-}]}{[\text{ZnEDTA}']} \quad (6.13)$$

Nel grafico logaritmico AcidoBase di ZnEDTA<sup>2-</sup> 1 molare (Figura 6.9), log[ZnEDTA<sup>2-</sup>] coincide con log([ZnEDTA<sup>2-</sup>]/[ZnEDTA']) e, quindi, -log(α<sub>ZnEDTA</sub>) si può leggere, ad ogni pH, dall'ordinata della curva rappresentante ZnEDTA<sup>2-</sup> (i.e., ML).

Dalla Figura 6.9, si può quindi vedere che α<sub>ZnEDTA</sub> = 1 in tutto l'intervallo di pH 4 - 11 e aumenta sia alla sinistra che alla destra di questo intervallo, a causa, rispettivamente, del complesso acido e di quello basico. Per esempio, a pH ≈ 13, α<sub>ZnEDTA</sub> ≈ 10. In astratto, un aumento di α<sub>ZnEDTA</sub>, o in generale di α<sub>ML</sub>, aumenta la resa della reazione di formazione di complesso. Per esempio, a parità di altri fattori, la costante di formazione condizionale del complesso ZnEDTA<sup>2-</sup>, sarebbe, a pH = 13, dieci volte maggiore della costante di formazione assoluta.

Tuttavia, solo in pochi casi questo aumento della costante di formazione condizionale, dovuto alla formazione di complessi basici o acidi, potrà essere sfruttato nella pratica, in quanto si verifica, in genere, a pH al di fuori del range di pH entro cui sono eseguite la maggior parte delle titolazioni complessometriche. Cionondimeno, casi particolari esistono, come quello del complesso AlEDTA<sup>-</sup>, il cui grafico logaritmico AcidoBase è presentato in Figura 6.10. Da AlEDTA<sup>-</sup>, sono formati due complessi basici Al(OH)EDTA<sup>2-</sup> e Al(OH)<sub>2</sub>EDTA<sup>3-</sup> e il complesso acido Al(OH)<sub>-1</sub>EDTA. Tutte queste specie appartengono al gruppo AlEDTA', e, dalla Figura 6.10, si può giudicare che α<sub>AlEDTA</sub> aumenta già a partire da pH ≈ 6, quando la curva di AlEDTA<sup>-</sup> cade al di sotto di quella di Al(OH)EDTA<sup>2-</sup>. Per esempio, a pH = 9, α<sub>AlEDTA</sub> ≈ 10<sup>3.2</sup>, e ciò comporta un aumento di tre ordini di grandezza della costante condizionale, a pH = 9, del complesso AlEDTA<sup>-</sup>. Anche da questo punto di vista, l'EDTA sembra essere superiore agli altri acidi aminocarbossilici. Per esempio, a pH = 9, α<sub>AlCDTA</sub> ≈ 10<sup>1.2</sup>, α<sub>AlDTPA</sub> ≈ 10<sup>1.6</sup> e α<sub>AlEGTA</sub> ≈ 10<sup>4.5</sup>.

Tuttavia, generalizzazioni sono piuttosto difficili e la procedura consigliata è di costruire, per il caso d'interesse, un grafico logaritmico AcidoBase del complesso ML, come quelli di Figura 6.9 e 6.10, che consentono di valutare, a colpo d'occhio, l'effetto di complessi acidi e basici sulla reazione di formazione di complesso di un dato catione con l'acido poliamminocarbossilico.



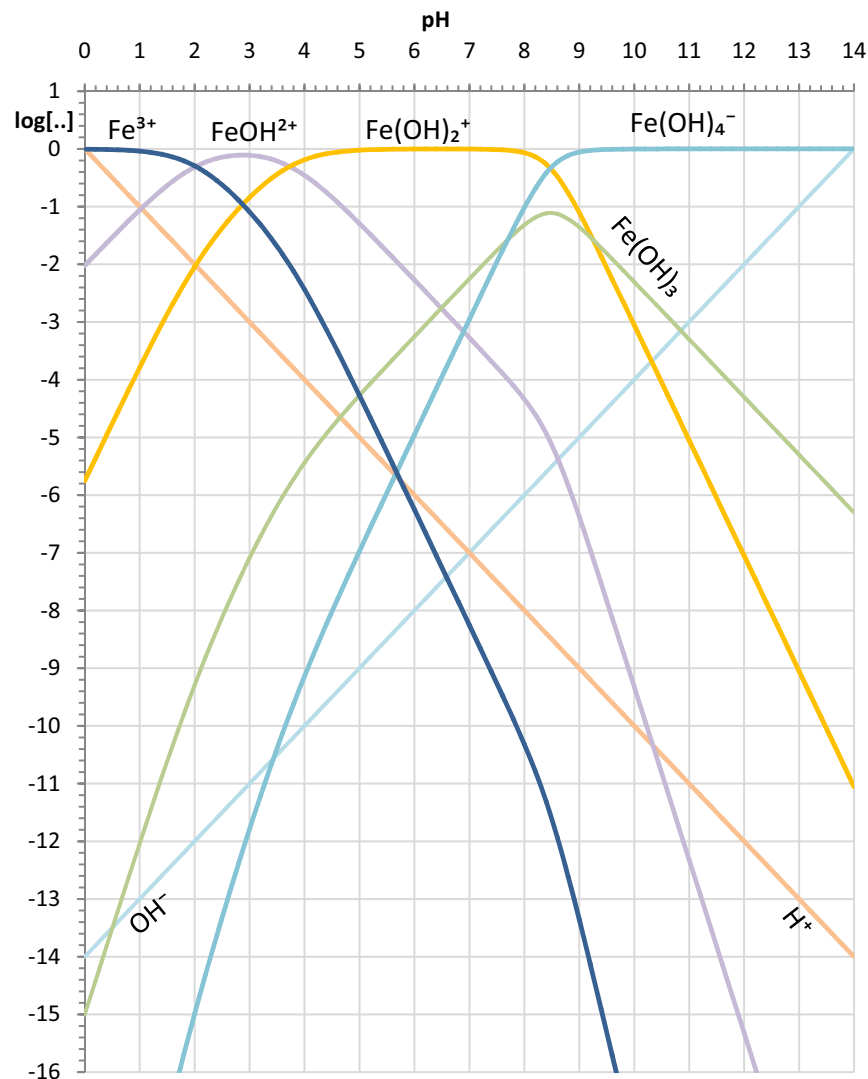


Figura 6.12 – Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Fe<sup>3+</sup>.

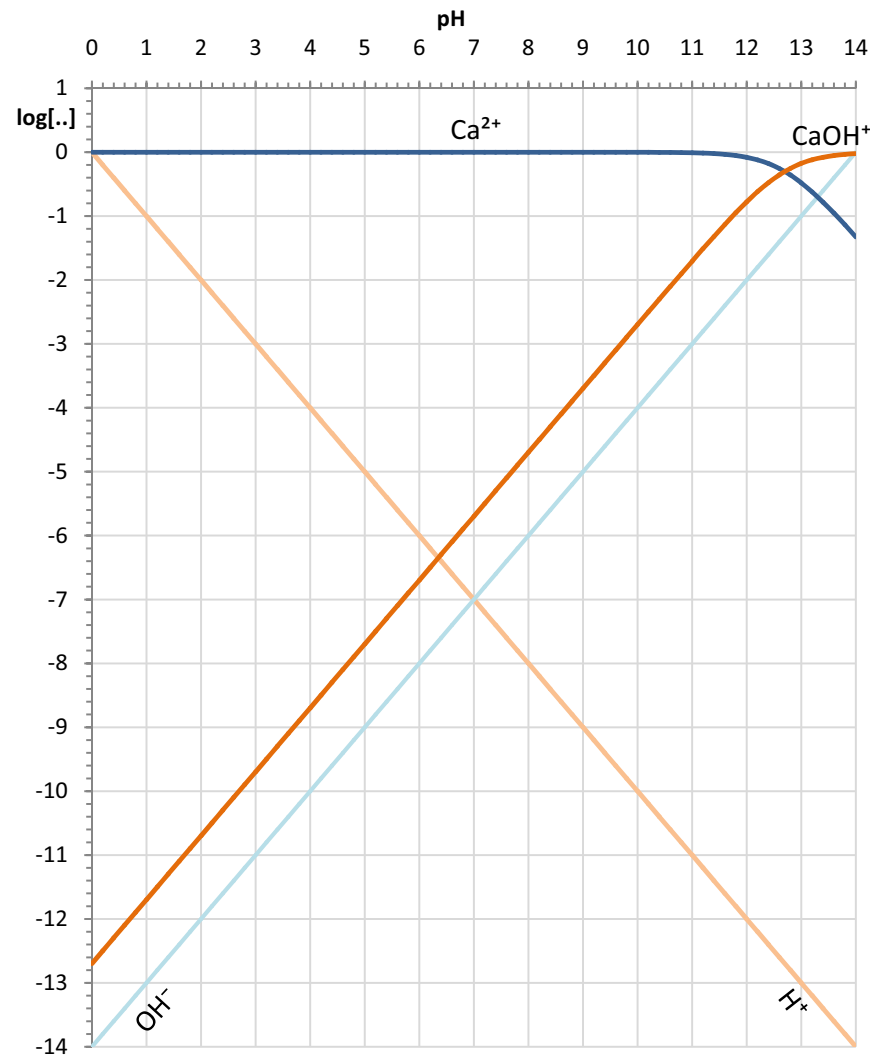
### 6.2.3 Effetto delle reazioni di idrolisi dei cationi metallici sulle reazioni di formazione di complessi con acidi poliamminocarbossilici.

L'ultimo effetto generale, che influenza le reazioni di formazione di complessi dei cationi metallici con i chelanti poliamminocarbossilici, è la formazione di idrossocomplessi dei cationi. Nel contesto della strategia dei gruppi di specie, questo effetto è inglobato nel coefficiente  $\alpha_M$  ed è indipendente dall'acido poliamminocarbossilico. Infatti,  $\alpha_M$  dipende esclusivamente dal meccanismo di formazione di idrossocomplessi del catione in oggetto (e, eventualmente, dal meccanismo di formazione di complessi del catione con leganti ausiliari). Si è già detto che i cationi metallici differiscono largamente per quel che attiene al meccanismo di idrolisi e le grossolane generalizzazioni possibili sono state già discusse.

Un grafico logaritmico costruito a seguito di uno scan di pH di una soluzione del catione metallico è utile per presentare le caratteristiche del suo meccanismo di idrolisi. Questo tipo di grafico può essere chiamato *grafico logaritmico AcidoBase del catione metallico* e può avere l'aspetto mostrato nella Figura 6.11, che è il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare Zn<sup>2+</sup>. Prego nota che Zn<sup>2+</sup> forma anche un complesso polinucleare di stechiometria Zn<sub>2</sub>OH<sup>3+</sup>. Gli idrossocomplessi polinucleari creano una complicazione nell'applicazione della strategia delle reazioni fra gruppi in quanto introducono una dipendenza di  $\alpha_M$  dalla concentrazione del catione metallico. Alle basse concentrazioni dei cationi metallici presenti nelle soluzioni titolate, l'effetto degli idrossocomplessi polinucleari è di solito trascurabile. Se ciò è accettato senza ulteriori giustificazioni, allora noi possiamo convenire di tracciare il grafico logaritmico AcidoBase del catione metallico escludendo le specie polinucleari. Ciò è necessario, se, come qui suggerito, il grafico logaritmico AcidoBase è tracciato per una concentrazione del catione di 1 M, che è una concentrazione molto maggiore di quella presente normalmente durante una titolazione e tende a sopravvalutare l'effetto delle specie polinucleari.

Nell'ambito della strategia dei gruppi di specie, tutte le specie che compaiono nel grafico logaritmico AcidoBase di un catione sono incluse nel gruppo M'. Quindi, tutti gli idrossocomplessi dello zinco della Figura 6.11 sono incluse nel gruppo Zn'. In assenza di leganti ausiliari la composizione del gruppo Zn' è definita dall'equazione (6.14):



Figura 6.13 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Ca<sup>2+</sup>.

$$[Zn'] = [Zn^{2+}] + \sum_x [Zn(OH)_x] \xrightarrow{\text{yields}} \xrightarrow{\text{yields}} [Zn'] = [Zn^{2+}] \left( 1 + \sum_x \beta_x [OH^-]^x \right) = \alpha_{Zn} [Zn^{2+}] \quad (6.14)$$

Si vede che:

$$-\log(\alpha_{Zn}) = \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn']} \quad (6.15)$$

A ogni pH,  $\log[Zn^{2+}]$ , nel grafico logaritmico AcidoBase di  $Zn^{2+}$  1 molare, coincide con  $\log([Zn^{2+}]/[Zn'])$ . Quindi,  $-\log(\alpha_{Zn})$  può essere letto direttamente dal grafico di Figura6.11. Seguendo la curva che rappresenta  $Zn^{2+}$ , in Figura6.11, si può allora vedere, a colpo d'occhio, che  $\alpha_{Zn} = 1$  a  $pH \leq 8$ , dove predomina il catione libero  $Zn^{2+}$ . Ciò si deve interpretare nel senso che le reazioni di formazione di idrossocomplessi dello zinco non hanno alcun effetto sulla reazione di formazione del complesso con un legante poliamminocarbossilico fintanto che  $pH \leq 8$ . Ciò cessa di essere vero a  $pH \geq 8$ , poiché  $\log[Zn^{2+}]$  diminuisce e  $\log\alpha_{Zn}$ , di conseguenza, aumenta. Seguendo la curva che rappresenta  $Zn^{2+}$  in Figura6.11, si può vedere che  $\alpha_{Zn}$  aumenta rapidamente ad alti pH. Per esempio, a  $pH \cong 12$ ,  $\alpha_{Zn} \cong 10^{7.6}$ . Ciò implica che, se la reazione di formazione di complesso dello zinco con uno qualunque dei chelanti poliamminocarbossilici è condotta a  $pH \cong 12$ , il valore della costante condizionale diminuirà, rispetto alla costante assoluta, di un fattore  $10^{7.6}$ , a causa delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi.

La Figura6.12 presenta, per confronto, il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare  $Fe^{3+}$ . Come convenuto, il grafico è stato costruito escludendo gli idrossocomplessi polinucleari.

Seguendo la curva che rappresenta  $Fe^{3+}$ , in Figura6.12, si può vedere che  $\alpha_{Fe}$  assume valori maggiori dell'unità già a  $pH \geq 1$ , e, da questo punto in poi, aumenta molto rapidamente. Per esempio, a  $pH \cong 5$ ,  $\alpha_{Fe} \cong 10^{4.2}$ . Ciò si deve interpretare nel senso che sarà pressoché impossibile condurre le reazioni di formazione di complessi di  $Fe^{3+}$  senza interferenza da parte delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi.

Una conclusione completamente opposta si può raggiungere dalla osservazione del grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare  $Ca^{2+}$  in Figura6.13. Non vi sarà interferenza sulle reazioni di formazione di complessi del  $Ca^{2+}$ , da par-

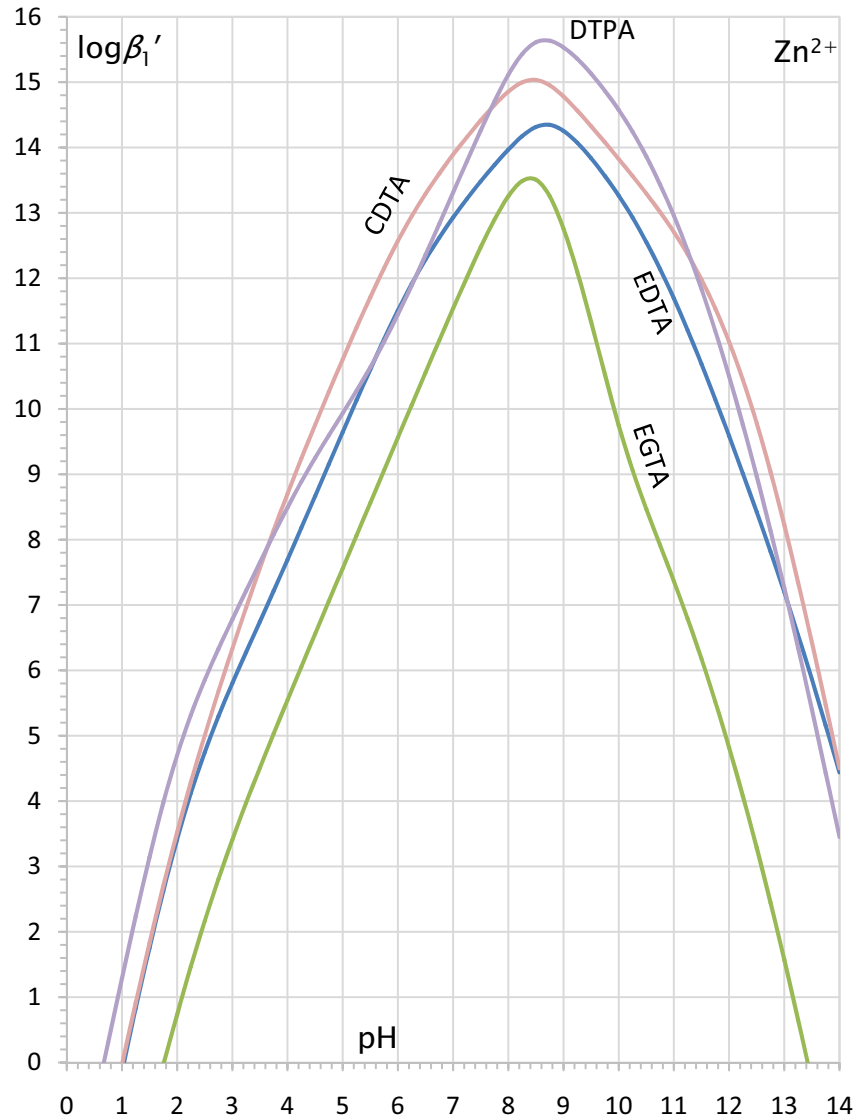


Figura 6.14 - Valori massimi della costante condizionale per la formazione dei complessi di  $Zn^{2+}$  con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

te delle reazioni collaterali di idrolisi, eccetto che ai pH più alcalini (i.e.,  $pH \geq 12$ ) e anche in tal caso l'aumento previsto di  $\alpha_{Ca}$  sarà molto contenuto. Prego nota che il valore di  $\alpha_M$  valutato tenendo conto solo delle reazioni d'idrolisi del catione metallico è, a ogni pH, un limite inferiore al di sotto del quale sarà impossibile scendere. Infatti, la precipitazione dell'idrossido del catione o la presenza nella soluzione di leganti ausiliari, che innescano reazioni collaterali aggiuntive a quelle d'idrolisi, possono solo produrre un aumento di  $\alpha_M$ . Così, per esempio, il valore di  $\alpha_{Zn}$ , valutato dalla Figura 6.11 a  $pH \cong 10$ , è  $\alpha_{Zn} = 10^{3.1}$ , ma  $\alpha_{Zn}$  sarà molto maggiore di questo, se il  $pH = 10$  è imposto con un tampone  $NH_3|NH_4^+$ , in quanto  $NH_3$  complessa il catione  $Zn^{2+}$ .

#### 6.2.4 Effetto combinato di $\alpha_L$ , $\alpha_{ML}$ e $\alpha_M$ sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici.

A un dato pH, il valore della costante condizionale,  $\beta_1'$ , della reazione fra gruppi di formazione di complesso fra un catione metallico e un legante poliamminocarbossilico, non può in nessun caso eccedere il valore calcolato dalla generale relazione (6.16), usando i valori di  $\alpha_L$ ,  $\alpha_{ML}$  e  $\alpha_M$  calcolati sulla base delle reazioni di protonazione del legante, di formazione di complessi acidi e basici e di formazione di idrossocomplessi del catione metallico:

$$\beta_1' = \frac{[ML']}{[L'] [M']} = \frac{[ML] \alpha_{ML}}{[L] \alpha_L \times [M] \alpha_M} = \beta_1 \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_L \times \alpha_M} \quad (6.16)$$

In particolare, poiché al diminuire del pH  $\alpha_L$  aumenta e  $\alpha_M$  diminuisce, e viceversa, si può facilmente prevedere che vi sia, per ogni catione metallico e legante poliamminocarbossilico, una regione di pH in cui  $\beta_1'$  ha il valore massimo realizzabile. Questo valore massimo della costante condizionale potrebbe anche essere molto inferiore della costante assoluta. Poiché nella realtà la resa della reazione di formazione di complesso dipende direttamente dalla costante condizionale, piuttosto che dalla costante di formazione assoluta, sarebbe più ragionevole fare riferimento a questo valore massimo della costante condizionale, piuttosto che alla costante assoluta, per mostrare l'efficacia con cui un catione metallico può essere complessato da un legante poliamminocarbossilico.

In Figura 6.14 sono confrontati i valori massimi, a ciascun pH, delle costanti condizionali dei complessi  $ZnDTPA$ ,  $ZnEDTA$ ,  $ZnCDTA$  e  $ZnEGTA$ .

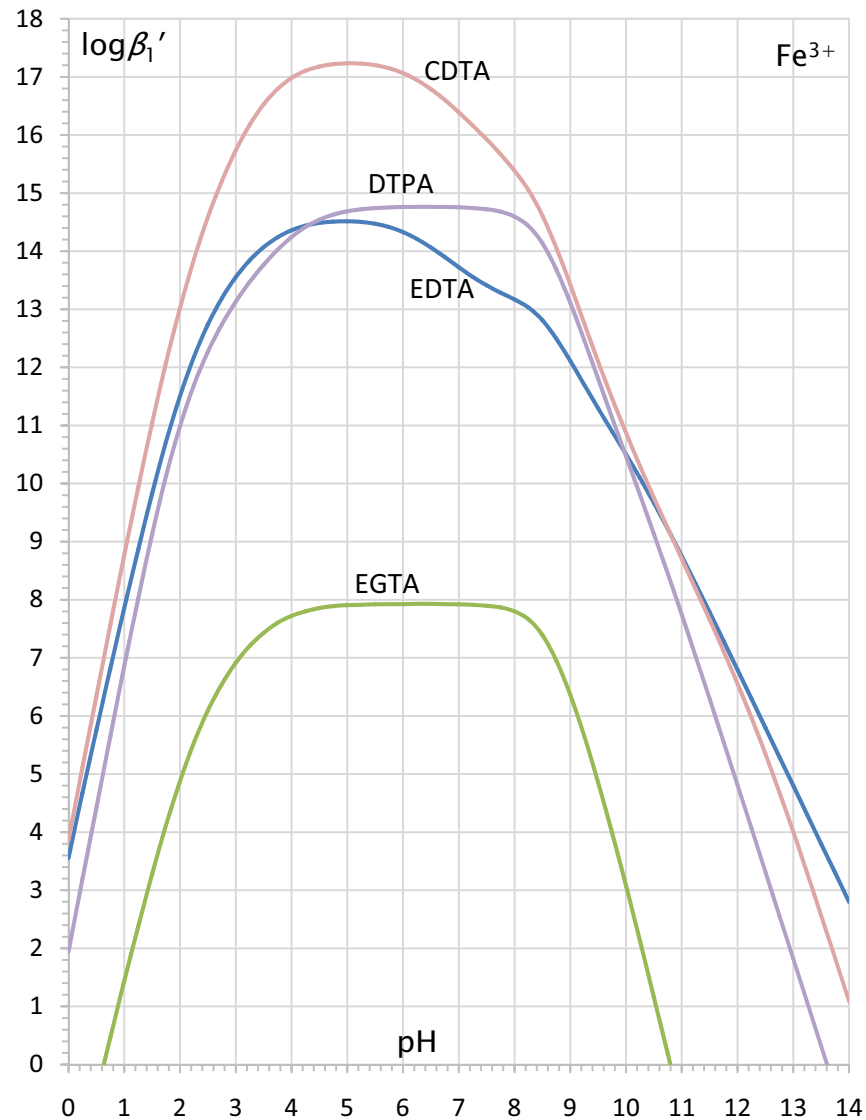


Figura 6.15 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di  $\text{Fe}^{3+}$  con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

Il massimo valore realizzabile di  $\beta_1'$  si verifica, per tutti gli acidi poliamminocarbossilici considerati, fra  $\text{pH} \approx 8$  e  $\approx 9$ , ma, anche in questo intervallo di  $\text{pH}$ , il valore di  $\beta_1'$  è sempre molto inferiore alla corrispondente costante assoluta (circa due ordini di grandezza; vedi Tabella 6.1). A  $\text{pH}$  fra  $\approx 8$  e  $\approx 9$ , il DTPA è il legante più efficace per lo zinco, ma la sua convenienza diminuisce a  $\text{pH}$  più bassi, dove il CDTA appare essere più vantaggioso. Come facilmente prevedibile dalla discussione precedente, le reazioni dello zinco con gli acidi poliamminocarbossilici sono praticamente soppresse sia a  $\text{pH}$  molto bassi che a  $\text{pH}$  molto alcalini.

Nella Figura 6.15 sono mostrati i valori massimi delle costanti condizionali dei complessi  $\text{FeDTPA}$ ,  $\text{FeEDTA}$ ,  $\text{FeCDTA}$  e  $\text{FeEGTA}$  di  $\text{Fe}^{3+}$ . I massimi valori di  $\beta_1'$  si verificano in un ampio intervallo di  $\text{pH}$  intorno a cinque. Benché i valori massimi di  $\beta_1'$  possano apparire molto alti, occorre sottolineare che, nel caso di  $\text{Fe}^{3+}$ , vi è una caduta della costante condizionale, rispetto alla costante assoluta, di oltre dieci ordini di grandezza. Per esempio, il complesso  $\text{FeCDTA}^-$  ( $\text{Fe}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{FeCDTA}^-$ ) ha un'enorme costante di formazione,  $\beta_1 = 10^{30}$ , ma il gruppo  $\text{FeCDTA}'$  ( $\text{Fe}' + \text{CDTA}' \rightleftharpoons \text{FeCDTA}'$ ) si forma con una costante condizionale che nel caso migliore (cioè a  $\text{pH} \approx 5$ ) eccede di poco  $10^{17}$ .

Ciò va, naturalmente, imputato agli idrossocomplessi del ferro, che sono eccezionalmente stabili. In ogni caso, è evidente dalla Figura 6.15 che il CDTA è il legante più efficace per il  $\text{Fe}^{3+}$ , e dispiega la sua massima efficienza a  $\text{pH}$  non molto diversi da cinque. DTPA e EDTA sono ancora ottimi leganti per  $\text{Fe}^{3+}$ , ma l'EGTA è decisamente inferiore.

Nella Figura 6.16, è rappresentata la variazione con il  $\text{pH}$  delle costanti condizionali di  $\text{Ca}^{2+}$ , che hanno un andamento che è rappresentativo di tutti i cationi alcalini terrosi. In questo caso, i valori più elevati di  $\beta_1'$  sono osservati a  $\text{pH}$  molto alcalini ( $\geq 10$ ) e, in questa regione di  $\text{pH}$ , la costante condizionale ha valori assai vicini alla corrispondente costante assoluta. Si può vedere che l'EGTA è un legante particolarmente efficace per la complessazione di  $\text{Ca}^{2+}$  (tuttavia inferiore al CDTA). Infatti, l'EGTA deve la sua popolarità principalmente a questa sua capacità di complessare il calcio, unitamente al fatto che esso è un legante particolarmente scadente per il magnesio (il massimo valore di  $\beta_1'$  per il complesso  $\text{MgEGTA}$  è solo  $\approx 10^5$  a  $\text{pH} 10-11$ ).

Un caso particolarmente interessante è quello dei complessi di  $\text{Hg}^{2+}$  (vedi Figura 6.17), che esibiscono costanti assolute eccezionalmente alte per uno ione dipositivo, ma costanti condizionali che sono oltre dieci ordini di grandezza-

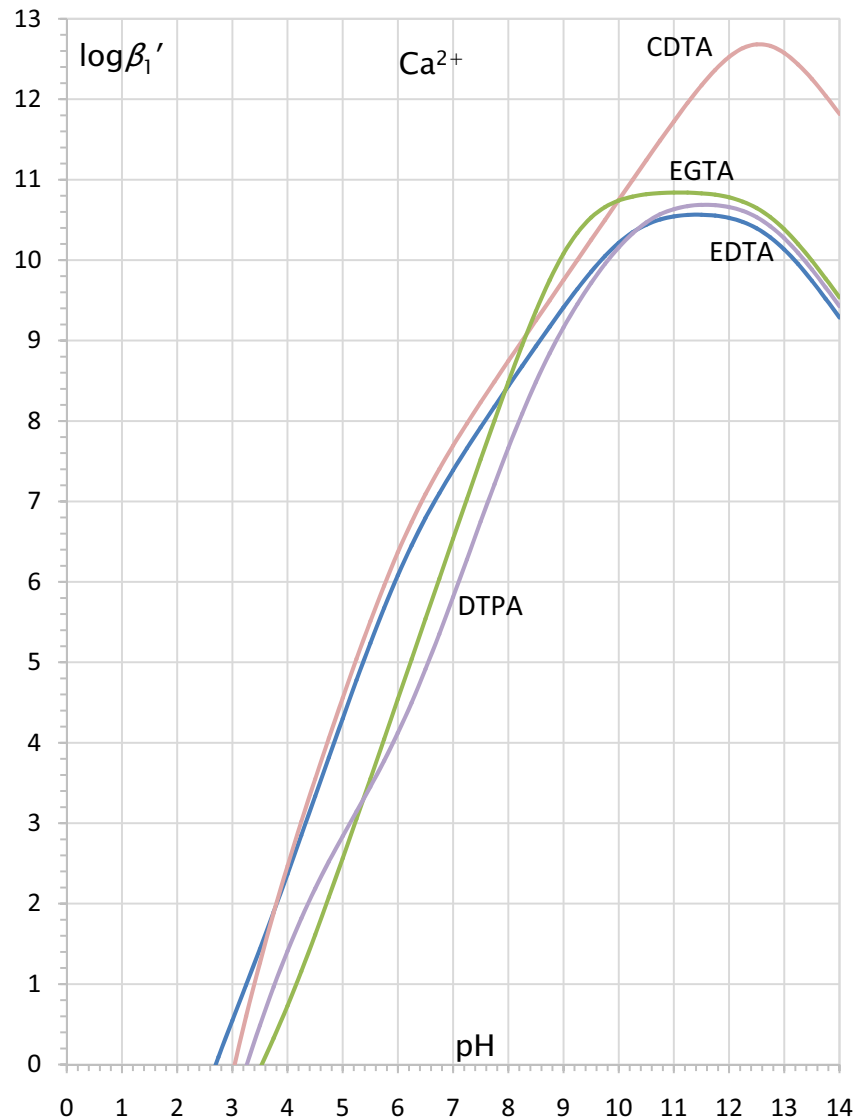


Figura 6.16 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di  $\text{Ca}^{2+}$  con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

za più basse (per  $\text{HgEDTA}$ ,  $\beta_1 = 10^{21.5}$ , ma  $\beta_1' \cong 10^{11.5}$  a pH 4-5). In tal modo, benché il complesso  $\text{HgEDTA}^{2-}$  sia enormemente più stabile di  $\text{CaEDTA}^{2-}$ , la resa della reazione di formazione di complesso del mercurio con EDTA a pH  $\approx 5$ , è simile a quella della corrispondente reazione del calcio a pH  $\approx 11$ .

Sarà dimostrato più avanti che, affinché una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico generi una curva di titolazione con una sufficiente pendenza intorno al punto equivalente, la reazione fra gruppi del catione metallico e del legante poliamminocarbossilico deve avere una costante condizionale non inferiore a  $\approx 10^8$ . Siccome, come si può vedere dalle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17, al diminuire del pH, il valore della costante condizionale cade invariabilmente al di sotto di questo valore minimo (cioè  $\beta_1' < 10^8$  a pH sufficientemente bassi) esiste, per ciascuna coppia catione metallico - chelante poliamminocarbossilico, un pH minimo, al di sotto del quale la titolazione complessometrica non può essere eseguita con il desiderabile grado di accuratezza. Questi valori minimi del pH possono essere letti da grafici come quelli presentati nelle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17.

Nel cosiddetto grafico di Ringbom, per un dato legante poliamminocarbossilico, i vari cationi metallici sono rappresentati con punti, la cui ascissa è il pH minimo di titolazione del catione, e la cui ordinata è il log della costante assoluta,  $\log \beta_1$ , di formazione del complesso con il legante poliamminocarbossilico in oggetto. Per esempio, il grafico di Ringbom per l'EDTA è presentato in Figura 6.18. Questo grafico intende suggestivamente mostrare che vi è una correlazione fra il valore del pH minimo di titolazione e le costanti di stabilità dei complessi dei vari cationi con l'EDTA. In pratica, se un catione metallico ha un'elevata costante di formazione del complesso,  $\beta_1$ , allora sarà possibile eseguire una titolazione complessometrica anche a pH relativamente bassi. Questo è per esempio il caso di  $\text{Fe}^{3+}$  che, poiché  $\beta_1 \approx 10^{25}$ , secondo la Figura 6.18 può anche essere titolato a pH  $\cong 1$ . Per contro,  $\text{Mg}^{2+}$ , che ha una costante di formazione del complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$   $\beta_1 \approx 10^9$ , e quindi relativamente bassa, deve necessariamente essere titolato a pH  $\geq 10$ , se si vuole evitare la caduta di  $\beta_1'$  al di sotto di  $10^8$ . Alla luce di quanto detto sopra a proposito dell'effetto delle reazioni collaterali di protonazione del legante e di idrolisi del catione sul valore della costante condizionale, ciò deve risultare completamente evidente.

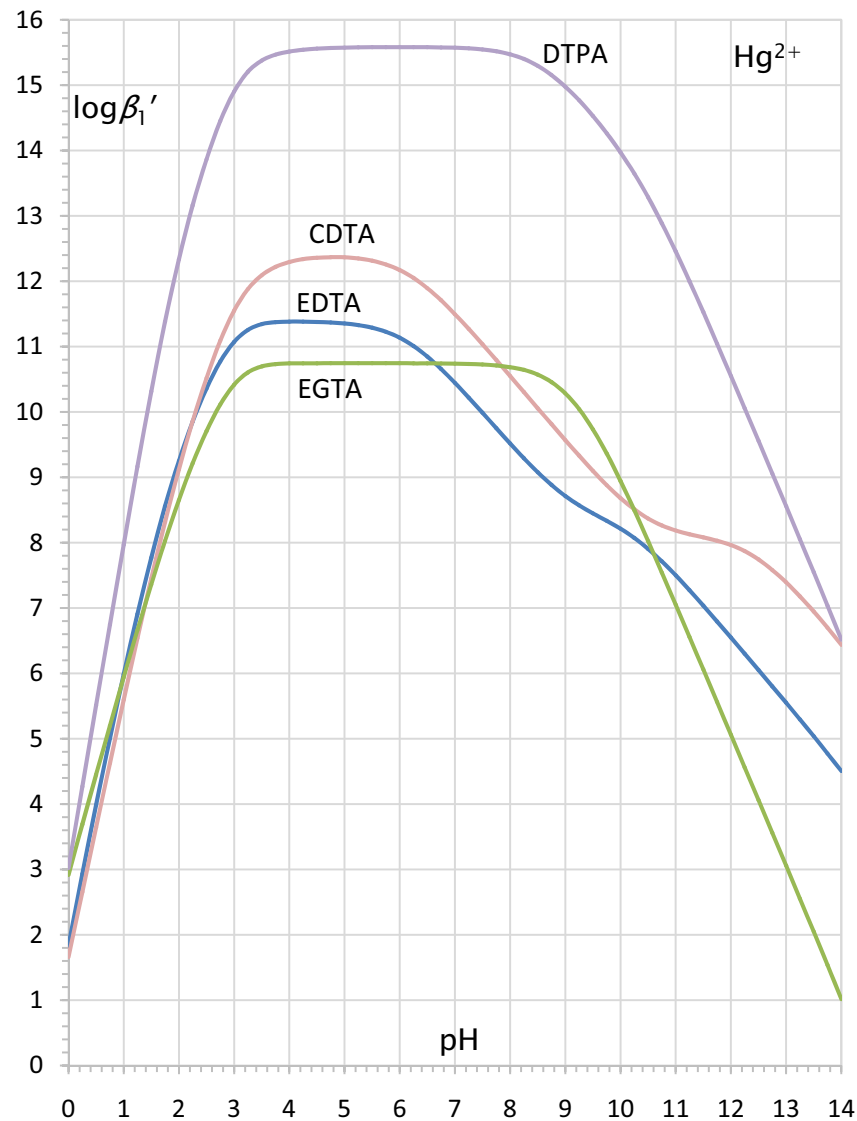


Figura 6.17 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di  $\text{Hg}^{2+}$  con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

### 6.2.5 Effetto dei leganti ausiliari sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici.

Grafici come quelli delle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17 possono, in astratto, essere usati per leggere il valore della costante condizionale a un dato pH. Tuttavia, occorre comprendere che i valori delle costanti condizionali lette in questi grafici, che sono molto utili per esporre i fattori fondamentali che influenzano la reazione di formazione di complesso fra un dato catione metallico e un dato legante poliamminocarbossilico, sono, nella pratica, di scarsa utilità. Infatti, tali costanti condizionali si applicano solo nel caso in cui non vi è precipitazione dell'idrossido e il pH della soluzione titolata è mantenuto, durante la titolazione, con un tampone i cui componenti non interagiscono con il catione metallico. Per contro, un gran numero di procedure pratiche, per la determinazione di cationi metallici, sono basate su una titolazione, con un chelante poliamminocarbossilico, di una soluzione che è per lo meno tamponata, a un pH fra  $\approx 9$  e  $\approx 10$ , con un tampone  $\text{NH}_3|\text{NH}_4^+$ , o, a pH fra  $\approx 4$  e  $\approx 6$ , con un tampone  $\text{CH}_3\text{COOH}|\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Altri tamponi, come quelli a base di citrato, sono usati per applicazioni particolari. In ogni caso, la base del tampone (i.e.,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , etc...) è presente nella soluzione a una concentrazione relativamente elevata che in genere è compresa fra  $\approx 0.1$  e  $\approx 2$  molare, e può interagire con il catione metallico formando amminocomplessi, acetatocomplessi, etc... Ciò modifica il significato e il valore di  $\alpha_M$  e, quindi, il valore della costante condizionale della reazione di formazione di complesso fra un dato legante poliamminocarbossilico e il catione in oggetto. L'ammoniaca, che è un legante molto efficace per un gran numero di cationi (specialmente per i piccoli cationi d'orbitale di transizione), di solito provocherà una notevole diminuzione della costante condizionale, rispetto al valore calcolato tenendo conto solo delle reazioni collaterali di formazione d'idrossocomplessi. Gli effetti di un'elevata concentrazione di acetato sono di solito più contenuti, poiché l'acetato è un legante più blando dell'ammoniaca (vedi miniDataBase in Appendice2).

Altri leganti ausiliari aggiunti alla soluzione, provocano effetti analoghi. In molte procedure analitiche, nella soluzione titolata è, per esempio, presente una concentrazione relativamente elevata di cianuro o di fluoruro o di tartrato, che servono a mascherare la reazione di formazione di complesso di uno o più cationi interferenti con l'acido poliamminocarbossilico, o a evitare la precipitazione dell'idrossido del catione titolato.

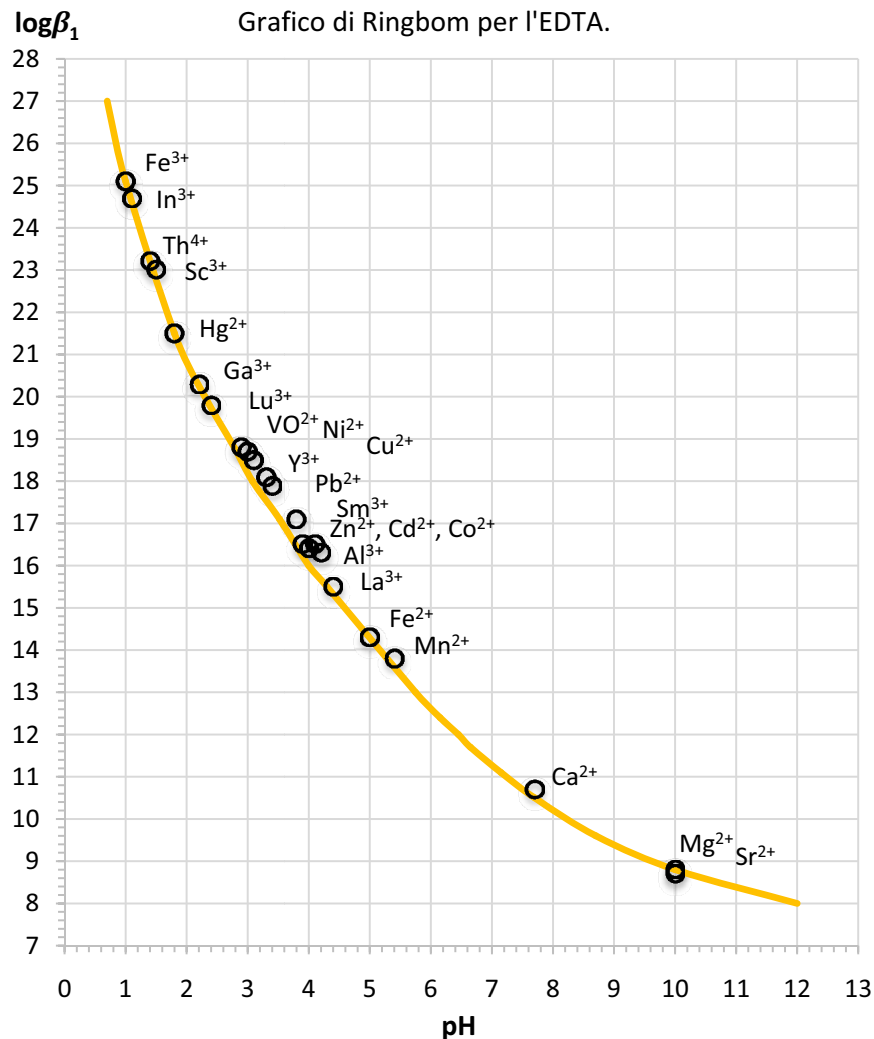


Figura 6.18 - pH minimo per la titolazione di cationi metallici con EDTA (grafico di Ringbom).

In tutti questi casi, se la concentrazione di equilibrio dei leganti ausiliari presenti nella soluzione, cioè  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{CN}^-]$ ,  $[\text{F}^-]$ , etc..., e le pertinenti costanti di formazione di complessi sono note, sarà possibile calcolare un coefficiente  $\alpha_M$ , e da questo la costante condizionale appropriata,  $\beta_1'$ , del complesso del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico. Ciò consentirà il calcolo della curva di titolazione e di eseguire tutte le valutazioni pertinenti, come sarà mostrato più avanti.

Dal punto di vista della strategia dei gruppi di specie, le reazioni di formazione di complessi dei leganti ausiliari presenti nella soluzione titolata, sono reazioni collaterali del catione metallico, e modificano la composizione del gruppo di specie  $M'$ . Il gruppo di specie  $M'$  sarà costituito allora dal catione metallico libero,  $M$ , e da tutti i complessi del catione metallico che non contengono il legante poliamminocarbossilico. Questa, può essere, in un caso pratico, una lunga lista di specie complesse. La concentrazione del gruppo  $M'$ ,  $[M']$ , è definita come la somma delle concentrazioni di ciascuna delle specie che compongono il gruppo. In pratica, per calcolare  $\alpha_M$  occorrerà estendere l'equazione (6.14), per includere tutte le concentrazioni dei complessi del metallo con il legante o i leganti ausiliari. Matematicamente ciò è molto semplice e produce la relazione generale (6.17):

$$\begin{aligned}
 [M'] &= [M] + \sum_x [M(\text{OH})_x] + \sum_Q \sum_n [M(\text{Q})_n] \xrightarrow{\text{yields}} \\
 \xrightarrow{\text{yields}} [M'] &= [M] \left( 1 + \sum_x \beta_x [\text{OH}^-]^x + \sum_Q \sum_n \beta_n [\text{Q}]^n \right) \xrightarrow{\text{yields}} \\
 \xrightarrow{\text{yields}} [M'] &= [M] \left( 1 + \alpha_{M(\text{OH})} + \sum_Q \alpha_{M(\text{Q})} \right) = \alpha_M [M] \quad (6.17)
 \end{aligned}$$

Benché l'equazione (6.17) possa sembrare molto difficile, il suo significato è molto semplice.  $\alpha_M$  è la somma di vari contributi, il primo dovuto agli idrossocomplessi, che è sempre presente, e gli altri dovuti ai leganti ausiliari. Il contributo di ciascun legante ausiliario,  $Q$ , è del tipo:

$$\alpha_{M(\text{Q})} = \sum_n \beta_n [\text{Q}]^n \quad (6.18)$$

e può essere valutato, se si conosce  $[\text{Q}]$  e le costanti di formazione,  $\beta_n$ , dei complessi  $M(\text{Q})_n$ . In molti casi pratici, uno solo dei contributi a  $\alpha_M$  predomina

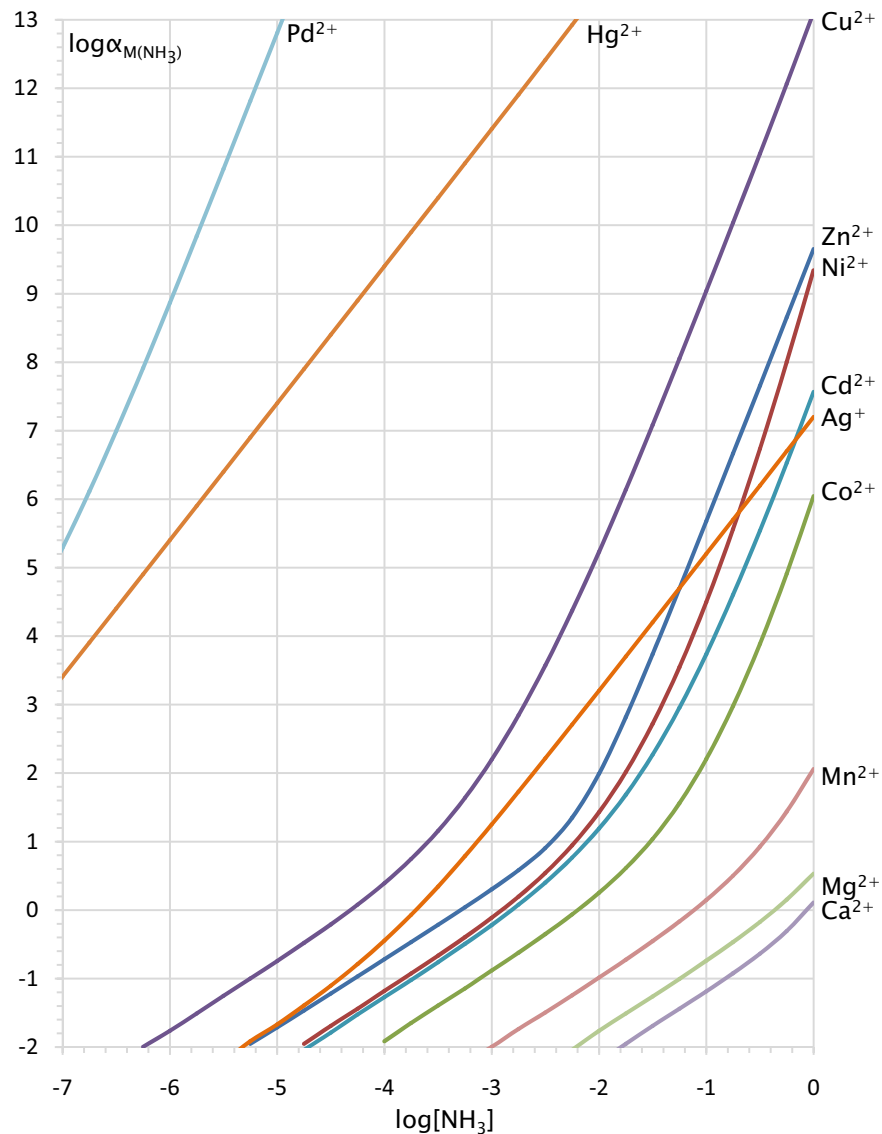


Figura 6.19 –  $\log(\alpha_{M(NH_3)})$  in funzione della concentrazione dell'ammoniaca per alcuni comuni cationi metallici.

largamente sugli altri e sarà quindi consentito porre  $\alpha_M$  uguale al contributo prevalente. Per esempio, sarebbe facile dimostrare che in una soluzione di  $Zn^{2+}$ , di pH fra 9 e 10, in cui  $[NH_3]$  fosse fra 0.1 e 1 molare, lo zinco è presente essenzialmente sotto forma di aminocomplessi. Ciò implica che sotto tali condizioni  $\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} = \sum \beta_n [NH_3]^n$ .

Poiché l'ammoniaca è presente in un gran numero di titolazioni complessometriche, in Figura 6.19 sono riportati i coefficienti  $\alpha_{M(NH_3)}$  per un certo numero di comuni cationi. Si può vedere che l'ammoniaca ha un enorme effetto sulle costanti condizionali di  $Pd^{2+}$  e  $Hg^{2+}$ . Anche le costanti condizionali di  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ag^+$  diminuiscono vistosamente in presenza di concentrazioni anche moderate di ammoniaca, mentre l'effetto è molto contenuto, o anche trascurabile, per i cationi alcalino terrosi, che possono essere titolati anche in presenza di concentrazioni di ammoniaca maggiori di 1 M.

Il grafico di Figura 6.19 verrà usato per leggere il valore di  $\alpha_{M(NH_3)}$  per i cationi riportati, dopo aver valutato  $[NH_3]$  nella soluzione titolata, oppure per stabilire quando la formazione di aminocomplessi non influenza la costante condizionale, evitando i fastidiosi calcoli basati sull'equazione (6.18).

### 6.3 Tipi di titolazione con leganti poliamminocarbossilici

Il modo più semplice in cui EDTA, DTPA, CDTA ed EGTA possono essere usati, per determinare la concentrazione o numero di moli di un catione metallico in una soluzione, consiste nel prelevare un volume di campione contenente il catione, aggiustare le condizioni della soluzione aggiungendo un tampone di pH, ed eventualmente un legante ausiliario per mascherare reazioni indesiderate, aggiungere un indicatore metallocromico di *sensibilità* adeguata, e quindi titolare con una soluzione standard del legante poliamminocarbossilico, fino al cambiamento di colore dell'indicatore. Il numero di moli del catione titolato sarà uguale al numero di moli dell'acido poliamminocarbossilico impiegato per raggiungere il punto di fine, che può essere calcolato dalla concentrazione nota del titolante e dal volume di soluzione consumato nella titolazione. Una procedura di questo tipo è di solito chiamata *titolazione diretta*. I dettagli di una titolazione diretta sono dettati dalle proprietà del catione metallico titolato e dall'indicatore metallocromico, che sotto le condizioni di titolazione deve avere una sensibilità adeguata affinché il cambiamento di colore avvenga in prossimità del punto equivalente.

Una titolazione diretta può spesso incontrare difficoltà. Per esempio, come si è visto nei precedenti paragrafi, la maggior parte dei metalli devono essere titolati in ambiente alcalino, per evitare la caduta della costante condizionale che si verifica in ambiente acido. Molti metalli precipitano sotto forma di idrossidi al pH prescelto per la titolazione e sarà quindi necessario, se si vuole eseguire una titolazione diretta, aggiungere un legante ausiliario che eviti la precipitazione dell'idrossido. Un tale legante ausiliario provocherà di norma anche una diminuzione della costante condizionale del complesso del catione con il legante poliamminocarbossilico, che dipende sia dalla sua forza complessante che dalla sua concentrazione. Quindi, esso deve essere scelto e impiegato in maniera conscia in modo da evitare la precipitazione dell'idrossido, senza diminuire in maniera inaccettabile la costante condizionale della reazione con l'acido poliamminocarbossilico. Una simulazione della titolazione, se i dati necessari sono disponibili, è molto utile per verificare se le scelte fatte sono adeguate. La grande popolarità dei tamponi  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  dipende dal fatto che un tale tampone, oltre che tamponare il pH al valore desiderato, procura contemporaneamente anche un legante ausiliario ( $\text{NH}_3$ ) molto efficiente, che impedisce la precipitazione degli idrossidi di molti metalli, incluso quelli di  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , etc., che possono quindi essere titolati direttamente con EDTA o altro legante poliamminocarbossilico.

In alcuni casi, una titolazione diretta del metallo può incorrere nella difficoltà di una reazione lenta fra un catione metallico e un legante poliamminocarbossilico, che può spesso essere superata eseguendo la titolazione a caldo. In altri casi, può accadere che il cambiamento di colore dell'indicatore è soppresso dalla presenza nel campione titolato di tracce di metalli pesanti che *bloccano* l'indicatore. In altri casi ancora, può non essere disponibile un indicatore metallocromico appropriato per il catione d'interesse.

Una gran parte delle difficoltà che si possono incontrare nella titolazione diretta si possono superare ricorrendo a una titolazione indiretta o *retrotitolazione*. In una retrotitolazione viene aggiunto con una buretta, alla soluzione titolata, un volume misurato della soluzione standard del legante poliamminocarbossilico, contenente un numero di moli in eccesso rispetto a quelli necessari per complessare il catione nella soluzione titolata. L'eccesso di legante, che non ha reagito con il catione titolato, viene determinato retrotitolando con una soluzione standard di un catione metallico.

Le retrotitolazioni possono superare il problema di una reazione lenta fra il catione metallico e il legante poliamminocarbossilico in quanto, dopo

l'aggiunta dell'eccesso di legante, la soluzione può essere riscaldata e lasciata riposare fino a quando la reazione fra il catione e il legante raggiunge l'equilibrio. Inoltre, la precipitazione di idrossidi solidi è evitata dall'eccesso di legante e anche il blocco dell'indicatore da parte di impurezze, che sono complessate dall'eccesso di legante. In una retrotitolazione vengono impiegate due burette e ciò consente di eseguire più misure del volume equivalente durante la stessa titolazione. Infatti, al termine di una prima titolazione, si può aggiungere alla soluzione titolata un piccolo volume aggiuntivo di soluzione standard di legante, per ristabilire il colore iniziale dell'indicatore. La titolazione è quindi ripresa e continuata fino a un nuovo punto di arresto. Ciò è vantaggioso nei casi in cui il viraggio dell'indicatore non è molto netto.

Alcuni dei complessi solubili dei metalli con gli acidi poliamminocarbossilici possono essere preparati allo stato solido sotto forma dei loro sali di sodio e/o di potassio, che sono prontamente solubili. Per esempio il sale  $\text{K}_2\text{MgEDTA} \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , e sali analoghi di zinco, rame, cobalto e manganese sono commercialmente disponibili. Questi sali complessi sono alla base di un ingegnoso modo di titolazione, che è chiamato *titolazione per sostituzione*, e che può essere impiegato in casi in cui una titolazione diretta non è possibile. Il metodo consiste nell'aggiungere alla soluzione da titolare un eccesso, per esempio, di  $\text{K}_2\text{MgEDTA} \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , in modo da provocare la seguente reazione fra il catione che si desidera titolare, M, e l'eccesso di  $\text{MgEDTA}^{2-}$ :



La costante della reazione (6.19) dipende dal rapporto fra le costanti di stabilità del complesso MEDTA e del complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$ , e per la maggior parte dei cationi metallici è a favore dei prodotti. A seguito della reazione (6.19), la determinazione del metallo M è ridotta alla determinazione del magnesio, che può essere fatta con una titolazione diretta essendo disponibili vari indicatori di sensibilità appropriata. Per esempio, il calcio può essere titolato direttamente, a  $\text{pH} = 10$ , per sostituzione con magnesio. Ciò è utile in quanto alcuni indicatori comuni, come il Nero Eriocromo T, danno un viraggio prematuro con il calcio, ma hanno una sensibilità adeguata per il magnesio.

Una titolazione per sostituzione si può anche eseguire impiegando altri complessi solubili. Per esempio, una procedura molto popolare per la determinazione dell'argento con un acido poliamminocarbossilico consiste nel sostituire l'argento con il nickel, che può essere titolato molto meglio dell'argento, per esempio, con EDTA in presenza dell'indicatore muresside. Nella procedu-



ra è impiegato il sale solubile  $K_2Ni(CN)_4$ , che aggiunto in eccesso alla soluzione contenente  $Ag^+$  provoca la reazione:



che riduce la determinazione dell'argento a quella del nickel.

Una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico può anche servire per determinare alcuni anioni attraverso una procedura indiretta. Questa consiste nel precipitare un sale dell'anione, che è quindi lavato e ridissolto. Nella soluzione risultante il catione del sale viene determinato per titolazione con un acido poliamminocarbossilico. Dal numero di moli del catione e dalla stechiometria del sale, il numero di moli dell'anione è prontamente determinato. Per esempio, si può determinare il fosfato indirettamente, precipitandolo sotto forma del molto insolubile  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  e determinando il magnesio per titolazione con EDTA in presenza di Nero Eriocromo T.

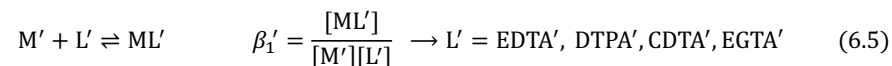
## Capitolo 7

### Curve di Titolazione

#### 7.1 Titolazioni dirette di cationi metallici con leganti poliamminocarbossilici.

##### 7.1.1 Calcolo della curva di titolazione

Quando i necessari dati sono disponibili, la costante condizionale di formazione del complesso fra un dato catione metallico e un acido poliamminocarbossilico può essere calcolata, come dimostrato nel precedente capitolo. Nell'ambito della strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi, la costante condizionale è tutto ciò che è richiesto per calcolare una curva di titolazione complessometrica che può essere analizzata per prevedere se una procedura pianificata fornisce i risultati attesi, o se una modifica di una titolazione descritta procura un miglioramento. Infatti, per la strategia delle reazioni fra gruppi, durante una titolazione con un legante poliamminocarbossilico, l'unica reazione che avviene nella soluzione titolata è la reazione fra gruppi (6.5):



In questo contesto, una curva di titolazione complessometrica è il grafico del log della concentrazione del gruppo  $M'$ ,  $\log[M']$ , o del logaritmo della concentrazione del gruppo  $L'$ ,  $\log[L']$ , in funzione del volume  $V_t$  di titolante aggiunto. In ogni punto della titolazione, individuato dal corrispondente valore di  $V_t$ , devono valere, fra le concentrazioni dei tre gruppi presenti nella soluzione, le seguenti relazioni da (7.1) a (7.3):

$$[ML'] = \beta_1' [L'] [M'] \quad (7.1)$$

← Espressione della costante condizionale →

$$[M'] + [ML'] = C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_t} \quad (7.2)$$

← Bilancio di massa del catione metallico M →

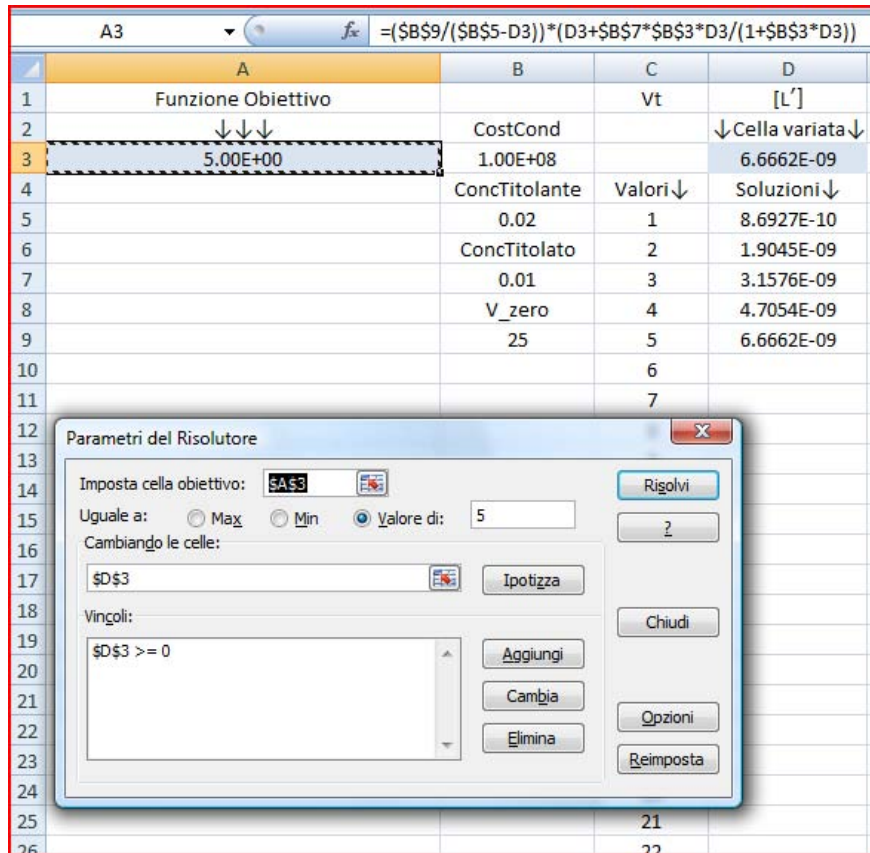


Figura 7.1 - Costruzione per punti della curva di titolazione con il componente <Risolutore> di MS Excel..

$$[L'] + [ML'] = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.3)$$

← Bilancio di massa del legante poliamminocarbosilico →

Le equazioni (7.1), (7.2) e (7.3) costituiscono un sistema di tre equazioni nelle tre concentrazioni di gruppo incognite  $[M']$ ,  $[L']$  e  $[ML']$ .

Sostituendo l'equazione (7.1) nei due bilanci di massa (7.2) e (7.3) si ha:

$$[M'] + \beta_1' [L'] [M'] = C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_t} \quad (7.4)$$

$$[L'] + \beta_1' [L'] [M'] = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.5)$$

Ricavando  $[M']$  dalla (7.4) si ha:

$$[M'] = \frac{C_M^0}{1 + \beta_1' [L']} \times \frac{V_0}{V_0 + V_t} \quad (7.6)$$

Sostituendo la (7.6) nella (7.5) si ottiene infine:

$$[L'] + \frac{C_M^0 \beta_1' [L']}{1 + \beta_1' [L']} \times \frac{V_0}{V_0 + V_t} = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.7)$$

L'equazione (7.7) è di secondo grado in  $[L']$  e può essere risolta analiticamente per ottenere  $[L']$  in funzione di  $V_t$ .

Tuttavia, essa può anche semplicemente essere riarrangiata nella forma (7.8):

$$\frac{V_0}{C_L^0 - [L']} \left( [L'] + \frac{C_M^0 \beta_1' [L']}{1 + \beta_1' [L']} \right) = V_t \quad (7.8)$$

che consente di ottenere punti della curva di titolazione con il <Risolutore> di MS Excel.

Ciò può essere fatto nella maniera più semplice come mostrato in Figura 7.1. In un foglio di Excel, in celle separate, sono scritti i parametri costanti della titolazione, cioè  $\beta_1'$ ,  $C_M^0$ ,  $C_L^0$  e  $V_0$ . In una serie di celle lungo una colonna, s'immettono poi i valori di  $V_t$  per cui si desidera calcolare punti sulla curva di titolazione. Le celle a fianco di ciascun  $V_t$  sono riservate per copiare i valori di  $[L']$ , calcolati dal <Risolutore> in corrispondenza di ciascun valore di  $V_t$ . In una cella (nella Figura 7.1 questa è la cella <A3>), che sarà in seguito la <Cella obiettivo> del <Risolutore>, si scrive la funzione al primo membro della (7.8), inserendo come valori dei parametri costanti della titolazione i riferimenti alle celle che li contengono. Si chiama quindi il <Risolutore>, e si

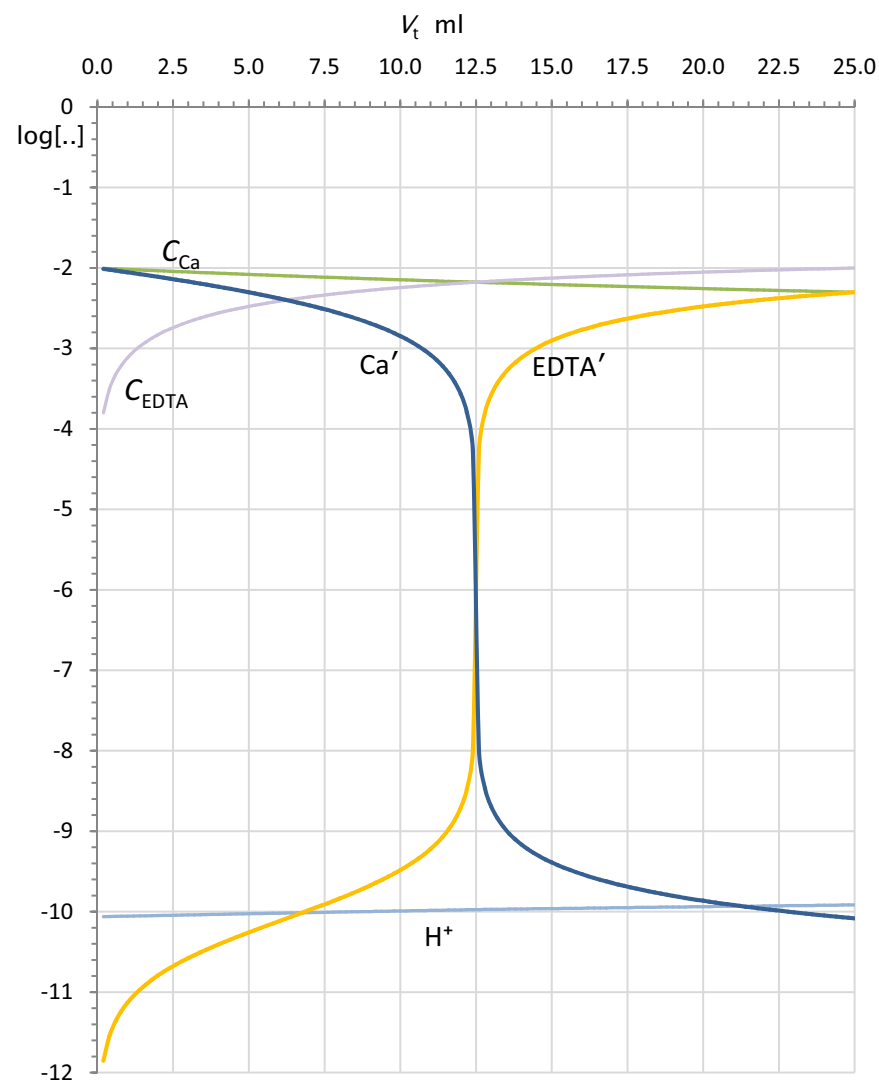


Figura 7.2 - Simulazione della titolazione di 25 ml di soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  0.010 M con soluzione standard 0.02 M di  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ , in un tampone 0.6 M  $\text{NH}_3$ /0.1 M  $\text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} \approx 10$ .

seleziona come <Cella obiettivo> la cella che contiene la funzione e come <Valore di:> il volume di titolante corrispondente al secondo membro dell'equazione (7.8). Nella casella di testo <Cambiando le celle:>, s'immette il riferimento a una cella che contiene un valore iniziale della variabile [L'] e in cui comparirà la soluzione. Nella sezione <Vincoli> si può immettere la condizione che le soluzioni siano positive. Facendo click sul bottone <Risolvi>, nella cella variata appare dopo breve tempo il valore di [L'] corrispondente al  $V_t$  corrente. Questo valore di [L'] è copiato nella cella del foglio sulla destra del corrispondente  $V_t$ , e il calcolo ripetuto modificando  $V_t$  nella casella di testo <Valore di:>.

Si possono calcolare in questo modo una serie di punti ([L'],  $V_t$ ) che possono essere poi elaborati per produrre un grafico della curva di titolazione  $\log[L']$  vs.  $V_t$  o  $\log[M']$  vs.  $V_t$ .

La forma della curva di titolazione di un catione metallico con un legante poli-amminocarbossilico dipende da tutti i parametri della titolazione (i.e.,  $\beta_1'$ ,  $C_M^0$ ,  $C_L^0$  e  $V_0$ ), com'è evidente dall'equazione (7.8).

$C_L^0$  e  $V_0$  sono sotto il diretto controllo del chimico. Essi possono essere modificati, in pratica, a piacere, ma di norma  $V_0$  è fra 25 e 50 ml e  $C_L^0$  può essere 0.01 - 0.05 M. Senza perdita di generalità, noi assumeremo che  $V_0 = 25$  ml e  $C_L^0 = 0.02$  M. Se  $C_L^0$  e  $V_0$  sono fissati la forma della curva di titolazione dipenderà esclusivamente da  $\beta_1'$ ,  $C_M^0$ .

Com'è stato detto in precedenza, noi giudicheremo la convenienza di una curva di titolazione dalla sua pendenza  $\xi$  nell'immediato intorno del punto equivalente. Una curva con un'elevata pendenza intorno al punto equivalente sarà giudicata più favorevole di una curva con una bassa pendenza. Infatti, un punto equivalente, in corrispondenza del quale la pendenza della curva di titolazione è elevata, potrà essere individuato sperimentalmente con maggiore facilità e i risultati della titolazione saranno più accurati.

Per esempio, nelle Figure 7.2 e 7.3 sono riportate le ipotetiche curve di titolazione di 25 ml di una soluzione 0.01 M di calcio con una soluzione standard 0.02 M di  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  in due diversi tamponi (Tampone1: 0.6 M  $\text{NH}_3$ /0.1 M  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{pH} \approx 10.0$ ; Tampone2: 1 M ammonio acetato ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ),  $\text{pH} \approx 7.0$ ). Nei grafici sono riportate sia la curva  $\log[\text{Ca}']$  che quella  $\log[\text{EDTA}']$  vs.  $V_t$ . Inoltre, sono riportate le curve delle concentrazioni analitiche del calcio e dell'EDTA nella soluzione titolata, rispettivamente  $\log C_{\text{Ca}}$  e  $\log C_{\text{EDTA}}$ .

Vi sono diversi aspetti delle Figure 7.2 e 7.3 che devono essere considerati con attenzione.

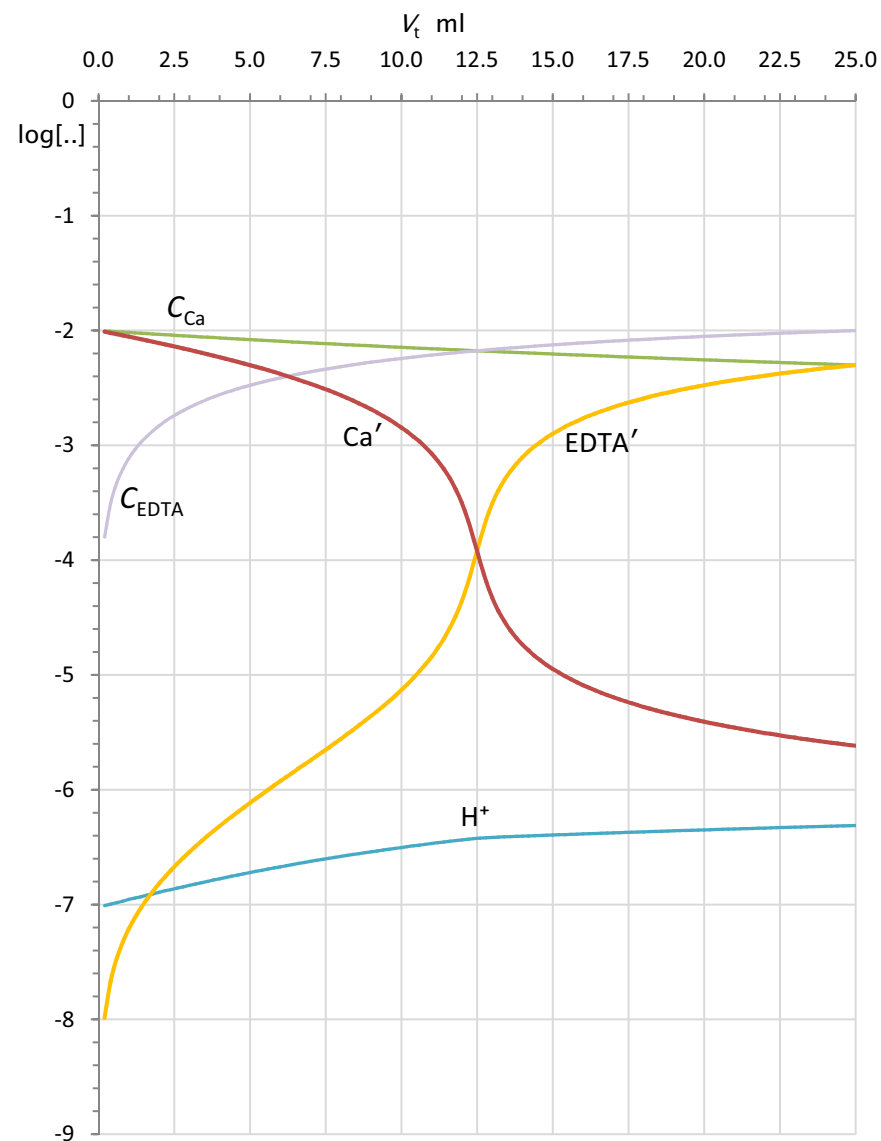


Figura 7.3 - Simulazione della titolazione di 25 ml di soluzione di Ca<sup>2+</sup> 0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, in un tampone 1 M NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO di pH ≈ 7.

*In primis*, è evidente, confrontando le due figure, che la titolazione del calcio è, in base al criterio sopraenunciato, più favorevole a pH ≈ 10 che a pH ≈ 7. Poiché tutti i parametri delle titolazioni sono tenuti costanti, eccetto β<sub>1</sub>' , è evidente che la differenza nella forma delle due curve di titolazione deve essere imputata al diverso valore della costante condizionale. In base a quanto detto nel capitolo precedente, vi sarà una diversa costante condizionale nei due casi, principalmente a causa della variazione del pH che modifica il grado di protonazione dell'EDTA e il coefficiente α<sub>EDTA</sub>. Tuttavia, osserva che le costanti condizionali sono costanti se l'ambiente in cui avviene la reazione di gruppo (i.e., Ca' + EDTA' ⇌ CaEDTA') resta invariato durante la titolazione. Questo non sarà mai esattamente il caso in una titolazione reale. Infatti, per esempio, sia nella titolazione di Figura7.2 che di Figura7.3, si ha una deriva, sebbene molto limitata, del pH durante la titolazione, dovuta all'aggiunta del titolante che oltre a diluire la soluzione introduce la specie H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>.

Tale modifica dell'ambiente causerà una variazione della costante condizionale.

Per esempio, nel caso della titolazione a pH ≈ 10, β<sub>1</sub>' = 1.13 × 10<sup>10</sup> a 1 ml, mentre, β<sub>1</sub>' = 1.11 × 10<sup>10</sup> a 25 ml. Per contro la costante condizionale della titolazione della Figura7.3 varia fra 1.4 × 10<sup>6</sup> e 4.1 × 10<sup>5</sup>, a causa della maggiore escursione del pH durante la titolazione.

Evidentemente, queste sono piccole variazioni, cosicché noi possiamo trattare le titolazioni come se la reazione fra gruppi avesse una precisa costante condizionale. Ciò che è importante rilevare è che la diminuzione della costante condizionale da ≈ 10<sup>10</sup> a ≈ 10<sup>6</sup> (passando dalla Figura7.2 alla Figura7.3) degrada la forma della curva titolazione in maniera drammatica.

Si può vedere che durante una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico, poiché la concentrazione C<sub>EDTA</sub> aumenta e quella del catione, C<sub>Ca</sub>, diminuisce, necessariamente, ad un certo punto, si avrà C<sub>EDTA</sub> = C<sub>Ca</sub>, o in generale:

$$C_L = C_M \quad (7.9)$$

Nelle figure 7.2 e 7.3 ciò si verifica a 12.5 ml. Nel punto della titolazione in cui è verificata la relazione (7.9), le due curve di titolazione hanno un punto di flesso e inoltre [Ca'] = [EDTA'], o in generale:

$$[M'] = [L'] \quad (7.10)$$

Il volume,  $V$ , in cui sono verificate le condizioni (7.9) e (7.10) è il punto equivalente,  $V_{eq}$ , e la determinazione di  $V_{eq}$  è l'obiettivo della titolazione. Il valore delle concentrazioni di gruppo  $[Ca']$  e  $[EDTA']$  al punto equivalente è denotato con  $[Ca']_{eq}$  e  $[EDTA']_{eq}$ , (o in generale con  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$ ). Il nostro criterio per determinare  $V_{eq}$  è di continuare la titolazione fino a che le concentrazioni dei gruppi hanno raggiunto i valori  $[Ca']_{eq}$  e  $[EDTA']_{eq}$  (o, in generale,  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$ ). Dalle Figure 7.2 e 7.3 si può vedere che, per le due titolazioni considerate,  $\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} \approx -6$  e  $\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} \approx -4$ . Questa differenza in  $[Ca']_{eq}$  e  $[EDTA']_{eq}$  è direttamente imputabile al diverso valore della costante condizionale. Infatti,  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$  si possono facilmente calcolare dalle equazioni (7.4) e (7.5) imponendo la condizione  $[M']_{eq} = [L']_{eq}$  che si applica al punto equivalente. Si ha:

$$[M']_{eq} + \beta_1' ([M']_{eq})^2 = C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_{eq}} \quad (7.11)$$

$$[L']_{eq} + \beta_1' ([L']_{eq})^2 = C_L^0 \frac{V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \quad (7.12)$$

Sottraendo la (7.12) dalla (7.11) si ha:

$$C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_{eq}} - C_L^0 \frac{V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} = 0 \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} = \frac{C_M^0 V_0}{C_L^0} \quad (7.13)$$

Sostituendo l'equazione (7.13) nell'equazione (7.11) si ha:

$$[M']_{eq} + \beta_1' ([M']_{eq})^2 = \frac{C_M^0 C_L^0}{C_M^0 + C_L^0} \quad (7.14)$$

L'equazione (7.14) può essere risolta per ottenere  $[M']_{eq}$  e, quindi, anche  $[L']_{eq}$  (poiché sono identici).

Tuttavia, in pratica, per valutare  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$ , non è mai necessario ricorrere alla soluzione dell'equazione (7.14). Infatti, valori approssimati di  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$  si ottengono considerando che, al punto equivalente, la reazione fra gruppi (6.5) ha prodotto una concentrazione del complesso,  $[ML']_{eq}$ , che è, ignorando la diluizione, uguale a  $C_M^0$ . Quindi, dall'equazione (7.1) si ha:

$$[ML'] = \beta_1' [L'] [M'] \xrightarrow{\text{yields}} [ML']_{eq} = \beta_1' [L']_{eq} [M']_{eq} \xrightarrow{\text{yields}} \\ \xrightarrow{\text{yields}} C_M^0 = \beta_1' ([M']_{eq})^2 \xrightarrow{\text{yields}} [M']_{eq} = [L']_{eq} = \sqrt{\frac{C_M^0}{\beta_1'}} \quad (7.15)$$

La forma logaritmica dell'equazione (7.15), che sarà usata ripetutamente in quel che segue, è:

$$\log[M']_{eq} = \log[L']_{eq} = \frac{1}{2} \log C_M^0 - \frac{1}{2} \log \beta_1' \quad (7.16)$$

Per esempio nel caso della Figura 7.2, l'equazione (7.16) fornisce:

$$\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} = \frac{1}{2} \log(0.010) - \frac{1}{2} \log(1.12 \times 10^{10}) = -6.0$$

Per confronto, la soluzione dell'equazione (7.14) darebbe:  $\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} = -6.11$ .

### 7.1.2 Titolazioni complessometriche visuali

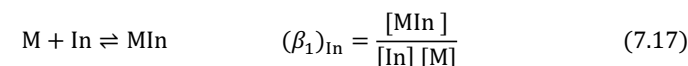
Nel paragrafo precedente, si è visto che una titolazione complessometrica deve essere continuata fino a che la concentrazione dei gruppi  $M'$  e  $L'$  raggiungono il valore  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$  dato dall'equazione (7.16). Quando ciò accade, la titolazione è arrestata e il volume di titolante aggiunto, che, in astratto, coincide con  $V_{eq}$ , è letto sulla buretta. Il numero di mmoli di titolante  $C_L^0 V_{eq}$  può essere calcolato e posto uguale al numero di mmoli del catione metallico nel volume  $V_0$  di soluzione titolata.

Resta, tuttavia, aperta la questione di come si possa stabilire in pratica quando le concentrazioni di gruppo hanno raggiunto il valore  $[M']_{eq}$  e  $[L']_{eq}$ .

Il modo più semplice, ed anche più usato nella pratica, per individuare il punto di fine di una titolazione complessometrica è quello di usare un *indicatore metallocromico*. Le titolazioni complessometriche che impiegano un indicatore metallocromico sono dette *visuali*, in quanto la fine della titolazione è segnalata da un repentino cambiamento del colore della soluzione, analogamente alle titolazioni AcidoBase visuali.

Tuttavia, il funzionamento e l'uso di un indicatore metallocromico è più involuto di quello di un indicatore AcidoBase.

In generale, un indicatore metallocromico,  $In$ , è un chelante che, analogamente ai leganti poliamminocarbossilici, forma un complesso,  $MIn$ , con il metallo titolato. La reazione fra l'indicatore e il metallo è, in generale, una semplice reazione 1 : 1, come quella del metallo con il titolante:



← Costante di formazione del complesso Metallo-Indicatore →

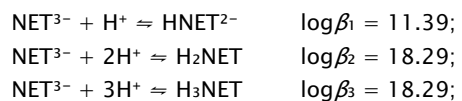
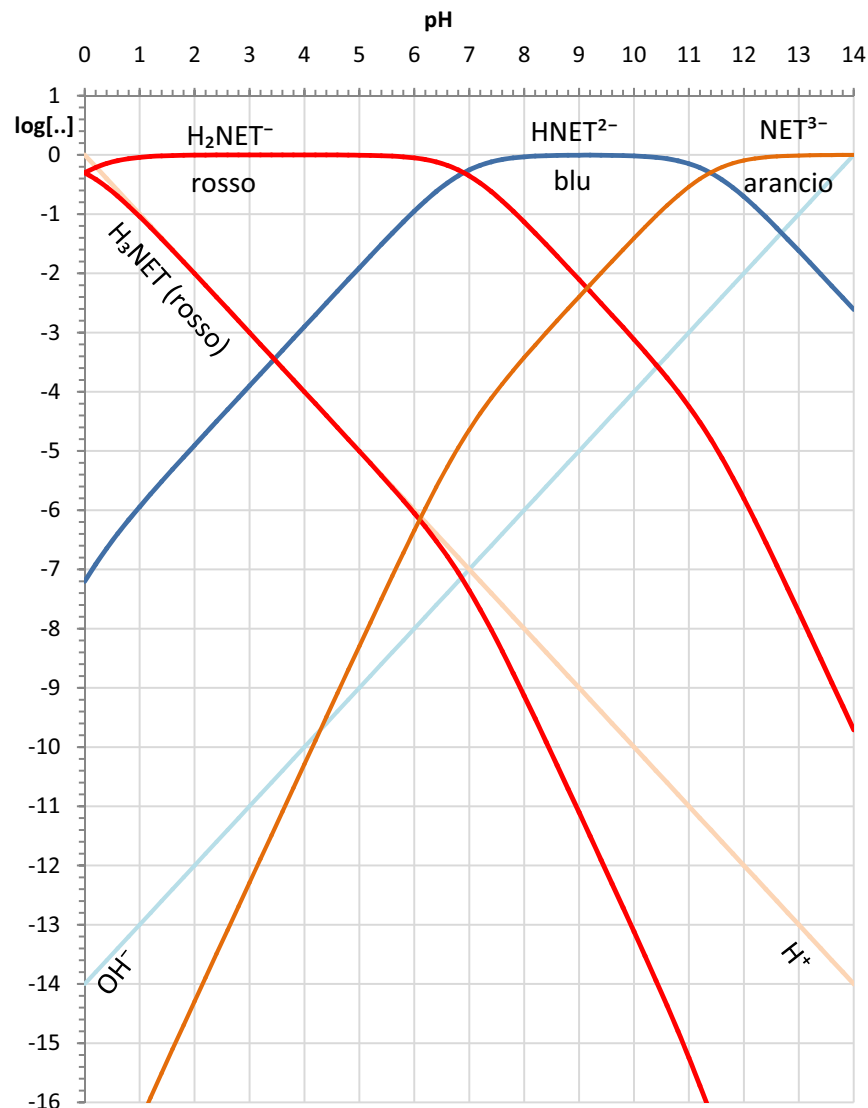
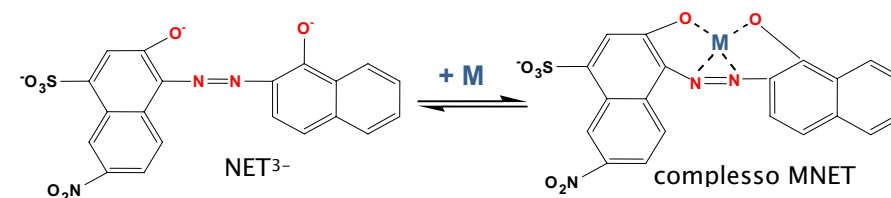


Figura 7.4 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1.0 M Nero Eriocromo T.

Tuttavia, per definizione, il chelante In, è un indicatore metallocromico poiché la forma libera, In, e il suo complesso con il catione M, MIn, hanno colori diversi, per cui una soluzione che contiene l'indicatore e il metallo avrà un colore che dipende dalle concentrazioni relative di In e di MIn.

Considera, per esempio, il caso del Nero Eriocromo T (abbreviato NET<sup>3-</sup> o NET), che è uno degli indicatori metallocromici più popolari. Il NET forma complessi 1 : 1, di colore rosso, con numerosi cationi metallici attraverso la seguente reazione, in cui il metallo M viene complessato da NET<sup>3-</sup>:



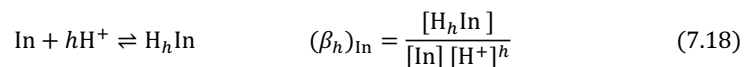
Evidentemente, se il complesso è rosso e l'indicatore libero è di un colore diverso da rosso, la soluzione sarà di colore rosso se [MNET] ≫ [NET] e, viceversa, avrà il colore dell'indicatore libero, se [NET] ≫ [MNET].

Per esempio, considera cosa accade durante la titolazione della soluzione 0.010 molare di Ca<sup>2+</sup> della Figura 7.2. Se prima di iniziare la titolazione si aggiunge alla soluzione una piccola quantità dell'indicatore, appare immediatamente la colorazione rossa del complesso CaNET<sup>-</sup>. Al procedere della titolazione, l'EDTA reagisce con il catione Ca<sup>2+</sup> formando il complesso CaEDTA<sup>2-</sup>, e la soluzione viene depauperata da Ca<sup>2+</sup>. Quando la concentrazione di Ca<sup>2+</sup> è diventata sufficientemente bassa, l'EDTA<sup>4-</sup> attaccherà il complesso CaNET<sup>-</sup> (CaNET<sup>-</sup> + EDTA<sup>4-</sup> ⇌ CaEDTA<sup>2-</sup> + NET<sup>3-</sup>) e ciò provocherà la scomparsa del colore rosso dalla soluzione. Ciò, ovviamente, richiede che il complesso del calcio con il NET sia meno stabile di quello del calcio con l'EDTA, poiché in caso contrario l'EDTA non sarà in grado di decomporre il complesso del calcio con il NET e non si avrà alcuna variazione di colore.

Tuttavia, questa descrizione del funzionamento di un indicatore metallocromico solleva molte questioni.

La prima questione è che, anche se ciò può apparire paradossale, un indicatore metallocromico non è sempre un indicatore metallocromico. Infatti, considera che un indicatore metallocromico è un legante e che come tutti i leganti esso è una base e può, quindi, essere protonato.

Le proprietà AcidoBase di un indicatore metallocromico sono sintetizzate, analogamente a quelle del legante poliamminocarbossilico, nelle costanti di protonazione  $(\beta_h)_{In}$ :



e possono essere visualizzate costruendo un grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore. Per esempio, la Figura7.4 è il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare NET. Prego nota che, per ragioni che saranno dette più avanti, è stata rappresentata una concentrazione di indicatore che è enormemente maggiore di quella usata nella pratica, che non eccede  $\approx 10^{-5}$  molare.

Dalla Figura7.4, si può vedere che  $NET^{3-}$  può essere protonato fino a  $H_3NET$  e che le quattro differenti forme ( $NET^{3-} \rightarrow HNET^{2-} \rightarrow H_2NET^- \rightarrow H_3NET$ ) hanno colori diversi. Ciò implica che il NET, prima di essere un indicatore metallocromico è un indicatore AcidoBase. In particolare,  $H_2NET^-$ , che predomina su un ampio intervallo di pH, da  $\approx 0$  a  $\approx 7$ , è di colore rosso, e cioè dello stesso colore dei complessi MNET. Quindi, poiché la forma libera e quella complessata del NET hanno lo stesso colore, nell'intervallo di pH fra 0 e 7, si deve concludere che il NET non è un indicatore metallocromico, se usato in una soluzione che ha un pH in cui predomina  $H_2NET^-$ . Tuttavia, al di fuori di questo intervallo di pH, il NET è un indicatore metallocromico. Per esempio, fra  $pH \approx 7$  e  $\approx 11$ , il NET è un ottimo indicatore metallocromico, poiché la forma  $HNET^{2-}$  è di colore blu e, quindi, di colore molto diverso dal rosso dei complessi MNET.

Per esempio, il NET può essere un indicatore metallocromico per il calcio nella titolazione di Figura7.2, che è condotta a  $pH \approx 10$ , ma il NET non potrà in nessun caso essere considerato un indicatore per il calcio nella titolazione di Figura7.3, a  $pH \approx 7$ .

Quanto detto a proposito del NET si può estendere a tutti gli indicatori metallocromici. Cioè, essi sono indicatori metallocromici solo in definiti intervalli di pH in cui la forma libera dell'indicatore e la forma complessata hanno colori diversi.

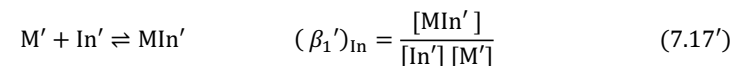
Una seconda questione sorge dalla condizione che noi vogliamo che il cambiamento di colore dell'indicatore non abbia luogo in un momento qualsiasi della titolazione ma nel momento in cui la concentrazione del gruppo  $M'$  è uguale a  $[M']_{eq}$ . Cioè, noi vogliamo che il viraggio dell'indicatore abbia luogo il più vicino possibile al punto equivalente. Per esempio, se noi pensiamo di

usare il NET come indicatore del calcio nella titolazione di Figura7.2, che ha  $[Ca']_{eq} = 10^{-6.1}$  molare, allora sarà necessario che il complesso  $CaNET^-$ , che impartisce un colore rosso alla soluzione durante tutta la titolazione, venga decomposto a  $HNET^{2-}$ , di colore blu, esattamente quando  $\log[Ca'] = -6.1$ .

Se ciò avverrà o no, dipende essenzialmente dalla costante di formazione,  $(\beta_1)_{In}$ , del complesso  $MIn$  (equazione (7.17)), dalle costanti di protonazione,  $(\beta_h)_{In}$ , dell'indicatore (equazione (7.18)) e dalla composizione dell'ambiente.

Il modo più semplice per stabilire se un indicatore è appropriato per una certa titolazione è di applicare alla reazione metallo - indicatore lo stesso trattamento applicato alla reazione metallo - acido poliamminocarbossilico. Cioè, noi estendiamo alla reazione (7.17) la strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi.

Il primo step sarà quindi quello di trasformare la reazione (7.17) in una reazione fra gruppi di specie, seguendo la solita procedura di segnare ciascuna specie della reazione con un apice, per trasformare le specie in gruppi di specie. Dalla reazione (7.17) si ha:



← Costante condizionale della reazione fra gruppi del metallo con l'indicatore. →

La costante condizionale della reazione (7.17') sarà connessa alla costante assoluta di formazione del complesso  $MIn$  dalla solita relazione generale (4.17), che in questo caso si scrive:

$$(\beta_1')_{In} = \frac{[MIn']}{[In'] [M']} = \frac{[MIn] \alpha_{MIn}}{[In] \alpha_{In} \times [M] \alpha_M} = (\beta_1)_{In} \frac{\alpha_{MIn}}{\alpha_{In} \times \alpha_M} \quad (7.19)$$

← relazione fra la costante condizionale e la costante assoluta del complesso  $MIn$  →

La composizione dei gruppi di specie che compaiono nella reazione fra gruppi (7.17') è come segue.

Il gruppo di specie  $M'$  ha esattamente lo stesso significato che esso ha nella reazione (6.5) di formazione del complesso del metallo con il legante poliamminocarbossilico. Ciò è evidente, se si considera che le reazioni fra gruppi del metallo con il legante poliamminocarbossilico e con l'indicatore hanno luogo nella stessa soluzione. Ciò implica che il coefficiente  $\alpha_M$  che compare nella (7.19) è già stato valutato durante la valutazione della costante



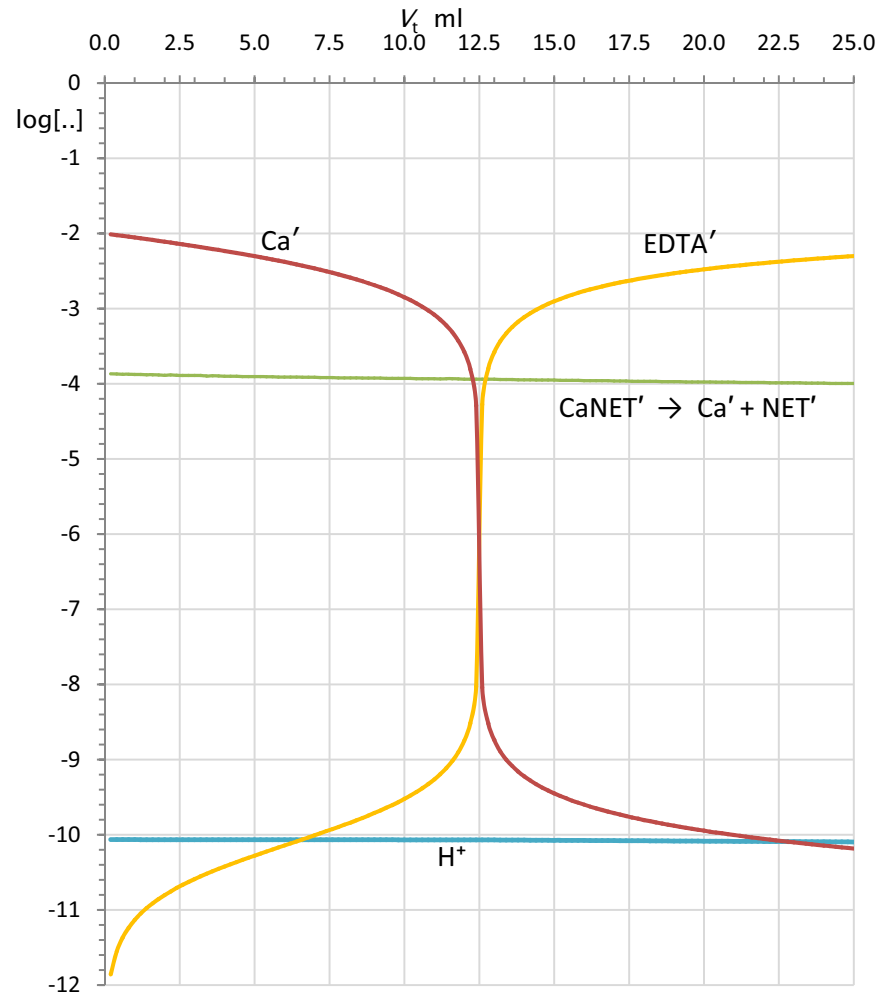


Figura 7.5 - Curve di titolazione di 25 ml di soluzione di  $\text{Ca}^{2+}$  0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ , in un tampone 0.6 M  $\text{NH}_3$  | 0.1 M  $\text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} \approx 10$ .

Nel grafico è visualizzata la curva rappresentante il  $-\log$  della costante condizionale del complesso  $\text{CaNET}'$ , che individua sulla curva di titolazione  $\log[\text{Ca}']$  vs.  $V_t$ , il punto di transizione del NET sotto le condizioni della titolazione.,

condizionale della reazione del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico, e non deve quindi essere rivalutato.

Il gruppo  $\text{In}'$  comprende la forma completamente deprotonata dell'indicatore e tutti i suoi prodotti di protonazione. Il gruppo  $\text{MIn}'$  comprende, come al solito, il complesso puro  $\text{MIn}$  ed eventuali complessi acidi e/o basici (e.g.,  $\text{MHIn}$ ,  $\text{M(OH)In}$ ).  $\alpha_{\text{In}}$  e  $\alpha_{\text{MIn}}$  si valutano esattamente nello stesso modo in cui sono valutati  $\alpha_{\text{L}}$  e  $\alpha_{\text{ML}}$  per il legante poliamminocarbossilico, ma, ovviamente, vanno usate le costanti di protonazione dell'indicatore e le costanti di formazione delle specie miste dal complesso  $\text{MIn}$ . Per esempio, un modo molto conveniente di valutare  $\alpha_{\text{NET}}$  è di usare il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare NET di Figura7.4. Infatti,  $-\log\alpha_{\text{NET}}$  coincide ad ogni pH con  $\log[\text{NET}^{3-}]$ . Per esempio,  $\alpha_{\text{NET}} = 1$  a  $\text{pH} \gtrsim 12$ , dove predomina la forma completamente deprotonata  $\text{NET}^{3-}$ , e aumenta velocemente al diminuire del pH. A  $\text{pH} = 10$ ,  $\alpha_{\text{NET}} = 10^{1.4}$ , il che comporta una diminuzione della costante condizionale rispetto alla costante assoluta.

La costante condizionale  $(\beta_1')_{\text{In}}$  ha un significato molto semplice e diretto rispetto al nostro problema. Questo si può vedere meglio riscrivendo l'espressione della costante condizionale in forma logaritmica.

Dall'equazione (7.17') si ha:

$$\log(\beta_1')_{\text{In}} + \log[\text{M}'] = \log \frac{[\text{MIn}']}{[\text{In}']} \quad (7.20)$$

L'indicatore cambia colore al *punto di transizione* quando  $[\text{In}'] = [\text{MIn}']$ , e ciò evidentemente accadrà quando  $\log[\text{M}'] = -\log(\beta_1')_{\text{In}}$ .

Quindi, al *punto di transizione* dell'indicatore,  $\log[\text{M}']$  è uguale al logaritmo della costante condizionale di formazione del complesso metallo indicatore cambiato di segno. Questo è davvero un risultato inaspettatamente semplice. L'indicatore appropriato per una data titolazione è quello per cui il logaritmo della costante condizionale cambiato di segno è  $\cong \log[\text{M}']_{\text{eq}}$ .

Per esempio, la costante condizionale di formazione del complesso calcio - NET, sotto le condizioni della titolazione di Figura7.2, risulta essere  $\log(\beta_1')_{\text{NET}} \cong 3.8$ . Ciò implica che il viraggio del NET si osserverà quando  $\log[\text{Ca}'] \cong -3.8$ , e cioè prima che sia stato raggiunto il punto equivalente ( $\log[\text{Ca}']_{\text{eq}} = -6.1$ ). Ciò è mostrato visualmente nella Figura7.5, dove è riportata, insieme con la curva di titolazione, anche una curva che rappresenta  $-\log(\beta_1')_{\text{NET}}$ . Evidentemente, se il NET è usato come indicatore per il calcio, sotto le condizioni della titolazione di Figura7.2, si otterrà un viraggio molto



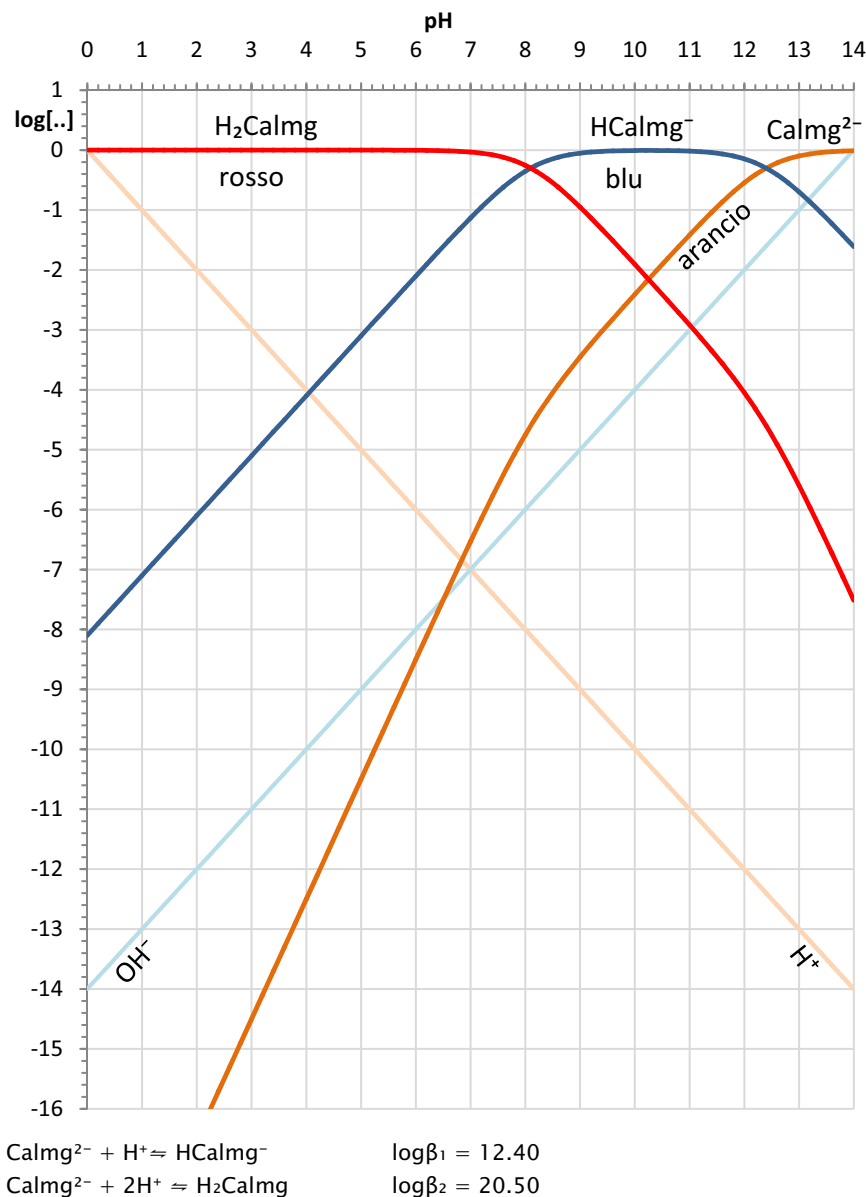


Figura 7.6 – Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore Calmagite 1 M. La calmagite forma complessi rossi con numerosi metalli.

premature. Per descrivere una tale situazione si dice che il NET non ha, nelle condizioni descritte, una *sensibilità* adeguata per il calcio. In particolare, il NET avrebbe una sensibilità troppo bassa per il calcio e sarebbe quindi richiesto un indicatore con una sensibilità più alta. Si può quindi capire che la sensibilità di un indicatore è connessa con la costante condizionale del complesso metallo - indicatore e aumenta all'aumentare di tale costante. Un indicatore di elevata sensibilità forma complessi molto stabili con il catione titolato e ha un punto di transizione a bassi valori di  $[M']$ .

Un indicatore, che ha sotto determinate condizioni una sensibilità adeguata per un dato metallo, può nella pratica risultare insoddisfacente, se la velocità con cui si forma il complesso metallo - indicatore e/o la sua reazione con il legante poliamminocarbossilico non sono rapide, sulla scala dei tempi di una titolazione. Infatti, se il complesso dell'indicatore si decompone lentamente, si avrà un passaggio lento dal colore del complesso a quello dell'indicatore libero, e ciò, in pratica, significa che la titolazione sarà arrestata con ritardo. Un tale stato di cose è di solito descritto dicendo che il metallo *blocca* l'indicatore. Per esempio, un caso molto noto è proprio il blocco del NET da parte del calcio, che esclude ogni possibilità di usare il Nero Eriocromo T come indicatore del calcio.

### 7.1.3 Uso degli indicatori metallocromici

Una difficoltà nell'uso degli indicatori metallocromici può sorgere dal fatto che  $\log[M']_{\text{eq}}$  di una titolazione complessometrica con un acido poliamminocarbossilico dipende dalla concentrazione del catione metallico. Infatti, secondo l'equazione (7.16) si ha:

$$\log[M']_{\text{eq}} = \frac{1}{2}\log C_M^0 - \frac{1}{2}\log\beta_1' \quad (7.16)$$

Tuttavia, questa è una difficoltà apparente in quanto una titolazione complessometrica è, nella pratica, eseguita con una concentrazione di metallo fra  $\approx 5 \times 10^{-4}$  e  $\approx 5 \times 10^{-2}$  molare, il che comporta una variazione di solo  $\approx 1$  unità logaritmica nel  $\log[M']_{\text{eq}}$ , intorno al valore calcolato dalla (7.16) assumendo  $C_M^0 = 10^{-2}$  molare (che è all'incirca il valore centrale della concentrazione del metallo nell'intervallo fra  $5 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-2}$  molare).

Usando come valore di riferimento  $\log C_M^0 = -2$ , dalla relazione (7.16) si ha:

$$\log[M']_{\text{eq}} = -1 - \frac{1}{2}\log\beta_1'$$

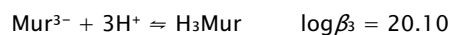
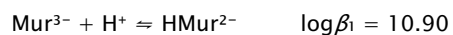
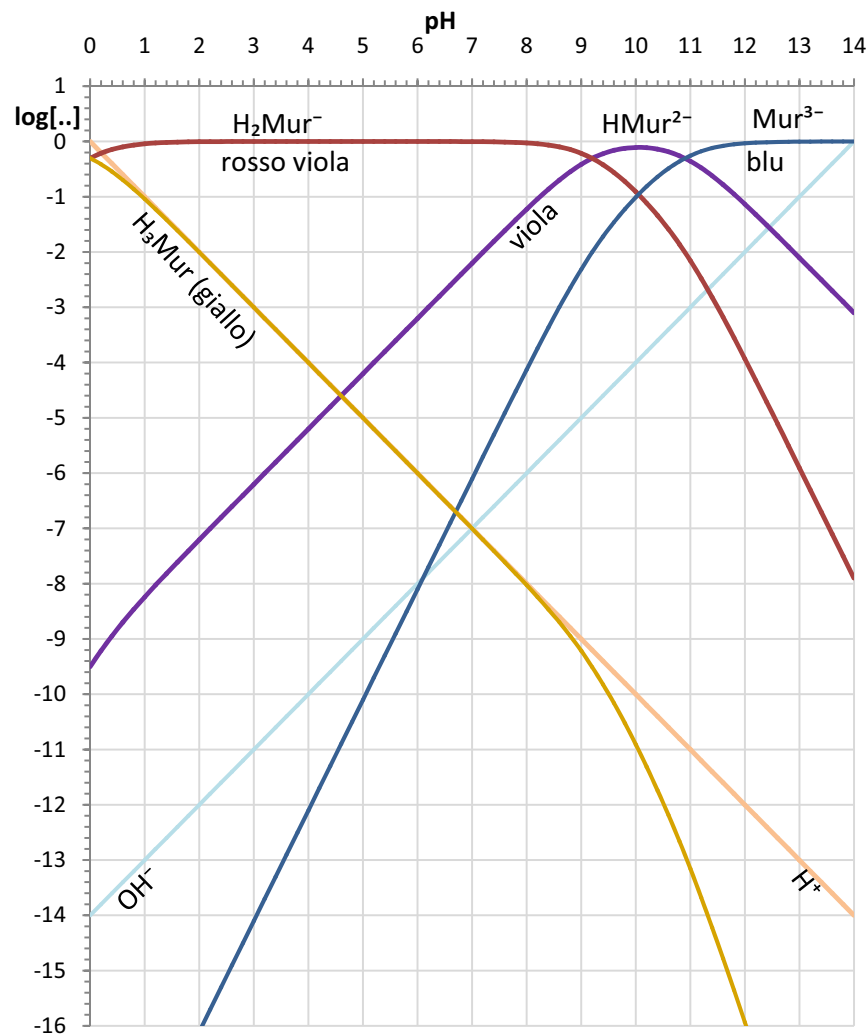


Figura 7.7 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore muresside 1 M. La muresside forma un complesso rosso con calcio e complessi gialli con alcuni cationi dipositivi di transizione.

Poiché l'indicatore appropriato è quello che ha  $-\log(\beta_1')_{\text{In}} \cong \log[M']_{\text{eq}} + 1$ , risulta la seguente relazione (7.21), fra la costante condizionale del complesso del metallo con l'acido poliamminocarbossilico e la costante condizionale del complesso con l'indicatore:

$$\sqrt[2]{\beta_1'} \quad \log(\beta_1')_{\text{In}} \cong \frac{1}{2} \log \beta_1' \quad (7.21)$$

Il significato della (7.21) è che, per la titolazione di un catione metallico con un acido poliamminocarbossilico, è appropriato un indicatore, che formi con il catione titolato un complesso che ha una costante condizionale circa uguale alla radice quadrata della costante condizionale del complesso del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico.

Per esempio, nel caso della titolazione di 0.010 M calcio rappresentata nella Figura 7.2, la costante condizionale di CaEDTA è  $\beta_1' = 1.12 \times 10^{10}$ . Secondo il criterio espresso dalla (7.21), sarà necessario un indicatore metallocromico con  $(\beta_1')_{\text{In}} \cong \sqrt{1.12 \times 10^{10}} \approx 10^5$ , sotto le condizioni della titolazione.

Durante una titolazione complessometrica si fa un uso interno dell'indicatore metallocromico, che è aggiunto alla soluzione titolata sotto forma di una soluzione diluita o sotto forma solida, diluito in una polvere inerte di NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La concentrazione dell'indicatore nella soluzione titolata non eccede di norma  $10^{-5} - 10^{-6}$  molare.

La maggior parte degli indicatori metallocromici noti appartiene a pochi tipi strutturali (vedi Appendice 1 per le formule di struttura degli indicatori più comuni). Molti indicatori comuni, come la serie degli Eriocromi e il PAN, appartengono alla famiglia dei coloranti azoici e presentano nella struttura il gruppo azoico  $-\text{N} = \text{N}-$ . Altri indicatori metallocromici, come il pirocatecolo violetto, il cosiddetto ftaleina complexone, la calceina e l'arancio xilenolo risalgono ai tipi strutturali delle ftaleine e sulfonftaleine. Alcuni indicatori, come l'acido salicilico, sulfosalicilico e il tiron, sono semplicemente dei composti fenolici sostituiti e sono utili per applicazioni particolari.

Lo sviluppo delle titolazioni complessometriche per la determinazione di metalli è stato reso possibile dalla sintesi e studio di un nutrito gruppo di indicatori metallocromici di elevata sensibilità. Presentemente, non è lontano dal vero pensare che sia disponibile un indicatore appropriato per quasi ogni catione metallico che può essere titolato con un acido poliamminocarbossilico. Ciò è specialmente vero per l'EDTA ed è probabilmente il principale fattore che ha determinato la larga prevalenza dell'uso dell'EDTA sugli altri acidi poliamminocarbossilici, come si potrà giudicare dalla successiva discussione.

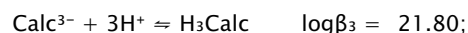
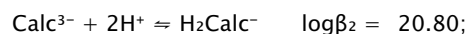
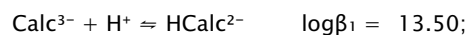


Figura 7.8 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore calcon 1 M. Il calcon forma un complesso rosso con calcio e complessi rosa con alcuni cationi di transizione.

Conoscere la struttura dell'indicatore non è indispensabile per il suo uso. Tuttavia, è necessario, secondo quanto detto nel paragrafo precedente, conoscere le costanti di protonazione dell'indicatore e i colori delle sue varie forme protonate. Questi dati servono per calcolare la costante condizionale del complesso del catione metallico target con l'indicatore e per stabilire i colori fra cui avverrà il viraggio.

Com'è stato dimostrato sopra, la maniera più produttiva di riportare le proprietà AcidoBase di un indicatore è di fornire un grafico logaritmico AcidoBase, come quello di Figura 7.4, costruito per una concentrazione 1 molare dell'indicatore, e in cui sono riportati i colori delle diverse forme protonate. Un tale grafico fornisce una visione immediata delle proprietà AcidoBase dell'indicatore e serve anche per leggere e valutare rapidamente il valore di  $\alpha_{in}$  a un dato pH. Ciò allevia di molto il tedio dei calcoli algebrici che si devono eseguire per stabilire se un dato indicatore ha una sensibilità appropriata per un dato metallo. Il solo inconveniente di questa procedura è lo spazio occupato. Cionondimeno nelle Figure 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 e 7.10 sono presentati i grafici logaritmici AcidoBase degli indicatori metallocromici di uso più frequente, che verranno impiegati per leggere  $\alpha_{in}$  negli esempi che seguono, alleggerendo di molto i calcoli e i dati da fornire per ogni esempio. Di solito, l'unico altro dato che è necessario fornire è la costante di formazione e il colore del complesso dell'indicatore con un dato catione target e, in casi particolari, le costanti di formazione e i colori di eventuali specie miste.

La muresside, Figura 7.7, è stato il primo indicatore usato per la determinazione diretta del calcio con EDTA. La titolazione è eseguita a  $\text{pH} \approx 12$ , alcalinizzando il campione con 2 molare NaOH. L'aggiunta di una piccola quantità di muresside sviluppa un colore salmone che cambia a porpora alla fine della titolazione. Anche il calcon, Figura 7.8, può essere usato per la determinazione del calcio a pH maggiori di dodici. Il viraggio dal rosso al blu è molto più netto di quello della muresside, e il calcon ha praticamente sostituito la muresside come indicatore del calcio.

Il Nero Eriocromo T è senz'altro l'indicatore più popolare. Adattando opportunamente l'ambiente di titolazione, serve sia per la determinazione del magnesio che di cationi di transizione di metalli di transizione come zinco, cadmio e piombo in ambiente ammoniacale. Il rame, il nickel, il cobalto, il ferro(III) e l'alluminio bloccano il NET, anche se presenti in tracce. Quando possibile, il blocco del NET può essere evitato aggiungendo cianuro alla soluzione che maschera gli elementi bloccanti.

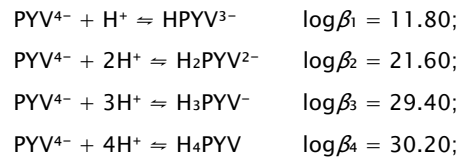
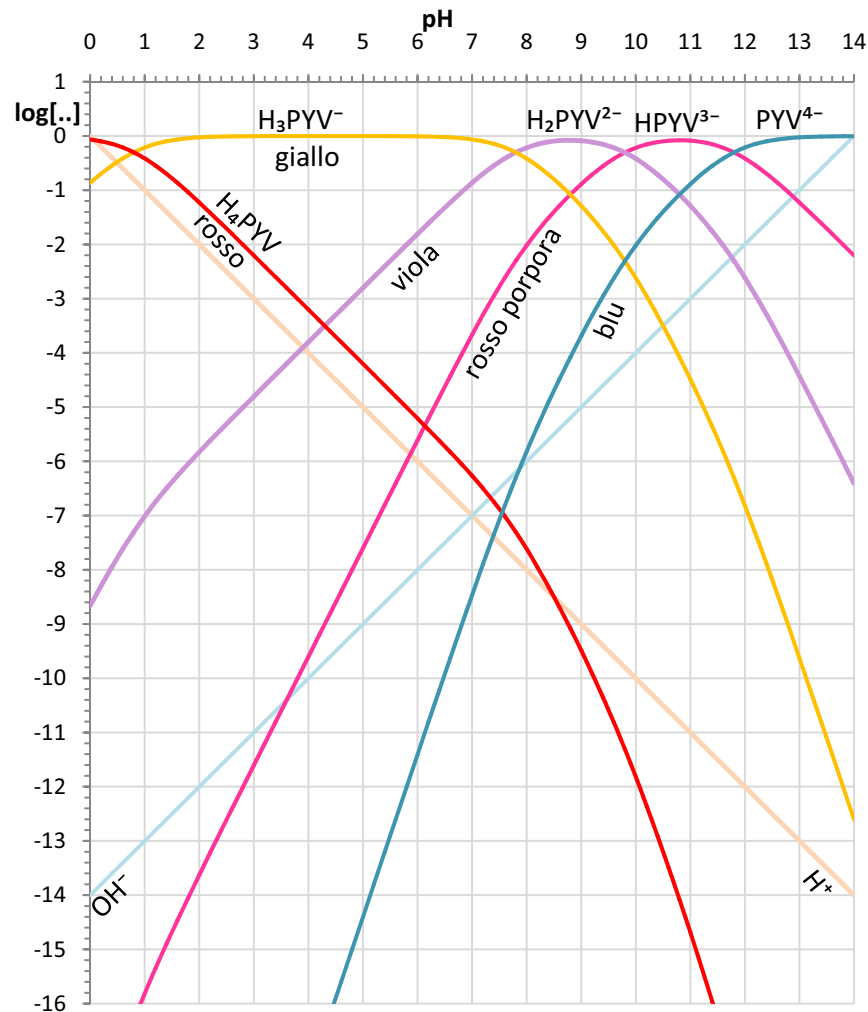
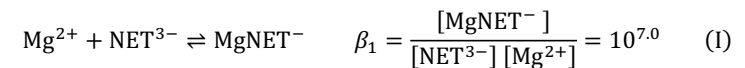


Figura 7.9 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore picrocatecol violetto 1 M. Il violetto di picrocatecol forma complessi blu con numerosi cationi dipositivi di transizione.

La calmagite, Figura7.6, è un ottimo sostituto del NET. Anche il picrocatecol violetto, Figura7.9, può essere sostituito al NET in molte titolazioni con EDTA a pH alcalini ed è meno sensibile al blocco da parte di metalli pesanti. Il cambiamento di colore è da blu a viola. Tuttavia il campo di applicazione elettivo del picrocatecol violetto è la determinazione di metalli pesanti come  $\text{Bi}^{3+}$ , e  $\text{Th}^{4+}$  in ambiente nettamente acido, a pH fra 1 e 2. Il cambiamento di colore è da blu a giallo. Il PAN, Figura7.10, è usato come indicatore nella retrotitolazione dell'EDTA con soluzione standard di  $\text{Cu}^{2+}$  in ambiente acido.

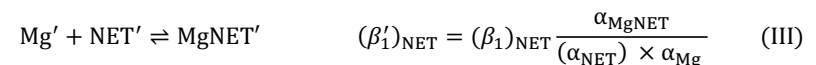
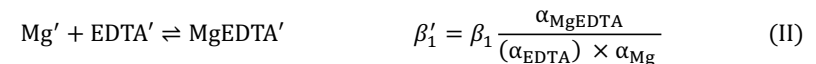
#### ESEMPIO I

Il Nero Eriocromo T è proposto come indicatore per la titolazione di  $\text{Mg}^{2+}$  con una soluzione standard 0,02 M di EDTA, in un ambiente di  $\text{pH} \approx 10$ , costituito da un tampone 5 M  $\text{NH}_3$  + 1 M  $\text{NH}_4^+$ . La costante di formazione del complesso  $\text{MgNET}^-$ , che è di colore rosso, è:



Considerato che la costante di formazione del complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$  è  $10^{8.83}$ , la costante di formazione dell'idrossocomplesso  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  è  $10^{2.58}$  e che quella degli amminocomplessi  $\text{Mg}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  sono rispettivamente  $10^{0.23}$ ,  $10^{0.08}$  e  $10^{-0.30}$ , valuta se il Nero Eriocromo T è un indicatore appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte. Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare  $\alpha_{\text{EDTA}}$  e  $\alpha_{\text{NET}}$ .

A  $\text{pH} = 10$ , il NET è un possibile indicatore per il magnesio, poiché il suo complesso è di colore rosso mentre la forma libera dell'indicatore ( $\text{HNET}^{2-}$ ) è blu. Per vedere se il viraggio avverrà in prossimità del punto equivalente, si deve considerare che nella soluzione hanno luogo le due reazioni fra gruppi (II) e (III), e di queste devono essere valutate le costanti condizionali:



Ciò come al solito implica una serie di noiosi calcoli algebrici che servono per calcolare i coefficienti alfa. Questi sono notevolmente abbreviati leggendo  $\alpha_{\text{EDTA}}$  dalla Figura6.6 e  $\alpha_{\text{NET}}$  dalla Figura7.4.

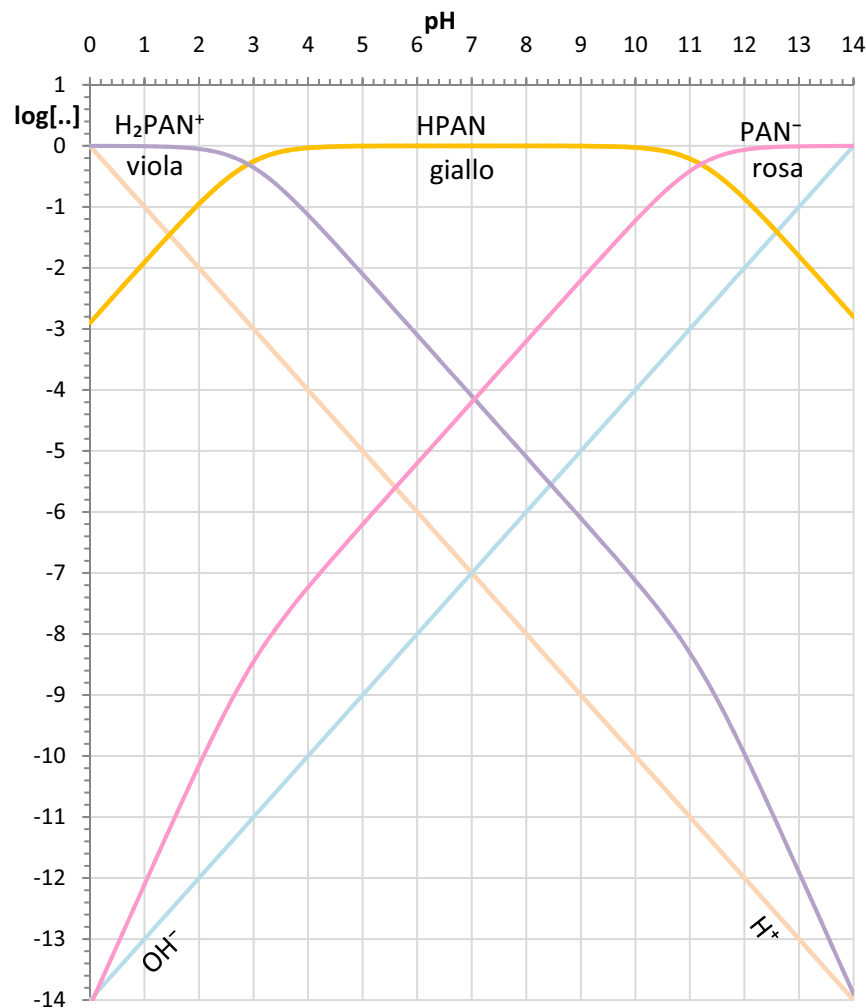


Figura 7.10 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore PAN 1 M. Il PAN forma complessi rossi con  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ .

Si ha:

$$-\log\alpha_{\text{EDTA}} = -0.37 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{\text{EDTA}} = 2.34 \quad (\text{IV})$$

$$-\log\alpha_{\text{NET}} = -1.37 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{\text{NET}} = 23.4 \quad (\text{V})$$

Resta quindi solo da valutare  $\alpha_{\text{Mg}}$ , e ciò è fatto algebricamente usando le costanti di formazione dell'unico idrossocomplesso e degli aminocomplessi del magnesio. Si ha:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 10^{2.58}[\text{OH}^-] + 10^{0.23}[\text{NH}_3] + 10^{0.08}[\text{NH}_3]^2 + 10^{-0.3}[\text{NH}_3]^3 = 102 \quad (\text{VI})$$

Poiché, a  $\text{pH} = 10$ , non sono formati complessi misti si può assumere:

$$\alpha_{\text{MgEDTA}} = \alpha_{\text{MgNET}} = 1 \quad (\text{VII})$$

Dalle relazioni (II) e (III) si ottiene infine:

$$\beta'_1 = 10^{8.83} \frac{1}{2.34 \times 102} = 2.83 \times 10^6$$

$$(\beta'_1)_{\text{NET}} = 10^7 \frac{1}{23.4 \times 102} = 4.2 \times 10^3$$

Se si assume una concentrazione di magnesio di 0.010 molare,  $\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -4.2$ , mentre il punto di transizione del NET è a  $\log[\text{Mg}'] = -\log(\beta'_1)_{\text{NET}} = -3.6$ . In astratto, il punto di transizione capita  $\approx 0.6$  unità logaritmiche prima del punto equivalente. Tuttavia, considerato che la completa distruzione del complesso  $\text{MgNET}'$  avviene  $\approx 1$  unità logaritmica oltre il punto di transizione (cioè quando il rapporto  $[\text{Mn}']/[\text{In}'] \cong 0.1$  nell'equazione (7.20)), si può concludere che il NET è un indicatore appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte.

Ciò si può anche dedurre dalla Figura 7.11, in cui è presentata una simulazione della titolazione descritta, che è di grande importanza pratica.

Prego nota che la costante condizionale del complesso del magnesio con l'indicatore aumenta al progredire della titolazione, a causa della diminuzione del coefficiente  $\alpha_{\text{Mg}}$  dovuta alla diminuzione per diluizione di  $[\text{NH}_3]$ .

////

#### ESEMPIO II

Il Nero Eriocromo T è instabile in soluzione, probabilmente a causa della presenza nella molecola sia di un gruppo nitro ossidante che di un gruppo azoico riducente. La calmagite deriva dal NET per sostituzione del gruppo nitro con un gruppo metile ed è stabile in soluzione. La costante di formazione del complesso

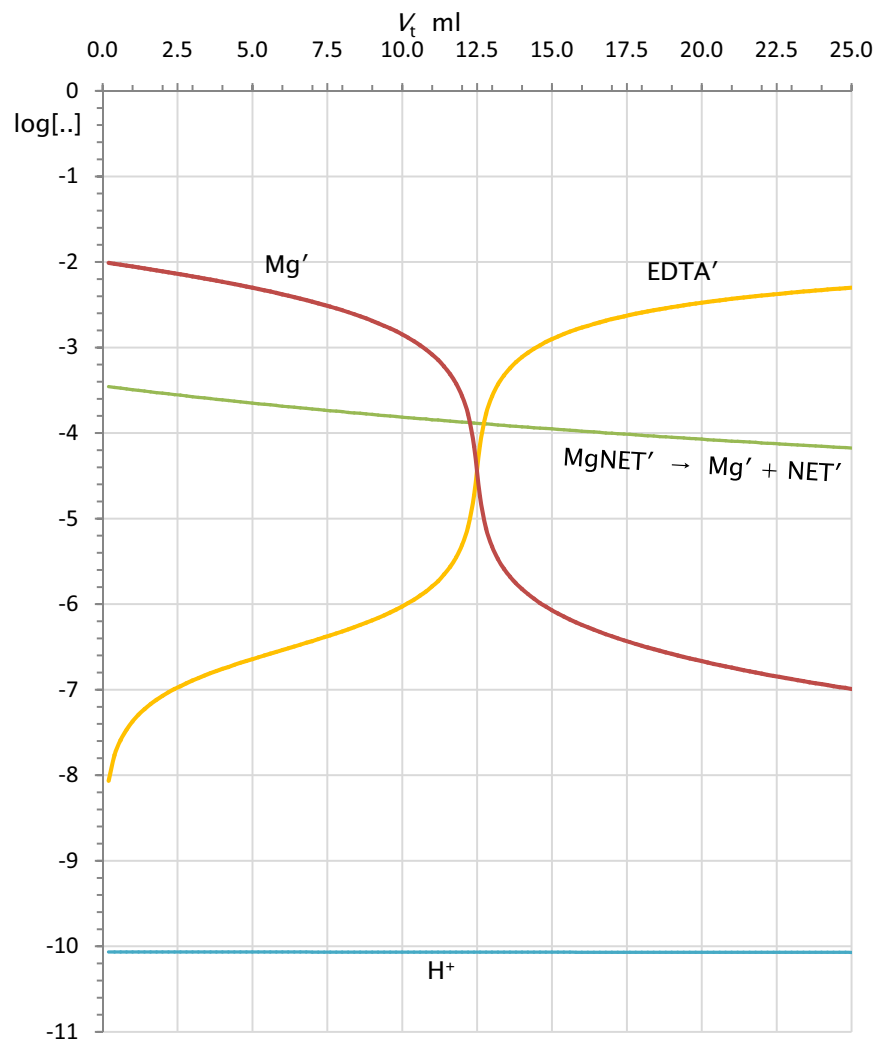


Figura 7.11 - Titolazione di 25 ml di 0.010 molare  $Mg^{2+}$  con EDTA 0.02 molare, a  $pH \approx 10$ , in un tampone 5 M  $NH_3$  + 1 M  $NH_4^+$ . Si può vedere che il NET è un indicatore appropriato per la titolazione (vedi ESEMPIO I). La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET (i.e.,  $-\log(\beta'_1)_{NET}$ ).

Una diminuzione della concentrazione del tampone sarebbe molto appropriata per aumentare la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente.

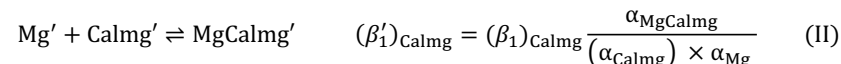
della calmagite con il Magnesio è  $\beta_1 = 10^{8.1}$ . Valuta se la calmagite è un sostituto appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le stesse condizioni descritte nell'Esempio I.

Rispetto al caso esposto nell'Esempio I, la costante condizionale del complesso  $MgEDTA^{2-}$  non è modificata poiché l'ambiente non è stato modificato. Quindi, per la reazione fra gruppi (I):



si ha ancora  $\beta'_1 = 2.83 \times 10^6$ .

Occorre solo valutare la costante condizionale della reazione fra gruppi (II):



Poiché il coefficiente  $\alpha_{Mg} = 102$  non è modificato rispetto all'ESEMPIO I e  $\alpha_{MgCalmg} = 1$ , è necessario solo valutare  $\alpha_{Calmg}$ . Dalla Figura 7.6 si ha:

$$-\log \alpha_{Calmg} = -2.4 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{Calmg} = 251 \quad (V)$$

e quindi:

$$(\beta'_1)_{Calmg} = 10^{8.1} \frac{1}{251 \times 102} = 5 \times 10^3$$

Poiché  $-\log(\beta'_1)_{Calmg} = -3.7$  e  $\log[Mg']_{eq} \approx -4.2$  (per una concentrazione di magnesio di 0.01 molare) si può dedurre che la calmagite è un ottimo sostituto del NET, per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte (sempre tenendo conto che il colore blu puro della calmagite appare oltre il punto di transizione). La situazione è molto simile a quella della Figura 7.11.

////

#### 7.1.4 Pendenza della curva di titolazione ed errore sistematico di titolazione.

Per quanto attentamente si possa scegliere l'indicatore metallocromico da usare in una titolazione complessometrica visuale, è utile prendere atto che la titolazione non verrà, praticamente mai, arrestata in un punto coincidente con il punto equivalente. Ciò deve risultare chiaro dalla discussione del pre-

cedente paragrafo. Un tale stato di cose implica che fra il valore di  $\log[M']$  al punto di arresto,  $\log[M']_{\text{arr}}$ , e il valore di  $\log[M']$  al punto equivalente,  $\log[M']_{\text{eq}}$ , vi sia sempre una differenza,  $\Delta\log[M']$ , così definita:

$$\Delta\log[M'] \stackrel{\text{def}}{=} \log M'_{\text{eq}} - \log M'_{\text{arr}}$$

Se noi titoliamo oltre il punto equivalente,  $\Delta\log[M']$  è positivo e ciò implica che un volume di titolante,  $\Delta V_t$  ml, è stato aggiunto in più rispetto a quello richiesto per raggiungere il punto equivalente. Ovviamente ciò si traduce in un errore in eccesso sulla concentrazione dell'analita determinata dalla titolazione. Il contrario succede se la titolazione è arrestata prima del punto equivalente. In generale, una volta scelto l'indicatore e l'ambiente di titolazione, sarà relativamente facile valutare  $\Delta\log[M']$ , se i necessari dati sono disponibili. Tuttavia, il valore di  $\Delta\log[M']$ , in sé e per sé, non dice molto sull'entità dell'*errore sistematico* che si commette a causa di un arresto tardivo o prematuro della titolazione. Molto più utile sarebbe il valore di  $\Delta V_t$  corrispondente a un dato  $\Delta\log[M']$ . Infatti, se  $\Delta V_t$  è minore della precisione della buretta,  $(\Delta V_t)_{\text{bur}}$ , noi possiamo ritenere che l'arresto della titolazione, in un punto diverso dal punto equivalente, non produce un errore rivelabile e la titolazione si può ritenere esente da errore sistematico. Una comune buretta manuale può avere  $(\Delta V_t)_{\text{bur}} = \pm 0.05$  ml. In tal caso noi diremo che *l'errore di titolazione è sotto il controllo della buretta*. Per contro, se  $\Delta V_t > (\Delta V_t)_{\text{bur}}$ , la titolazione è affetta da un errore sistematico rivelabile e diremo che *l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'indicatore*. Si deve capire che è opportuno avere un fattore che consenta di convertire un dato  $\Delta\log[M']$  nel corrispondente  $\Delta V_t$ .

Tale fattore di conversione sarà chiamato  $\xi$  (leggi: csi segnato) ed è definito dalla relazione (7.22):

$$\Delta V_t = -\frac{\Delta\log[M']}{\xi'} \quad (7.22)$$

Evidentemente, affinché la relazione (7.22) sia dimensionalmente corretta,  $\xi$  deve avere le dimensioni di unità di  $\log[M']$  per millilitro (ossia  $\text{ml}^{-1}$ ). Com'è possibile intuire dalle sue dimensioni,  $\xi$  è connesso con la pendenza della curva di titolazione. Strettamente, infatti,  $\xi$  nell'equazione (7.22) coincide con il valore medio della pendenza della curva di titolazione,  $\log[M']$  vs.  $V_t$ , nell'intervallo di  $\log[M']$  fra il punto di arresto e il punto equivalente (cioè nell'intervallo  $\Delta\log[M']$ ).

Prego nota che la pendenza della curva di titolazione  $\log[M']$  vs.  $V_t$ , relativa a una titolazione diretta di un catione con un acido poliamminocarbossilico è sempre negativa. Poiché non è possibile derivare un'espressione ragionevolmente semplice di  $\xi$  in funzione delle variabili di una titolazione complessometrica, la relazione (7.22) sarà sostituita con la relazione (7.23), in cui a  $\xi$  segnato è stato sostituito  $\xi_{\text{max}}$ , che rappresenta la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente:

$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta\log[M']}{\xi_{\text{max}}} \quad (7.23)$$

Naturalmente il valore di  $\Delta V_t$  calcolato dalla (7.23) è inferiore, in una certa misura, a quello reale, che sarebbe calcolato dalla (7.22) in quanto  $-\xi_{\text{max}} > -\xi$ . La differenza aumenta man mano che il punto di arresto e il punto equivalente divergono. Tuttavia, la (7.23) è molto utile per avere in maniera semplice e intuitiva una stima dell'errore di titolazione, a patto di tener presente che il suo uso inevitabilmente conduce a una certa sottostima di  $\Delta V_t$ , che, tuttavia, non è drammatica, se il punto di arresto è vicino al punto equivalente.

Il vantaggio di sostituire la relazione (7.23) alla (7.22) dipende dal fatto che è possibile correlare  $\xi_{\text{max}}$  alle variabili della titolazione complessometrica.

Infatti, si ha:

$$-\xi_{\text{max}} = \frac{0.22(\beta_1' C_M^0)^{1/2}}{V_{\text{eq}}} = 0.22 \frac{C_L^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_M^0}} \quad (7.24)$$

La relazione (7.24) è valida per valori della costante condizionale  $> 10^6$ , che è una condizione che è sempre verificata per una titolazione analitica.

L'errore sistematico di titolazione può semplicemente essere espresso come  $\Delta V_t$ . Sostituendo la relazione (7.24) nella (7.23) si ha allora:

$$\Delta V_t \cong 4.5 \times \frac{V_0}{C_L^0} \sqrt{\frac{C_M^0}{\beta_1'}} \Delta\log[M'] \quad (7.25)$$

Sotto condizioni tipiche ( $V_0 = 25$  ml,  $C_L^0 = 0.02$  molare,  $C_M^0 = 0.01$  molare e  $\beta_1' = 10^8$ ), il fattore di  $\Delta\log[M']$  nell'equazione (7.25) vale 0.056 ml. Ciò implica che è commesso un errore pari circa al volume di una goccia di titolante, se, sotto le condizioni dette, la titolazione è arrestata entro  $\pm 1$  unità logaritmica dal punto equivalente. Poiché  $V_{\text{eq}} = C_M^0 V_0 / C_L^0 = 12.5$  ml, nelle condizioni descritte, ciò comporta all'incirca un errore percentuale sulla con-

centrazione del metallo di  $100 \times \Delta V_t / V_{eq} = 100 \times 0.056 / 12.5 \cong 0.5\%$ . Un errore di 0.5 % sulla concentrazione di un catione metallico determinata volumetricamente è un ragionevole standard di accuratezza e fornisce una giustificazione al fatto, in precedenza menzionato, che, in una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico, occorre evitare che il valore della costante condizionale scenda di molto sotto a circa  $10^8$ . Infatti, in tal caso, a parità di altri fattori,  $\xi_{max}$  diminuisce e l'errore sistematico di titolazione aumenta.

Combinando le precedenti relazioni, si può anche ricavare la seguente espressione (7.26):

$$\text{Errore}\% = 100 \frac{\Delta V_t}{V_{eq}} \cong \frac{100 \times \Delta \log [M']}{0.22(\beta_1' C_M^0)^{1/2}} = 455 \frac{\Delta \log [M']}{(\beta_1' C_M^0)^{1/2}} \quad (7.26)$$

che consente il calcolo diretto dell'errore percentuale sulla concentrazione del metallo, senza passare per la preventiva valutazione di  $\Delta V$  e del volume equivalente. Secondo l'equazione (7.26), l'errore percentuale sulla concentrazione del metallo dipende solo dal prodotto della concentrazione del metallo per la costante condizionale del complesso ML.

Se  $C_M^0 = 0.01$  molare e  $\beta_1' = 10^8$ , il fattore che moltiplica  $\Delta \log [M']$  nell'equazione (7.26) vale 0.455.

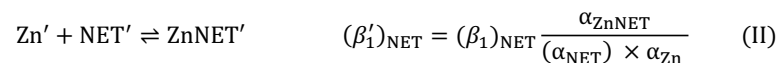
Se l'arresto avviene entro  $\pm 1$  unità di  $\log [M']$  dal punto equivalente, per mantenere l'errore percentuale sul metallo titolato al di sotto di 1%, è necessario che  $\beta_1' \times C_M^0 > 10^{5.3}$ . Ciò implica che, se il catione titolato ha una concentrazione tipica di 0.010 M, la costante condizionale deve essere  $\geq 10^{7.3}$ . Questa è una nuova conferma che, se si desiderano risultati accurati, la costante condizionale non deve essere inferiore a  $\approx 10^8$ .

#### ESEMPIO I

Considera, alla luce di quanto detto sopra, la titolazione di 100 ml di un campione 0.001 M di zinco con una soluzione standard 0.02 M di EDTA usando come indicatore il Nero Eriocromo T. Supponi che la soluzione venga tamponata a pH = 9.3 con un tampone 0.1 molare  $\text{NH}_3 + 0.1$  molare  $\text{NH}_4^+$ . La costante di formazione del complesso  $\text{ZnEDTA}^{2-}$  è  $\beta_1 = 10^{16.5}$  e la costante del complesso  $\text{ZnNET}^-$ , che è di colore rosso, è  $(\beta_1)_{\text{NET}} = 10^{12.3}$ . Calcola  $\log [\text{Zn}']_{\text{eq}}$  e l'errore sistematico di titolazione assumendo che la titolazione venga arrestata quando il 90% dell'indicatore è stato convertito nella forma libera ( $\text{HNET}^{2-}$ ) di colore blu.

Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare  $\alpha_{\text{EDTA}}$  e  $\alpha_{\text{NET}}$ .

Per valutare se questa titolazione è analiticamente favorevole occorre preventivamente calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi (I) e (II):



Ciò richiede, in sostanza, la valutazione di tre coefficienti alfa e cioè  $\alpha_{\text{Zn}}$ ,  $\alpha_{\text{NET}}$  e  $\alpha_{\text{EDTA}}$ . Infatti, si può assumere che  $\alpha_{\text{ZnNET}}$  e  $\alpha_{\text{ZnEDTA}}$  siano unitari poiché, al pH considerato, non sono formati in concentrazione apprezzabile né complessi basici né complessi acidi (vedi Figura 6.9).

$\alpha_{\text{EDTA}} = 7.7$  e  $\alpha_{\text{NET}} = 125$  sono subito valutati rispettivamente dalle Figure 6.6 e 7.4.  $\alpha_{\text{Zn}}$  si calcola sommando i contributi delle reazioni collaterali di idrolisi dello zinco e di formazione di amminocomplessi. Si ha:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + 10^{5.0} \times 10^{-4.7} + 10^{11.1} 10^{-9.4} + 10^{13.6} 10^{-14.1} + 10^{14.8} 10^{-18.8} + 10^{3.28} \times 10^{-1} + 10^{4.88} 10^{-2} + 10^{7.43} 10^{-3} + 10^{9.65} 10^{-4} = 4.8 \times 10^5$$

Prego nota che il coefficiente  $\alpha_{\text{Zn}}$  si poteva anche semplicemente leggere dalla Figura 6.19.

Si possono ora calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi (I) e (II). Si ha:

$$\beta_1' = 10^{16.5} \frac{1}{7.7 \times 4.8 \times 10^5} = 8.5 \times 10^9$$

$$(\beta_1')_{\text{NET}} = 10^{12.3} \frac{1}{125 \times 4.8 \times 10^5} = 3.5 \times 10^4$$

$\log [\text{Zn}']_{\text{eq}}$  si calcola dalla relazione (7.16). Si ha:

$$\log [\text{Zn}']_{\text{eq}} = -4.96 - 1.5 = -6.5$$

Il punto di transizione dell'indicatore è a  $\log [\text{Zn}'] = -\log (\beta_1')_{\text{NET}} = -4.54$ . Tuttavia la titolazione non è arrestata al punto di transizione dell'indicatore, ma quando la forma libera dell'indicatore,  $\text{NET}'$ , predomina sulla forma complessata,  $\text{ZnNET}'$ , di un fattore  $\approx 10$ . Dall'equazione (7.20) si può vedere che ciò avverrà circa una unità logaritmica oltre il punto di transizione, e cioè quando:

$$\log [\text{Zn}']_{\text{arr}} = -\log (\beta_1')_{\text{NET}} - 1 = -5.54$$

Infine:

$$\Delta \log [M'] = \log M'_{\text{eq}} - \log M'_{\text{arr}} = -6.5 + 5.54 \cong -1 \quad (\text{III})$$



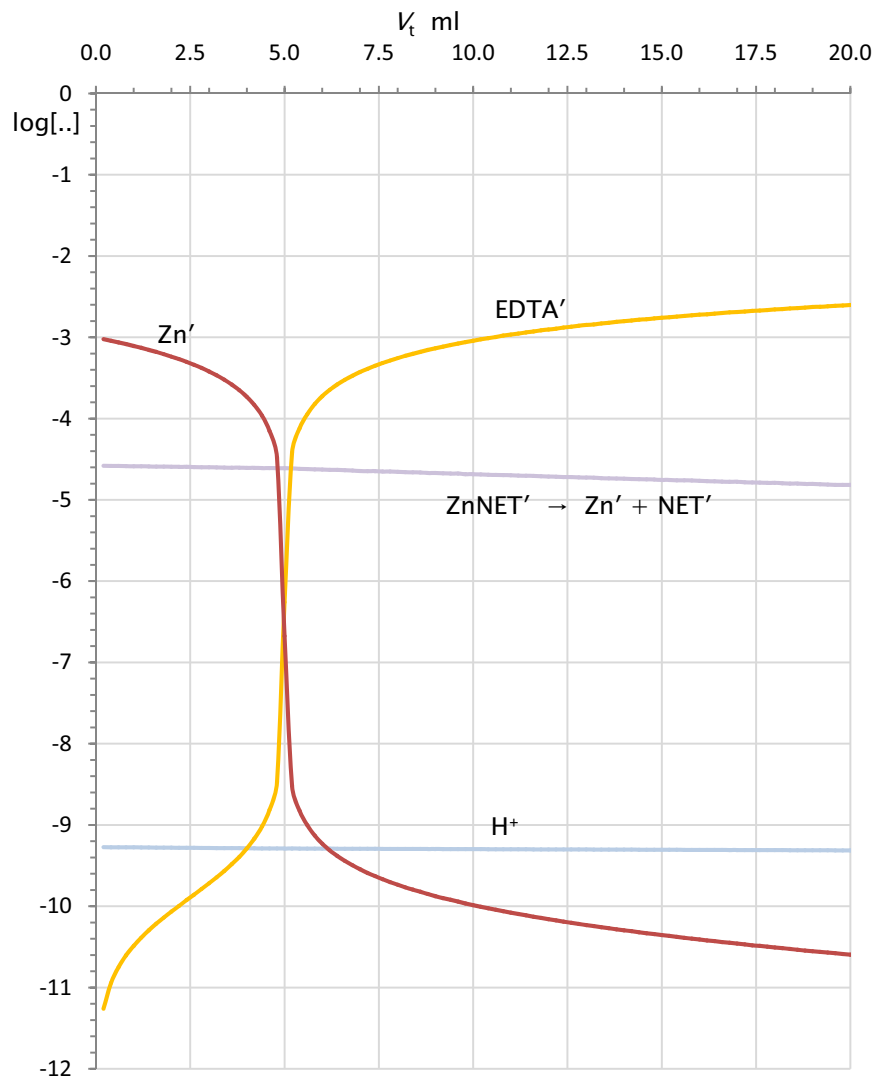


Figura 7.12 - Titolazione di 100 ml di 0.0010 M  $Zn^{2+}$  a  $pH \approx 9.3$  (tampono 0.1 M  $NH_3$  + 0.1 M  $NH_4^+$ ) con EDTA 0.02 M. La curva con etichetta  $ZnNET' \rightarrow Zn' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET}$ ).

La curva di titolazione ha al punto equivalente una pendenza elevata, per cui l'arresto prematuro, circa una unità log prima del punto equivalente, non produce un errore apprezzabile (vedi ESEMPIO I).

Quindi, sotto le condizioni descritte la titolazione dello zinco viene arrestata una unità logaritmica prima del punto equivalente.

La pendenza della curva di titolazione al punto equivalente si calcola dalla relazione (7.24). Si ha:

$$-\xi_{\max} = 0.22 \frac{0.02}{100} \sqrt{\frac{8.5 \times 10^9}{0.001}} = 128 \text{ ml}^{-1} \quad (IV)$$

L'errore sistematico espresso come  $\Delta V_t$  è quindi soltanto:

$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta \log [M']}{\xi_{\max}} = -\frac{-1}{-128} \approx -0.008 \text{ ml} \quad (V)$$

Se si considera che una comune buretta può avere una precisione di  $\pm 0.05$  ml, si può dedurre che il volume di 0.008 ml aggiunto in meno a causa dell'arresto prematuro della titolazione non può essere rilevato. In tal modo si può considerare che la precedente titolazione ha l'errore sotto il controllo della buretta ed è esente da errore sistematico.

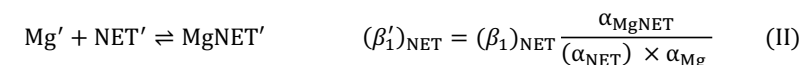
Ciò è confermato dalla Figura 7.12 che rappresenta una simulazione della titolazione descritta.

////

#### ESEMPIO II

Un campione di 100 ml, contenente circa 1 mM di  $Mg^{2+}$ , viene titolato con EDTA ( $\beta_1 = 10^{8.83}$ ) usando come indicatore il NET che forma con il magnesio il complesso  $MgNET^{2-}$  di colore rosso ( $(\beta_1)_{NET} = 10^{7.0}$ ). Il pH della soluzione è tamponato a  $\approx 10$  con un tampone 0.2 M  $NH_4Cl$  + 1 M  $NH_3$ . Il magnesio forma deboli complessi con l'ammoniaca:  $\beta_1(MgNH_3^{2+}) = 10^{0.23}$ ,  $\beta_2(Mg(NH_3)_2^{2+}) = 10^{0.08}$ ,  $\beta_3(Mg(NH_3)_3^{2+}) = 10^{-0.3}$ ; e un solo complesso di idrolisi,  $MgOH^+$  con una costante di stabilità di  $10^{2.58}$ . Valutare  $\log[Mg']_{eq}$  e l'errore di titolazione assumendo che la titolazione venga arrestata quando il 90% dell'indicatore è nella forma libera di colore blu. Assumi che al pH della titolazione non siano formati complessi acidi e basici. Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare  $\alpha_{EDTA}$  e  $\alpha_{NET}$ .

Per valutare le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



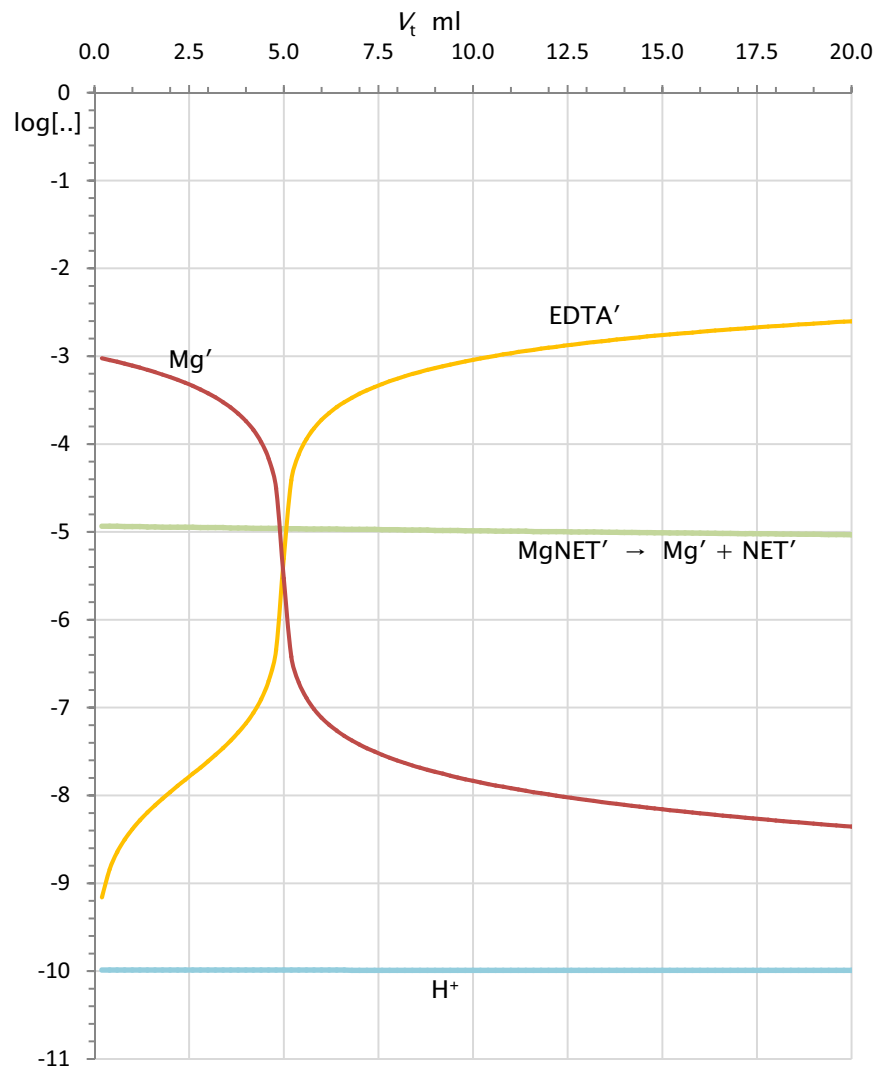


Figura 7.13 - Titolazione di 100 ml di 0.0010 M magnesio (a  $\text{pH} \approx 10$ , in un tampone 1 M  $\text{NH}_3$  + 0.2 M  $\text{NH}_4^+$ ) con EDTA 0.02 molare.

La curva con etichetta  $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$  rappresenta il punto di transizione del NET (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{\text{NET}}$ ).

La titolazione è arrestata dopo il punto equivalente con un errore sul volume di titolante di circa +0.05 ml.

$\alpha_{\text{EDTA}} = 2.34$  e  $\alpha_{\text{NET}} = 23.4$ , sono subito valutati rispettivamente dalle Figure 6.6 e 7.4.

Resta quindi solo da valutare  $\alpha_{\text{Mg}}$ , e ciò è fatto algebricamente usando le costanti di formazione dell'unico idrossocomplesso e degli amminocomplessi del magnesio. Si ha:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 10^{2.58} 10^{-4} + 10^{0.23} [\text{NH}_3] + 10^{0.08} [\text{NH}_3]^2 + 10^{-0.3} [\text{NH}_3]^2 = 4.4 \quad (\text{III})$$

Le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi sono quindi:

$$\beta_1' = 10^{8.83} \frac{1}{2.34 \times 4.4} = 6.6 \times 10^7$$

$$(\beta_1')_{\text{NET}} = 10^7 \frac{1}{23.4 \times 4.4} = 9.7 \times 10^4$$

Da questi valori delle costanti condizionali si ha:

$$\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -5.4,$$

$$\log[\text{Mg}']_{\text{arr}} = -\log(\beta_1')_{\text{NET}} - 1 = -6.0$$

La titolazione è quindi arrestata  $\approx 0.6$  unità log dopo il punto equivalente:

$$\Delta \log[M'] = \log M'_{\text{eq}} - \log M'_{\text{arr}} = -5.4 + 6.0 \cong 0.6 \quad (\text{IV})$$

Infine:

$$-\xi_{\text{max}} = \frac{0.22(\beta_1' C_M^0)^{1/2}}{V_{\text{eq}}} = \frac{0.22(6.6 \times 10^7 \times 0.001)^{1/2}}{5} = 11 \text{ ml}^{-1} \quad (\text{V})$$

L'errore sistematico espresso come  $\Delta V_t$  è quindi:

$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta \log[M']}{\xi_{\text{max}}} = \frac{0.6}{11} \approx 0.05 \text{ ml} \quad (\text{VI})$$

Secondo il risultato espresso dalla (VI) viene aggiunta circa una goccia di titolante in più rispetto al volume equivalente teorico, che è 5 ml. Ciò comporta un errore percentuale sul magnesio di  $\approx 100 \times 0.05 / 5 \cong 1\%$ . Una simulazione della titolazione è presentata nella Figura 7.13.

////

## 7.2 RetroTitolazioni

Qualunque titolazione diretta di un catione metallico con un legante poliamminocarbossilico può essere trasformata in una retrotitolazione, in cui è usata come titolante una soluzione standard dello stesso catione.

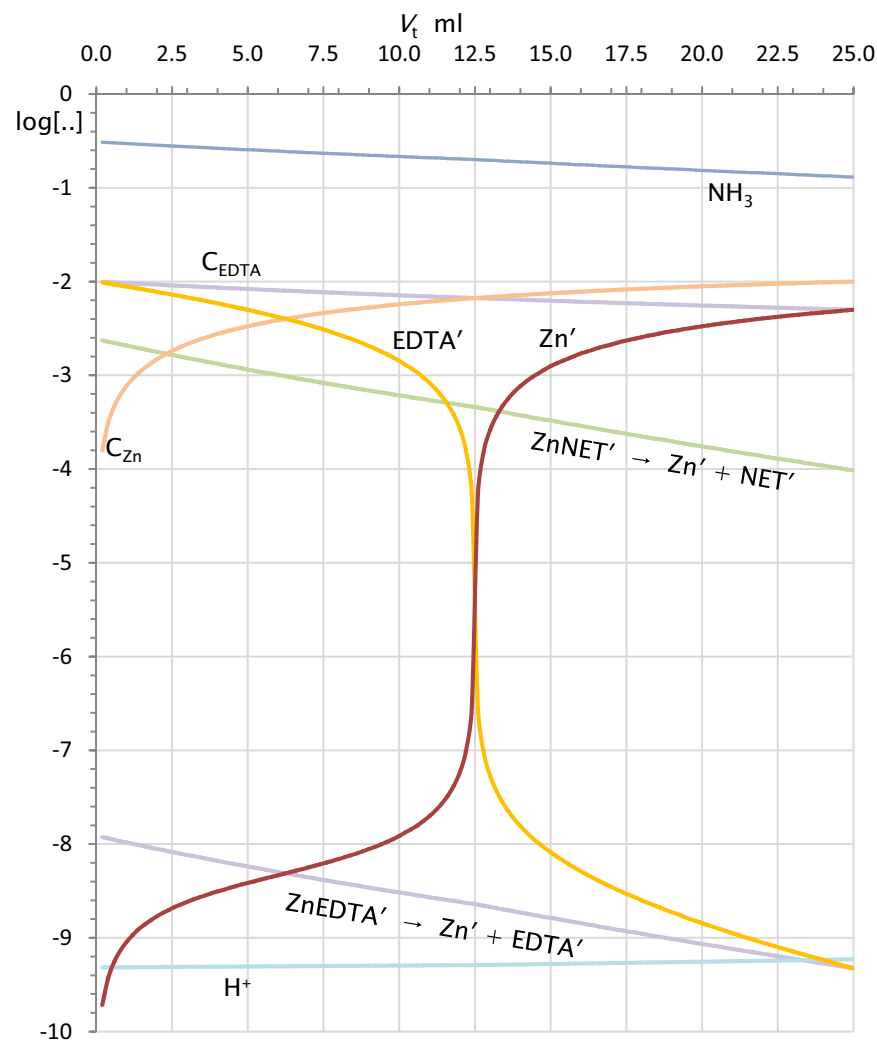


Figura 7.14 - Simulazione della retrotitolazione di 25 ml di soluzione di EDTA 0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di  $Zn^{2+}$  (in un tampone 0.3 M  $NH_3$  + 0.3 M  $NH_4^+$  di  $pH \approx 9.3$ ).

La curva con etichetta  $ZnNET' \rightarrow Zn' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET}$ ).

La curva con etichetta  $ZnEDTA' \rightarrow Zn' + EDTA'$  rappresenta  $-\log\beta_1'$  del complesso ZnEDTA. Nella figura è mostrato che la concentrazione di  $NH_3$  varia durante la titolazione producendo una variazione delle costanti condizionali.

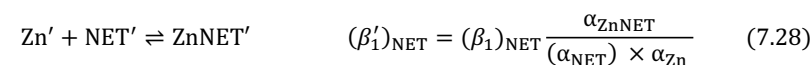
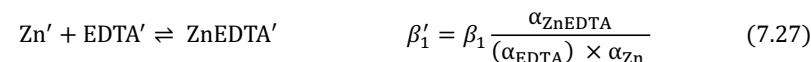
Per esempio, lo zinco può essere determinato con EDTA standard in un ambiente ammoniacale. La stessa determinazione dello zinco può essere eseguita aggiungendo alla soluzione, contenente lo zinco da determinare, un volume misurato di una soluzione standard di EDTA, e quindi, dopo aver regolato l'ambiente di reazione, retrotitolando, con una soluzione standard di zinco l'EDTA in eccesso.

Una retrotitolazione è, quindi, sempre eseguita con due burette, una contenente una soluzione standard dell'acido poliamminocarbossilico e l'altra contenente la soluzione standard di un catione metallico, che è il titolante durante la retrotitolazione. In una retrotitolazione dell'EDTA, il numero di moli dell'analita è determinato dalla differenza fra il numero di moli di EDTA aggiunti e il numero di moli di EDTA in eccesso (rispetto a quelli necessari per complessare il catione titolato) determinati dalla retrotitolazione.

Per la retrotitolazione, si può usare lo stesso indicatore usato nella titolazione diretta, ma il cambiamento di colore sarà inverso. Per esempio, il Nero Eriocromo T è un ottimo indicatore per la titolazione diretta dello zinco in ambiente ammoniacale e può anche essere usato per la retrotitolazione dell'EDTA con lo zinco, ma il cambiamento di colore sarà dal blu al rosso.

La chimica che si svolge nella soluzione retrotitolata è la stessa della titolazione diretta.

Per esempio, nella retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di zinco, in presenza di Nero Eriocromo T, occorre sempre considerare le due reazioni fra gruppi (7.27) e (7.28) e le corrispondenti costanti condizionali:



La retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di  $Zn^{2+}$ , che inverte il processo diretto di titolazione dello zinco con EDTA, in presenza di NET come indicatore, è rappresentata nella Figura 7.14. 12.5 ml di una soluzione standard 0.02 M di EDTA, misurati con una buretta, sono stati mescolati con un egual volume di un tampone 0.6 molare  $NH_3$  + 0.6 molare  $NH_4^+$  ( $pH \approx 9.3$ ) e, quindi, retrotitolati con una soluzione standard 0.02 molare di  $Zn^{2+}$ . Dalla figura, si può vedere che al punto equivalente, a 12.5 ml,  $\log[Zn']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} \approx -5.4$ .  $\log[Zn']_{eq}$  e  $\log[EDTA']_{eq}$  si calcolano, dalla costante condizionale,  $\beta_1'$ , della reazione (7.27), praticamente nello stesso modo della titolazione diretta. Nel caso della Figura 7.14,  $\beta_1'$  aumenta durante la titola-

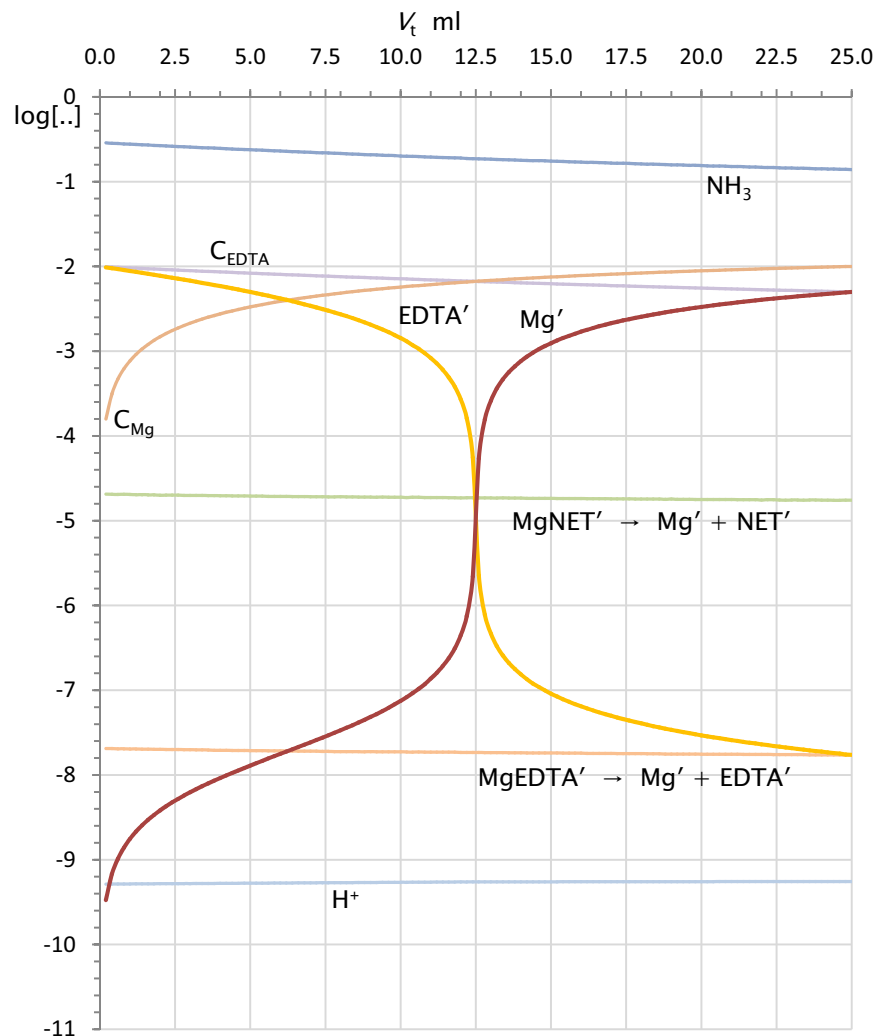


Figura 7.15 - Determinazione dello zinco per retrotitolazione con soluzione standard 0.02 M di  $Mg^{2+}$ . A 12.5 ml di soluzione di zinco 0.010 M sono stati aggiunti 12.5 ml di soluzione di EDTA standard 0.02 M. La soluzione, tamponata a  $pH \approx 9.3$  con 0.3 M  $NH_3$  + 0.3 M  $NH_4^+$ , è infine retrotitolata con una soluzione standard 0.02 M di  $Mg^{2+}$ .

La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET}$ ). La curva con etichetta  $MgEDTA' \rightarrow Mg' + EDTA'$  rappresenta  $-\log\beta_1'$  del complesso MgEDTA.

zione, poiché l'aggiunta di zinco, che è fortemente complessato dalla ammoniaca, fa diminuire  $[NH_3]$  all'avanzare della titolazione (ciò causa una diminuzione del coefficiente  $\alpha_{Zn}$  al progredire della titolazione). Tuttavia,  $\beta_1' \cong 10^{8.6}$ , a 12.5 ml di titolante aggiunto, e al punto equivalente si ha:

$$\log[M']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} = \frac{1}{2} \log C_L^0 - \frac{1}{2} \log \beta_1' = -1 - \frac{8.6}{2} = -5.3 \quad (7.29)$$

Prego nota che, rispetto alla relazione (7.16) usata per una titolazione diretta, nella relazione (7.29)  $C_M^0$  è stato sostituito con  $C_L^0$ .

Analogamente, il punto di transizione dell'indicatore coincide con  $-\log$  della costante condizionale della reazione fra gruppi (7.28), i.e.,  $-\log(\beta_1')_{in}$ . La variazione di  $[NH_3]$ , causata dall'aggiunta della soluzione di zinco, produce anche un aumento di  $(\beta_1')_{NET}$  durante la titolazione, come si può vedere dal grafico. A 12.5 ml,  $-\log(\beta_1')_{NET} \cong -3.3$ . Il colore rosso puro del complesso  $ZnNET'$ , sarà osservato circa un'unità log oltre il punto di transizione, quando il gruppo  $ZnNET'$  predomina sul gruppo  $NET'$  di un fattore  $\approx 10$ . Cioè il rosso puro del gruppo  $ZnNET'$  è stabilito a  $\log[Zn'] \cong -2.3$ . Evidentemente, ciò causa un arresto inaccettabilmente tardivo ( $\Delta \log[Zn'] = -5.3 + 2.3 = -3.3$ ). Questa è una situazione frequente quando si esegue una retrotitolazione impiegando lo stesso indicatore usato nella titolazione diretta.

A ciò tuttavia si può rimediare nel seguente modo. Dopo che si è avuto il viraggio dal blu al rosso, viene letto, come al solito, il volume di titolante aggiunto, che verrà indicato con  $V_{arr1}$ , e che è significativamente maggiore di  $V_{eq}$ . La titolazione viene, quindi, continuata con la soluzione standard di EDTA fino a ripristinare il colore blu iniziale del NET libero. Ciò in pratica avverrà a  $\log[Zn'] \cong -3.3 - 1 = -4.3$ . Il volume equivalente vero,  $V_{eq}$ , è calcolato da  $V_{arr1}$  correggendo per il volume di EDTA aggiunto per ripristinare il colore blu iniziale. Il valore di  $V_{eq}$  così calcolato è quello che sarebbe stato misurato se la retrotitolazione fosse stata arrestata a  $\log[Zn'] \cong -4.3$ . Ciò riduce  $\Delta \log[Zn']$  a  $-5.3 + 4.3 = -1$ .

Il calcolo della pendenza della curva di titolazione,  $\log[M']$  vs.  $V_t$ , al punto equivalente richiede solo una piccola modifica dell'equazione (7.24). Si ha:

$$\xi_{max} = \frac{0.22(\beta_1' C_L^0)^{1/2}}{V_{eq}} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} \quad (7.30)$$

Prego nota che, rispetto alla relazione (7.24) usata per una titolazione diretta, nella relazione (7.30),  $C_M^0$  e  $C_L^0$  sono stati scambiati e, inoltre, si è tenuto conto che la pendenza della curva  $\log[M']$  vs.  $V_t$  relativa a una retrotitolazione è sempre positiva.

Applicando la relazione (7.30) alla retrotitolazione rappresentata nella Figura 7.14 si ha:

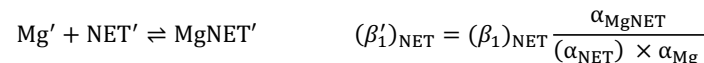
$$\xi_{\max} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} = 0.22 \frac{0.02}{25} \sqrt{\frac{10^{8.6}}{0.01}} = 35 \text{ ml}^{-1}$$

L'errore sistematico valutato come  $\Delta V_t$  sarà quindi:

$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta \log [M']}{\xi_{\max}} = -\frac{-1}{35} \approx 0.03 \text{ ml}$$

Si deve dedurre dal precedente esempio che una retrotitolazione è di norma terminata, contrariamente a quanto si può a prima vista pensare, quando è stato ristabilito il colore dell'indicatore libero, con un'aggiunta finale di un piccolo volume della soluzione standard di acido poliamminocarbossilico.

Tuttavia, una retrotitolazione può essere ed è normalmente eseguita con la soluzione standard di un catione diverso da quello del catione da determinare. Per esempio, nella pratica, una retrotitolazione in ambiente alcalino è di norma eseguita retrotitolando l'eccesso di EDTA con una soluzione standard di  $Mg^{2+}$ , in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore. Una tale retrotitolazione può servire per determinare molti metalli. Per esempio, nella Figura 7.15 è simulata la determinazione dello zinco mediante una retrotitolazione con  $Mg^{2+}$  in presenza di NET. 12.5 ml di un campione contenente 0.010 M  $Zn^{2+}$  sono stati trattati con un egual volume di soluzione standard 0.02 M di EDTA e la soluzione è stata tamponata a pH fra 9 e 10 con un tampone ammoniacale/ammonio. Tale trattamento maschera lo zinco nella soluzione sotto forma di  $ZnEDTA^{2-}$ . La soluzione viene retrotitolata con una soluzione standard 0.02 M di  $Mg^{2+}$  per determinare l'EDTA aggiunto in eccesso rispetto a quello necessario per mascherare lo zinco. Durante la retrotitolazione, la chimica che si svolge nella soluzione titolata è identica a quella della titolazione diretta del magnesio con EDTA sotto le stesse condizioni. La retrotitolazione è quindi governata dalle due reazioni fra gruppi seguenti e dalle loro costanti condizionali:



Rispetto alla retrotitolazione con la soluzione standard di zinco della Figura 7.14, la variazione di  $[NH_3]$  durante la retrotitolazione con magnesio è contenuta e le costanti condizionali subiscono un'escursione molto limitata (poiché il magnesio forma complessi deboli con l'ammoniaca). Il punto equivalente a  $\log[Mg']_{eq} \cong -5.0$  è consistente con la costante condizionale  $\log \beta_1' \cong 7.7$  e con la concentrazione analitica di  $\cong 0.005$  M dell'EDTA nella soluzione durante la retrotitolazione (vedi equazione (7.29)). Il punto di transizione dell'indicatore è a  $\log[Mg'] \cong -4.7$ , consistentemente con  $\log(\beta_1')_{NET} \cong 4.7$ . Se la titolazione è continuata fino al colore rosso del complesso  $MgNET^{2-}$ , il punto di arresto sarà a  $\log[Mg']_{arr} \cong -3.7$ , e quindi 1.3 unità log oltre il punto equivalente. Se dopo il viraggio al rosso, viene ripristinato il colore blu del NET, aggiungendo goccia a goccia la soluzione standard di EDTA, l'arresto avviene a  $\log[Mg']_{arr} \cong -5.7$ , e quindi solo 0.7 unità logaritmiche prima del punto equivalente. La convenienza di questa seconda procedura di arresto della retrotitolazione è evidente. La pendenza della curva di titolazione,  $\log[Mg']$  vs.  $V_t$ , al punto equivalente, è:

$$\xi_{\max} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} = 0.22 \frac{0.02}{25} \sqrt{\frac{10^{7.7}}{0.005}} \cong 17 \text{ ml}^{-1} \quad (7.31)$$

Quindi il volume di soluzione standard di magnesio aggiunto in meno, per l'arresto 0.7 unità log prima del punto equivalente, è:

$$\Delta V_t \cong -\frac{0.7}{\xi_{\max}} = -\frac{0.7}{17} \approx -0.04 \text{ ml} \quad (7.32)$$

Secondo, l'equazione (7.32), la determinazione dello zinco mediante retrotitolazione con soluzione di magnesio standard, nelle condizioni descritte, è affetta da un piccolo errore sistematico, che è maggiore dell'errore sistematico della titolazione diretta dello zinco sotto condizioni simili (vedi ESEMPIO I del paragrafo precedente). Infatti, la curva della titolazione diretta dello zinco è governata dalla costante condizionale di formazione del gruppo complesso  $ZnEDTA'$ , che sotto condizioni simili è maggiore della costante condizionale di formazione del gruppo  $MgEDTA'$ , che governa la retrotitolazione con una soluzione standard di  $Mg^{2+}$ . Una tale relazione fra le costanti condizionali di  $ZnEDTA'$  e  $MgEDTA'$  è necessaria, per evitare che la reazione  $ZnEDTA' + Mg' \rightleftharpoons MgEDTA' + Zn'$  consumi titolante in eccesso, producendo un errore in eccesso

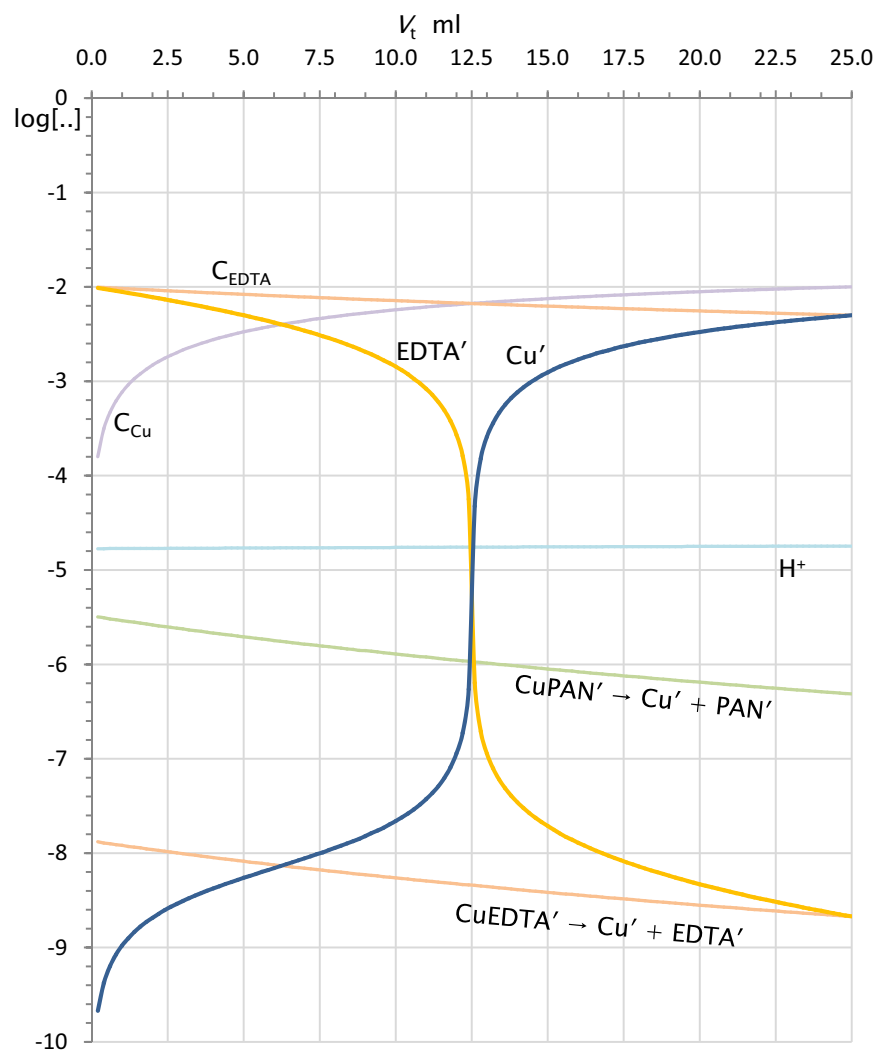


Figura 7.16 - Retrotitolazione di 25 ml di 0.010 M EDTA con soluzione standard 0.02 M di  $Cu^{2+}$ , in un tampone 1 M  $CH_3COOH$  + 1 M  $CH_3COO^-$  ( $pH \approx 4.8$ ), in presenza di PAN come indicatore (viraggio dal giallo di  $PAN'$  al viola intenso del complessi  $CuPAN'$ ).

La curva con etichetta  $CuPAN' \rightarrow Cu' + PAN'$  rappresenta il punto di transizione del PAN (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{PAN}$ ). La curva con etichetta  $CuEDTA' \rightarrow Cu' + EDTA'$  rappresenta  $-\log\beta_1'$  del complesso  $CuEDTA$ .

sull'EDTA e in difetto sullo zinco determinati dalla retrotitolazione.

Quindi, una retrotitolazione deve sempre essere eseguita con un catione che, sotto le condizioni della retrotitolazione, forma un complesso meno stabile con l'acido poliamminocarbossilico di quello del catione da determinare. Pertanto, l'errore sistematico di una retrotitolazione è sempre maggiore di quello di una titolazione diretta eseguita sotto condizioni simili. Evidentemente, ciò implica che una soluzione standard di  $Zn^{2+}$  non può, in generale, essere usata per retrotitolare il magnesio.

Il fatto che il magnesio forma con gli acidi poliamminocarbossilici complessi che sono più deboli di quelli della maggior parte degli altri cationi, è una delle ragioni della popolarità di cui godono le soluzioni standard di magnesio per eseguire retrotitolazioni in ambiente alcalino. Una retrotitolazione con una soluzione standard di  $Mg^{2+}$  è sempre la stessa indipendentemente dal catione determinato.

Una soluzione standard di  $Mg^{2+}$ , non può essere impiegata per retrotitolare un legante poliamminocarbossilico in ambiente acido, poiché la costante condizionale della reazione fra gruppi del magnesio con un acido poliamminocarbossilico, in ambiente acido, non è sufficientemente alta.

Una soluzione standard di un sale di  $Cu^{2+}$  è il titolante preferito per eseguire retrotitolazioni dell'EDTA in ambiente acido. Come indicatore si può usare il PAN, che è di colore giallo in ambiente acido e che forma complessi di colore rosso porpora o violetto con numerosi cationi metallici. Le retrotitolazioni sono terminate quando, dopo che è comparso il colore viola del gruppo complesso  $CuPAN'$ , è stato ristabilito il colore giallo dell'indicatore libero per aggiunta della soluzione standard di EDTA. Le retrotitolazioni con  $Cu^{2+}$ , in presenza di PAN come indicatore, sono di solito eseguite a caldo poiché le reazioni di formazione di complesso di  $Cu^{2+}$  con il PAN e con l'EDTA sono relativamente lente a temperatura ambiente. Adattando opportunamente l'ambiente di titolazione (specialmente il pH) una soluzione standard di  $Cu^{2+}$  può servire per la retrotitolazione di  $Bi^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Una simulazione della retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di  $Cu^{2+}$  in un tampone 1 M  $CH_3COOH$  + 1 M  $CH_3COO^-$ , a temperatura ambiente, è presentata nella Figura 7.16.

Una retrotitolazione che ha ricevuto molta attenzione per la sua importanza pratica è quella dell'alluminio. L'alluminio non può essere titolato direttamente con EDTA o altro acido poliamminocarbossilico poiché le sue reazioni di formazione di complessi sono molto lente. Inoltre, la titolazione diretta

dell'alluminio dovrebbe essere eseguita a pH relativamente alti, in modo che la costante condizionale del suo complesso con l'acido poliamminocarbossilico sia sufficientemente elevata. A tali pH l'alluminio forma idrossocomposti che precipitano in forma colloidale e sono ridissolti solo molto lentamente per aggiunta di EDTA. Per tale ragione, l'approccio preferito per la determinazione complessometrica dell'alluminio è una retrotitolazione.

Il campione contenente l'alluminio (40 - 50 mg) è alloggiato in una beuta e diluito con acqua distillata. Si aggiunge quindi un appropriato volume di una soluzione standard di EDTA e la soluzione, se acida, è neutralizzata a  $\text{pH} \approx 3$  con NaOH. Si aggiunge quindi un volume sufficiente di tampone acido acetico - acetato per tamponare il pH a circa 5. La soluzione è quindi bollita per alcuni minuti, in modo che la reazione fra l'alluminio e l'EDTA, presente in eccesso, proceda a completezza. Dopo che la soluzione si è raffreddata, è aggiunto  $\approx 1$  ml di una soluzione diluita di ferrocianuro/ferricianuro (i.e.,  $\text{FeCN}_6^{4-}/\text{FeCN}_6^{3-}$ ) e alcune gocce di soluzione dell'indicatore redox 3,3'-dimetilnaftidina. L'eccesso di EDTA nella soluzione è retrotitolato lentamente con una soluzione standard di  $\text{Zn}^{2+}$  fino alla comparsa di un colore rosso. La titolazione è terminata aggiungendo goccia a goccia la soluzione standard di EDTA fino a che il colore rosso scompare e la soluzione ritorna incolore.

L'indicatore usato nella retrotitolazione dell'alluminio è un indicatore molto particolare. Infatti, la 3,3'-dimetilnaftidina è un indicatore redox che, nella sua forma ossidata, è di colore rosso. Durante la retrotitolazione dell'alluminio, il colore rosso della 3,3'-dimetilnaftidina è sviluppato dall'aumento del potenziale della soluzione causato dalla precipitazione di  $\text{ZnFe}(\text{CN})_6(\text{s})$  (ferrocianuro di zinco) quando l'eccesso di EDTA ha completamente reagito.

Se si eccettua il fatto che l'errore di titolazione che si commette durante una retrotitolazione è, in astratto, maggiore di quello di una titolazione diretta, le retrotitolazioni sono molto convenienti e possono superare molte delle difficoltà che si incontrano nelle titolazioni dirette, fra cui la precipitazione di idrossidi o altri solidi del metallo titolato, il blocco degli indicatori da parte di tracce di metalli pesanti e la lentezza delle reazioni di formazione di complessi del metallo titolato con l'acido poliamminocarbossilico e con l'indicatore. Inoltre una retrotitolazione è sempre la stessa indipendentemente dal catione determinato.

### ESEMPIO I

Un campione contenente alluminio venne trattato con 50 ml di soluzione standard di EDTA 0.05 M, tamponato a  $\text{pH} \approx 5$  con un tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} | \text{CH}_3\text{COO}^-$  e lasciato bollire per 2 minuti. Dopo raffreddamento fu aggiunto 1 ml di una soluzione diluita di  $\text{FeCN}_6^{4-}/\text{FeCN}_6^{3-}$  e cinque gocce di soluzione dell'indicatore redox 3,3'-dimetilnaftidina. La soluzione venne quindi retrotitolata con una soluzione standard 0.05 M di  $\text{Zn}^{2+}$ , fino a sviluppare un colore rosso. Furono consumati 20.1 ml di soluzione di zinco. Infine vennero aggiunti 0.8 ml di soluzione standard 0.05 M di EDTA per ristabilire il colore iniziale della soluzione. Calcolare i milligrammi di zinco nel campione analizzato.

In questa retrotitolazione sono stati aggiunti complessivamente  $50 + 0.8 = 50.8$  ml di soluzione standard di EDTA 0.05 M, corrispondenti a 2.54 mmoli. Il numero di mmoli di EDTA in eccesso è pari a quello dello zinco consumato:  $20.1 \times 0.05 = 1.005$  mmoli. L'EDTA che ha reagito con l'alluminio è quindi:  $2.54 - 1.005 = 1.535$  mmoli. Queste sono anche le mmoli di alluminio, poiché la stechiometria del complesso alluminio - EDTA è 1:1. Infine, nel campione titolato erano presenti  $1.535 \times 26.98 = 41.41$  mg di Al.

////

## 7.3 Titolazioni per sostituzione

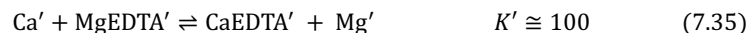
Tecnicamente una titolazione per sostituzione di un dato catione metallico, M, con un acido poliamminocarbossilico è una titolazione diretta, eseguita impiegando una soluzione standard dell'acido poliamminocarbossilico. Tuttavia, durante la titolazione, non viene titolato il catione target M, ma un altro catione, N. Il catione N è aggiunto alla soluzione sotto forma di un composto appropriato che, reagendo con il catione iniziale M, produce nella soluzione titolata il catione N e contemporaneamente maschera il catione M. Le titolazioni per sostituzione sono utili quando, per una qualche ragione, la titolazione diretta del metallo M non può essere eseguita. Naturalmente il catione N che è sostituito al catione iniziale deve poter essere titolato direttamente senza problemi. Un esempio molto popolare è la determinazione del calcio con EDTA standard in ambiente ammoniacale, in presenza del NET come indicatore. Noi abbiamo già dimostrato che il NET non è un indicatore appropriato per la titolazione del calcio con EDTA, sia perché non ha una sensibilità adeguata, sia perché il complesso  $\text{CaNET}^-$  è inerte. Tuttavia, il calcio può essere determinato per sostituzione con il magnesio, il quale, per



contro, può essere titolato direttamente in ambiente alcalino usando il NET come indicatore. Ciò è consentito dal fatto che il sale  $\text{Na}_2\text{MgEDTA(s)}$  è commercialmente disponibile e che il complesso del magnesio con EDTA è meno stabile del corrispondente complesso del calcio. Per esempio, in un tampone 5 M  $\text{NH}_3$  | 1 M  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{pH} \approx 10$ ) le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (7.33) e (7.34) sono rispettivamente  $10^{8.35}$  e  $10^{6.42}$ :



Se a un campione contenente calcio si aggiunge sotto forma di solido o sotto forma di una soluzione un eccesso del sale  $\text{Na}_2\text{MgEDTA(s)}$  (che è prontamente solubile) la reazione (7.35) decorre con un'ottima resa a causa della sua costante condizionale e dell'eccesso di reagente:



Come si può vedere, la reazione (7.35) genera nella soluzione un numero di moli di magnesio che sono esattamente uguali a quelle di calcio nel campione iniziale. Inoltre, il calcio nella soluzione resta mascherato sotto forma del suo complesso con EDTA. Se si aggiunge alla soluzione così trattata il Nero Eriocromo T, si formerà il complesso  $\text{MgNET}'$ , che non causa i problemi del complesso  $\text{CaNET}'$ , e il magnesio prodotto nella soluzione può essere ora titolato nel solito modo con l'EDTA e i risultati applicati al calcio.

Benché moltissimi cationi metallici possano essere determinati per sostituzione con magnesio, analogamente al calcio, in quanto il complesso del magnesio con EDTA è meno stabile di quelli della maggior parte dei metalli, la titolazione del calcio per sostituzione con magnesio in un tampone ammoniacale di  $\text{pH} \approx 10$  è quella di maggior importanza pratica, in quanto è impiegata nella determinazione della durezza totale dell'acqua (i.e., Calcio + Magnesio). Infatti, se la procedura descritta sopra di determinazione del calcio per sostituzione con magnesio è applicata ad un campione che contiene magnesio, oltre a calcio, verrà determinata la somma dei due. Nel caso che nel campione si sospetti la presenza di metalli pesanti, che verrebbero determinati insieme a calcio e magnesio, questi possono essere mascherati con cianuro di potassio. Se si desidera decomporre la somma  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  nei suoi componenti, il calcio può essere determinato su un'altra aliquota del campione titolandolo con EDTA ad alti pH ( $\approx 13$ ), in presenza di calcon come

indicatore. Il magnesio non interferisce poiché, agli elevati pH della titolazione del calcio con il calcon, è precipitato sotto forma di  $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ .

$\text{Ag}^+$  forma un complesso con l'EDTA che non è sufficientemente stabile per una titolazione diretta. Esso è di norma determinato per sostituzione con nickel. A tal fine  $\approx 0.5$  g di  $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$  sono dissolti in circa 50 ml di acqua. La soluzione viene tamponata a pH 9 - 10 con un tampone diluito  $\text{NH}_3$  |  $\text{NH}_4^+$  e, quindi, si aggiunge una punta di spatola dell'indicatore muresside. Infine è aggiunto il campione contenente l'argento (non più di 50 mg di argento) e il nickel liberato dalla reazione  $2\text{Ag}^+ + \text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag(CN)}_2^- + \text{Ni}^{2+}$  è titolato con una soluzione standard di EDTA, fino ad un netto viraggio dal giallo al viola. La concentrazione di ammoniaca nella soluzione durante la titolazione del nickel deve essere al di sotto di  $\approx 0.5$  M, o il viraggio della muresside avverrà prematuramente. Le moli di argento sono il doppio di quelle del nickel determinate dalla titolazione.

#### 7.4 Determinazioni volumetriche indirette

In astratto, qualunque sostanza che può essere separata sotto forma di un composto stechiometrico, che contiene un catione metallico titolabile, può essere determinata indirettamente mediante una titolazione con EDTA o altro acido poliamminocarbossilico.

Per esempio, cloruro, bromuro e ioduro possono essere precipitati con argento nitrato sotto forma di  $\text{AgCl(s)}$ ,  $\text{AgBr(s)}$  e  $\text{AgI(s)}$  e il precipitato filtrato e lavato. L'argento cloruro e l'argento bromuro possono essere dissolti in ammoniaca acquosa e l'argento nella soluzione può essere determinato per sostituzione con nickel come descritto nel precedente paragrafo. L'argento ioduro, che è insolubile in ammoniaca, può essere direttamente trasferito nella soluzione di  $\text{K}_2\text{Ni(CN)}_4$  e dissolto per riscaldamento. Il nickel liberato dalla reazione  $2\text{AgI(s)} + \text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag(CN)}_2^- + \text{Ni}^{2+} + 2\text{I}^-$  è quindi determinato. In ogni caso, il cloruro, bromuro o ioduro nel precipitato può essere calcolato dal nickel determinato nella titolazione con EDTA.

La determinazione complessometrica indiretta del solfato è molto utile a causa della mancanza di metodi per la sua determinazione. Il solfato è precipitato da una sua soluzione sotto forma di  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  nella maniera consueta, aggiungendo bario cloruro. Il precipitato è quindi filtrato, lavato e trasferito in una beuta per titolazione. Si aggiunge quindi un eccesso noto di soluzione standard di EDTA, alcuni ml di un tampone  $\text{NH}_3$  |  $\text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} \approx 10$  e la solu-



zione è riscaldata fino a dissoluzione completa del solido. Dopo raffreddamento, l'aggiunta di una punta di spatola di Nero Eriocromo T alla soluzione sviluppa un colore blu. L'EDTA in eccesso è retrotitolato con una soluzione standard di  $Mg^{2+}$  nel solito modo. Il solfato è determinato dalla differenza fra l'EDTA totale aggiunto per sciogliere il bario solfato e l'EDTA residuo determinato dalla retrotitolazione. È anche possibile determinare il solfato aggiungendo a una sua soluzione un volume noto di una soluzione standard di  $BaCl_2$ , che contenga bario in eccesso rispetto a quello necessario per la precipitazione del solfato. Il bario in eccesso è titolato con EDTA per sostituzione con magnesio, dopo aver aggiunto il complesso  $K_2MgEDTA$ , Nero Eriocromo T e aver tamponato la soluzione a  $pH \approx 10$  con un tampone  $NH_3 | NH_4^+$ . Il solfato è determinato dalla differenza fra il bario totale aggiunto sotto forma della soluzione standard di  $BaCl_2$  e il bario residuo, determinato dalla titolazione con EDTA.

Anche il fosfato può essere determinato dopo precipitazione sotto forma del molto insolubile  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . La precipitazione di  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  è eseguita aggiungendo ammoniaca e una soluzione di magnesio al campione contenente il fosfato. Il precipitato è quindi lavato e trasferito in una beuta per titolazione, dove è dissolto con la minima quantità di acido cloridrico. Si diluisce la soluzione con acqua e si aggiunge un eccesso misurato di soluzione standard di EDTA. Dopo neutralizzazione dell'acidità con NaOH, si aggiunge un tampone  $NH_3 | NH_4^+$  di  $pH \approx 10$  e l'indicatore Nero Eriocromo T, che sviluppa un colore blu nella soluzione. L'eccesso di EDTA è, infine, retrotitolato con una soluzione standard di  $Mg^{2+}$ , fino a un colore rosso puro della soluzione. La titolazione è terminata con l'aggiunta, goccia a goccia, della soluzione standard di EDTA per ristabilire il colore blu iniziale. Questo volume finale di EDTA è sommato a quello precedentemente aggiunto e il fosfato è determinato dalla differenza fra l'EDTA aggiunto e quello determinato nella retrotitolazione.

Da quanto esposto sopra si può facilmente dedurre che questa strategia complessometrica indiretta offre innumerevoli possibilità.

---

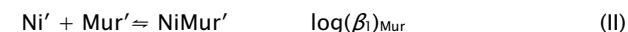
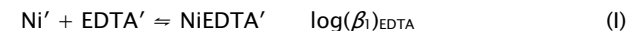


---

### PROBLEMA 1

Il nickel può essere determinato via una titolazione diretta con EDTA in ambiente ammoniacale, in presenza di muresside ( $Mur^{3-}$ ) come indicatore. Il viraggio dal giallo al porpora è molto netto. Supponi che la titolazione venga condotta a  $pH = 9.3$  in un tampone  $0.25 M NH_4^+ + 0.25 M NH_3$ , e che le costanti di formazione dei complessi  $NiEDTA^{2-}$  e  $Ni(Mur)^-$  siano rispettivamente  $10^{18.52}$  e  $10^{11.3}$ . Sotto le condizioni descritte, il nickel è presente essenzialmente sotto forma di amminocomplessi che predominano largamente sugli idrossocomplessi e non sono formate specie miste.

Leggendo  $\alpha_{EDTA}$  dalla Figura6.6,  $\alpha_{Mur}$  dalla Figura7.7 e  $\alpha_{Ni}$  dalla Figura6.19, valuta le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



In alternativa, usare i dati del miniDataBase in Appendice2.

---



---



---

### PROBLEMA 2

Supponendo che la titolazione del Nickel con EDTA venga condotta sotto le condizioni del PROBLEMA 1 (cioè, assumendo che la costante condizionale del complesso nickel - EDTA sia quella calcolata nel Problema 1), valuta  $V_{eq}$ ,  $[Ni']_{eq}$  e  $[EDTA']_{eq}$ , quando vengono titolati 50 ml di soluzione 0.01 molare di nickel con EDTA 0.02 M.

---



---



---

### PROBLEMA 3

Sotto condizioni identiche a quelle descritte nel PROBLEMA 1, valuta il punto di transizione dell'indicatore muresside. Quindi, valuta l'errore di titolazione, espresso come  $(\Delta V)$ , che si commette quando si titolano 50 ml della soluzione 0.010 molare di nickel descritta nel PROBLEMA 2. Assumi che la titolazione sia arrestata quando circa il 90% dell'indicatore è nella forma libera (di colore porpora).

---

## Capitolo 8

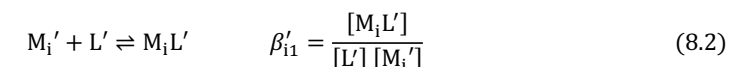
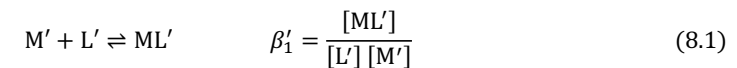
### Selettività delle Titolazioni con Leganti PoliAmmino-Carbossilici

#### 8.1 Titolazione simultanea di più cationi metallici

La capacità dell'EDTA e degli altri leganti poliamminocarbossilici di complessare un gran numero di cationi metallici rende possibile la titolazione diretta o la retrotitolazione di almeno trenta cationi metallici, in maniera rapida ed economica, utilizzando, in astratto, una sola soluzione titolante e un ristretto numero di indicatori metallocromici. Questo è sicuramente il caso, se il campione contiene un singolo catione titolabile. Tuttavia, si può facilmente intuire che la diffusa capacità di complessazione dei leganti poliamminocarbossilici crea problemi nel caso l'analista desideri determinare un singolo catione metallico in un campione che contiene altri cationi che reagiscono con il legante poliamminocarbossilico, o quando egli desideri determinare in successione diversi cationi titolabili presenti nello stesso campione.

Le possibilità di titolare simultaneamente e singolarmente due cationi che reagiscono con l'acido poliamminocarbossilico titolante sono estremamente ridotte, o addirittura inesistenti, specialmente se si considera accanto alla scarsa selettività del titolante l'altrettanto scarsa selettività degli indicatori metallocromici, che complessano una varietà di cationi metallici sviluppando colori simili.

Tecnicamente, per titolare in sequenza due cationi metallici, M e  $M_i$ , presenti nella stessa soluzione, occorre creare condizioni in cui la curva di titolazione della soluzione esibisca due punti equivalenti distinti, e che si sia in grado di rivelare ciascuno dei due punti equivalenti. In generale, durante la titolazione di una soluzione che contiene i due cationi, avranno luogo le due reazioni fra gruppi (8.1) e (8.2):



#### Risposte

Problema 1:  $\log \alpha_{Ni} \cong 6.1$ ;  $\log \alpha_{EDTA} \cong 0.9$ ;  $\log \alpha_{Mur} \cong 1.8$ ;  
 $\log(\beta)_{EDTA} \cong 11.5$ ;  $\log(\beta)_{Mur} \cong 3.4$

Problema 2:  $V_{eq} = 25$  ml;  $\log[Ni'] = \log[EDTA'] = -6.75$ ;

Problema 3: punto di transizione Mur  $\log[Ni'] = -3.4$ ;  
 punto di arresto  $\log[Ni'] \approx -4.4$ ;  
 $\Delta \log[M'] \cong -6.75 + 4.4 \cong 2.35$ ;  
 $\xi_{max} \approx -495$  ml<sup>-1</sup>;  
 $(\Delta V) \cong 2.35/495 = 0.005$  ml; l'errore è sottostimato poiché l'arresto della titolazione è lontano dal punto equivalente e l'uso di  $\xi_{max}$  al posto di  $\xi'$  non è completamente giustificato.

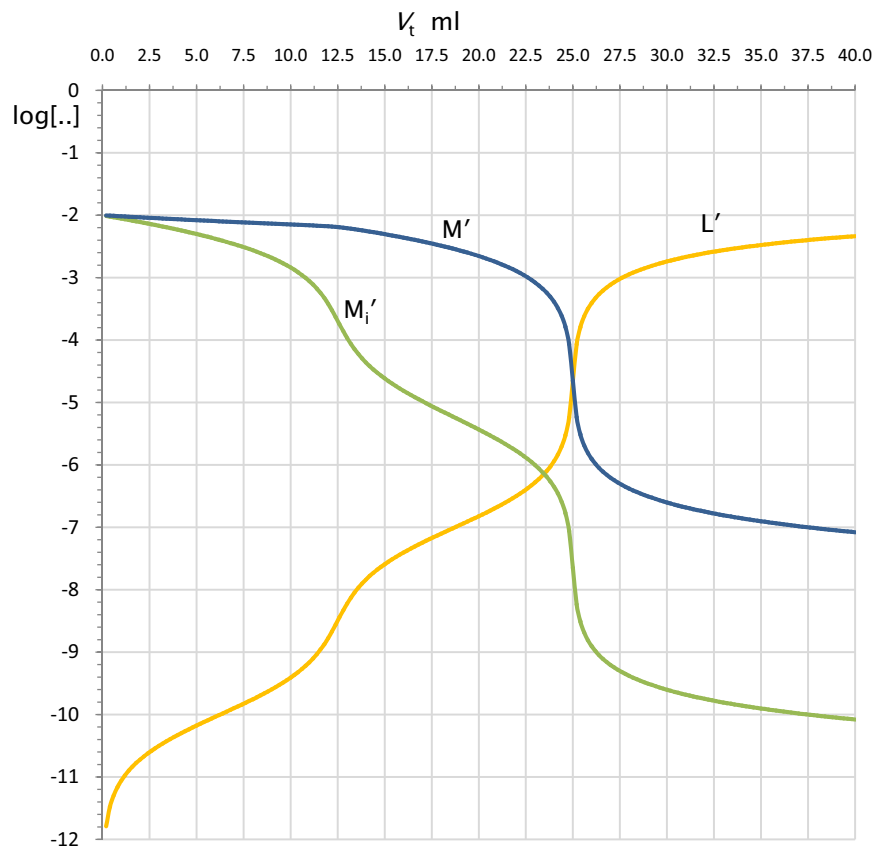


Figura 8.1 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente due cationi, M e  $M_i$ , ciascuno a concentrazione 0.01 mol/l con un legante poliamminocarbossilico, L, 0.02 M. Le curve sono state calcolate assumendo  $\beta_1' = 10^7$  e  $\beta_1' = 10^{10}$ .

Il catione che sotto le condizioni della titolazione ha la costante condizionale più elevata, e sia questo il catione  $M_i$ , verrà titolato prima, e il catione con la costante condizionale più bassa verrà titolato dopo. Assumeremo, quindi, senza perdita di generalità, che  $\beta_{11}' > \beta_1'$ . Come dimostrato nel caso della titolazione di un singolo catione, per conseguire una sufficiente accuratezza sarà in genere necessario che la costante condizionale non sia inferiore a  $\approx 10^7$ . Quindi, possiamo fissare  $\beta_1' = 10^7$  e vedere quanto deve essere grande  $\beta_{11}'$  per ottenere una curva di titolazione con due punti equivalenti ben distinti.

In Figura 8.1 si vede cosa si può prevedere per la titolazione simultanea, con un legante poliamminocarbossilico 0.02 M, dei due metalli, sotto l'ipotesi che la concentrazione analitica di ciascuno sia 0.010 M e che il rapporto fra le costanti condizionali sia  $10^3$  (i.e.,  $\beta_1' = 10^7$  e  $\beta_{11}' = 10^{10}$ ). Nella figura sono riportate le curve  $\log[M']$ ,  $\log[M_i']$  e  $\log[L']$  in funzione di  $V_t$ .

È utile considerare con attenzione la Figura 8.1, per capire cosa accade nella soluzione titolata quando sono presenti più cationi. Innanzitutto, si può osservare che sulla curva del catione M, che è quello che forma il complesso più debole, vi è un solo punto equivalente. Questo punto equivalente capita a  $\log[M']_{\text{eq}} = -4.5$ , che è ciò che si può prevedere se la soluzione contenesse solo il catione M. Tuttavia, l'ascissa del punto equivalente sulla curva  $M'$  capita a 25 ml, e corrisponde alla titolazione di entrambi i cationi. Questo punto equivalente può essere rivelato con un indicatore non selettivo che abbia una sensibilità adeguata per il catione M. Ciò è completamente possibile in quanto, a parte il fatto che dal volume equivalente viene determinata la somma  $M + M_i$ , tutto si svolge come se si stesse titolando una soluzione del solo catione M.

Cionondimeno, sia la curva di  $M_i'$  che la curva del legante  $L'$  hanno due punti equivalenti, e, in astratto, questi due punti equivalenti possono essere usati per determinare separatamente i due cationi. Tuttavia, per rivelare il punto equivalente a 12.5 ml, corrispondente alla titolazione del catione che forma il complesso più stabile, sarà necessario avere un indicatore metallocromico selettivo che non formi complessi con il catione M. Ciò è inevitabile, poiché, se l'indicatore non è selettivo, esso non potrà in nessun caso cambiare colore a 12.5 ml, dato che a questo punto il catione M è presente ancora ad una concentrazione elevata. Quindi, per rivelare i due punti equivalenti in una singola titolazione, occorreranno due indicatori metallocromici uno dei quali

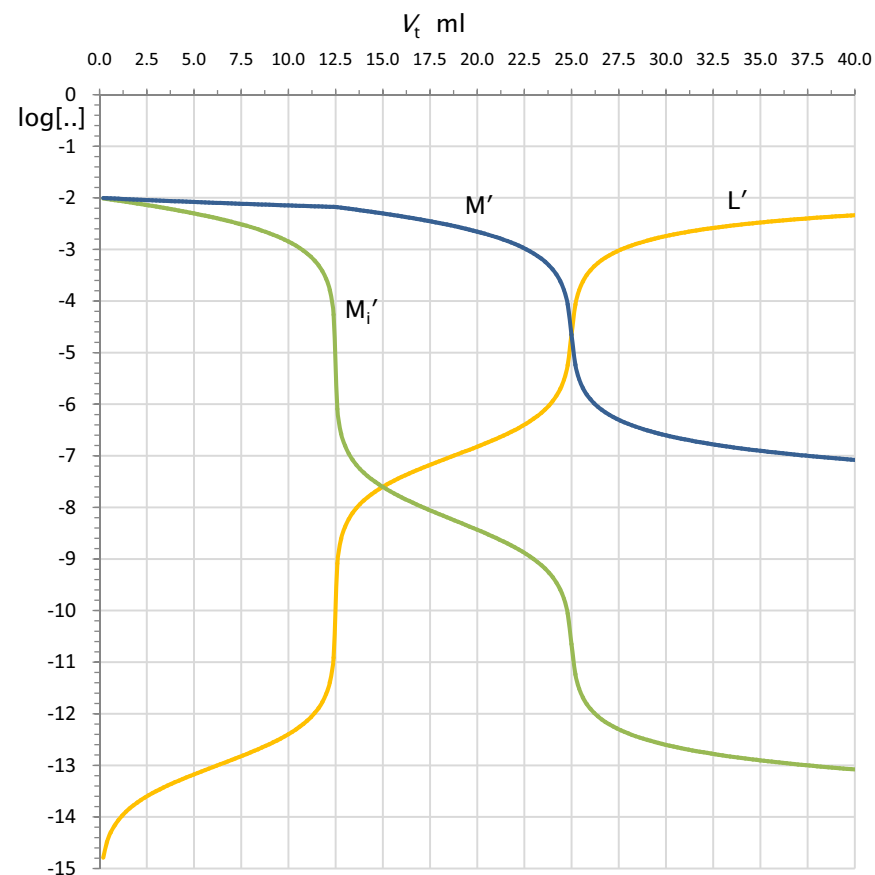


Figura 8.2 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente due cationi a concentrazione 0.01 M con un legante poliamminocarbossilico, L, 0.02 M. I valori delle costanti condizionali durante la titolazione sono  $\beta_1' \cong 10^7$  e  $\beta_1' \cong 10^{13}$ .

selettivo al catione che forma il complesso più forte. Inoltre bisognerà considerare l'interferenza dei colori dei due indicatori. Infine, è evidente che, se anche ciò fosse possibile, la concentrazione o numero di moli dei due metalli ottenuti da una titolazione come quella descritta nella figura sarebbe affetta da un significativo errore sistematico, a causa della bassa pendenza della curva di titolazione del catione  $M_i'$  in corrispondenza del primo punto equivalente.

In Figura 8.2 è mostrato che per diminuire l'errore sistematico di titolazione è necessario aumentare la costante  $\beta_1'$  fino ad almeno  $10^{13}$ , il che crea un rapporto  $\beta_1' / \beta_1' = 10^6$ . La titolazione simultanea di M e  $M_i$  descritta nella Figura 8.2 è qualitativamente simile a quella della Figura 8.1 e pone gli stessi problemi. Tuttavia, se, in astratto, si disponesse di un metodo per monitorare la concentrazione di  $M_i'$  nella soluzione, o anche di monitorare  $L'$ , essa darebbe risultati soddisfacenti, in quanto, la pendenza della curva di titolazione nei due punti equivalenti è sufficientemente alta. Deve quindi risultare che per avere due punti equivalenti distinti su una curva complessometrica occorrerà che la costante condizionale del catione che forma complessi più deboli sia dell'ordine di  $10^7$  e quella del catione che forma complessi più forti sia non meno di sei ordini di grandezza maggiore. Le possibilità di realizzare nella pratica una tale condizione sono davvero molto limitate o inesistenti, se si pensa che la maggior parte delle titolazioni di cationi singoli sono eseguite sotto condizioni in cui la costante condizionale è di molto inferiore a  $10^{13}$ . Ci si può convincere di un tale fatto osservando le Figure da 6.14 a 6.17, in cui si può vedere che, anche i valori massimi delle costanti condizionali teoricamente realizzabili, difficilmente raggiungono valori dell'ordine di  $10^{13} - 10^{15}$ , e che tali valori massimi, in generale, non possono essere realizzati nella pratica, a causa dell'effetto di leganti ausiliari, che per una ragione o l'altra devono essere introdotti nella soluzione titolata, per esempio per impedire la precipitazione di idrossidi da soluzioni alcaline.

Un caso pratico che ha ricevuto molta attenzione è la determinazione simultanea di calcio e magnesio nelle acque. A tal fine, il legante poliamminocarbossilico che offrirebbe le maggiori possibilità è l'EGTA, a causa della sua capacità di complessare il calcio in maniera molto più efficiente del magnesio. Tuttavia, prima di considerare la titolazione con EGTA, considera cosa accade, se una soluzione che contiene 0.010 M ciascuno di  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , in un tampone 3 M  $NH_3$  + 0.5 M  $NH_4^+$  di pH  $\approx 10$ , è titolata con una soluzione standard di EDTA 0.02 M, in presenza di NET come indicatore.

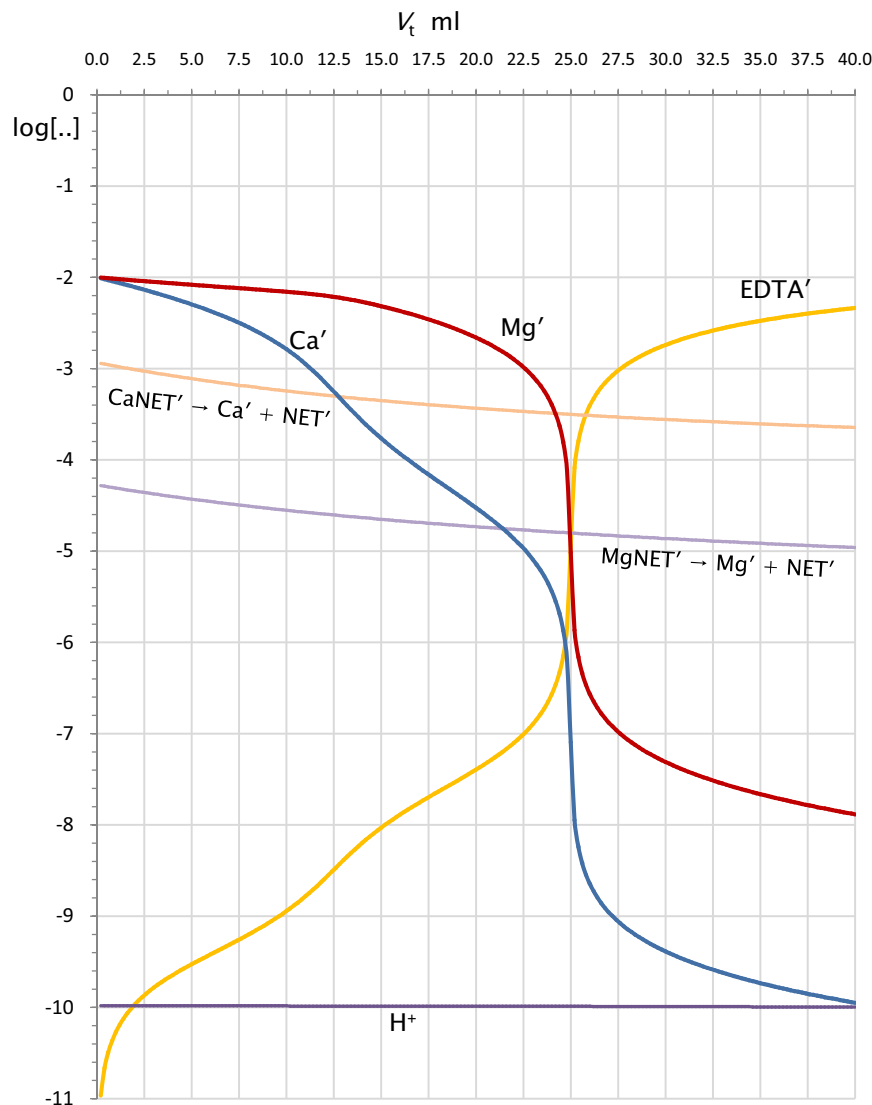


Figura 8.3 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente 0.01 M ciascuno di  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  con EDTA 0.02 M (pH ≈ 10).

La curva con etichetta  $CaNET' \rightarrow Ca' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al calcio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Ca}$ ). La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Mg}$ ).

Tale titolazione è presentata in Figura 8.3. Sotto le condizioni della titolazione, il calcio ha la costante condizionale più elevata ( $(\beta_1')_{Ca} \cong 10^{9.6}$  e  $(\beta_1')_{Mg} \cong 10^{7.5}$ ) e viene titolato per primo. Cionondimeno, il rapporto fra le due costanti condizionali  $(\beta_1')_{Ca}/(\beta_1')_{Mg}$  è molto minore di  $10^6$ , che è il valore necessario per avere due punti equivalenti ben distinti. La presenza del calcio non influenza il punto equivalente del magnesio sulla curva  $Mg'$ , eccetto per il fatto che esso è rinvenuto a un volume equivalente che è la somma di calcio + magnesio.

Tuttavia, il primo punto equivalente, a 12.5 ml, corrispondente al calcio, è appena percepibile sia sulla curva di  $Ca'$  che su quella di  $EDTA'$ .

È del tutto evidente che il calcio e il magnesio non potranno in nessun caso essere titolati simultaneamente con EDTA poiché sarà impossibile aumentare  $(\beta_1')_{Ca}$  fino al valore richiesto per avere due punti equivalenti distinti e ben sviluppati.

Ciò resta vero, anche se la titolazione venisse seguita non con un indicatore metallocromico ma con un metodo strumentale, per esempio, con un elettrodo ionoselettivo al calcio.

La sola possibilità è di determinare la somma dei due, e, a tal fine, è sufficiente un indicatore metallocromico non selettivo, come il NET, che abbia una sensibilità adeguata per il magnesio. Naturalmente, il NET forma complessi rossi sia con il magnesio che con il calcio, come si può vedere dalle curve rappresentanti le costanti condizionali di  $CaNET'$  e  $MgNET'$ . Ma, nella situazione descritta, il NET aggiunto alla soluzione sviluppa il colore rosso del complesso  $MgNET'$ , che è il più stabile, e questo colore permane fintanto che la concentrazione di  $Mg'$  non è stata ridotta dall'EDTA aggiunto a un valore al di sotto di  $-\log(\beta_1')_{NET-Mg} = -4.7$ . Come si vede, ciò accade in corrispondenza del punto equivalente sulla curva  $Mg'$ . In pratica, tutto avviene come se si stesse titolando una soluzione contenente solo magnesio, e persino il blocco del NET da parte del calcio è evitato, per il fatto che, sotto le condizioni descritte, che sono quelle impiegate per la determinazione della durezza totale dell'acqua, il complesso  $CaNET'$  non si forma affatto.

La Figura 8.4 mostra cosa accade se, sotto le stesse condizioni della Figura 8.3, la soluzione titolante 0.02 M EDTA viene sostituita con 0.02 M EGTA.

Ancora una volta il calcio è titolato per primo ( $(\beta_1')_{Ca} \cong 10^{10}$  e  $(\beta_1')_{Mg} \cong 10^{4.2}$ ) e il rapporto  $(\beta_1')_{Ca}/(\beta_1')_{Mg} \cong 10^6$ , come richiesto per avere due punti equivalenti distinti. Tuttavia tale rapporto è stato realizzato non semplicemente aumentando  $(\beta_1')_{Ca}$ , ma, in grossa parte, diminuendo  $(\beta_1')_{Mg}$ , che è sceso ab-

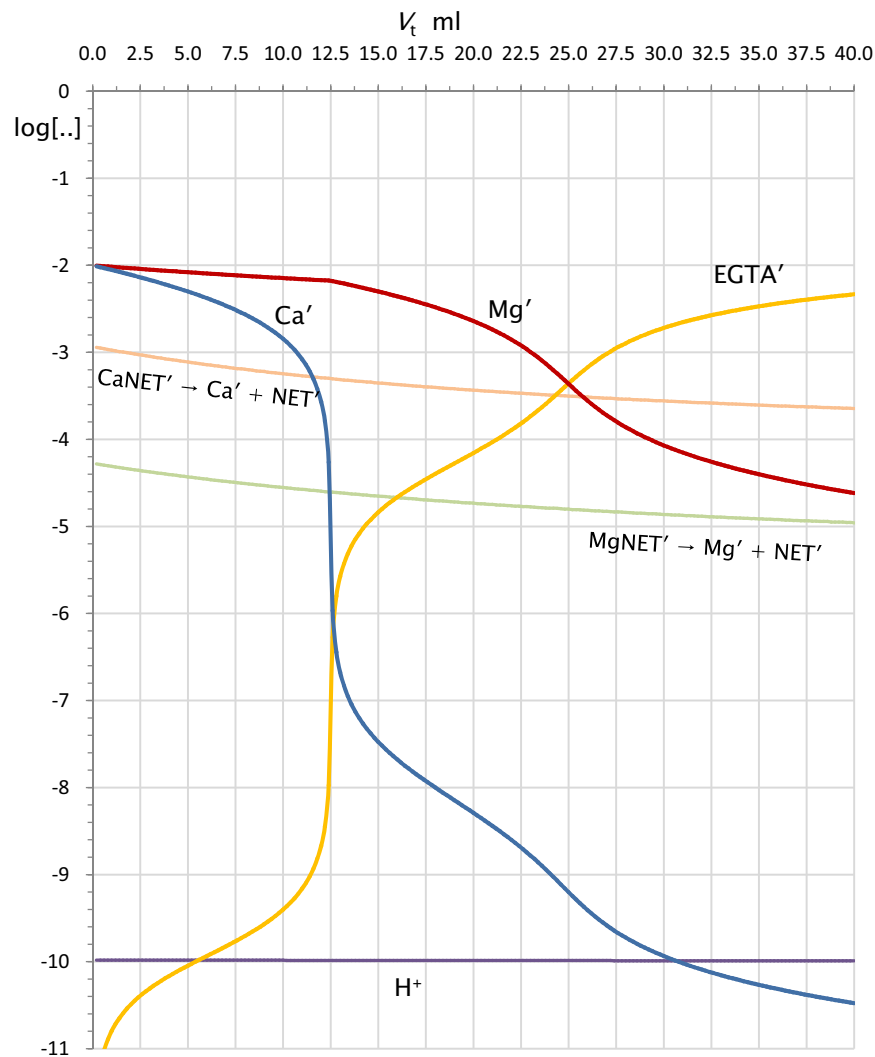


Figura 8.4 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente 0.01 M ciascuno di  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  con EGTA 0.02 M ( $pH \approx 10$ ).

La curva con etichetta  $CaNET' \rightarrow Ca' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al calcio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Ca}$ ). La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Mg}$ ).

bondantemente al di sotto del limite di  $\approx 10^7$ .

Il risultato è che, in effetti, l'EGTA esalta il primo punto equivalente corrispondente alla titolazione del calcio, che appare ben delineato sia sulla curva di  $Ca'$  che sulla curva di  $EDTA'$ , ma deprime il secondo punto equivalente, corrispondente alla titolazione del magnesio, che è appena discernibile. L'EGTA crea quindi una situazione opposta a quella dell'EDTA. Contrariamente a quello che si può pensare, con i comuni indicatori metallocromici non selettivi, la titolazione con EGTA non consentirà né di determinare il calcio né la somma calcio + magnesio. Infatti, qualunque indicatore che complessi sia il calcio che il magnesio non cambierà mai colore, in quanto la concentrazione di  $Mg'$  non scende mai al di sotto del valore richiesto per il viraggio dell'indicatore. Ciò è mostrato nella Figura 8.4 per il NET.

In definitiva, appare evidente che l'uso dell'EGTA in sostituzione dell'EDTA non apporta nessun concreto vantaggio per una titolazione visuale. Tuttavia, se si usa un elettrodo ionoselettivo a  $Ca^{2+}$  per rivelare il punto di fine, il calcio può essere determinato molto bene, in presenza di magnesio, per titolazione con EGTA, grazie all'elevata pendenza della curva di titolazione  $\log[Ca']$  vs.  $V_t$  in corrispondenza del primo punto equivalente (vedi Figura 8.4).

## 8.2 Risoluzione di miscele di cationi metallici

Poiché, come dimostrato nel precedente paragrafo, è molto difficile o impossibile realizzare nella pratica una situazione come quella descritta nella Figura 8.2 e, inoltre, gli indicatori metallocromici noti non sono selettivi, l'idea di titolare in sequenza più cationi metallici con un acido poliamminocarbossilico deve essere abbandonata. Ciò non esclude, tuttavia, la possibilità di determinare un catione in presenza di molti altri cationi titolabili o di determinare la somma di un gruppo ristretto di cationi in presenza di molti altri, attraverso appropriate manipolazioni dell'ambiente chimico, che ha un drammatico effetto sul valore delle costanti condizionali. Tuttavia, la strategia da seguire è quella di ridurre a un valore molto basso le costanti condizionali di formazione dei complessi dei cationi metallici che non si vogliono titolare con l'acido poliamminocarbossilico, mantenendo contemporaneamente a un valore  $\geq 10^7$  quelle di un singolo catione target, che sotto tali condizioni potrà quindi essere determinato senza interferenze da parte di altri cationi. Se si vuole usare un indicatore metallocromico nella titolazione del catione target, sarà, in generale, necessario ridurre sufficientemente an-

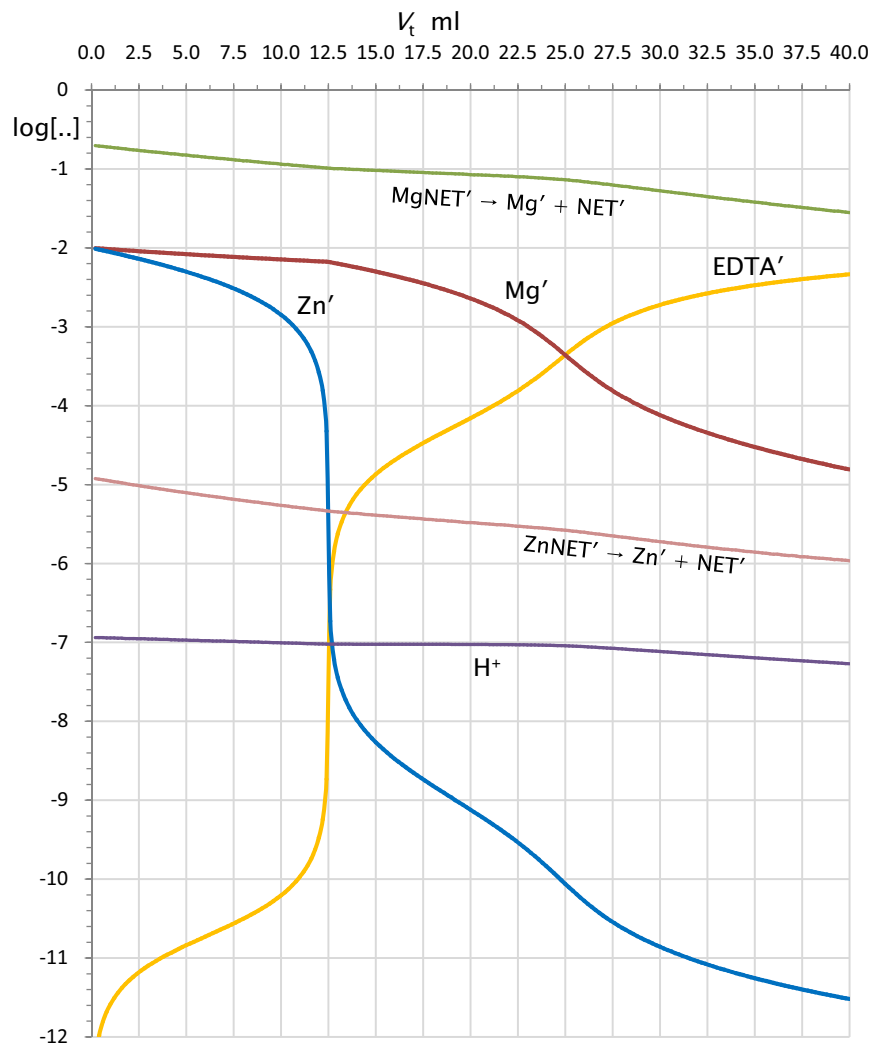


Figura 8.5 - Determinazione di zinco in presenza di magnesio per titolazione con EDTA 0.02 M, in un tampone 2 M  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  ( $\text{pH} \approx 7$ ). 25 ml di soluzione 0.010 M ciascuno di  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Indicatore: Nero Eriocromo T.

La curva con etichetta  $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{\text{NET-Mg}}$ ). La curva con etichetta  $\text{ZnNET}' \rightarrow \text{Zn}' + \text{NET}'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto allo zinco (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{\text{NET-Zn}}$ ).

che le costanti di formazione dei complessi dei cationi che non si vogliono titolare con l'indicatore, in modo che i complessi dei metalli non titolati con l'indicatore non siano formati. L'applicazione ripetuta allo stesso campione o ad aliquote dello stesso campione di questa strategia potrà consentire la risoluzione analitica di soluzioni che contengono più cationi titolabili.

Per ridurre a un valore molto basso la costante condizionale di una data reazione occorrerà in generale ricorrere al suo *mascheramento*. In un senso ristretto e concreto, il mascheramento è, nel presente contesto, il processo attraverso cui un catione metallico presente in una soluzione è chimicamente così trasformato, senza separazione dalla soluzione, che esso diventa inattivo rispetto ad un reagente (il legante poliamminocarbossilico e l'indicatore) con cui, in assenza di mascheramento, esso reagirebbe. Il mascheramento di un catione è di norma eseguito aggiungendo a una soluzione un appropriato agente mascherante. Tuttavia, com'è stato stabilito al § 5.3, noi intenderemo il mascheramento di una reazione in un senso più ampio, e cioè come qualunque azione che riduce il valore della sua costante condizionale. In tal senso il mascheramento delle reazioni di formazione di complessi, di un dato catione metallico, può essere ottenuto, oltre che attraverso un agente mascherante, anche attraverso una semplice modifica del pH. Infatti, praticamente tutte le reazioni di formazione di complessi di cationi metallici con gli acidi poliamminocarbossilici e con gli indicatori sono sostanzialmente sopresse a pH sufficientemente bassi o sufficientemente alti.

Tuttavia, una reazione o un catione che siano stati mascherati possono essere, in genere, demascherati, e ciò è vero specialmente se il mascheramento avviene attraverso una modifica del pH.

### 8.2.1 Mascheramento e demascheramento attraverso modifiche del pH

Gli esempi di come una scelta appropriata del pH possa consentire la determinazione di un catione in presenza di molti altri sono numerosi. In generale, le costanti condizionali dei cationi tripositivi che formano complessi molto stabili con gli acidi poliamminocarbossilici, possono avere valori  $\geq 10^7$  anche in soluzioni molto acide ( $\text{pH} < 3$ ). A tali pH, le costanti condizionali dei complessi di molti cationi dipositivi di transizione, e specialmente dei cationi alcalino terrosi, hanno raggiunto valori così bassi che le loro reazioni con il



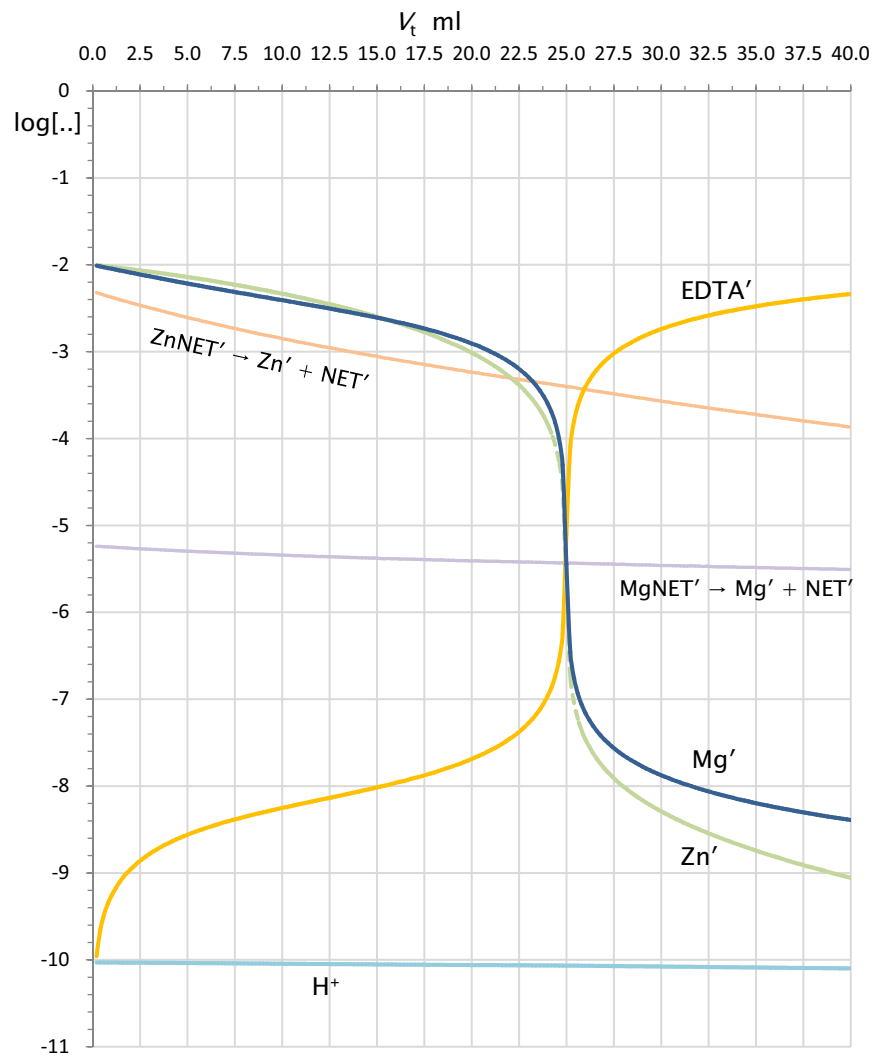


Figura 8.6 - Determinazione di zinco + magnesio per titolazione con EDTA 0.02 M, in un tampone 0.5 M  $\text{NH}_3$  + 0.1 M  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{pH} \approx 10$ ). 25 ml di soluzione 0.010 M ciascuno di  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (indicatore: Nero Eriocromo T).

La curva con etichetta  $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{\text{NET-Mg}}$ ). La curva con etichetta  $\text{ZnNET}' \rightarrow \text{Zn}' + \text{NET}'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto allo zinco (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{\text{NET-Zn}}$ ).

legante poliamminocarbossilico e con i comuni indicatori possono essere ignorate.

Per esempio,  $\text{Fe}^{3+}$  può essere titolato con EDTA a  $\text{pH} \approx 3$ , in presenza di ragionevoli quantità di  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e altri cationi di transizione o anche di elevate concentrazioni di metalli alcalino terrosi.

Un esempio rappresentativo di come la manipolazione del pH possa servire a risolvere miscele di cationi è la risoluzione di una miscela di  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Per esempio, il pH di una soluzione che contiene 0.010 molare dei due cationi può essere inizialmente tamponato a  $\approx 7$ , con un tampone di  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \approx 2$  M. Si può quindi eseguire la titolazione con EDTA 0.02 in presenza di NET come indicatore. Una simulazione di una tale titolazione si può vedere nella Figura 8.5. Sotto le condizioni della figura 8.5, la costante condizionale  $(\beta_1')_{\text{Zn}} \approx 10^{11}$  e  $(\beta_1')_{\text{Mg}} \approx 10^{4.3}$ . Evidentemente, la reazione del magnesio con l'EDTA non è completamente mascherata a  $\text{pH} = 7$ ; cionondimeno essa avviene in una misura sufficientemente limitata da consentire la comparsa di un punto equivalente ben sviluppato, a 12.5 ml, sulla curva Zn'. Il fatto fondamentale è, tuttavia, il completo mascheramento della reazione del magnesio con il NET. Come si vede, dalla curva che rappresenta la costante condizionale del gruppo  $\text{MgNET}'$ , il complesso del magnesio con il NET non è formato affatto sotto le condizioni descritte. In tal modo è formato solo il gruppo  $\text{ZnNET}'$ , che è decomposto a  $\text{NET}'$  quando  $\log[\text{Zn}'] \lesssim -5.4$ , e cioè nell'immediato intorno del punto equivalente corrispondente alla titolazione dello zinco. Al  $\text{pH} \approx 7$  della titolazione, il gruppo  $\text{NET}'$  è composto in proporzioni paragonabili di  $\text{H}_2\text{NET}^-$  (rosso) e  $\text{HNET}^{3-}$  (blu) (vedi Figura 7.4) e, quindi, la formazione del gruppo  $\text{NET}'$  impartisce una colorazione verde alla soluzione. Infine, se una miscela di  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  viene titolata con EDTA fino al viraggio dal rosso al verde dell'indicatore NET, si ottiene un punto equivalente corrispondente alla titolazione dello zinco.

Supponi ora che una seconda aliquota della soluzione venga tamponata a  $\text{pH} \approx 10$  con la minima quantità necessaria di un tampone  $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$ . Se tale soluzione è titolata con EDTA fino al viraggio dal rosso al blu del NET, si otterrà un volume equivalente che corrisponde alla somma Zinco + Magnesio. Ciò è dimostrato nella Figura 8.6. In questo caso il NET funziona come un indicatore del magnesio e il complesso  $\text{ZnNET}'$ , che è meno stabile di  $\text{MgNET}'$ , non è formato. Evidentemente combinando i dati delle due titolazioni è possibile calcolare sia il contenuto di magnesio sia quello dello zinco del campione. È anche possibile eseguire le due determinazioni sulla stessa soluzio-



ne, tamponandola prima a  $\text{pH} \approx 7$ , per determinare lo zinco, e quindi aumentando il  $\text{pH}$  a  $\approx 10$  con ammoniaca, per determinare la somma zinco + magnesio. Tuttavia, è necessario esercitare, durante la determinazione di  $\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , uno stretto controllo sulla concentrazione dell'ammoniaca che non deve superare circa 0.5 M.

Un altro esempio di risoluzione di una miscela di due cationi, ottenuta attraverso una semplice manipolazione del  $\text{pH}$ , è costituito dalla determinazione sequenziale di calcio e magnesio. In questo caso il campione è reso nettamente alcalino per aggiunta di  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH}$  12.5 - 13). A tali  $\text{pH}$  la reazione del magnesio con EDTA è mascherata poiché il magnesio precipita sotto forma di  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ . La titolazione della soluzione, in presenza di calcon come indicatore, è proseguita fino al viraggio dal rosso al blu. Dal volume equivalente si calcola, quindi, il contenuto di calcio. A questo punto il  $\text{pH}$  della soluzione viene diminuito aggiungendo alcuni ml di un tampone concentrato  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} \approx 10$  e una punta di spatola di NET. Il magnesio, ridissolto a seguito della diminuzione del  $\text{pH}$ , complessa il NET e stabilisce il colore rosso del complesso  $\text{MgNET}$ . La soluzione è ora titolata fino a un nuovo viraggio dal rosso al blu. Il volume di EDTA consumato in questa seconda fase corrisponde al contenuto di magnesio.

### 8.2.2 Mascheramento e demascheramento attraverso agenti mascheranti e demascheranti.

La semplice manipolazione del  $\text{pH}$  non sarà in generale sufficiente a risolvere le svariate miscele di cationi che si possono presentare. Tuttavia, se gli aggiustamenti del  $\text{pH}$  sono combinati con l'uso di agenti mascheranti e demascheranti e con la preventiva precipitazione di alcuni cationi, le possibilità di risolvere miscele di cationi aumentano notevolmente.

I principali agenti mascheranti dei cationi metallici e il loro funzionamento sono stati descritti al § 5.3.2 e qui saranno analizzate solo alcune situazioni di interesse pratico.

L'agente mascherante più comunemente usato per risolvere miscele di cationi metallici per titolazione con EDTA è il cianuro, che forma complessi molto forti con un certo numero di cationi di transizione ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) i quali resistono all'azione dell'EDTA. Le reazioni di questi cationi sono quindi mascherate dalla presenza di un eccesso di cianuro nella soluzione titolata.

Probabilmente, l'applicazione più importante del cianuro come agente mascherante nelle titolazioni con EDTA è il mascheramento di cationi di metalli pesanti durante l'usuale determinazione di calcio e magnesio nelle acque. I metalli pesanti eventualmente presenti in un campione vengono determinati insieme a calcio e magnesio durante la titolazione con EDTA di questi elementi o durante la determinazione della durezza dell'acqua. Inoltre molti cationi di metalli pesanti bloccano il NET e il calcon, che sono gli indicatori usati nella determinazione di calcio e magnesio. Ciò è di norma evitato aggiungendo potassio cianuro alla soluzione prima della titolazione e prima dell'aggiunta dell'indicatore. I cationi complessati dal cianuro sono trasformati in cianurocomplessi e le loro reazioni con l'EDTA e con gli indicatori sono praticamente soppresse. Il complesso del ferro(III) con cianuro,  $(\text{FeCN})_6^{3-}$ , è un discreto ossidante in grado di ossidare alcuni indicatori, fra cui il NET. Ciò è evitato durante il mascheramento del ferro(III) con cianuro, riducendolo a  $(\text{FeCN})_6^{4-}$  con acido ascorbico.

Un esempio molto suggestivo di cosa sia possibile ottenere, combinando l'uso di agenti mascheranti e demascheranti con appropriate manipolazioni del  $\text{pH}$ , è costituito dalla risoluzione di una miscela contenente ferro + piombo + rame + magnesio. Nell'analisi vengono usate quattro differenti aliquote del campione.

In una prima aliquota, viene impostato un  $\text{pH}$  sufficientemente basso ( $\text{pH} \approx 2$ ) da ridurre a valori molto bassi le costanti condizionali delle reazioni di  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  con l'EDTA. A  $\text{pH} \approx 2$ ,  $(\beta_1')_{\text{Pb}} \approx 10^{5.6}$ ,  $(\beta_1')_{\text{Cu}} \approx 10^{7.5}$ ,  $(\beta_1')_{\text{Mg}} \approx 10^{-3}$ , mentre la costante condizionale  $(\beta_1')_{\text{Fe}} \approx 10^{11.2}$ . Le reazioni del piombo e, specialmente, del rame con EDTA non sono completamente soppresse. Tuttavia, la curva di titolazione del ferro ha un massimo ben sviluppato in corrispondenza del punto equivalente del ferro. L'indicatore usato in questa titolazione è il tiocianato,  $\text{SCN}^-$ , che forma un complesso rosso con il ferro che è decomposto alla fine della titolazione di  $\text{Fe}^{3+}$  con EDTA. Il volume equivalente di questa titolazione consente di determinare il ferro.

A una seconda aliquota del campione, si aggiunge un eccesso misurato della soluzione standard di EDTA e un tampone acido acetico - acetato ( $\text{pH} \approx 5$ ). A questo  $\text{pH}$  la reazione del magnesio con EDTA è ancora mascherata, mentre tutti gli altri cationi sono complessati dall'EDTA. L'EDTA in eccesso può essere determinato con una retrotitolazione usando una soluzione standard di  $\text{Cu}^{2+}$  e il PAN come indicatore. La soluzione ha inizialmente un colore giallo e vira al viola. La retrotitolazione è arrestata dopo aver ristabilito il colore giallo

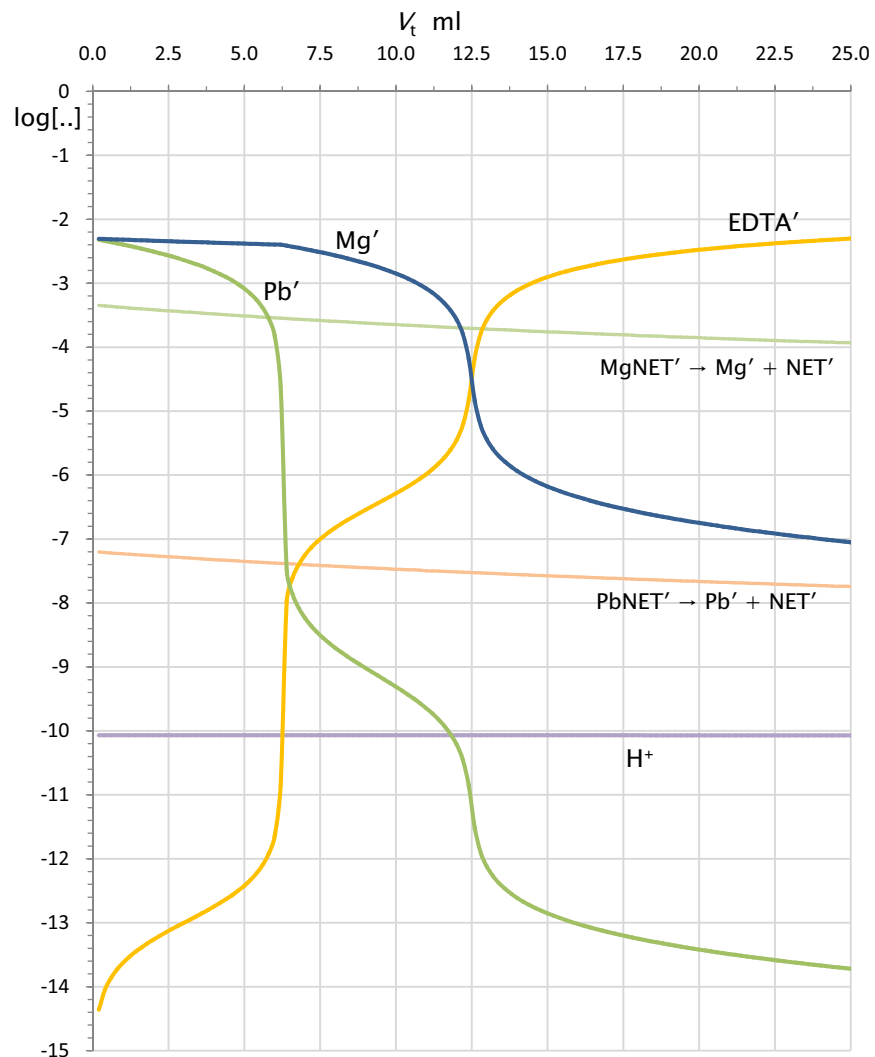


Figura 8.7 - Determinazione di  $Pb^{2+} + Mg^{2+}$  (0.005 M + 0.005 M) in un tampone 5 M  $NH_3 + 1$  M  $NH_4^+$  ( $pH \approx 10$ ) per titolazione con 0.02 M EDTA, in presenza di Nero Eriocromo T e di un eccesso ( $\approx 2$  M) di tartrato.

La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Mg}$ ). La curva con etichetta  $PbNET' \rightarrow Pb' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al piombo (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Pb}$ ).

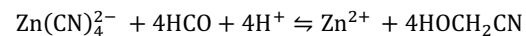
iniziale per aggiunta goccia a goccia della soluzione standard di EDTA. Dal dato di questa retrotitolazione si può calcolare la somma  $Cu + Pb + Fe$ .

A una terza aliquota di campione, è aggiunto un eccesso di tartrato e un tampone  $NH_3 + NH_4^+$  di  $pH \approx 10$ . Il tartrato serve a evitare la precipitazione degli idrossidi di piombo e di ferro quando la soluzione è alcalinizzata. La soluzione è quindi trattata con cianuro di potassio in eccesso. Questo trattamento maschera le reazioni di  $Cu^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . La titolazione di una tale soluzione con EDTA, in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore, corrisponde alla titolazione di una miscela di  $Pb^{2+} + Mg^{2+}$ , ed è molto favorevole, come si può vedere dalla Figura 8.7, che rappresenta la titolazione, con EDTA 0.02 M, di una soluzione 0.005 M ciascuno di  $Pb^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ , in presenza di una concentrazione  $\approx 2$  M di tartrato.

Nella quarta e ultima aliquota sono mascherati tutti i cationi, per aggiunta di cianuro e 2,3-dimercaptopropanolo, eccetto il magnesio che è quindi titolato nella maniera usuale.

In alternativa alla sopradescritta procedura, la risoluzione di una miscela di  $Pb^{2+} + Mg^{2+}$ , può anche essere ottenuta determinando il piombo. Teoricamente, se a una miscela che contiene piombo e magnesio si aggiunge un eccesso di citrato ( $\geq 1$  M) e tampone  $NH_3 + NH_4^+$  di  $pH \approx 9$ , le reazioni del magnesio con EDTA e NET sono sufficientemente mascherate da consentire la determinazione del piombo per titolazione con EDTA in presenza di NET come indicatore. Ciò è mostrato nella Figura 8.8, che presenta la simulazione della titolazione, con EDTA 0.02 M, di una soluzione 0.010 M ciascuno di  $Pb^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  a  $pH \approx 9$ , in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore e di un eccesso di citrato. Sotto le condizioni descritte, il complesso  $MgNET^-$ , non è formato e il viraggio dal viola del complesso  $PbNET^-$  al blu di  $HNET^-$  avviene a  $\log[Pb'] \approx -5.3$ , e cioè nell'immediato intorno del punto equivalente della curva  $Pb'$ .

In alcuni casi, può essere utile demascherare un catione precedentemente mascherato, per poterlo titolare in sequenza con altri già titolati. Per esempio, nella risoluzione di miscele contenenti zinco, è spesso impiegato il demascheramento selettivo di  $Zn^{2+}$  dal suo complesso con cianuro per aggiunta di formaldeide. Nella reazione si forma glicolonitrile:



Occorre evitare un grosso eccesso di formaldeide che potrebbe decomporre anche i cianurocomplessi di altri metalli.

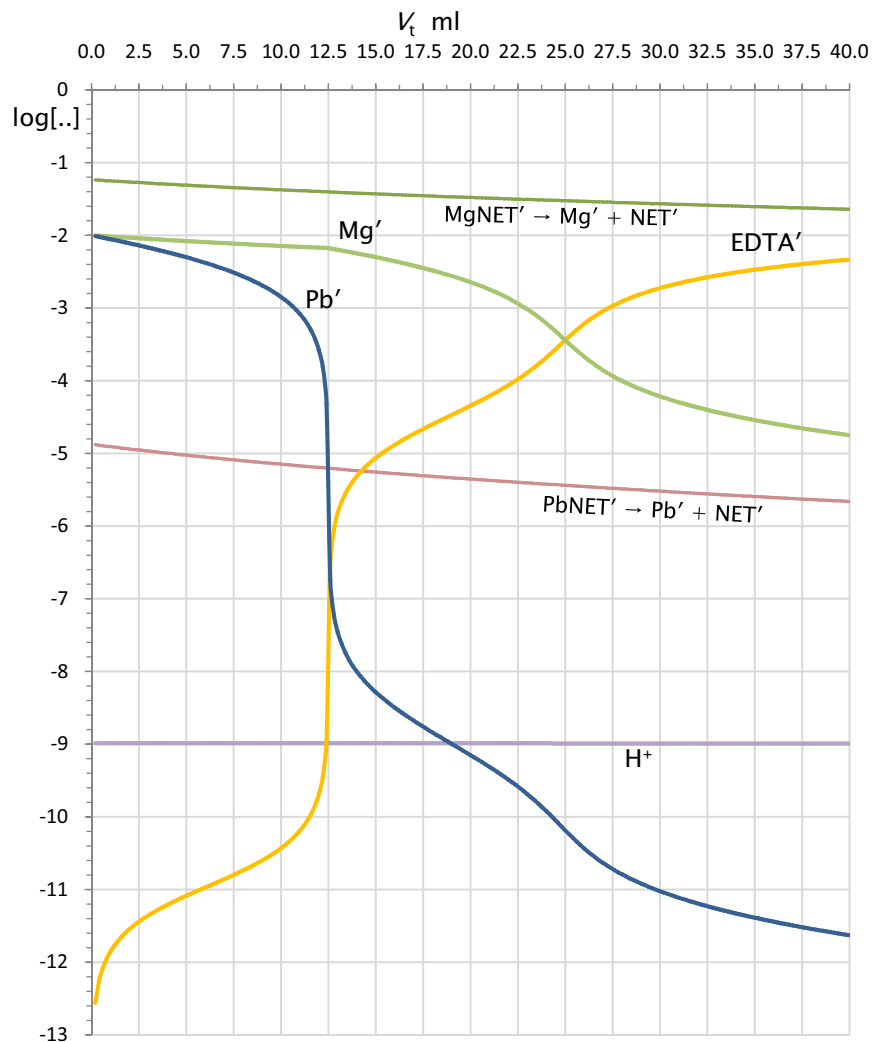


Figura 8.8 – Titolazione di una soluzione 0.010 M ciascuno di  $Pb^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  in un tampone 2 M  $NH_3 + 4$  M  $NH_4^+$  ( $pH \approx 9.0$ ) per titolazione con 0.02 M EDTA in presenza di Nero Eriocromo T e di un eccesso ( $\approx 1$  M) di citrato.

La curva con etichetta  $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Mg}$ ). La curva con etichetta  $PbNET' \rightarrow Pb' + NET'$  rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al piombo (i.e.,  $-\log(\beta_1')_{NET-Pb}$ ).

## Capitolo 9

### Aspetti Pratici delle Titolazioni Complessometriche

#### 9.1 Considerazioni generali

Benchè la chimica che si svolge nella soluzione titolata durante una titolazione con un legante poliamminocarbossilico sia complessa, risultati eccellenti si possono ottenere molto semplicemente, se si seguono con la dovuta attenzione i dettagli delle procedure di preparazione delle soluzioni standard dei reagenti impiegati, di preparazione del campione e di esecuzione della titolazione. Una comprensione degli aspetti teorici delle titolazioni complessometriche esposti nei precedenti capitoli è altamente desiderabile per superare difficoltà che possono sorgere durante il lavoro pratico o per immaginare nuove procedure.

Molti acidi poliamminocarbossilici sono insolubili in acqua e, di conseguenza, i loro sali di sodio e di potassio sono usati per le titolazioni. Per esempio,  $H_4EDTA$  è quasi insolubile in acqua ma il suo sale disodico,  $Na_2H_2EDTA$ , si scioglie prontamente. Anche i sali trisodico e tetrasodico di  $H_4EDTA$  sono molto solubili. Analogamente, le soluzioni di CDTA sono preparate dal sale tetrasodico  $Na_4CDTA$ . Le soluzioni titolanti di DTPA ed EGTA sono preparate dagli acidi,  $H_5DTPA$  e  $H_4EGTA$ , mescolandoli con un appropriato volume di soluzione di  $NaOH$  1 molare, in modo da ottenere una soluzione di  $Na_5DTPA$  o  $Na_4EGTA$ . Occorre, in ogni caso, tener presente che la soluzione titolante ha un pH diverso da quello imposto alla soluzione titolata e che ciò può provocare una deriva del pH durante la titolazione, che può avere un effetto sia sulla costante condizionale del complesso con il titolante che con l'indicatore. Ciò, in generale, si può evitare, in gran parte, scegliendo in maniera appropriata la soluzione titolante. Per esempio, una soluzione titolante di EDTA preparata dissolvendo  $Na_2H_2EDTA$  ha un pH di poco superiore a quattro, mentre se si usa  $Na_4EDTA$  il pH della soluzione titolante sarà superiore a 10.

Le concentrazioni usuali del titolante sono fra 0.01 e 0.05 moli/l ma, in casi particolari, risultati soddisfacenti si possono anche ottenere con concentrazioni di 0.001 moli/l. Queste soluzioni servono per titolare campioni che

preferenzialmente contengono concentrazioni di cationi metallici fra 0.02 e 0.001 molare.

L'EDTA è il titolante più usato nella pratica poiché ha proprietà pressoché ideali per questo impiego.

Le costanti di formazione di complessi del CDTA sono leggermente maggiori di quelle dell'EDTA, di circa un fattore  $10^2 - 10^3$ , e ciò, nella pratica, risulta particolarmente utile nella titolazione dei metalli alcalino terrosi, le cui costanti con EDTA sono relativamente basse. Tuttavia, la formazione di complessi di CDTA è più lenta di quella dei complessi di EDTA, e, quindi, la velocità di titolazione deve essere diminuita o la titolazione deve essere condotta a una temperatura elevata. Cionondimeno, la reazione fra CDTA e alluminio procede abbastanza velocemente che il consueto riscaldamento prima della retrotitolazione può essere evitato. Il CDTA consente la titolazione di zinco, nickel, piombo e persino calcio in ambiente acido. L'uso del DTPA è, nella pratica, limitato a pochi casi come, per esempio, la titolazione di cationi delle terre rare, di stronzio e bario. L'EGTA è essenzialmente usato per la determinazione del calcio in presenza di magnesio, usando un elettrodo ionoselettivo al calcio per la rivelazione del punto di fine. Recentemente, è stato trovato che l'acido idrossietilenediamminotriacetico (HEDTA) è particolarmente adatto alla titolazione di  $Fe^{3+}$  in condizioni acide.

Da un punto di vista pratico, impurezze metalliche nell'acqua e nei reagenti impiegati per le preparazioni possono essere una seria sorgente di errore. I reagenti dovrebbero preferenzialmente essere conservati in bottiglie di polietilene. Contenitori di vetro, beakers e bacchette di vetro per agitare dovrebbero essere di vetro duro e, comunque, sono da considerarsi possibili sorgenti di contaminazione da metalli alcalino terrosi.

L'aggiustamento del pH e il suo mantenimento durante la titolazione possono essere causa di difficoltà. In molti casi, un campione da titolare può essere fortemente acido e deve essere portato ad un pH più elevato; preferenzialmente ciò dovrebbe essere fatto con la semplice aggiunta di un tampone o di una base debole che aggiunta alla soluzione acida produce il corrispondente tampone. Se una soluzione acida è neutralizzata con ammoniaca, si forma ione ammonio; se a tale soluzione si aggiunge, poi, un tampone  $NH_3 | NH_4^+$  di pH = 10, il rapporto ammoniaca : ammonio del tampone può essere alterato e il pH finale può essere inferiore a quello del tampone. L'approccio consigliato, se si teme questa difficoltà, è di neutralizzare, prima dell'aggiunta del tampone, la maggior parte dell'acidità del campione con

una soluzione di NaOH o di KOH, evitando, comunque, la precipitazione di idrossidi o ossidi solidi. La formazione di idrossocomposti solidi è particolarmente probabile con i piccoli cationi tripositivi e deve essere evitata poiché questi composti, una volta formati, si ridissolvono molto lentamente e sono causa di risultati scorretti. Anche la  $CO_2$ , eventualmente presente nel campione acido, produce problemi quando la soluzione è alcalinizzata, a causa della precipitazione di carbonati solidi che si dissolvono molto lentamente durante la titolazione. L'anidride carbonica può facilmente essere eliminata bollendo la soluzione acida iniziale. Occasionalmente può essere necessario condurre una titolazione complessometrica in una soluzione non tamponata o scarsamente tamponata, per esempio perché manca un tampone appropriato. In tal caso, è consigliabile controllare il pH durante la titolazione, per esempio con un pH-metro, e ristabilire il pH desiderato con l'aggiunta di acido o base forte. Occorre sempre tener presente che quasi tutti i tamponi introducono agenti complessanti ausiliari e bisogna evitare di aggiungere una quantità eccessiva e non necessaria di tampone.

Può essere necessario condurre una titolazione complessometrica a una temperatura superiore a quella ambiente, per evitare le difficoltà connesse con una reazione lenta fra il catione target e il titolante o l'indicatore. Tuttavia, occorre tener presente che tutte le previsioni e simulazioni delle titolazioni complessometriche sono basate su valori delle costanti di equilibrio determinate a temperatura ambiente (e.g., 25 °C), e che quindi il decorso della titolazione ad una temperatura elevata può essere significativamente diverso da quello previsto a temperatura ambiente.

Molti indicatori metallocromici sono instabili in soluzione o sono solo stabili per un tempo limitato. In molti casi, è preferibile usare direttamente la polvere dell'indicatore che è, di solito, mescolata e diluita con una polvere inerte di NaCl o  $Na_2SO_4$ . Molte procedure di titolazione non menzionano la concentrazione di indicatore da usare. Come guida generale, la quantità di indicatore da usare è la minima quantità che sviluppa un percepibile colore. Questa quantità può variare dipendentemente dall'operatore. Se durante il lavoro usuale si incontrano difficoltà con l'apprezzamento del punto di fine della titolazione, bisogna immediatamente sospettare la qualità dell'indicatore, specialmente se questo è usato sotto forma di una soluzione. Occorre tener presente sempre che un indicatore metallocromico può essere bloccato da tracce di impurezze. Nella determinazione di calcio, magnesio, e calcio + magnesio è molto appropriato aggiungere al campione, prima dell'indicatore, una pun-

ta di spatola di potassio cianuro e acido ascorbico e alcune gocce di trietanolammina per evitare interferenze da parte di metalli pesanti sul funzionamento dell'indicatore.

Per la maggior parte delle titolazioni con EDTA, è attualmente disponibile un appropriato indicatore metallocromico per eseguire una titolazione diretta. Questa è fondamentalmente la ragione del grande favore di cui gode l'EDTA. Cionondimeno, può essere necessario ricorrere a una retrotitolazione o a una titolazione per sostituzione, per esempio, durante una procedura complessa per la risoluzione di una miscela di cationi.

Nelle retrotitolazioni è essenziale aggiungere l'EDTA al campione acido, e solo in seguito aggiustare il pH al valore richiesto dalla procedura e aggiungere l'indicatore. Se la retrotitolazione è eseguita con una soluzione standard di magnesio, occorre osservare tutte le precauzioni necessarie per la titolazione del magnesio. Tale rilievo si applica anche quando il complesso magnesio - EDTA è usato in una titolazione per sostituzione.

In ogni titolazione con un legante poliamminocarbossilico (con rare eccezioni) si forma un complesso 1:1 fra il catione target e il titolante. Quindi il calcolo dei risultati è molto semplice.

In una titolazione diretta, il peso in mg del metallo titolato si ottiene dal volume in ml della soluzione dell'acido poliamminocarbossilico consumato nella titolazione,  $m_A$ , e dal suo titolo,  $C_A$  moli/l, usando la relazione (9.1) seguente:

$$(m_A) \times C_A \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.1)$$

In una retrotitolazione vengono usate due soluzioni standard, una soluzione del legante poliamminocarbossilico di concentrazione  $C_A$  moli/l, di cui viene aggiunto al campione un volume in millilitri,  $m_A$ ; e una soluzione standard di un catione di concentrazione  $C_C$  moli/l, di cui durante la retrotitolazione vengono consumati  $m_C$  millilitri. I risultati sono calcolati dalla relazione (9.2) seguente:

$$((m_A) \times C_A - (m_C) \times C_C) \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.2)$$

I millilitri di acido poliamminocarbossilico,  $m_A$ , da usare nella relazione (9.2), sono quelli complessivi e includono anche il volume consumato alla fine della retrotitolazione per ristabilire il colore dell'indicatore libero.

Come si vede dalla relazione (9.2), se la retrotitolazione è arrestata oltre il punto equivalente, si commette un errore in difetto sulla quantità di catione metallico determinato dalla titolazione.

In una titolazione per sostituzione, che tecnicamente è una titolazione diretta, i risultati sono calcolati da una relazione simile alla (9.1) in cui compare però il rapporto di sostituzione  $S$ :

$$S \times (m_A) \times C_A \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.3)$$

Il rapporto di sostituzione  $S$  è uguale a uno quando la sostituzione è eseguita per aggiunta di un eccesso di un complesso metallo - legante poliamminocarbossilico. Questo è, per esempio, il caso quando si esegue la sostituzione con magnesio per aggiunta del complesso  $K_2MgEDTA$  o con zinco per aggiunta di  $Na_2ZnEDTA$ . Nel caso della sostituzione di  $Ag^+$  con  $Ni^{2+}$ ,  $S = 2$  poiché la reazione di sostituzione è:  $2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$ .

La relazione (9.3) può essere estesa al calcolo dei risultati di una determinazione indiretta interpretando  $S$  come il rapporto di combinazione nel sale precipitato. Per esempio, il potassio può essere determinato indirettamente precipitandolo come cobalto nitrito di potassio,  $NaK_2Co(NO_2)_6$ , e determinando il cobalto nel solido. In questo caso  $S = 2$ , poiché da due moli di potassio è ottenuta una sola mole di  $Co^{2+}$ . Se viene usata una procedura complessa e integrata per risolvere una miscela di diversi cationi sarà di solito necessario applicare ripetutamente e interpretare relazioni del tipo (9.1) e (9.2).

## 9.2 Reagenti per titolazioni con leganti PoliamminoCarbossilici

### 9.2.1 Soluzioni standard di EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA

Vi è una varietà di modi in cui si possono preparare soluzioni di EDTA dipendentemente dal prodotto di partenza usato.

Il sale disodico diidrato dell'acido etilendiamminotetraacetico,  $Na_2H_2EDTA \times 2H_2O$  (PM = 372.24 uma), è commercialmente disponibile in un grado di purezza > 99%. Esso può essere impiegato tal quale o dopo che è stato essiccato per eliminare l'acqua in eccesso di quella stechiometrica (essiccazione a 80 °C per 24 ore). Si può preparare una soluzione 0.100 M di  $Na_2H_2EDTA \times 2H_2O$  che può, poi, essere diluita, o si può preparare direttamente una soluzione della concentrazione desiderata, per esempio, tipicamente 0.02 molare. In ogni caso, trasferire la quantità appropriata del prodotto (per esempio, 7.4448 g per 1 litro di soluzione 0.02 M) in un matraccio

da un litro, dissolvere completamente in 500 – 800 ml di acqua di qualità analitica e infine portare a volume.

La preparazione della soluzione di EDTA dall'acido H<sub>4</sub>EDTA (PM = 292.24 uma) è più laboriosa ma, in astratto, il titolo della soluzione risultante è molto accurato, poiché H<sub>4</sub>EDTA è commercialmente disponibile in un grado di purezza standard primario (> 99.5 %). Esso è poco solubile in acqua e va disciolto con alcali. Prima dell'uso H<sub>4</sub>EDTA viene essiccato per circa due ore a temperature intorno a 140 °C e, quindi, raffreddato in essiccatore. Per preparare un litro di soluzione di titolo accuratamente noto, pesare un'appropriata quantità dell'acido essiccato (per esempio 29.224 g per 1 litro di soluzione 0.100 M, da diluire) e trasferire in un beaker, con circa 500 ml di acqua di qualità analitica. Mentre la sospensione è tenuta sotto agitazione, aggiungere NaOH in pellets di grado analitico, una pellet per volta, fino a dissolvere completamente l'acido. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1 litro e portare a volume. Trasferire, infine, in una bottiglia di polietilene. Il titolo della soluzione, se la procedura è ben eseguita, è accurato entro ± 0.2 %. La procedura usata per la preparazione di soluzioni da H<sub>4</sub>EDTA può essere estesa senza modifiche alla preparazione di soluzioni degli altri leganti poliamminocarbossilici che sono disponibili in commercio sotto forma dei loro acidi insolubili in acqua (i.e., H<sub>4</sub>CDTA×H<sub>2</sub>O, PM = 364.35 uma; H<sub>5</sub>DTPA×H<sub>2</sub>O, PM = 393.35 uma; H<sub>4</sub>EGTA×H<sub>2</sub>O, PM = 380.35 uma;).

Può essere necessario procedere a una standardizzazione della soluzione del legante poliamminocarbossilico.

Un modo molto popolare e pratico per standardizzare una soluzione di EDTA è di eseguire una titolazione di standardizzazione contro una soluzione standard di Ca<sup>2+</sup>, preparata da una quantità esattamente pesata di CaCO<sub>3</sub>(s), previamente essiccato per qualche ora a circa 150 °C. Per standardizzare una soluzione 0.02 M di EDTA, si pesano alla bilancia analitica ≈ 500 mg del calcio carbonato, che vengono trasferiti in un beaker e dissolti nella minima quantità di HCl 1 M. Si aggiungono quindi circa 100 ml di acqua di qualità analitica e la soluzione è bollita, evitando che dal beaker fuoriescano schizzi, per qualche minuto per eliminare la CO<sub>2</sub>. Dopo raffreddamento, la soluzione è quantitativamente trasferita in un matraccio tarato da 250 ml e portata a volume. Un ml di questa soluzione consuma circa un ml di soluzione standard di EDTA 0.02 M. Dal matraccio, con una pipetta tarata, vengono estratte aliquote di 25 ml di soluzione di calcio e alloggiate in una beuta per titolazione. Si aggiungono quindi 5 – 10 ml di soluzione tampone NH<sub>3</sub> | NH<sub>4</sub><sup>+</sup> di

pH = 10, un eccesso del complesso Na<sub>2</sub>MgEDTA solido o sotto forma di una sua soluzione, e una punta di spatola di Nero Eriocromo T fino a sviluppare un brillante colore rosso. Infine si titola con la soluzione di EDTA fino al viraggio al blu puro dell'indicatore. Il titolo della soluzione di EDTA si calcola dalla relazione seguente:

$$C_{\text{EDTA}}(\text{moli/l}) = \frac{0.1 \times \text{mg}_{\text{CaCO}_3}}{100.08 \times \text{ml}_{\text{EDTA}}}$$

Si può anche standardizzare la soluzione di EDTA titolando un volume misurato di una soluzione standard di zinco, preparata dissolvendo in acido cloridrico caldo ossido di zinco di grado analitico, previamente calcinato a 900 °C. 25 ml della soluzione standard di zinco, che deve avere una concentrazione paragonabile a quella dell'EDTA da standardizzare, sono prelevati con una pipetta tarata e alloggiati in una beuta per titolazione. Si aggiunge quindi, goccia a goccia, una soluzione concentrata di ammoniaca, prelevata direttamente dalla bottiglia del produttore, finché il precipitato che si forma inizialmente è ridissolto. Si aggiunge quindi l'indicatore Nero Eriocromo T e si titola fino al viraggio dal rosso al blu puro senza tonalità rosse. A questo punto si legge sulla buretta il volume, ml<sub>EDTA</sub>, di EDTA consumato. La concentrazione dell'EDTA si calcola dalla concentrazione della soluzione di zinco, C<sub>Zn</sub> molare, e dal volume titolato, ml<sub>Zn</sub>, usando la seguente formula:

$$C_{\text{EDTA}}(\text{moli/l}) = \frac{C_{\text{Zn}}(\text{moli/l}) \times \text{ml}_{\text{Zn}}}{\text{ml}_{\text{EDTA}}}$$

Le soluzioni standard di CDTA, DTPA e EGTA si possono standardizzare in maniera analoga a quella delle soluzioni di EDTA.

## 9.2.2 Tamponi e soluzioni per l'aggiustamento del pH

Il tampone più frequentemente usato per impostare il pH della soluzione titolata prima della titolazione complessometrica è senza dubbio il cosiddetto tampone NH<sub>3</sub> | NH<sub>4</sub><sup>+</sup> di pH = 10. Questo tampone può essere acquistato pronto per l'uso da numerose ditte specializzate. In alternativa esso può essere preparato dissolvendo 70 g di cloruro di ammonio di grado analitico in 570 ml di soluzione acquosa al 28 – 30 % di ammoniaca di qualità analitica, prelevata direttamente dalla bottiglia del produttore. La soluzione è quindi portata a 1 litro con acqua distillata. La concentrazione dell'ammoniaca nel tampone così preparato è circa 10 M e quella dell'ammonio circa 1.3 M. A

causa del suo pH alcalino, il tampone deve essere conservato in bottiglie di polietilene per evitare contaminazioni da metalli estratti dal vetro. Il tampone ammoniacale - ammonio sviluppa vapori irritanti di ammoniaca. Per evitare questo disturbo, alcuni suggeriscono l'uso della trimetilammina al posto dell'ammoniaca.

Tamponi acido acetico + acetato sono usati comunemente per tamponare il pH della soluzione titolata fra 4 e 6. Il cosiddetto tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} \mid \text{CH}_3\text{COO}^-$  di  $\text{pH} = 5$  è quello più frequentemente usato e può essere acquistato da produttori specializzati. In alternativa, esso può essere preparato dissolvendo 27.3 g di sodio acetato triidrato, di qualità analitica, in acqua contenente 60 ml di acido cloridrico 1 M, e diluendo a un litro con acqua distillata di qualità. Il tampone è  $\approx 0.22$  M in acetato e  $\approx 0.06$  M in acido acetico. Modificando le quantità di acetato e HCl questa procedura è adatta per preparare tamponi più o meno concentrati nel range di pH 4 - 6.

Una soluzione concentrata di ammonio acetato ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) è spesso impiegata per tamponare il pH intorno a 7.

Soluzioni tampone basate sulla coppia acetato - acido tricloroacetico sono utili per tamponare il pH intorno a 4. Queste sono di solito preparate mescolando una soluzione 1 M di acetato di sodio con una soluzione di acido tricloroacetico 1 o 2 M, nelle proporzioni appropriate per ottenere il pH desiderato.

Se la titolazione deve essere eseguita a un pH inferiore a tre, è di solito sufficiente aggiustare il pH con un acido forte come acido cloridrico o acido nitrico. Una soluzione concentrata di bifluoruro acido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) ha un  $\text{pH} \approx 3.3$  e può essere usata come tampone in complessometria, tenendo però presente che questo tampone introduce una concentrazione elevata di fluoruro che complessa molti cationi.

Per aggiustare il pH fra 12 e 13 si impiega di solito una soluzione 1 - 2 M di NaOH o KOH.

Quando si titola una soluzione molto acida o molto alcalina con un legante poliamminocarbossilico, il pH di norma deriva rispettivamente verso alti e bassi pH durante la titolazione, a causa della diluizione dell'acido o della base forte e dell'aggiunta del titolante. È saggio, quindi, controllare e ristabilire il pH desiderato, con HCl o NaOH, all'avvicinarsi del punto equivalente.

### 9.3 Procedure di titolazione diretta

Il Nero Eriocromo T è usato per la titolazione diretta con EDTA di molti cationi metallici. La soluzione acida, contenente il catione target, è pressoché neutralizzata con NaOH e quindi tamponata aggiungendo alcuni ml del tampone  $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} = 10$ . Infine si aggiunge una polvere dell'indicatore, diluita con un carrier inerte, in modo da sviluppare un ben visibile colore rosso nella soluzione. La soluzione è quindi titolata con EDTA standard fino a sviluppare un intenso colore blu.

Questa procedura è idonea per la titolazione del magnesio, dello zinco e del cadmio. Con zinco e cadmio è necessario evitare una quantità troppo elevata di tampone. La titolazione del magnesio andrebbe condotta a caldo ( $\approx 60$  °C) a causa della lentezza della reazione  $\text{Mg} - \text{EDTA}$ . Possono anche essere titolati calcio, bario e stronzio, previa l'aggiunta del complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$ . Con bario e stronzio il viraggio dell'indicatore è graduale a causa della bassa stabilità dei complessi di questi elementi con EDTA.

Si può anche determinare nello stesso modo il piombo, aggiungendo tartrato per evitare la precipitazione dell'idrossido o citrato che serve anche a mascherare alcuni interferenti. Il cambiamento di colore per il piombo è da violetto a blu ma è molto netto. Le terre rare possono essere titolate con lo stesso metodo del piombo, cioè in presenza di tartrato e/o citrato per evitare la precipitazione degli idrossidi. È anche utile diminuire il pH a  $\approx 9$ , il che si ottiene facilmente aggiungendo  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$  alla soluzione tamponata a  $\text{pH} = 10$ . Per la titolazione di  $\text{Mn}^{2+}$ , è aggiunto acido ascorbico per evitare l'ossidazione e precipitazione del manganese.

Se la procedura non dà i risultati attesi, occorre sospettare il blocco del NET da parte di rame, nickel, cobalto e ferro(III). Quando il catione target non reagisce con il cianuro, il blocco dell'indicatore può facilmente essere evitato aggiungendo cianuro di potassio alla soluzione titolata. Ciò non è, tuttavia, possibile durante la titolazione di zinco e cadmio che sono mascherati dal cianuro. L'alluminio è un altro metallo che blocca il NET, ma ciò può essere evitato mascherandolo con trietanolammina.

Il NET può essere sostituito con il pirocatecolo violetto, che è molto meno suscettibile al blocco. Tuttavia, con questo indicatore è richiesto un più stretto controllo del pH che non deve superare dieci. Il pirocatecolo violetto è facilmente ossidato, cosa che è prevenuta aggiungendo acido ascorbico. Il



cambiamento di colore è da blu a violetto e, quindi, praticamente l'opposto di quello del NET.

Il pirocatecolo violetto è anche adatto per le titolazioni con EDTA in ambiente acido. Per esempio,  $\text{Bi}^{3+}$  può essere titolato direttamente con EDTA a pH fra 2 e 3 in presenza di pirocatecolo violetto. Il cambiamento di colore dal blu al giallo è molto netto.

La titolazione diretta del calcio con EDTA è solo possibile usando la muresside o il calcon come indicatore. Alla soluzione da titolare si aggiunge sufficiente NaOH o KOH 2 molare fino a pH 12 - 13. Aggiungere, poi, una polvere diluita di muresside o di calcon e titolare immediatamente. Il cambiamento di colore è da salmone a porpora per la muresside e da rosso a blu per il calcon. È opportuno controllare e ristabilire il pH per evitare che durante la titolazione scenda al di sotto di 12. La muresside non è molto stabile in soluzione alcalina e quindi la titolazione deve essere eseguita immediatamente e rapidamente. Il magnesio e molti altri metalli non interferiscono poiché sono precipitati come idrossidi.

Con il calcon è possibile la determinazione sequenziale di calcio e magnesio in un campione seguendo la seguente procedura. Al campione aggiungere alcune gocce di una soluzione 1% di alcool polivinilico e aggiustare il pH a  $\approx 12.5$  con 2 M KOH. Aggiungere una punta di spatola di KCN e riscaldare la soluzione a circa 60 °C. L'aggiunta del calcon alla soluzione deve produrre un'intensa colorazione rossa, altrimenti aggiungere ancora KOH. Titolare la soluzione calda fino al viraggio dal rosso al blu. Leggere il volume di EDTA consumato: questo volume corrisponde al calcio. A questo punto, aggiungere parecchi ml di tampone  $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$  di pH = 10 e bollire cautamente la soluzione per ridissolvere il magnesio idrossido. Aggiungere una piccola quantità di Nero Eriocromo T, e titolare la soluzione calda fino al viraggio dal rosso al blu. Leggere il volume di EDTA aggiunto complessivamente e sottrarre quello impiegato nella titolazione del calcio. Questo volume di EDTA corrisponde al magnesio. L'aggiunta di alcool polivinilico alla soluzione riduce l'adsorbimento dell'indicatore sul precipitato durante la titolazione del calcio.

#### 9.4 Procedure di retrotitolazione

In soluzioni leggermente acide, molti metalli possono essere retrotitolati usando come indicatore il PAN. Di solito è impiegata una soluzione standard di  $\text{Cu}^{2+}$  come retrotitolante dell'EDTA, poiché il complesso Cu - PAN ha un

intenso colore viola, chiaramente distinguibile dal colore giallo dell'indicatore. La procedura è come segue. Dalla buretta contenente la soluzione standard di EDTA, aggiungere alla soluzione acida da titolare un volume accuratamente misurato di EDTA. Neutralizzare approssimativamente la soluzione con NaOH, e aggiungere vari ml di tampone acido acetico - acetato di pH = 5. Aggiungere varie gocce di soluzione di PAN, preparata sciogliendo 25 mg dell'indicatore in 50 ml di metanolo o etanolo, e riscaldare la soluzione fino a incipiente ebollizione. Retrotitolare con la soluzione standard di rame fino a che il colore vira al viola. Leggere sulla buretta il volume di soluzione di rame consumato. Continuare la titolazione con la buretta che contiene la soluzione standard di EDTA fino a ristabilire il colore giallo iniziale della soluzione. Leggere il volume di EDTA standard consumato complessivamente. Questo volume finale di EDTA è quello da impiegare nei calcoli.

Ora, aggiungere ancora 2 o 3 ml di soluzione standard di EDTA e continuare la titolazione fino a un nuovo punto finale. La procedura può essere ripetuta molte volte se si ritiene opportuno.

Questa procedura di retrotitolazione può essere applicata alla determinazione di nickel, cobalto, ferro(III), piombo, terre rare, gallio e indio. Per la retrotitolazione di zinco e cadmio è preferibile un pH di circa sei. Se la procedura è applicata all'alluminio, è necessario bollire la soluzione per alcuni minuti, dopo l'aggiunta dell'EDTA e l'aggiustamento del pH, per essere certi che tutto l'alluminio abbia reagito con l'EDTA.

La retrotitolazione con  $\text{Cu}^{2+}$  è eseguita a caldo poiché la formazione dei complessi del rame con l'EDTA e il PAN è piuttosto lenta. Occorre evitare di aggiungere un eccesso troppo grande di EDTA poiché il colore del complesso  $\text{CuEDTA}^{2-}$  formato nella retrotitolazione può oscurare il punto di fine.

Una retrotitolazione con una soluzione standard di zinco è molto conveniente, poiché è possibile impiegare come indicatore la 3,3'-dimetilnaftidina in presenza della coppia redox ferricianuro - ferrocianuro. A parte l'indicatore, la retrotitolazione con  $\text{Zn}^{2+}$  è eseguita in un modo simile alla retrotitolazione con  $\text{Cu}^{2+}$ . Il campione è approssimativamente neutralizzato con NaOH, e trattato con il tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} \mid \text{CH}_3\text{COO}^-$  di pH = 5. Si aggiungono alcune gocce di soluzione di 3,3'-dimetilnaftidina, preparata sciogliendo 100 mg del composto in 10 ml di acido acetico glaciale. Poi, ancora, alcune gocce di soluzione di ferricianuro - ferrocianuro, preparata sciogliendo 10 grammi di potassio ferricianuro e 1 g di potassio ferrocianuro in 100 ml di acqua. Si titola lentamente con la soluzione standard di  $\text{Zn}^{2+}$  fino a che il colore cambia



al rosso e si legge sulla buretta il volume di soluzione standard di zinco consumato. Quindi, si continua la titolazione con la soluzione standard di EDTA fino a scomparsa della colorazione rossa. Si legge, infine, sulla buretta dell'EDTA il volume totale di soluzione impiegata. Il punto equivalente può essere stabilito più volte come detto nel caso delle retrotitolazioni con  $\text{Cu}^{2+}$ . La retrotitolazione descritta è idonea per la determinazione di zinco, cadmio, rame, bismuto, piombo, ferro(III), nickel e cobalto. Facendo bollire la soluzione per alcuni minuti prima dell'aggiunta dell'indicatore è anche possibile determinare l'alluminio.

Come più volte menzionato, la retrotitolazione dell'EDTA in un tampone  $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} = 10$  è quasi invariabilmente eseguita con una soluzione standard di magnesio, in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore, osservando tutte le precauzioni della titolazione diretta del magnesio con EDTA. Se necessario una soluzione standard di zinco può essere sostituita alla soluzione di magnesio, avendo cura di mantenere la concentrazione dell'ammoniacca al di sotto di 1 molare.

Nelle retrotitolazioni sono usate come titolanti soluzioni standard di cationi metallici. Queste soluzioni sono commercialmente disponibili o sono preparate dissolvendo una quantità pesata di un sale appropriato e portando a volume in un matraccio tarato. Per esempio, 1 litro di soluzione 0.05 M di  $\text{Mg}^{2+}$  può essere preparato dissolvendo in acqua e diluendo a 1 litro 12.33 g di magnesio solfato eptaidrato ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  99.5 %,  $\text{PM} = 246.47$ ). In maniera analoga, si possono preparare soluzioni di rame e zinco dai corrispondenti solfati ( $\text{CuSO}_4$  99.99 %,  $\text{PM} = 159.61$ ;  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  99.999 %,  $\text{PM} = 287.56$ ). Il titolo delle soluzioni dei cationi usati nelle retrotitolazioni può essere controllato titolando un volume noto della soluzione standard di EDTA sotto condizioni identiche a quelle della retrotitolazione.

### 9.5 Procedure di titolazione per sostituzione

La determinazione della durezza totale dell'acqua, con il Nero Eriocromo T come indicatore, è certamente l'applicazione più popolare del modo di titolazione per sostituzione. La procedura è come segue. Prelevare e alloggiare in una beuta per titolazione un volume di acqua che consumi almeno 10 ml di soluzione standard di EDTA (e.g., 100 ml). Aggiungere 5 ml di tampone  $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$  di  $\text{pH} = 10$  per ogni 50 ml di campione. Aggiungere una punta di spatola di acido ascorbico e di potassio cianuro, e 1 - 2 gocce di soluzione al

20 % di trietanolammina. Aggiungere 5 ml di una soluzione  $\approx 0.05$  M del complesso  $\text{K}_2\text{MgEDTA}$  per ogni 50 ml di soluzione. Riscaldare a circa  $60^\circ\text{C}$ , e aggiungere una quantità di polvere diluita di Nero Eriocromo T da sviluppare un intenso colore rosso. Titolare con la soluzione standard di EDTA fino a un colore blu puro. Infine, leggere il volume di EDTA consumato nella titolazione. Questo corrisponde alla somma calcio + magnesio.

Un espediente utile nella pratica, che evita l'uso diretto del complesso  $\text{K}_2\text{MgEDTA}$ , è di aggiungere un sale di magnesio alla soluzione di EDTA durante la sua preparazione. In tal modo il complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$  è formato nella soluzione titolante. La soluzione di EDTA, cui è stato aggiunto magnesio, deve poi essere standardizzata contro calcio carbonato, come descritto sopra, per determinare la concentrazione netta di EDTA nella soluzione. In questo caso il complesso  $\text{MgEDTA}^{2-}$  è aggiunto gradualmente durante la titolazione ed è quindi consigliabile iniziare la titolazione aggiungendo alcuni ml di titolante prima dell'aggiunta del NET, che in assenza di magnesio resterebbe bloccato dal calcio.

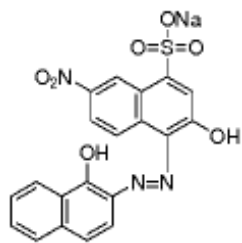
Il complesso  $\text{Na}_2\text{ZnEDTA}$  è usato per titolazioni di sostituzione a pH intorno a cinque in un tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} | \text{CH}_3\text{COO}^-$ . Lo zinco prodotto dalla reazione di spostamento è determinato per titolazione con EDTA in presenza di PAN come indicatore. Il cambiamento di colore è da rosa a giallo. Questo metodo è idoneo per la determinazione dei cationi che sotto le condizioni descritte formano complessi con l'EDTA più stabili di quello dello zinco, per esempio, i cationi tripositivi di transizione.

## Appendici

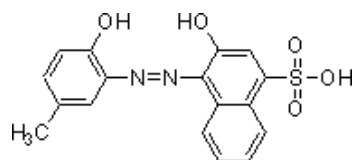
---

- 1 Strutture di comuni indicatori metallocromici
- 2 miniDataBase
- 3 Manuale WinComplex

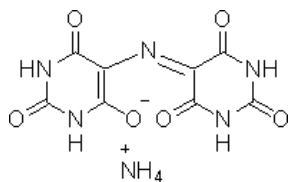
## Appendice 1 – Strutture di comuni indicatori metallocromici

**Nero Eriocromo T (NET)**

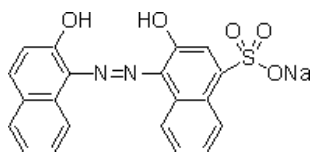
**Sinonimi** MordantBlack 11  
**FormulaEmpirica:** C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S  
**PesoMolecolare:** 461.38  
 H<sub>3</sub>In rosso H<sub>2</sub>In rosso  
 HIn blu In arancio;  
 Complessi: rossi

**Calmagite (Calmg<sup>2-</sup>)**

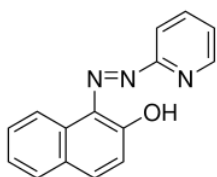
**FormulaEmpirica:** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S  
**PesoMolecolare:** 358.37  
 H<sub>2</sub>In rosso HIn blu  
 In arancio; Complessi: rossi

**Muresside (Mur<sup>3-</sup>)**

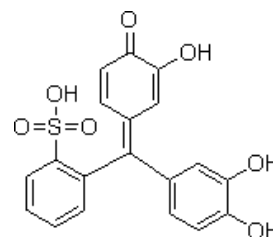
**Sinonimi** Purpurato di ammonio  
**FormulaEmpirica:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>  
**PesoMolecolare:** 284.19  
 H<sub>3</sub>In giallo H<sub>2</sub>In violetto  
 HIn viola In blu  
 Complessi: rossi (con Ca)/gialli (con (Ni, Co, Cu))

**Calcon (Calc<sup>3-</sup>)**

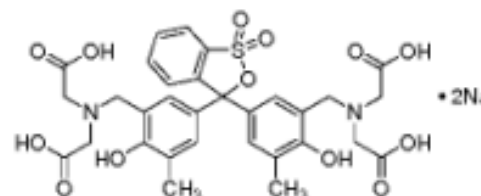
**Sinonimi** Eriochrome Blue Black R  
**FormulaEmpirica:** C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S  
**PesoMolecolare:** 416.38  
 H<sub>3</sub>In H<sub>2</sub>In rosso  
 HIn blu In rosa  
 Complessi: rossi

**PAN (PAN-)**

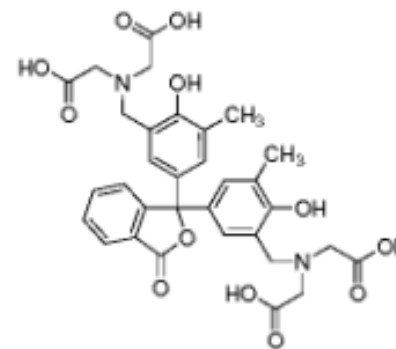
**FormulaEmpirica:** C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O  
**PesoMolecolare:** 249.27  
 H<sub>2</sub>In<sup>+</sup> porpora HIn giallo  
 In rosa;  
 Complessi: rosso/viola

**Violetto Pirocatecolo (PYV<sup>4-</sup>)**

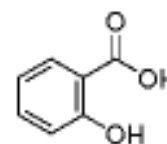
**Sinonimi** Catecolo Violetto  
**FormulaEmpirica:** C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>S  
**PesoMolecolare:** 386.38  
 H<sub>4</sub>In rosso H<sub>3</sub>In giallo  
 H<sub>2</sub>In viola HIn rosso violetto  
 In blu; Complessi: blu

**Arancio Xilenolo (XyOr<sup>6-</sup>)**

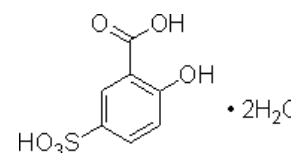
**FormulaEmpirica:** C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>13</sub>S  
**PesoMolecolare:** 716.62  
 H<sub>6</sub>In  
 H<sub>5</sub>In giallo H<sub>4</sub>In giallo  
 H<sub>3</sub>In giallo H<sub>2</sub>In rosso  
 HIn rosso In blu;

**Ftaleina Complexone (PhtC<sup>6-</sup>)**

**Sinonimi** Metalftaleina  
**FormulaEmpirica:** C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>  
**PesoMolecolare:** 636.60  
 H<sub>6</sub>In  
 H<sub>5</sub>In H<sub>4</sub>In incolore  
 H<sub>3</sub>In incolore H<sub>2</sub>In rosa  
 HIn rosso In blu;  
 Complessi: rosso/rosa

**Acido Salicilico (Sal<sup>2-</sup>)**

**FormulaEmpirica:** (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H  
**PesoMolecolare:** 138.12  
 H<sub>2</sub>In incolore HIn incolore  
 In incolore; Complessi: rosso con Fe<sup>3+</sup>

**Acido SulfoSalicilico (ASS<sup>2-</sup>)**

**FormulaEmpirica:** (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H  
**PesoMolecolare:** 138.12  
 H<sub>2</sub>In incolore HIn incolore  
 In incolore; Complessi: rosso con Fe<sup>3+</sup>

## Appendice 2 – miniDataBase a 25°C

| IDROSSOCOMPLESSI   |  |          |  |
|--|--|----------|--|
| Ione Idrossile; OH <sup>-</sup>  |  | logβ     |  |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |  |          |  |
| H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ H <sub>2</sub> O                                      |  | = 13.999 |  |
| <b>Catione:</b> Li <sup>+</sup>  |  |          |  |
| Li <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ LiOH   |  | = - 0.5  |  |
| <b>Catione:</b> Na <sup>+</sup>  |  |          |  |
| Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ NaOH   |  | = - 0.2  |  |
| <b>Catione:</b> K <sup>+</sup>   |  |          |  |
| K <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ KOH   |  | = 0.36   |  |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>   |  |          |  |
| Be <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ BeOH <sup>+</sup>                                   |  | = 8.60   |  |
| Be <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Be(OH) <sub>2</sub>                                |  | = 14.40  |  |
| Be <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Be(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   |  | = 18.80  |  |
| Be <sup>2+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Be(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                  |  | = 18.60  |  |
| 2Be <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ Be <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>                   |  | = 10.00  |  |
| 3Be <sup>2+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Be <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>   |  | = 33.109 |  |
| 6Be <sup>2+</sup> + 8OH <sup>-</sup> ≈ Be <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 85.00  |  |
| Be <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Be(OH) <sub>2</sub> (s)                            |  | = 21.00  |  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   |  |          |  |
| Mg <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ MgOH <sup>+</sup>                                   |  | = 2.583  |  |
| Mg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>2</sub> (s)                            |  | = 11.15  |  |
| 4Mg <sup>2+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 16.30  |  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   |  |          |  |
| Ca <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ CaOH <sup>+</sup>                                   |  | = 1.303  |  |
| Ca <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>2</sub> (s)                            |  | = 5.19   |  |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>   |  |          |  |
| Sr <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ SrOH <sup>+</sup>                                   |  | = 0.823  |  |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>   |  |          |  |
| Ba <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ BaOH <sup>+</sup>                                   |  | = 0.643  |  |
| Ba <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>2</sub> (s)                            |  | = 3.60   |  |
| <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Sc <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ ScOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 9.703  |  |
| Sc <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   |  | = 18.306 |  |
| Sc <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>3</sub>                                |  | = 25.909 |  |
| Sc <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                   |  | = 30.012 |  |
| 2Sc <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ (Sc) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> |  | = 22.006 |  |
| 3Sc <sup>3+</sup> + 5OH <sup>-</sup> ≈ (Sc) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>4+</sup> |  | = 53.80  |  |
| Sc <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 32.70  |  |
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>  |  |          |  |
| Y <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ YO <sup>2+</sup>                                     |  | = 6.30   |  |
| 2Y <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Y <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>     |  | = 13.806 |  |
| 3Y <sup>3+</sup> + 5OH <sup>-</sup> ≈ Y <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>4+</sup>     |  | = 38.40  |  |
| Y <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Y(OH) <sub>3</sub> (s)                              |  | = 23.20  |  |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| La <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ LaOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 4.10   |  |
| La <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ La(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   |  | = 4.20   |  |
| 5La <sup>3+</sup> + 9OH <sup>-</sup> ≈ La <sub>5</sub> (OH) <sub>9</sub> <sup>6+</sup>   |  | = 56.20  |  |
| La <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ La(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 20.70  |  |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Ce <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ CeOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.66   |  |
| 3Ce <sup>3+</sup> + 5OH <sup>-</sup> ≈ Ce <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 36.50  |  |
| Ce <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Ce(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 21.20  |  |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Pr <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ PrOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.18   |  |
| Pr <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Pr(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 21.50  |  |
| <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Nd <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ NdOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 6.00   |  |
| Nd <sup>3+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Nd(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                   |  | = 18.60  |  |
| 2Nd <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Nd <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 14.10  |  |
| Nd <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Nd(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 23.10  |  |
| <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Sm <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ SmOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.39   |  |
| Sm <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Sm(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.40  |  |
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Eu <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ EuOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.42   |  |
| Eu <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Eu(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.60  |  |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Gd <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ GdOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.38   |  |
| 2Gd <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Gd <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 14.13  |  |
| Gd <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Gd(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.70  |  |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Tb <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ TbOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.570  |  |
| Tb <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Tb(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.50  |  |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Dy <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ DyOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.63   |  |
| Dy <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Dy(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.60  |  |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Ho <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ HoOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.690  |  |
| Ho <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Ho(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.90  |  |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Er <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ ErOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.740  |  |
| Er <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Er(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 24.90  |  |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Yb <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ YbOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.81   |  |
| Yb <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Yb(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 25.00  |  |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   |  |          |  |
| Lu <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ LuOH <sup>2+</sup>                                  |  | = 5.83   |  |
| Lu <sup>3+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Lu(OH) <sub>3</sub> (s)                            |  | = 26.10  |  |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>4+</sup>   |  |          |  |
| Ce <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ CeOH <sup>3+</sup>                                  |  | = 13.17  |  |
| 2Ce <sup>4+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Ce <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>5+</sup>   |  | = 40.90  |  |
| 2Ce <sup>4+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Ce <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>   |  | = 54.50  |  |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>   |  |          |  |
| Th <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> ≈ ThOH <sup>3+</sup>                                  |  | = 10.80  |  |
| Th <sup>4+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Th(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                  |  | = 21.10  |  |
| 2Th <sup>4+</sup> + 2OH <sup>-</sup> ≈ Th <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>6+</sup>   |  | = 21.906 |  |
| 2Th <sup>4+</sup> + 3OH <sup>-</sup> ≈ Th <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>5+</sup>   |  | = 33.80  |  |
| 4Th <sup>4+</sup> + 8OH <sup>-</sup> ≈ Th <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>8+</sup>   |  | = 91.20  |  |
| Th <sup>4+</sup> + 4OH <sup>-</sup> ≈ Th(OH) <sub>4</sub> (s)                            |  | = 44.70  |  |

|   |          |   |          |
|---|----------|---|----------|
| <b>Catione:</b> Pa <sup>4+</sup>  |          | $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$     | = 17.40  |
| $\text{Pa}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PaOH}^{3+}$                        | = 14.04  | $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$     | = 35.212 |
| $\text{Pa}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$            | = 27.84  | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$   | = 20.35  |
| $\text{Pa}^{4+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pa}(\text{OH})_3^+$               | = 40.70  | <b>Catione:</b> Ti <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Pa}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pa}(\text{OH})_4$                 | = 51.40  | $\text{Ti}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{TiOH}^{2+}$                    | = 11.50  |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   |          | $2\text{Ti}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ti}_2(\text{OH})_2^{4+}$     | = 24.80  |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+$                | = 8.20   | <b>Catione:</b> V <sup>3+</sup>   |          |
| $2\text{UO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$      | = 9.60   | $\text{V}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{VOH}^{2+}$                      | = 11.70  |
| $2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$   | = 22.40  | $2\text{V}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$       | = 24.20  |
| $3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$      | = 54.40  | $2\text{V}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{V}_2(\text{OH})_3^{3+}$       | = 34.50  |
| $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$   | = 22.40  | $\text{V}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_3(\text{s})$     | = 34.40  |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{U}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{UOH}^{3+}$                          | = 13.403 | $\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+}$                    | = 10.07  |
| $\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_4$                   | = 46.00  | $\text{Cr}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+$           | = 18.16  |
| $\text{U}^{4+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_5^-$                 | = 54.00  | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3$             | = 25.81  |
| $\text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$         | = 56.20  | $\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-$           | = 28.35  |
| <b>Catione:</b> PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |          | $2\text{Cr}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$     | = 23.00  |
| $\text{PuO}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH}^+$              | = 8.40   | $3\text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$     | = 45.25  |
| $2\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ | = 19.60  | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$   | = 29.80  |
| $3\text{PuO}_2^{2+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_3(\text{OH})_5^+$    | = 48.40  | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  |          | $\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+}$                    | = 11.98  |
| $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$                           | = 3.403  | $\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+$           | = 22.25  |
| $\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_4^{3-}$            | = 7.712  | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$             | = 27.00  |
| $2\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$              | = 3.403  | $\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^-$           | = 33.30  |
| $2\text{Mn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$            | = 18.109 | $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$     | = 25.106 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$       | = 12.80  | $3\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$     | = 49.712 |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>  |          | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 38.80  |
| $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^+$                           | = 4.500  | <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$                 | = 7.400  | $\text{VO}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{VOOH}^+$                       | = 8.300  |
| $\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^-$               | = 10.00  | $\text{VO}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})_2$             | = 18.30  |
| $\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$            | = 9.600  | $2\text{VO}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{VO}_2(\text{OH})_2^{2+}$     | = 21.30  |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$       | = 15.10  | $\text{VO}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{VO}(\text{OH})_2(\text{s})$   | = 23.50  |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>  |          | <b>Catione:</b> Co <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOH}^+$                           | = 4.303  | $\text{Co}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOH}^{2+}$                    | = 12.709 |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2$                 | = 8.400  | $\text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_3(\text{s})$   | = 44.50  |
| $\text{Co}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_3^-$               | = 9.700  | <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>  |          |
| $\text{Co}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$            | = 10.20  | $\text{Zr}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZrOH}^{3+}$                    | = 14.30  |
| $2\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{OH}^{3+}$              | = 2.700  | $\text{Zr}^{4+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{OH})_5^-$           | = 54.00  |
| $4\text{Co}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$         | = 25.60  | $3\text{Zr}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$     | = 55.40  |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$       | = 14.90  | $4\text{Zr}^{4+} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$     | = 106.0  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>  |          | $\text{Zr}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{OH})_4(\text{s})$   | = 54.10  |
| $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$                           | = 4.10   | <b>Catione:</b> Hf <sup>4+</sup>  |          |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$                 | = 8.00   | $\text{Hf}^{4+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HfOH}^{3+}$                    | = 13.70  |
| $\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$               | = 11.00  | $\text{Hf}^{4+} + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hf}(\text{OH})_5^-$           | = 52.80  |
| $2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$              | = 3.30   | $\text{Hf}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hf}(\text{OH})_4(\text{s})$   | = 54.80  |
| $4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$         | = 28.30  | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>   |          |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$       | = 15.20  | $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AgOH}$                            | = 2.003  |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>  |          | $\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})_2^-$              | = 3.996  |
| $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$                           | = 6.30   | $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AgOH}(\text{s})$                  | = 7.71   |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$                 | = 11.77  | <b>Catione:</b> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$               | = 15.36  | $\text{Hg}_2^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{OH}^+$            | = 8.70   |
| $\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$            | = 16.40  | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>   |          |
| $2\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$              | = 7.29   | $\text{Tl}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{TlOH}$                            | = 0.793  |

|   |          |   |          |
|---|----------|---|----------|
| <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>  |          | $\text{Ga}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 37.00  |
| $\text{Pd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PdOH}^+$                     | = 12.40  | <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Pd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{OH})_2$           | = 25.20  | $\text{In}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+}$                  | = 10.00  |
| $\text{Pd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 28.50  | $\text{In}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_2^+$         | = 20.20  |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |          | $\text{In}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_3$           | = 29.60  |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$                     | = 5.003  | $\text{In}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_4^-$         | = 33.90  |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$           | = 11.106 | $3\text{In}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}_3(\text{OH})_4^{5+}$   | = 50.20  |
| $\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$         | = 13.609 | $\text{In}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 36.90  |
| $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$      | = 14.812 | <b>Catione:</b> Tl <sup>3+</sup>  |          |
| $2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$        | = 5.00   | $\text{Tl}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{TlOH}^{2+}$                  | = 13.40  |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 15.52  | $\text{Tl}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_2^+$         | = 26.40  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |          | $\text{Tl}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_3$           | = 38.70  |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CdOH}^+$                     | = 3.903  | $\text{Tl}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_4^-$         | = 41.00  |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$           | = 7.706  | $\text{Tl}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 45.20  |
| $\text{Cd}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_3^-$         | = 8.70   | <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$      | = 8.712  | $\text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BiOH}^{2+}$                  | = 12.903 |
| $2\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$       | = 4.603  | $\text{Bi}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_2^+$         | = 24.526 |
| $4\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$   | = 23.20  | $\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_3$           | = 33.009 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 14.35  | $\text{Bi}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_4^-$         | = 34.812 |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |          | $\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 38.60  |
| $\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgOH}^+$                     | = 10.60  | <b>Catione:</b> Pu <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2$           | = 21.836 | $\text{Pu}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PuOH}^{2+}$                  | = 6.70   |
| $\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_3^-$         | = 20.90  |   | ////     |
| $2\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{Hg}_2^+)_2(\text{OH})_1$   | = 10.70  |   |          |
| $3\text{Hg}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_3(\text{OH})_3^{3+}$   | = 35.60  |   |          |
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 25.44  |   |          |
| <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>  |          |   |          |
| $\text{Sn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnOH}^+$                     | = 10.40  |   |          |
| $2\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$   | = 23.90  |   |          |
| $3\text{Sn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$   | = 49.93  |   |          |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 26.20  |   |          |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>  |          |   |          |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbOH}^+$                     | = 6.30   |   |          |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$           | = 10.906 |   |          |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^-$         | = 13.909 |   |          |
| $2\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$        | = 7.603  |   |          |
| $3\text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$   | = 32.112 |   |          |
| $4\text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$   | = 35.112 |   |          |
| $6\text{Pb}^{2+} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_6(\text{OH})_8$        | = 67.4   |   |          |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ | = 15.10  |   |          |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>  |          |   |          |
| $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+}$                  | = 9.03   |   |          |
| $\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+$         | = 18.70  |   |          |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$           | = 27.00  |   |          |
| $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$         | = 33.00  |   |          |
| $2\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$   | = 20.306 |   |          |
| $3\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$   | = 42.112 |   |          |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ | = 33.50  |   |          |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>  |          |   |          |
| $\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{GaOH}^{2+}$                  | = 11.40  |   |          |
| $\text{Ga}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_2^+$         | = 22.10  |   |          |
| $\text{Ga}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_3$           | = 31.70  |   |          |
| $\text{Ga}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})_4^-$         | = 39.412 |   |          |

## LEGANTI PRIMARI

Etilendiamminotetraacetato: EDTA<sup>4-</sup>

|   |           |      |  |
|---|-----------|------|--|
|   |           | logβ |  |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |           |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$  | = 10.17   |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$                                  | = 16.28   |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$                                     | = 18.96   |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$                                       | = 20.96   |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$                                     | = 22.46   |      |  |
| $\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$                                  | = 22.46   |      |  |
| <b>Catione:</b> Li <sup>+</sup>   |           |      |  |
| $\text{Li}^+ + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{LiEDTA}^{3-}$  | = 2.79    |      |  |
| <b>Catione:</b> Na <sup>+</sup>   |           |      |  |
| $\text{Na}^+ + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{NaEDTA}^{3-}$  | = 1.66    |      |  |
| <b>Catione:</b> K <sup>+</sup>  |           |      |  |
| $\text{K}^+ + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{KEDTA}^{3-}$  | = 0.80    |      |  |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>  |           |      |  |
| $\text{Be}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{BeEDTA}^{2-}$                                       | = 9.20    |      |  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |           |      |  |
| $\text{Mg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{MgEDTA}^{2-}$                                       | = 8.83    |      |  |
| $\text{Mg}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})^- \cdot \text{EDTA}^-$ | = - 1.32  |      |  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |           |      |  |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-}$                                       | = 10.61   |      |  |
| $\text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})^- \cdot \text{EDTA}^-$ | = - 0.210 |      |  |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |           |      |  |
| <   |           |      |  |

|   |  |          |
|---|--|----------|
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  | Mn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 2.91   |
| Ba <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ BaEDTA <sup>2-</sup>  | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          |
| Ba <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                              | Fe <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ FeEDTA <sup>2-</sup>   | = 14.27  |
| <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>  | Fe <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 2.97   |
| Sc <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ ScEDTA <sup>-</sup>   | Fe <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>                                 | = 19.20  |
| Sc <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                              | Fe <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>2</sub> EDTA <sup>4-</sup>                                | = 23.26  |
| Sc <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>                              | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>   | Co <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ CoEDTA <sup>2-</sup>   | = 16.26  |
| Y <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ YEDTA <sup>-</sup>   | Co <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Co(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 5.26   |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>  | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| Ce <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ CeEDTA <sup>-</sup>   | Ni <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ NiEDTA <sup>2-</sup>   | = 18.52  |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>  | Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 7.76   |
| La <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ LaEDTA <sup>-</sup>   | Ni <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>                                 | = 20.32  |
| La <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ La(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                              | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>  | Cu <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ CuEDTA <sup>2-</sup>   | = 18.70  |
| Pr <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ PrEDTA <sup>-</sup>   | Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 7.70   |
| <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>  | Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>                                 | = 21.20  |
| Nd <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ NdEDTA <sup>-</sup>   | <b>Catione:</b> Ti <sup>3+</sup>   |          |
| Nd <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Nd(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                              | Ti <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ TiEDTA <sup>-</sup>  | = 21.30  |
| <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>  | <b>Catione:</b> V <sup>3+</sup>  |          |
| Sm <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ SmEDTA <sup>-</sup>   | V <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ VEDTA <sup>-</sup>  | = 26.00  |
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>  | V <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ V(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>                                   | = 30.46  |
| Eu <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ EuEDTA <sup>-</sup>   | <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>  | Cr <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ CrEDTA <sup>-</sup>  | = 23.40  |
| Gd <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ GdEDTA <sup>-</sup>   | Cr <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cr(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 11.35  |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>  | Cr <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cr(O) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>                                  | = 30.01  |
| Tb <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ TbEDTA <sup>-</sup>   | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>  | Fe <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ FeEDTA <sup>-</sup>  | = 25.10  |
| Dy <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ DyEDTA <sup>-</sup>   | Fe <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                  | = 12.30  |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>  | Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>                  | = 31.51  |
| Ho <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ HoEDTA <sup>-</sup>   | Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>2</sub> EDTA <sup>3-</sup>                                | = 36.10  |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>  | <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>   |          |
| Er <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ ErEDTA <sup>-</sup>   | VO <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ VO(EDTA) <sup>2-</sup>   | = 18.80  |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>  | VO <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ VO(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>                                 | = 29.80  |
| Yb <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ YbEDTA <sup>-</sup>   | <b>Catione:</b> Co <sup>3+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>  | Co <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ CoEDTA <sup>-</sup>  | = 41.40  |
| Lu <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ LuEDTA <sup>-</sup>   | Co <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Co(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 30.38  |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>  | <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>   |          |
| Th <sup>4+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ ThEDTA  | Zr <sup>4+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ ZrEDTA   | = 29.40  |
| Th <sup>4+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Th(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                              | Zr <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Zr(OH)EDTA <sup>-</sup>  | = 37.20  |
| Th <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Th(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>-</sup>                               | 2Zr <sup>4+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2EDTA <sup>4-</sup> ≈ Zr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (EDTA) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | = 77.9   |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   | <b>Catione:</b> Hf <sup>4+</sup>   |          |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> EDTA <sup>2-</sup>                                       | Hf <sup>4+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ HfEDTA   | = 29.50  |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>   | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |          |
| 2UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 1EDTA <sup>4-</sup> ≈ (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> EDTA                                   | Ag <sup>+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ AgEDTA <sup>3-</sup>  | = 7.32   |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>   | Ag <sup>+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ag <sup>+</sup> (OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                    | = - 0.67 |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>   | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>  |          |
| U <sup>4+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ U(EDTA)  | Tl <sup>+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(EDTA) <sup>3-</sup>  | = 6.54   |
| U <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ U(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>-</sup>                                 | Tl <sup>+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>2-</sup>                                 | = - 1.69 |
| <b>Catione:</b> PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  | <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>   |          |
| PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup> | Pd <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Pd(EDTA) <sup>2-</sup>   | = 18.50  |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  | Pd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Pd(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>                                 | = 7.6    |
| Mn <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ MnEDTA <sup>2-</sup>  |  |          |

|   |  |  |   |         |
|---|--|--|---|---------|
| Pd <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Pd(OH) <sub>2</sub> EDTA                 | = - 5.50   | <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   | Mg <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ MgCDTA <sup>2-</sup>  | = 11.07 |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |  | <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   | Ca <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ CaCDTA <sup>2-</sup>  | = 13.15 |
| Zn <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ ZnEDTA <sup>2-</sup>  | = 16.44  | <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>   | Sr <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ SrCDTA <sup>2-</sup>  | = 10.58 |
| Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>    | = 5.44   | <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>   | Ba <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ BaCDTA <sup>2-</sup>  | = 8.60  |
| Zn <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>    | = 18.54  | <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>   | Sc <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ ScCDTA <sup>-</sup>   | = 26.10 |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |  | Sc <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Sc(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>2-</sup> | = 28.70   |         |
| Cd <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(EDTA) <sup>2-</sup>                                      | = 16.36  | <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>  | Y <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Y(CDTA) <sup>-</sup>   | = 19.85 |
| Cd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>    | = 5.26   | Y <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Y(OH) <sub>1</sub> (CDTA)               | = 8.03  |         |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |  | <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>   | Ce <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ce(CDTA) <sup>-</sup> | = 17.46 |
| Hg <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ HgEDTA <sup>2-</sup>  | = 21.50  | <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   | Pb <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ La(CDTA) <sup>-</sup> | = 16.96 |
| Hg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>    | = 10.60  | La <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ La(CDTA) <sup>-</sup>                                    | = 5.20  |         |
| Hg <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>3-</sup>    | = 26.39  | <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>   | Pr <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ PrCDTA <sup>-</sup>   | = 18.01 |
| <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>  |  | Pr <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Pr(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 6.36  |         |
| Sn <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ SnEDTA <sup>2-</sup>  | = 18.30  | <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   | Nd <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ NdCDTA <sup>-</sup>   | = 18.38 |
| Sn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Sn(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>    | = 6.80   | Nd <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Nd(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 6.60  |         |
| Sn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Sn <sup>2+</sup> (OH) <sub>2</sub> -EDTA | = - 5.70   | <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   | Sm <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ SmCDTA <sup>-</sup>   | = 19.08 |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>  |  | Sm <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Sm(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 7.26  |         |
| Pb <sup>2+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ PbEDTA <sup>2-</sup>  | = 17.88  | <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   | Eu <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ EuCDTA <sup>-</sup>   | = 19.32 |
| Pb <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>1</sub> -EDTA <sup>-</sup>    | = 6.880  | Eu <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Eu(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 7.49  |         |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>  |  | <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   | Gd <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ GdCDTA <sup>-</sup>   | = 19.47 |
| Al <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Al(EDTA) <sup>-</sup>                                       | = 16.50  | Gd <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Gd(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 7.70  |         |
| Al <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Al <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> -EDTA  | = 5.00   | <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   | Tb <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ TbCDTA <sup>-</sup>   | = 20.20 |
| Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Al(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>    | = 24.67  | Tb <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Tb(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 8.31  |         |
| Al <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Al(OH) <sub>2</sub> EDTA <sup>3-</sup>   | = 28.36  | <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   | Dy <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ DyCDTA <sup>-</sup>   | = 20.39 |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>  |  | Dy <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Dy(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 8.55  |         |
| Ga <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(EDTA) <sup>-</sup>                                       | = 20.30  | <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   | Ho <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ HoCDTA <sup>-</sup>   | = 20.60 |
| Ga <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(OH) <sub>1</sub> -EDTA                 | = 8.13   | Ho <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ho(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 9.01  |         |
| Ga <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>    | = 28.66  | <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   | Er <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ ErCDTA <sup>-</sup>   | = 21.38 |
| <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>  |  | Er <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Er(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 9.81  |         |
| In <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ In(EDTA) <sup>-</sup>                                       | = 24.90  | <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   | Yb <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ YbCDTA <sup>-</sup>   | = 21.82 |
| In <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ In <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> -EDTA  | = 12.40  | Yb <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Yb(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 10.18   |         |
| In <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ In(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>-</sup>     | = 30.27  | <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   | Lu <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ LuCDTA <sup>-</sup>   | = 22.21 |
| <b>Catione:</b> Tl <sup>3+</sup>  |  | Lu <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Lu(OH) <sub>1</sub> -CDTA              | = 10.52   |         |
| Tl <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(EDTA) <sup>-</sup>                                       | = 35.30  |  |   |         |
| Tl <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>    | = 43.26  |  |   |         |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>  |  |  |   |         |
| Bi <sup>3+</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ BiEDTA <sup>-</sup>   | = 27.80  |  |   |         |
| Bi <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>1</sub> -EDTA                 | = 15.23  |  |   |         |
| Bi <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EDTA <sup>4-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>1</sub> EDTA <sup>2-</sup>    | = 30.80  |  |   |         |
|   | ////   |  |   |         |
|   | <b>Legante:</b> CDTA <sup>4-</sup>                                       |  |   |         |
|   | logβ   |  |   |         |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  | CDTA <sup>4-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ HCDTA <sup>3-</sup>                | = 12.40  |   |         |
|   | CDTA <sup>4-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> CDTA <sup>2-</sup> | = 18.55  |   |         |
|   | CDTA <sup>4-</sup> + 3H <sup>+</sup> ≈ H <sub>3</sub> CDTA <sup>-</sup>  | = 22.08  |   |         |
|   | CDTA <sup>4-</sup> + 4H <sup>+</sup> ≈ H <sub>4</sub> CDTA               | = 24.50  |   |         |
|   | CDTA <sup>4-</sup> + 5H <sup>+</sup> ≈ H <sub>5</sub> CDTA <sup>+</sup>  | = 26.22  |   |         |
| <b>Catione:</b> K <sup>+</sup>  | K <sup>+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ KCDTA <sup>3-</sup>                | = 0.2  |   |         |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>  | Be <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ BeCDTA <sup>2-</sup>             | = 11.51  |   |         |

|  |          |   |          |
|--|----------|---|----------|
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>  |          |
| Th <sup>4+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ ThCDTA   | = 25.60  | Al <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Al(CDTA) <sup>-</sup>                                     | = 19.60  |
| Th <sup>4+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Th(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>+</sup>                                  | = 14.10  | Al <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Al <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> CDTA | = 7.89   |
| Th <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Th(OH)CDTA <sup>-</sup>  | = 31.75  | Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Al(OH)CDTA <sup>2-</sup>                | = 25.78  |
| 2Th <sup>4+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2CDTA <sup>4-</sup> ≈ Th <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CDTA <sup>2-</sup>                | = 68.36  | <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>  |          | Ga <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(CDTA) <sup>-</sup>                                     | = 23.20  |
| U <sup>4+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ U(CDTA)   | = 27.60  | Ga <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(OH) <sub>1</sub> CDTA                | = 11.62  |
| U <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ U(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                    | = 36.75  | Ga <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ga(OH)CDTA <sup>2-</sup>                | = 29.66  |
| 2U <sup>4+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2CDTA <sup>4-</sup> ≈ U <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CDTA <sup>2-</sup>                  | = 76.96  | <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   |          | In <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ In(CDTA) <sup>-</sup>                                     | = 28.80  |
| Mn <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ MnCDTA <sup>2-</sup>   | = 17.43  | In <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ In(OH)CDTA <sup>-</sup>                 | = 33.80  |
| Mn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 6.23   | <b>Catione:</b> Tl <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          | Tl <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ TICDTA <sup>-</sup>                                       | = 38.30  |
| Fe <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ FeCDTA <sup>2-</sup>   | = 18.90  | <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>  |          |
| Fe <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 7.60   | Bi <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ BiCDTA <sup>-</sup>                                       | = 31.90  |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |          | Bi <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>1</sub> CDTA                | = 19.15  |
| Co <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ CoCDTA <sup>2-</sup>   | = 19.58  | Bi <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Bi(OH)CDTA <sup>2-</sup>                | = 34.90  |
| Co <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Co(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 8.48   |   | ////     |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |   |          |
| Ni <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ NiCDTA <sup>2-</sup>   | = 20.20  | <b>Legante: EGTA<sup>4-</sup></b>   |          |
| Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 8.94   |   | logβ     |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          | <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |          |
| Cu <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ CuCDTA <sup>2-</sup>   | = 21.92  | EGTA <sup>4-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ HEGTA <sup>3-</sup>   | = 9.47   |
| Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 11.02  | EGTA <sup>4-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> EGTA <sup>2-</sup>                          | = 18.32  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |          | EGTA <sup>4-</sup> + 3H <sup>+</sup> ≈ H <sub>3</sub> EGTA <sup>-</sup>                           | = 20.98  |
| Fe <sup>3+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ FeCDTA <sup>-</sup>  | = 30.10  | EGTA <sup>4-</sup> + 4H <sup>+</sup> ≈ H <sub>4</sub> EGTA  | = 22.98  |
| Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>2-</sup>                  | = 34.40  | EGTA <sup>4-</sup> + 5H <sup>+</sup> ≈ H <sub>5</sub> EGTA <sup>+</sup>                           | = 22.13  |
| 2Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2CDTA <sup>4-</sup> ≈ Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (CDTA) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> | = 69.81  | <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>   |          | Mg <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ MgEGTA <sup>2-</sup>                                      | = 5.28   |
| VO <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ VO(CDTA) <sup>2-</sup>   | = 20.10  | Mg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>   | = - 1.10 |
| <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |          |
| Zr <sup>4+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ ZrCDTA   | = 29.90  | Ca <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ CaEGTA <sup>2-</sup>                                      | = 10.86  |
| <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |          | Ca <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>   | = 0.65   |
| Ag <sup>+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ AgCDTA <sup>3-</sup>  | = 9.03   | <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>  |          | Sr <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ SrEGTA <sup>2-</sup>                                      | = 8.43   |
| Tl <sup>+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(CDTA) <sup>3-</sup>  | = 6.70   | Sr <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Sr(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>   | = - 0.24 |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |          |
| Zn <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ ZnCDTA <sup>2-</sup>   | = 19.35  | Ba <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ BaEGTA <sup>2-</sup>                                      | = 8.30   |
| Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 8.25   | Ba <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>   | = - 0.39 |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>  |          |
| Cd <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(CDTA) <sup>2-</sup>   | = 19.84  | Sc <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ ScEGTA <sup>-</sup>                                       | = 18.20  |
| Cd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 8.84   | <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   |          | Y <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Y(EGTA) <sup>-</sup>                                       | = 17.16  |
| Hg <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ HgCDTA <sup>2-</sup>   | = 24.79  | <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>  |          |
| Hg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 13.89  | Ce <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Ce(EGTA) <sup>-</sup>                                     | = 16.06  |
| Hg <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Hg(OH)CDTA <sup>3-</sup>   | = 28.33  | <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>   |          | La <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ a(EGTA) <sup>-</sup>                                      | = 15.77  |
| Sn <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ SnCDTA <sup>2-</sup>   | = 17.80  | <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>  |          |
| Sn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Sn(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 6.90   | Pr <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ PrEGTA <sup>-</sup>                                       | = 16.17  |
| Sn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Sn <sup>2+</sup> (OH) <sub>2</sub> CDTA                               | = - 4.60 | <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   |          | Nd <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ NdEGTA <sup>-</sup>                                       | = 16.59  |
| Pb <sup>2+</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ PbCDTA <sup>2-</sup>   | = 20.24  | <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>  |          |
| Pb <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + CDTA <sup>4-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>1</sub> CDTA <sup>-</sup>                                  | = 9.04   | Sm <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ SmEGTA <sup>-</sup>                                       | = 17.25  |

|  |         |  |          |
|--|---------|--|----------|
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>  |          |
| Eu <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ EuEGTA <sup>-</sup>  | = 17.77 | Tl <sup>+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(EGTA) <sup>3-</sup>                                      | = 4.00   |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   |         | Tl <sup>+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>2-</sup>    | = - 0.91 |
| Gd <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ GdEGTA <sup>-</sup>  | = 17.50 | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   |         | Zn <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ ZnEGTA <sup>2-</sup>                                       | = 12.60  |
| Tb <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ TbEGTA <sup>-</sup>  | = 17.80 | Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>    | = 3.56   |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   |         | 2Zn <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Zn <sub>2</sub> EGTA <sup>-</sup>                         | = 15.90  |
| Dy <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ DyEGTA <sup>-</sup>  | = 17.84 | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   |         | Cd <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(EGTA) <sup>2-</sup>                                     | = 16.50  |
| Ho <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ HoEGTA <sup>-</sup>  | = 17.90 | Cd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>    | = 5.97   |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   |          |
| Er <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ ErEGTA <sup>-</sup>  | = 18.00 | Hg <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ HgEGTA <sup>2-</sup>                                       | = 22.90  |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   |         | Hg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>    | = 11.96  |
| Yb <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ YbEGTA <sup>-</sup>  | = 18.22 | <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   |         | Sn <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ SnEGTA <sup>2-</sup>                                       | = 18.70  |
| Lu <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ LuEGTA <sup>-</sup>  | = 18.48 | Sn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Sn(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>    | = 7.40   |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>   |         | Sn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Sn <sup>2+</sup> (OH) <sub>2</sub> EGTA | = - 4.80 |
| Th <sup>4+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ ThEGTA   | = 23.20 | <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   |          |
| Th <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Th(OH)EGTA <sup>-</sup>  | = 29.90 | Pb <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ PbEGTA <sup>2-</sup>                                       | = 14.54  |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |         | Pb <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>    | = 5.70   |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> EGTA <sup>2-</sup>                                    | = 8.88  | 2Pb <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Pb <sub>2</sub> EGTA                                      | = 19.14  |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup> | = 2.38  | <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>   |          |
| 2UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> EGTA                                 | = 17.66 | Al <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Al(EGTA) <sup>-</sup>                                      | = 13.90  |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (OH)EGTA <sup>3-</sup>              | = 16.9  | Al <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Al <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> EGTA  | = 3.87   |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>  |         | Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Al(OH)EGTA <sup>2-</sup>                 | = 22.70  |
| U <sup>4+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ U(EGTA)   | = 27.60 | Al <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Al(OH) <sub>2</sub> EGTA <sup>3-</sup>  | = 28.28  |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   |         |  | ////     |
| Mn <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ MnEGTA <sup>2-</sup>   | = 12.18 | <b>Legante: DTPA<sup>5-</sup></b>  |          |
| Mn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 2.28  |  | logβ     |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |         | <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |          |
| Fe <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ FeEGTA <sup>2-</sup>   | = 11.80 | DTPA <sup>5-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ HDTPA <sup>4-</sup>  | = 10.45  |
| Fe <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 2.10  | DTPA <sup>5-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> DTPA <sup>3-</sup>                           | = 18.98  |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |         | DTPA <sup>5-</sup> + 3H <sup>+</sup> ≈ H <sub>3</sub> DTPA <sup>2-</sup>                           | = 23.26  |
| Co <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ CoEGTA <sup>2-</sup>   | = 12.35 | DTPA <sup>5-</sup> + 4H <sup>+</sup> ≈ H <sub>4</sub> DTPA <sup>-</sup>                            | = 25.91  |
| Co <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Co(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 3.25  | DTPA <sup>5-</sup> + 5H <sup>+</sup> ≈ H <sub>5</sub> DTPA   | = 27.73  |
| 2Co <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ (Co) <sub>2</sub> EGTA <sup>-</sup>   | = 15.65 | DTPA <sup>5-</sup> + 6H <sup>+</sup> ≈ H <sub>6</sub> DTPA <sup>+</sup>                            | = 29.61  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Li <sup>+</sup>  |          |
| Ni <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ NiEGTA <sup>2-</sup>   | = 13.50 | Li <sup>+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ LiDTPA <sup>4-</sup>  | = 3.10   |
| Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 4.60  | <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   |          |
| 2Ni <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ (Ni) <sub>2</sub> EGTA  | = 18.40 | Mg <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ MgDTPA <sup>3-</sup>                                       | = 9.34   |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |         | Mg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>2-</sup>   | = 2.19   |
| Cu <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ CuEGTA <sup>2-</sup>   | = 17.57 | <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   |          |
| Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 7.85  | Ca <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ CaDTPA <sup>3-</sup>                                       | = 10.75  |
| 2Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ (Cu) <sub>2</sub> (OH)EGTA <sup>-</sup>                         | = 28.78 | Ca <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>2-</sup>   | = 2.86   |
| 2Cu <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ (Cu) <sub>2</sub> EGTA  | = 21.88 | 2Ca <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ca <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                         | = 12.71  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>   |          |
| Fe <sup>3+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ FeEGTA <sup>-</sup>  | = 20.50 | Sr <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ SrDTPA <sup>3-</sup>                                       | = 9.68   |
| <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>   |         | Sr <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Sr(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>2-</sup>   | = 1.08   |
| VO <sup>2+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ VO(EGTA) <sup>2-</sup>   | = 14.02 | <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>   |          |
| VO <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ VO(OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>-</sup>                            | = 5.22  | Ba <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ BaDTPA <sup>3-</sup>                                       | = 8.78   |
| <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |         | Ba <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>2-</sup>   | = 0.12   |
| Ag <sup>+</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ AgEGTA <sup>3-</sup>  | = 6.88  | <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>   |          |
| Ag <sup>+</sup> - OH <sup>-</sup> + EGTA <sup>4-</sup> ≈ Ag <sup>+</sup> (OH) <sub>1</sub> EGTA <sup>2-</sup>              | = 0.39  | Sc <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ ScDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 24.40  |

|  |         |   |          |
|--|---------|---|----------|
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>  |         | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>  |          |
| Y <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ YDTPA <sup>2-</sup>   | = 22.05 | Fe <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ FeDTPA <sup>3-</sup>  | = 16.40  |
| Y <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Y(OH) <sub>-1</sub> (DTPA) <sup>-</sup>   | = 9.96  | Fe <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 7.70   |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>   |         | Fe <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>4-</sup>                | = 21.41  |
| Ce <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ CeDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 15.94 | Fe <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>2</sub> DTPA <sup>5-</sup>               | = 25.78  |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>  |          |
| La <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ LaDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 19.48 | Co <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ CoDTPA <sup>3-</sup>  | = 19.15  |
| La <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ La(OH) <sub>-1</sub> (DTPA) <sup>-</sup> | = 8.08  | Co <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Co(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 10.09  |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>   |         | Co <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Co(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = - 0.69 |
| Pr <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ PrDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 21.07 | 2Co <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Co <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                      | = 22.89  |
| Pr <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pr(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 9.45  | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   |         | Ni <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ NiDTPA <sup>3-</sup>  | = 20.17  |
| Nd <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ NdDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 21.60 | Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 11.84  |
| Nd <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Nd(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 9.99  | Ni <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = 0.86   |
| 2Nd <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Nd <sub>2</sub> DTPA <sup>+</sup>                         | = 25.89 | 2Ni <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ni <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                      | = 25.76  |
| <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>  |          |
| Sm <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ SmDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.44 | Cu <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ CuDTPA <sup>3-</sup>  | = 21.38  |
| Sm <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Sm(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.64 | Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 12.19  |
| 2Sm <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Sm <sub>2</sub> DTPA <sup>+</sup>                         | = 25.55 | Cu <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = 1.23   |
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   |         | 2Cu <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cu <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                      | = 28.17  |
| Eu <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ EuDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.49 | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>  |          |
| Eu <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Eu(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.64 | Fe <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ FeDTPA <sup>2-</sup>  | = 28.00  |
| 2Eu <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Eu <sub>2</sub> DTPA <sup>+</sup>                         | = 25.55 | Fe <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup> | = 17.56  |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   |         | Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Fe <sup>3+</sup> (OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>3-</sup> | = 32.12  |
| Gd <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ GdDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.56 | <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>  |          |
| Gd <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Gd(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.95 | VO <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ VO(DTPA) <sup>3-</sup>  | = 16.31  |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   |         | VO <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ VO(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 8.31   |
| Tb <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ TbDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.81 | <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>  |          |
| Tb <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Tb(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.95 | Zr <sup>4+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ ZrDTPA <sup>-</sup>   | = 36.90  |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   |         | Zr <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> (Zr(OH)DTPA) <sup>3-</sup>                              | = 45.00  |
| Dy <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ DyDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.92 | <b>Catione:</b> Hf <sup>4+</sup>  |          |
| Dy <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Dy(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 11.11 | Hf <sup>4+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ HfDTPA <sup>-</sup>   | = 35.40  |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   |         | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>   |          |
| Ho <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ HoDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.88 | Ag <sup>+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ AgDTPA <sup>4-</sup>   | = 8.61   |
| Ho <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ho(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 11.13 | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   |         | Tl <sup>+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Tl(DTPA) <sup>4-</sup>   | = 5.97   |
| Er <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ ErDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.83 | Tl <sup>+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>3-</sup>                | = 0.77   |
| Er <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Er(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.83 | <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   |         | Pd <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pd(DTPA) <sup>3-</sup>  | = 29.70  |
| Yb <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ YbDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.70 | Pd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pd(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 19.19  |
| Yb <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Yb(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 11.00 | Pd <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pd(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = 8.12   |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   |         | Pd <sup>2+</sup> - 3OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pd(OH) <sub>-3</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = - 3.32 |
| Lu <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ LuDTPA <sup>2-</sup>                                       | = 22.60 | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |          |
| Lu <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Lu(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 10.78 | Zn <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ ZnDTPA <sup>3-</sup>  | = 18.29  |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>   |         | Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 9.89   |
| Th <sup>4+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ ThDTPA <sup>-</sup>  | = 28.78 | Zn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = - 1.05 |
| Th <sup>4+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Th(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>   | = 16.94 | 2Zn <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Zn <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                      | = 22.77  |
| Th <sup>4+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Th(OH)DTPA <sup>2-</sup>                 | = 33.68 | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   |         | Cd <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cd(DTPA) <sup>3-</sup>  | = 19.00  |
| Mn <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ MnDTPA <sup>3-</sup>                                       | = 15.51 | Cd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>               | = 9.17   |
| Mn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>  | = 7.70  | Cd <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>               | = - 1.51 |
| Mn <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>1</sub> DTPA <sup>4-</sup>   | = 21.41 | 2Cd <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Cd <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                      | = 21.30  |
| 2Mn <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Mn <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                         | = 17.60 |   |          |

|  |          |  |          |
|--|----------|--|----------|
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   |          | Mn <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 1.30   |
| Hg <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ HgDTPA <sup>3-</sup>   | = 28.40  | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          |
| Hg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>                | = 18.64  | Fe <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ FeNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 1.404  |
| <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>   |          | Fe <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.248  |
| Sn <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ SnDTPA <sup>3-</sup>   | = 20.70  | Fe <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.682  |
| Sn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Sn(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>                | = 10.80  | Fe <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.746  |
| Sn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Sn <sup>2+</sup> (OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup> | = - 0.70 | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   |          | Co <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ CoNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 2.10   |
| Pb <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ PbDTPA <sup>3-</sup>   | = 18.80  | Co <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 3.67   |
| Pb <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>2-</sup>                | = 9.32   | Co <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 4.78   |
| 2Pb <sup>2+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Pb <sub>2</sub> DTPA <sup>-</sup>                                       | = 22.21  | Co <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 5.53   |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>   |          | Co <sup>2+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>                      | = 5.75   |
| Al <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Al(DTPA) <sup>2-</sup>   | = 18.70  | Co <sup>2+</sup> + 6NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>                      | = 5.14   |
| Al <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Al <sup>3+</sup> (OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>  | = 9.00   | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Al(OH)DTPA <sup>3-</sup>                               | = 25.30  | Ni <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ NiNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 2.81   |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>   |          | Ni <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 5.08   |
| Ga <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ga(DTPA) <sup>2-</sup>   | = 25.54  | Ni <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 6.85   |
| Ga <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ga(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>                 | = 15.89  | Ni <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 8.12   |
| Ga <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Ga(OH)DTPA <sup>3-</sup>                               | = 32.06  | Ni <sup>2+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ≈ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>                      | = 8.93   |
| <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>   |          | Ni <sup>2+</sup> + 6NH <sub>3</sub> ≈ Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>                      | = 9.08   |
| In <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ In(DTPA) <sup>2-</sup>   | = 29.00  | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          |
| In <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ In(OH)DTPA <sup>2-</sup>                               | = 31.06  | Cu <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ CuNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 4.24   |
| <b>Catione:</b> Ti <sup>3+</sup>   |          | Cu <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 7.83   |
| Ti <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ TiDTPA <sup>2-</sup>   | = 46.00  | Cu <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 10.80  |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>   |          | Cu <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 13.00  |
| Bi <sup>3+</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ BiDTPA <sup>2-</sup>   | = 35.60  | Cu <sup>2+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ≈ Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>                      | = 12.430 |
| Bi <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>-1</sub> DTPA <sup>-</sup>                 | = 24.20  | <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>   |          |
| Bi <sup>3+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>-2</sub> DTPA <sup>-</sup>                | = 12.00  | Cr <sup>3+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ CrNH <sub>3</sub> <sup>3+</sup>                                       | = 4.40   |
| Bi <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + DTPA <sup>5-</sup> ≈ Bi(OH)DTPA <sup>3-</sup>                               | = 38.30  | Cr <sup>3+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>                      | = 4.10   |
|  | ////     | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          |
|  |          | Fe <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ FeNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 1.404  |
|  |          | Fe <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.248  |
|  |          | Fe <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.682  |
|  |          | Fe <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Fe(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 2.746  |
|  |          | <b>Catione:</b> Co <sup>3+</sup>   |          |
|  |          | Co <sup>3+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>3+</sup>                      | = 25.64  |
|  |          | Co <sup>3+</sup> + 5NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>3+</sup>                      | = 30.71  |
|  |          | Co <sup>3+</sup> + 6NH <sub>3</sub> ≈ Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>                      | = 35.21  |
|  |          | Co <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + 6NH <sub>3</sub> ≈ Co(OH)(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+</sup> | = 21.740 |
|  |          | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |          |
|  |          | Ag <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ AgNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | = 3.30   |
|  |          | Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                        | = 7.200  |
|  |          | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>  |          |
|  |          | Tl <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ TlNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | = - 0.90 |
|  |          | <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>   |          |
|  |          | Pd <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ PdNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 9.60   |
|  |          | Pd <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 18.50  |
|  |          | Pd <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 26.00  |
|  |          | Pd <sup>2+</sup> + 4NH <sub>3</sub> ≈ Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>                      | = 32.80  |
|  |          | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
|  |          | Zn <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ ZnNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                                       | = 3.28   |
|  |          | Zn <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                      | = 4.88   |
|  |          | Zn <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                      | = 7.43   |

## TAMPONI

Ammoniacca: NH<sub>3</sub>

logβ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |           |
| NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> ≈ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                       | = 9.29    |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |           |
| Mg <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ MgNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | = 0.23    |
| Mg <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | = 0.08    |
| Mg <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | = - 0.30  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |           |
| Ca <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ CaNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | = - 0.20  |
| Ca <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | = - 0.80  |
| Ca <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | = - 0.30  |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |           |
| Sr <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ SrNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | = 0.004   |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |           |
| Ba <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ BaNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | = - 0.096 |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  |           |
| Mn <sup>2+</sup> + NH <sub>3</sub> ≈ MnNH <sub>3</sub> <sup>2+</sup>                  | = 1.00    |
| Mn <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> ≈ Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | = 1.54    |
| Mn <sup>2+</sup> + 3NH <sub>3</sub> ≈ Mn(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | = 1.70    |



|   |             |   |  |        |
|---|-------------|---|--|--------|
| $Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$                                | = 9.65      | <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>  | $Pd^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pd(en)_2^{2+}$ | = 18.4 |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |             | <b>Catione:</b> Pt <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Cd^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CdNH_3^{2+}$                                     | = 2.72      | $Pt^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pt(en)_2^{2+}$                                | = 36.5   |        |
| $Cd^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+}$                                | = 4.90      | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Cd^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_3^{2+}$                                | = 6.32      | $Zn^{2+} + en \rightleftharpoons Zn(en)^{2+}$                                   | = 5.70   |        |
| $Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}$                                | = 7.38      | $Zn^{2+} + 2en \rightleftharpoons Zn(en)_2^{2+}$                                | = 10.62  |        |
| $Cd^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_5^{2+}$                                | = 7.02      | $Zn^{2+} + 3en \rightleftharpoons Zn(en)_3^{2+}$                                | = 13.23  |        |
| $Cd^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_6^{2+}$                                | = 5.410     | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |  |        |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |             | $Cd^{2+} + en \rightleftharpoons Cd(en)^{2+}$                                   | = 5.41   |        |
| $Hg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons HgNH_3^{2+}$                                     | = 8.80      | $Cd^{2+} + 2en \rightleftharpoons Cd(en)_2^{2+}$                                | = 9.91   |        |
| $Hg^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2^{2+}$                                | = 17.40     | $Cd^{2+} + 3en \rightleftharpoons Cd(en)_3^{2+}$                                | = 12.69  |        |
| $Hg^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_3^{2+}$                                | = 18.40     | <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Hg^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_4^{2+}$                                | = 19.20     | $Hg^{2+} + en \rightleftharpoons Hg(en)^{2+}$                                   | = 14.30  |        |
|   | ////        | $Hg^{2+} + 2en \rightleftharpoons Hg(en)_2^{2+}$                                | = 23.24  |        |
|   |             | $Hg^{2+} + OH^- + en \rightleftharpoons Hg^{2+}(OH)(en)^+$                      | = 23.80  |        |
| <b>Etilidiammina: H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> = en</b> | <b>logβ</b> | $Hg^{2+} - 1OH^- + 2en \rightleftharpoons Hg(OH)_{-1}(en)_2^{3+}$               | = 13.44  |        |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |             | $Hg^{2+} - 2OH^- + 2en \rightleftharpoons Hg(OH)_{-2}(en)_2^{4+}$               | = 4.64   |        |
| $en + H^+ \rightleftharpoons H(en)^+$   | = 9.928     | <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>  |  |        |
| $en + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(en)^{2+}$   | = 16.776    | $Pb^{2+} + en \rightleftharpoons Pb(en)^{2+}$                                   | = 7.00   |        |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |             | $Pb^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pb(en)_2^{2+}$                                | = 8.45   |        |
| $Mg^{2+} + en \rightleftharpoons Mg(en)^{2+}$                                       | = 0.370     |   | ////   |        |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  |             | <b>Glicinato: H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> = Gly<sup>-</sup></b> | <b>logβ</b>                                      |        |
| $Mn^{2+} + en \rightleftharpoons Mn(en)^{2+}$                                       | = 2.77      | <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |  |        |
| $Mn^{2+} + 2en \rightleftharpoons Mn(en)_2^{2+}$                                    | = 4.87      | $Gly^- + H^+ \rightleftharpoons HGly$   | = 9.778  |        |
| $Mn^{2+} + 3en \rightleftharpoons Mn(en)_3^{2+}$                                    | = 5.81      | $Gly^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Gly^+$                                      | = 12.128   |        |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>  |             | <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Fe^{2+} + en \rightleftharpoons Fe(en)^{2+}$                                       | = 4.34      | $Mg^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Mg(Gly)^+$                                  | = 2.08   |        |
| $Fe^{2+} + 2en \rightleftharpoons Fe(en)_2^{2+}$                                    | = 7.66      | $Mg^{2+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Mg(OH)_{-1}(Gly)^{2+}$               | = - 3.85   |        |
| $Fe^{2+} + 3en \rightleftharpoons Fe(en)_3^{2+}$                                    | = 9.72      | <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |  |        |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>  |             | $Ca^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ca(Gly)^+$                                  | = 1.39   |        |
| $Co^{2+} + en \rightleftharpoons Co(en)^{2+}$                                       | = 5.96      | $Ca^{2+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Ca(OH)_{-1}(Gly)^{2+}$               | = - 3.930  |        |
| $Co^{2+} + 2en \rightleftharpoons Co(en)_2^{2+}$                                    | = 10.80     | <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Co^{2+} + 3en \rightleftharpoons Co(en)_3^{2+}$                                    | = 14.10     | $Sr^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Sr(Gly)^+$                                  | = 0.910  |        |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>  |             | <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Ni^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)^{2+}$                                       | = 7.47      | $Ba^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ba(Gly)^+$                                  | = 0.770  |        |
| $Ni^{2+} + 2en \rightleftharpoons Ni(en)_2^{2+}$                                    | = 13.82     | <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>   |  |        |
| $Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$                                    | = 18.130    | $Y^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Y(Gly)^{2+}$                                 | = 4.15   |        |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>  |             | <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>  |  |        |
| $Cu^{2+} + en \rightleftharpoons Cu(en)^{2+}$                                       | = 10.71     | $La^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons La(Gly)^{2+}$                               | = 3.75   |        |
| $Cu^{2+} + 2en \rightleftharpoons Cu(en)_2^{2+}$                                    | = 20.04     | <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>  |  |        |
| $Cu^{2+} + OH^- + en \rightleftharpoons Cu(OH)(en)^+$                               | = 11.44     | $Ce^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Ce(Gly)^{2+}$                               | = 0.53   |        |
| <b>Catione:</b> Co <sup>3+</sup>  |             | <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>  |  |        |
| $Co^{3+} + 2en \rightleftharpoons Co(en)_2^{3+}$                                    | = 34.69     | $Eu^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Eu(Gly)^{2+}$                               | = 0.7  |        |
| $Co^{3+} + 3en \rightleftharpoons Co(en)_3^{3+}$                                    | = 48.68     | <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>  |  |        |
| $Co^{3+} + OH^- + 2en \rightleftharpoons Co(OH)(en)_2^{2+}$                         | = 42.89     | $Th^{4+} + Gly^- \rightleftharpoons Th(Gly)^{3+}$                               | = 12.23  |        |
| $Co^{3+} + 2OH^- + 2en \rightleftharpoons Co(OH)_2(en)_2^{2+}$                      | = 48.79     | $Th^{4+} - 2OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Th(OH)_{-2}(Gly)_2^{4+}$           | = - 4.42   |        |
| <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>   |             | $Th^{4+} - 3OH^- + 3Gly^- \rightleftharpoons Th(OH)_{-3}(Gly)_3^{4+}$           | = - 7.41   |        |
| $Ag^+ + 2en \rightleftharpoons Ag(en)^{2+}$   | = 4.70      | <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  |  |        |
| $Ag^+ + en \rightleftharpoons Ag(en)^{2+}$  | = 7.70      | $Mn^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Mn(Gly)^+$                                  | = 3.19   |        |
| $Ag^+ - OH^- + en \rightleftharpoons Ag(OH)_{-1}(en)$                               | = - 1.62    |   |  |        |
| $2Ag^+ + en \rightleftharpoons Ag_2(en)^{2+}$                                       | = 6.50      |   |  |        |
| $2Ag^+ + 2en \rightleftharpoons Ag_2(en)_2^{2+}$                                    | = 13.20     |   |  |        |

|   |          |  |             |  |
|---|----------|--|-------------|--|
| $Mn^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Mn(Gly)_2$                       | = 5.46   | <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>                               |             |  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>                                      |          | $Ga^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Ga(Gly)^{2+}$              | = 9.98      |  |
| $Fe^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)^+$                        | = 4.31   | <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Fe^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)_2$                       | = 8.31   | $Bi^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Bi(Gly)^{2+}$              | = 10.81     |  |
| $Fe^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)_3^-$                     | = 9.48   | $Bi^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Bi(OH)(Gly)^+$      | = 21.15     |  |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>                                      |          |  | ////        |  |
| $Co^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)^+$                        | = 5.07   | <b>Acetato: CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> = Ac<sup>-</sup></b> | <b>logβ</b> |  |
| $Co^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)_2$                       | = 9.07   | <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                                 |             |  |
| $Co^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)_3^-$                     | = 11.60  | $Ac^- + H^+ \rightleftharpoons HAC$                            | = 4.757     |  |
| $Co^{2+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Co(OH)_{-1}(Gly)$          | = 8.990  | <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>                               |             |  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>                                      |          | $Be^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Be(Ac)^+$                   | = 2.05      |  |
| $Ni^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)^+$                        | = 6.15   | $Be^{2+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Be(Ac)_2$                  | = 3.00      |  |
| $Ni^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)_2$                       | = 11.12  | <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>                               |             |  |
| $Ni^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)_3^-$                     | = 14.80  | $Mg^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Mg(Ac)^+$                   | = 1.260     |  |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                                      |          | <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>                               |             |  |
| $Cu^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Cu(Gly)^+$                        | = 8.56   | $Ca^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Ca(Ac)^+$                   | = 1.18      |  |
| $Cu^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cu(Gly)_2$                       | = 15.70  | <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>                               |             |  |
| <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>                                      |          | $Sr^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Sr(Ac)^+$                   | = 1.140     |  |
| $Cr^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)^{2+}$                     | = 8.86   | <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>                               |             |  |
| $Cr^{3+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)_2^+$                     | = 15.76  | $Ba^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Ba(Ac)^+$                   | = 1.07      |  |
| $Cr^{3+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)_3$                       | = 21.76  | <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>                               |             |  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>                                      |          | $Sc^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Sc(Ac)^{2+}$                | = 4.12      |  |
| $Fe^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)^{2+}$                     | = 9.38   | <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>                                |             |  |
| $Fe^{3+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Fe(OH)_{-1}(Gly)^{3+}$     | = - 2.50 | $Y^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)^{2+}$                  | = 1.68      |  |
| <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>                                       |          | $Y^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_2^+$                  | = 3.17      |  |
| $Ag^+ + Gly^- \rightleftharpoons Ag(Gly)$                             | = 3.51   | $Y^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_3$                    | = 3.50      |  |
| $Ag^+ + 2Gly^- \rightleftharpoons Ag(Gly)_2^-$                        | = 6.89   | $Y^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_4^-$                  | = 3.30      |  |
| <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>                                       |          | <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Tl^+ + Gly^- \rightleftharpoons Tl(Gly)$                             | = 1.73   | $La^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)^{2+}$                | = 2.55      |  |
| <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>                                      |          | $La^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_2^+$                | = 4.12      |  |
| $Pd^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Pd(Gly)^+$                        | = 15.25  | $La^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_3$                  | = 3.04      |  |
| $Pd^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Pd(Gly)_2$                       | = 27.5   | $La^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_4^-$                | = 2.90      |  |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>                                      |          | <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Zn^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)^+$                        | = 5.38   | $Ce^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)^{2+}$                | = 1.91      |  |
| $Zn^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)_2$                       | = 9.81   | $Ce^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)_2^+$                | = 3.09      |  |
| $Zn^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)_3^-$                     | = 12.30  | $Ce^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)_3$                  | = 3.68      |  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>                                      |          | <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Cd^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)^+$                        | = 4.69   | $Pr^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)^{2+}$                | = 1.83      |  |
| $Cd^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)_2$                       | = 8.40   | $Pr^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_2^+$                | = 2.86      |  |
| $Cd^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)_3^-$                     | = 10.70  | $Pr^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_3$                  | = 3.33      |  |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>                                      |          | $Pr^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_4^-$                | = 3.300     |  |
| $Hg^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Hg(Gly)^+$                        | = 10.89  | <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Hg^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Hg(Gly)_2$                       | = 20.11  | $Nd^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)^{2+}$                | = 1.92      |  |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>                                      |          | $Nd^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_2^+$                | = 3.06      |  |
| $Pb^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Pb(Gly)^+$                        | = 5.15   | $Nd^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_3$                  | = 3.56      |  |
| $Pb^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(Gly)_2$                       | = 8.36   | $Nd^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_4^-$                | = 3.50      |  |
| $Pb^{2+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)_{-1}(Gly)^{2+}$     | = - 2.73 | <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>                               |             |  |
| $Pb^{2+} - OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)_{-1}(Gly)_2^+$     | = 1.26   | $Sm^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)^{2+}$                | = 2.03      |  |
| $Pb^{2+} - 2OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)_{-2}(Gly)_2^{2+}$ | = - 7.13 | $Sm^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_2^+$                | = 3.30      |  |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>                                      |          | $Sm^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_3$                  | = 3.90      |  |
| $Al^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Al(Gly)^{2+}$                     | = 6.56   | $Sm^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_4^-$                | = 3.80      |  |
| $Al^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Al(OH)(Gly)^+$             | = 15.94  |  |             |  |
| $2Al^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Al(OH)(Gly)_2^{4+}$       | = 18.56  |  |             |  |

|   |         |   |          |
|---|---------|---|----------|
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>  |         | <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>  |          |
| Eu <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Eu(Ac) <sup>2+</sup>   | = 2.13  | Mn <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Mn(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.40   |
| Eu <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Eu(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 3.64  | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>  |          |
| Eu <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Eu(Ac) <sub>3</sub>   | = 4.24  | Fe <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Fe(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.40   |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>  |         | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>  |          |
| Gd <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Gd(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.86  | Co <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Co(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.38   |
| Gd <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Gd(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 3.16  | Co <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Co(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 0.76   |
| Gd <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Gd(Ac) <sub>3</sub>   | = 3.76  | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>  |          |
| Gd <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Gd(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                            | = 3.70  | Ni <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Ni(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.44   |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>  |         | Ni <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Ni(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 2.40   |
| Tb <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Tb(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.91  | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>  |          |
| Tb <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Tb(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 3.23  | Cu <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Cu(Ac) <sup>+</sup>  | = 2.21   |
| Tb <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Tb(Ac) <sub>3</sub>   | = 4.39  | Cu <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Cu(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 3.4    |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>  |         | Cu <sup>2+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Cu(Ac) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                          | = 3.94   |
| Dy <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Dy(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.71  | <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>  |          |
| Dy <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Dy(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 3.03  | Cr <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Cr(Ac) <sup>2+</sup>                                       | = 5.44   |
| Dy <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Dy(Ac) <sub>3</sub>   | = 3.84  | Cr <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Cr(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                          | = 8.42   |
| Dy <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Dy(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                            | = 3.900 | Cr <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Cr(Ac) <sub>3</sub>                                       | = 11.21  |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>  |         | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>  |          |
| Ho <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Ho(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.67  | Fe <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Fe(Ac) <sup>2+</sup>                                       | = 4.24   |
| Ho <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Ho(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 2.92  | Fe <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Fe(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                          | = 7.57   |
| Ho <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Ho(Ac) <sub>3</sub>   | = 3.81  | Fe <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Fe(Ac) <sub>3</sub>                                       | = 9.59   |
| Ho <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Ho(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                            | = 3.600 | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>  |         | Ag <sup>+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Ag(Ac)  | = 0.73   |
| Er <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Er(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.64  | Ag <sup>+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Ag(Ac) <sub>2</sub> <sup>-</sup>                           | = 0.64   |
| Er <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Er(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 2.90  | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>   |          |
| Er <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Er(Ac) <sub>3</sub>   | = 3.72  | Tl <sup>+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(Ac)  | = - 0.12 |
| Er <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Er(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                            | = 3.60  | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>  |         | Zn <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Zn(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.57   |
| Yb <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Yb(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.68  | Zn <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Zn(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 1.91   |
| Yb <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Yb(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 2.91  | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |          |
| Yb <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Yb(Ac) <sub>3</sub>   | = 3.62  | Cd <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Cd(Ac) <sup>+</sup>  | = 1.92   |
| Yb <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Yb(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                            | = 3.60  | Cd <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Cd(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 2.72   |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>  |         | Cd <sup>2+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Cd(Ac) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                          | = 2.99   |
| Lu <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Lu(Ac) <sup>2+</sup>   | = 1.85  | <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |          |
| Lu <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Lu(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                            | = 3.16  | Hg <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Hg(Ac) <sup>+</sup>  | = 4.35   |
| Lu <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Lu(Ac) <sub>3</sub>   | = 4.020 | Hg <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Hg(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 7.69   |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>  |         | Hg <sup>2+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Hg(Ac) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                          | = 2.99   |
| Th <sup>4+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Th(Ac) <sup>3+</sup>   | = 4.69  | <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>  |          |
| Th <sup>4+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Th(Ac) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                           | = 8.18  | Sn <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Sn(Ac) <sup>+</sup>  | = 2.93   |
| Th <sup>4+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Th(Ac) <sub>3</sub> <sup>+</sup>                            | = 10.85 | Sn <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Sn(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 5.23   |
| Th <sup>4+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Th(Ac) <sub>4</sub>   | = 12.44 | Sn <sup>2+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Sn(Ac) <sub>3</sub> <sup>-</sup>                          | = 6.46   |
| Th <sup>4+</sup> + 5Ac <sup>-</sup> ≈ Th(Ac) <sub>5</sub> <sup>-</sup>                            | = 13.04 | <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   |         | Pb <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Pb(Ac) <sup>+</sup>  | = 2.58   |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (Ac) <sup>+</sup>               | = 2.61  | Pb <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Pb(Ac) <sub>2</sub>                                       | = 4.02   |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub>              | = 4.90  | <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>  |          |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (Ac) <sub>3</sub> <sup>-</sup> | = 6.30  | Al <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Al(Ac) <sup>2+</sup>                                       | = 2.75   |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>   |         | Al <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Al(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                          | = 4.60   |
| U <sup>4+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ U(Ac) <sup>3+</sup>   | = 0.23  | 2Al <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Ac) | = 25.586 |
| <b>Catione:</b> PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |         | <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>  |          |
| PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ PuO <sub>2</sub> (Ac) <sup>+</sup>             | = 2.31  | In <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ In(Ac) <sup>2+</sup>                                       | = 3.50   |
| PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ PuO <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub>            | = 3.80  | In <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ In(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                          | = 5.95   |
|   |         | In <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ In(Ac) <sub>3</sub>                                       | = 7.90   |

|   |           |  |           |
|---|-----------|--|-----------|
| In <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ In(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | = 9.08    | <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Tl <sup>3+</sup>  |           | Nd <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Nd(Cit)   | = 7.96    |
| Tl <sup>3+</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(Ac) <sup>2+</sup>   | = 6.17    | <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   |           |
| Tl <sup>3+</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(Ac) <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | = 11.28   | Sm <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Sm(Cit)   | = 8.04    |
| Tl <sup>3+</sup> + 3Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(Ac) <sub>3</sub>   | = 15.10   | <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   |           |
| Tl <sup>3+</sup> + 4Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(Ac) <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | = 18.30   | Eu <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Eu(Cit)   | = 7.91    |
| Tl <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + 2Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>-1</sub> (Ac) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>    | = - 1.76  | <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   |           |
| Tl <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(OH)(Ac) <sup>+</sup>                                  | = 18.41   | Gd <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Gd(Cit)   | = 7.83    |
| Tl <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + Ac <sup>-</sup> ≈ Tl(OH) <sub>2</sub> (Ac)                                | = 30.10   | <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   |           |
|   | ////      | Tb <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Tb(Cit)   | = 7.75    |
|   |           | <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   |           |
| <b>Citrato:</b> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> = Cit <sup>3-</sup>           |           | Dy <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Dy(Cit)   | = 7.79    |
|   | logβ      | <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |           | Ho <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ho(Cit)   | = 7.84    |
| Cit <sup>3-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ H(Cit) <sup>2-</sup>   | = 5.69    | <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   |           |
| Cit <sup>3-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> (Cit) <sup>-</sup>   | = 10.04   | Er <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Er(Cit)   | = 7.86    |
| Cit <sup>3-</sup> + 3H <sup>+</sup> ≈ H <sub>3</sub> (Cit)  | = 12.91   | <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Li <sup>+</sup>   |           | Yb <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Yb(Cit)   | = 8.10    |
| Li <sup>+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Li(Cit) <sup>2-</sup>   | = 0.83    | <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Na <sup>+</sup>   |           | Lu <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Lu(Cit)   | = 8.12    |
| Na <sup>+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Na(Cit) <sup>2-</sup>   | = 0.70    | <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |           |
| <b>Catione:</b> K <sup>+</sup>  |           | UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ UO <sub>2</sub> (Cit) <sup>-</sup>   | = 7.40    |
| K <sup>+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ K(Cit) <sup>2-</sup>   | = 0.59    | 2UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Cit) <sub>2</sub> <sup>+</sup>          | = 18.87   |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>  |           | <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   |           |
| Be <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Be(Cit) <sup>-</sup>   | = 4.50    | Mn <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Mn(Cit) <sup>-</sup>  | = 4.15    |
| Be <sup>2+</sup> - 1OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Be(OH) <sub>-1</sub> (Cit)                            | = - 6.11  | Mn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Mn(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 6.150 |
| Be <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Be(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>               | = -16.56  | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |           | Fe <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(Cit) <sup>-</sup>  | = 4.40    |
| Mg <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Mg(Cit) <sup>-</sup>   | = 3.37    | Fe <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 5.66  |
| Mg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>-1</sub> (Cit)                             | = - 6.39  | Fe <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>                              | = -16.86  |
| Mg <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>               | = -17.120 | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |           | Co <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Co(Cit) <sup>-</sup>  | = 5.00    |
| Ca <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ca(Cit) <sup>-</sup>   | = 3.50    | Co <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Co(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 5.29  |
| Ca <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>-1</sub> (Cit)                             | = - 6.21  | Co <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Co(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>                              | = -16.71  |
| Ca <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>               | = -16.91  | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |           |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |           | Ni <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ni(Cit) <sup>-</sup>  | = 5.40    |
| Sr <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Sr(Cit) <sup>-</sup>   | = 3.05    | Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 5.01  |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |           | Ni <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>                              | = -16.21  |
| Ba <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ba(Cit) <sup>-</sup>   | = 2.76    | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |           |
| Ba <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>-1</sub> (Cit)                             | = - 6.56  | Cu <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Cu(Cit) <sup>-</sup>  | = 5.90    |
| Ba <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>               | = -17.17  | Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 4.89  |
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>   |           | Cu <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>                              | = -15.70  |
| Y <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Y(Cit)  | = 7.87    | Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-1</sub> (Cit) <sup>2-</sup>                              | = 15.56   |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>  |           | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |           |
| La <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ La(Cit)  | = 7.63    | Fe <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(Cit)   | = 11.20   |
| La <sup>3+</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ La(Cit) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>                                      | = 10.20   | Fe <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>-1</sub> (Cit) <sup>+</sup>                               | = - 1.61  |
| La <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ La(OH) <sub>-1</sub> (Cit) <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | = 1.52    | Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe(OH)(Cit) <sup>-</sup>  | = 22.50   |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>  |           | 2Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Cit) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | =49.20    |
| Ce <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Ce(Cit)  | = 7.39    | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |           |
| Ce <sup>3+</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ Ce(Cit) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>                                      | = 10.40   | Zn <sup>2+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Zn(Cit) <sup>-</sup>  | = 4.86    |
| Ce <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ Ce(OH) <sub>-1</sub> (Cit) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | =1.720    | Zn <sup>2+</sup> + 2Cit <sup>3-</sup> ≈ Zn(Cit) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>   | = 5.50    |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>  |           | Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-1</sub> (Cit)  | = - 4.44  |
| Pr <sup>3+</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Pr(Cit)  | = 7.95    | Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Cit <sup>3-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-2</sub> (Cit) <sup>+</sup>                               | = -16.71  |

|  |          |
|--|----------|
| $2\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{4-}$ | = 30.94  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Cit})^-$                                      | = 3.75   |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Cit})_2^{4-}$                                | = 4.54   |
| $\text{Cd}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_1(\text{Cit})$             | = - 6.11 |
| $\text{Cd}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$          | = -16.99 |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})(\text{Cit})^{2-}$          | = 10.29  |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Hg}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cit})^-$                                      | = 10.90  |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{P}^+(\text{Cit})^-$                                     | = 4.44   |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Cit})_2^{4-}$                                | = 5.92   |
| $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_1(\text{Cit})$             | = - 5.33 |
| $\text{Pb}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$          | = -16.26 |
| $\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_1(\text{Cit})_2^{3+}$     | = - 3.39 |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Al}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{Cit})$  | = 7.98   |
| $\text{Al}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{Cit})_2^{3-}$                                | = 11.70  |
| $\text{Al}^{3+} - 1\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_1(\text{Cit})^+$          | = - 3.10 |
| $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2(\text{Cit})^-$           | = 18.67  |
| $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})(\text{Cit})_2^{4-}$       | = 22.87  |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Ga}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{Cit})$  | = 10.02  |
| $\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{OH})(\text{Cit})^-$             | = 21.91  |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Bi}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{Cit})$  | = 10.78  |
| $\text{Bi}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Bi}(\text{Cit})_2^{3-}$                                | = 15.80  |
|  | ////     |
| <b>LEGANTI AUSILIARI</b>   |          |
| <b>Cianuro: CN<sup>-</sup></b>   |          |
|  | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |          |
| $\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$   | = 9.21   |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$                                     | = 35.40  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Ni}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})^+$   | = 7.03   |
| $\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$                                     | = 30.50  |
| $\text{Ni}^{2+} - \text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_1(\text{CN})_4^-$             | = 21.90  |
| $\text{Ni}^{2+} - 2\text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{CN})_4$              | = 12.40  |
| $\text{Ni}^{2+} - 3\text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3(\text{CN})_4^+$            | = 1.00   |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>+</sup>  |          |
| $\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$   | = 16.26  |
| $\text{Cu}^+ + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  | = 21.6   |
| $\text{Cu}^+ + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  | = 23.1   |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$                                     | = 43.60  |
| <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |          |
| $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$   | = 20.48  |
| $\text{Ag}^+ + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$  | = 21.40  |
| $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{OH})(\text{CN})^-$                     | = 13.20  |

|   |          |
|---|----------|
| <b>Catione:</b> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{CN})_2(\text{s})$ | = 39.30  |
| <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Pd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$          | = 42.4   |
| $\text{Pd}^{2+} + 5\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{CN})_5^{3-}$          | = 45.3   |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Zn}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})^+$                | = 5.30   |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_2$               | = 11.07  |
| $\text{Zn}^{2+} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_3^-$             | = 16.05  |
| $\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$          | = 19.62  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Cd}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})^+$                | = 6.01   |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_2$               | = 11.12  |
| $\text{Cd}^{2+} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_3^-$             | = 15.65  |
| $\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$          | = 17.920 |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Hg}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})^+$                | = 17.00  |
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_2$               | = 32.75  |
| $\text{Hg}^{2+} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_3^-$             | = 36.31  |
| $\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$          | = 38.97  |
|   | ////     |
| <b>Fluoruro: F<sup>-</sup></b>  |          |
|   | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |          |
| $\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}$                                  | = 3.18   |
| $2\text{F}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$                             | = 3.89   |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Be}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}^+$                           | = 4.71   |
| $\text{Be}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}_2$                          | = 8.32   |
| $\text{Be}^{2+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}_3^-$                        | = 11.10  |
| $\text{Be}^{2+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{BeF}_4^{2-}$                     | = 10.41  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Mg}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{MgF}^+$                           | = 1.31   |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{MgF}_2(\text{s})$                | = 8.18   |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}^+$                           | = 0.60   |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}_2(\text{s})$                | = 10.41  |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Sr}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{SrF}^+$                           | = 0.1    |
| $\text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SrF}_2(\text{s})$                | = 8.54   |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |          |
| $\text{Ba}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{BaF}^+$                           | = - 0.3  |
| $\text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{BaF}_2(\text{s})$                | = 5.76   |
| <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>  |          |
| $\text{Sc}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}^{2+}$                        | = 6.18   |
| $\text{Sc}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_2^+$                        | = 11.46  |
| $\text{Sc}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_3$                          | = 15.50  |
| $\text{Sc}^{3+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ScF}_4^-$                        | = 18.40  |
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Y}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{YF}^{2+}$                          | = 3.90   |
| $\text{Y}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{YF}_2^+$                          | = 7.13   |

|  |          |  |          |
|--|----------|--|----------|
| $\text{Y}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{YF}_3$                   | = 10.30  | $\text{PuO}_2^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{F}^+$ | = 4.21   |
| $\text{Y}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{YF}_3(\text{s})$         | = 18.300 | <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>   |          | $\text{Mn}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{MnF}^+$              | = 0.70   |
| $\text{La}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{LaF}^{2+}$               | = 2.69   | <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{La}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{LaF}_3(\text{s})$       | = 18.700 | $\text{Fe}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^+$              | = 0.80   |
| <b>Catione:</b> Ce <sup>3+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Ce}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CeF}^{2+}$               | = 4.00   | $\text{Co}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CoF}^+$              | = 0.40   |
| $\text{Ce}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CeF}_3(\text{s})$       | = 19.10  | <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>   |          | $\text{Ni}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NiF}^+$              | = 0.50   |
| $\text{Pr}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PrF}^{2+}$               | = 3.010  | <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   |          | $\text{Cu}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CuF}^+$              | = 0.90   |
| $\text{Nd}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NdF}^{2+}$               | = 3.09   | <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Nd}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{NdF}_3(\text{s})$       | = 20.300 | $\text{Cr}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CrF}^{2+}$           | = 4.36   |
| <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   |          | $\text{Cr}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CrF}_2^+$           | = 7.70   |
| $\text{Sm}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{SmF}^{2+}$               | = 3.120  | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CrF}_3$             | = 10.20  |
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   |          | <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |          |
| $\text{Eu}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{EuF}^{2+}$               | = 3.19   | $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$           | = 5.18   |
| $\text{Eu}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{EuF}_3(\text{s})$       | = 21.90  | $\text{Fe}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_2^+$           | = 9.13   |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   |          | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}_3$             | = 11.90  |
| $\text{Gd}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{GdF}^{2+}$               | = 3.310  | <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   |          | $\text{VO}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{VOF}^+$              | = 3.37   |
| $\text{Tb}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{TbF}^{2+}$               | = 3.420  | $\text{VO}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{VOF}_2$             | = 5.74   |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   |          | $\text{VO}^{2+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{VOF}_3^-$           |          |
| $\text{Dy}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{DyF}^{2+}$               | = 3.461  | = 7.29   |          |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   |          | $\text{VO}^{2+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{VOF}_4^{2-}$        | = 8.10   |
| $\text{Ho}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HoF}^{2+}$               | = 3.520  | <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   |          | $\text{Zr}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_3^+$            | = 9.80   |
| $\text{Er}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ErF}^{2+}$               | = 3.54   | $\text{Zr}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_2^{2+}$        | = 17.20  |
| $\text{Er}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ErF}_3(\text{s})$       | = 18.00  | $\text{Zr}^{4+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_3^+$           | = 23.70  |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   |          | $\text{Zr}^{4+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_4$             | = 29.50  |
| $\text{Yb}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{YbF}^{2+}$               | = 3.58   | $\text{Zr}^{4+} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_5^-$           | = 23.50  |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   |          | $\text{Zr}^{4+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZrF}_6^{2-}$        | = 28.30  |
| $\text{Lu}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{LuF}^{2+}$               | = 3.61   | <b>Catione:</b> Hf <sup>4+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>   |          | $\text{Hf}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_3^+$            | = 9.00   |
| $\text{Th}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Th}^4\text{F}^{3+}$      | = 8.44   | $\text{Hf}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_2^{2+}$        | = 16.50  |
| $\text{Th}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ThF}_2^{2+}$            | =        | $\text{Hf}^{4+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_3^+$           | = 23.10  |
| 15.08  |          | $\text{Hf}^{4+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_4$             | = 28.80  |
| $\text{Th}^{4+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ThF}_3^+$               | = 19.80  | $\text{Hf}^{4+} + 5\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_5^-$           | = 34.00  |
| $\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ThF}_4$                 | = 23.20  | $\text{Hf}^{4+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons \text{HfF}_6^{2-}$        | = 38.00  |
| $\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{ThF}_4(\text{s})$       | = 28.30  | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>  |          |
| <b>Catione:</b> Pa <sup>4+</sup>   |          | $\text{Ag}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AgF}$                   | = - 0.17 |
| $\text{Pa}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PaF}^{3+}$               | = 8.03   | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{Pa}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PaF}_2^{2+}$            | = 14.86  | $\text{Zn}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{ZnF}^+$              | = 1.15   |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                  |          | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{UO}_2^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}^+$       | = 4.54   | $\text{Cd}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CdF}^+$              | = 0.57   |
| $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}_2$      | = 7.97   | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{CdF}_2$             | = 0.85   |
| $\text{UO}_2^{2+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}_3^-$    | = 10.55  | <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ | = 12.00  | $\text{Hg}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HgF}^+$              | = 1.03   |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>  |          | <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>   |          |
| $\text{U}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{UF}^{3+}$                 | = 9.00   | $\text{Sn}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{SnF}^+$              | = 4.08   |
| $\text{U}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{UF}_2^{2+}$              | = 15.70  | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SnF}_2$             | = 6.68   |
| $\text{U}^{4+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{UF}_3^+$                 | = 21.20  | $\text{Sn}^{2+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SnF}_3^-$           | = 9.50   |
| <b>Catione:</b> PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                 |          |  |          |

|   |   |          |
|---|---|----------|
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>                                    | Zr <sup>4+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ ZrCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                       | = 1.32   |
| Pb <sup>2+</sup> + F <sup>-</sup> ≈ PbF <sup>+</sup>                | Zr <sup>4+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ ZrCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>                        | = 1.51   |
| Pb <sup>2+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ PbF <sub>2</sub>               | Zr <sup>4+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ ZrCl <sub>4</sub>                                     | = 1.20   |
| Pb <sup>2+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ PbF <sub>2</sub> (s)           |   |          |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>                                    | <b>Catione:</b> Hf <sup>4+</sup>  |          |
| Al <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | Hf <sup>4+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ HfCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>                         | = 0.38   |
| Al <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | Hf <sup>4+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ HfCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                       | = 0.07   |
| Al <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>3</sub>               | Hf <sup>4+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ HfCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>                        | = - 0.60 |
| Al <sup>3+</sup> + 4F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | <b>Catione:</b> Ag <sup>+</sup>   |          |
| Al <sup>3+</sup> + 5F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>5</sub> <sup>2-</sup> | Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ AgCl  | = 3.31   |
| Al <sup>3+</sup> + 6F <sup>-</sup> ≈ AlF <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | Ag <sup>+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>                         | = 5.25   |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>                                    | Ag <sup>+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                        | = 6.40   |
| Ga <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ≈ GaF <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | Ag <sup>+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                        | = 6.10   |
| Ga <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ GaF <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ AgCl(s)   | = 9.74   |
| Ga <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> ≈ GaF <sub>3</sub>               | <b>Catione:</b> Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>                                    | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)      | = 17.910 |
| In <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ≈ InF <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | <b>Catione:</b> Tl <sup>+</sup>   |          |
| In <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ InF <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | Tl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl  | = 0.49   |
| In <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> ≈ InF <sub>3</sub>               | Tl <sup>+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>                         | = 0.00   |
| In <sup>3+</sup> + 4F <sup>-</sup> ≈ InF <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | Tl <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl(s)   | = 3.74   |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>                                    | <b>Catione:</b> Pd <sup>2+</sup>  |          |
| Bi <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ≈ BiF <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | Pd <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ PdCl <sup>+</sup>                                      | = 6.10   |
| Bi <sup>3+</sup> + 2F <sup>-</sup> ≈ BiF <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | Pd <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ PdCl <sub>2</sub>                                     | = 10.70  |
| Bi <sup>3+</sup> + 3F <sup>-</sup> ≈ BiF <sub>3</sub>               | Pd <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ PdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 13.10  |
| Bi <sup>3+</sup> + 4F <sup>-</sup> ≈ BiF <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | Pd <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 15.40  |
|   | <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>  |          |
|   | Zn <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ ZnCl <sup>+</sup>                                      | = 0.43   |
|   | Zn <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ ZnCl <sub>2</sub>                                     | = 0.61   |
|   | Zn <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 0.50   |
|   | Zn <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 0.20   |
|   | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>  |          |
|   | Cd <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ CdCl <sup>+</sup>                                      | = 1.98   |
|   | Cd <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ CdCl <sub>2</sub>                                     | = 2.60   |
|   | Cd <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 2.40   |
|   | Cd <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ CdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 1.700  |
|   | <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>  |          |
|   | Hg <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ HgCl <sup>+</sup>                                      | = 7.07   |
|   | Hg <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ HgCl <sub>2</sub>                                     | = 13.98  |
|   | Hg <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 14.70  |
|   | Hg <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 16.20  |
|   | Hg <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ Hg(OH)Cl                             | = 17.97  |
|   | Hg <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ Hg(OH) <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> | = 21.77  |
|   | <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>  |          |
|   | Sn <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ SnCl <sup>+</sup>                                      | = 1.51   |
|   | Sn <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ SnCl <sub>2</sub>                                     | = 2.25   |
|   | Sn <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ SnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 2.00   |
|   | Sn <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ SnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 1.50   |
|   | <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>  |          |
|   | Pb <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ PbCl <sup>+</sup>                                      | = 1.59   |
|   | Pb <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ PbCl <sub>2</sub>                                     | = 1.80   |
|   | Pb <sup>2+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ PbCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        | = 1.70   |
|   | Pb <sup>2+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ PbCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                       | = 1.40   |
|   | Pb <sup>2+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ PbCl <sub>2</sub> (s)                                 | = 4.78   |

Cloruro: Cl<sup>-</sup>

logβ

|   |   |          |
|---|---|----------|
| <b>Catione:</b> Th <sup>4+</sup>                                      | Th <sup>4+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ ThCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | = 1.38   |
| Th <sup>4+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ ThCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup> |   | = 0.90   |
| <b>Catione:</b> Pa <sup>4+</sup>                                      | Pa <sup>4+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ PaCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | = 0.00   |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>                                      | Mn <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ MnCl <sup>+</sup>                | = 0.04   |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>                                      | Co <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ CoCl <sup>+</sup>                | = - 0.05 |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>                                      | Ni <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ NiCl <sup>+</sup>                | = 0.     |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                                      | Cu <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ CuCl <sup>+</sup>                | = 0.4    |
| <b>Catione:</b> Ti <sup>3+</sup>                                      | Ti <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ TiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | = 0.340  |
| <b>Catione:</b> Cr <sup>3+</sup>                                      | Cr <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ CrCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | = 0.05   |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>                                      | Fe <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | = 1.48   |
| Fe <sup>3+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |   | = 2.13   |
| Fe <sup>3+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ FeCl <sub>3</sub>               |   | = - 0.70 |
| <b>Catione:</b> Co <sup>3+</sup>                                      | Co <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ CoCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | = 1.42   |
| <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>                                      | Zr <sup>4+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ ZrCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | = 0.92   |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>   | In <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ InCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>         | = 2.58    |
| In <sup>3+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ InCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |   | = 3.84    |
| In <sup>3+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ InCl <sub>3</sub>  |   | = 4.20    |
| In <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ In(OH)Cl <sup>+</sup>   |   | = 12.88   |
| 2In <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ In <sub>2</sub> (OH)Cl <sup>4+</sup>                                     |   | = 14.48   |
| <b>Catione:</b> Tl <sup>3+</sup>   | Tl <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>         | = 7.72    |
| Tl <sup>3+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |   | = 13.48   |
| Tl <sup>3+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl <sub>3</sub>  |   | = 16.50   |
| Tl <sup>3+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ TlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>   |   | = 18.30   |
| Tl <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ Tl(OH)Cl <sup>+</sup>   |   | = 19.85   |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>   | Bi <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>         | = 2.20    |
| Bi <sup>3+</sup> + 2Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |   | = 3.50    |
| Bi <sup>3+</sup> + 3Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>3</sub>  |   | = 5.80    |
| Bi <sup>3+</sup> + 4Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>   |   | = 6.80    |
| Bi <sup>3+</sup> + 5Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>5</sub> <sup>2-</sup>  |   | = 7.30    |
| Bi <sup>3+</sup> + 6Cl <sup>-</sup> ≈ BiCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>  |   | = 7.40    |
| Bi <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ≈ Bi(OH) <sub>2</sub> Cl(s)  |   | = 25.80   |
|  | ////  |           |
| <b>Tartrato: -O<sub>2</sub>CCH(OH)CH(OH)COO<sup>-</sup> = Tart<sup>2-</sup></b>  |   |           |
|  | logβ  |           |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   | Tart <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ H(Tart) <sup>-</sup>                  | = 3.95    |
| Tart <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> (Tart)   |   | = 6.77    |
| <b>Catione:</b> Be <sup>2+</sup>   | Be <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Be(Tart)                            | = 1.76    |
| Be <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Be(OH)(Tart) <sup>-</sup>  |   | = 11.36   |
| 2Be <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Be <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> |   | = 26.54   |
| 4Be <sup>2+</sup> + 6OH <sup>-</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Be <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> (Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> |   | = 68.73   |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   | Mg <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Mg(Tart)                            | = 1.36    |
| Mg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>-1</sub> (Tart) <sup>+</sup>                               |   | = - 8.94  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   | Ca <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ca(Tart)                            | = 1.80    |
| Ca <sup>2+</sup> - 1OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ca <sup>2</sup> (OH) <sub>-1</sub> (Tart) <sup>+</sup>                |   | = - 9.130 |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>   | Sr <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Sr(Tart)                            | = 1.65    |
| Sr <sup>2+</sup> - 1OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Sr(OH) <sub>-1</sub> (Tart) <sup>+</sup>                              |   | = - 9.14  |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>   | Ba <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ba(Tart)                            | = 1.62    |
| Ba <sup>2+</sup> - 1OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>-1</sub> (Tart) <sup>+</sup>                              |   | = - 9.11  |
| <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>   | Sc <sup>3+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Sc(Tart) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | = 12.50   |
| <b>Catione:</b> Y <sup>3+</sup>  | Y <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Y(Tart) <sup>-</sup>                 | = 4.03    |
| <b>Catione:</b> La <sup>3+</sup>   | La <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ La(Tart) <sup>+</sup>               | = 3.740   |
| <b>Catione:</b> Pr <sup>3+</sup>   | Pr <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Pr(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.08    |
| <b>Catione:</b> Nd <sup>3+</sup>   | Nd <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Nd(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.200   |
| <b>Catione:</b> Sm <sup>3+</sup>   | Sm <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Sm(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.27    |
| <b>Catione:</b> Eu <sup>3+</sup>   | Eu <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Eu(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.33    |
| <b>Catione:</b> Gd <sup>3+</sup>   | Gd <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Gd(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.15    |
| <b>Catione:</b> Tb <sup>3+</sup>   | Tb <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Tb(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.06    |
| <b>Catione:</b> Dy <sup>3+</sup>   | Dy <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Dy(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.13    |
| <b>Catione:</b> Ho <sup>3+</sup>   | Ho <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ho(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.14    |
| <b>Catione:</b> Er <sup>3+</sup>   | Er <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Er(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.14    |
| <b>Catione:</b> Yb <sup>3+</sup>   | Yb <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Yb(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.260   |
| <b>Catione:</b> Lu <sup>3+</sup>   | Lu <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Lu(Tart) <sup>+</sup>               | = 4.320   |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>   | Mn <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Mn(Tart)                            | = 2.49    |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>2+</sup>   | Fe <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe(Tart)                            | = 2.20    |
| Fe <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe(Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |   | = 2.50    |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   | Co <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Co(Tart)                            | = 3.05    |
| Co <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Co(Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |   | = 4.00    |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   | Ni <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ni(Tart)                            | = 2.06    |
| Ni <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Ni(OH) <sub>-1</sub> (Tart) <sub>1</sub> <sup>+</sup>                  |   | = - 9.25  |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   | Cu <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Cu(Tart)                            | = 3.39    |
| 2Cu <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Cu <sub>2</sub> (Tart) <sub>2</sub>  |   | = 8.24    |
| 2Cu <sup>2+</sup> + OH <sup>-</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Cu <sub>2</sub> (OH)(Tart) <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 |   | = - 1.34  |
| 2Cu <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> |   | = - 11.0  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   | Fe <sup>3+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe(Tart) <sup>+</sup>               | = 5.73    |
| 2Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Tart) <sub>2</sub>               |   | = 40.85   |
| 2Fe <sup>3+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + 3Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (Tart) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |   | = 45.85   |
| 3Fe <sup>3+</sup> + 5OH <sup>-</sup> + 4Tart <sup>2-</sup> ≈ Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> (Tart) <sub>4</sub> <sup>4+</sup> |   | = 82.00   |
| <b>Catione:</b> VO <sup>2+</sup>   | VO <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ VO(Tart)                            | = 5.05    |
| VO <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ VO(Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |   | = 9.40    |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   | Zn <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Zn(Tart)                            | = 2.68    |
| Zn <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Zn(Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |   | = 5.00    |
| <b>Catione:</b> Hg <sup>2+</sup>   | Hg <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Hg(Tart)                            | = 7.00    |
| <b>Catione:</b> Sn <sup>2+</sup>   | Sn <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Sn(Tart)                            | = 5.20    |
| Sn <sup>2+</sup> + 2Tart <sup>2-</sup> ≈ Sn(Tart) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |   | = 9.91    |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   | Pb <sup>2+</sup> + Tart <sup>2-</sup> ≈ Pb(Tart)                            | = 3.12    |

|  |          |  |          |
|--|----------|--|----------|
| $Pb^{2+} + 2Tart^{2-} \rightleftharpoons Pb(Tart)_2^{2-}$          | = 4.00   | $Zn^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2(Mur)^+$ (giallo) | = - 4.90 |
| $Pb^{2+} - OH^- + Tart^{2-} \rightleftharpoons Pb(OH)_1(Tart)^+$   | = - 8.29 |  |          |
| $Pb^{2+} - 2OH^- + 2Tart^{2-} \rightleftharpoons Pb(OH)_2(Tart)_2$ | = - 6.50 | <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>                                   |          | $Cd^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \rightleftharpoons Cd(OH)_2(Mur)^+$ (giallo) |          |
| $Al^{3+} + Tart^{2-} \rightleftharpoons Al(Tart)^+$                | = 5.32   |  |          |
| $Al^{3+} + 2Tart^{2-} \rightleftharpoons Al(Tart)_2^-$             | = 9.77   |  | ////     |

**INDICATORI**  
**Nero Eriocromo T: C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S<sup>3-</sup> = NET<sup>3-</sup> (arancio)**

|   |         |
|---|---------|
|   | logβ    |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                                      |         |
| $NET^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H(NET)^{2-}$ (blu)               | = 11.39 |
| $NET^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(NET)^-$ (rosso)             | = 18.29 |
| $NET^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(NET)$ (rosso)               | = 18.29 |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Mg^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Mg(NET)^-$ (rosso)           | = 7.00  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Ca^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Ca(NET)^-$ (rosso)           | = 5.40  |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Ba^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Ba(NET)^-$ (rosso)           | = 3.00  |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Co^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Co^{2+}(NET^{3-})_1$ (rosso) | = 20.00 |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Cu^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Cu(NET)^-$ (rosso)           | = 21.38 |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Zn^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Zn(NET)^-$ (rosso)           | = 12.31 |
| $Zn^{2+} + 2NET^{3-} \rightleftharpoons Zn(NET)_2^{4-}$             | = 20.00 |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Cd^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Cd(NET)^-$ (rosso)           | = 12.74 |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>                                    |         |
| $Pb^{2+} + NET^{3-} \rightleftharpoons Pb(NET)^-$ (rosso)           | = 13.19 |
|   | ////    |

**Muresside: C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>3-</sup> = Mur<sup>3-</sup>**

|   |          |
|---|----------|
|   | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                                  |          |
| $Mur^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H(Mur)^{2-}$ (blu)           | = 10.90  |
| $Mur^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(Mur)^-$ (viola)         | = 20.10  |
| $Mur^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(Mur)$ (giallo)          | = 20.10  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>                                |          |
| $Mg^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \rightleftharpoons Mg(OH)_2(Mur)^+$ | = - 5.70 |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>                                |          |
| $Ca^{2+} + Mur^{3-} \rightleftharpoons Ca(Mur)^-$ (rosso)       | = 5.08   |
| $Ca^{2+} - OH^- + Mur^{3-} \rightleftharpoons Ca(OH)_1(Mur)$    | = 0.58   |
| $Ca^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \rightleftharpoons Ca(OH)_2(Mur)^+$ | = - 5.20 |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>                                |          |
| $Ni^{2+} + Mur^{3-} \rightleftharpoons Ni(Mur)^-$ (giallo)      | = 11.30  |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                                |          |
| $Cu^{2+} + Mur^{3-} \rightleftharpoons Cu(Mur)^-$ (arancio)     | = 15.00  |
| $Cu^{2+} + 2Mur^{3-} \rightleftharpoons Cu(Mur)_2^{4-}$         | = 17.90  |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>                                |          |

**Calcon: C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sup>3-</sup> = Calc<sup>3-</sup> (rosa)**

|  |          |
|--|----------|
|  | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |          |
| $Calc^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H(Calc)^{2-}$ (blu)                  | = 13.50  |
| $Calc^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(Calc)^-$ (rosso)                | = 20.80  |
| $Calc^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(Calc)$                          | = 21.80  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   |          |
| $Mg^{2+} + Calc^{3-} \rightleftharpoons Mg(Calc)^-$ (rosso)              | = 7.60   |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   |          |
| $Ca^{2+} + Calc^{3-} \rightleftharpoons Ca(Calc)^-$ (rosso)              | = 5.30   |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| $Ni^{2+} - 2OH^- + Calc^{3-} \rightleftharpoons Ni(OH)_2(Calc)^+$ (rosa) | = - 3.30 |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          |
| $Cu^{2+} + Calc^{3-} \rightleftharpoons Cu(Calc)^-$ (rosa)               | = 21.20  |
| $Cu^{2+} + OH^- + Calc^{3-} \rightleftharpoons Cu(OH)(Calc)$             | = 4.00   |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
| $Zn^{2+} + Calc^{3-} \rightleftharpoons Zn(Calc)^-$ (rosa)               | = 12.50  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| $Cd^{2+} - 2OH^- + Calc^{3-} \rightleftharpoons Cd(OH)_2(Calc)^+$ (rosa) | = - 3.80 |
|  | ////     |

**Calmagite; C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sup>2-</sup> = Calmg<sup>2-</sup> (arancio)**

|   |         |
|---|---------|
|   | logβ    |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                              |         |
| $Calmg^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H(Calmg)^-$ (blu)      | = 12.40 |
| $Calmg^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(Calmg)$ (rosso)   | = 20.50 |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>                            |         |
| $Mg^{2+} + Calmg^{2-} \rightleftharpoons Mg(Calmg)$ (rosso) | = 8.10  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>                            |         |
| $Ca^{2+} + Calmg^{2-} \rightleftharpoons Ca(Calmg)$ (rosso) | = 6.10  |
|   | ////    |

**Violetto Pirocatecolo; C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>S<sup>4-</sup> = PYV<sup>4-</sup> (blu)**

|  |         |
|--|---------|
|  | logβ    |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                                 |         |
| $PYV^{4-} + H^+ \rightleftharpoons H(PYV)^{3-}$ (magenta)      | = 11.80 |
| $PYV^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(PYV)^{2-}$ (viola)     | = 21.60 |
| $PYV^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(PYV)^-$ (giallo)       | = 29.40 |
| $PYV^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4(PYV)$ (rosso)          | = 30.20 |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>                               |         |
| $Mg^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Mg(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 4.40  |
| $Mg^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Mg(OH)^-(PYV)^-$ | = 1.40  |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>                               |         |
| $Mn^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Mn(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 7.10  |
| $Mn^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Mn(OH)^-(PYV)^-$ | = 3.10  |

|  |         |
|--|---------|
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>                               |         |
| $Co^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Co(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 9.00  |
| $Co^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Co(OH)^-(PYV)^-$ | = 4.20  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>                               |         |
| $Ni^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Ni(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 9.40  |
| $Ni^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Ni(OH)^-(PYV)^-$ | = 4.60  |
| <b>Catione:</b> Zr <sup>4+</sup>                               |         |
| $Zr^{4+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Zr(PYV)$ (blu)          | = 27.40 |
| $2Zr^{4+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Zr_2(PYV)^{4+}$        | = 31.60 |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                               |         |
| $Cu^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Cu(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 16.50 |
| $Cu^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Cu(OH)^-(PYV)^-$ | = 8.900 |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>                               |         |
| $Zn^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Zn(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 10.40 |
| $Zn^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Zn(OH)^-(PYV)^-$ | = 4.90  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>                               |         |
| $Cd^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Cd(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 8.10  |
| $Cd^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Cd(OH)^-(PYV)^-$ | = 3.60  |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>                               |         |
| $Pb^{2+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Pb(PYV)^{2-}$ (blu)     | = 13.30 |
| $Pb^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \rightleftharpoons Pb(OH)^-(PYV)^-$ | = 8.00  |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>                               |         |
| $Al^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Al(PYV)^-$ (blu)        | = 19.30 |
| $2Al^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Al_2(PYV)^{2+}$        | = 24.10 |
| <b>Catione:</b> Ga <sup>3+</sup>                               |         |
| $Ga^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Ga(PYV)^-$ (blu)        | = 22.2  |
| $2Ga^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Ga_2(PYV)^{2+}$        | = 26.8  |
| <b>Catione:</b> In <sup>3+</sup>                               |         |
| $In^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons In(PYV)^-$ (blu)        | = 18.1  |
| $2In^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons In_2(PYV)^{2+}$        | = 22.9  |
| <b>Catione:</b> Bi <sup>3+</sup>                               |         |
| $Bi^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Bi(PYV)^-$ (blu)        | = 27.1  |
| $2Bi^{3+} + PYV^{4-} \rightleftharpoons Bi_2(PYV)^{2+}$        | = 32.3  |
|  | ////    |

**PAN: C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sup>2-</sup> = PAN<sup>2-</sup> (rosa)**

|   |          |
|---|----------|
|   | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>                                |          |
| $PAN^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H(PAN)^-$ (giallo)         | = 11.20  |
| $PAN^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(PAN)$ (porpora)       | = 14.10  |
| <b>Catione:</b> Mn <sup>2+</sup>                              |          |
| $Mn^{2+} + PAN^{2-} \rightleftharpoons Mn(PAN)$ (rosso)       | = 8.50   |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>                              |          |
| $Co^{2+} + PAN^{2-} \rightleftharpoons Co(PAN)$ (rosso)       | = 12.150 |
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>                              |          |
| $Cu^{2+} + PAN^{2-} \rightleftharpoons Cu(PAN)$ (viola scuro) | = 16.000 |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>                              |          |
| $Zn^{2+} + PAN^{2-} \rightleftharpoons Zn(PAN)$ (rosso)       | = 11.20  |
|   | ////     |

**Arancio xilenolo: C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>S<sup>6-</sup> = XyOr<sup>6-</sup> (rosso)**

|  |          |
|--|----------|
|  | logβ     |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |          |
| $XyOr^{6-} + H^+ \rightleftharpoons H(XyOr)^{5-}$ (rosso)                        | = 12.30  |
| $XyOr^{6-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(XyOr)^{4-}$ (rosso)                     | = 22.70  |
| $XyOr^{6-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(XyOr)^{3-}$ (giallo)                    | = 29.30  |
| $XyOr^{6-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4(XyOr)^{2-}$ (giallo)                    | = 32.15  |
| $XyOr^{6-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5(XyOr)^-$ (giallo)                       | = 34.50  |
| $XyOr^{6-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6(XyOr)$                                  | = 33.25  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>   |          |
| $Mg^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Mg(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 9.02   |
| $Mg^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Mg(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 5.32   |
| $Mg^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Mg(OH)_2(XyOr)^{2-}$             | = - 2.12 |
| $Mg^{2+} + OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Mg(OH)(XyOr)^{5-}$                | = 11.450 |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>   |          |
| $Ca^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ca(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 8.65   |
| $Ca^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ca(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 5.05   |
| $Ca^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ca(OH)_2(XyOr)^{2-}$             | = 2.24   |
| $Ca^{2+} + OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ca(OH)(XyOr)^{5-}$                | = 14.67  |
| <b>Catione:</b> Sr <sup>2+</sup>   |          |
| $Sr^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Sr(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 7.71   |
| $Sr^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Sr(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 4.11   |
| $Sr^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Sr(OH)_2(XyOr)^{2-}$              | = - 2.53 |
| $2Sr^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Sr_2(XyOr)^{2-}$                        | = 12.60  |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>   |          |
| $Ba^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ba(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 6.67   |
| $Ba^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ba(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 3.17   |
| $Ba^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ba(OH)_2(XyOr)^{2-}$             | = - 3.29 |
| $2Ba^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ba_2(XyOr)^{2-}$                        | = 11.24  |
| <b>Catione:</b> Sc <sup>3+</sup>   |          |
| $Th^{4+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Th(OH)_2(XyOr)$ (viola)          | = 7.05   |
| $Th^{4+} - 4OH^- + 2XyOr^{6-} \rightleftharpoons Th(OH)_4(XyOr)_2^{2+}$          | = 8.71   |
| $2Th^{4+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Th_2(OH)_2(XyOr)^{4+}$          | = 16.75  |
| <b>Catione:</b> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                    |          |
| $UO_2^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons UO_2(OH)_2(XyOr)^{2-}$ (viola) | = 1.82   |
| <b>Catione:</b> U <sup>4+</sup>  |          |
| $U^{4+} - 4OH^- + 2XyOr^{6-} \rightleftharpoons U(OH)_4(XyOr)_2^{4-}$ (viola)    | = 0.76   |
| <b>Catione:</b> Co <sup>2+</sup>   |          |
| $Co^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Co(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 12.63  |
| $Co^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Co(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 8.70   |
| $Co^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Co(OH)_2(XyOr)^{2-}$             | = - 0.79 |
| $2Co^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Co_2(XyOr)^{2+}$                        | = 24.24  |
| <b>Catione:</b> Ni <sup>2+</sup>   |          |
| $Ni^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ni(XyOr)^{4-}$ (viola)                   | = 12.37  |
| $Ni^{2+} - OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ni(OH)^-(XyOr)^{3-}$              | = 8.64   |
| $Ni^{2+} - 2OH^- + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ni(OH)_2(XyOr)^{2-}$             | = - 0.65 |
| $2Ni^{2+} + XyOr^{6-} \rightleftharpoons Ni_2(XyOr)^{2+}$                        | = 24.73  |

|  |          |
|--|----------|
| <b>Catione:</b> Cu <sup>2+</sup>   |          |
| Cu <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cu(XyOr) <sup>4-</sup> (viola)                               | = 12.52  |
| Cu <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>3-</sup>  | = 6.56   |
| Cu <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cu(OH) <sub>-2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup> | = - 2.54 |
| 2Cu <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cu <sub>2</sub> (XyOr) <sup>2+</sup>                        | = 23.95  |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |          |
| Fe <sup>3+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Fe(XyOr) <sup>3+</sup> (viola)                               | = 24.70  |
| Fe <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>4+</sup>  | = 17.10  |
| 2Fe <sup>3+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Fe <sub>2</sub> (XyOr)                                      | = 37.20  |
| Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Fe(OH) <sub>1</sub> (XyOr) <sup>4-</sup>   | = 26.00  |

|  |          |
|--|----------|
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
| Zn <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Zn(XyOr) <sup>4-</sup> (viola)                               | = 13.41  |
| Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>3-</sup>  | = 8.57   |
| Zn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup> | = - 0.98 |
| 2Zn <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Zn <sub>2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup>                        | = 25.04  |
| <b>Catione:</b> Cd <sup>2+</sup>   |          |
| Cd <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cd(XyOr) <sup>4-</sup> (viola)                               | = 9.67   |
| Cd <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cd(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>3-</sup>  | = 3.59   |
| 2Cd <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Cd <sub>2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup>                        | = 18.21  |
| <b>Catione:</b> Pb <sup>2+</sup>   |          |
| Pb <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Pb(XyOr) <sup>4-</sup> (viola)                               | = 13.68  |
| Pb <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>3-</sup>  | = 9.65   |
| Pb <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Pb(OH) <sub>-2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup> | = - 0.14 |
| 2Pb <sup>2+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Pb <sub>2</sub> (XyOr) <sup>2-</sup>                        | = 26.13  |
| <b>Catione:</b> Al <sup>3+</sup>   |          |
| Al <sup>3+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Al(XyOr) <sup>3-</sup> (viola)                               | = 22.72  |
| Al <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Al(OH) <sub>-1</sub> (XyOr) <sup>2-</sup>  | = 14.42  |
| 2Al <sup>3+</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Al <sub>2</sub> (XyOr)                                      | = 27.00  |
| 2Al <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + XyOr <sup>6-</sup> ≈ Al <sub>2</sub> (OH)(XyOr) <sup>-</sup>   | = 27.70  |

**Ftaleina Complexone: C<sub>2</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>6-</sup> = PhtC<sup>6-</sup> (rosso)**

|   |          |
|---|----------|
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |          |
| PhtC <sup>6-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ H(PhtC) <sup>5-</sup> (rosa)  | = 12.00  |
| PhtC <sup>6-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> (PhtC) <sup>4-</sup> (rosa)                                 | = 23.40  |
| PhtC <sup>6-</sup> + 3H <sup>+</sup> ≈ H <sub>3</sub> (PhtC) <sup>3-</sup> (inc.)                                 | = 31.20  |
| PhtC <sup>6-</sup> + 4H <sup>+</sup> ≈ H <sub>4</sub> (PhtC) <sup>2-</sup> (inc.)                                 | = 38.20  |
| PhtC <sup>6-</sup> + 5H <sup>+</sup> ≈ H <sub>5</sub> (PhtC) <sup>-</sup> (inc.)                                  | = 41.10  |
| PhtC <sup>6-</sup> + 6H <sup>+</sup> ≈ H <sub>6</sub> (PhtC) (inc.)   | = 43.10  |
| <b>Catione:</b> Mg <sup>2+</sup>  |          |
| Mg <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Mg(PhtC) <sup>4-</sup> (rosso)  | = 8.90   |
| Mg <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>-1</sub> (PhtC) <sup>3-</sup>               | = 5.50   |
| Mg <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Mg(OH) <sub>-2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>              | = - 1.10 |
| 2Mg <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Mg <sub>2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>                                     | = 14.10  |
| <b>Catione:</b> Ca <sup>2+</sup>  |          |
| Ca <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ca <sup>2+</sup> (PhtC) <sup>4-</sup> (rosso)                             | = 7.80   |
| Ca <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>-1</sub> (PhtC) <sup>3-</sup>               | = 4.90   |
| Ca <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ca(OH) <sub>-2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>              | = - 1.50 |
| 2Ca <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ca <sub>2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>                                     | = 12.8   |
| <b>Catione:</b> Ba <sup>2+</sup>  |          |
| Ba <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ba(PhtC) <sup>4-</sup> (rosso)  | = 6.20   |
| Ba <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ba <sup>2</sup> (OH) <sub>-1</sub> (PhtC) <sup>3-</sup> | = 2.20   |

|  |          |
|--|----------|
| Ba <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ba(OH) <sub>-2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup> | = - 5.10 |
| 2Ba <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Ba <sub>2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>                        | = 9.20   |
| <b>Catione:</b> Zn <sup>2+</sup>   |          |
| Zn <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Zn(PhtC) <sup>4-</sup> (rosso)                               | = 15.10  |
| Zn <sup>2+</sup> - OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-1</sub> (PhtC) <sup>3-</sup>  | = 11.80  |
| Zn <sup>2+</sup> - 2OH <sup>-</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Zn(OH) <sub>-2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup> | = 5.50   |
| 2Zn <sup>2+</sup> + PhtC <sup>6-</sup> ≈ Zn <sub>2</sub> (PhtC) <sup>2-</sup>                        | = 24.90  |

**Sulfosalicilato; C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sup>2-</sup> = ASS<sup>2-</sup>**

|  |         |
|--|---------|
|  | logβ    |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |         |
| ASS <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ H(ASS) <sup>-</sup>                           | = 11.74 |
| ASS <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> (ASS)                         | = 14.44 |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |         |
| Fe <sup>3+</sup> + ASS <sup>2-</sup> ≈ Fe(ASS) <sup>+</sup> (rosso)                | = 14.60 |
| Fe <sup>3+</sup> + 2ASS <sup>2-</sup> ≈ Fe(ASS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (rosso)  | = 25.20 |
| Fe <sup>3+</sup> + 3ASS <sup>2-</sup> ≈ Fe(ASS) <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (rosso) | = 32.10 |

**Salicilato; C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> = Sal<sup>2-</sup>**

|  |         |
|--|---------|
|  | logβ    |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>   |         |
| Sal <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ H(Sal) <sup>-</sup>                           | = 13.40 |
| Sal <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> ≈ H <sub>2</sub> (Sal)                         | = 16.21 |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>   |         |
| Fe <sup>3+</sup> + Sal <sup>2-</sup> ≈ Fe(Sal) <sup>+</sup> (rosso)                | = 16.10 |
| Fe <sup>3+</sup> + 2Sal <sup>2-</sup> ≈ Fe(Sal) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (rosso)  | = 28.25 |
| Fe <sup>3+</sup> + 3Sal <sup>2-</sup> ≈ Fe(Sal) <sub>3</sub> <sup>3-</sup> (rosso) | = 35.30 |

**Tiocianato; SCN<sup>-</sup>**

|   |        |
|---|--------|
|   | logβ   |
| <b>Catione:</b> H <sup>+</sup>  |        |
| SCN <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> ≈ HSCN  | = 0.90 |
| <b>Catione:</b> Fe <sup>3+</sup>  |        |
| Fe <sup>3+</sup> + SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sup>2+</sup> (rosso)               | = 2.21 |
| Fe <sup>3+</sup> + 2SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (rosso)  | = 3.64 |
| Fe <sup>3+</sup> + 3SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sub>3</sub> (rosso)               | = 5.00 |
| Fe <sup>3+</sup> + 4SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (rosso)  | = 6.30 |
| Fe <sup>3+</sup> + 5SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> (rosso) | = 6.20 |
| Fe <sup>3+</sup> + 6SCN <sup>-</sup> ≈ Fe(SCN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (rosso) | = 6.10 |

## Appendice 3 – Manuale WinComplex

### 1. Introduzione

WinComplex è un programma per il calcolo delle concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione di laboratorio, in cui hanno luogo reazioni AcidoBase e/o di formazione di complessi fra cationi metallici e leganti secondo schemi predefiniti.

I calcoli sono eseguiti usando la Legge di Azione di Massa (LAM) espressa con le concentrazioni delle specie all'equilibrio e non si possono eseguire correzioni per i coefficienti di attività. Tuttavia, l'utente può usare costanti di equilibrio pratiche al posto delle costanti termodinamiche per tener conto degli effetti della forza ionica. Questa scelta è stata eseguita per semplicità, poiché WinComplex è inteso come un'introduzione propedeutica al calcolo di equilibrio computerizzato e si è cercato di creare un'interfaccia semplice e intuitiva, che guidasse l'utente attraverso la chimica che si intende presentare attraverso il programma.

Tutte le funzionalità del programma sono accessibili da una singola finestra che è chiamata <Form>. Il <Form>, che appare all'avvio del programma, è diviso in tre pannelli ridimensionabili identificati come <Pannello1>, a sinistra in alto, <Pannello2>, a sinistra in basso, e <Pannello3> che occupa quasi completamente la metà destra del <Form>. La maggior parte del lavoro dell'utente si svolge nei <Pannello1> e nel <Pannello2>, mentre il <Pannello3> è un'area grafica per la presentazione grafica dei risultati (vedi Schema1).

Sia il <Pannello1> che il <Pannello2> contengono varie schede organizzate in gruppi a cui si accede facendo click sulle icone:

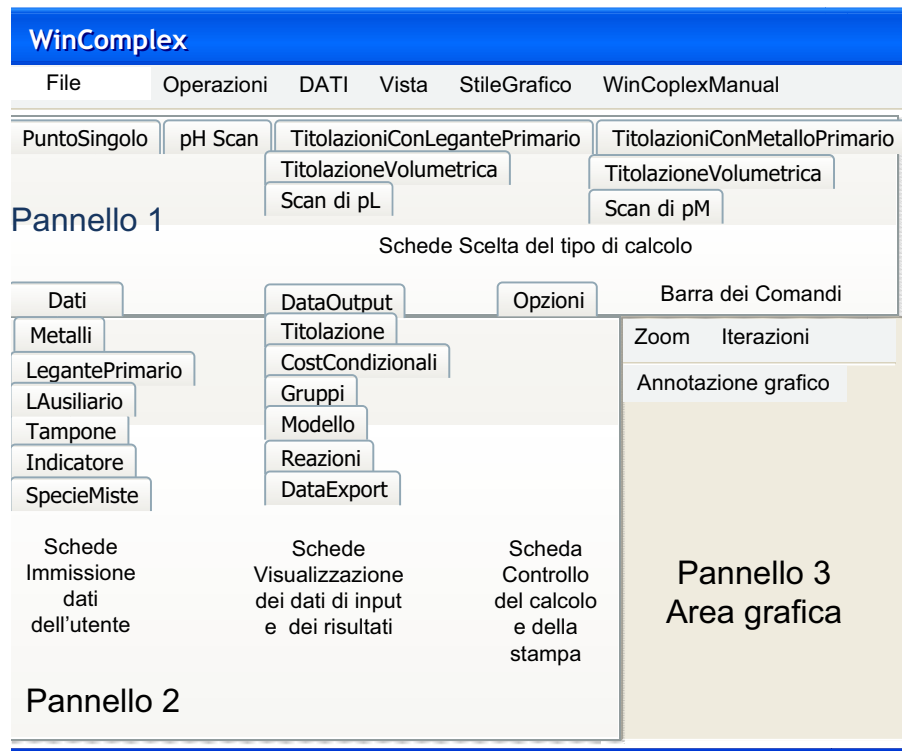
Le schede nel <Pannello1> servono per la scelta del tipo di calcolo da eseguire su una data soluzione e sono organizzate nei quattro gruppi:

<PuntoSingolo>, <TitolazioniConLegantePrimario>, <TitolazioniConMetalloPrimario> e <pHScan>.

Le schede del <Pannello2> servono per immettere i componenti, le reazioni fra i componenti e per visualizzare i risultati di un calcolo, e sono organizzate nei tre gruppi:

<Dati>, <DataOutput> e <Opzioni>.

La scheda <Opzioni> è una scheda singola che serve per immettere alcune opzioni che controllano il calcolo e la stampa.



Schema 1 – Rappresentazione concettuale del <Form> di WinComplex.

Le schede <Dati> del <Pannello2> hanno lo scopo di acquisire i dati dell'utente che verranno utilizzati per un determinato calcolo e il loro contenuto è fondamentale per il calcolo:

Gruppo di schede <Dati>: <Metalli>, <LegantePrimario>, <Tampone>, <LAusiliario>, <Indicatore> e <SpecieMiste>

Le schede <DataOutput> del <Pannello2> servono per visualizzare sia i dati d'input, sia diversi tipi di risultati di calcolo:

Gruppo di schede <DataOutput>: <Titolazione>, <CostCondizionali>, <Gruppi>, <Modello>, <Reazioni> e <DataExport>.

WinComplex è basato su un modello predefinito in cui una soluzione è pensata essere costituita da uno o due cationi metallici (il primo dei quali è designato come catione primario), da un legante designato come primario, da un tampone AcidoBase, da un legante ausiliario e da un indicatore. Si noterà che questi sono i tipici costituenti di una soluzione durante una titolazione complessometrica. Infatti, lo scopo principale di WinComplex è di simulare titolazioni complessometriche. Cionondimeno, si possono eseguire varie simulazioni e calcoli che non sono titolazioni complessometriche. Per esempio, si possono simulare titolazioni AcidoBase e di precipitazione, o eseguire calcoli del pH di soluzioni di acidi e basi, o calcolare la solubilità di un solido in una data soluzione.

Prima di qualunque calcolo occorre immettere i dati pertinenti nel gruppo di schede <Dati> del <Pannello2>. L'organizzazione dell'interfaccia è pensata per guidare l'utente in maniera molto naturale nell'immissione dei dati, sebbene ciò comporti il sacrificio di molto spazio. I dati si possono anche estrarre da un miniDatabase che è implementato nel programma. I dati estratti dal miniDatabase possono essere modificati dall'utente prima dell'esecuzione, ma il miniDatabase è immutabile.

Il calcolo di equilibrio fondamentale in WinComplex è chiamato <PuntoSingolo>, in cui, semplicemente, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie formate in una soluzione dai componenti specificati dall'utente, e fra cui possono avvenire specificate reazioni con definite costanti di equilibrio.

I componenti possibili sono predefiniti in WinComplex, e per ciascuno sono già visualizzate reazioni predefinite, dipendentemente dalla sua natura. Ciò agevola l'immissione dei dati ma sacrifica molto spazio e, di fatto, costituisce il limite per il numero di componenti che si possono aggiungere in WinComplex.

Dati DataOutput Opzioni

Metalli LegantePrimario Tampone LAusiliario Indicatore SpecieMiste Altro

NuovoMetallo: **Me<sup>n+</sup>** MetalloPrimario

ConcMetallo1, mol/l 0.010000000000000 1.00E-02

H(AcidoBaseForte) mol/l 0.000000000000000

| Reazione   | x | z | Logβ = |
|--|---|---|--------|
| <b>H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>O</b>   |   |   | 14.000 |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> )  | 1 | 1 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>  | 1 | 2 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>3</sub>  | 1 | 3 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>4</sub>  | 1 | 4 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + 5OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>5</sub>  | 1 | 5 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> Me <sup>n+</sup> + 6OH <sup>-</sup> = Me <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>6</sub>  | 1 | 6 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> x <sub>1</sub> Me <sup>n+</sup> + z <sub>1</sub> OH <sup>-</sup> = (Me <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>1</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>1</sub></sub> | 0 | 0 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> x <sub>2</sub> Me <sup>n+</sup> + z <sub>2</sub> OH <sup>-</sup> = (Me <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>2</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>2</sub></sub> | 0 | 0 | 0.000  |
| <input type="checkbox"/> x <sub>3</sub> Me <sup>n+</sup> + z <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> = (Me <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>3</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>3</sub></sub> | 0 | 0 | 0.000  |
| <input checked="" type="checkbox"/> xMe <sup>n+</sup> + zOH <sup>-</sup> = (Me <sup>n+</sup> ) <sub>x</sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> (s)                                      | 1 | 2 | 0.000  |

NuovoMetallo: **M<sup>n+</sup>** Metallo2

ConcMetallo2, mol/l 0.000000000000000

| Reazione   | x | z | Logβ = |
|--|---|---|--------|
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> )  | 1 | 1 | 8.000  |
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + 2OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>  | 1 | 2 | 14.000 |
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + 3OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>3</sub>  | 1 | 3 | 18.000 |
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + 4OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>4</sub>  | 1 | 4 | 24.000 |
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + 5OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>5</sub>  | 1 | 5 | 30.000 |
| <input type="checkbox"/> M <sup>n+</sup> + 6OH <sup>-</sup> = M <sup>n+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>6</sub>  | 1 | 6 | 36.000 |
| <input type="checkbox"/> x <sub>1</sub> M <sup>n+</sup> + z <sub>1</sub> OH <sup>-</sup> = (M <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>1</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>1</sub></sub> | 0 | 0 | 27.000 |
| <input type="checkbox"/> x <sub>2</sub> M <sup>n+</sup> + z <sub>2</sub> OH <sup>-</sup> = (M <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>2</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>2</sub></sub> | 0 | 0 | 39.000 |
| <input type="checkbox"/> x <sub>3</sub> M <sup>n+</sup> + z <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> = (M <sup>n+</sup> ) <sub>x<sub>3</sub></sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z<sub>3</sub></sub> | 0 | 0 | 30.000 |
| <input checked="" type="checkbox"/> xM <sup>n+</sup> + zOH <sup>-</sup> = (M <sup>n+</sup> ) <sub>x</sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> (s)                                      | 1 | 2 | 6.300  |

Schema 2 - Scheda Metalli del &lt;Form&gt; di WinComplex

## 2. Input dei dati in WinComplex.

Per specificare la composizione analitica di una soluzione su cui eseguire un calcolo o una simulazione si devono compilare le schede del gruppo <Dati> nel <Pannello2>.

### 2.1 Specificare un catione nella soluzione e il suo meccanismo d'idrolisi

Per aggiungere un catione alla soluzione corrente, accedere alla scheda <Metalli> del gruppo <Dati>, posta nel <Pannello2> del <Form>. La scheda <Metalli> è in parte precompilata e predisposta per acquisire i dati relativi a un primo catione metallico, identificato come <Metallo1>, e un secondo catione, identificato come <Metallo2>. Il catione immesso come <Metallo1> è assunto da WinComplex come catione primario, e ha uno speciale significato per le titolazioni e simulazioni (vedi Schema 2).

Nella scheda <Metalli> vi sono, per ciascuno dei due cationi che si possono aggiungere, i seguenti elementi che devono essere compilati dall'utente:

1) Una casella di testo che contiene il simbolo del catione. Immettere nella casella di testo il simbolo del catione, consistente, in generale, del simbolo chimico dell'elemento e della carica. La carica deve essere specificata con caratteri apice che si possono copiare (ctrl+C) dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e incollare (ctrl+V) nella casella di testo del simbolo del catione. Anche i pedici, se necessari, devono essere copiati e incollati nella casella di testo con il simbolo del catione. In alternativa, scegliere un catione dalla lista di suggerimenti che si apre quando si inizia la digitazione nella casella di testo del catione. La lista dei suggerimenti contiene i seguenti cationi:

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Pa<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, VO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>;

Fare click sul bottone <NuovoMetallo>, in modo che il simbolo immesso sia acquisito da WinComplex e sostituito in tutte le reazioni predefinite in cui è coinvolto il catione.

2) Due caselle a contenuto numerico identificate con le etichette <ConcMetallo1, mol/l> e <H(AcidoBaseForte) mol/l>. Immettere in queste caselle numeriche la concentrazione analitica del catione nella soluzione corrente e la concentrazione, eventuale, di acido o base forte presente insieme al catione. Le concentrazioni degli acidi sono specificate da valori positivi di H e quelle delle basi da valori negativi.



Dati    DataOutput    Opzioni

Metalli    LegantePrimario    Tampone    LAusiliario    Indicatore    SpecieMiste    Altro

NuovoLegantePrimario:    Y    LegantePrimario

ConcY, moli/l:    0.0200000000000000    2.00E-02

H moli/l (da HnY):    0.0000000000000000

ProtonazioneLegantePrimario    y    z    Logβ =

$Y + H^+ = H(Y)$     1    1    10.170

$Y + 2H^+ = H_2(Y)$     1    2    6.110

$Y + 3H^+ = H_3(Y)$     1    3    2.680

$Y + 4H^+ = H_4(Y)$     1    4    2.000

$Y + 5H^+ = H_5(Y)$     1    5    1.500

$Y + 6H^+ = H_6(Y)$     1    6    0.000

ComplessiLegantePrimario-MetalloPrimario    x    z    y

$Me^{n+} + Y = Me^{n+}(Y)_1$     1    1    10.000

$Me^{n+} + 2Y = Me^{n+}(Y)_2$     1    2    14.000

$Me^{n+} + 3Y = Me^{n+}(Y)_3$     1    3    18.000

$Me^{n+} + 4Y = Me^{n+}(Y)_4$     1    4    24.000

$Me^{n+} + 5Y = Me^{n+}(Y)_5$     1    5    30.000

$Me^{n+} + 6Y = Me^{n+}(Y)_6$     1    6    36.000

$x_1 Me^{n+} + z_1 OH^- + y_1 Y = (Me^{n+})_{x_1}(OH^-)_{z_1}(Y)_{y_1}$     2    2    2    84.000

$x_2 Me^{n+} + z_2 OH^- + y_2 Y = (Me^{n+})_{x_2}(OH^-)_{z_2}(Y)_{y_2}$     2    2    2    84.000

$x_3 Me^{n+} + z_3 OH^- + y_3 Y = (Me^{n+})_{x_3}(OH^-)_{z_3}(Y)_{y_3}$     2    2    2    84.000

$x Me^{n+} + z OH^- + y Y = (Me^{n+})_x(OH^-)_z(Y)_y(s)$     2    0    1    0.000

ComplessiLegantePrimario-Metallo2    x    z    y    Logβ<sub>x,z,y</sub> =

$M^{n+} + Y = M^{n+}(Y)_1$     1    1    10.000

$M^{n+} + 2Y = M^{n+}(Y)_2$     1    2    14.000

$M^{n+} + 3Y = M^{n+}(Y)_3$     1    3    18.000

$M^{n+} + 4Y = M^{n+}(Y)_4$     1    4    24.000

$M^{n+} + 5Y = M^{n+}(Y)_5$     1    5    30.000

$M^{n+} + 6Y = M^{n+}(Y)_6$     1    6    36.000

$x_1 M^{n+} + z_1 OH^- + y_1 Y = (M^{n+})_{x_1}(OH^-)_{z_1}(Y)_{y_1}$     2    2    2    84.000

$x_2 M^{n+} + z_2 OH^- + y_2 Y = (M^{n+})_{x_2}(OH^-)_{z_2}(Y)_{y_2}$     2    2    2    84.000

$x_3 M^{n+} + z_3 OH^- + y_3 Y = (M^{n+})_{x_3}(OH^-)_{z_3}(Y)_{y_3}$     2    2    2    84.000

$x M^{n+} + z OH^- + y Y = (M^{n+})_x(OH^-)_z(Y)_y(s)$     2    0    1    0.000

Schema 3 - Scheda LegantePrimario del &lt;Form&gt; di WinComplex

3) Il resto della scheda <Metalli> è costituito da una serie di dieci CheckBox, ciascuno dei quali espone una reazione di formazione di idrossocomplesso predefinita. Per immettere una reazione spuntare il CheckBox corrispondente e immettere nella casella di testo sulla destra il log della costante di formazione corrispondente alla reazione selezionata. I CheckBox da 7 a 9 sono predisposti per accettare idrossocomplessi polinucleari,  $(M^{n+})_x(OH)_z$ . Per questi complessi specificare, oltre alla costante di formazione, il valore di x e z nelle apposite caselle numeriche sulla destra del CheckBox, e quindi spuntare il CheckBox per acquisire la stechiometria dei complessi immessi e aggiornare la reazione. L'ultimo CheckBox, del primo catione, con il testo in rosso, serve per immettere la stechiometria e la costante di formazione dell'idrossido solido  $(M^{n+})_x(OH)_z(s)$ .

Il risultato finale da conseguire dalla compilazione della scheda <Metalli> è di specificare un catione metallico, con una definita concentrazione analitica e un definito meccanismo di idrolisi.

4) Il meccanismo di idrolisi dei cationi della lista dei suggerimenti può essere estratto dal miniDataBase implementato nel programma. A tale scopo, spuntare la voce <DataBase> del menù <Modo> (se non già spuntata), della barra dei menù del <Form>, e fare di nuovo click sul bottone <NuovoMetallo> della scheda <Metalli> per avviare la ricerca nel miniDataBase. I dati immessi automaticamente possono essere modificati liberamente dall'utente sia per il valore delle costanti di formazione sia aggiungendo o togliendo reazioni (spuntando o cancellando il segno di spunta dei CheckBox). WinComplex acquisisce i dati dalle schede e non direttamente dal miniDataBase.

Per tornare all'immissione manuale dei dati scegliere la voce <Custom> del menù <Modo> della barra dei menù. Per default, il modo di operazione è <DataBase>, se non viene modificato.

5) Se nella soluzione sono presenti due cationi, ripetere le operazioni da 1) a 4) per il secondo catione, i cui controlli sono posti nella parte in basso della scheda <Metalli>, immediatamente sotto i controlli del primo catione. I controlli del primo e secondo catione sono, nel significato e nella forma, identici.

## 2.2 Specificare il legante primario, le sue costanti di protonazione e le costanti di formazione di complessi con il catione.

Per aggiungere un legante primario alla soluzione corrente, accedere alla scheda <LegantePrimario> del gruppo <Dati>, posta nel <Pannello2> del <Form> (vedi Schema3). La scheda <LegantePrimario> è in parte precompilata e predisposta per acquisire i dati relativi al legante primario e alle sue reazioni di formazione di complessi con i cationi.

Nella scheda <LegantePrimario> vi sono i seguenti elementi che devono esse-

re compilati dall'utente:

1) Una casella di testo che contiene il simbolo del legante primario. All'apertura del programma il legante primario è denotato <Y>. Sostituire <Y> con il simbolo del proprio legante (per esempio EDTA<sup>4-</sup>). La carica eventuale del legante deve essere specificata con caratteri apice, che si possono copiare (ctrl+C) dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e incollare nella casella di testo del simbolo del legante primario (ctrl+V). Analogamente se sono necessari pedici per specificare la formula del legante copiarli e incollarli. In alternativa scegliere una legante dalla lista suggerita quando si comincia la digitazione nella casella di testo del simbolo del legante primario. I leganti suggeriti sono:

EDTA<sup>4-</sup>, EGTA<sup>4-</sup>, DTPA<sup>5-</sup>, CDTA<sup>4-</sup>, Etd (= en), NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Ft<sup>2-</sup> (Ftalato), Gly<sup>-</sup> (Glicinato), Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sal<sup>2-</sup> (Salicilato), Tart<sup>2-</sup> (Tartrato), HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cit<sup>3-</sup> (Citrato);

Dopo aver immesso il legante, fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario> per acquisire il simbolo e sostituirlo in tutte le reazioni predefinite in cui è coinvolto il legante primario.

2) Due caselle a contenuto numerico identificate con le etichette <ConcY, mol/l> e <H mol/l (daH<sub>n</sub>Y)>. Immettere in queste caselle numeriche la concentrazione analitica del legante nella soluzione corrente e la concentrazione, eventuale, dei protoni (H) introdotta insieme al legante. In WinComplex, il componente introdotto con un legante è sempre la forma completamente deprotonata del legante, il cui simbolo deve apparire nella casella di testo del legante. Quindi se per esempio si aggiunge alla soluzione 0.01 mol/l di H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, che è una forma protonata del componente EDTA<sup>4-</sup>, occorre specificare per EDTA<sup>4-</sup> (che appare nella casella di testo del legante) una concentrazione di 0.01 mol/l, e per <H mol/l (daH<sub>n</sub>Y)> una concentrazione di 0.02 mol/l.

3) Il resto della scheda è costituito da una serie di sedici CheckBox ciascuno dei quali espone una reazione predefinita del legante primario. Il testo dei primi sei CheckBox è costituita da una reazione predefinita di protonazione del legante. Spuntare i CheckBox pertinenti in un particolare caso e immettere il log della costante di protonazione nella casella di testo a contenuto numerico corrispondente sulla destra. Le reazioni esposte dai CheckBox da 7 a 15 sono reazioni predisposte di formazione di complessi fra il legante primario e il catione primario. Per i complessi mononucleari M<sup>n+</sup>(Y)<sub>y</sub>, spuntare il CheckBox per selezionare la reazione e immettere il log della costante di formazione. Per i complessi polinucleari e misti (M<sup>n+</sup>)<sub>x</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>z</sub>(Y)<sub>y</sub> immettere i valori di x, z e y nelle caselle di testo a contenuto numerico sulla destra del CheckBox, e, infine, spuntare il CheckBox in modo che i coefficienti stechiometrici immessi vengano acquisiti e la reazione venga aggiornata.

nata. L'ultimo CheckBox, con il testo in rosso, è riservato per immettere la stechiometria e la costante di formazione di un eventuale solido, (M<sup>n+</sup>)<sub>x</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>z</sub>(Y)<sub>y</sub>(s), formato fra il legante primario e il catione metallico primario.

5) Se nella scheda <Metalli> sono stati selezionati due cationi, ripetere tutte le operazioni descritte per il primo catione nella parte della scheda <LegantePrimario> dedicata al secondo catione (nella parte bassa della scheda <LegantePrimario>)

4) Il miniDataBase contiene dati sul meccanismo di formazione di complessi fra molti cationi metallici della lista suggerita dei cationi e i leganti della lista suggerita dei leganti (comprese le costanti di protonazione dei leganti suggeriti). I dati si possono estrarre e immettere automaticamente nella scheda <LegantePrimario> spuntando (se non già spuntata) la voce <DataBase> dal menù <Modo> della barra dei menù del <Form>, e facendo di nuovo click sul bottone <NuovoLegantePrimario> della scheda <LegantePrimario>.

I dati estratti dal miniDatabase possono essere modificati manualmente e vengono acquisiti da WinComplex dalla scheda e non dal miniDataBase.

### 2.3 Specificare il tampone, il legante ausiliario e l'indicatore (se presenti nella soluzione).

Per aggiungere un tampone, un legante ausiliario o un indicatore alla soluzione corrente, accedere, rispettivamente, alle schede <Tampone>, <LAusiliario> e <Indicatore> del gruppo di schede <Dati> del <Pannello2>. Ciascuna di queste schede è identica alla scheda <LegantePrimario> nella sua struttura e contiene CheckBox predisposti per le reazioni di protonazione e di formazione di complessi della base del tampone, del legante ausiliario e dell'indicatore. In ciascuna di queste schede sono anche presenti CheckBox con reazioni predefinite in cui sono formati eventuali solidi dei cationi con il componente in questione, analogamente alla scheda <LegantePrimario>.

Il tampone è denotato all'apertura di WinComplex con il simbolo <T>, che appare nella casella di testo del tampone della scheda <Tampone>. Sostituire <T> con il simbolo della base del tampone (per esempio NH<sub>3</sub>). Usare nella formula caratteri apici e pedici copiandoli dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1>. In alternativa scegliere fra i leganti che sono suggeriti dalla casella di testo quando si inizia la digitazione della prima lettera del nome del legante.

Dopo aver immesso il simbolo, fare click sul bottone <NuovoTampone> per acquisire il simbolo e sostituirlo in tutte le reazioni predefinite che coinvolgono il tampone. Il componente immesso con un tampone è sempre la base del tampone, che deve apparire nella casella di testo del tampone. Quindi, se si vuole specificare, per esempio, un tampone 0.1 M HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 0.1 M H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, occorre immettere il

simbolo  $\text{PO}_4^{3-}$  nella casella di testo del tampone e nella casella numerica <ConcT, moli/l> occorre immettere 0.2 moli/l, che è la concentrazione totale del tampone. Poiché introducendo 0.1 M  $\text{HPO}_4^{2-}$  + 0.1 M  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  si introducono anche 0.3 moli/l di protoni, occorre immettere nella casella numerica <H moli/ (daHnT)> una concentrazione di 0.3 moli/l.

Il legante ausiliario è denotato all'apertura con <Q>. Accedere alla scheda <LAusiliario> e sostituire il simbolo <Q> con il simbolo appropriato, che deve essere la forma completamente deprotonata del legante (per esempio  $\text{CN}^-$ ). Fare click sul bottone <NuovoLAusiliario>, della scheda <LAusiliario>, per acquisire il simbolo e sostituirlo nelle reazioni predefinite del legante ausiliario. È possibile anche in questo caso scegliere il legante ausiliario dalla lista dei leganti suggeriti dalla casella di testo. Procedere nello stesso modo che per il tampone e il legante primario alla selezione delle reazioni del legante ausiliario dalla lista delle reazioni predefinite che appaiono nella scheda <LAusiliario>.

L'indicatore è denotato all'apertura con <In>. Accedere alla scheda <Indicatore> e sostituire il simbolo <In> con il simbolo appropriato, che deve essere la forma completamente deprotonata dell'indicatore (per esempio  $\text{NET}^{3-}$ ), procedendo nello stesso modo che per il legante ausiliario, il tampone e il legante primario. Fare click sul bottone <NuovoIndicatore> per acquisire il simbolo e sostituirlo nelle reazioni predefinite dell'indicatore. In alternativa si può scegliere l'indicatore dalla seguente lista di suggerimenti della casella di testo del simbolo dell'indicatore:

$\text{NET}^{3-}$  (Nero Eriocromo T),  $\text{Mur}^{3-}$  (Muresside),  $\text{Calc}^{3-}$  (Calcon),  $\text{PhtC}^{6-}$  (Ftalocianina Complexon),  $\text{Calmg}^{2-}$  (Calmagite),  $\text{PYV}^{4-}$  (Violetto Pirocatecolo),  $\text{ASS}^{2-}$  (Acido Sulfosalicilico),  $\text{XyOr}^{6-}$  (Arancio Xilenolo),  $\text{Sal}^{2-}$  (Acido salicilico),  $\text{PAN}^{2-}$  (PAN).

Per questi indicatori, così come per i tamponi e i leganti ausiliari suggeriti, sono disponibili dati nel miniDataBase che possono essere estratti selezionando la voce <DataBase> del menù <Modo> (se non già selezionata), della barra dei menù del <Form>, e facendo di nuovo click sul bottone <NuovoLAusiliario>, <NuovoTampone> o <NuovoIndicatore> delle schede <Tampone>, <LAusiliario> e <Indicatore>.

La scheda <SpecieMiste> del gruppo <Dati> è una scheda in cui compaiono in un elenco tutti i componenti immessi nelle schede precedenti. Con questi componenti si possono specificare specie che non hanno potuto essere specificate attraverso le reazioni predefinite. Per specificare una specie accedere alla scheda <SpecieMiste>, che è divisa nelle tre sezioni <SpecieMista1>, <SpecieMista2> e <SpecieMista3>, in ciascuna delle quali si può aggiungere una specie, che contiene una combinazione qualsiasi dei componenti scelti nelle schede precedenti.

Nella casella numerica sulla destra di ciascun componente specificare il coefficiente con cui compare nella specie che si desidera aggiungere. Infine, digitare il log della sua costante di formazione nell'apposita casella numerica etichettata <log $\beta$  => e spuntare il CheckBox posto in alto con etichetta <=SpecieMista i>, per acquisire la stechiometria della specie, e visualizzare la reazione di formazione della specie immessa, che appare come il testo del CheckBox <=SpecieMista i>. Si possono inserire fino a tre specie miste aggiuntive spuntando i tre CheckBox <=SpecieMista1>, <=SpecieMista2> e <=SpecieMista3>.

## 2.4 Menù per la gestione dei dati di input

1) Un componente a cui è attribuita una concentrazione analitica nulla non viene considerato da WinComplex come componente nel calcolo. Quindi, per escludere un componente immesso dal calcolo, semplicemente azzerare la sua concentrazione. Per azzerare la concentrazione di tutti i componenti scegliere la voce <AzzerConcentrazioni> dal menù <Operazioni> della barra dei menù del <Form>.

2) Il valore di H attribuito alla soluzione è quello che risulta dalla somma algebrica dei valori di H immessi nelle apposite caselle numeriche delle schede dei componenti compilate. Il valore di H associato a un componente con concentrazione nulla non viene sommato, in quanto il componente è supposto del tutto assente.

3) Per visualizzare un elenco delle reazioni immesse scegliere la voce <MostraReazioni> dal menù <DATI> della barra dei menù del <Form>. Le reazioni che sono state selezionate appaiono nella scheda <Reazioni> del gruppo <Data-Output>, che viene aperta automaticamente da WinComplex. Compaiono anche reazioni di componenti che hanno una concentrazione nulla e che, di fatto, non saranno utilizzate nei calcoli.

4) Per cancellare il segno di spunta da tutte le reazioni selezionate scegliere la voce <DeselezionaTutteLeReazioni> del menù <Operazioni> della barra dei menù.

5) Per aggiornare tutte le schede, (i.e., <Metalli>, <LegantePrimario>, <Tampone>, <LAusiliario> e <Indicatore>) con i dati del miniDatabase, aprire il menù <Modo>, della barra dei menù del <Form>, espandere la voce <DataBase> e quindi fare click sulla voce <AggiornaAlDataBase>.

6) Per verificare la consistenza dei dati fare click sul bottone <CalcolaPunto> della scheda <PuntoSingolo> nel <Pannello1> del <Form>. Vengono calcolate le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie nella soluzione specificata, assumendo che abbiano luogo le reazioni selezionate fra i componenti immessi. I va-

Scheda per l'avvio del calcolo <PuntoSingolo> e caratteri speciali

Gruppo di schede <TitolazioniConLegantePrimario>

Gruppo di schede <TitolazioniConMetalloPrimario>

Scheda per l'avvio del calcolo <pH Scan>

Schema 4 - Schede per la scelta del tipo di calcolo del &lt;Form&gt; di WinComplex.

lori calcolati sono visualizzati come una lista a due colonne nella scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, che viene aperta automaticamente da WinComplex. Verificare che le concentrazioni analitiche dei componenti, che compaiono nella lista insieme con le concentrazioni di equilibrio delle specie, siano state correttamente acquisite. Accedere alla scheda <Modello> del gruppo <DataOutput> e verificare le reazioni considerate nel calcolo e le loro costanti di equilibrio.

Se il calcolo non ha successo verificare la consistenza dei dati immessi ed eventualmente aumentare il numero di iterazioni eseguite. Per default WinComplex esegue 200 iterazioni, che sono sufficienti per la maggior parte degli scopi. In caso di insuccesso raddoppiare o triplicare il numero di iterazioni modificando il contenuto della casella numerica <Iterazioni> della <BarraDeiComandi> posta in alto nel <Pannello3> del <Form>.

### 3. Tipi di Calcolo in WinComplex

I tipi di calcolo disponibili in WinComplex possono essere selezionati e avviati accedendo ai gruppi di schede: <PuntoSingolo>, <TitolazioniConLegantePrimario>, <TitolazioniConMetalloPrimario> e <pHScan> poste nel <Pannello1>, in alto a sinistra del <Form> (vedi Schema1 e Schema4).

1) <PuntoSingolo> è una scheda singola dal cui si avvia il calcolo delle composizione di equilibrio della soluzione specificata nelle schede <Dati> del <Pannello2>, facendo click sul bottone <CalcolaPunto>.

2) <TitolazioniConLegantePrimario> comprende due schede identificate come <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pL> da cui si avviano, rispettivamente, una titolazione volumetrica e uno scan di pL usando come titolante il legante primario specificato nella scheda <LegantePrimario>.

3) <TitolazioniConMetalloPrimario> comprende due schede identificate come <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pM> da cui si avviano, rispettivamente, una titolazione volumetrica e uno scan di pM usando come titolante il metallo primario specificato nella scheda <Metalli>.

4) <pH Scan> è una scheda singola da cui si avvia una scansione del pH sulla soluzione specificata nelle schede <Dati>.

#### 3.1 Modalità di calcolo <PuntoSingolo>.

La modalità di calcolo punto singolo è il tipo fondamentale di calcolo eseguito da WinComplex, che produce come risultato il valore di tutte le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione, formate per reazione fra i componenti. Queste sono mostrate in una lista con due colonne che appare nella



scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, e che è aperta automaticamente da WinComplex. La lista di specie e concentrazioni può essere selezionata, copiata e incollata in un foglio di calcolo come MS Excel per ulteriori elaborazioni.

La lista dei risultati contiene:

1) La concentrazione in moli/l delle specie formate per reazione fra i componenti assunti. Per esempio la riga dei risultati: <Zn<sup>2+</sup>(OH<sup>-</sup>) 3.14E-06 mol/l>, significa [ZnOH<sup>+</sup>] = 3.14×10<sup>-6</sup> molare nella soluzione calcolata.

Prego nota che in WinComplex la formula delle specie è ottenuta combinando, senza modifiche, il simbolo dei componenti immessi secondo i coefficienti di ciascuna componente nella specie.

2) Le concentrazioni analitiche dei componenti della soluzione usate nel calcolo. Per esempio la riga dei risultati: <C\_Zn<sup>2+</sup> 1.00E-02 mol/l>, significa che la concentrazione analitica del catione Zn<sup>2+</sup>, C<sub>Zn</sub>, nella soluzione calcolata è stata assunta uguale a 0.01 molare; <C\_H<sup>+</sup> 0.00E+00 mol/l>, significa che il valore totale dell'eccesso anatomico dei protoni, H, è stato assunto uguale a 0 M.

In generale la sequeza <C\_simbolo della specie> indica una concentrazione analitica acquisita dall'input dell'utente.

3) Nella lista dei risultati compaiono anche risultati del tipo <ConcAnCalc\_EDTA<sup>4-</sup> 2.00E-02 mol/l>. Questa riga indica ancora che la concentrazione analitica del componente indicato è 2.00×10<sup>-2</sup> molare, ma il valore riportato è stato calcolato sommando le concentrazioni di equilibrio nella soluzione di tutte le specie che contengono il componente indicato. La <ConcAnCalc\_componente> è identica a <C\_componente> se dalla soluzione non precipitano solidi. Tuttavia se dalla soluzione viene precipitato un solido o se nella soluzione viene dissolto un solido <ConcAnCalc\_componente> sarà diversa da <C\_componente>

4) Per default i solidi specificati dall'utente nelle schede <Dati> non vengono inclusi nel calcolo. Tuttavia, per tutti i solidi, viene calcolato l'indice di insaturazione (IS). Il valore dell'indice di insaturazione di ciascun solido appare in una riga dei risultati del tipo <(Zn<sup>2+</sup>)<sub>1</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(s) IS 7.55E-08 mol/l>. Ciò significa che l'indice di insaturazione dell'idrossido di zinco nella soluzione considerata è 7.55×10<sup>-8</sup> e che, quindi, la soluzione è insatura rispetto a Zn(OH)<sub>2</sub>(s). Per contro, un indice di insaturazione maggiore dell'unità indica che la soluzione è sovrasatura rispetto al solido indicato, che, quindi, precipiterà dalla soluzione. Per includere i solidi nei calcoli occorre una scelta dell'utente, come sarà detto più avanti.

5) Le concentrazioni dei gruppi di specie nella soluzione. Le specie nella soluzione sono riunite in gruppi di specie definiti rispetto al legante primario e

all'indicatore (se presente). Per esempio, nel calcolo di una soluzione che contiene zinco e EDTA vengono riportate le concentrazioni dei gruppi [Zn<sup>2+</sup>]', [EDTA<sup>4-</sup>]' e [Zn<sup>2+</sup>(EDTA<sup>4-</sup>)<sub>1</sub>]' . La riga dei risultati: <[Zn<sup>2+</sup>(EDTA<sup>4-</sup>)<sub>1</sub>]' 1.00E-02 mol/l> significa che il gruppo complesso di specie ZnEDTA' nella soluzione ha una concentrazione di 0.01 M. Per vedere la composizione dei gruppi di specie accedere alla scheda <Gruppi> delle schede <DataOutput>.

Le concentrazioni di gruppo sono utilizzate per valutare le costanti condizionali delle reazioni di formazione di complessi fra i cationi presenti nella soluzione e il legante primario (reazioni di formazione di complessi primarie) e/o l'indicatore. Per calcolare le costanti condizionali spuntare la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI> della barra dei menù. I valori calcolati sono mostrati nella scheda <CostCondizionali> delle schede <DatOutput>, che è aperta automaticamente da WinComplex. Prego nota che le costanti condizionali di formazione di complessi sono calcolate come costanti di dissociazione (che sono il reciproco delle costanti di formazione). Per esempio, <[Zn<sup>2+</sup>(EDTA<sup>4-</sup>)<sub>1</sub>]' = [Zn<sup>2+</sup>]' + [EDTA<sup>4-</sup>]' → 3.62E-12> significa che la costante condizionale della reazione fra i gruppi Zn' e EDTA' per formare il gruppo ZnEDTA' è 1/(3.62E-12). Se nella soluzione è presente un indicatore, vengono anche calcolate le costanti condizionali delle reazioni dei cationi metallici con l'indicatore.

Uno degli usi principali del modo di calcolo <PuntoSingolo>, nel contesto della strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi di specie, a cui WinComplex è fortemente orientato, è proprio il calcolo delle costanti condizionali in un dato ambiente chimico specificato nelle schede <Dati>. Il calcolo delle concentrazioni di gruppo può essere disattivato eliminando il segno di spunta dalla voce <CalcolaConcentrazioniDiGruppo> del menù <DATI> della barra dei menù.

### 3.2 Tipo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario>.

Il tipo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario> può essere eseguito nella modalità <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pL>. Entrambe queste modalità di calcolo implicano una variazione predeterminata della concentrazione del legante primario nella soluzione.

La modalità <TitolazioneVolumetrica> è la simulazione di una comune titolazione volumetrica eseguita con la soluzione del legante primario specificata nella scheda <LegantePrimario>. Il calcolo è eseguito accedendo al gruppo di schede <TitolazioniConLegantePrimario> e selezionando la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Prima di avviare il calcolo immettere nelle apposite caselle numeriche della scheda <TitolazioneVolumetrica>: **a)** Il volume totale, in ml, di soluzione titolan-

te da aggiungere nel corso della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeBuretta ml:>. Il valore di default è 25 ml. **b)** Il volume di soluzione titolante, in ml, da aggiungere fra un punto e il successivo della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <MinimaAggiunta, ml:>. Il valore di default è 1 ml. Se si desiderano molti punti lungo la titolazione diminuire il valore di <MinimaAggiunta, ml:>. Tuttavia, il tempo di calcolo aumenta al diminuire di <MinimaAggiunta, ml:>. **c)** Il volume di soluzione titolata in ml. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeTitolato, ml:> e ha un valore di default di 25 ml. Avviare il calcolo della titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario> (vedi Schema 4).

Alla soluzione titolata vengono aggiunti volumi incrementali della soluzione del legante primario e, dopo ogni aggiunta vengono calcolate le concentrazioni analitiche dei componenti, le concentrazioni di equilibrio delle singole specie formate nella soluzione per reazione fra i componenti e le concentrazioni dei gruppi (se non disattivata).

I risultati vengono visualizzati, nella scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, come una collezione di liste a due colonne (una lista per ciascun punto della titolazione), del tipo di quella visualizzata nel caso del tipo di calcolo <PuntoSingolo> (vedere paragrafo precedente). Ciascuna lista rappresenta un punto della titolazione, identificato dal volume totale di titolante aggiunto,  $V$  ml, alla soluzione titolata.

Per esportare i dati calcolati in MS Excel, selezionare la voce <EsportaDati> del menù <File> della barra dei menù del <Form>. Tutti i dati disponibili sono riversati sotto forma di righe nella scheda <DataExport> del gruppo <DataOutput>, e possono essere copiati integralmente o in parte e incollati nel foglio di Excel per ulteriori elaborazioni.

In generale, una titolazione volumetrica produrrà una grande quantità di numeri. Il modo migliore per svelare la chimica che si cela dietro tali numeri è di passare a una rappresentazione grafica dei risultati. Ciò è molto semplice in WinComplex ed è ottenuto accedendo alla scheda <Curve> del gruppo <DataOutput>. WinComplex crea in questa scheda un CheckBox per ciascuna delle specie presenti nella soluzione, per le concentrazioni analitiche dei componenti e per i gruppi di specie. Per vedere in che modo la concentrazione di una data specie è variata durante la titolazione spuntare il CheckBox identificato con il simbolo della specie o concentrazione di interesse. Nell'area grafica integrata nel <Pannello3> del <Form> appare una curva che rappresenta il log della concentrazione della specie selezionata in funzione del volume di titolante aggiunto,  $V$  in ml. Qualora la specie selezionata è un catione metallico o il legante primario o, ancora, i cor-

rispondenti gruppi di specie la curva tracciata è la curva di titolazione. Si possono visualizzare più curve contemporaneamente e persino le curve di tutte le specie presenti, creando una rappresentazione grafica della titolazione molto intricata.

Il modo in cui le curve sono tracciate si può modificare accedendo al menù <StileGrafico> della barra dei menù del <Form>. Per default lo stile grafico selezionato è <Punti + Linee>. Aprire il menù <StileGrafico> ed espandere le voci per vedere le opzioni disponibili.

Si possono inserire annotazioni nel grafico spuntando la voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni>. Nell'area grafica appare una casella di testo in cui si scrive l'annotazione. La casella di testo è posizionata nel grafico facendo click con il mouse nel punto desiderato. Infine fare doppio click nella casella di testo per immettere l'annotazione nel grafico o usare i pulsanti nella <BarraDeiComandi>. Quando si è finito di annotare il grafico cancellare il segno di spunta della voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni>.

Il contenuto dell'area grafica integrata nel <Pannello3> di WinComplex può essere stampato dalla voce <StampaGrafico> del menù <File> della barra dei menù.

Per calcolare le costanti condizionali delle reazioni primarie e delle reazioni dei cationi con l'indicatore (se presente), spuntare la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI> della barra dei menù. Le costanti condizionali vengono calcolate in ogni punto della titolazione. Il loro valore può non essere costante, se durante la titolazione si modifica il pH o l'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi di specie. Nella scheda <Curve> vengono creati CheckBox per le reazioni fra gruppi. Se si spunta il CheckBox di una reazione fra gruppi, nell'area grafica appare una curva che rappresenta  $-\log\beta'$  della reazione fra gruppi in funzione di  $V$  (e.g., il punto di transizione dell'indicatore).

Le voci <OrdinaCheckBoxes>, <DeselezionaCheckBoxes> del menù <Operazioni> della barra dei menù servono per riportare i CheckBox della scheda <Curve> allo stato iniziale (ordinati e deselezionati).

La modalità di calcolo <Scan di pL> (prego nota che  $pL = -\log[L]$  e L rappresenta il legante primario) è una forma astratta di titolazione che è molto utile per creare rappresentazioni grafiche di vario tipo. Durante uno scan di pL la concentrazione di equilibrio, [L], del legante primario specificato nella scheda <LegantePrimario> viene modificata, senza modificare il volume della soluzione, e per ogni valore assunto di [L], vengono calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti nella soluzione, le concentrazioni analitiche dei componenti, e le concentrazioni dei gruppi. Per eseguire uno <Scan di pL> accedere alla scheda <Scan di

pL> del gruppo <TitolazioniConLegantePrimario> e immettere i seguenti dati che definiscono lo scan: **a)** Immettere il valore minimo del pL da raggiungere durante lo scan, nella casella numerica identificata dall'etichetta <pL minimo:>. Il valore di default è zero, il che implica che durante lo scan verrà raggiunto un valore di [L] di 1 molare. **b)** Immettere, nella casella numerica identificata con l'etichetta <Delta pL:>, la variazione del pL da eseguire fra un punto dello scan e il successivo. Questo valore determina il numero di punti calcolati e ha un valore di default di 0.5. **c)** Immettere nella casella numerica identificata con l'etichetta <pL massimo:> il valore massimo del pL da raggiungere durante lo scan. Il valore di default è  $pL = 14$ , il che implica che il valore più basso di [L] durante lo scan sarà  $10^{-14}$  molare.

I risultati di uno <Scan di pL> vengono visualizzati in maniera identica a quella di una titolazione volumetrica, a parte il fatto che la variabile pL sostituisce il volume di titolante. Si può produrre una rappresentazione grafica di uno scan di pL accedendo alla scheda <Curve>, si possono calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi dal menù <DATI> → <CalcolaCostantiCondizionali>, si possono esportare i dati calcolati dal menù <File> → <EsportaDati>, etc.

Prego nota che la concentrazione del legante primario presente nella scheda <LegantaPrimario> non è utilizzata durante uno scan di pL, mentre essa è, naturalmente, utilizzata durante una titolazione volumetrica, in cui rappresenta la concentrazione del titolante. La concentrazione analitica del legante primario è determinata dal valore di pL imposto alla soluzione durante lo scan di pL ed è una variabile che è calcolata da WinComplex.

### 3.3 Tipo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario>.

Il tipo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> può essere eseguito nella modalità <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pM>. Entrambe queste modalità di calcolo implicano una variazione predeterminata della concentrazione del catione primario nella soluzione. Il catione primario è quello identificato come <Metallo1> nella scheda <Metalli>.

L'obiettivo immediato della modalità di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> → <TitolazioneVolumetrica> è quello di eseguire la simulazione di una retrotitolazione, in cui un eccesso del legante primario viene titolato con la soluzione standard del catione primario specificata nella scheda <Metalli>.

Il calcolo è eseguito accedendo al gruppo di schede <TitolazioniConMetalloPrimario> e selezionando la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Prima di avviare il calcolo immettere nelle apposite caselle numeriche della scheda <TitolazioneVo-

lometrica>: **a)** Il volume totale, in ml, di soluzione titolante da aggiungere nel corso della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeBuretta ml:>. Il valore di default è 25 ml. **b)** Il volume di soluzione titolante, in ml, da aggiungere fra un punto e il successivo della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <MinimaAggiunta, ml:>. Il valore di default è 1 ml. **c)** Il volume di soluzione titolata in ml. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeTitolato, ml:> e ha un valore di default di 25 ml. Avviare il calcolo della titolazione facendo click sul bottone <TitolaConMetalloPrimario>.

Alla soluzione titolata vengono aggiunti volumi incrementali della soluzione del metallo primario specificata nella scheda <Metalli> e, dopo ogni aggiunta vengono calcolate le concentrazioni analitiche dei componenti, le concentrazioni di equilibrio delle singole specie formate nella soluzione per reazione fra i componenti e le concentrazioni dei gruppi (se non disattivata).

Il modo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> → <TitolazioneVolumetrica> è simile al modo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario> → <TitolazioneVolumetrica>, eccetto per il fatto che il ruolo del titolante e del titolato sono invertiti. Pertanto, a questo modo di calcolo si applicano tutte le osservazioni, circa la visualizzazione dei risultati e la loro esportazione, il calcolo delle costanti condizionali e la rappresentazione grafica dei calcoli, fatte per la titolazione con il legante primario.

La modalità di calcolo <Scan di pM> (prego nota che  $pM = -\log[M]$  e M rappresenta il metallo primario) è una forma astratta di titolazione con il metallo primario, molto simile allo scan di pL, eccetto il fatto che viene variata autonomamente la concentrazione di equilibrio del metallo primario, [M], nella soluzione, e la variabile pM sostituisce la variabile pL. Per eseguire uno <Scan di pM> accedere alla scheda <Scan di pM> del gruppo <TitolazioniConMetalloPrimario> e immettere i seguenti dati che definiscono lo scan: **a)** Immettere il valore minimo del pM da raggiungere durante lo scan, nella casella numerica identificata dall'etichetta <pM minimo:>. Il valore di default è zero, il che implica che durante lo scan verrà raggiunto un valore di [M] di 1 molare. **b)** Immettere, nella casella numerica identificata con l'etichetta <Delta pM:>, la variazione del pM da eseguire fra un punto dello scan e il successivo. Questo valore determina il numero di punti calcolati e ha un valore di default di 0.5. **c)** Immettere nella casella numerica identificata con l'etichetta <pM massimo:> il valore massimo del pM da raggiungere durante lo scan. Il valore di default è  $pM = 14$ , il che implica che il valore più basso di [M] durante lo scan sarà  $10^{-14}$  molare. Avviare lo scan di pM facendo click sul bottone <pM Scan>.

I risultati di uno <Scan di pM> vengono visualizzati in maniera identica a quella di una titolazione volumetrica con il metallo primario a parte il fatto che la variabile pM sostituisce il volume di titolante. Si può produrre una rappresentazione grafica di uno scan di pM accedendo alla scheda <Curve>, si possono calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi dal menù <DATI> → <CalcolaCostantiCondizionali>, si possono esportare i dati calcolati dal menù <File> → <EsportaDati>, etc...

Prego nota che la concentrazione del metallo primario presente nella scheda <Metalli> non è utilizzata durante uno scan di pM, mentre essa è naturalmente utilizzata durante una titolazione volumetrica, in cui rappresenta la concentrazione della soluzione del catione metallico usata come titolante. La concentrazione analitica del metallo primario è determinata dal valore di pM imposto alla soluzione durante lo scan di pM ed è una variabile che è calcolata da WinComplex.

### 3.4 Tipo di calcolo <pH Scan>.

Per eseguire uno scan del pH di una soluzione specificata nelle schede <Dati>, accedere alla scheda <pH Scan> nel <Pannello1> del <Form> e immettere i dati necessari a definire lo scan di pH: **a)** Immettere il pH minimo raggiunto durante lo scan nella casella numerica identificata dall'etichetta <pH minimo:>. **b)** Immettere il pH massimo raggiunto durante lo scan nella casella numerica con etichetta <pH massimo:>. **c)** Immettere la variazione del pH fra un punto e il successivo dello scan nella casella numerica <Delta pH:>. Avviare lo scan facendo click sul bottone <pH Scan>. Durante uno scan di pH, il pH della soluzione specificata nelle schede <Dati> è modificato autonomamente e per ogni valore assunto dal pH viene calcolata la concentrazione di tutte le specie presenti nella soluzione, dei gruppi di specie e le concentrazioni analitiche dei componenti. I valori di H immessi dall'utente e presenti nelle varie schede dei dati non vengono utilizzati. Infatti, H è durante uno scan di pH una variabile il cui valore è determinato dal pH imposto alla soluzione e che viene calcolata da WinComplex.

I risultati di uno scan di pH vengono visualizzati e trattati nello stesso modo che negli altri tipi di calcolo, eccetto che ciascun punto dello scan è identificato dal valore del pH imposto alla soluzione.

Uno scan di pH è usato principalmente per eseguire rappresentazioni grafiche della chimica che si svolge in una soluzione quando si modifica il suo pH, per esempio, grafici logaritmici AcidoBase dei leganti e dei cationi metallici. Questi sono costruiti accedendo alla scheda <Curve> e visualizzando nell'area grafica le curve di interesse in funzione del pH, spuntando gli appropriati CheckBox. Per stampare i grafici scegliere la voce <StampaGrafico> dal menù <File>.

Durante uno Scan di pH si possono calcolare anche le costanti condizionali delle reazioni primarie e delle reazioni dei cationi con l'indicatore (se presente), selezionando la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI>. Poiché le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi variano al variare del pH, i valori delle costanti condizionali varieranno durante uno scan di pH. Infatti, il calcolo delle costanti condizionali durante uno scan di pH serve proprio per rappresentare la loro variazione con il pH.

## 4. Trattamento degli equilibri eterogenei in WinComplex

Ispezionando le varie schede del gruppo <Dati> del <Pannello2> di WinComplex si potrà vedere che è possibile immettere come dati da usare nel calcolo la reazione di formazione e la relativa costante di equilibrio di numerosi solidi, formati per reazione fra i componenti assunti. Per default i solidi immessi non vengono considerati da WinComplex, che solo calcola, per ciascun solido, l'indice di insaturazione che può essere visto accedendo dopo un calcolo alla scheda <Modello> del gruppo <DataOutput> del <Pannello2> del <Form>. L'indice di insaturazione (IS) di un solido è una variabile che assume un valore maggiore di uno se la soluzione è sovratura rispetto al solido (e quindi all'equilibrio dalla soluzione è prevista la precipitazione del solido). Per contro, se l'indice di insaturazione di un solido è minore di uno, la soluzione è insatura e il solido non precipiterà dalla soluzione.

Per esempio, la riga: <(Zn<sup>2+</sup>)<sub>1</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(s) LogK = -12.48 IS = 3.80E+01>, della scheda <Modello>, significa che fra i dati è stato immesso il solido Zn(OH)<sub>2</sub>(s), che il log della costante della reazione:  $Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s) + H^+$  è -12.48 e che dalla soluzione calcolata è prevista la precipitazione dell'idrossido di zinco, in quanto il suo indice di insaturazione è 38.

Tuttavia, è possibile indicare a WinComplex che, qualora un soluzione risulti sovratura rispetto a un particolare solido, questo venga lasciato precipitare fino a ridurre il suo indice di insaturazione a uno (che corrisponde all'equilibrio fra il solido e la soluzione). Ciò si ottiene spuntando la voce <PrecipitaSolidi> del menù <Modo> della barra dei menù del <Form>. Questa scelta si applicherà a tutti i tipi di calcolo di cui WinComplex è capace. Lavorando con l'opzione <PrecipitaSolidi> spuntata, WinComplex depaupererà la soluzione dei componenti del solido o dei solidi rispetto a cui la soluzione è sovratura e calcola la composizione analitica e di equilibrio della soluzione in equilibrio con i solidi precipitati (il sistema finale è in uno stato di equilibrio eterogeneo). Le concentrazioni analitiche calcolate dei componenti della soluzione sono specificate nella lista dei risultati da una riga del tipo <ConcAnCalc\_componente x.xxE-yy mol/l>.



Quando un solido è precipitato dalla soluzione durante un calcolo, nella lista dei risultati appare il solido, a cui è attribuita una concentrazione di 1 mol/l. Per esempio, se nella lista dei risultati appare la riga: < C\_(Zn<sup>2+</sup>)<sub>1</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(s) 1.00E+00 mol/l >, significa che dalla soluzione è stato precipitato Zn(OH)<sub>2</sub>(s).

Nella scheda <Curve> del gruppo <DataOutput> viene anche creato un CheckBox con un'etichetta che indica il solido (per esempio, C\_(Zn<sup>2+</sup>)<sub>1</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub>(s)). Se si spunta questo CheckBox, nell'area grafica appare una retta orizzontale, di ordinata zero, che indica i punti del calcolo in cui è stato precipitato il solido.

In alternativa alla voce <PrecipitaSolidi>, si può scegliere l'opzione <DissolviSolidi> del menù <Modo>. Se si lavora con questa opzione selezionata, WinComplex assume che, in contatto con la soluzione specificata nelle schede <Dati>, vi sia una quantità illimitata di ciascun solido immesso, e calcola la composizione della soluzione satura rispetto a ciascuno di questi solidi. Questa opzione può essere usata per calcolare la solubilità dei solidi in definite soluzioni. Come nel caso dell'opzione <PrecipitaSolidi>, fra i risultati sono indicati i solidi presenti all'equilibrio, a cui è attribuita una concentrazione di 1 mol/l, e sono calcolate le concentrazioni totali dei componenti nella soluzione satura, che sono specificate, nella lista dei risultati, da righe del tipo: <ConcAnCalc\_componente x.xx E-yy mol/l>. Viene creato, anche in questo caso, un CheckBox, per ciascun solido presente all'equilibrio, nella scheda <Curve>. Se si spunta un CheckBox corrispondente ad un solido, nell'area grafica compare una retta orizzontale, di ordinata zero, che si estende su tutti i punti calcolati. Infatti, nel modo <DissolviSolidi>, per assunto, tutti i solidi presenti sono dissolti nella soluzione, fino a raggiungere l'equilibrio con la soluzione, che è arricchita dei componenti dei solidi dissolti.

Le opzioni <PrecipitaSolidi> o <DissolviSolidi> sono molto utili per prevedere gli effetti, sulla composizione della soluzione, della precipitazione o della dissoluzione di solidi, tuttavia, è bene immettere fra i dati un numero minimo di solidi (per esempio 1 o 2) la cui formazione si giudica particolarmente probabile, sulla base degli indici di insaturazione, calcolati da WinComplex, quando le opzioni <PrecipitaSolidi> o <DissolviSolidi> sono deselezionate. Infatti, il lavoro di calcolo aumenta all'aumentare del numero di solidi che precipitano dalla soluzione o si dissolvono nella soluzione.

Quando più solidi precipitano da una soluzione, esiste un problema circa l'ordine di precipitazione dei solidi che, può influenzare la composizione calcolata della soluzione. Per superare questo problema l'opzione <PrecipitaSolidi> può essere eseguita in due modalità (<Modo1> e <Modo2>) che si possono scegliere come sottomenù della voce <PrecipitaSolidi>. Nel <Modo1> i solidi sono precipitati nell'ordine del loro indice di insaturazione (il solido con indice di insaturazio-

ne più elevato è precipitato per primo, e quindi gli altri in ordine decrescente di indice di insaturazione). Nel <Modo2> il calcolo dell'ordine di precipitazione dei solidi è più complesso ed è basato su una procedura collaterale al calcolo principale.

## 5. How to

**5.1** Simulare una titolazione di 25 ml di soluzione 0.01 molare di Zn<sup>2+</sup> con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA 0.02 molare, in un tampone 0.25 M di NH<sub>3</sub> + 0.25 M di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, in presenza di Nero Eriochromo T come indicatore.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli> nel <Pannello2> del <Form>. Nella casella di testo del catione digitare la lettera "z", quindi scegliere Zn<sup>2+</sup> dalla lista dei suggerimenti. Fare click sul bottone <NuovoMetallo>. Nei CheckBox delle reazioni di idrolisi viene immesso il meccanismo di idrolisi di Zn<sup>2+</sup> estratto dal miniDataBase. Immettere nella casella numerica della concentrazione del catione 0.01.

2) Fare click sulla scheda <LegantePrimario> e nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare la lettera "e" e scegliere dalla lista dei suggerimenti EDTA<sup>4-</sup>. Fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario>. Le reazioni di protonazione di EDTA<sup>4-</sup> e di formazione di complessi con Zn<sup>2+</sup> sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del legante primario. Nella casella numerica della concentrazione del legante primario immettere 0.02 e in quella di H immettere 0.04.

3) Fare click sulla scheda <Tampone>, e nella casella di testo del simbolo del tampone digitare la lettera "n", e scegliere dalla lista dei suggerimenti NH<sub>3</sub>. Fare click sul bottone <NuovoTampone>. Le reazioni di NH<sub>3</sub> con H<sup>+</sup> e Zn<sup>2+</sup> sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del tampone. Nella casella numerica della concentrazione del tampone immettere 0.5 e nella casella di H (posta immediatamente sotto) immettere 0.25.

4) Fare click sulla scheda <Indicatore>, e nella casella di testo del simbolo dell'indicatore digitare la lettera "n", e scegliere dalla lista dei suggerimenti NET<sup>3-</sup>. Fare click sul bottone <NuovoIndicatore>. Le reazioni di NET<sup>3-</sup> con H<sup>+</sup> e Zn<sup>2+</sup> sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite dell'indicatore. Nella casella numerica della concentrazione dell'indicatore immettere 0.00001 e nella casella di H (posta immediatamente sotto) immettere 0.

Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <TitolazioniConLegantePrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Immettere nelle caselle numeriche appropriate 25, per il volume della buretta, 0.2

per la minima aggiunta di titolante e 25 per il volume di soluzione titolata. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario>.

5) I dati calcolati dopo ogni aggiunta di 0.2 ml di  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  0.02 M a 25 ml di soluzione 0.01 M di  $\text{Zn}^{2+}$  scorrono nella scheda <Titolazione> del gruppo <Dati>, che è aperta automaticamente da WinComplex. Si potranno osservare una gran quantità di numeri, poiché nella soluzione sono presenti numerose specie e per ogni punto vengono calcolate e visualizzate le concentrazioni di tutte le specie, le concentrazioni analitiche dei componenti, H, le concentrazioni dei gruppi di specie, etc...

6) Selezionare dal menù <DATI> la voce <CalcolaCostantiCondizionali>. Vengono calcolate e visualizzate le costanti condizionali (calcolate come costanti di dissociazione) delle reazioni fra gruppi che hanno luogo nella soluzione. Per vedere la composizione dei gruppi fare click sulla scheda <Gruppi>.

7) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare la curva che si desidera visualizzare nell'area grafica. Per esempio, spuntare i CheckBox con etichette  $[\text{Zn}^{2+}]$  e  $[\text{EDTA}^{4-}]$ . Vengono mostrate le curve di titolazione  $\log[\text{Zn}']$  e  $\log[\text{EDTA}']$  in funzione di V. Selezionare dal menù <StileGrafico> la voce <Polilinea> per vedere solo le curve senza i punti.

8) Per vedere il punto di transizione dell'indicatore, spuntare il CheckBox con etichetta  $[\text{Zn}^{2+}(\text{NET}^{3-})_1] \rightleftharpoons [\text{Zn}^{2+}] + [\text{NET}^{3-}]$ . Viene tracciata una curva rappresentante  $-\log(\beta')$  della reazione del NET con lo zinco calcolata nei vari punti della titolazione.

9) Per vedere come si modifica il pH durante la titolazione spuntare il CheckBox con etichetta  $\text{H}^+$ .

10) Per vedere l'indice di insaturazione dell'idrossido di zinco spuntare il CheckBox con etichetta  $(\text{Zn}^{2+})_1(\text{OH}^-)_2(\text{s}) \text{ IS}$ .

////

## 5.2 Costruire il grafico logaritmico AcidoBase dell'EDTA 0.1 M.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare la lettera "e" e scegliere dalla lista dei suggerimenti  $\text{EDTA}^{4-}$ . Fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario>. Le reazioni di protonazione di  $\text{EDTA}^{4-}$  sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del legante primario. Nella casella numerica della concentrazione del legante primario immettere 0.1.

2) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <pH Scan>. Nella casella numerica <Delta pH> immettere 0.2. Avviare lo scan facendo click sul bottone <pH Scan>.

3) I dati calcolati dopo ogni variazione, di 0.2 unità di pH, del pH della soluzione 0.1 M di  $\text{EDTA}^{4-}$  scorrono nella scheda <Titolazione> del gruppo <Data-Output>, che è aperta automaticamente da WinComplex..

4) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette:  $\langle \text{H}^+ \rangle$ ,  $\langle \text{OH}^- \rangle$ ,  $\langle \text{EDTA}^{4-} \rangle$ ,  $\langle \text{H}(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ ,  $\langle \text{H}_2(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ ,  $\langle \text{H}_3(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ ,  $\langle \text{H}_4(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ ,  $\langle \text{H}_5(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ ,  $\langle \text{H}_6(\text{EDTA}^{4-}) \rangle$ . Le curve del grafico appaiono nell'area grafica man mano che vengono selezionate.

5) Scegliere dal menù <StileGrafico> il modo in cui si preferisce visualizzare le curve del grafico.

6) Per inserire etichette nel grafico, spuntare la voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni> e digitare o selezionare le etichette predefinite nella casella di testo che compare nell'area grafica. Spostare la casella delle annotazioni facendo click con il mouse nell'area grafica nel punto desiderato. Per trasferire l'annotazione dalla casella di testo al grafico fare doppio click nella casella di testo, oppure usare gli appositi bottoni nella barra degli strumenti. Infine deselezionare la voce <AnnotaGrafico>.

7) Stampare il grafico (comprese le annotazioni) scegliendo <StampaGrafico> del menù <File>. Eventualmente definire le dimensioni dell'area di stampa da stampare accedendo alla scheda <Opzioni>. Si troveranno due caselle numeriche il cui contenuto definisce le dimensioni dell'area di stampa lungo la direzione X e lungo la direzione Y.

////

## 5.3 Eseguire la simulazione della titolazione acidimetrica di 25 ml di NaOH 0.1 M con HCl 0.1 M, e viceversa.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli>. Nella casella di testo del simbolo del metallo primario digitare "Cl", quindi copiare l'apice meno (-), e incollarlo in modo che nella casella del simbolo del metallo primario compaia "Cl- ". Fare click su <NuovoMetallo>. Digitare nella casella numerica <ConcMetallo1, moli/l>, 0.1 e nella casella numerica <H(AcidoBaseForte) moli/l>, 0.1. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di HCl.

2) Fare click sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare "Na", quindi copiare l'apice più (+), e incollarlo in

modo che nella casella del simbolo del legante primario compaia "Na<sup>+</sup>". Fare click su <NuovoLegantePrimario>. Digitare nella casella numerica <ConcY, moli/l>, 0.1, e nella casella numerica <H moli/l (da HnY):>, - 0.1. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di NaOH.

3) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <Titolazioni-ConMetalloPrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Nella casella numerica <VolumeBuretta ml:> immettere 50, nella casella numerica <MinimaAggiunta ml:> immettere 0.2 e nella casella numerica <VolumeTitolato ml:> immettere 25. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConMetalloPrimario>.

4) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette: <H<sup>+</sup>> e <OH<sup>-</sup>>. Le curve di titolazione di una base forte con un acido forte appaiono nell'area grafica.

5) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <Titolazioni-ConLegantePrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Nella casella numerica <VolumeBuretta ml:> immettere 50, nella casella numerica <MinimaAggiunta ml:> immettere 0.2 e nella casella numerica <VolumeTitolato ml> immettere 25. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario>.

6) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette: <H<sup>+</sup>> e <OH<sup>-</sup>>. Le curve di titolazione di un acido forte con una base forte appaiono nell'area grafica.

////

#### 5.4 Valutare la solubilità di AgCl(s) in NaCl 0.01 M.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli>. Nella casella di testo del simbolo del metallo primario digitare "a", quindi scegliere dalla lista dei suggerimenti Ag<sup>+</sup>. Fare click su <NuovoMetallo>. Digitare nella casella numerica <ConcMetallo1, moli/l>, un numero molto piccolo, ma comunque diverso da zero, per esempio 0.0000000000001, e nella casella numerica <H(AcidoBaseForte) moli/l>, digitare 0.0.

2) Nella lista delle reazioni di idrolisi di Ag<sup>+</sup>, deselegare la reazione di formazione dell'idrossido di argento solido, che si suppone non precipiti quando AgCl(s) è dissolto in NaCl.

3) Fare click sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare "c", e quindi scegliere dalla lista dei suggerimenti "Cl<sup>-</sup>". Fare click su <NuovoLegantePrimario>. Digitare nella casella numerica

<ConcY, moli/l>, 0.01 e nella casella numerica <H moli/l (da HnY)>, 0.0. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di NaCl (il sodio è irrilevante). Prego nota che nel CheckBox riservato ai solidi formati fra il legante primario e il metallo primario è ora presente la reazione di formazione di AgCl(s) e la relativa costante di formazione.

4) Dal menù <Modo> scegliere <DissolviSolidi>. Quindi accedere alla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e fare click sul bottone <CalcolaPunto>.

5) AgCl(s) viene dissolto nella soluzione fino a che è raggiunto l'equilibrio. Nella lista dei risultati la concentrazione totale di argento nella soluzione, che coincide con la solubilità di AgCl(s), è contenuta nella variabile <ConcAnCalc\_Ag<sup>+</sup>>. Il risultato è mostrato nella lista dei risultati nel seguente modo: <ConcAnCalc\_Ag<sup>+</sup> 7.60E-07 mol/l>

6) Aprire la scheda <Curve> e spuntare, uno per volta, i vari CheckBox. Nell'area grafica appare un istogramma costituito da linee orizzontali, ciascuna delle quali rappresenta una specie nella soluzione. La linea rappresentante una data specie è tracciata a un'ordinata uguale al log della sua concentrazione. Il formato dell'istogramma rappresentante la soluzione cambia facendo doppio click nell'area grafica.

////

#### 6. Descrizione dell'algoritmo di WinComplex

Come la maggior parte dei programmi per il calcolo di equilibrio computerizzato, WinComplex usa un algoritmo iterativo per risolvere un sistema di equazioni non lineari. Il sistema di equazioni non lineari è costituito dalle espressioni delle costanti di formazione di ciascuna specie formata per reazione fra i componenti (che sono i mattoni con cui le specie sono costruite attraverso reazioni di formazione, che decorrono con specificate costanti di equilibrio) e dal bilancio di massa di ciascun componente, compreso H<sup>+</sup> (o OH<sup>-</sup>) che è sempre considerato un componente. Anche H<sub>2</sub>O è sempre considerato un componente, ma il bilancio di massa dell'acqua non viene usato nel calcolo, ed è sempre assunto che l'attività dell'acqua sia unitaria. L'utente è sollevato dal problema della scelta dei componenti che sono predefiniti in WinComplex per semplificare l'uso del programma.

L'algoritmo matematico di WinComplex è dotato della logica per sostituire le espressioni delle specie, derivate dalla LAM applicata alle loro reazioni di formazione, nei bilanci di massa dei componenti. Il problema è quindi ridotto alla soluzione di un sistema di equazioni non lineari costituito da tante equazioni quanti sono i componenti. Il numero massimo di componenti in WinComplex è sette. Questo

limite è stato posto a causa dello spazio occupato nell'interfaccia del programma per l'input dei dati relativi alle reazioni fra i componenti. L'uso del programma mostrerà che avere la possibilità di simulare la chimica in una soluzione acquosa con sette componenti è sufficiente per la stragrande maggioranza delle situazioni di interesse pratico e analitico.

Il sistema, costituito da tante equazioni quanti sono i componenti, è risolto con il metodo di Raphson–Newton multidimensionale. Il metodo di Raphson–Newton inizia il calcolo con un valore iniziale delle concentrazioni di equilibrio di ciascun componente, e raffina questi valori iniziali attraverso un processo iterativo in cui, in ogni iterazione, viene calcolato un nuovo valore delle concentrazioni di equilibrio dei componenti. Il processo è terminato quando sono stati trovati valori delle concentrazioni di equilibrio dei componenti che soddisfano i rispettivi bilanci di massa, entro una certa tolleranza. Durante ogni iterazione, il metodo di Raphson–Newton richiede la soluzione di un sistema di equazioni lineari che, in WinComplex, è risolto con il metodo di eliminazione di Gauss.

Quando, il metodo di Newton–Raphson converge, converge molto rapidamente, e il tempo di calcolo è molto ridotto. Tuttavia, la convergenza non è garantita, e dipende in maniera critica dai valori iniziali assegnati alle concentrazioni di equilibrio dei componenti, quando l'iterazione è avviata. I valori iniziali dovrebbero essere i più vicini possibile a quelli finali. Il valore iniziale delle concentrazioni dei componenti è stimato automaticamente da WinComplex.

Tuttavia, in casi difficili, in cui il metodo di Raphson–Newton non converge, è consentito all'utente di influenzare la scelta delle concentrazioni iniziali dei componenti. Ciò si fa accedendo alla scheda <Opzioni>, del <Pannello2> del <Form>, e facendo click sul bottone <Attiva Fattori di Controllo del Calcolo>. Nella scheda <Opzioni> sono attivate due caselle a contenuto numerico etichettate rispettivamente <FattoreH> e <FattoreS>, che hanno come valori di default 1E-15 e 1E-200, rispettivamente. Il <FattoreH> controlla la concentrazione di H<sup>+</sup> all'inizio dell'iterazione e non dovrebbe in nessun caso essere posto inferiore a 1E-15 o superiore a 1 in quanto, molto difficilmente, una soluzione può avere pH > 15 o pH < 0. Il valore immesso dovrebbe essere il più vicino possibile alla concentrazione di H<sup>+</sup> nella soluzione all'equilibrio. Analogamente il <FattoreS> controlla la concentrazione iniziale delle altre specie e il valore di default (1E-200) è da considerarsi un valore minimo, che deve essere aumentato in casi difficili (di molti ordini di grandezza per ogni tentativo).

Nell'immettere nuovi valori del <FattoreH> e <FattoreS> nelle caselle numeriche attenersi al formato numerico "x.xxE-yy" o "x.xxE-yy".

La modifica del <FattoreH> e del <FattoreS> da parte dell'utente può determinare la non convergenza dell'algoritmo anche in casi che prima della modifica risultavano convergere. Per ripristinare la situazione di default, riavviare il programma.

Una migliore e più semplice strategia in casi difficili è di aumentare il numero di iterazioni. Ciò può essere fatto modificando il contenuto della casella numerica <Iterazioni> della <BarraDeiComandi> nel <Pannello3> del <Form>.

Se si sceglie il modo di operazione <PrecipitaSolidi> del menù <Modo>, il calcolo è prima eseguito assumendo che i solidi non precipitano dalla soluzione, per verificare se la soluzione è sovrassatura rispetto a qualcuno dei solidi immessi dall'utente. In caso affermativo, il solido sovrassaturo è trasformato in un componente di concentrazione costante e unitaria, attraverso una trasformazione della base dei componenti, e uno dei componenti predefiniti è trasformato in specie. Tale trasformazione della base dei componenti riduce di una unità il numero delle incognite e delle equazioni da risolvere. La subroutine principale di calcolo di WinComplex è quindi chiamata con questo nuovo set di componenti. Questa operazione di trasformazione della base dei componenti è ripetuta fino a che tutti i solidi considerati hanno un indice di insaturazione unitario o minore di uno.

Nel modo di operazione <DissolviSolidi>, è imposto che tutti i solidi immessi dall'utente, nelle schede <Dati>, siano presenti all'equilibrio, e, quindi, la trasformazione della base dei componenti è eseguita immediatamente, e la subroutine principale è chiamata con questa nuova base, in cui ciascun solido è diventato un componente con una concentrazione fissa di 1, ed altrettanti componenti sono diventati specie.

È evidente che il numero massimo di solidi che si possono precipitare o dissolvere in una soluzione deve essere inferiore al numero di componenti, in modo che vi sia almeno un componente variabile e un'equazione da risolvere. Ciò è garantito in WinComplex, in quanto è impossibile immettere un numero di solidi pari al numero dei componenti. È comunque consigliabile tenere a un minimo il numero di fasi solide da dissolvere o da precipitare, considerando il problema da risolvere da un punto di vista chimico.

L'algoritmo di WinComplex è asimmetrico rispetto al catione considerato come primario e al legante primario, poiché questi sono usati come titolanti nei tipi di calcolo che implicano una titolazione e come variabili indipendenti negli scans di pL e di pM. Per il resto, l'algoritmo e l'interfaccia sono perfettamente simmetrici, e la designazione di un legante come tampone, legante ausiliario o indicatore non ha alcun significato per l'algoritmo. Quindi, si può immettere un qualunque altro legante al posto, per esempio, dell'indicatore o del tampone. La sostituzione

dell'indicatore con un legante ausiliario è utile per eseguire calcoli di soluzioni che contengono due leganti ausiliari (il che può accadere in un certo numero di casi pratici).

Adattando opportunamente l'input, specialmente il valore di H immesso in ogni scheda <Dati>, si possono eseguire titolazioni AcidoBase, di singoli acidi o singole basi, o di miscele di acidi e basi. Si possono anche simulare titolazioni di precipitazione di singoli anioni o di miscele di anioni, spuntando la voce <PrecipitaSolidi> del menù <Modo>.

## 7. Installazione di WinComplex

WinComplex è stato sottoposto dall'autore a un testing limitato, ed errori possono essere presenti nel miniDataBase o nell'algoritmo.

Prego informare l'autore ([frsalvat@unina.it](mailto:frsalvat@unina.it)) per eventuali problemi e per delucidazioni sull'uso del programma e per risolvere problemi di installazione.

Poiché il programma ha bisogno di prerequisiti (WindowsInstaller3.1 e .NET Framework3.5 SP1), che potrebbero non essere installati sul computer, è bene che l'installazione avvenga mentre il computer è collegato a Internet, in modo che eventuali prerequisiti mancanti possano essere automaticamente scaricati dal sito della Microsoft Corporation.

WindowsInstaller3.1 e .NET Framework3.5 SP1 possono anche essere scaricati e installati separatamente dal sito:

<http://www.microsoft.com/downloads/en/default.aspx>

Dopo l'installazione accedere al Pannello di Controllo di Windows e nelle <Opzioni Internazionali> selezionare una lingua anglosassone (per esempio Inglese Regno Unito) in modo che il punto (.), e non la virgola (,), venga riconosciuto come separatore dei decimali. Continui messaggi di errore quando si avvia WinComplex e si procede a un calcolo indicano che la lingua, selezionata nelle <Opzioni Internazionali> del Pannello di controllo, usa la virgola come separatore dei decimali, che è presentemente una convenzione desueta.

////

## INDICE ANALITICO

- $\alpha_M$ , 107, 187, 191
- $\alpha_L$ , 108, 181, 191
- $\alpha_{MLn}$ , 109, 285, 191
- $\alpha_{M(OH)}$ , 106, 199
- $\alpha_{M(O)}$ , 107, 223
- $\beta_n$ , 49, 55
- $\beta_n'$ , 106
- $\beta_x$ , 29, 107, 121
- $\beta_{mx}$ , 29, 39
- $\beta_{mxn}$ , 49
- $\beta_{xn}$ , 109
- $\xi$ , 169, 233 (vedi csi)
- 2,3-dimercaptopropanolo, 157, 161
- 3,3'-dimetilnaftidina, 248, 283
- 8-idrossichinolina, 10, 13, 19
- acidi
  - di Brønsted, 11, 26
  - di Lewis, 11
- acidi poliamminocarbossilici, 64, 163
- acido ascorbico, 269, 276, 281, 284
- acido forte non complessante, 88
- acido N-(2-amminoetil) imminodiacetico, 62
- acido salicilico, 223, 289
- acido sulfosalicilico, 223, 289
- acqua infinitamente pura, 24
- acquocomplessi, 25
- Ag<sup>+</sup>, 157
  - sostituzione con nickel, 204, 277
  - titolazione con ammoniaca, 168
- agente demascherante, 265, 268, 271
- agente mascherante, 151, 157, 181
- Al<sup>3+</sup>,
  - determinazione, 248
  - solubilità della gibbsite, 42
  - complessi misti Al(OH)<sub>3</sub>EDTA, 182
- alcool polivinilico, 282
- alogenuri, 17, 43, 97, 251
- amminoacidi, 61
- ammoniaca,
  - grafico logaritmico AcidoBase, 44
  - grafico log $\alpha_{M(NH_3)}$ , 200
- ammonio acetato, 209, 280
- ammonio purpurato, 288
- analisi chimica gravimetrica classica, 13
- analita, 163
- anelli eterociclici, 61,
  - a cinque o sei termini, 19
- anidride carbonica, 275
- arancio xilenolo, 67, 223, 289
- atomo donatore, 9
- attività nucleofilica, 9
- Ba<sup>2+</sup>, 251, 281
- basi di Lewis, 9
- bayerite, 41
- Bi<sup>3+</sup>, 154, 227, 247, 282
  - grafico dei gruppi, 152
- bifluoruro acido di ammonio, 125, 280
- blocco dell'indicatore, 221, 269, 275
- Ca<sup>2+</sup>, 176, 250,
  - costanti condizionali, 194
  - grafico dei gruppi, 156
  - grafico logaritmico AcidoBase, 188
  - titolazione con EDTA, 208, 210, 260, 282
  - titolazione con EGTA, 262
  - titolazione per sostituzione, 203, 250
- calcolo della quantità di metallo, 276
- calcolo delle costanti condizionali, 109, 119, 217
- calcon, 251, 268, 282
  - grafico logaritmico AcidoBase, 224
- calmagite, 227, 231, 288
  - grafico logaritmico AcidoBase, 220
- carbonato, 17, 278
- catione primario, 139, 146
- cationi interferenti, 157, 171
- Cd<sup>2+</sup>, 284
  - mascheramento con cianuro, 157

CDTA, 66  
 grafico logaritmico AcidoBase, 176  
 chelati, 18, 20, 55, 64  
 cianuro (CN<sup>-</sup>), 157, 161, 271, 274, 276  
 mascheramento del cadmio, 158  
 mascheramento del nickel, 133  
 cisplatino, 14  
 citrato, 161, 281  
 come agente mascherante, 271  
 clorocomplessi di Hg<sup>2+</sup>, 69, 74, 100  
 clorocomplessi di Tl<sup>3+</sup>, 99  
 cobalto nitrito di potassio, 277  
 coefficienti alfa, 109  
 calcolo dei coefficienti alfa, 119  
 coloranti azoici, 223  
 complessi, 9  
 acidi, 82, 120, 183, 188  
 basici, 82, 120, 183, 188  
 chelati policiclici, 58  
 geometria, 15  
 misti, 82, 91, 109  
 componenti, 23  
 composizione analitica, 23  
 composto di coordinazione, 9  
 contaminazione delle soluzioni, 274  
 costante assoluta di formazione, 106, 119  
 costante condizionale, 106, 109  
 effetto dell'idrolisi del catione, 187  
 effetto protonazione del legante, 179  
 effetto dei complessi acidi e basici, 183  
 effetto dei leganti ausiliari, 197  
 effetto combinato, 191  
 relazione fra costanti condizionali e assolute, 109  
 calcolo, 119  
 costante di formazione, 29, 49  
 costante di idrolisi, 29  
 costanti graduali di formazione, 54  
 CPDTA, 65  
 csi ( $\xi$ ), 169, 232  
 csi max ( $\xi_{\max}$ ), 232  
 csi segnato ( $\xi'$ ), 232

Cu<sup>2+</sup>,  
 grafico logaritmico AcidoBase, 30, 32  
 aminocomplessi, 49, 78, 87, 200  
 retrotitolazioni con Cu<sup>2+</sup>, 247, 283  
 curva di titolazione, 165, 205  
 calcolo della curva di titolazione, 205  
 determinazione in sequenza di Ca + Mg, 282  
 determinazioni indirette, 251  
 di cloruro, bromuro e ioduro, 251  
 di potassio, 277  
 di fosfato, 252  
 di solfato, 252  
 dimetilglossima, 13, 151  
 DTPA, 68, 273  
 grafico logaritmico AcidoBase, 172  
 durezza dell'acqua, 250, 261, 260, 262, 269, 284  
 eccesso analitico dei protoni, 24  
 EDTA,  
 costanti di dissociazione acida, 45  
 costanti condizionali, 190-196  
 grafico logaritmico AcidoBase, 46, 174  
 soluzioni standard, 273, 277  
 standardizzazione, 278, 279  
 struttura complessi, 64  
 EEDTA, 66  
 effetti entalpici, 53  
 effetti entropici, 53  
 effetto chelante, 55, 59, 175  
 effetto dei leganti ausiliari, 197  
 EGTA, 144, 263  
 grafico logaritmico AcidoBase, 178  
 elettrodo ionoselettivo al calcio, 261, 274  
 elettrofili, 9  
 elettroni solitari, 9, 16, 18  
 en. vedi etilendiammina  
 errore di titolazione  
 errore sistematico di titolazione, 231, 233, 245, 259  
 sotto il controllo dell'indicatore, 232  
 sotto il controllo della buretta, 232  
 eteri corona, 22

etilendiammina (en), 20, 50, 55, 94  
 Fe<sup>3+</sup>, 11, 157, 267  
 costanti condizionali, 192  
 complesso con ossalato, 19  
 determinazione, 269, 283  
 grafico logaritmico AcidoBase, 38, 186  
 ferrocianuro/ferriocianuro, 248, 283  
 fluoruro, 126, 159, 280  
 formaldeide, 271  
 fosfato, determinazione indiretta, 252  
 ftaleine, 223  
 Ga<sup>3+</sup>, 161, 247, 283  
 gibbsite, 41  
 glicina (Gly), 60,  
 calcolo concentrazioni di gruppo, 111  
 istogramma complessi Ni<sup>2+</sup> - Gly, 116  
 glicolonitrile, 271  
 grafici di distribuzione, 69  
 dei clorocomplessi di Hg<sup>2+</sup>, 74  
 grafico di Ringbom, 195, 198  
 gruppi di specie chimiche, 81, 103  
 gruppi complessi, 83  
 gruppi ML<sub>n</sub>', 83, 183  
 gruppo L', 83, 179  
 gruppo M', 81, 187  
 calcolo concentrazioni di gruppo, 110  
 HEDTA, 68  
 heme, 11  
 Hg<sup>2+</sup>, 69  
 costanti condizionali, 196  
 grafico logaritmico AcidoBase, 34, 36  
 meccanismo di idrolisi, 33  
 titolazione con cloruro, 167  
 IDA, 62, 173  
 idrolisi, 27, 35  
 idrossocomplessi, 25, 27, 29, 39, 187  
 indicatori metallocromici, 215  
 punto di transizione, 219, 223, 243  
 sensibilità, 221  
 interlocked, 58, 61  
 ioduro, come mascherante di Hg<sup>2+</sup>, 161  
 ionofori, 61

K<sup>+</sup>, determinazione indiretta, 377  
 K<sub>2</sub>MgEDTA × 5H<sub>2</sub>O(s), 203, 250, 285  
 LAM (Legge di Azione di Massa), 29, 106  
 legame covalente di coordinazione, 9  
 legante a ponte, 17, 18, 27, 56  
 legante esterno, 48, 75  
 legante polidentato, 21, 55, 173  
 legante primario, 77, 82  
 leganti ausiliari, 77, 82, 107, 197  
 leganti, 9, 11  
 mascheramento di una reazione, 151, 293  
 per controllo del pH, 153, 265  
 con agenti mascheranti, 157, 268  
 meccanismo di idrolisi, 31, 35  
 meccanismo formazione di complessi, 49, 75,  
 primario, 80, 101  
 segnato, 101  
 Metalftaleina, 289  
 Mg<sup>2+</sup>, 146, 195  
 sensibilità del NET per Mg<sup>2+</sup>, 229  
 sensibilità della calmagite per Mg<sup>2+</sup>, 231  
 errore di titolazione, 237  
 retrotitolazione con Mg<sup>2+</sup>, 244, 280  
 determinazione, 259, 271, 281  
 soluzione standard, 284  
 Mn<sup>2+</sup>, 281  
 modi di coordinazione, 14, 18  
 MS Excel, 123, 206  
 muresside, 203, 225, 251, 282  
 grafico logaritmico AcidoBase, 222  
 Na<sub>2</sub>ZnEDTA, 277, 285  
 Nero Eriocromo T (NET), 225, 234, 241, 244, 252, 264, 271, 279  
 grafico logaritmico AcidoBase, 214  
 Ni<sup>2+</sup>, 50, 58, 114, 133, 157, 200, 274  
 grafici dei complessi Ni<sup>2+</sup> - en, 94, 96  
 determinazione, 251, 283  
 sostituzione di Ag<sup>+</sup>, 251, 377  
 costanti condizionali Ni - Gly, 119  
 NTA, 63  
 numero di coordinazione (M), 14, 26

## 344 Indice Analitico

- PAN, 285, 288  
grafico logaritmico AcidoBase, 228  
retrotitolazioni con  $\text{Cu}^{2+}$ , 247, 269, 283
- $\text{Pb}^{2+}$ , 161, 271, 281
- pendenza della curva di titolazione, 169, 231, 233, 243
- polinucleari, 17, 27, 48, 187
- porfirina, 21, 60
- precisione della buretta, 232
- procedure di titolazione, 281, 282, 284
- punto di arresto, 232
- punto equivalente, 165  
calcolo del punto equivalente, 212
- reazione AcidoBase secondo Lewis, 9
- reazione di protonazione, 43, 108, 177, 216
- reazioni collaterali, 79, 82, 177, 197
- reazioni di formazione di complessi, 27, 43  
primarie, 79
- reazioni di idrolisi, 27
- reazioni di sostituzione, 48
- reazioni fra gruppi, 101
- retrotitolazioni, 202, 239
- risolutore di MS excel, 122, 206
- risoluzione di miscele di cationi, 263  
Zn + Mg, 267
- scan di pH, 35  
grafici logaritmici AcidoBase, 214 – 228, 172 – 188
- scan di pL a pH costante, 93, 94 – 100
- scan di pL, 75  
grafici logaritmici dei gruppi, 84, 86, 90
- sensibilità dell'indicatore, 221
- sfera di coordinazione, 15, 53
- solfato, determinazione indiretta, 251
- soluzione standard di zinco, 279, 284
- soluzioni standard di cationi metallici, 284
- soluzioni standard di EDTA, CDTA, ..., 277
- speciazione, 23
- specie, 23
- $\text{Sr}^{2+}$ , 281
- sulfonftaleine, 223
- tampone  $\text{CH}_3\text{COOH} | \text{CH}_3\text{COO}^-$ , 280
- tampone  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  di pH = 10, 279
- tamponi, 279
- tartrato, 271, 281
- terre rare, 281, 283
- tiron, 11, 223
- titolante, 163
- titolato, 163
- titolazione complessometrica, 163
- titolazione del calcio con EGTA, 194, 262
- titolazione diretta, 201, 205, 281
- titolazione per sostituzione, 203, 285
- titolazioni simultanee, 255  
calcio + magnesio, 260, 282  
zinco + magnesio, 264, 267  
piombo + magnesio, 270, 272
- titolazioni visuali, 213
- $\text{Tl}^{3+}$ ,  
grafico dei clorocomplessi, 98  
titolazione con cloruro, 166
- TMDTA, 65
- trietanolammina, 157, 161, 276, 281
- TTHA, 68
- valore massimo delle costanti condizionali, 191
- violetto pirocatecolo, 223, 281, 282  
grafico logaritmico AcidoBase, 226
- volume equivalente, 165, 234, 243, 276
- WinComplex, 311
- $\text{Zn}^{2+}$ , 50, 89, 144, 189  
amminocomplessi, 200  
complessi misti  $\text{Zn}(\text{OH})_x\text{EDTA}$ , 180  
costanti condizionali, 190  
demascheramento, 271  
grafici dei gruppi, 90, 92  
grafico logaritmico AcidiBase, 184  
mascheramento, 157, 268  
retrotitolazione, 268, 283, 315  
titolazione con EDTA, 236  
titolazione in presenza di Mg, 264, 267





Questa opera è protetta dalla legge sul diritto d'autore.

Copyright CUES 2011  
Cooperativa Universitaria Editrice Studi  
via Ponte Don Melillo - Università di Salerno - Fisciano(SA)  
Tel. 089964500 pbs - Fax 089964360  
[www.cues.it](http://www.cues.it), E-mail: [info@cues.it](mailto:info@cues.it)

euro 18,00

ISBN 978-88-95028-73-6



Introduzione all'Uso Analitico  
delle Reazioni di Formazione di  
Complessi

CUES

Francesco Salvatore

Francesco SALVATORE è professore di Chimica Analitica presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II", dove ha conseguito la laurea in Chimica nel 1977. Dal 1978 al 1980 è stato borsista CNR e dal 1981 al 1984 *Visiting Research Fellow* al *Royal Institute of Technology* (Stoccolma, Svezia). E' autore di numerose pubblicazioni scientifiche sulla chimica delle soluzioni elettrolitiche e la chimica di coordinazione dei cationi metallici: (e-mail: frsalvat@unina.it)

Francesco Salvatore

Francesco Salvatore

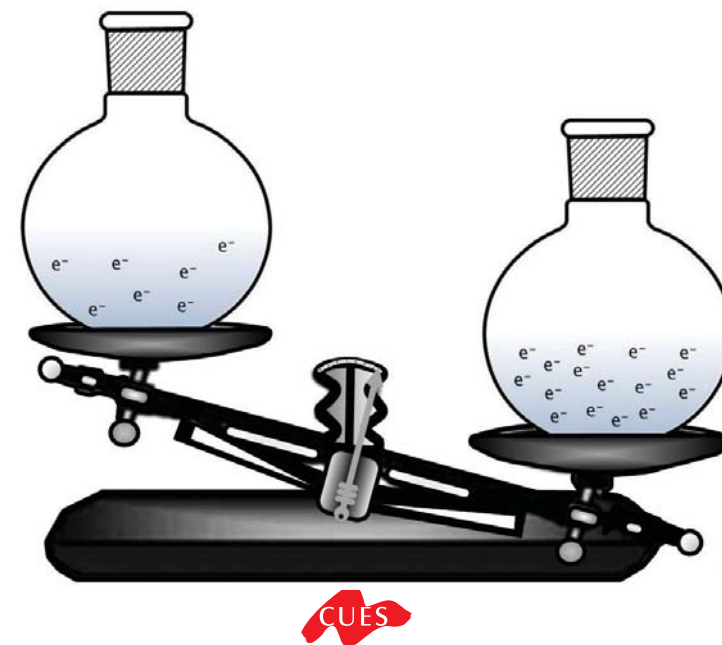
## Interpretazione e Uso Analitico delle Reazioni di OssidoRiduzione

Le difficoltà che gli studenti incontrano nella comprensione delle reazioni redox dipendono, in parte, dalla ricchezza di linguaggio, di variabili e di relazioni, che consente di esprimere gli stessi concetti in modi apparentemente diversi ma equivalenti. Inoltre, tale linguaggio e relazioni appaiono del tutto diversi e disconnessi dal linguaggio e dalle relazioni, più familiari allo studente, usati per trattare altri tipi di reazioni, come, per esempio, le reazioni AcidoBase e di Formazione di Complessi. In questo libro l'autore si è sforzato di stabilire una chiara correlazione tra gli strumenti concettuali impiegati per trattare le reazioni di OssidoRiduzione e quelli impiegati per altri tipi di reazioni. Per esempio, i fondamentali concetti di *Potenziale Standard Formale di Elettrodo e di Cella*, che svolgono nell'ambito delle reazioni redox un ruolo analogo a quello delle *Costanti di Formazione Condizionali* nell'ambito delle reazioni di formazione di complessi, sono sviluppati usando una strategia analoga a quella presentata nel precedente volume "*Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi*", che è basata sull'uso dei concetti di *Gruppi di Specie e di Reazioni fra Gruppi di Specie*. L'applicazione *Windows WinRedox*, allegata al testo, è un programma orientato al calcolo degli equilibri redox che consente di estrarre fatti chimici concreti ed irrazionalizzare un gran numero di differenti esperimenti di laboratorio da dati termodinamici incorporati nell'applicazione come un database e facilmente accessibili.

euro19,00

ISBN 978-88-97821-00-7

Interpretazione e Uso Analitico  
delle Reazioni di OssidoRiduzione  
CUES



Questa opera è protetta dalla legge sul diritto d'autore.

Copyright CUES 2012

Cooperativa Universitaria Editrice Studi

via Ponte Don Melillo - Università di Salerno - Fisciano(SA)

Tel. 089964500 pbs - Fax 089964360

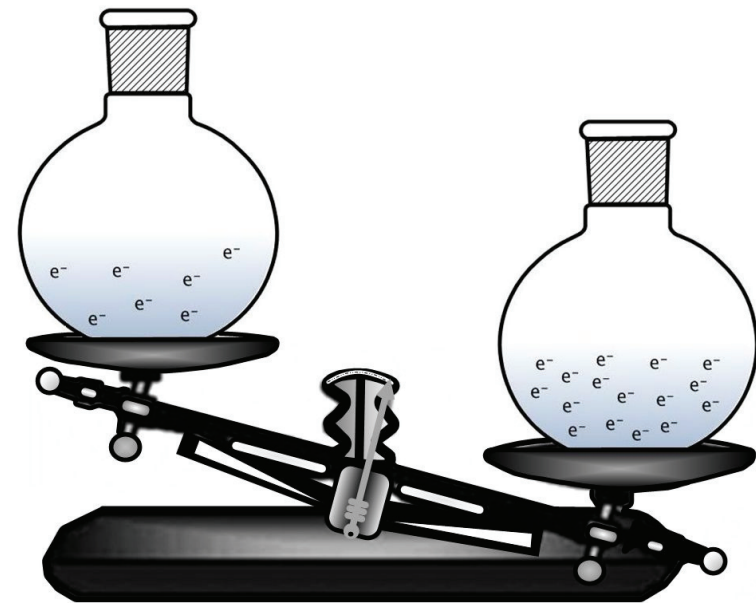
[www.cues.it](http://www.cues.it), E-mail: [info@cues.it](mailto:info@cues.it)

Francesco Salvatore

## Interpretazione e Uso Analitico

delle Reazioni di

OssidoRiduzione



## Sommario

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capitolo 1</b>   | <b>11</b> |
| <b>Ossidazione e Riduzione</b>  | <b>11</b> |
| 1.1 Numeri di ossidazione   | 11        |
| 1.2 Reazioni Elettrochimiche o Semireazioni   | 25        |
| Risposte ai problemi del Capitolo 1   | 52        |
| <br>  |           |
| <b>Capitolo 2</b>   | <b>55</b> |
| <b>Semireazioni</b>   | <b>55</b> |
| 2.1 Concentrazioni analitiche, concentrazioni di equilibrio e ambiente chimico  | 55        |
| 2.2 Semireazioni simboliche   | 56        |
| 2.3 Attività dell'elettrone, $\{e^-\}$  | 59        |
| 2.4 Le semireazioni e la Legge di Azione di Massa (LAM)   | 62        |
| 2.5 Stato standard e verso spontaneo delle semireazioni   | 65        |
| 2.6 Potenziale Standard di Elettrodo, $E^\circ$ (o $pE^\circ$ ) e Potenziale di Elettrodo, $E$  | 68        |
| 2.6.1 Dalle costanti di equilibrio ai Potenziali Standard di elettrodo  | 68        |
| 2.7 Semireazione di riferimento   | 78        |
| Risposte ai problemi del Capitolo 2   | 88        |
| <br>  |           |
| <b>Capitolo 3</b>   | <b>85</b> |
| <b>Reazioni di OssidoRiduzione</b>  | <b>85</b> |
| 3.1 Dal Potenziale Standard delle Semireazioni, $E^\circ$ , ai Potenziali Standard delle Reazioni Redox, $\varepsilon^\circ$ .                    | 89        |
| 3.2 Potenziale di Cella, $\varepsilon$ .  | 93        |
| 3.3 Relazione fra il Potenziale di Cella, $\varepsilon$ , e i Potenziali di Elettrodo, $E$ .  | 102       |
| 3.4 Calcolo del pE e delle Concentrazioni di Equilibrio in Soluzioni in cui Avviene una Singola Reazione Redox.                                   | 105       |
| 3.4.1 Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando o l'ossidante o il riducente è presente in eccesso.                              | 106       |
| 3.4.2 Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando l'ossidante e il riducente sono presenti nel rapporto stechiometrico di reazione | 115       |
| Risposte ai problemi del Capitolo 3   | 124       |

|   |            |     |   |
|---|------------|-----|---|
| <b>Capitolo 4</b>   | <b>125</b> |     |   |
| <b>Potenziale Standard Formali di Elettrodo, <math>E^\circ</math> (o <math>pE^\circ</math>)</b>             | <b>125</b> |     |   |
| 4.1 Matrice GSO di un elemento  | 125        | 7.1 | Trattamento del campione prima della Titolazione Redox 283          |
| 4.2 Combinazione di semireazioni e reazioni   | 131        | 7.2 | Titolazioni con Potassio Permanganato, $KMnO_4$ 291                 |
| 4.3 Diagrammi di Latimer  | 139        | 7.3 | Titolazioni con Cerio(+4) Solfato, $Ce(SO_4)_2$ 301                 |
| 4.4 Gruppi di specie chimiche, semireazioni fra gruppi di specie e potenziali standard formali di elettrodo | 146        | 7.4 | Titolazioni con Potassio Dicromato, $K_2Cr_2O_7$ 306                |
| 4.5 Significato dei potenziali standard formali di elettrodo  | 151        | 7.5 | Titolazioni con Potassio Bromato, $KBrO_3$ 309                      |
| 4.6 Calcolo e uso dei potenziali standard formali di elettrodo  | 155        | 7.6 | Titolazioni con Potassio Iodato, $KIO_3$ 319                        |
| Risposte ai problemi del Capitolo 4   |            | 7.7 | Titolazioni con soluzioni standard di Iodio, $I_2$ 325              |
| <b>Capitolo 5</b>   | <b>167</b> | 7.8 | Titolazioni con soluzioni standard di Tiosolfato, $S_2O_3^{2-}$ 332 |
| <b>Rappresentazioni grafiche della Matrice GSO di un Elemento</b>   | <b>167</b> | 7.9 | Altri Ossidanti e Riducenti 343                                     |
| 5.1 Scans di pE   | 167        |     | Indice Analitico 347  |
| 5.2 Interpretazione dei grafici redox ( $\log[...] \rightarrow pE$ )  | 175        |     |   |
| 5.3 Grafici redox ( $\log[...] \rightarrow pE$ ) di alcuni elementi comuni                                  | 185        |     |   |
| 5.3.1 Rame  | 185        |     |   |
| 5.3.2 Manganese   | 187        |     |   |
| 5.3.3 Cromo   | 193        |     |   |
| 5.3.4 Arsenico  | 195        |     |   |
| 5.3.5 Zolfo   | 197        |     |   |
| 5.3.6 Cloro   | 201        |     |   |
| 5.3.7 Bromo   | 205        |     |   |
| 5.3.8 Iodio   | 205        |     |   |
| 5.4 Estensione della matrice GSOM   | 209        |     |   |
| <b>Capitolo 6</b>   | <b>215</b> |     |   |
| <b>Titolazioni di OssidoRiduzione e Curve di Titolazione <math>pE \rightarrow V_i</math></b>                | <b>215</b> |     |   |
| 6.1 Concetti di base  | 215        |     |   |
| 6.2 Strategie di calcolo delle curve di titolazione redox   | 217        |     |   |
| 6.2.1 Curve di titolazione omogenee   | 219        |     |   |
| 6.2.2 Curve di titolazione disomogenee  | 238        |     |   |
| 6.2.3 Calcolo computerizzato della curva di titolazione   | 246        |     |   |
| 6.3 Significato analitico della curva di titolazione  | 251        |     |   |
| 6.3.1 L'errore di titolazione come una variabile booleana e l'intervallo $\Delta pE_{False}$                | 260        |     |   |
| 6.4 Indicatori di OssidoRiduzione (o Redox)   | 263        |     |   |
| Risposte ai problemi del Capitolo 6   | 282        |     |   |

## Prefazione

Le difficoltà che gli studenti incontrano nella comprensione delle reazioni redox dipendono in parte dalla ricchezza di linguaggio, di variabili e di relazioni, che consente di esprimere gli stessi concetti in modi apparentemente diversi ma equivalenti. Inoltre, tale linguaggio e relazioni appaiono del tutto diversi e disconnessi dal linguaggio e dalle relazioni, più familiari allo studente, usati per trattare altri tipi di reazioni, come per esempio le reazioni AcidoBase e di formazione di complessi. In questo libro l'autore si è sforzato di stabilire una chiara correlazione fra il linguaggio e le relazioni impiegati per trattare le reazioni di OssidoRiduzione e quelli impiegati per altri tipi di reazioni. Quindi, la trattazione inizia stabilendo che la Legge di Azione di Massa (LAM) è la legge che procura il criterio di equilibrio per tutte le reazioni. Le semireazioni redox sono introdotte come particolari reazioni che espongono fra i reagenti o i prodotti una specie chimica molto speciale, i.e., l'elettrone,  $e^-$ , ma a cui è comunque possibile attribuire una *costante di equilibrio convenzionale* che svolge per le semireazioni il ruolo della consueta costante di equilibrio per altri tipi di reazioni. Ciò richiede l'introduzione del concetto di attività dell'elettrone,  $\{e^-\}$ , che appare nell'espressione della LAM per una semireazione. L'attività dell'elettrone è introdotta in maniera fenomenologica e intuitiva, evitando le complicazioni connesse con una sua definizione rigorosa. Infatti, si può manipolare e usare correttamente la variabile  $\{e^-\}$ , indipendentemente dall'idea che si ha del suo significato. Il significato dei *potenziali standard di elettrodo* e dei *potenziali standard di cella* è derivato dalla loro correlazione, rispettivamente, con le costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni e con le costanti di equilibrio delle reazioni redox. Analogamente, le equazioni di Nernst sono presentate come un modo alternativo di esprimere la LAM per semireazioni e reazioni redox. Una volta stabilito il nuovo linguaggio, vengono presentate le strategie teoriche entro cui è collocata la trattazione delle reazioni redox. Tali strategie, che includono il concetto di *potenziale standard formale di una semireazione* (a cui è dato molto spazio), sono sviluppate intorno ai temi e alle reazioni dell'*Analisi Chimica Quantitativa Classica*, ma sono presentate in maniera sufficientemente generale per essere estese al di fuori di questo stretto ambito. In particolare, il concetto di *semireazione fra gruppi di specie* può essere facilmente esportato, per esempio alle semireazioni che coinvolgono molecole organiche come è mostrato nei paragrafi relativi agli indicatori redox.

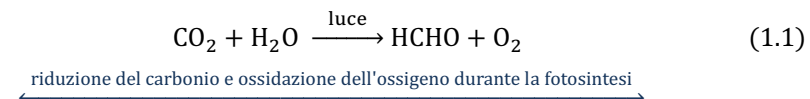
L'applicazione Windows *WinRedox*, allegata al testo, è un programma di calcolo degli equilibri redox che consente di diventare familiari con questo fondamentale tipo di calcolo di equilibrio e di estrarre fatti chimici concreti, per esempio una curva di titolazione redox, da dati termodinamici facilmente accessibili. *WinRedox* è dotato di un database da cui si possono estrarre e immettere automaticamente nel programma, secondo uno schema predefinito, un gran numero di potenziali standard di elettrodo e di costanti di equilibrio di reazioni AcidoBase e di formazione di complessi, che possono servire per simulare e gettare luce su molti comuni esperimenti di laboratorio.



## Capitolo 1

### Ossidazione e Riduzione

La reazione più importante sulla terra è la reazione di *OssidoRiduzione*:



che è il primo atto della *fotosintesi* nei cloroplasti delle cellule delle piante superiori. Una reazione di OssidoRiduzione (o *redox*) è, per definizione, una reazione in cui sono trasferiti elettroni fra due elementi, uno dei quali *si ossida* (i.e., cede elettroni) e l'altro *si riduce* (i.e., acquista elettroni). Tuttavia, il postulato trasferimento di elettroni che avviene durante la reazione redox  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{O}_2$ , dall'ossigeno (che si ossida) al carbonio (che si riduce), è, a colpo d'occhio, tutt'altro che evidente. Questo è solo un esempio del fatto che l'equazione di un processo redox non contiene alcuna esplicita indicazione degli elementi che acquistano o cedono gli elettroni, né del numero di elettroni che sono trasferiti.

Questa insufficienza dell'equazione della reazione redox, a descrivere il dettaglio del processo di trasferimento di elettroni, ha la sua origine primordiale nella circostanza che la formula usata per rappresentare una *specie chimica* (e. g., una molecola o uno ione) non contiene alcuna informazione sul numero di elettroni costituenti tale specie, né del modo in cui essi sono distribuiti fra gli atomi che la costituiscono.

Per superare questa insufficienza sono state sviluppate due differenti strategie che consentono di:

1. Stabilire se un'assegnata reazione chimica è di natura redox e di individuare, fra i reagenti, il donatore e l'accettore di elettroni.
2. Specificare il numero di elettroni trasferiti durante la reazione fra un elemento che perde elettroni (i.e., *si ossida*) e un elemento che acquista elettroni (i.e., *si riduce*).
3. Scrivere un'equazione chimica *bilanciata* che rappresenta la reazione redox.

Le due strategia usate per trattare le reazioni redox sono illustrate nei seguenti paragrafi separatamente ma, nella pratica, esse si integrano reciprocamente.

#### 1.1 Numeri di Ossidazione

La prima strategia consiste essenzialmente nel puro e semplice conteggio del numero di elettroni intorno agli atomi di ciascun elemento in tutte le specie chimiche che prendono parte alla reazione, al fine di attribuire a ogni elemento *un numero di*

**Nota 1.1** Elettronegatività

Nel contesto delle reazioni redox l'*Elettronegatività* è semplicemente un numero adimensionale, EN, attribuito a ciascun atomo, che è usato per stabilire il numero di ossidazione, NO, di un elemento in una specie chimica. Il termine Elettronegatività ne incorpora il significato qualitativo, che è quello di esprimere la tendenza di un atomo ad attrarre elettroni e, quindi, di caricarsi negativamente. Per i presenti scopi è sufficiente stabilire che quando due atomi di diversa elettronegatività formano un legame chimico, l'atomo con la più elevata elettronegatività assume una parziale carica negativa che aumenta all'aumentare della differenza di EN fra atomi legati. I valori dell'Elettronegatività di Pauling, che è la scala di Elettronegatività più usata, si possono leggere nella figura che segue, o in una qualunque Tavola Periodica degli Elementi.

| Alta EN → → → Aumento dell'elettronegatività → → → Alta EN |      |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| H  |      |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 2.20   |      |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Li   | Be   | Valori di EN misurati sulla scala di Pauling. |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | B    | C    | N    | O    | F    |
| 0.98   | 1.57 |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2.04 | 2.55 | 3.04 | 3.44 | 3.98 |
| Na   | Mg   |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | Al   | Si   | P    | S    | Cl   |
| 0.93   | 1.31 |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.61 | 1.90 | 2.18 | 2.58 | 3.16 |
| K  | Ca   | Sc  | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   | Cu   | Zn   |      |      |      |      |      |      |      |
| 0.82   | 1.00 | 1.36  | 1.54 | 1.63 | 1.66 | 1.55 | 1.83 | 1.88 | 1.91 | 1.90 | 1.65 | Ga   | Ge   | As   | Se   | Br   |      |      |
| 0.82   | 0.95 | 1.22  | 1.33 | 1.6  | 2.16 | 1.9  | 2.2  | 2.28 | 2.20 | 1.93 | 1.69 | 1.81 | 2.01 | 2.18 | 2.55 | 2.96 |      |      |
| Rb   | Sr   | Y   | Zr   | Nb   | Mo   | Tc   | Ru   | Rh   | Pd   | Ag   | Cd   | In   | Sn   | Sb   | Te   | I    |      |      |
| 0.82   | 0.95 | 1.22  | 1.33 | 1.6  | 2.16 | 1.9  | 2.2  | 2.28 | 2.20 | 1.93 | 1.69 | 1.78 | 1.96 | 2.05 | 2.1  | 2.66 |      |      |
| Cs   | Ba   |   | Hf   | Ta   | W    | Re   | Os   | Ir   | Pt   | Au   | Hg   | Tl   | Pb   | Bi   | Po   | At   |      |      |
| 0.79   | 0.89 |   | 1.3  | 1.5  | 2.36 | 1.9  | 2.2  | 2.20 | 2.28 | 2.54 | 2.00 | 1.62 | 2.33 | 2.02 | 2.0  | 2.2  |      |      |
| Fr   | Ra   |   | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Pm   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Dy   | Ho   | Er   | Tm   | Yb   | Lu   |      |
| 0.7  | 0.9  |   | 1.1  | 1.12 | 1.13 | 1.14 | 1.2  | 1.17 | 1.2  | 1.2  | 1.1  | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.1  | 1.27 |      |
|  |      |   | Ac   | Th   | Pa   | U    | Np   | Pu   | Am   | Cm   | Bk   | Cf   | Es   | Fm   | Md   | No   | Lr   |      |
|  |      |   | 1.1  | 1.3  | 1.13 | 1.38 | 1.36 | 1.28 | 1.13 | 1.28 | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.3  |      |

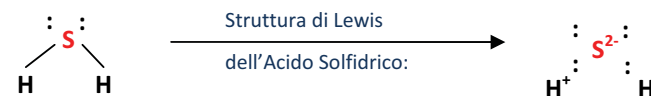
Bassa EN ↑ ↑ ↑ Aumento dell'elettronegatività ↑ ↑ ↑ Bassa EN

EN non è misurato direttamente ma calcolato da altre proprietà atomiche. Inoltre, il numero EN ha solo un significato relativo, nel senso che esso è misurato su una scala in cui un particolare atomo è assunto come riferimento e l'elettronegatività di tutti gli altri è misurata rispetto a quella arbitrariamente attribuita all'atomo di riferimento. Ciò risulta in una certa arbitrarietà del numero EN che può essere misurato su scale diverse. Sulla scala di Pauling, l'elettronegatività del fluoro, che è l'elemento più elettronegativo, è arbitrariamente fissata a 3.98. Nella tavola periodica degli elementi, l'elettronegatività aumenta sempre procedendo dalla periferia e muovendosi orizzontalmente o verticalmente verso il fluoro. Cesio e francio hanno la più bassa elettronegatività (EN = 0.7). L'elettronegatività di un atomo dipende principalmente dal suo numero atomico che determina la carica positiva del suo nucleo e il numero di elettroni che lo circondano. Gli atomi più elettronegativi non sono né quelli più pesanti, che hanno la maggiore carica nucleare positiva, efficacemente schermata da una densa nube elettronica, né quelli più leggeri, che hanno una nube elettronica rarefatta, ma una ridotta carica nucleare.

ossidazione (NO). In generale, è solo necessario contare gli elettroni nel guscio elettronico più esterno di ogni atomo, poiché gli elettroni dei gusci interni non sono normalmente spostati durante una reazione redox. Un tale conteggio richiede, strettamente, che si scriva, per ciascuna specie chimica partecipante alla reazione, la formula di struttura, in modo da evidenziare il numero e tipo di legami chimici presenti e le coppie di elettroni di non legame (*struttura di Lewis* di una specie chimica)

Il numero di ossidazione di un dato elemento, in una data specie chimica, è definito come la differenza fra il numero di elettroni dell'atomo neutro e il numero di elettroni *contati* intorno all'atomo nel composto o specie chimica considerata. Ai fini del conteggio, gli elettroni di legame sono completamente attribuiti all'atomo più *Elettronegativo* dei due che formano il legame. Per contro, gli elettroni dei legami stabiliti fra atomi identici sono egualmente suddivisi fra i due atomi.

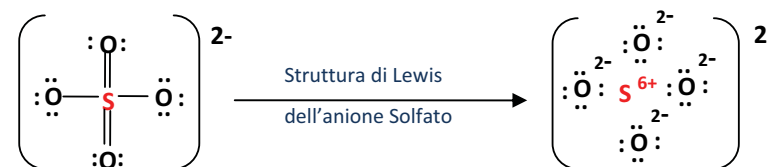
Per esempio, la formula di struttura dell'acido solfidrico, H<sub>2</sub>S, è la seguente:



Schema 1 – Formula di struttura e distribuzione della carica elettrica di H<sub>2</sub>S come rappresentata dal modello del NO.

L'atomo di zolfo è più elettronegativo dell'idrogeno (vedi Nota1.1), e quindi gli elettroni del legame S-H gli vengono attribuiti completamente. Se si contano gli elettroni intorno all'atomo di zolfo si troverà che essi sono otto. Gli elettroni di valenza dell'atomo di zolfo neutro sono solo sei. Quindi, lo zolfo in H<sub>2</sub>S ha due elettroni in più dell'atomo neutro e ciò implica, secondo la definizione, che il suo numero di ossidazione è (6 – 8) = -2. Per contro nessun elettrone è attribuito agli atomi d'idrogeno, che nell'atomo neutro hanno un elettrone. Quindi, si deve dedurre che il NO dell'idrogeno in H<sub>2</sub>S è (1 – 0) = +1.

Un caso apparentemente più complicato è quello di determinare il numero di ossidazione dello zolfo nello ione solfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, la cui struttura è la seguente:



Schema 2 – Formula di struttura e distribuzione della carica elettrica di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> come rappresentata dal modello del NO.

Nel solfato l'atomo più elettronegativo è l'ossigeno, cui sono attribuiti tutti gli elettro-

|   |   |   |
|---|---|---|
| 1 | Il numero di ossidazione di tutti gli elementi allo stato libero è zero.  | O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> , Cl <sub>2</sub> , Na, Ca, Fe, Zn, etc....          |
| 2 | Il numero di ossidazione dell'idrogeno in tutti i suoi composti è +1, ad eccezione degli idruri metallici (e.g., NaH, CaH <sub>2</sub> ) in cui è -1.   | H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , HF, CH <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> etc...                     |
| 3 | Il numero di ossidazione dei metalli alcalini (e.g., sodio, potassio, etc...) nei loro composti è +1.   | NaCl, NaOH, KI etc...   |
| 4 | Il numero di ossidazione dei metalli alcalino terrosi (e.g., calcio, bario, etc...) nei loro composti è +2.   | Ca(OH) <sub>2</sub> , SrSO <sub>4</sub> , etc...  |
| 5 | Il numero di ossidazione dell'ossigeno nei suoi composti è -2, con l'eccezione dei perossidi in cui è -1 (e.g., H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). Il NO dell'ossigeno nei suoi composti con il fluoro può essere positivo. | H <sub>2</sub> O, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> COOH, HClO, etc...                  |
| 6 | Il numero di ossidazione del Fluoro nei suoi composti è -1.   | HF, CF <sub>4</sub> , etc...  |
| 7 | La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli elementi in una molecola neutra è zero.   | Il NO di un elemento in una molecola si può determinare se quello di tutti gli altri elementi è noto. |
| 8 | La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli elementi in una specie ionica è uguale alla carica dello ione.  | Il NO di un elemento in uno ione si può determinare se quello di tutti gli altri elementi è noto.     |

Tabella 1.1 – Regole del numero di ossidazione.

ni dei legami con lo zolfo, che quindi ha formalmente zero elettroni. Ciò implica che il numero di ossidazione dell'atomo di zolfo nel solfato è  $(6 - 0) = +6$ . Se si contano gli elettroni intorno agli atomi di ossigeno, si troverà che ogni atomo di ossigeno nel solfato ha otto elettroni, il che corrisponde ad un numero di ossidazione di  $(6 - 8) = -2$ . In pratica, il numero di elettroni posseduti dall'atomo neutro isolato di un elemento è assunto come riferimento, e il NO rappresenta il numero di elettroni *perduti formalmente* dall'atomo per formare una data specie chimica, in cui un certo numero di elettroni (pari al NO) gli vengono sottratti da elementi più elettronegativi ad esso legato. S'intende che la perdita di un numero di elettroni negativo significa acquisto di elettroni.

Il NO è un modo rudimentale di mappare la distribuzione della carica elettrica in una specie chimica, attribuendo gli elettroni di legame, che di norma sono condivisi fra due atomi legati, interamente all'atomo più elettronegativo. In questo modello brutale della distribuzione della carica elettrica, una specie chimica è pensata, in astratto, essere costituita da anioni e cationi monoatomici, ciascuno recante un numero di cariche elementari (*carica elettrica formale*) uguale al suo numero di ossidazione (vedi Schema1 e Schema2).

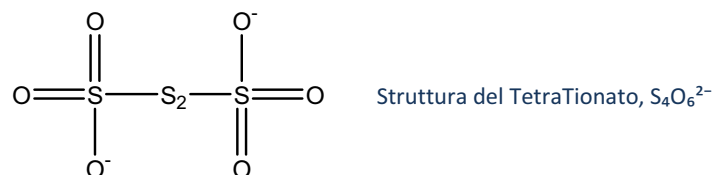
Un ovvio corollario della correlazione tra il NO di un elemento con la carica elettrica formale degli atomi che costituiscono una specie chimica è che la somma algebrica dei NO di tutti gli atomi è sempre nulla per una specie (molecola) neutra (come l'acido solfidrico) e pari al numero di cariche elettriche elementari per uno ione molecolare (come il solfato). Da un punto di vista complessivo, ciò è esattamente quanto si otterrebbe se una specie chimica fosse costituita da anioni e cationi monoatomici, ciascuno con un numero di cariche elementari pari al suo numero di ossidazione.

La relazione fra la carica elettrica recata da un elemento e il NO è evidente per gli ioni monoatomici, che hanno sempre un numero di ossidazione pari alla loro carica netta. Per esempio, il NO del cloro in Cl<sup>-</sup> è -1, e i NO del ferro in Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> sono rispettivamente +2 e +3.

L'idea che l'acido solfidrico sia costituito da ioni H<sup>+</sup> e S<sup>2-</sup> (Schema 1), o che il solfato sia costituito da ioni S<sup>6+</sup> e O<sup>2-</sup> (Schema 2), è naturalmente lontana dalla realtà. Cionondimeno, il rudimentale modello della distribuzione della carica di ioni e molecole basato sul numero di ossidazione si è dimostrato nel corso di molti anni di grande utilità.

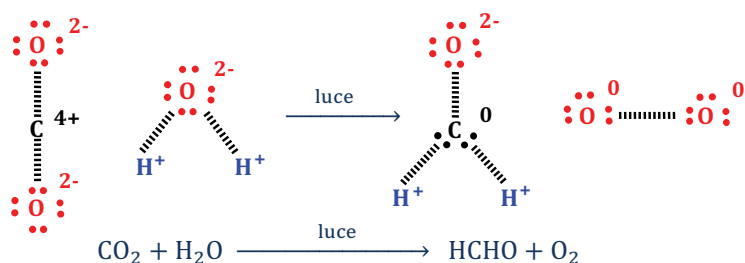
Per attribuire il numero di ossidazione a un elemento in un dato composto, non è, fortunatamente, quasi mai necessario ricorrere alla definizione, cioè alla formula di struttura e al conteggio degli elettroni. Infatti, lo studio dei numeri di ossidazione degli elementi, nei loro vari composti, ha consentito di formulare un certo numero di semplici regole che consentono di attribuire i NO agli elementi nei loro composti più comuni quasi a colpo d'occhio. Tali regole sono studiate nei corsi di chimica generale e sono ricordate sinteticamente nella Tabella 1.1. Applicando le regole 7 e 2 della Tabella 1.1, si vede che il numero di ossidazione dell'azoto nell'ammoniaca, NH<sub>3</sub>, deve essere - 3. Applicando le regole 2 e 8, il numero di ossidazione del cloro nell'ipoclorito, ClO<sup>-</sup>, deve

essere +1. Applicando la regola 8, si vede che il numero di ossidazione dello iodio nel triioduro,  $I_3^-$ , è  $-1/3$ ; il numero di ossidazione frazionario dello iodio nel triioduro può destare sorpresa poiché, secondo la definizione, il NO dovrebbe essere un intero; infatti il NO di  $-1/3$  dello iodio nel triioduro è il risultato medio del fatto che due dei tre atomi di iodio hanno NO zero, e il terzo ha NO = -1. Un caso analogo a quello del triioduro si verifica per il NO dello zolfo nell'anione tetrationato,  $S_4O_6^{2-}$ , che in base alla regola 5 risulta essere +2.5. Di fatto, in  $S_4O_6^{2-}$  vi sono due atomi di zolfo con numero di ossidazione +5 e due atomi di zolfo con numero di ossidazione zero:



Numeri di ossidazione frazionari sono solo possibili in specie chimiche *poliatomiche* che contengono più di un atomo dello stesso elemento.

Sulla base del numero di ossidazione è possibile dare una risposta immediata alle questioni riguardanti la natura redox di una certa reazione. Una reazione sarà chiamata di OssidoRiduzione se e solo se si può stabilire che il numero di ossidazione (ossia la carica elettrica formale) di almeno due elementi partecipanti alla reazione è cambiato in senso opposto passando dai reagenti ai prodotti. L'elemento, il cui numero di ossidazione aumenta, è ossidato e perde durante la reazione, per ciascun atomo dell'elemento, un numero di elettroni pari alla differenza fra il suo numero di ossidazione nei prodotti e il suo numero di ossidazione nei reagenti. Per contro, l'elemento il cui numero di ossidazione diminuisce è ridotto, e acquista un numero di elettroni, per ciascun atomo ridotto, pari alla differenza fra il suo numero di ossidazione nei reagenti e il suo numero di ossidazione nei prodotti.



Schema 3 - Riarrangiamento delle cariche elettriche formali nella reazione redox  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCHO + O_2$  descritto sulla base del modello del numero di ossidazione.

Per esempio, nella reazione (1.1),  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCHO + O_2$ , due atomi di ossigeno cambiano il loro numero di ossidazione da -2, fra i reagenti, a zero fra i prodotti, e quindi

sono ossidati, perdendo complessivamente quattro elettroni; per contro, l'atomo di carbonio è ridotto poiché il suo numero di ossidazione diminuisce da +4 (fra i reagenti) a zero (fra i prodotti), acquistando complessivamente quattro elettroni. Quindi, la reazione (1.1) è una reazione redox, in cui sono scambiati quattro elettroni fra due atomi di ossigeno, che sono ossidati, e un singolo atomo di carbonio che è ridotto durante la reazione. Nello Schema3 si può vedere quale sia la cruda rappresentazione della reazione  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCHO + O_2$  fornita dal modello del numero di ossidazione.

Gli elettroni sono specie chimiche estremamente reattive che non esistono, allo stato libero, nelle soluzioni e nei comuni sistemi chimici (se non a concentrazioni evanescentemente basse). Ciò implica che la cessione di elettroni da parte della specie che si ossida deve avvenire in maniera strettamente integrata con l'acquisto di elettroni da parte della specie che si riduce, in modo che, nella reazione di OssidoRiduzione, il numero di elettroni ceduti sia uguale al numero di elettroni acquistati. Cioè, in una reazione di OssidoRiduzione non sono consumati né creati elettroni liberi ma solo trasferiti.

Le reazioni di OssidoRiduzione devono essere scritte in modo che le masse e le cariche di reagenti e prodotti siano bilanciate. Lo stesso numero di atomi di un dato tipo deve apparire fra i reagenti e i prodotti, e la somma delle cariche elettriche di tutte le specie chimiche sulla sinistra dell'equazione (reagenti) deve essere uguale alla somma delle cariche elettriche di tutte le specie chimiche sulla destra (prodotti). Il bilanciamento delle cariche garantisce che il numero di elettroni prodotti dall'elemento che si ossida è identico al numero di elettroni consumati dall'elemento che si riduce.

In soluzione acquosa molte reazioni di OssidoRiduzione producono o consumano ossigeno o idrogeno, benché questi elementi, in molti casi, non siano né ossidati né ridotti. La reazione redox è correttamente bilanciata se è anche bilanciata rispetto all'ossigeno e all'idrogeno. Per consistenza, le specie chimiche adoperate per bilanciare ossigeno e idrogeno variano a secondo se l'ambiente in cui è condotta la reazione redox è acido o basico. In ambiente acido, l'ossigeno è bilanciato aggiungendo molecole  $H_2O$  fra i reagenti o i prodotti, secondo necessità, e l'idrogeno aggiungendo ioni  $H^+$ . In ambiente basico, si preferisce impiegare  $H_2O$  e  $OH^-$ , secondo necessità, per aggiungere ossigeno e idrogeno fra i reagenti o i prodotti.

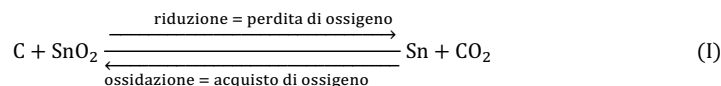
Anche le altre specie chimiche che compaiono come reagenti o prodotti di una reazione redox devono corrispondere alle specie chimiche realmente presenti *nell'ambiente chimico* in cui ha luogo la reazione redox. Per esempio, in soluzioni acquose, l'acido nitrico,  $HNO_3$ , che è un acido forte completamente dissociato in acqua, deve essere scritto  $NO_3^-$  (poiché la specie  $HNO_3$  non esiste in acqua). Del resto l'acido nitroso, che è un acido debole può essere scritto  $HNO_2$  o  $NO_2^-$ , rispettivamente se il pH della soluzione è minore o maggiore del  $pK_a$  ( $= 3.15$ ) dell'acido.

Dopo aver scritto una reazione redox, è sempre opportuno controllare che masse e carica siano bilanciate.

**Nota 1.2** Ossidazione è guadagno di ossigeno o perdita di idrogeno.  
Riduzione è guadagno di idrogeno o perdita di ossigeno.

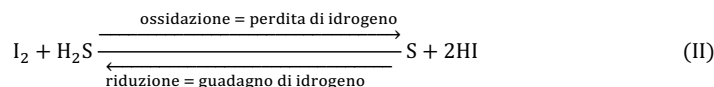
Presentemente, *ossidazione* significa che un elemento ha perso elettroni e *riduzione* significa che un elemento ha guadagnato elettroni. Tuttavia, i chimici antichi che conoscevano poco di elettroni, di struttura elettronica degli atomi e delle molecole usavano idee più semplici per capire quando un composto o una specie chimica si ossidava e quando, invece, si riduceva. Un composto è ossidato quando viene trasformato in un altro composto che contiene un numero di atomi di ossigeno maggiore di quello iniziale. Vi sono innumerevoli esempi che questa visione è generalmente corretta, anche se molte ossidazioni avvengono senza guadagno di ossigeno.

Per esempio, molti elementi si trovano in natura sotto forma di ossidi e l'estrazione di questi elementi dai loro minerali dipende da una reazione di riduzione in cui si ha perdita di ossigeno da parte del minerale ridotto e guadagno di ossigeno da parte del riducente. Lo stagno si trova in molte regioni della terra sotto forma di cassiterite,  $\text{SnO}_2(\text{s}\downarrow)$ , ed è estratto allo stato metallico riscaldando con carbone:



In questo processo lo stagno è ridotto poiché perde ossigeno e il carbonio, che acquista ossigeno, è ossidato. Si perviene allo stesso risultato usando il NO.

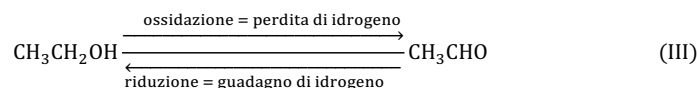
L'idea che un composto si ossidi quando perde idrogeno è, esemplificata dalla reazione dello iodio,  $\text{I}_2$ , con acido solfidrico:



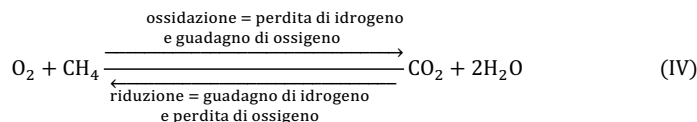
Nella reazione (II), l'acido solfidrico è ossidato poiché perde idrogeno, mentre lo iodio è ridotto poiché acquista idrogeno. Lo stesso risultato è ottenuto considerando la variazione dei NO di iodio e zolfo.

Tuttavia, la definizione di ossidazione e riduzione come processi di perdita o acquisto di elettroni è più generale.

Le vecchie definizioni di ossidazione e riduzione, connesse con la perdita di idrogeno e ossigeno, sono ancora in uso per le reazioni redox che coinvolgono composti organici, poiché consentono, a colpo d'occhio, di stabilire il composto che si ossida e il composto che si riduce. Per esempio, è subito evidente che la conversione dell'etanolo,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , alla corrispondente aldeide, *acetaldeide*,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  corrisponde all'ossidazione di un atomo di carbonio che perde idrogeno:



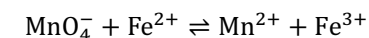
Del resto, la combustione di un idrocarburo è un'ossidazione del carbonio dell'idrocarburo che acquista ossigeno, e una riduzione dell'ossigeno che acquista idrogeno:



Il problema di scrivere correttamente, cioè rispettando tutte le condizioni enunciate sopra, un'equazione chimica che rappresenta una reazione redox si pone quando, per esempio, una reazione redox è assegnata menzionando soltanto i reagenti e i prodotti principali della reazione e/o descrivendo in maniera sintetica i processi di ossidazione e riduzione che hanno luogo durante la reazione redox. Si può, per esempio, nel linguaggio chimico corrente, far riferimento alla reazione redox in cui il permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , aggiunto a una soluzione di acido solforico che contiene Ferro(+2) produce l'ossidazione di quest'ultimo a Ferro(+3), mentre il permanganato si riduce a Manganese (+2). Ma qual è l'equazione chimica che rappresenta il processo descritto? Conviene risolvere la questione applicando una precisa strategia che potrebbe essere come segue.

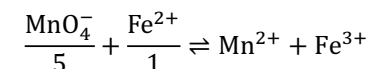
1. Scrivere un'equazione chimica mettendo come reagenti le formule, correttamente scritte, del composto che si ossida e di quello che si riduce. Analogamente, scrivere come prodotti le formule dei composti prodotti dalla reazione. Prego nota, che a un livello elementare, sono sempre assegnati, in un modo o nell'altro, sia i reagenti che i prodotti principali di una reazione di OssidoRiduzione (cioè le specie che contengono gli atomi che in effetti si ossidano e si riducono). Infatti, il problema di scrivere una reazione di OssidoRiduzione assegnando solo i reagenti della reazione è un problema molto più difficile che richiede una conoscenza della reattività delle varie sostanze. Con la pratica si può guadagnare una conoscenza delle proprietà redox delle sostanze che può essere utile nel prevedere i prodotti di reazione quando siano dati solo i reagenti.

Per il caso descritto sopra, traducendo in formule ciò che è stato enunciato a parole, si ha:



È facile vedere che ciò che abbiamo scritto non soddisfa quasi nessuno dei criteri enunciati sopra.

2. Scrivere sotto la formula della sostanza che si riduce un numero che corrisponde al numero di elettroni che essa acquista per trasformarsi nel prodotto indicato sulla destra. Analogamente, scrivere sotto la formula della sostanza che si ossida il numero di elettroni che essa trasferisce per trasformarsi nel prodotto. Si ha:



Prego nota, che per eseguire questa operazione occorre valutare il NO dell'elemento che si ossida e di quello che si riduce fra i reagenti e fra i prodotti. La cifra 5 sotto il permanganato rappresenta il numero di elettroni che è necessario per portare il manganese dallo stato di ossidazione +7 ( $\text{MnO}_4^-$ ) allo stato di ossidazione +2 ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Analogamente la cifra 1 sotto il ferro indica che occorre trasferire 1 elettrone affinché il

**Nota 1.3** Disproporzione e Comproporzione

Molti elementi possono esistere in più di due stati di ossidazione in specie chimiche diverse. In tali casi una specie chimica che contiene l'elemento in uno stato di ossidazione intermedio, fra uno più alto e uno più basso, può *disproporzionare*. Con tale termine è indicata una reazione autoredox in cui si ha un trasferimento di elettroni fra atomi di uno stesso elemento in uno stato di ossidazione intermedio, e vengono prodotte specie che contengono l'elemento in uno stato di ossidazione più alto e più basso di quello iniziale. Probabilmente la reazione di disproporzione più nota è quella dell'acqua ossigenata, in cui gli atomi di ossigeno nello stato di ossidazione -1 (in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sono rinvenuti, a seguito della reazione di disproporzione (I), negli stati di ossidazione 0 (O<sub>2</sub>) e -2 (H<sub>2</sub>O):

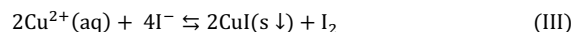


Quando la costante di equilibrio della reazione di disproporzione è elevata, l'elemento nello stato di ossidazione intermedio è instabile e tende a trasformarsi spontaneamente negli stati di ossidazione inferiori e superiori. Questo è il caso dell'acqua ossigenata. Infatti, la reazione (I) produce calore e ossigeno e può risultare in un rapido aumento della pressione ed eventuali esplosioni, se l'acqua ossigenata è conservata in contenitori chiusi.

La disproporzione del Rame(+1) a rame metallico e Rame(+2) è un'altra famosa reazione di disproporzione che verrà menzionata varie volte in quel che segue:

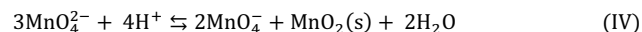


Anche la reazione (II) ha una costante di equilibrio elevata, per cui, se si dissolve solfato rameoso, Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in acqua si deposita rame metallico e si produce Cu<sup>2+</sup> nella soluzione. La concentrazione di Cu<sup>+</sup> in soluzione è in genere molto bassa. Tuttavia l'aggiunta di ioduro, I<sup>-</sup>, a una soluzione che contiene Cu<sup>2+</sup>, produce esclusivamente Rame(+1), che precipita sotto forma di ioduro rameoso, CuI(s↓), insolubile:



La reazione (III) mostra che lo stato di ossidazione +1 del rame può essere *stabilizzato* precipitando Cu<sup>+</sup> da una sua soluzione sotto forma di un suo sale insolubile. Un altro modo comune di stabilizzare gli stati di ossidazione instabili degli elementi è di trasformarli in appropriati complessi. Per esempio, il complesso Cu(CN)<sub>4</sub><sup>3-</sup>, che si forma se il solfato rameoso è dissolto in una soluzione di cianuro di sodio è stabile rispetto alla disproporzione.

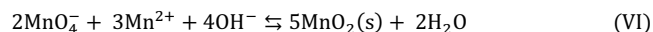
Del resto il manganato di potassio, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, dissolto in alcali produce una soluzione verde che è stabile. Se tale soluzione è acidificata, il manganato disproporziona secondo la reazione (IV):



Un'ovvia misura per stabilizzare il manganato è di rendere le sue soluzioni alcaline in modo da rimuovere H<sup>+</sup> coinvolto nella sua disproporzione.

Le reazioni di *comproporzione* sono, per definizione, reazioni redox inverse alla disproporzione. Due specie chimiche che contengono un elemento in due stati di ossidazione diversi possono comproporzionare per produrre, se esiste, uno stato di ossidazione intermedio a quelli originali.

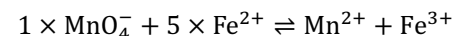
Un'importante reazione di comproporzione avviene, per esempio, fra il permanganato (i.e., MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) e Mn<sup>2+</sup> in ambiente neutro o leggermente alcalino:



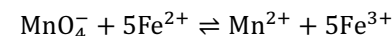
Il metodo volumetrico in cui una soluzione di Manganese(+2) è titolata con una soluzione standard di permanganato di potassio è noto come metodo di Volhard.

ferro passi da NO = +2 a NO = +3.

3. Moltiplicare ora la specie che si riduce per il numero scritto sotto la specie che si ossida e viceversa. Questa operazione serve a imporre la condizione che gli elettroni ceduti siano uguali a quelli acquistati. Si ha:



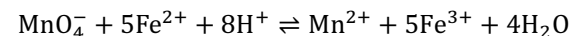
4. Se necessario, bilanciare le masse dell'elemento che si ossida e di quello che si riduce inserendo appropriati coefficienti davanti ai prodotti. Si ha:



5. Aggiungere, dove necessario, H<sup>+</sup>, se in soluzione acida, o OH<sup>-</sup>, se in soluzione alcalina, per bilanciare le cariche di reagenti e prodotti. Nel presente caso è stato specificato che la reazione avviene in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e quindi si ha:



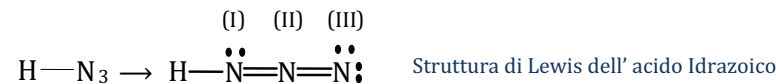
6. Controllare se la reazione è bilanciata rispetto a ossigeno e idrogeno e, in caso contrario, aggiungere un numero di molecole di acqua fra i reagenti o fra i prodotti in modo da ottenere il bilancio di ossigeno e idrogeno. Si ha:



7. Verificare che la reazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica. È possibile che, in taluni casi, tutti i coefficienti di reazione siano divisibili per un intero. In tal caso effettuare la divisione in modo che i coefficienti della reazione siano gli interi più piccoli possibile.

## ESEMPIO I

Sulla base della seguente formula di struttura dell'acido idrazoico, HN<sub>3</sub>, valutare il numero di ossidazione e la carica elettrica formale di ciascuno dei tre atomi di azoto. Quale NO si può attribuire all'azoto dalla formula HN<sub>3</sub>?



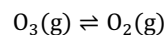
L'azoto atomico isolato ha nel guscio più esterno 5 elettroni. Intorno all'atomo di azoto indicato con (I), si contano 6 elettroni (i due elettroni del legame H-N gli sono completamente attribuiti). L'azoto (I) ha quindi sia una carica formale che NO = -1. Intorno all'azoto (II), si contano quattro elettroni ed esso ha quindi NO e carica formale +1. Infine, all'azoto (III) si possono attribuire sei elettroni e quindi una carica formale e NO di -1. Sulla base della formula HN<sub>3</sub> si può solo attribuire un valore medio al NO dei tre atomi di azoto, che è pari alla carica elettrica di N<sub>3</sub><sup>-</sup> diviso tre, cioè -1/3.

////



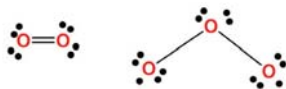
## ESEMPIO II

Valutare se la decomposizione dell'ozono,  $O_3(g)$ , ad ossigeno elementare,  $O_2(g)$ , secondo la reazione:



è un processo di natura redox. Bilanciare infine la reazione.

Le formule di struttura di ozono e ossigeno sono:



Gli elettroni di legame vengono ripartiti fra i due atomi legati, se essi sono identici. In tal modo si può vedere dalle formule di struttura che ciascun atomo di ossigeno è circondato da 6 elettroni sia in  $O_2$  che in  $O_3$ . Essendo anche 6 il numero di elettroni presenti nell'atomo neutro, O, ne consegue che il numero di ossidazione dell'ossigeno è zero sia nei reagenti che nei prodotti. Non essendovi variazione del NO dell'unico elemento coinvolto nella reazione se ne deduce, infine, che la reazione assegnata non è di natura redox. La reazione bilanciata è:  $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ .

////

## ESEMPIO III

Se a una soluzione acida per HCl, contenente un eccesso di ioduro di potassio (KI) si aggiunge dicromato,  $Cr_2O_7^{2-}$ , che è un forte ossidante, lo ioduro,  $I^-$ , si ossida a triioduro,  $I_3^-$ , mentre contestualmente il dicromato si riduce a  $Cr^{3+}$ .

Scrivere l'equazione redox bilanciata che rappresenta il processo descritto.

Seguendo i sette punti della procedura illustrata in questo paragrafo si ha:

- $Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + I_3^-$
- $\frac{Cr_2O_7^{2-}}{6} + \frac{I^-}{2/3} \rightleftharpoons Cr^{3+} + I_3^-$
- $3 \times \left(\frac{2}{3}Cr_2O_7^{2-} + 6I^- \right) \rightleftharpoons Cr^{3+} + I_3^-$  ( $\times 3$  per eliminare il coefficiente non intero)
- $2Cr_2O_7^{2-} + 18I^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + I_3^-$
- $2Cr_2O_7^{2-} + 18I^- \rightleftharpoons 4Cr^{3+} + 6I_3^-$
- $2Cr_2O_7^{2-} + 18I^- + 28H^+ \rightleftharpoons 4Cr^{3+} + 6I_3^-$
- $2Cr_2O_7^{2-} + 18I^- + 28H^+ \rightleftharpoons 4Cr^{3+} + 6I_3^- + 14H_2O$
- $Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$

////

## Problema I

Completa la seguente tabella inserendo il nome (del composto) e il numero di ossidazione di ciascun elemento nei composti riportati nella prima colonna:

| Formula               | Nome                | NO    | NO    | NO    | NO |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|-------|----|
| $H_4P_2O_7$           | Acido pirofosforico | H: +1 | O: -2 | P: +5 |    |
| $Fe_3O_4$             |                     |       |       |       |    |
| $Na_2S_4O_6$          |                     |       |       |       |    |
| $H_3PO_4$             |                     |       |       |       |    |
| $NaNO_3$              |                     |       |       |       |    |
| $NaNO_2$              |                     |       |       |       |    |
| $N_2H_4$              |                     |       |       |       |    |
| NO                    |                     |       |       |       |    |
| $H_2SO_3$             |                     |       |       |       |    |
| $H_2S_2O_3$           |                     |       |       |       |    |
| $K_2CrO_4$            |                     |       |       |       |    |
| $K_2Cr_2O_7$          |                     |       |       |       |    |
| $MnO_4^-$             |                     |       |       |       |    |
| $MnO_4^{2-}$          |                     |       |       |       |    |
| $MnO_2(s \downarrow)$ |                     |       |       |       |    |
| $KIO_3$               |                     |       |       |       |    |
| $BrO_3^-$             |                     |       |       |       |    |
| $H_2C_2O_4$           |                     |       |       |       |    |
| $H_3AsO_4$            |                     |       |       |       |    |
| $HAsO_2$              |                     |       |       |       |    |

## Problema II

Quando a una soluzione acida di acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) si aggiunge una soluzione di permanganato di potassio, si forma lo ione  $Mn^{2+}$  e ossigeno. Scrivere un'equazione bilanciata che rappresenta la reazione di redox descritta.

## Problema III

Quando a una soluzione acida di Acido Ipclocloroso ( $HClO$ ), si aggiunge ioduro di potassio, KI, si forma iodio,  $I_2$ , e cloruro. Scrivere un'equazione bilanciata che rappresenta la reazione di redox descritta.

## Problema IV

In soluzione acida il tiosolfato,  $S_2O_3^{2-}$ , riduce il triioduro,  $I_3^-$ , a ioduro e si forma l'anione tetratoato ( $S_4O_6^{2-}$ ). Scrivere un'equazione bilanciata corrispondente alla reazione descritta.

## Problema V

Lo zinco metallico si scioglie anche in soluzioni leggermente acide sotto forma di  $Zn^{2+}$ , producendo una vistosa effervescenza dovuta allo sviluppo di idrogeno gassoso. Scrivere un'equazione bilanciata corrispondente alla reazione descritta.

---

### Problema VI

Il permanganato è in soluzione acida un ossidante forte che si riduce a  $\text{Mn}^{2+}$ . Per contro l'acido ossalico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , è un energico riducente che si ossida ad anidride carbonica ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ). Qual è la reazione redox bilanciata fra permanganato e acido ossalico in soluzione acida?

---

### Problema VII

Il cromo nello stato di ossidazione + 2 può essere prodotto, in soluzione acida per HCl, sotto forma di  $\text{Cr}^{2+}$ .  $\text{Cr}^{2+}$  è, tuttavia, un riducente vigoroso e le sue soluzioni sono instabili poiché esso sviluppa idrogeno dall'acqua trasformandosi in  $\text{Cr}^{3+}$ . Qual è la reazione redox bilanciata attraverso cui  $\text{Cr}^{2+}$  si ossida a  $\text{Cr}^{3+}$ ?

---

### Problema VIII

Il bromo elementare è un ossidante più forte dello iodio, per cui lo ioduro può ridurre facilmente il bromo a bromuro. Qual è la reazione redox bilanciata di ossidazione dello ioduro con bromo?

---

### Problema IX

In soluzione alcalina l'Arsenico(+3) è presente sotto forma di arsenito,  $\text{AsO}_2^-$ , che per aggiunta di ipoclorito di sodio, NaClO, è ossidato a arseniato, con produzione di cloruro. Scrivere la reazione redox bilanciata corrispondente al processo descritto.

---

### Problema X

In soluzione acida l'acido tiosolfurico,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , è instabile rispetto alla disproporzione a bisolfato,  $\text{HSO}_4^-$ , e zolfo. Scrivere l'equazione bilanciata corrispondente alla disproporzione del tiosolfato in ambiente acido.

---

### Problema XI

In soluzione acida l'acido ipobromoso, HBrO, è instabile rispetto alla disproporzione a bromato,  $\text{BrO}_3^-$ , e bromuro. Scrivere l'equazione bilanciata corrispondente alla disproporzione dell'acido ipobromoso in ambiente acido.

---

### Problema XII

La disproporzione dell'acido nitroso in ambiente acido produce nitrato e ammonio. Scrivere la reazione bilanciata di disproporzione dell'acido nitroso.

---

### Problema XIII

In ambiente acido il bromato comproporziona con il bromuro producendo bromo. Scrivere la reazione corrispondente alla comproporzione del bromato con bromuro.

////

## 1.2 Reazioni Elettrochimiche o Semireazioni

La seconda strategia, per trattare le reazioni redox, è più elaborata ma permette di stabilire un reticolo di relazioni che consentono un'efficace classificazione dei processi redox, ne esaltano la flessibilità e agevolano il loro sviluppo quantitativo e teorico.

Essa è fondata su un'espansione dell'equazione chimica di una reazione di OssidoRiduzione, che rende immediatamente riconoscibile la sua natura redox, il numero di elettroni coinvolti e le specie chimiche che sono ossidate e ridotte.

In questa strategia si considera che il processo di scambio di elettroni fra un ossidante e un riducente avvenga formalmente in due steps distinti e integrati chiamati *reazioni elettrochimiche* o, più brevemente e frequentemente, *semireazioni*. La prima denominazione rileva che in ciascuno di tali steps compaiono esplicitamente (o fra i prodotti o fra i reagenti), gli elettroni,  $e^-$ , che recano una carica elettrica; la seconda rende esplicito il fatto che si tratta solo di uno dei due steps da cui è pensata essere costituita una reazione redox.

Nel primo step elettroni sono liberati dalla specie che si ossida nel *mezzo di reazione* (e.g., nell'acqua) attraverso una reazione elettrochimica o semireazione di ossidazione (in cui  $e^-$  è presente fra i prodotti). Strettamente integrato con il primo step, ha luogo un secondo step, in cui gli elettroni liberati nel mezzo (dal primo step) sono assunti dalla specie che si riduce attraverso una reazione elettrochimica o semireazione di riduzione (in cui  $e^-$  compare fra i reagenti).

Sia la semireazione di ossidazione sia quella di riduzione sono rappresentate da un'equazione bilanciata rispetto alle masse e alla carica, e una data reazione di OssidoRiduzione è rappresentata da un'equazione chimica che è una combinazione delle equazioni rappresentanti le due semireazioni.

In ossequio al fatto, già menzionato, che la concentrazione di  $e^-$  nel mezzo di reazione, e in particolare nell'acqua e nelle soluzioni di elettroliti (che sono i mezzi di reazione più frequenti), è sempre evanescentemente bassa, le due semireazioni che compongono una reazione redox sono combinate in modo da elidere gli elettroni che non compaiono esplicitamente nell'equazione che rappresenta una reazione di OssidoRiduzione, sebbene una reazione redox progredisca attraverso uno scambio di elettroni fra i reagenti, che a seguito del trasferimento elettronico sono trasformati in prodotti. Per esempio, la reazione redox (1.1) può essere espansa secondo il seguente schema:

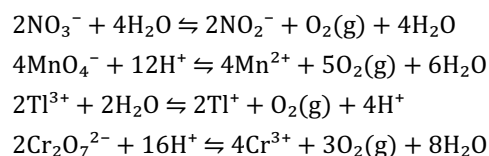


Il numero di reazioni redox che è stato osservato, in differenti contesti chimici, è molto grande, e ciascuna di queste reazioni osservate può, secondo la strategia delle semireazioni, essere disaggregata in due semireazioni. In generale, una semireazione è

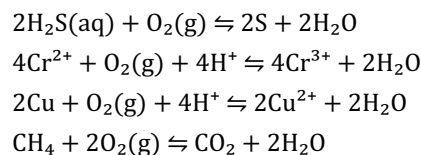


considerata *essere stata osservata*, se essa è stata ottenuta dalla disaggregazione di una reazione redox osservata. Quindi, sembrerebbe, a prima vista, che il numero di semireazioni osservate debba essere molto più grande di quello delle reazioni redox. Ciò non corrisponde alla realtà, poiché il numero di semireazioni osservate, sebbene ancora molto grande, è di gran lunga più piccolo di quello delle reazioni redox. La ragione è semplicemente che molte, in apparenza completamente diverse, reazioni redox possono condividere la stessa semireazione. Ciò viene svelato quando una reazione redox è disaggregata in due semireazioni.

Per esempio, la semireazione di ossidazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ , già osservata decomponendo la reazione redox (1.1),  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{O}_2$ , si può osservare anche decomponendo tutte le seguenti reazioni redox e molte altre:



Del resto la semireazione di riduzione inversa della precedente,  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ , può, analogamente, essere osservata decomponendo le seguenti reazioni redox e molte altre:



In effetti, le due semireazioni,  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  e  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ , non sono due semireazioni diverse, ma la stessa semireazione, in quanto il verso in cui una reazione o semireazione è scritta non ne modifica il significato chimico ma è solo una questione di gusti o di convenzioni. Quindi, in definitiva, tutte le reazioni redox elencate sopra consentono di osservare la semireazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  o, a seconda dei gusti, la semireazione  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tuttavia, l'esperienza di molti anni ha dimostrato che lasciare al gusto personale la scelta sul verso in cui una semireazione osservata è scritta, è fonte di una quantità di incomprensioni ed equivoci. Per evitare difficoltà, è bene quindi convenire definitivamente un verso, convenzionalmente assunto come positivo, secondo il quale le semireazioni osservate devono essere scritte.

La convenzione sul verso delle semireazioni ha avuto alterne vicende nel corso degli anni, ma, presentemente, la convenzione universalmente adottata prescrive che il verso positivo delle semireazioni sia quello della riduzione, in cui  $\text{e}^-$  compare fra i reagenti.

In sostanza, tutte le otto reazioni redox scritte sopra condividono la stessa semireazione che convenzionalmente è  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ .

Come risulterà evidente da quel che segue, non tutte le semireazioni osservate sono fra loro indipendenti. Cioè, una semireazione osservata può essere, per esempio, la somma o la differenza di altre semireazioni. O una semireazione osservata può risultare dalla combinazione di un'altra semireazione con una normale reazione chimica (e.g., una reazione di formazione di complesso o di precipitato). Quindi, fra il gran numero di semireazioni osservate si può scegliere un numero ristretto di semireazioni indipendenti, e considerare tutte le altre come combinazione delle semireazioni indipendenti o di una semireazione indipendente e di una reazione chimica. Il numero di semireazioni indipendenti osservate si riduce a poche centinaia, a fronte di un numero sterminato di reazioni redox. Queste primordiali semireazioni, da cui tutte le altre sono derivate, che coinvolgono i vari elementi nei loro vari stati di ossidazione, sono raccolte in un elenco che è chiamato *Serie Elettrochimica degli elementi* (o brevemente SE). Una tavola della SE può avere l'aspetto della Figura 1.1, in cui le semireazioni di riduzione sono elencate alfabeticamente secondo il nome dell'elemento che è ridotto nella semireazione. Il reagente che è ridotto durante una qualunque semireazione estratta dalla SE, ha le potenzialità di un ossidante (i.e., un accettore di elettroni); il prodotto di una qualunque semireazione estratta dalla SE ha le potenzialità di un riducente. Infatti, una breve riflessione mostrerà che una semireazione ha un significato molto intrigante, nel senso che essa trasforma una specie che è un accettore di elettroni, in una specie che è un donatore di elettroni. Cioè, una semireazione stabilisce fra la specie ossidata e quella ridotta una relazione che è analoga a quella che connette una base al suo acido coniugato. È allora del tutto giustificato dire che la forma ossidata e la forma ridotta di una specie chimica costituiscono una *coppia redox*. Ciò semplicemente significa che è stata osservata una semireazione che connette le due specie della coppia redox.

La SE contiene le semireazioni indipendenti che sono state osservate disaggregando reazioni redox. Evidentemente in una tavola della SE non è indicato, né sarebbe utile indicare, a quale reazione redox una particolare semireazione sia connessa (cioè in quale contesto essa sia stata osservata). Una volta estratta da una particolare reazione redox osservata, una semireazione diventa un oggetto chimico autonomo dotato di vita propria.

Infatti, il processo di disaggregazione di reazioni redox osservate, da cui è stato costruito l'elenco di semireazioni della SE, può essere facilmente invertito, e due qualunque semireazioni della SE possono essere aggregate o combinate per produrre una reazione redox bilanciata.

Per esempio, supponi di estrarre dalla tavola della serie elettrochimica la semireazione di riduzione del bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) a bromuro:

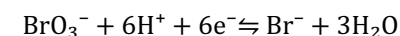


Figura 1.1 – Tavola della Serie Electrochimica (SE)

|   |                             |  |                            |
|---|-----------------------------|--|----------------------------|
| $\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ac}$   | $E^\circ = -2.20\text{V}$   | $\text{At}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{At}$   | $E^\circ = -0.3\text{V}$   |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$   | $E^\circ = 0.7996\text{V}$  | $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$  | $E^\circ = 1.692\text{V}$  |
| $\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$  | $E^\circ = 1.980\text{V}$   | $\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$  | $E^\circ = 1.401\text{V}$  |
| $\text{Ag}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{ac}^-$                                | $E^\circ = 0.643\text{V}$   | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$  | $E^\circ = 1.498\text{V}$  |
| $\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$   | $E^\circ = 0.0713\text{V}$  | $\text{Au}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$   | $E^\circ = 1.8\text{V}$    |
| $\text{AgBrO}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$                                   | $E^\circ = 0.546\text{V}$   | $\text{AuOH}^{2+} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.32\text{V}$   |
| $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$     | $E^\circ = 0.465\text{V}$   | $\text{AuBr}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Br}^-$   | $E^\circ = 0.959\text{V}$  |
| $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$                         | $E^\circ = 0.372\text{V}$   | $\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Br}^-$  | $E^\circ = 0.854\text{V}$  |
| $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$   | $E^\circ = 0.22233\text{V}$ | $\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$  | $E^\circ = 1.002\text{V}$  |
| $\text{AgCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$   | $E^\circ = -0.017\text{V}$  | $\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$            | $E^\circ = 1.45\text{V}$   |
| $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$                       | $E^\circ = 0.47\text{V}$    | $\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$      | $E^\circ = -1.24\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$                       | $E^\circ = 0.47\text{V}$    | $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 4\text{OH}^-$            | $E^\circ = -1.79\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$                     | $E^\circ = 0.4470\text{V}$  | $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = -0.870\text{V}$ |
| $\text{AgF} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{F}^-$   | $E^\circ = 0.779\text{V}$   | $\text{B}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = -0.481\text{V}$ |
| $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | $E^\circ = 0.1478\text{V}$  | $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$  | $E^\circ = -2.912\text{V}$ |
| $\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$   | $E^\circ = -0.152\text{V}$  | $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{Hg})$   | $E^\circ = -1.570\text{V}$ |
| $\text{AgIO}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{IO}_3^-$                                     | $E^\circ = 0.354\text{V}$   | $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba} + 2\text{OH}^-$                                 | $E^\circ = -2.99\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{2-}$                     | $E^\circ = 0.4573\text{V}$  | $\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$  | $E^\circ = -1.847\text{V}$ |
| $\text{AgNO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NO}^-$                                      | $E^\circ = 0.564\text{V}$   | $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$      | $E^\circ = -2.63\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$         | $E^\circ = 0.342\text{V}$   | $p\text{-benzoquinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons$<br>$\rightleftharpoons \text{hydroquinone}$ | $E^\circ = 0.6992\text{V}$ |
| $\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$      | $E^\circ = 0.739\text{V}$   | $\text{Bi}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$  | $E^\circ = 0.5\text{V}$    |
| $\text{Ag}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$   | $E^\circ = 1.9\text{V}$     | $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$  | $E^\circ = 0.308\text{V}$  |
| $\text{Ag}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+}$   | $E^\circ = 1.8\text{V}$     | $\text{Bi}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}^+$  | $E^\circ = 0.2\text{V}$    |
| $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O}$        | $E^\circ = 1.802\text{V}$   | $\text{Bi} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BiH}_3$  | $E^\circ = -0.8\text{V}$   |
| $2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$        | $E^\circ = 0.607\text{V}$   | $\text{BiCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$  | $E^\circ = 0.16\text{V}$   |
| $\text{AgOCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{OCN}^-$                                       | $E^\circ = 0.41\text{V}$    | $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$           | $E^\circ = -0.46\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$                             | $E^\circ = -0.691\text{V}$  | $\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.593\text{V}$  |
| $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$          | $E^\circ = -0.037\text{V}$  | $\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 0.320\text{V}$  |
| $\text{AgSCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$                                       | $E^\circ = 0.0895\text{V}$  | $\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 0.1583\text{V}$ |
| $\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SeO}_4^{2-}$                     | $E^\circ = 0.363\text{V}$   | $\text{Bk}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bk}^{3+}$  | $E^\circ = 1.67\text{V}$   |
| $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$                       | $E^\circ = 0.654\text{V}$   | $\text{Bk}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bk}$  | $E^\circ = -1.6\text{V}$   |
| $\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{WO}_4^{2-}$                       | $E^\circ = 0.4660\text{V}$  | $\text{Bk}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bk}^{2+}$  | $E^\circ = -2.8\text{V}$   |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$   | $E^\circ = -1.662\text{V}$  | $\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$   | $E^\circ = 1.087\text{V}$  |
| $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$                            | $E^\circ = -2.31\text{V}$   | $\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$  | $E^\circ = 1.066\text{V}$  |
| $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$                          | $E^\circ = -2.328\text{V}$  | $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 1.331\text{V}$  |
| $\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$     | $E^\circ = -2.33\text{V}$   | $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.574\text{V}$  |
| $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$                                  | $E^\circ = -2.069\text{V}$  | $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$          | $E^\circ = 1.596\text{V}$  |
| $\text{Am}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$   | $E^\circ = 2.60\text{V}$    | $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$                    | $E^\circ = 0.761\text{V}$  |
| $\text{Am}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}$   | $E^\circ = -1.9\text{V}$    | $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$               | $E^\circ = 1.482\text{V}$  |
| $\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}$   | $E^\circ = -2.048\text{V}$  | $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.423\text{V}$  |
| $\text{Am}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}^{2+}$   | $E^\circ = -2.3\text{V}$    | $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$                 | $E^\circ = 0.61\text{V}$   |
| $\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$                                       | $E^\circ = -0.608\text{V}$  | $(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HCN}$   | $E^\circ = 0.373\text{V}$  |
| $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$       | $E^\circ = 0.234\text{V}$   | $2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons (\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 0.330\text{V}$  |
| $\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$                | $E^\circ = 0.248\text{V}$   | $(\text{CNS})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CNS}$  | $E^\circ = -0.77\text{V}$  |
| $\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$              | $E^\circ = -0.68\text{V}$   | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$  | $E^\circ = -0.199\text{V}$ |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   | $E^\circ = 0.560\text{V}$   | $\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$  | $E^\circ = -3.02\text{V}$  |
| $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$      | $E^\circ = -0.71\text{V}$   | $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$  | $E^\circ = -2.868\text{V}$ |

Figura 1.1 – Tavola della Serie Electrochimica (SE)

|  |                             |  |                             |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{OH}^-$                   | $E^\circ = -3.02\text{V}$   | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.33\text{V}$    |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$  | $E^\circ = -0.403\text{V}$  | $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 4\text{OH}^-$                   | $E^\circ = -1.2\text{V}$    |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$                               | $E^\circ = -0.3521\text{V}$ | $\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = 1.35\text{V}$    |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg}) + 2\text{OH}^-$        | $E^\circ = -0.809\text{V}$  | $\text{CrO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.48\text{V}$    |
| $\text{CdSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SO}_4^{2-}$                        | $E^\circ = -0.246\text{V}$  | $\text{Cr(V)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(IV)}$   | $E^\circ = 1.34\text{V}$    |
| $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{OH}^-$              | $E^\circ = -0.658\text{V}$  | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$   | $E^\circ = -0.13\text{V}$   |
| $\text{CdO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$          | $E^\circ = -0.783\text{V}$  | $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$                                 | $E^\circ = -1.48\text{V}$   |
| $\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}$  | $E^\circ = -2.336\text{V}$  | $\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$  | $E^\circ = -3.03\text{V}$   |
| $\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Hg})$                               | $E^\circ = -1.437\text{V}$  | $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  | $E^\circ = 0.521\text{V}$   |
| $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$                                      | $E^\circ = 1.72\text{V}$    | $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$   | $E^\circ = 0.153\text{V}$   |
| $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$                                      | $E^\circ = 1.44\text{V}$    | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Hg})$   | $E^\circ = 0.345\text{V}$   |
|  |                             | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  | $E^\circ = 0.342\text{V}$   |
|  |                             | $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 4\text{NH}_3$                          | $E^\circ = -0.0057\text{V}$ |
| $\text{CeOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  | $E^\circ = 1.715\text{V}$   | $\text{Cu}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{l}^-$                                       | $E^\circ = -0.189\text{V}$  |
| $\text{Cf}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}^{3+}$                                      | $E^\circ = 3.3\text{V}$     | $\text{CuS} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{S}^{2-}$  | $E^\circ = -0.723\text{V}$  |
| $\text{Cf}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}^{2+}$                                      | $E^\circ = -1.6\text{V}$    | $\text{CuEDTA}^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{EDTA}^{4-}$                                 | $E^\circ = -0.214\text{V}$  |
| $\text{Cf}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}$  | $E^\circ = -1.94\text{V}$   | $\text{Cu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  | $E^\circ = 2.4\text{V}$     |
| $\text{Cf}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cf}$  | $E^\circ = -2.12\text{V}$   | $\text{Cu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$       | $E^\circ = 2.0\text{V}$     |
| $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$                                | $E^\circ = 1.358\text{V}$   | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_2^-$                           | $E^\circ = 1.103\text{V}$   |
| $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = 1.611\text{V}$   | $\text{CuI}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{I}^-$   | $E^\circ = 0.00\text{V}$    |
| $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.482\text{V}$   | $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$              | $E^\circ = -0.360\text{V}$  |
| $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$      | $E^\circ = 0.81\text{V}$    | $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$                                 | $E^\circ = -0.222\text{V}$  |
| $\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$                            | $E^\circ = 1.277\text{V}$   | $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = -0.080\text{V}$  |
| $\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = 1.645\text{V}$   | $2\text{D}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{D}_2$  | $E^\circ = -0.013\text{V}$  |
| $2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = 1.628\text{V}$   | $\text{Dy}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Dy}$  | $E^\circ = -2.2\text{V}$    |
| $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$     | $E^\circ = 1.570\text{V}$   | $\text{Dy}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Dy}$  | $E^\circ = -2.295\text{V}$  |
| $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$   | $E^\circ = 0.66\text{V}$    | $\text{Dy}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Dy}^{2+}$  | $E^\circ = -2.6\text{V}$    |
| $\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$   | $E^\circ = 0.76\text{V}$    | $\text{Er}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Er}$  | $E^\circ = -2.0\text{V}$    |
| $\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$                             | $E^\circ = 0.954\text{V}$   | $\text{Er}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Er}$  | $E^\circ = -2.331\text{V}$  |
| $\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$     | $E^\circ = 1.152\text{V}$   | $\text{Er}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Er}^{2+}$  | $E^\circ = -3.0\text{V}$    |
| $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | $E^\circ = 1.214\text{V}$   | $\text{Es}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Es}^{2+}$  | $E^\circ = -1.3\text{V}$    |
| $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.47\text{V}$    | $\text{Es}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Es}$  | $E^\circ = -1.91\text{V}$   |
| $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = 1.451\text{V}$   | $\text{Es}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Es}$  | $E^\circ = -2.23\text{V}$   |
| $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ | $E^\circ = 0.33\text{V}$    | $\text{Eu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$  | $E^\circ = -2.812\text{V}$  |
| $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$   | $E^\circ = 0.62\text{V}$    | $\text{Eu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}$  | $E^\circ = -1.991\text{V}$  |
| $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  | $E^\circ = 1.189\text{V}$   | $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$  | $E^\circ = -0.36\text{V}$   |
| $2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.39\text{V}$    | $\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}$   | $E^\circ = 3.053\text{V}$   |
| $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ +$   |                             |  |                             |

Figura 1.1 - Tavola della Serie Elettrochimica (SE)

|  |                             |  |                            |
|--|-----------------------------|--|----------------------------|
| $\text{HFeO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$        | $E^\circ = 2.08\text{V}$    | $\text{Ho}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ho}$  | $E^\circ = -2.1\text{V}$   |
| $\text{HFeO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = 2.07\text{V}$    | $\text{Ho}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ho}$  | $E^\circ = -2.33\text{V}$  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 0.16\text{V}$    | $\text{Ho}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{2+}$  | $E^\circ = -2.8\text{V}$   |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$                  | $E^\circ = 0.358\text{V}$   | $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$  | $E^\circ = 0.5355\text{V}$ |
| $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = 2.20\text{V}$    | $\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$   | $E^\circ = 0.620\text{V}$  |
| $\text{Fe}(\text{bipy})_2^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipy})_2^{2+}$              | $E^\circ = 0.78\text{V}$    | $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$  | $E^\circ = 0.536\text{V}$  |
| $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$              | $E^\circ = 1.03\text{V}$    | $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$                   | $E^\circ = 0.7\text{V}$    |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$              | $E^\circ = -0.56\text{V}$   | $\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = 1.601\text{V}$  |
| $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$              | $E^\circ = 1.147\text{V}$   | $2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = 1.439\text{V}$  |
| $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$              | $E^\circ = 1.06\text{V}$    | $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$                   | $E^\circ = 0.987\text{V}$  |
|  |                             | $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$                | $E^\circ = 0.485\text{V}$  |
| <b>Ferricinium<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> ⇌ Ferrocene</b>   | $E^\circ = 0.400\text{V}$   | $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.195\text{V}$  |
| $\text{Fm}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fm}^{2+}$  | $E^\circ = -1.1\text{V}$    | $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = 1.085\text{V}$  |
| $\text{Fm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fm}$  | $E^\circ = -1.89\text{V}$   | $\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$            | $E^\circ = 0.15\text{V}$   |
| $\text{Fm}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fm}$  | $E^\circ = -2.30\text{V}$   | $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}^- + 6\text{OH}^-$            | $E^\circ = 0.26\text{V}$   |
| $\text{Fr}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fr}$  | $E^\circ = -2.9\text{V}$    | $\text{In}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$  | $E^\circ = -0.14\text{V}$  |
| $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$  | $E^\circ = -0.549\text{V}$  | $\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+$   | $E^\circ = -0.40\text{V}$  |
| $\text{Ga}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$  | $E^\circ = -0.2\text{V}$    | $\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$  | $E^\circ = -0.49\text{V}$  |
| $\text{GaOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga} + \text{H}_2\text{O}$            | $E^\circ = -0.498\text{V}$  | $\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}^+$  | $E^\circ = -0.443\text{V}$ |
| $\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga} + 4\text{OH}^-$  | $E^\circ = -1.219\text{V}$  | $\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}$  | $E^\circ = -0.338\text{V}$ |
| $\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Gd}$  | $E^\circ = -2.279\text{V}$  | $\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In} + 3\text{OH}^-$                           | $E^\circ = -0.99\text{V}$  |
| $\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge}$  | $E^\circ = 0.24\text{V}$    | $\text{In}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{In} + 4\text{OH}^-$                         | $E^\circ = -1.007\text{V}$ |
| $\text{Ge}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge}$  | $E^\circ = 0.124\text{V}$   | $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{In} + 6\text{OH}^-$     | $E^\circ = -1.034\text{V}$ |
| $\text{Ge}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge}^{2+}$   | $E^\circ = 0.00\text{V}$    | $\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ir}$  | $E^\circ = 1.156\text{V}$  |
| $\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = -0.118\text{V}$  | $\text{IrCl}_6^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{3-}$                                      | $E^\circ = 0.8665\text{V}$ |
| $\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = -0.182\text{V}$  | $\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$                               | $E^\circ = 0.77\text{V}$   |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$  | $E^\circ = 0.000\text{V}$   | $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$     | $E^\circ = 0.098\text{V}$  |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{aq})$                                       | $E^\circ = -0.0927\text{V}$ | $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$  | $E^\circ = -2.931\text{V}$ |
| $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$  | $E^\circ = -2.23\text{V}$   | $\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La}$  | $E^\circ = -2.379\text{V}$ |
| $\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$                            | $E^\circ = 1.495\text{V}$   | $\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La} + 3\text{OH}^-$                           | $E^\circ = -2.90\text{V}$  |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$                 | $E^\circ = -0.8277\text{V}$ | $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$  | $E^\circ = -3.040\text{V}$ |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.776\text{V}$   | $\text{Lr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Lr}$  | $E^\circ = -1.96\text{V}$  |
| $\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf}$  | $E^\circ = -1.55\text{V}$   | $\text{Lu}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Lu}$  | $E^\circ = -2.28\text{V}$  |
| $\text{HfO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$          | $E^\circ = -1.724\text{V}$  | $\text{Md}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Md}^{2+}$  | $E^\circ = -0.1\text{V}$   |
| $\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = -1.505\text{V}$  | $\text{Md}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Md}$  | $E^\circ = -1.65\text{V}$  |
| $\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf} + 4\text{OH}^-$   | $E^\circ = -2.50\text{V}$   | $\text{Md}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Md}$  | $E^\circ = -2.40\text{V}$  |
| $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$  | $E^\circ = 0.851\text{V}$   | $\text{Mg}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$  | $E^\circ = -2.70\text{V}$  |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  | $E^\circ = 0.920\text{V}$   | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$  | $E^\circ = -2.372\text{V}$ |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$   | $E^\circ = 0.7973\text{V}$  | $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$                           | $E^\circ = -2.690\text{V}$ |
| $\text{Hg}_2(\text{ac})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{ac}^-$                      | $E^\circ = 0.512\text{V}$   | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$  | $E^\circ = -1.185\text{V}$ |
| $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$                        | $E^\circ = 0.139\text{V}$   | $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$  | $E^\circ = 1.5415\text{V}$ |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$                        | $E^\circ = 0.268\text{V}$   | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$           | $E^\circ = 1.224\text{V}$  |
| $\text{Hg}_2\text{HPO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{HPO}_4^{2-}$                  | $E^\circ = 0.636\text{V}$   | $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$   | $E^\circ = 0.558\text{V}$  |
| $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$                          | $E^\circ = -0.0405\text{V}$ | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$           | $E^\circ = 1.679\text{V}$  |
| $\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$      | $E^\circ = 0.123\text{V}$   | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.491\text{V}$  |
| $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$                | $E^\circ = 0.0977\text{V}$  | $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$          | $E^\circ = 0.595\text{V}$  |
| $\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = 1.034\text{V}$   | $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$       | $E^\circ = 0.60\text{V}$   |
| $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$                    | $E^\circ = 0.6125\text{V}$  | $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$                           | $E^\circ = -1.56\text{V}$  |

Figura 1.1 - Tavola della Serie Elettrochimica (SE)

|  |                            |   |                             |
|--|----------------------------|---|-----------------------------|
| $\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$                                | $E^\circ = 0.15\text{V}$   | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$                        | $E^\circ = 0.695\text{V}$   |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$                 | $E^\circ = 1.485\text{V}$  | $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$                         | $E^\circ = 1.229\text{V}$   |
| $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$  | $E^\circ = -0.200\text{V}$ | $\text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$                        | $E^\circ = 1.272\text{V}$   |
| $\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$                                | $E^\circ = -0.152\text{V}$ | $\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$          | $E^\circ = -0.076\text{V}$  |
| $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} + 45\text{H}^+ + 42\text{e}^- \rightleftharpoons 7\text{Mo} + 24\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 0.082\text{V}$  | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ | $E^\circ = -0.146\text{V}$  |
|  |                            | $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$                        | $E^\circ = 0.401\text{V}$   |
| $\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$                                | $E^\circ = 0.075\text{V}$  | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$             | $E^\circ = 2.076\text{V}$   |
| $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{OH}$                      | $E^\circ = 0.092\text{V}$  | $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$            | $E^\circ = 1.24\text{V}$    |
| $3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HN}_3$  | $E^\circ = -3.09\text{V}$  | $\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$                            | $E^\circ = 2.421\text{V}$   |
| $\text{N}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$   | $E^\circ = 1.275\text{V}$  | $\text{OH}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^{2-}$  | $E^\circ = 2.02\text{V}$    |
| $\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$                          | $E^\circ = 1.766\text{V}$  | $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$                                | $E^\circ = 0.878\text{V}$   |
| $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$             | $E^\circ = 2.65\text{V}$   | $\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$                     | $E^\circ = 0.838\text{V}$   |
| $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NO}_2^-$   | $E^\circ = 0.867\text{V}$  | $\text{OsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.02\text{V}$    |
| $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$  | $E^\circ = 1.065\text{V}$  | $\text{Os}(\text{bipy})_2^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os}(\text{bipy})_2^{2+}$                     | $E^\circ = 0.81\text{V}$    |
| $\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 1.035\text{V}$  | $\text{Os}(\text{bipy})_3^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$                     | $E^\circ = 0.80\text{V}$    |
| $2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.42\text{V}$   | $\text{P}(\text{rosso}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$                     | $E^\circ = -0.111\text{V}$  |
| $2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$                          | $E^\circ = 1.591\text{V}$  | $\text{P}(\text{bianco}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g})$                    | $E^\circ = -0.063\text{V}$  |
| $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$                         | $E^\circ = 0.76\text{V}$   | $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) + 3\text{OH}^-$            | $E^\circ = -0.87\text{V}$   |
| $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$                                   | $E^\circ = 0.983\text{V}$  | $\text{H}_2\text{P}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 2\text{OH}^-$                                  | $E^\circ = -1.82\text{V}$   |
| $2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$          | $E^\circ = 0.86\text{V}$   | $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$               | $E^\circ = -0.508\text{V}$  |
| $2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$                      | $E^\circ = 1.297\text{V}$  | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = -0.499\text{V}$  |
| $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$                                | $E^\circ = -0.46\text{V}$  | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$             | $E^\circ = -0.454\text{V}$  |
| $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$             | $E^\circ = -0.18\text{V}$  | $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$ | $E^\circ = -1.65\text{V}$   |
| $2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$                    | $E^\circ = 0.15\text{V}$   | $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{P} + 5\text{OH}^-$                | $E^\circ = -1.71\text{V}$   |
| $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                             | $E^\circ = 0.934\text{V}$  | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = -0.276\text{V}$  |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$                               | $E^\circ = 0.957\text{V}$  | $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$        | $E^\circ = -1.05\text{V}$   |
| $2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$                   | $E^\circ = 0.803\text{V}$  | $\text{Pa}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pa}$   | $E^\circ = -1.34\text{V}$   |
| $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$                           | $E^\circ = 0.01\text{V}$   | $\text{Pa}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pa}$   | $E^\circ = -1.49\text{V}$   |
| $2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$                  | $E^\circ = -0.85\text{V}$  | $\text{Pa}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pa}^{3+}$   | $E^\circ = -1.9\text{V}$    |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$  | $E^\circ = -2.71\text{V}$  | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$   | $E^\circ = -0.1262\text{V}$ |
| $\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$  | $E^\circ = -1.099\text{V}$ | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{Hg})$  | $E^\circ = -0.1205\text{V}$ |
| $\text{NbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NbO} + \text{H}_2\text{O}$                                | $E^\circ = -0.646\text{V}$ | $\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Br}^-$   | $E^\circ = -0.284\text{V}$  |
| $\text{NbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb} + 2\text{H}_2\text{O}$                                | $E^\circ = -0.690\text{V}$ | $\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$   |                             |

Figura 1.1 - Tavola della Serie Electrochimica (SE)

|  |                            |   |                             |
|--|----------------------------|---|-----------------------------|
| $\text{Pm}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pm}$   | $E^\circ = -2.2\text{V}$   | $\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$  | $E^\circ = -0.476\text{V}$  |
| $\text{Pm}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pm}^{2+}$   | $E^\circ = -2.6\text{V}$   | $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$                              | $E^\circ = 0.142\text{V}$   |
| $\text{Po}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Po}^{2+}$  | $E^\circ = 0.9\text{V}$    | $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SH}^- + \text{OH}^-$                           | $E^\circ = -0.478\text{V}$  |
| $\text{Po}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Po}$   | $E^\circ = 0.76\text{V}$   | $2\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$   | $E^\circ = -0.428\text{V}$  |
| $\text{Pr}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$   | $E^\circ = 3.2\text{V}$    | $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3$                    | $E^\circ = 0.564\text{V}$   |
| $\text{Pr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pr}$   | $E^\circ = -2.0\text{V}$   | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$                                       | $E^\circ = 2.010\text{V}$   |
| $\text{Pr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pr}$   | $E^\circ = -2.353\text{V}$ | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^-$                           | $E^\circ = 2.123\text{V}$   |
| $\text{Pr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pr}^{2+}$   | $E^\circ = -3.1\text{V}$   | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$                              | $E^\circ = 0.08\text{V}$    |
| $\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$   | $E^\circ = 1.18\text{V}$   | $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = -0.056\text{V}$  |
| $\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$                                      | $E^\circ = 0.755\text{V}$  | $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$                | $E^\circ = 0.449\text{V}$   |
| $\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$                             | $E^\circ = 0.68\text{V}$   | $2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$  | $E^\circ = -1.12\text{V}$   |
| $\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{OH}^-$                                  | $E^\circ = 0.14\text{V}$   | $2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$  | $E^\circ = -0.571\text{V}$  |
| $\text{PtO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                     | $E^\circ = 1.7\text{V}$    | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 0.172\text{V}$   |
| $\text{PtO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = 1.5\text{V}$    | $2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O}$    | $E^\circ = -0.22\text{V}$   |
| $\text{PtOH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$                        | $E^\circ = 1.2\text{V}$    | $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$             | $E^\circ = -0.93\text{V}$   |
| $\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtO} + \text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 1.01\text{V}$   | $\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3$  | $E^\circ = -0.510\text{V}$  |
| $\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 1.00\text{V}$   | $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = 0.152\text{V}$   |
| $\text{Pu}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pu}$   | $E^\circ = -2.031\text{V}$ | $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   | $E^\circ = 0.671\text{V}$   |
| $\text{Pu}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+}$   | $E^\circ = 1.006\text{V}$  | (senarmontite)  |                             |
| $\text{Pu}^{5+} + e^- \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$   | $E^\circ = 1.099\text{V}$  | $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   | $E^\circ = 0.649\text{V}$   |
| $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4$                   | $E^\circ = 1.325\text{V}$  | (valentinite)   |                             |
| $\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.062\text{V}$  | $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$           | $E^\circ = 0.581\text{V}$   |
| $\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ra}$   | $E^\circ = -2.8\text{V}$   | $\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$                        | $E^\circ = 0.212\text{V}$   |
| $\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$   | $E^\circ = -2.98\text{V}$  | $\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^-$                     | $E^\circ = -0.66\text{V}$   |
| $\text{Re}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Re}$   | $E^\circ = 0.300\text{V}$  | $\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$                 | $E^\circ = -0.59\text{V}$   |
| $\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 0.510\text{V}$  | $\text{Sc}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sc}$  | $E^\circ = -2.077\text{V}$  |
| $\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 0.2513\text{V}$ | $\text{Se} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$  | $E^\circ = -0.924\text{V}$  |
| $\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O}$                    | $E^\circ = 0.768\text{V}$  | $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$                            | $E^\circ = -0.399\text{V}$  |
| $\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- \rightleftharpoons \text{Re} + 8\text{OH}^-$                    | $E^\circ = -0.584\text{V}$ | $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$              | $E^\circ = 0.74\text{V}$    |
| $\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \rightleftharpoons \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$                     | $E^\circ = 0.368\text{V}$  | $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$                                       | $E^\circ = -0.082\text{V}$  |
| $\text{Rh}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rh}$   | $E^\circ = 0.600\text{V}$  | $\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se} + 6\text{OH}^-$                  | $E^\circ = -0.366\text{V}$  |
| $\text{Rh}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh}$   | $E^\circ = 0.758\text{V}$  | $\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$       | $E^\circ = 1.151\text{V}$   |
| $\text{RhCl}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$                                      | $E^\circ = 0.431\text{V}$  | $\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$           | $E^\circ = 0.05\text{V}$    |
| $\text{RhOH}_2^+ + \text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Rh} + \text{H}_2\text{O}$                      | $E^\circ = 0.83\text{V}$   | $\text{SiF}_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{F}^-$   | $E^\circ = -1.24\text{V}$   |
| $\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ru}$   | $E^\circ = 0.455\text{V}$  | $\text{SiO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$                           | $E^\circ = -0.8\text{V}$    |
| $\text{Ru}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+}$   | $E^\circ = 0.2487\text{V}$ | $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$                        | $E^\circ = 0.857\text{V}$   |
| $\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ru}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = 1.120\text{V}$  | $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$                  | $E^\circ = -1.697\text{V}$  |
| $\text{RuO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{RuO}_4^{2-}$  | $E^\circ = 0.59\text{V}$   | $\text{Sm}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Sm}^{2+}$  | $E^\circ = -1.55\text{V}$   |
| $\text{RuO}_4 + e^- \rightleftharpoons \text{RuO}_4^-$   | $E^\circ = 1.00\text{V}$   | $\text{Sm}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sm}$  | $E^\circ = -2.304\text{V}$  |
| $\text{RuO}_4 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$     | $E^\circ = 1.40\text{V}$   | $\text{Sm}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sm}$  | $E^\circ = -2.68\text{V}$   |
| $\text{RuO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 4\text{H}_2\text{O}$                       | $E^\circ = 1.038\text{V}$  | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$  | $E^\circ = -0.1375\text{V}$ |
| $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$                       | $E^\circ = 1.24\text{V}$   | $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$   | $E^\circ = 0.151\text{V}$   |
| $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$         | $E^\circ = 0.23\text{V}$   | $\text{Sn}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$       | $E^\circ = 0.142\text{V}$   |
| $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$                       | $E^\circ = 0.10\text{V}$   | $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                   | $E^\circ = -0.094\text{V}$  |
| $\text{Ru}(\text{en})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{en})_3^{2+}$                           | $E^\circ = 0.210\text{V}$  | $\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$                        | $E^\circ = -0.117\text{V}$  |
| $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$                           | $E^\circ = 0.86\text{V}$   | $\text{SnO}_2 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$                     | $E^\circ = -0.194\text{V}$  |

Figura 1.1 - Tavola della Serie Electrochimica (SE)

|   |                             |   |                             |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{OH}^-$                     | $E^\circ = -0.945\text{V}$  | $\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$   | $E^\circ = 0.062\text{V}$   |
| $\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$                   | $E^\circ = -0.909\text{V}$  | $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$        | $E^\circ = 0.327\text{V}$   |
| $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = -0.93\text{V}$   | $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$             | $E^\circ = -1.444\text{V}$  |
| $\text{Sr}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$  | $E^\circ = -4.10\text{V}$   | $\text{V}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}$  | $E^\circ = -1.175\text{V}$  |
| $\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$  | $E^\circ = -2.899\text{V}$  | $\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$  | $E^\circ = -0.255\text{V}$  |
| $\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{Hg})$   | $E^\circ = -1.793\text{V}$  | $\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$            | $E^\circ = 0.337\text{V}$   |
| $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr} + 2\text{OH}^-$                                 | $E^\circ = -2.88\text{V}$   | $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$            | $E^\circ = 0.991\text{V}$   |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$          | $E^\circ = -0.750\text{V}$  | $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  | $E^\circ = 0.957\text{V}$   |
| $\text{Ta}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ta}$  | $E^\circ = -0.6\text{V}$    | $\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2\text{V} + 5\text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = -0.242\text{V}$  |
| $\text{Tc}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tc}$  | $E^\circ = -0.400\text{V}$  | $\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ | $E^\circ = 1.00\text{V}$    |
| $\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                 | $E^\circ = 0.782\text{V}$   | $\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = -0.254\text{V}$  |
| $\text{Tc}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Tc}^{2+}$  | $E^\circ = 0.3\text{V}$     | $\text{V}(\text{phen})_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{phen})_3^{2+}$                  | $E^\circ = 0.14\text{V}$    |
| $\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \rightleftharpoons \text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O}$                    | $E^\circ = 0.472\text{V}$   | $\text{W}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{W}$  | $E^\circ = 0.1\text{V}$     |
| $\text{Tb}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$  | $E^\circ = 3.1\text{V}$     | $\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = -0.031\text{V}$  |
| $\text{Tb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Tb}$  | $E^\circ = -2.28\text{V}$   | $\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = -0.119\text{V}$  |
| $\text{Te} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$  | $E^\circ = -1.143\text{V}$  | $\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$                  | $E^\circ = -0.090\text{V}$  |
| $\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}$                                     | $E^\circ = -0.793\text{V}$  | $\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                | $E^\circ = 0.036\text{V}$   |
| $\text{Te}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te}$  | $E^\circ = 0.568\text{V}$   | $2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$      | $E^\circ = -0.029\text{V}$  |
| $\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$                      | $E^\circ = 0.593\text{V}$   | $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   | $E^\circ = 2.42\text{V}$    |
| $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te} + 6\text{OH}^-$                | $E^\circ = -0.57\text{V}$   | $\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$                | $E^\circ = 2.10\text{V}$    |
| $\text{TeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \rightleftharpoons \text{Te} + 4\text{H}_2\text{O}$                    | $E^\circ = 0.472\text{V}$   | $\text{XeF} + e^- \rightleftharpoons \text{Xe} + \text{F}^-$  | $E^\circ = 3.4\text{V}$     |
| $\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$         | $E^\circ = 1.02\text{V}$    | $\text{Y}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Y}$  | $E^\circ = -2.372\text{V}$  |
| $\text{Th}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Th}$  | $E^\circ = -1.899\text{V}$  | $\text{Yb}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Yb}^{2+}$  | $E^\circ = -1.05\text{V}$   |
| $\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$                      | $E^\circ = -1.789\text{V}$  | $\text{Yb}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Yb}$  | $E^\circ = -2.19\text{V}$   |
| $\text{Th}(\text{OH})_4 + 4e^- \rightleftharpoons \text{Th} + 4\text{OH}^-$                                 | $E^\circ = -2.48\text{V}$   | $\text{Yb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Yb}$  | $E^\circ = -2.76\text{V}$   |
| $\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$  | $E^\circ = -1.630\text{V}$  | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$  | $E^\circ = -0.7618\text{V}$ |
| $\text{Ti}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$  | $E^\circ = -0.9\text{V}$    | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg})$                                       | $E^\circ = -0.7628\text{V}$ |
| $\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                 | $E^\circ = -0.502\text{V}$  | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$          | $E^\circ = -1.215\text{V}$  |
| $\text{Ti}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$  | $E^\circ = -1.37\text{V}$   | $\text{ZnSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$                     | $E^\circ = -0.7993\text{V}$ |
| $\text{TiOH}_3^+ + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$                 | $E^\circ = -0.055\text{V}$  | $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$                      | $E^\circ = -1.199\text{V}$  |
| $\text{Ti}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$  | $E^\circ = -0.336\text{V}$  | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$                           | $E^\circ = -1.249\text{V}$  |
| $\text{Ti}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{Hg})$   | $E^\circ = -0.3338\text{V}$ | $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$                  | $E^\circ = -1.260\text{V}$  |
| $\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^+$  | $E^\circ = 1.252\text{V}$   | $\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$                | $E^\circ = -1.553\text{V}$  |
| $\text{Ti}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$  | $E^\circ = 0.741\text{V}$   | $\text{Zr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 4\text{OH}^-$      | $E^\circ = -2.36\text{V}$   |
| $\text{TlBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{Br}^-$  | $E^\circ = -0.658\text{V}$  | $\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Zr}$  | $E^\circ = -1.45\text{V}$   |
| $\text{TlCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{Cl}^-$  | $E^\circ = -0.5568\text{V}$ |   |                             |
| $\text{TlI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti} + \text{I}^-$  | $E^\circ = -0.752\text{V}$  |   |                             |
| $\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{Ti}^+ +$                      |                             |   |                             |

**Nota 1.4** Numero di Ossidazione e/o Semireazioni?

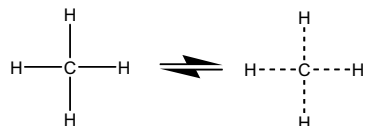
Il numero di elettroni di un atomo neutro isolato compensa esattamente la sua carica nucleare. Ciò può non avvenire esattamente quando un atomo è parte di una molecola o di uno ione molecolare, in cui è legato ad altri atomi che hanno differente *Elettronegatività*.

Se un atomo legato si ritrova con meno elettroni dell'atomo neutro, esso risulterà carico positivamente, e viceversa se esso si ritrova con un numero di elettroni maggiore.

Gli elettroni tendono a muoversi da locazioni cariche negativamente a locazioni cariche positivamente. Quindi, per predire e descrivere lo spostamento degli elettroni, è essenziale stabilire se un atomo, in una data specie chimica, è in uno stato di sbilanciamento della carica elettrica, e la direzione e l'entità di tale sbilanciamento. Questo è l'obiettivo del modello di una specie chimica basato sul numero di ossidazione. Il numero di ossidazione è un parametro che indica se un atomo in un dato composto si trova in uno stato di sbilanciamento della carica elettrica.

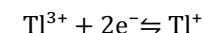
Tuttavia, il grado di sbilanciamento della carica elettrica intorno a un nucleo in una specie chimica è difficile da descrivere esattamente. Il modello NO taglia corto su tale difficoltà e postula, semplicemente, che un atomo, in una data specie chimica, può solo essere portatore di un numero intero di cariche elementari positive o negative. Questo numero è il numero di ossidazione (NO). Pertanto, il numero di ossidazione di un atomo in uno stato legato esprime solo una carica elettrica formale attribuita a un dato atomo sulla base della sua *Elettronegatività* e di quella degli atomi a cui esso è legato. In generale, la carica reale recata dall'atomo sarà diversa dal suo NO, eccetto che per gli ioni monoatomici in cui la carica elettrica formale e reale coincidono. Ma il modello del numero di ossidazione è un modello del *tutto o niente*, nel senso che non ammette la condivisione di carica elettrica (elettroni) fra due atomi legati. La carica formale su un atomo può solo variare in steps interi della carica elementare. Nel modello NO, si assume che una variazione della carica formale di un atomo in senso positivo corrisponde a una reale perdita di uno o più elettroni, mentre una variazione della carica formale in senso negativo corrisponde al reale acquisto di uno o più elettroni. Cioè, le cariche formali sono trattate *sic et simpliciter* come cariche elementari reali. Una reazione di OssidoRiduzione corrisponde alla variazione in senso opposto della carica formale attribuita a due atomi presenti in due specie chimiche coinvolte nella reazione.

Nel modello delle reazioni redox basato sulle semireazioni, non è postulata alcuna distribuzione della carica elettrica all'interno di una specie chimica. La capacità di cedere o acquistare elettroni è una caratteristica attribuita a una specie chimica nella sua interezza e non a un singolo atomo da cui essa è costituita. Tale capacità di una specie chimica è descritta da una semireazione che stabilisce e certifica la reattività di una specie chimica come potenziale elettrone accettore o potenziale elettrone donatore. Per esempio, il metano, CH<sub>4</sub>, è per il modello delle semireazioni, un riducente a causa del fatto che la semireazione CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + 8H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> è osservata disaggregando molte reazioni redox osservate. Per il modello del NO il carbonio nel metano:

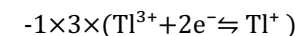
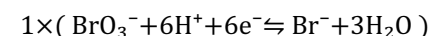


ha otto elettroni, quattro in più dell'atomo di carbonio neutro, e una carica formale di -4 cariche elementari. L'eccesso di carica negativa del carbonio conferisce alla molecola di metano le potenzialità di un riducente. Si può dire che il metano si ossida o che il carbonio del metano si ossida a seconda si pensi alla strategia delle semireazioni o a quella del NO. Nella pratica le due strategie sono usate in modo inestricabile come si può dedurre dal fatto che per bilanciare una semireazione si impiega, anche se ciò non è strettamente necessario, il numero di ossidazione.

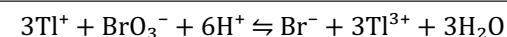
e la semireazione di riduzione dello ione Tl<sup>3+</sup> a Tl<sup>+</sup>:



Queste due semireazioni, così come qualunque altra coppia di semireazioni estratte dalla tavola della Serie Elettrochimica, si possono combinare in modo da elidere gli elettroni secondo il seguente schema, per produrre una reazione redox che è descritta come ossidazione del Tallio(+1) da parte del bromato:



⇓ Reazione di OssidoRiduzione ⇓



Ovviamente, dipendentemente dal caso, la reazione redox prodotta dall'aggregazione di due semireazioni, può essere una reazione redox già osservata. Per esempio, potrebbe accadere che le semireazioni BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6H<sup>+</sup> + 6e<sup>-</sup> ⇌ Br<sup>-</sup> + 3H<sub>2</sub>O e Tl<sup>3+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Tl<sup>+</sup>, siano presenti nella SE perché dedotte dal processo di disaggregazione della reazione redox 3Tl<sup>+</sup> + BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6H<sup>+</sup> ⇌ Br<sup>-</sup> + 3Tl<sup>3+</sup> + 3H<sub>2</sub>O, osservata in una precisa circostanza. Il processo di aggregazione di semireazioni non avrebbe, in tale ipotetico caso, prodotto niente di nuovo, avendo semplicemente riaggregato ciò che era stato disaggregato. Tuttavia, è evidente che, in un gran numero di casi, il processo di aggregazione produrrà una reazione redox che, in effetti, è nuova, nel senso che non è stata mai osservata da alcuno in laboratorio o altrove. Queste nuove reazioni redox sono prive di significato? Tuttavia, la flessibilità delle semireazioni e reazioni redox è tale che tutte le reazioni redox, anche quelle eventualmente nuove, generate da un processo di aggregazione di semireazioni osservate hanno la stessa validità e significato delle reazioni redox effettivamente osservate. Quindi, il processo di aggregazione di semireazioni osservate della SE è un potente mezzo per immaginare nuove reazioni redox.

Il processo di aggregazione di semireazioni estratte dalla SE è molto semplice, e l'unica restrizione che deve assolutamente essere rispettata è che ciascuna semireazione aggregata deve essere moltiplicata per un appropriato coefficiente intero in modo che lo stesso numero di elettroni, e<sup>-</sup>, compaia nelle due semireazioni di riduzione. Una delle due semireazioni deve poi essere invertita in modo che gli elettroni si elidano. Infine, le due semireazioni sono sommate. In pratica, se si conviene che moltiplicare una semireazione per -1 significa invertirla, uno dei due coefficienti per cui le semireazioni sono moltiplicate deve essere un intero negativo. Ciò si può vedere dall'esempio precedente in cui la semireazione Tl<sup>3+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Tl<sup>+</sup>, è stata moltiplicata per 3 in modo che nella semireazione di riduzione fossero consumati 6 elettroni (come nella semireazione BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6H<sup>+</sup> + 6e<sup>-</sup> ⇌ Br<sup>-</sup> + 3H<sub>2</sub>O) e quindi invertita moltiplicando per -1.



**Nota 1.5** Bilanciare una semireazione o reazione redox senza impiegare il NO

Nella strategia delle semireazioni non è necessario identificare un particolare atomo che si riduce durante una semireazione ed è, quindi, possibile bilanciare una semireazione, e di conseguenza una reazione redox, senza stabilire esplicitamente i numeri di ossidazione, benché il loro uso possa semplificare la procedura.

Consideriamo l'ossidazione, in acido solforico diluito, dell'etanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) ad acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), da parte del dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) che si riduce a Cromo (+3) ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

Cominciamo con lo scrivere ciò che ci è stato detto a proposito del dicromato:



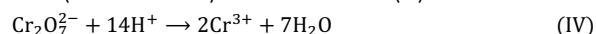
Bilanciare la massa di tutti gli elementi eccetto l'idrogeno e l'ossigeno:



Se si conoscono i NO dell'elemento che si riduce, si possono subito aggiungere gli elettroni alla semireazione (II). In alternativa, bilanciare l'ossigeno aggiungendo acqua dove necessario. Si ha:

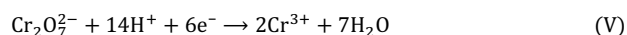


Bilanciare ora l'idrogeno aggiungendo  $\text{H}^+$  (ambiente acido) nella semireazione (III). Si ha:



Controllare che nella semireazione (IV) tutti gli elementi siano bilanciati rispetto alla massa.

Bilanciare, infine, la carica aggiungendo elettroni fra i reagenti (si tratta di una semireazione di riduzione). Si ha:

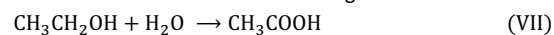


Prego nota che la semireazione (V) è ora bilanciata ma non è stato fatto uso del NO del cromo.

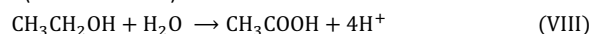
Scriviamo ora ciò che ci è stato detto a proposito dell'etanolo che è ossidato ad acido acetico. L'etanolo acquista ossigeno e quindi è ossidato. Si ha:



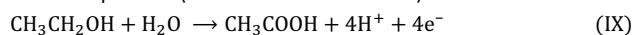
Bilanciare tutti gli elementi eccetto idrogeno e ossigeno. L'unico elemento diverso da ossigeno e idrogeno è il carbonio, che è già bilanciato. Procedere allora a bilanciare l'ossigeno. Si ha:



Bilanciare l'idrogeno aggiungendo  $\text{H}^+$  (ambiente acido) dove necessario. Si ha:

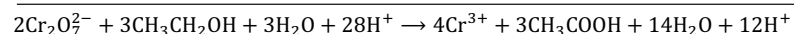
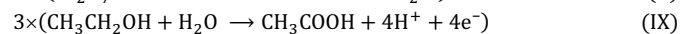
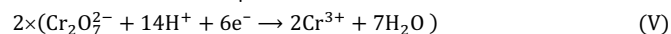


Controllare che la semireazione sia bilanciata rispetto alla massa di tutti gli elementi e, infine, bilanciare la carica aggiungendo elettroni fra i prodotti (si tratta di un'ossidazione). Si ha:

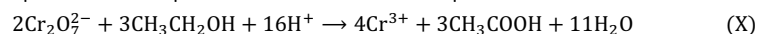


La semireazione di ossidazione dell'alcool etilico ad acido acetico è ora bilanciata.

Prego nota, che per bilanciare le semireazioni senza ricorrere al NO gli elettroni vengono aggiunti alla fine per bilanciare la carica. Combinare infine le semireazioni bilanciate (V) e (IX) per ottenere l'equazione bilanciata di ossidazione dell'etanolo da parte del dicromato in ambiente acido. Si ha:



Semplificando l'acqua e  $\text{H}^+$  che compaiono su entrambi i lati dell'equazione si ha:



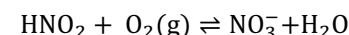
Quando si è finito di bilanciare una reazione redox ci si dovrebbe chiedere che cosa essa significa chimicamente. La reazione redox (X), per esempio, ci informa che si può produrre acido acetico aggiungendo dicromato a una soluzione acida di alcool etilico.

Qualche difficoltà può sorgere quando le semireazioni combinate non sono estratte già bilanciate dalla SE, ma sono descritte in maniera generica dando solo i reagenti e i prodotti principali. O nel processo di disaggregazione di una reazione redox descritta.

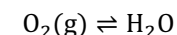
La procedura sistematica per decomporre un processo redox in due semireazioni e ottenere un'equazione redox bilanciata o per scrivere due semireazioni bilanciate da combinare secondo lo schema precedente può essere come segue.

Consideriamo un processo redox in cui una soluzione acida che contiene acido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , viene trattata con un flusso di ossigeno gassoso che produce l'ossidazione di  $\text{HNO}_2$  a  $\text{NO}_3^-$  (nitrato) e acqua. Seguire la seguente procedura per decomporre la reazione redox descritta in due semireazioni e ottenere un'equazione redox bilanciata che corrisponde alla reazione descritta.

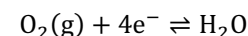
1. Scrivere una reazione non bilanciata mettendo fra i reagenti la formula della sostanza che si ossida e di quella che si riduce. Fra i prodotti scrivere le formule dei prodotti principali della reazione. Si ha:



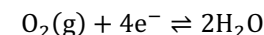
2. Scrivere una prima semireazione di riduzione, mettendo come reagente la formula della sostanza che si riduce e come prodotto la formula della sostanza ridotta. Si ha:



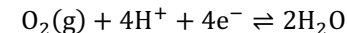
3. Valutare il numero di ossidazione dell'elemento che si riduce nei reagenti e nei prodotti. Aggiungere fra i reagenti il numero di elettroni calcolati dalla variazione del numero di ossidazione. Due atomi di ossigeno passano da  $\text{NO} = 0$  a  $\text{NO} = -2$ , quindi si ha:



4. Bilanciare la massa dell'elemento che si riduce. Si ha:



5. Bilanciare le cariche nella semireazione di riduzione aggiungendo  $\text{H}^+$  se in ambiente acido, o  $\text{OH}^-$ , se in ambiente alcalino. Si ha:



6. Aggiungere acqua, dove necessario, per bilanciare la semireazione rispetto a ossigeno e idrogeno. Questo step non è necessario nel caso presente.

7. Controllare che la semireazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica.

**Nota1.6** Bilanciare semireazioni e reazioni redox in ambiente acido e convertirle in semireazioni e reazioni redox bilanciate in ambiente alcalino.

Bilanciare una semireazione in ambiente alcalino, senza utilizzare il numero di ossidazione, può essere più difficile in quanto ossigeno e idrogeno, che sono bilanciati con  $H_2O$  e  $OH^-$ , non possono essere aggiunti separatamente. Quando la situazione si complica, una possibile strategia è quella di bilanciare le semireazioni in ambiente acido, e quindi eliminare  $H^+$  sostituendolo con  $OH^-$  e  $H_2O$ . Ciò si ottiene combinando la semireazione, o reazione, bilanciata in ambiente acido, con la reazione di autoprotolisi dell'acqua (i.e.,  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ). Per esempio, quando una soluzione viola contenente permanganato ( $MnO_4^-$ ) è trattata con idrossido di potassio concentrato si sviluppa una colorazione verde dovuta al manganato ( $MnO_4^{2-}$ ) e contemporaneamente si libera ossigeno ( $O_2$ ) dall'acqua. Per ottenere un'equazione bilanciata che rappresenta il processo redox che è stato descritto si può procedere come segue, utilizzando la procedura descritta nella Nota1.5.

Cominciamo con lo scrivere ciò che ci è stato detto a proposito al permanganato che è ridotto a manganato:



Bilanciamo la massa di tutti gli elementi eccetto l'idrogeno e l'ossigeno. L'unico elemento diverso da idrogeno e ossigeno è il manganese ed è già bilanciato. Bilanciare l'ossigeno aggiungendo acqua dove necessario. L'ossigeno è già bilanciato. Non vi è idrogeno né fra i reagenti né fra i prodotti e, quindi, l'idrogeno è già bilanciato. Infine, bilanciare la carica aggiungendo elettroni fra i reagenti (si tratta di una riduzione). Si ha:



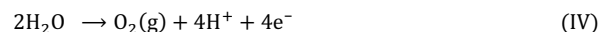
Controllare che la semireazione sia bilanciata.

Adesso consideriamo di nuovo ciò che ci è stato detto, e cioè che dalla soluzione si sviluppa ossigeno dall'acqua. Si ha:

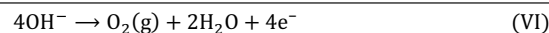
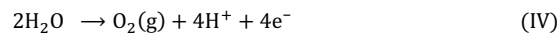


A questo punto si dovrebbe bilanciare l'ossigeno e l'idrogeno e, infine la carica usando gli elettroni. Potrebbe non essere chiaro che cosa si deve fare poiché l'ossigeno si può introdurre come  $H_2O$  o  $OH^-$ . Allora procediamo ignorando il fatto che la reazione avviene in ambiente alcalino e bilanciamo la semireazione (III) in ambiente acido.

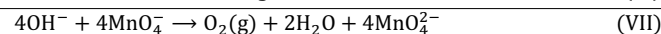
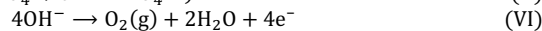
Ciò è molto facile. Si aggiunge una molecola di acqua fra i reagenti per bilanciare l'ossigeno, quattro  $H^+$  fra i prodotti per bilanciare l'idrogeno e, infine, quattro elettroni fra i prodotti per bilanciare la carica. Dalla semireazione (III), si ha:



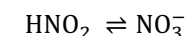
La semireazione (IV) non rappresenta l'ossidazione dell'acqua in ambiente alcalino, ma questa si può immediatamente derivare sommando alla semireazione (IV) la reazione di autoprotolisi dell'acqua invertita e moltiplicata per quattro (che è il numero di  $H^+$  da eliminare). Si ha:



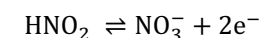
La semireazione (VI) è la semireazione di ossidazione dell'acqua, bilanciata in ambiente alcalino. Combinando le semireazioni (II) e (VI), si ottiene immediatamente la reazione che produce il manganato da permanganato in ambiente alcalino. Si ha:



8. Ripetere la procedura dei punti precedenti per scrivere la semireazione di ossidazione. Scrivere la formula della sostanza nello stato ridotto fra i reagenti e la formula della specie ossidata fra i prodotti. Si ha:

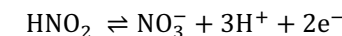


9. Valutare il numero di ossidazione dell'elemento che si ossida fra i reagenti e fra i prodotti. Aggiungere a destra il numero di elettroni liberati nell'ossidazione valutato dalla differenza dei numeri di ossidazione. L'azoto passa da  $NO = +3$  a  $NO = +5$ , quindi si ha:

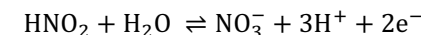


10. Bilanciare se necessario la massa dell'elemento che si ossida. Nel presente caso l'azoto è già bilanciato e questo step non è necessario.

11. Bilanciare le cariche nella semireazione di ossidazione aggiungendo  $H^+$  se in ambiente acido, o  $OH^-$ , se in ambiente alcalino. Si ha:



12. Aggiungere acqua, dove necessario, per bilanciare la semireazione rispetto a ossigeno e idrogeno. Si ha:



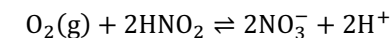
13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica.

14. Preparare uno schema come quello che segue scrivendo le due semireazioni bilanciate. Moltiplicare ciascuna semireazione per un coefficiente appropriato in modo che il numero di elettroni nella semireazione di riduzione sia uguale al numero di elettroni nella semireazione di ossidazione. Infine elidere gli elettroni e sommare le due semireazioni.

Si ha:

|  |                |
|--|----------------|
| $1 \times (O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O)$                 | Riduzione      |
| $2 \times (HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-)$          | Ossidazione    |
| <hr/>  |                |
| $2HNO_2 + O_2(g) + 4H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2NO_3^- + 6H^+ + 2H_2O$ | Reazione redox |

15. Semplificare le specie che compaiono sia fra i reagenti sia fra i prodotti. Si ha:



16. Controllare che la reazione redox sia bilanciata sia rispetto alle masse sia rispetto alla carica.

////

**Nota 1.7** Reazioni redox abbreviate

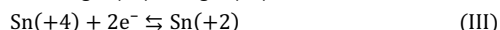
Un elemento può essere presente nello stesso stato di ossidazione in più specie chimiche. Per esempio, l'argento è presente nello stato di ossidazione +1 sia in soluzione, sotto forma dell'acquoione  $\text{Ag}^+$ , sia nel complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , sia nel solido  $\text{AgCl}(s\downarrow)$ , sia in molti altri composti. Quando noi vogliamo indicare che l'argento è presente nello stato di ossidazione +1, senza specificare la particolare specie chimica sotto cui si trova (o per brevità o perché può accadere che non si conosca l'esatta composizione della specie chimica che contiene l'argento) si può semplicemente stabilire che l'argento è presente come  $\text{Ag}(+1)$ . Analogamente, si può stabilire seccamente che una soluzione contiene  $\text{Cr}(+6)$ , per esempio perché non si conosce abbastanza della soluzione per stabilire se il cromo è presente come dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , o come acido cromico,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . O anche perché si vuole indicare entrambi senza specificare.

In ogni caso, la riduzione del Cromo(+6) a Cromo(+3) è una semireazione di riduzione in cui vengono acquistati, per ogni mole di Cromo(+6), tre moli di elettroni indipendentemente dalla specie o dalle specie che in un dato caso si celano dietro i simboli  $\text{Cr}(+6)$  e  $\text{Cr}(+3)$ . Quindi, la semireazione di riduzione da Cromo (+6) a Cromo(+3) si può sempre scrivere nel seguente modo abbreviato:

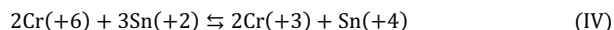
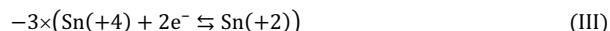
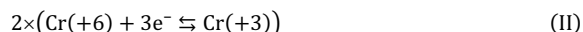


Come si vedrà più avanti la semireazione (III) ha in questo testo un significato speciale poiché rappresenta una *semireazione fra gruppi di specie*. In un contesto più generale, tuttavia, si può pensare che essa sia una forma abbreviata di scrivere una semireazione, pur mantenendo la precisa contabilità degli elettroni trasferiti ad ogni atomo ridotto.

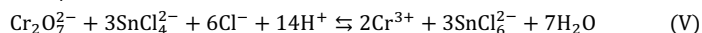
Consideriamo adesso una soluzione ottenuta sciogliendo  $\text{SnCl}_2(s\downarrow)$  in HCl. Si può essere incerti circa la specie chimica che contiene lo Stagno(+2), che è capace di formare, con il cloruro, vari clorocomplessi del tipo  $\text{SnCl}_n^{(n-2)-}$ . Lo stesso può dirsi dello Stagno(+4), che è la forma ossidata dello Stagno(+2), e che con il cloruro forma clorocomplessi di stechiometria  $\text{SnCl}_n^{(n-4)-}$ . In ogni caso si può usare una semireazione di riduzione abbreviata da Stagno(+4) a Stagno(+2). Si ha:



Ma cosa accade ora se si vuole scrivere la reazione redox che ha luogo quando alla soluzione di Stagno(+2) in HCl si aggiunge una punta di spatola di dicromato di potassio? Benché non sia possibile scrivere, senza ulteriori informazioni o senza una buona esperienza delle reazioni redox, quale sia o quali siano le reazioni redox specifiche che producono la riduzione del Cromo(+6) a Cromo (+3) e l'ossidazione dello Stagno(+2) a Stagno (+4), noi possiamo generare una reazione redox abbreviata combinando le due semireazioni abbreviate (II) e (III). Si ha:



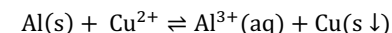
La reazione redox abbreviata (IV) manifesta complessivamente ciò che accade nella soluzione rispetto al processo di trasferimento di elettroni, e mostra le corrette proporzioni in cui l'ossidante reagisce con il riducente. Per ossidare tre moli di Stagno(+2) completamente a Stagno(+4) occorrono sempre due moli di cromo nello stato di ossidazione +6, indipendentemente dalle reali specie del cromo e dello stagno che reagiscono. Per esempio, è molto probabile che in eccesso di HCl la reazione redox abbreviata corrisponda a:



Tuttavia, ciò non cambia il fatto che per ossidare tre moli di Stagno(+2) occorrono due moli di Cromo(+6) o, che è lo stesso, una mole di dicromato.

## ESEMPIO I

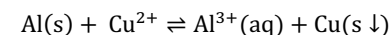
L'alluminio metallico reagisce con una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  secondo l'equazione non bilanciata:



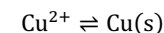
Identificare l'agente ossidante e l'agente riducente. Decomporre la reazione redox nelle due semireazioni componenti. Bilanciare le semireazioni. Infine, scrivere la reazione di OssidoRiduzione bilanciata fra alluminio e ioni rameici.

Per prima cosa è necessario essere sicuri che si tratta di una reazione redox, controllando il NO di ogni elemento partecipante alla reazione. Il numero di ossidazione dell'alluminio è zero fra i reagenti, poiché si tratta dell'elemento allo stato elementare, e aumenta a +3 fra i prodotti. L'alluminio è quindi l'agente riducente poiché si ossida. Del resto il NO del rame è +2 fra i reagenti e passa a zero fra i prodotti. Il rame quindi si comporta come agente ossidante poiché si riduce durante la reazione.

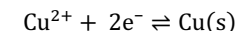
1. Reazione non bilanciata:



2. Semireazione di riduzione non bilanciata:



3. Un atomo di rame è ridotto da  $\text{NO} = +2$  a  $\text{NO} = 0$



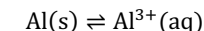
4. Bilanciare la massa del rame: non necessario.

5. Bilanciare la carica: non necessario.

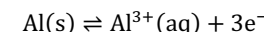
6. Aggiungere acqua: non necessario.

7. Controllare che la semireazione è bilanciata: OK!

8. Semireazione di ossidazione non bilanciata:



9. Un atomo di alluminio da  $\text{NO} = 0$  a  $\text{NO} = +3$ :



10. Bilanciare la massa dell'alluminio: già bilanciata.

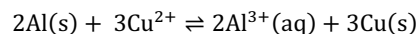
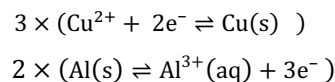
11. Bilanciare la carica: già bilanciata.

12. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica: OK!



14. Combinare la semireazione di riduzione con la semireazione di ossidazione elidendo gli elettroni:



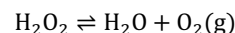
15. Semplificare le specie che compaiono sia fra i reagenti che fra i prodotti: non necessario.

16. Controllare che la reazione redox sia bilanciata sia rispetto alle masse che alla carica: OK.

////

### ESEMPIO II

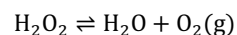
L'acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si decompone per riscaldamento secondo la reazione redox (non bilanciata):



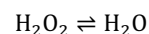
Estrai dalla reazione data due semireazioni dalla cui combinazione si può immaginare che essa tragga origine e combinala in modo da ottenere un'equazione redox bilanciata.

La reazione assegnata è la reazione di disproporzione del perossido di idrogeno in cui l'ossigeno è simultaneamente ossidato e ridotto durante il decorso della reazione. Infatti, il NO dell'idrogeno resta costantemente +1, sia fra i reagenti che fra i prodotti, mentre l'ossigeno, che fra i reagenti ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ha numero di ossidazione -1, è rinvenuto fra i prodotti nello stato di ossidazione -2 (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) e zero in  $\text{O}_2$ . Le due semireazioni da cui, in astratto, risulta la reazione assegnata si ottengono seguendo la procedura in sedici punti descritta sopra.

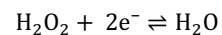
1. Reazione non bilanciata:



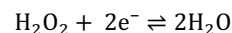
2. Semireazione di riduzione non bilanciata:



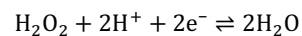
3. Due atomi di ossigeno sono ridotti da NO = -1 a NO = -2:



4. Bilanciare la massa dell'ossigeno:



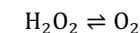
5. Bilanciare la carica:



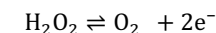
6. Aggiungere acqua: non necessario.

7. Controllare che la semireazione sia bilanciata: OK!

8. Semireazione di ossidazione non bilanciata:

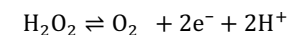


9. Due atomi di ossigeno da NO = -1 a NO = 0:



10. Bilanciare la massa dell'ossigeno: già bilanciata.

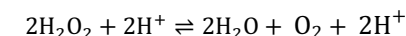
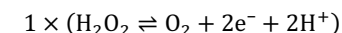
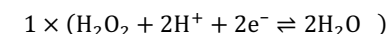
11. Bilanciare la carica:



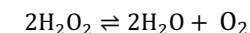
12. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica: OK!

14. Combinare la semireazione di riduzione con la semireazione di ossidazione elidendo gli elettroni:



15. Semplificare  $\text{H}^+$  che compare sia fra i reagenti sia fra i prodotti:

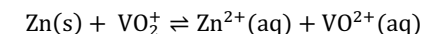


16. Controllare che la reazione redox sia bilanciata sia rispetto alle masse che alla carica: OK!

////

### ESEMPIO III

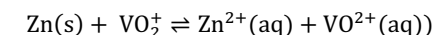
Lo Zinco metallico reagisce con una soluzione contenente ioni diossovanadio(+5),  $\text{VO}_2^+$ , secondo l'equazione non bilanciata:



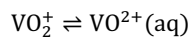
Identificare l'agente ossidante e l'agente riducente. Decomporre la reazione redox nelle due semireazioni componenti. Bilanciare le semireazioni assumendo che la reazione sia condotta in ambiente acido. Infine, scrivere la reazione di OssidoRiduzione bilanciata fra Zinco e ioni diossovanadio.

Il NO dello zinco cambia da zero fra i reagenti a +2 fra i prodotti, subendo quindi un'ossidazione. Assumendo che il numero di ossidazione dell'ossigeno sia -2 (poiché l'ossigeno ha NO = -2 in quasi tutti i composti, eccetto che nei perossidi, come l'acqua ossigenata, in cui è -1), risulta che il vanadio ha NO = +5 fra i reagenti e NO = +4 fra i prodotti. Il vanadio quindi viene ridotto ed acquista un elettrone per ogni atomo di vanadio.

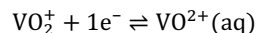
1. Reazione non bilanciata:



2. Semireazione di riduzione non bilanciata:

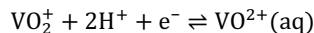


3. Un atomo di Vanadio è ridotto da NO = +5 a NO = +4:

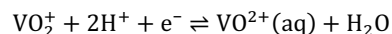


4. Bilanciare la massa del vanadio: non necessario.

5. Bilanciare la carica:

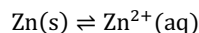


6. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno:

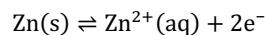


7. Controllare che la semireazione sia bilanciata: OK!

8. Semireazione di ossidazione non bilanciata:



9. Un atomo di zinco da NO = 0 a NO = +2:



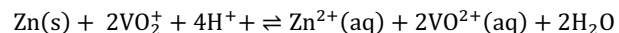
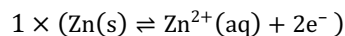
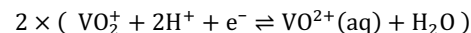
10. Bilanciare la massa dello zinco: già bilanciata.

11. Bilanciare la carica: già bilanciata.

12. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica: OK!

14. Combinare la semireazione di riduzione con la semireazione di ossidazione elidendo gli elettroni:



15. Semplificare le specie che compaiono sia fra i reagenti che fra i prodotti: non necessario.

16. Controllare che la reazione redox sia bilanciata sia rispetto alle masse che alla carica: OK.

////

#### ESEMPIO IV

L'alluminio metallico è ossidato dall'acqua in soluzione basica secondo la seguente reazione redox non bilanciata:

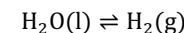


Decomporre la reazione redox nelle due semireazioni componenti. Bilanciare le semireazioni assumendo che la reazione sia condotta in ambiente basico. Infine, scrivere la reazione di OssidoRiduzione bilanciata fra alluminio e acqua.

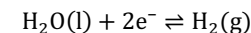
1. Reazione non bilanciata:



2. Semireazione di riduzione non bilanciata:

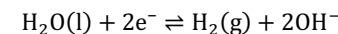


3. Due atomi di Idrogeno sono ridotti da NO = +1 a NO = 0:

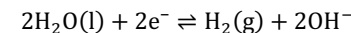


4. Bilanciare la massa dell'idrogeno: già bilanciata.

5. Bilanciare la carica:



6. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno:



7. Controllare che la semireazione sia bilanciata: OK!

8. Semireazione di ossidazione non bilanciata:

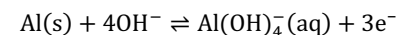


9. Un atomo di Alluminio da NO = 0 a NO = +3:



10. Bilanciare la massa dell'alluminio: già bilanciata.

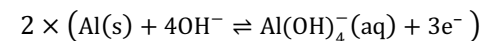
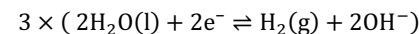
11. Bilanciare la carica:



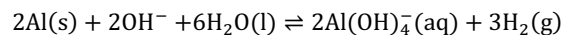
12. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica: OK!

14. Combinare la semireazione di riduzione con la semireazione di ossidazione elidendo gli elettroni:



15. Semplificare OH<sup>-</sup> che appare sia fra i reagenti che fra i prodotti:



16. Controllare che la reazione sia bilanciata rispetto alla carica e alle masse: OK.

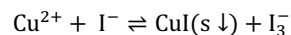
////

### ESEMPIO V

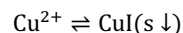
Se si aggiunge ioduro di potassio in eccesso a una soluzione di solfato rameico precipita ioduro rameoso solido producendo triioduro.

Scrivere le due semireazioni corrispondenti alla reazione redox descritta e combinarle in una reazione redox bilanciata.

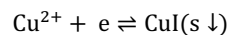
1. Reazione non bilanciata:



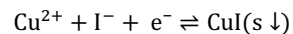
2. Semireazione di riduzione non bilanciata:



3. Uno ione rameico è ridotto da NO = +2 a NO = +1:



4. Bilanciare la massa del rame e dello ioduro:



5. Bilanciare la carica: già bilanciata.

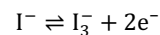
6. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

7. Controllare che la semireazione sia bilanciata: OK!

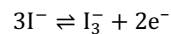
8. Semireazione di ossidazione non bilanciata:



9. Tre atomi di iodio da NO = -1 a NO = -1/3:



10. Bilanciare la massa dello iodio:

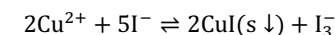
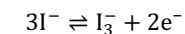
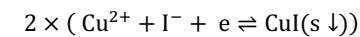


11. Bilanciare la carica: già bilanciata.

12. Aggiungere acqua per bilanciare ossigeno e idrogeno: già bilanciati.

13. Controllare che la semireazione di ossidazione sia bilanciata rispetto alle masse e alla carica: OK!

14. Combinare la semireazione di riduzione con la semireazione di ossidazione elidendo gli elettroni:



15. Semplificare specie che appaiono sia fra i reagenti che fra i prodotti: non necessario.

16. Controllare che la reazione sia bilanciata rispetto alla carica e alle masse: OK.

////

### Problema I

Completare la tabella seguente inserendo le semireazioni di ossidazione bilanciate corrispondenti alle trasformazioni descritti nella prima colonna. Assumi che esse abbiano luogo in ambiente acido.

|   |   |
|---|---|
| $\text{Sb} \rightarrow \text{SbO}^+$                                  | $\text{Sb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ |
| $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$                              |   |
| $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$                          |   |
| $\text{As} \rightarrow \text{HAsO}_2$                                 |   |
| $\text{BiO}^+ \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_4(\text{s} \downarrow)$ |   |
| $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$                              |   |
| $\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$                    |   |
| $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-$                    |   |
| $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$                                |   |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$     |   |
| $\text{VOH}_4^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$                           |   |
| $\text{TlCl}_2^- \rightarrow \text{TlCl}_4^-$                         |   |
| $\text{SnCl}_4^{2-} \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-}$                   |   |

### Problema II

Completare la tabella seguente inserendo le semireazioni di riduzione bilanciate corrispondenti alle trasformazioni descritti nella prima colonna. Assumi che esse abbiano luogo in ambiente alcalino.

|  |  |
|--|--|
| $\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}$                        | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$ |
| $\text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCHO}$                         |  |
| $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{HSnO}_2^-$        |  |
| $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s} \downarrow) \rightarrow \text{Ag}$ |  |
| $\text{SbO}_2^- \rightarrow \text{SbO}_3^-$                      |  |
| $\text{S} \rightarrow \text{HS}^-$                               |  |
| $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$                      |  |
| $\text{As} \rightarrow \text{AsH}_3$                             |  |
| $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_2^-$                   |  |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$          |  |
| $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$                        |  |
| $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$                      |  |
| $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$                         |  |
| $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$                            |  |

### Problema III

Se si fa passare acido solfidrico gassoso,  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , in una soluzione di permanganato di potassio in acido solforico si produce zolfo elementare e ioni  $\text{Mn}^{2+}$ . Usando il metodo delle semireazioni scrivere un'equazione redox bilanciata che rappresenta il processo descritto.

### Problema IV

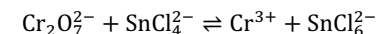
Se si aggiunge una piccola quantità di ioduro di potassio,  $\text{KI}(\text{s} \downarrow)$ , a una soluzione acida di acido iodico,  $\text{HIO}_3$ , si sviluppa una colorazione viola dovuta alla formazione di iodio elementare ( $\text{I}_2$ ). Usando il metodo delle semireazioni scrivere un'equazione redox bilanciata che rappresenta il processo descritto.

### Problema V

L'acido arsenioso,  $\text{HAsO}_2$ , può essere ossidato ad arseniato monoacido,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , in ambiente neutro o leggermente alcalino, da una soluzione di triioduro,  $\text{I}_3^-$ , che si riduce a ioduro. Scrivere un'equazione redox bilanciata corrispondente alla reazione redox descritta usando il metodo delle semireazioni.

### Problema VI

Fra il dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , e lo Stagno(+2) in ambiente acido per  $\text{HCl}$  ha luogo la seguente reazione redox non bilanciata:



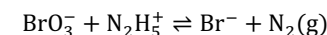
Decomponi la reazione redox nelle due semireazioni componenti e scrivi un'equazione redox bilanciata.

### Problema VII

In soluzione neutra o leggermente alcalina il permanganato sviluppa lentamente ossigeno dall'acqua e si deposita un precipitato di biossido di Manganese,  $\text{MnO}_2(\text{s} \downarrow)$ . Scrivere una reazione redox bilanciata che rappresenta il processo descritto.

### Problema VIII

Scrivi l'equazione bilanciata corrispondente all'ossidazione dell'idrazina in ambiente acido da parte del bromato:



### Problema IX

In ambiente leggermente acido il tiosolfato,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , disproporziona a bisolfito,  $\text{HSO}_3^-$ , e zolfo. Qual è la reazione di disproporzione del tiosolfato?

### Problema X

In acido solforico il Molibdeno (+3),  $\text{Mo}^{3+}$ , viene ossidato dal permanganato a molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , e si produce  $\text{Mn}^{2+}$ . Scrivere l'equazione redox bilanciata di ossidazione del molibdeno da parte del permanganato.

---

**Problema XI**


---

Se a una soluzione neutra o leggermente alcalina contenente lo ione  $\text{Mn}^{2+}$  si aggiunge permanganato di potassio,  $\text{KMnO}_4$ , si forma un precipitato di biossido di manganese ( $\text{MnO}_2(\text{s}\downarrow)$ ). Qual è la reazione redox che avviene nella soluzione?

---

**Problema XII**


---

Se si aggiunge ammoniaca in eccesso a una soluzione contenente Cobalto(+2) si forma il complesso esamminocobalto(+2),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ . Questo può essere ossidato rapidamente a esamminocobalto(+3),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , per aggiunta di acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Scrivere la reazione bilanciata di ossidazione del complesso esaamminocobalto(+2) a esamminocobalto(+3) da parte dell'acqua ossigenata.

---

**Problema XIII**


---

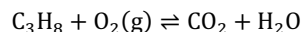
Se si aggiunge sodio idrossido in eccesso a una soluzione di Cromo(+3) si ottiene una soluzione verde scuro del complesso  $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ . Con la successiva aggiunta di acqua ossigenata la soluzione diventa gialla brillante a causa della formazione di cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Scrivere la reazione redox bilanciata corrispondente alla descrizione.

---

**Problema XIV**


---

Indica a colpo d'occhio l'elemento che si ossida e quello che si riduce nella seguente reazione di combustione:



Quindi scomponi la reazione in due semireazioni bilanciate e scrivi l'equazione chimica bilanciata.

---

**Problema XV**


---

A  $\text{pH} \geq 10$  lo iodio,  $\text{I}_2$ , disproporziona a ipiodito,  $\text{IO}^-$ , e ioduro,  $\text{I}^-$ . Scrivere le due semireazioni bilanciate che compongono la reazione descritta e combinarle per ottenere la reazione di disproporzione bilanciata. In caso di difficoltà, bilanciare le semireazioni in ambiente acido e convertirle all'ambiente alcalino.

---

**Problema XVI**


---

Scrivere due semireazioni bilanciate e la reazione redox completa corrispondente all'ossidazione dello ioduro,  $\text{I}^-$ , da parte dell'ipoclorito,  $\text{ClO}^-$ , in ambiente alcalino.

---

**Problema XVII**


---

Osserva la seguente reazione non bilanciata:



- Qual è l'elemento che si ossida e l'elemento che si riduce?
- Quanti elettroni sono trasferiti fra l'elemento che si ossida e quello che si riduce?

- Bilanciare la reazione data in ambiente alcalino. Se vi sono difficoltà bilanciare la reazione in ambiente acido e quindi convertirla alle condizioni alcaline.

---

**Problema XVIII**


---

Indicare a colpo d'occhio quale elemento si ossida e quale si riduce nella reazione  $2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ .

---

**Problema XIX**


---

Se l'arsenico elementare viene posto in contatto con una soluzione che contiene acido arsenico,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , si ha proporzione a acido arsenioso,  $\text{HAsO}_2$ . Scrivere la reazione di proporzione descritta bilanciata.

---

**Problema XX**


---

Per preparare una soluzione di Vanadio(+3), si sciolsero in 1 litro di acido solforico diluito 10 mmoli il solfato di vanadile,  $\text{VOSO}_4$ , che quindi vennero ridotti a Vanadio(+2), mediante trattamento con un amalgama di zinco,  $\text{Zn}(\text{Hg})$ . Il vanadio(+3) venne quindi prodotto per proporzione con Vanadio(+4), aggiungendo alla soluzione di Vanadio(+2) una quantità stechiometrica di solfato di vanadile. Ammettendo che la reazione di proporzione sia quantitativa, quanti mmoli di vanadile,  $\text{VO}^{2+}$ , sono necessari per proporzionare esattamente le 10 mmoli Vanadio(+2) a Vanadio(+3)?

---

**Problema XXI**


---

In 100 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluito venne sciolta 1 millimole di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}\downarrow)$  e 1 millimole di  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s}\downarrow)$ . Alla soluzione venne quindi aggiunto  $\text{KI}(\text{s}\downarrow)$  in eccesso. Sotto tali condizioni il Cromo(+6) ossida quantitativamente lo ioduro( $\text{I}^-$ ) a iodio ( $\text{I}_2$ ) e si riduce a Cromo(+3). Quante millimoli di iodio sono prodotte nella soluzione?

---

**Problema XXII**


---

Lo iodato,  $\text{IO}_3^-$ , proporzione a iodio,  $\text{I}_2$ , per reazione con lo ioduro. Questa reazione di proporzione è usata in chimica analitica per produrre iodio *in situ*. Scrivere la reazione di proporzione bilanciata in ambiente acido e dire quante mmoli di iodio sono prodotte dalla proporzione di 1 mmole di iodato con un eccesso di  $\text{KI}$ .

---

**Problema XXIII**


---

L'energia elettrica sviluppata da una batteria a piombo proviene da una reazione in cui il piombo metallico proporzione con il biossido di piombo solido in acido solforico e in cui si produce piombo nello stato di ossidazione +2. Scrivere un'equazione bilanciata che rappresenta la reazione redox descritta.

---

**Problema XXIV**


---

Se si tratta il solfuro rameoso solido con acido nitrico concentrato a caldo si forma il solfato rameico solubile e  $\text{NO}_2$  gas. Scrivere la reazione di OssidoRiduzione bilanciata corrispondente al processo descritto.

### Problema XXV

In una soluzione acida per acido solforico è possibile ossidare lo ione  $\text{Cr}^{3+}$  a dicromato per trattamento con permanganato (che si riduce a  $\text{Mn}^{2+}$ ). Scrivi la reazione bilanciata corrispondente al processo descritto.

### Problema XXVI

Il solfuro di mercurio,  $\text{HgS}(s \downarrow)$ , viene di solito dissolto per trattamento con *acqua regia* (una miscela di acido nitrico e cloridrico). Nella reazione si forma zolfo elementare, ossido di azoto gassoso,  $\text{NO}$ , e il cloro complesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$  del Mercurio(+2). Qual è la reazione che causa la dissoluzione del solfuro di mercurio in acqua regia?

////

|                                   |                          |       |        |        |
|-----------------------------------|--------------------------|-------|--------|--------|
| $\text{H}_2\text{SO}_3$           | Acido solforoso          | H: +1 | O: -2  | S: +4  |
| $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  | Acido tiosolforico       | H: +1 | O: -2  | S: +2  |
| $\text{K}_2\text{CrO}_4$          | Cromato di potassio      | K: +1 | O: -2  | Cr: +6 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Dicromato di potassio    | K: +1 | O: -2  | Cr: +6 |
| $\text{KMnO}_4$                   | Permanganato di potassio | K: +1 | O: -2  | Mn: +7 |
| $\text{MnO}_4^{2-}$               | ione manganato           | O: -2 | Mn: +6 |        |
| $\text{MnO}_2$                    | Biossido di manganese    | O: -2 | Mn: +4 |        |
| $\text{KIO}_3$                    | Iodato di potassio       | K: +1 | O: -2  | I: +5  |
| $\text{BrO}_3^-$                  | ione bromato             | O: -2 | Br: +5 |        |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  | Acido Ossalico           | H: +1 | O: -2  | C: +3  |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4$          | Acido Arsenico           | H: +1 | O: -2  | As: +5 |
| $\text{HAsO}_2$                   | Acido Arsenioso          | H: +1 | O: -2  | As: +3 |

|               |  |
|---------------|--|
| Problema II   | $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$   |
| Problema III  | $2\text{I}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$                       |
| Problema IV   | $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$                                     |
| Problema V    | $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Zn}^{2+}$   |
| Problema VI   | $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Problema VII  | $2\text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Cr}^{3+}$  |
| Problema VIII | $2\text{I}^- + \text{Br}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2(\text{aq})$   |
| Problema IX   | $\text{AsO}_2^- + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$                     |
| Problema X    | $3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^- + 4\text{S}(s \downarrow) + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$          |
| Problema XI   | $3\text{HBrO} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}^- + 3\text{H}^+$  |
| Problema XII  | $4\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$                                       |
| Problema XIII | $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$                             |

### Capitolo 1 § 1.2

#### Problema I

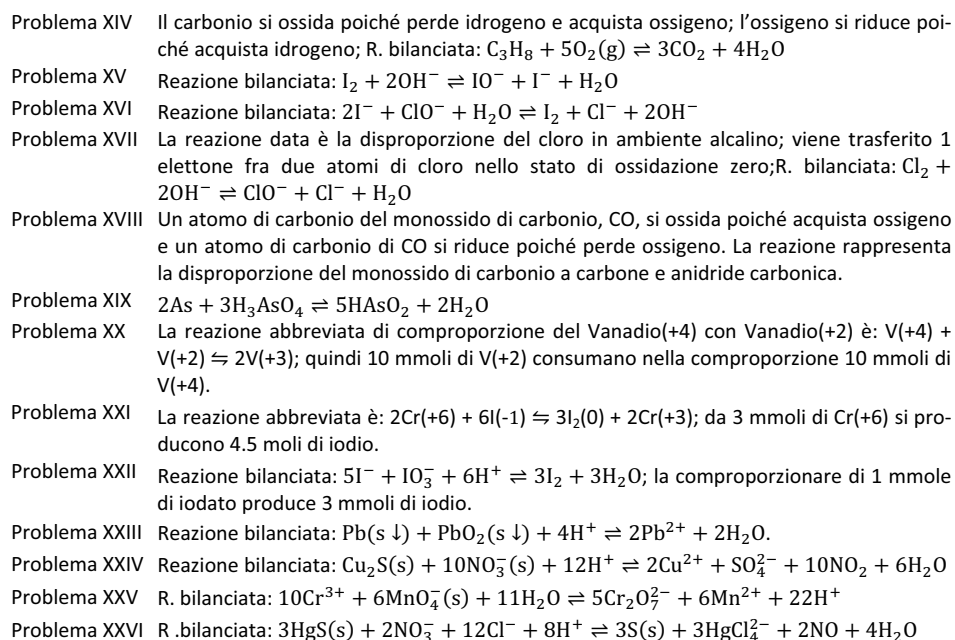
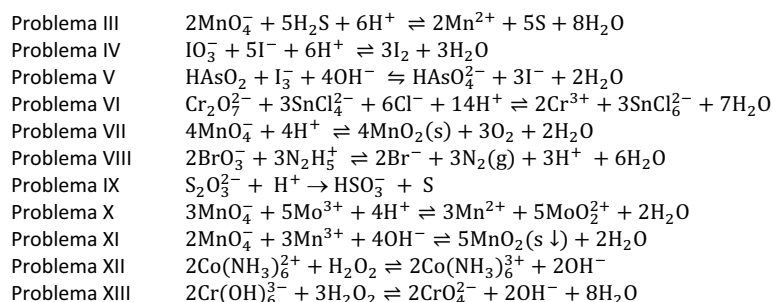
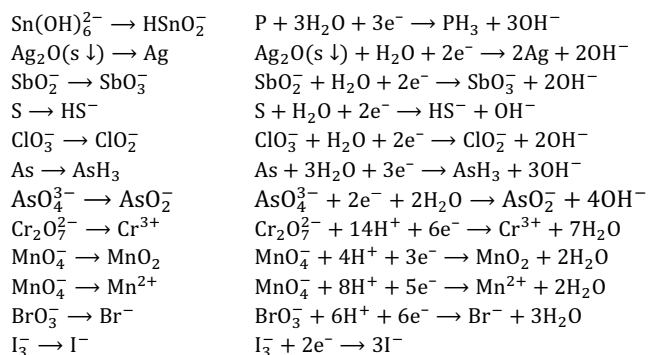
|   |   |
|---|---|
| $\text{Sb} \rightarrow \text{SbO}^+$                              | $\text{Sb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$                             |
| $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$                          | $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$                          |
| $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$                      | $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$                    |
| $\text{As} \rightarrow \text{HAsO}_2$                             | $\text{As} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$                           |
| $\text{BiO}^+ \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_4(s \downarrow)$    | $2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_4(s \downarrow) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$                          | $\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^-$                     |
| $\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$                | $\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$              |
| $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-$                | $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$               |
| $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$                            | $\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$                          |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$                                  |
| $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VOH}_4^+$                       | $\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VOH}_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$                      |
| $\text{TlCl}_2^- \rightarrow \text{TlCl}_4^-$                     | $\text{TlCl}_2^- + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{TlCl}_4^- + 2\text{e}^-$  |
| $\text{SnCl}_4^{2-} \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-}$               | $\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$                                  |
| Problema II   |   |
| $\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}$                         | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$                      |
| $\text{HCO}_2^- \rightarrow \text{HCHO}$                          | $\text{HCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$                       |

### Risposte ai problemi del Capitolo 1.

#### Capitolo 1 § 1.1

##### Problema I

| Formula                           | Nome                  | NO     | NO      | NO     |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|---------|--------|
| $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  | Acido pirofosforico   | H: +1  | O: -2   | P: +5  |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$           | Tetrossido di Ferro   | O: -2  | Fe: 8/3 |        |
| $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ | Tetrationato di sodio | Na: +1 | O: -2   | S: 2.5 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$           | Acido fosforico       | H: +1  | O: -2   | P: +5  |
| $\text{NaNO}_3$                   | Nitrato di sodio      | Na: +1 | O: -2   | N: +5  |
| $\text{NaNO}_2$                   | Nitrito di sodio      | Na: +1 | O: -2   | N: +3  |
| $\text{N}_2\text{H}_4$            | Idrazina              | H: +1  | N: -2   |        |
| $\text{NO}$                       | Monossido di azoto    | O: -2  | N: +2   |        |



## Capitolo 2

### Semireazioni

#### 2.1 Concentrazioni analitiche, concentrazioni di equilibrio e ambiente chimico

Le specie chimiche che partecipano a una semireazione (o anche a una reazione) che ha luogo in una soluzione sono molecole neutre, cationi e anioni che sono introdotti nella soluzione dissolvendo in acqua appropriate quantità di sostanze e sali ionici che contengono la specie o la producono a contatto con l'acqua. La concentrazione di una data specie chimica introdotta in una soluzione, e che è, in generale, sotto il nostro diretto controllo e facilmente valutabile dai dati di preparazione o analisi della soluzione, è la *concentrazione analitica* di tale specie. La concentrazione analitica molare di una specie verrà indicata in questo testo ponendo il simbolo della specie fra parentesi quadre doppie, cioè  $[[\text{SpecieChimica}]]$  o, brevemente,  $[[\dots]]$ . La concentrazione  $[[\dots]]$  è, in sostanza, la concentrazione molare della specie indicata che si avrebbe nella soluzione se essa non partecipasse ad alcuna reazione o semireazione. Per esempio, se si dissolvono in un litro di acqua 0.1 moli di nitrato ferrico,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , che a contatto con l'acqua libera ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{NO}_3^-$ , si calcola immediatamente  $[[\text{Fe}^{3+}]] = 0.1 \text{ M}$  e  $[[\text{NO}_3^-]] = 0.3 \text{ M}$ .

Le reazioni e le semireazioni che hanno luogo in una soluzione modificano le concentrazioni delle specie introdotte e, eventualmente, producono nuove specie chimiche la cui concentrazione analitica è nulla. Dopo che tutte le reazioni e semireazioni che possono avvenire hanno raggiunto uno stato di equilibrio, ciascuna specie presente nella soluzione, sia le specie introdotte deliberatamente dall'esterno che quelle formate *in situ* dalle reazioni e semireazioni che in un dato caso sono avvenute, acquisisce una concentrazione che non cambia più nel corso del tempo e che è detta *concentrazione di equilibrio*. Le concentrazioni molari di equilibrio sono, secondo un uso consolidato, indicate ponendo il simbolo della specie fra parentesi quadre, cioè  $[\text{SpecieChimica}]$  o brevemente  $[\dots]$ .

Il calcolo o la valutazione delle concentrazioni di equilibrio, i.e.  $[\dots]$ , dalle concentrazioni analitiche, i.e.,  $[[\dots]]$ , assegnate e da descritte reazioni e semireazioni che possono avvenire in una data soluzione fra le specie chimiche introdotte è uno dei principali problemi affrontati in quel che segue in una varietà di modi, e che può essere chiamato *calcolo di equilibrio*.

Benché, in generale, la concentrazione di equilibrio di una specie possa essere notevolmente diversa dalla sua concentrazione analitica, vi sono casi in cui le due concentrazioni coincidono. Questo è il caso di specie che pur essendo presenti nella soluzione non partecipano ad alcuna reazione e semireazione, o anche il caso di specie reattive

la cui reattività è soppressa regolando appropriatamente l'*ambiente chimico*. Così mentre la semplice dissoluzione di  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in acqua produce  $[[\text{Fe}^{3+}]] > [\text{Fe}^{3+}]$ , a causa delle reazioni di formazione di idrossocomplessi di  $\text{Fe}^{3+}$ , la dissoluzione di  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in 1 molare  $\text{HNO}_3$  produrrà una situazione in cui, con ottima approssimazione,  $[[\text{Fe}^{3+}]] = [\text{Fe}^{3+}]$ , in quanto il pH molto basso impartito alla soluzione dall'acido nitrico deprime le reazioni di formazione di idrossocomplessi di  $\text{Fe}^{3+}$ .

Molte delle relazioni che noi useremo in quel che segue, *in primis* le relazioni derivate dall'applicazione della Legge di Azione di Massa (LAM), sono espresse in termini di concentrazioni di equilibrio, i.e. [...], ed è utile tenere sempre presente che esse sono in generale diverse dalle corrispondenti, [[...]], e che la loro valutazione non è, in generale, immediata, se non in casi particolari.

In quel che segue il termine *ambiente chimico* verrà usato frequentemente per indicare complessivamente tutte quelle sostanze ausiliarie e ioni, che per scelta o per necessità, sono presenti nella soluzione e costituiscono l'intorno chimico entro cui avvengono le semireazioni redox. L'ambiente chimico può avere un effetto diretto o indiretto sulle semireazioni. L'effetto diretto si innesca quando uno o più componenti dell'ambiente interagiscono con le specie che partecipano alla semireazione dando luogo a nuove specie e semireazioni (per esempio, formazione di idrossocomplessi o leganti esterni che formano complessi con i reagenti o i prodotti di una semireazione). L'effetto indiretto dell'ambiente chimico è definibile solo lascamente, e consiste nel fatto che le specie coinvolte in una semireazione sono spesso ioni che possono interagire elettricamente con altri ioni nell'ambiente, e tali interazioni ne alterano l'energia e la reattività. In quel che segue gli effetti indiretti dell'ambiente chimico su una semireazione sono considerati un raffinamento da introdurre successivamente e verranno generalmente ignorati.

## 2.2 Semireazioni simboliche

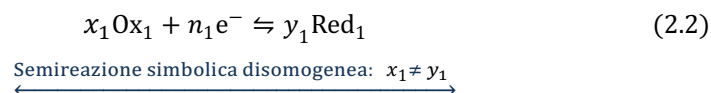
È spesso necessario far riferimento a una semireazione redox, senza la necessità di precisarne una in particolare, per discutere questioni e sviluppare relazioni che si applicano a tutte le semireazioni. In tali casi è utile rappresentare una semireazione in maniera simbolica nel seguente modo:



in cui  $\text{Ox}_1$  rappresenta la specie ossidata,  $\text{Red}_1$  rappresenta la specie ridotta e  $n_1$  è il numero di elettroni,  $e^-$ , trasferiti. Le specie  $\text{Ox}_1$  e  $\text{Red}_1$ , connesse da una semireazione, costituiscono una coppia redox. Se occorre far uso contemporaneamente di due (o anche più) semireazioni, una seconda semireazione simbolica si può scrivere  $\text{Ox}_2 +$

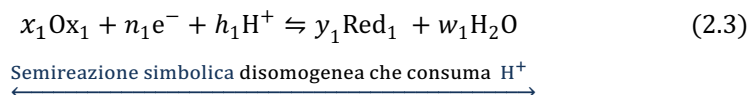
$n_2 e^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$ . Per contro, quando non sia necessario distinguere fra più semireazioni, si può anche semplicemente scrivere  $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ .

Confrontando la semireazione simbolica (2.1) con le semireazioni della tavola della SE si potrà vedere che essa non rappresenta fedelmente tutte le semireazioni, che possono avere stechiometrie diverse e possono coinvolgere altre sostanze che non sono né ossidate né ridotte. Nella fattispecie, molte semireazioni della SE hanno il coefficiente di  $\text{Ox}_1$  diverso dal coefficiente di  $\text{Red}_1$ . Tali semireazioni sono dette *disomogenee*. Per esempio, la popolare riduzione dello iodio,  $\text{I}_2$ , a ioduro,  $\text{I}^-$ , avviene attraverso la semireazione disomogenea  $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ . Quando necessario, per incorporare nella rappresentazione simbolica di una semireazione redox il caso delle semireazioni disomogenee si può usare il seguente simbolo:



in cui  $x_1$  e  $y_1$  rappresentano due coefficienti interi diversi.

Del resto, la ben nota riduzione del dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a  $\text{Cr}^{3+}$ , avviene secondo la semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ , che non solo è disomogenea, ma consuma ioni  $\text{H}^+$  e produce acqua. Per incorporare nel simbolo di una semireazione la frequente caratteristica che ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  siano consumati o prodotti durante la semireazione e per discutere aspetti delle semireazioni che esplicitamente dipendono da tale caratteristica, si può usare il formato più generale:



Il termine  $w_1 \text{H}_2\text{O}$  che compare nell'equazione (2.3) può, in generale, essere ommesso poiché l'acqua prodotta o consumata durante una semireazione è del tutto irrilevante per quasi tutte le discussioni.

La questione è semplicemente che l'equazione (2.1) rappresenta il simbolo di base che, per semplicità, verrà usato di consueto per rappresentare una semireazione ma, se la discussione lo richiede, esso verrà modificato per incorporare aspetti della semireazione rilevanti alla discussione corrente.

È anche conveniente sostituire una semireazione simbolica alla semireazione reale quando le sostanze  $\text{Ox}$  e  $\text{Red}$  sono grosse molecole cosicché è poco pratico usare le formule delle sostanze. Per esempio, l'acido DeidroAscorbico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , è ridotto a vitamina C (AcidoAscorbico) attraverso la semireazione  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Del resto la vitamina C,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , è un acido che può dissociare due protoni. Si possono sintetizzare tutti questi aspetti della semireazione usando la semireazione simbolica  $\text{Ox} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{RedH}_2$ , in cui l'acido DeidroAscorbico ( $\equiv \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) è stato indicato con  $\text{Ox}$  e, la vitamina C ( $\equiv \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) che è la forma ridotta, è stata indicata con  $\text{RedH}_2$ , per esibire i suoi protoni acidi.



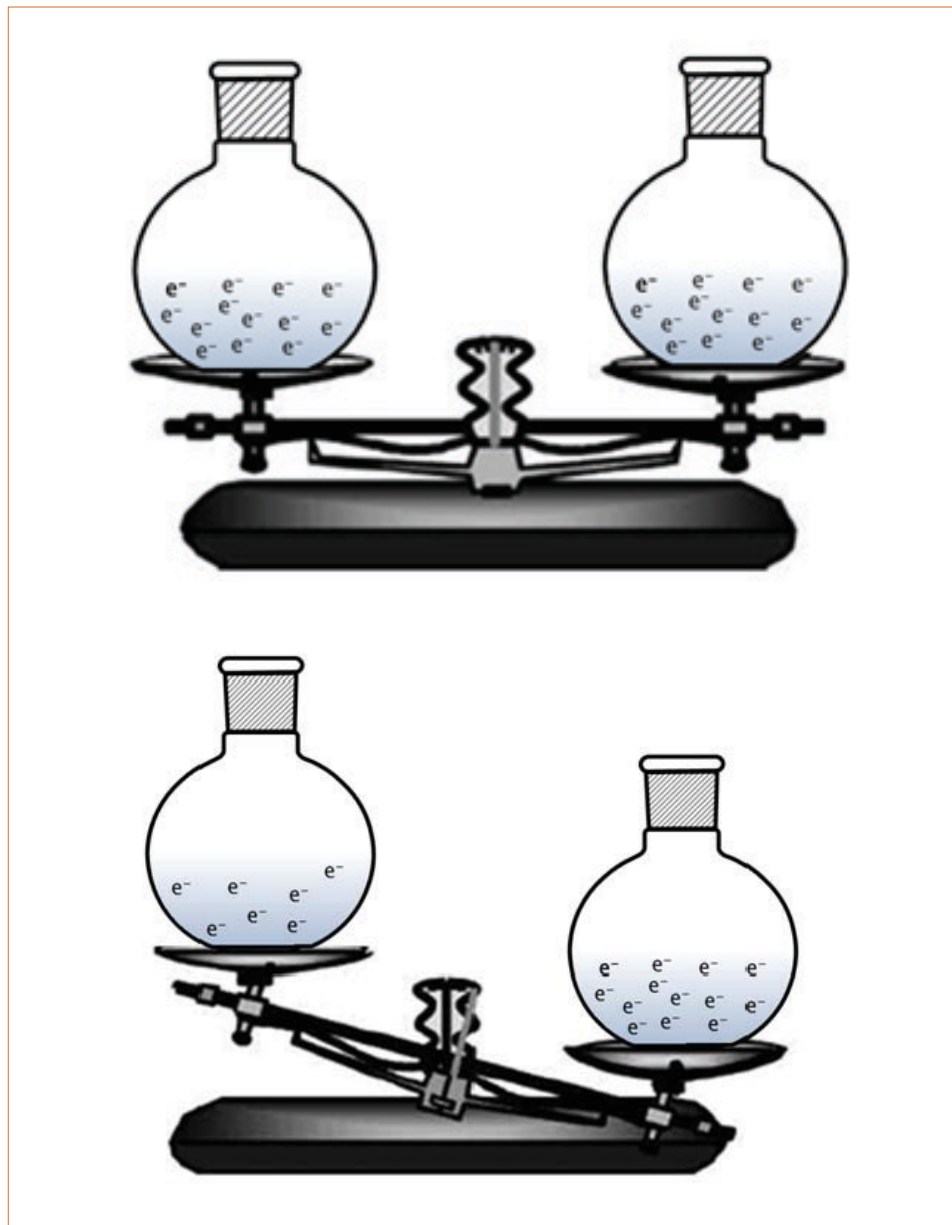
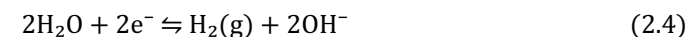


Figura-2.1- Bilancia virtuale per il confronto delle concentrazioni degli elettroni di due soluzioni.

### 2.3 Attività dell'elettrone, $\{e^-\}$

La caratteristica comune a tutte le semireazioni redox è che esse espongono fra i reagenti o i prodotti una specie chimica molto particolare, cioè l'elettrone,  $e^-$ . L'elettrone è una specie chimica molto ben definita e usata, sotto forma di fasci, prodotti nel vuoto, in molti settori della scienza. La fondamentale caratteristica chimica dell'elettrone è che è una specie chimica estremamente reattiva, tanto che è presente allo stato libero solo in condizioni in cui nel suo intorno non siano presenti altre specie chimiche con cui esso possa interagire. Se, per esempio, un fascio di elettroni venisse diretto per un istante verso un campione di acqua, si svilupperebbe idrogeno dall'acqua a seguito della semireazione di riduzione dell'acqua:



che avviene, in pratica, pressoché istantaneamente e quantitativamente.

La semireazione di riduzione dell'acqua è di consueto scritta  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$  che si ottiene combinando la semireazione (2.4) con il prodotto ionico dell'acqua:



⇓ sviluppo di idrogeno dall'acqua ⇓



La semireazione (2.6) si può anche interpretare, nel senso di Brønsted, come una reazione di protonazione della base  $e^-$  in cui è formato l'acido  $\text{H}_2$ .

La semireazione (2.4) o, che è lo stesso, la semireazione (2.6), riduce la concentrazione degli elettroni liberi in acqua,  $[e^-]$ , sotto tutte le condizioni, a valori evanescentemente bassi.  $[e^-]$  è certamente prossima a zero in acqua e in tutte le soluzioni acquose ma non è stato possibile, finora, misurarla con certezza in nessuna soluzione.

Tuttavia, vi sono mezzi che consentono di confrontare sperimentalmente due soluzioni rispetto al loro contenuto di elettroni liberi. Da un tale confronto risulta che soluzioni differenti appaiono avere valori di  $[e^-]$  che possono anche essere molto diversi. Per semplicità, si può ipoteticamente pensare che noi disponiamo di una bilancia a due piatti molto particolare (vedi Figura 2.1), che consente di confrontare la concentrazione di elettroni liberi di soluzioni differenti. Se si pongono sui due piatti di tale ipotetica bilancia due soluzioni essa indicherà, in astratto, il rapporto fra le concentrazioni degli elettroni liberi nelle due soluzioni, esattamente come una normale bilancia a due piatti indica il rapporto fra le masse. Non è, evidentemente, in alcun modo possibile usare un solo piatto della nostra ipotetica bilancia a due piatti, per pesare gli elettroni liberi presenti in una sola soluzione.

Quindi, benché noi non siamo in grado di stabilire in assoluto la concentrazione degli elettroni liberi in nessuna soluzione, siamo perfettamente in grado di stabilire il rap-

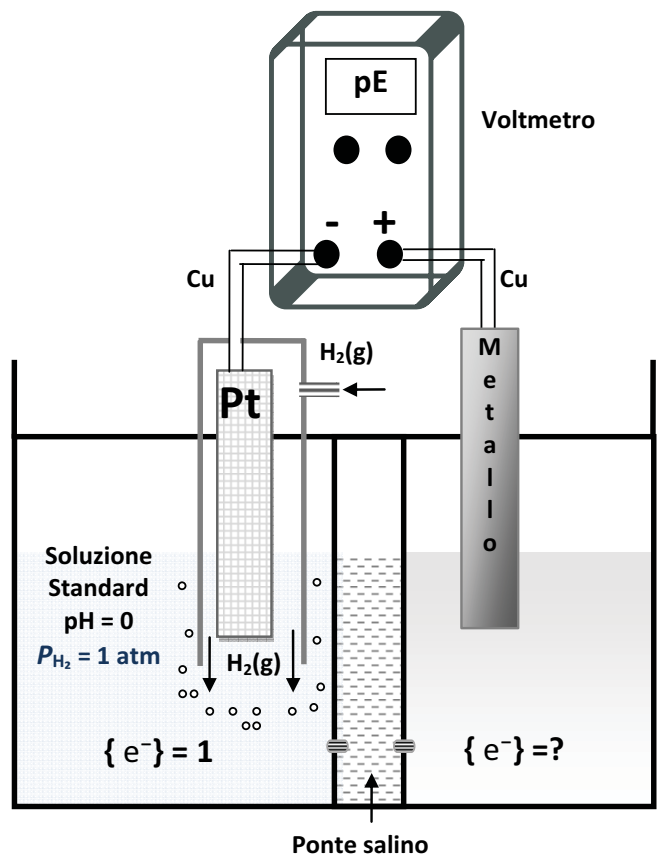


Figura 2.2 – Cella galvanica concettuale per la misura dell'attività dell'elettrone in una soluzione rispetto alla soluzione standard (i.e., soluzione di  $\text{pH} = 0$  e  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ). La cella galvanica presentata è costituita da due semicelle separate dal ponte salino. La semicella sulla sinistra, che ha come soluzione di elettrodo la soluzione standard per l'attività dell'elettrone, è chiamata Elettrodo Standard a Idrogeno.

porto fra le concentrazioni degli elettroni in due soluzioni diverse.

Ciò suggerisce che, a dispetto della nostra incapacità di misurare in assoluto  $[e^-]$ , sia possibile comunque stabilire una scala relativa per la misura della concentrazione degli elettroni in acqua. Ciò è fatto semplicemente attribuendo a ciascuna soluzione un numero il cui valore è uguale al rapporto misurabile fra la concentrazione degli elettroni nella soluzione, e la concentrazione degli elettroni in una particolare soluzione, che, per accordo internazionale, è designata come *soluzione standard* per la misura della concentrazione degli elettroni. In pratica, si tratta di attribuire a ciascuna soluzione, come misura della sua concentrazione di elettroni, il numero letto sul display della nostra astratta bilancia, ponendo su un piatto la soluzione in esame, e sull'altro piatto sempre la soluzione standard, secondo una procedura convenuta per accordo internazionale. Il numero così attribuito a ciascuna soluzione è chiamato *attività dell'elettrone* nella soluzione e indicato con il simbolo  $\{e^-\}$ . In tal modo in qualunque soluzione l'attività dell'elettrone ha un definito valore.

Evidentemente, il numero  $\{e^-\}$  attribuito a una soluzione ha un significato univoco solo se è precisamente definita la soluzione standard. Infatti,  $\{e^-\}$  è semplicemente il fattore per cui occorre moltiplicare la concentrazione degli elettroni nella soluzione standard per ottenere la concentrazione degli elettroni nella soluzione corrente. Cioè, per esempio, una soluzione in cui  $\{e^-\} = 0.1$ , è semplicemente una soluzione che contiene una concentrazione di elettroni pari a 1/10 della concentrazione degli elettroni nella soluzione standard.

Per accordo internazionale, la soluzione standard per la misura dell'attività dell'elettrone è, a tutte le temperature, una soluzione di  $\text{pH} = 0$  satura di idrogeno alla pressione di 1 atmosfera (i.e.,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ). Un ovvio corollario di questa definizione è che l'attività dell'elettrone nella soluzione standard è, per definizione, unitaria. Infatti, evidentemente, la nostra astratta bilancia indicherà uno se su entrambi i piatti è posta la soluzione standard.

Infine, noi possiamo elegantemente dire che il numero adimensionale  $\{e^-\}$  rappresenta una misura della concentrazione degli elettroni in una soluzione espressa su una scala in cui a una soluzione di  $\text{pH} = 0$  e  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  è per definizione attribuito  $\{e^-\} = 1$ . È ovvio che l'attività dell'elettrone in qualunque soluzione possa essere immediatamente trasformata in una concentrazione assoluta moltiplicandola per la concentrazione degli elettroni nella soluzione standard.

Sfortunatamente, non è stato possibile, finora, misurare con certezza la concentrazione degli elettroni nella soluzione standard, che, tuttavia, è certamente molto piccola. Per esempio, alcuni ricercatori, attraverso un complesso ciclo termodinamico, sono pervenuti alla conclusione che nella soluzione standard  $[e^-] \approx 10^{-93}$  molare. Il lettore può speculare sul significato di una concentrazione così bassa, che letteralmente significa che vi è un elettrone in  $\approx 10^{70}$  litri della soluzione standard. Ne consegue che  $\{e^-\}$  in una soluzione è anni luce più grande del corrispondente  $[e^-]$  (i.e.,  $\{e^-\} \gg [e^-]$ ) e

non è mai consentito sostituire  $\{e^-\}$  con  $[e^-]$ , come avviene di frequente con altre specie chimiche per cui  $\{\dots\} \cong [\dots]$ .

Nella realtà, la nostra astratta bilancia, che misura lo sbilanciamento degli elettroni liberi in soluzioni diverse, è un'appropriata *cella galvanica* costituita da due *semicelle* che ospitano le soluzioni da confrontare (vedi Figura 2.2). Poiché una cella galvanica non misura semplicemente lo sbilanciamento delle concentrazioni degli elettroni liberi nelle due *soluzioni di elettrodo*, la definizione di  $\{e^-\}$  data sopra non è rigorosa. Tuttavia, essa è sufficiente per introdurre il termine *attività dell'elettrone* nel vocabolario del lettore e attribuire a tale termine un significato, sebbene approssimativo, evitando le complicazioni connesse con una definizione rigorosa della variabile  $\{e^-\}$ . La successiva discussione delle semireazioni e reazioni redox è fondamentalmente basata sul concetto di attività dell'elettrone e le relazioni sviluppate sono comunque rigorose indipendentemente dal significato che si attribuisca alla variabile  $\{e^-\}$ .

Verrà presto mostrato che è possibile, in maniera inaspettatamente semplice, esplorare in acqua un intervallo di attività elettroniche che va da circa 1 a circa  $10^{-34}$ . In tal modo risulta conveniente, per evitare l'uso di numeri molto piccoli, usare al posto della variabile  $\{e^-\}$  la variabile pE che è così definita:

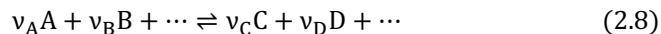
$$pE = -\log\{e^-\} \quad (2.7)$$

Definizione di pE  
←—————→

La relazione fra pE e l'attività dell'elettrone stabilita dalla relazione (2.7) non dovrebbe destare troppe perplessità, poiché è identica ed ha gli stessi scopi di quella stabilita per gli equilibri AcidoBase fra il pH e l'attività degli idrogenioni (i.e.,  $pH = -\log\{H^+\}$ ). Evidentemente, il pE della soluzione standard per l'attività dell'elettrone è zero.

## 2.4 Le semireazioni e la Legge di Azione di Massa (LAM).

La Legge di Azione di Massa (LAM) stabilisce il criterio per l'equilibrio di una qualunque reazione chimica. Secondo la LAM, così come di consueto adoperata nella pratica, una generica reazione chimica del tipo:



in cui i reagenti A, B, ..., sono consumati e trasformati nei prodotti C, D, ..., raggiunge l'equilibrio quando le concentrazioni molari di equilibrio, i.e., [...], di ciascuna specie partecipante alla reazione, sono tali da soddisfare la relazione:

$$K = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D} \dots}{[A]^{v_A} [B]^{v_B} \dots} \quad (2.9)$$

in cui  $K$ , la *costante di equilibrio* della reazione, ha un definito valore per ciascuna reazione a ciascuna temperatura. Se una reazione è all'equilibrio non si ha ulteriore tra-

sformazione di reagenti in prodotti e la concentrazione di equilibrio, i.e., [...], di ciascuna specie partecipante alla reazione resta costante per un tempo indefinito. In pratica, ciò significa che una reazione chimica progredisce fino a raggiungere lo stato di equilibrio e questo sarà stato raggiunto quando la relazione (2.9) è verificata. Quindi, in definitiva, la LAM e la costante di equilibrio di una reazione chimica sono elementi fondamentali per valutare la *resa* di una reazione chimica, che è, ovviamente, di estremo interesse per il chimico, specialmente analitico.

Se si estende in maniera letterale la LAM alla semireazione  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , si ottiene la seguente condizione di equilibrio per una semireazione:

$$\xrightarrow{\text{Semireazione simbolica} \rightarrow \text{LAM} \rightarrow} K_{Ox \rightarrow Red}^{abs} = \frac{[Red]}{[Ox][e^-]^n} \quad (2.10)$$

Ogni semireazione,  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , sarebbe allora caratterizzata da una propria costante di equilibrio,  $K_{Ox \rightarrow Red}^{abs}$ , che può essere chiamata *costante di equilibrio assoluta* di una semireazione. Evidentemente, la costante di equilibrio assoluta di semireazione potrebbe essere interpretata e usata nello stesso modo della costante di equilibrio di una qualunque reazione. Tuttavia, questo approccio non è praticabile in quanto le costanti di equilibrio assolute delle semireazioni non possono essere misurate. La ragione è semplicemente che, come esposto nel precedente paragrafo, noi non siamo in grado di misurare  $[e^-]$ , che appare nell'espressione della costante di equilibrio assoluta di una semireazione.

Cionondimeno, è perfettamente possibile attribuire a ciascuna semireazione una *costante di equilibrio convenzionale*,  $K_{Ox \rightarrow Red}$ , che è definita dalla relazione (2.11):

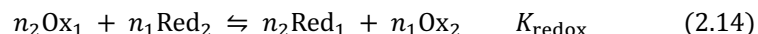
$$\xrightarrow{\text{Semireazione simbolica} \rightarrow \text{LAM modificata} \rightarrow} K_{Ox \rightarrow Red} = \frac{[Red]}{[Ox]\{e^-\}^n} \quad (2.11)$$

Evidentemente, la (2.11) è ottenuta da una semplice modifica della LAM in cui alla non misurabile concentrazione  $[e^-]$  è stata sostituita la variabile  $\{e^-\}$ , che è perfettamente misurabile. Si deve capire che a ciascuna semireazione è possibile attribuire una costante di equilibrio convenzionale che è ottenuta applicando la LAM in una forma modificata. Infatti, le costanti di equilibrio convenzionali di un gran numero di semireazioni sono state misurate, e sono riportate nella tavola della SE (come si vedrà più avanti).

Benchè a prima vista ciò possa non apparire completamente evidente, l'uso delle costanti di equilibrio convenzionali al posto delle costanti di equilibrio assolute delle semireazioni non introduce alcun inconveniente da un punto di vista pratico, in quanto esse possono essere trattate e interpretate come se fossero delle costanti assolute. Una considerazione analoga si può estendere all'attività dell'elettrone che, in generale, può essere trattata e calcolata come una normale concentrazione di equilibrio. Ciò dipende dal fatto che le costanti di equilibrio convenzionali e l'attività dell'elettrone

sono semplicemente proporzionali rispettivamente alle costanti di equilibrio assolute e alla concentrazione degli elettroni.

Per esempio, uno degli impieghi più popolari delle costanti convenzionali di semireazione, è il calcolo della costante di equilibrio di una reazione redox ottenuta combinando due semireazioni. Considera la combinazione di due semireazioni simboliche secondo il seguente schema, in modo da eliminare gli elettroni e ottenere una reazione redox:



La costante di equilibrio,  $K_{\text{redox}}$ , della reazione redox (2.14) è perfettamente misurabile e non ha niente di convenzionale poiché nella reazione non compaiono gli elettroni. In alternativa,  $K_{\text{redox}}$  può essere facilmente calcolata dalla relazione (2.15):

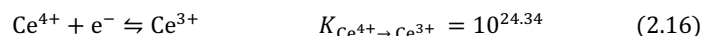
$$K_{\text{redox}} = \frac{(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^{\text{abs}})^{n_2}}{(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^{\text{abs}})^{n_1}} = \frac{(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1})^{n_2}}{(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2})^{n_1}} = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (2.15)$$

La relazione (2.15) è un'ovvia applicazione della regola che la costante di equilibrio di una reazione che risulta dalla somma di due altre reazioni è uguale al prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni sommate. In astratto,  $K_{\text{redox}}$  si può calcolare sia impiegando nella relazione (2.15) le costanti assolute delle semireazioni che le costanti convenzionali. In ogni caso il valore ottenuto sarebbe lo stesso, ma, nella pratica, l'unica possibilità è di impiegare le costanti di equilibrio convenzionali in quanto le costanti di equilibrio assolute non sono note. Il fatto che i rapporti:

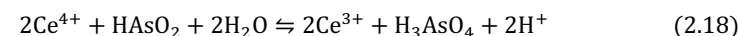
$$\frac{(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^{\text{abs}})^{n_2}}{(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^{\text{abs}})^{n_1}} = \frac{(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1})^{n_2}}{(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2})^{n_1}}$$

siano identici e indipendenti dalla scala su cui è misurata la concentrazione degli elettroni, dipende dalla circostanza che il fattore  $[e^-]^{n_1 n_2}$  (presente in  $(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^{\text{abs}})^{n_2}$  e  $(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^{\text{abs}})^{n_1}$ ), e il fattore  $\{e^-\}^{n_1 n_2}$  (presente sia in  $(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1})^{n_2}$  che in  $(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2})^{n_1}$ ), si elidono facendo il rapporto.

Per esempio, considera la seguente coppia di semireazioni e le corrispondenti costanti di equilibrio convenzionali:



Se le due semireazioni date sono combinate secondo il seguente schema:



si ottiene una reazione di OssidoRiduzione che rappresenta l'ossidazione dell'acido arsenioso ad acido arsenico da parte del Cerio(+4). La costante di equilibrio della reazione redox (2.18) può essere misurata indipendentemente da qualunque definizione di attività o concentrazione dell'elettrone, poiché nella reazione redox non sono esplicitamente coinvolti elettroni, che quindi non compaiono nell'espressione della sua costante di equilibrio. Cionondimeno, il suo valore può essere anche ottenuto dalle costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  e  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$  usando la seguente relazione (2.19):

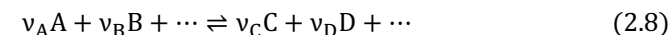
$$K_{\text{redox}(2.18)} = \frac{(K_{\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}})^2}{K_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}} = \frac{(10^{24.34})^2}{10^{9.4}} = 10^{39.28} \quad (2.19)$$

benché, come detto,  $K_{\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}}$  e  $K_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}$  siano soltanto le costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni combinate, definite usando nella LAM l'attività dell'elettrone.

## 2.5 Stato standard e verso spontaneo delle semireazioni.

Per *stato standard di una reazione* s'intende una condizione in cui le concentrazioni molari e/o pressioni parziali in atmosfere (se alla reazione partecipano gas) di reagenti e prodotti sono unitarie. Nello stato standard della reazione sono anche supposte essere presenti eventuali fasi solide di composizione costante che partecipassero, fra i prodotti o i reagenti, alla reazione. Sarebbe meglio chiamare lo stato standard di una reazione *stato standard di nonequilibrio della reazione*. Ciò renderebbe esplicito il fatto che lo stato standard di una reazione non è, in generale, uno stato di equilibrio, e reagenti saranno trasformati in prodotti, o viceversa, per raggiungere l'equilibrio. Il verso in cui avviene una reazione, a partire da uno stato iniziale coincidente con il suo stato standard, si può immediatamente determinare dal valore della sua costante di equilibrio. Una reazione, sotto condizioni standard, procede da sinistra a destra (trasformando reagenti in prodotti) se la sua costante di equilibrio è maggiore di uno e da destra verso sinistra (trasformando prodotti in reagenti) se la costante di equilibrio è minore di uno.

Considera una reazione chimica generica:

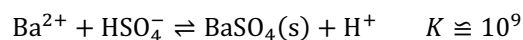


La LAM (Legge di Azione di Massa) applicata alla reazione (2.8) produce la seguente relazione che deve essere soddisfatta all'equilibrio:

$$K = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D} \dots}{[A]^{v_A} [B]^{v_B} \dots} \quad (2.9)$$

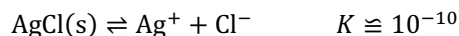
Nello stato standard di una reazione il rapporto di concentrazioni che appare al secondo membro della LAM è sempre unitario. In tal modo, se  $K \neq 1$ , com'è generalmente il caso, la reazione (2.8) non è all'equilibrio e reagenti sono trasformati in prodotti o viceversa al fine di produrre uno stato (*stato di equilibrio*) in cui è verificata la condizione (2.9). Se  $K > 1$ , lo stato di equilibrio può essere raggiunto, a partire dallo stato standard della reazione, solo se le concentrazioni dei prodotti (che costituiscono il numeratore della (2.9)) sono aumentate e le concentrazioni dei reagenti che costituiscono il denominatore della (2.9) sono diminuite. Ciò si ottiene se la reazione procede da sinistra a destra. Nel caso che  $K < 1$ , un ragionamento analogo conduce alla conclusione che la reazione nel suo stato standard deve procedere da destra a sinistra, al fine di aumentare la concentrazione dei reagenti e diminuire quella dei prodotti, come necessario per raggiungere lo stato di equilibrio.

Quando una reazione ha  $K > 1$ , noi diremo che essa è *a favore dei prodotti*. Per esempio la reazione di precipitazione del solfato di bario da una soluzione acida avviene secondo la reazione:



La reazione è nel suo stato standard quando, in una soluzione in contatto con  $\text{BaSO}_4(\text{s}\downarrow)$ , le concentrazioni di  $\text{Ba}^{2+}$ , di  $\text{HSO}_4^-$  e di  $\text{H}^+$  sono tutte uguali a 1 molare. La costante di equilibrio della reazione è  $> 1$ . Quindi, nello stato standard descritto sopra noi osserveremo ulteriore precipitazione di bario solfato dalla soluzione.

Per contro, una reazione procederà, sotto condizioni standard, da destra a sinistra, e sarà detta *a favore dei reagenti*, se  $K < 1$ . Per esempio, la reazione di dissoluzione di  $\text{AgCl}(\text{s}\downarrow)$ :



ha  $K < 1$  e uno stato standard in cui le concentrazioni di  $\text{Ag}^+$  e di  $\text{Cl}^-$  sono uguali a 1 molare. Se  $\text{AgCl}(\text{s}\downarrow)$  viene messo in contatto con una tale soluzione non si avrà dissoluzione del precipitato; infatti, la reazione decorrerà da destra a sinistra con formazione di  $\text{AgCl}(\text{s}\downarrow)$ .

E' bene sottolineare che, se una reazione è a favore dei prodotti, non significa che in qualunque situazione la reazione decorrerà da sinistra a destra. Infatti, strettamente sarà così solo se reagenti e prodotti hanno una concentrazione unitaria. Una reazione a favore dei prodotti può comunque essere forzata a procedere da destra verso sinistra (trasformando prodotti in reagenti) se la concentrazione dei reagenti è sufficientemente bassa e/o quella dei prodotti sufficientemente alta. Lo stesso rilievo si applica alle reazioni a favore dei reagenti. Per esempio, il bario solfato si scioglie, sebbene li-

mitatamente, in acqua poiché in acqua la concentrazione iniziale di  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{HSO}_4^-$  è zero.

Tuttavia, la direzione in cui una reazione procede, a partire dal suo stato standard, fornisce un'utile indicazione sulla tendenza della reazione ad avvenire. Si può concordare di identificare il *verso spontaneo* di una reazione con il verso in cui la reazione avviene nel suo stato standard. Per esempio, il verso spontaneo della reazione di precipitazione di  $\text{BaSO}_4(\text{s}\downarrow)$  coincide con il verso in cui la reazione è scritta. Per contro il verso spontaneo della reazione di dissoluzione di  $\text{AgCl}(\text{s}\downarrow)$  è quello opposto al verso in cui essa è scritta.

Lo stato standard di nonequilibrio della semireazione simbolica  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  coincide con una soluzione in cui l'attività elettronica è unitaria (i.e.,  $\{e^-\} = 1$ ) e le concentrazioni di tutti i reagenti (i.e., Ox) e prodotti (i.e., Red) è 1 molare. Se alla semireazione partecipano gas, la loro pressione parziale nello stato standard di nonequilibrio della semireazione è 1 atmosfera. I solidi sono supposti essere presenti nello stato standard di nonequilibrio.

Le costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni si estendono su un intervallo di valori considerevole. Una semireazione con una costante di equilibrio convenzionale  $> 1$  è termodinamicamente favorita, procede nel verso della riduzione nel suo stato standard ed è a favore dei prodotti. Per contro una semireazione con una costante convenzionale  $< 1$  procederà nel verso dell'ossidazione nel suo stato standard ed è a favore dei reagenti. Per esempio, la semireazione di riduzione dell'Argento(+1) ad argento metallico:



ha una costante di equilibrio convenzionale  $\gg 1$ . Da ciò si deve intendere che la riduzione  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$  si può eseguire facilmente. Tuttaltro per la semireazione di riduzione di Zinco(+2) a zinco metallico che ha una costante di equilibrio convenzionale  $\ll 1$ :



La riduzione dello Zinco(+2) a zinco metallico è un processo difficoltoso in quanto la semireazione ha come verso spontaneo quello dell'ossidazione.

Un elevato valore della costante di equilibrio convenzionale di una semireazione implica anche che la specie ossidata (Ox) della coppia redox è un buon *agente ossidante*. Questo è, per esempio, il caso del cloro ( $\text{Cl}_2(\text{g})$ ) poiché la costante di equilibrio della semireazione di riduzione del cloro a cloruro è  $K_{\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-} \cong 10^{46}$ .

Un valore della costante di equilibrio di una semireazione inferiore a 1 implica che la specie ridotta (Red) della coppia redox è un buon *agente riducente*. Questo è il caso della maggior parte dei metalli. Per esempio, il sodio metallico è un potente riducente poiché  $K_{\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}} \cong 10^{-46}$ .



## 2.6 Potenziale Standard di Elettrodo, $E^\circ$ (o $pE^\circ$ ) e Potenziale di Elettrodo, $E$ .

Anche un'ispezione superficiale della tavola della Serie Elettrochimica (Figura 1.1 del Capitolo 1) mostrerà, sorprendentemente, che accanto a ciascuna semireazione non è riportato il valore della costante di equilibrio convenzionale, come atteso dalla discussione dei precedenti paragrafi, bensì una grandezza cui è applicato il nome di *potenziale standard di riduzione* o *potenziale standard di elettrodo*, indicata con il simbolo  $E^\circ$  (leggi: E zero) ed espressa in volt. Questo è un modo pratico di riportare la costante di equilibrio di una reazione elettrochimica, che si è consolidato nel corso degli anni, ed è in relazione con i metodi sperimentali (basati su misure potenziometriche della forza elettromotrice di appropriate *celle galvaniche*) attraverso cui sono state determinate la maggior parte delle costanti di equilibrio delle semireazioni. Di conseguenza, è importante diventare familiari con il significato e l'uso dei potenziali standard delle semireazioni per esprimere idee che sono, per altri tipi di reazioni, espresse attraverso le costanti di equilibrio derivate dalla LAM.

In quel che segue, verrà derivata la relazione fra le costanti di equilibrio e i potenziali standard di riduzione delle semireazioni. La relazione è molto semplice, da ricordare e da applicare, ma richiede un certo numero di passaggi per essere stabilita in maniera logica. Nel corso della derivazione, verrà anche definito il *potenziale di una soluzione* o *potenziale di elettrodo*, indicato con  $E$  ed espresso in volt, che è un modo pratico di esprimere l'attività elettronica di una soluzione. Infine, sarà derivata l'*equazione di Nernst* per una semireazione che è un modo alternativo, ma equivalente alla LAM, di esprimere la condizione di equilibrio per una semireazione facendo uso del *potenziale* e del *potenziale standard di elettrodo*.

### 2.6.1 Dalle costanti di equilibrio ai Potenziali Standard di Elettrodo

La costante di equilibrio della semireazione  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  è espressa dalla relazione:

$$K_{Ox \rightarrow Red} = \frac{[Red]}{[Ox]\{e^-\}^n} \quad (2.20)$$

Se si prende il logaritmo di entrambi i membri della (2.20) e si riarrangia si ottiene facilmente:

$$\begin{aligned} \log K_{Ox \rightarrow Red} &= -n \times \log\{e^-\} + \log \frac{[Red]}{[Ox]} \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\rightarrow pE = \frac{\log K_{Ox \rightarrow Red}}{n} + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.21) \end{aligned}$$

Per una data semireazione, il termine  $\log(K_{Ox \rightarrow Red}/n)$  che appare a destra della relazione (2.21), è (a una temperatura fissata) una costante che può essere indicata con il simbolo  $pE^\circ$  (leggi: pi E zero). Cioè, poniamo per definizione:

$$pE^\circ \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\log K_{Ox \rightarrow Red}}{n} \quad (2.22)$$

← Definizione del potenziale standard pi-E-zero ( $pE^\circ$ ) di una semireazione; →

$pE^\circ$  verrà chiamato *potenziale standard della semireazione*.

Si può vedere dalla definizione che il potenziale standard è solo il logaritmo della costante di equilibrio convenzionale di una semireazione diviso per il numero di elettroni consumati nella semireazione. Quindi, è ovvio che assegnare il potenziale standard di una semireazione equivale ad assegnare la sua costante di equilibrio. Naturalmente il potenziale standard dipende dalla temperatura, poiché la costante di equilibrio di qualunque reazione o semireazione dipende dalla temperatura. In quel che segue, se non è specificato altrimenti, la temperatura di default è 25°C.

Usando questa definizione del potenziale standard nella relazione (2.21), la LAM per una semireazione di riduzione, si può scrivere nella maniera compatta seguente:

$$pE = pE^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.23)$$

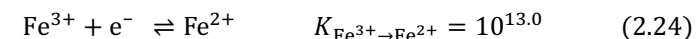
← Equazione di Nernst per la semireazione  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  →

L'equazione (2.23), che è solo un modo di stabilire la LAM per la semireazione  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , è chiamata *equazione di Nernst*.

L'equazione di Nernst significa che il rapporto fra la forma ossidata e la forma ridotta di una coppia redox presente in una soluzione dipende dal pE della soluzione.

Viceversa, l'equazione di Nernst anche significa che il pE di una soluzione si può subito calcolare se sono note le concentrazioni di equilibrio della forma ossidata e della forma ridotta di una qualunque coppia redox presente nella soluzione.

Per esempio, la semireazione di riduzione del Ferro(+3) a Ferro(+2), in soluzione acida, avviene secondo la semireazione:



Il potenziale standard della semireazione (2.24), che consuma un solo elettrone, coincide con il logaritmo della costante di equilibrio, cioè  $pE^\circ_{Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}} = 13.0$ . Una qualunque soluzione acquosa, in cui si potesse stabilire che  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ , ha un  $pE = pE^\circ_{Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}} = 13.0$ . Ciò è una conseguenza diretta dell'equazione di Nernst che per la coppia  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  si scrive:

$$pE = 13.0 + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (2.25)$$

Infatti, in una soluzione con uguali concentrazioni di equilibrio di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , il termine logaritmico dell'equazione di Nernst (2.25) è nullo. In realtà, l'equazione di Nernst (2.25) si applica a tutte le soluzioni che contengono la coppia redox  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  e, quindi, il pE di tali soluzioni può essere immediatamente calcolato se è noto il rapporto  $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$ .

Prego nota, tuttavia, che l'equazione (2.25), considerata isolatamente, procura un'idea erroneamente semplice del problema del calcolo del pE di una soluzione che contiene ferro, poiché  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$  sono le concentrazioni di equilibrio degli ioni liberi  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , che vanno distinte dalle concentrazioni analitiche  $[[\text{Fe}^{3+}]]$  e  $[[\text{Fe}^{2+}]]$ , che sono note dalla preparazione della soluzione. Ciò non toglie che, in alcune situazioni sia corretto assumere che le concentrazioni di equilibrio siano identiche alle corrispondenti concentrazioni analitiche. Per esempio, se  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  sono presenti in una soluzione acida di un acido non complessante (e.g.,  $\text{HClO}_4$ ), si avrà immediatamente  $[\text{Fe}^{3+}] = [[\text{Fe}^{3+}]]$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = [[\text{Fe}^{2+}]]$ . In questo caso il calcolo del pE della soluzione dall'equazione di Nernst (2.25) è, in effetti, immediato.

Per contro, in molti altri casi gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  saranno coinvolti in reazioni collaterali (per esempio, reazioni di formazione di complessi) che dipendono da altre sostanze eventualmente presenti nella soluzione. L'effetto delle reazioni collaterali è, in generale, quello di far divergere le concentrazioni di equilibrio,  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$ , dalle corrispondenti e note concentrazioni analitiche,  $[[\text{Fe}^{3+}]]$  e  $[[\text{Fe}^{2+}]]$ . Infine, il calcolo del pE della soluzione dall'equazione di Nernst (2.25) deve essere integrato con il calcolo di  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$  nella soluzione (se questi non si possono assumere uguali alle corrispondenti  $[[\text{Fe}^{3+}]]$  e  $[[\text{Fe}^{2+}]]$  che sono note dalla preparazione della soluzione).

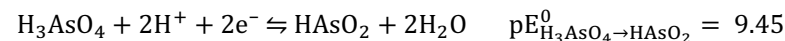
Per esempio, noi possiamo preparare una soluzione in cui  $[[\text{Fe}^{3+}]] = 0.1 \text{ M}$  e  $[[\text{Fe}^{2+}]] = 0.1 \text{ M}$  dissolvendo gli ossidi di Ferro(+2) e Ferro(+3) in  $\text{HClO}_4$  concentrato. In questa soluzione non vi sono reazioni collaterali e si può assumere che  $[\text{Fe}^{3+}] = [[\text{Fe}^{3+}]] = 0.1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = [[\text{Fe}^{2+}]] = 0.1 \text{ M}$ . Dall'equazione di Nernst (2.25) si ottiene subito  $\text{pE} = 13.0$ . Tuttavia, supponi che in tale soluzione sia anche presente acido fosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , che forma con  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  un certo numero di complessi (e.g.,  $\text{FeHPO}_4^+$ ,  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ ,  $\text{FeHPO}_4$ , etc..). Benché l'equazione di Nernst (2.25) continui a essere valida (infatti, essa vale in tutte le soluzioni che contengono la coppia  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , come stabilito sopra), se è presente  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] < [[\text{Fe}^{3+}]] = 0.1 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] < [[\text{Fe}^{2+}]] = 0.1 \text{ M}$ , e il calcolo del pE richiede che vengano calcolate  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$ , tenendo conto della formazione dei complessi.

A parte ciò, se una soluzione contiene varie coppie redox all'equilibrio, si può scrivere un'equazione di Nernst per ciascuna delle coppie redox nella soluzione. All'equilibrio, tutte le equazioni di Nernst di tutte le coppie redox presenti nella soluzione devono essere contemporaneamente verificate. Quindi, il pE della soluzione si può, in tal caso, calcolare da una qualunque di queste equazioni di Nernst, in quanto all'equilibrio, il pE (cioè l'attività dell'elettrone) della soluzione è uno solo. In altre parole, all'equilibrio

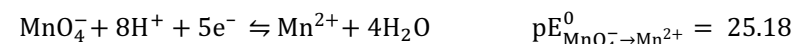
tutte le coppie redox presenti in una soluzione condividono lo stesso pE, che è il pE della soluzione.

Considera, per esempio, il caso di una soluzione che è stata preparata dissolvendo una certa concentrazione di acido arsenioso ( $\text{HAsO}_2$ ), acido arsenico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) e solfato manganoso ( $\text{MnSO}_4$ ).

In una tale soluzione sono presenti due coppie redox in equilibrio via le semireazioni:



e



Le equazioni di Nernst per queste due semireazioni si scrivono:

$$\text{pE} = 9.45 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]}$$

e

$$\text{pE} = 25.18 + \frac{1}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

All'equilibrio, il pE della soluzione può essere calcolato indifferentemente da una qualunque di queste due equazioni di Nernst, poiché, evidentemente, più coppie redox nella stessa soluzione condividono la stessa attività dell'elettrone, che ha un unico valore in una data soluzione. Ciò è analogo al fatto ovvio che, in una soluzione in cui sono presenti diversi acidi e basi, tutti gli acidi e le basi condividono lo stesso pH, che è il pH della soluzione. Del resto, l'equazione di Nernst (2.23) ricorda assai da vicino, nella forma e nel significato, l'equazione di Henderson-Hasselbalch per il calcolo del pH.

Tuttavia, le concentrazioni che compaiono nell'equazione di Nernst sono concentrazioni di equilibrio, cioè le concentrazioni molari delle specie indicate fra parentesi quadre quando tutte le reazioni che possono avvenire nella soluzione hanno raggiunto l'equilibrio. Quando più coppie redox sono presenti in una soluzione, vi è normalmente la possibilità che avvenga una reazione redox fra le due coppie, e tale reazione può produrre concentrazioni di equilibrio che di norma sono molto diverse dalle concentrazioni analitiche. Per esempio, non occorre pensare che il pE di una soluzione preparata dissolvendo, in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1 moli/l ciascuno di  $\text{HAsO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{MnO}_4^-$ , si calcoli inserendo la concentrazione  $[[\dots]] = 0.1$  molare al posto di  $[\text{HAsO}_2]$ ,  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ ,  $[\text{Mn}^{2+}]$  e  $[\text{MnO}_4^-]$  o nell'equazione di Nernst per la coppia  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  o nell'equazione di Nernst per la coppia  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$ . Infatti, il calcolo è più complesso di questo, in quanto il permanganato ossida l'acido arsenioso ( $5\text{HAsO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) e il calcolo del pE non può essere disgiunto dal calcolo delle concentrazioni di equilibrio che, a causa della reazione redox, sono molto diverse da quelle analitiche. Cionondimeno, come detto sopra, vi sono casi in cui le concentra-

zioni di equilibrio di una coppia redox possono essere facilmente valutate: in tali casi l'equazione di Nernst fornisce immediatamente il pE.

Prego nota che, quando si scrive l'equazione di Nernst per una semireazione di riduzione, l'argomento del termine logaritmico è un rapporto di concentrazioni che si ottiene seguendo le seguenti regole:

1. Al numeratore sono presenti le concentrazioni di equilibrio di tutti i reagenti (eccetto gli elettroni); ciascuna concentrazione è elevata a una potenza pari al coefficiente della corrispondente specie nella semireazione.
2. Al denominatore sono presenti le concentrazioni di equilibrio di tutti i prodotti; ciascuna concentrazione è elevata a una potenza pari al coefficiente della corrispondente specie nella semireazione.
3. Come quando si scrive l'espressione della LAM, le concentrazioni dell'acqua e di sostanze solide sono omesse. I gas sono espressi in termini di pressioni parziali in atmosfere.

L'equazione di Nernst è scritta correttamente se il pE della soluzione aumenta all'aumentare della concentrazione dei reagenti e diminuisce all'aumentare della concentrazione dei prodotti.

Il *potenziale di Nernst*, indicato con il simbolo  $U_N$  ed espresso in volt, è un fattore, dipendente dalla temperatura, che appare durante lo sviluppo della teoria delle celle galvaniche, cui le reazioni redox sono intimamente connesse.  $U_N$  è una combinazione di costanti fisiche fondamentali definito come segue:

$$U_N \stackrel{\text{def}}{=} 2.3 \frac{RT}{F} \quad (2.26)$$

← Potenziale di Nernst →

Nella definizione (2.26),  $F$  (= 96485 coulomb/mole) è la costante di Faraday (che è la carica in coulomb di 1 mole di elettroni),  $R$  (= 8.314 Joule mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) è la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura in Kelvin. A 25 °C,  $U_N$  = 0.05916 volt (o 59.16 mvolt) e aumenta all'aumentare della temperatura. I valori del potenziale di Nernst a varie temperature si possono vedere nella Tabella 2.1.

La ragione per cui a questo punto è stato introdotto il potenziale di Nernst è che l'equazione di Nernst (2.23) (i.e., la LAM per la semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ) è nella pratica e per motivi storici frequentemente espressa in una forma alternativa. Questa forma alternativa, che è pur sempre chiamata equazione di Nernst per una semireazione, si ottiene dalla (2.23) semplicemente moltiplicando il primo e il secondo membro per il potenziale di Nernst,  $U_N$ . Si ha:

$$U_N \times \text{pE} = U_N \times \text{pE}^0 + \frac{U_N}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2.27)$$

← Equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  →

| Temp. °C | $U_N$ (volt) | Temp. °C | $U_N$ (volt) | Temp. °C | $U_N$ (volt) | Temp. °C | $U_N$ (volt) |
|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| 0        | 0.05421      | 30       | 0.06015      | 55       | 0.06511      | 85       | 0.07106      |
| 5        | 0.05519      | 35       | 0.06114      | 60       | 0.0661       | 90       | 0.07205      |
| 10       | 0.05618      | 37       | 0.06154      | 65       | 0.06709      | 95       | 0.07304      |
| 15       | 0.05717      | 40       | 0.06213      | 70       | 0.06808      | 100      | 0.07403      |
| 20       | 0.05816      | 45       | 0.06312      | 75       | 0.06907      |          |              |
| 25       | 0.05916      | 50       | 0.06412      | 80       | 0.07007      |          |              |

Tabella 2.1 - Valori del potenziale di Nernst,  $U_N = 1.984 \times 10^{-4} \times T$  volt, a varie temperature fra 0 e 100 °C.

La relazione (2.27) è sempre scritta nella seguente forma abbreviata:

$$E = E^0 + \frac{U_N}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2.28)$$

← Equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  →

Evidentemente, la (2.28) deriva dalla (2.27) introducendo le seguenti definizioni:

$$U_N \times \text{pE} \stackrel{\text{def}}{=} E \quad (2.29)$$

← Potenziale di elettrodo  $E$  espresso in volt →

$$U_N \times \text{pE}^0 \stackrel{\text{def}}{=} E^0 \quad (2.30)$$

← Potenziale standard di elettrodo  $E^0$  espresso in volt →

Si può vedere che con gli stessi nomi sono indicate più cose. Prego nota i seguenti punti.

### 1. Qual è l'equazione di Nernst?

L'equazione di Nernst per una semireazione è sia l'equazione (2.23) che l'equazione (2.28). L'uso dell'una o dell'altra è una questione di gusti poiché esse sono equivalenti ed entrambe sono equivalenti e traggono il loro significato dalla LAM applicata a una semireazione (equazione (2.20)).

### 2. Qual è il potenziale standard di una semireazione?

Il termine *potenziale standard* indica sia  $\text{pE}^0$  che  $E^0$ , ed entrambi stabiliscono e traggono il loro significato dalla costante di equilibrio convenzionale di una semireazione.  $E^0$  ha le dimensioni di volt, in quanto risulta dal prodotto di  $\text{pE}^0$  per il potenziale di Nernst, che è appunto espresso in volt.  $E^0$  può anche essere chiamato *potenziale standard di elettrodo*. Sostituendo nella (2.30), che definisce  $E^0$ , la relazione (2.22), che definisce  $\text{pE}^0$ , si ottiene la seguente relazione (2.31), che consente di calcolare il



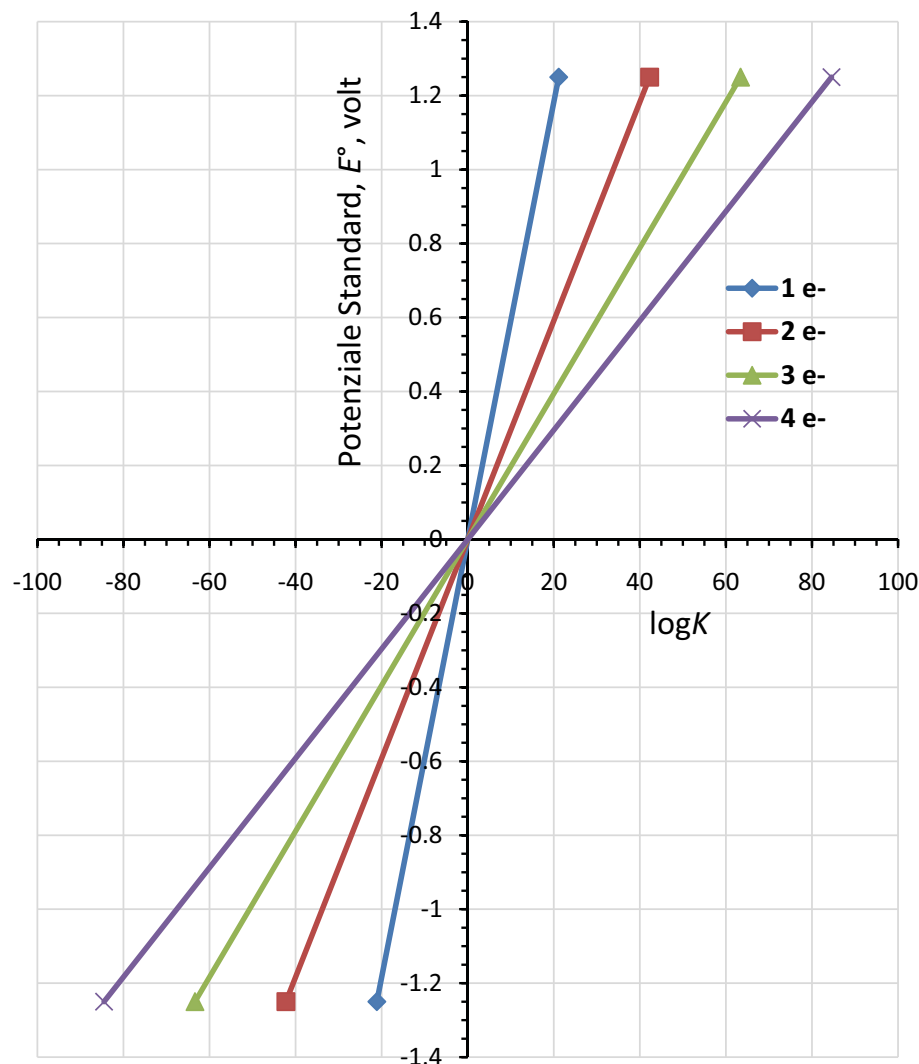


Figura 2.3 - Grafico per la conversione dei potenziali standard delle semireazioni in costanti di equilibrio, e viceversa, a 25°C.

potenziale standard di elettrodo,  $E^\circ$ , dalla costante di equilibrio di una semireazione e viceversa:

$$E_{\text{Ox} \rightarrow \text{Red}}^0 = \frac{U_N}{n} \log K_{\text{Ox} \rightarrow \text{Red}} \longleftrightarrow \log K_{\text{Ox} \rightarrow \text{Red}} = \frac{n \times E_{\text{Ox} \rightarrow \text{Red}}^0}{U_N} \quad (2.31)$$

relazione fra il potenziale standard e la costante di equilibrio  
della semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$

La relazione (2.31) mostra una dipendenza lineare del potenziale standard dal logaritmo della costante di equilibrio, ma la relazione non è la stessa per tutte le semireazioni, in quanto dipende anche dal numero di elettroni,  $n$ , consumati durante la semireazione, che può variare da una semireazione all'altra.

La relazione (2.31) è presentata graficamente nella Figura 2.3, per semireazioni che consumano un numero di elettroni compreso fra 1 e 4. Tutte le linee in Figura 2.2 passano per il punto (0, 0). Il significato di ciò è che tutte le semireazioni che hanno un potenziale standard nullo hanno una costante di equilibrio unitaria, indipendentemente dal numero di elettroni che sono consumati nella semireazione. Per contro, potenziali standard diversi da zero possono corrispondere a costanti di equilibrio differenti per semireazioni che non consumano lo stesso numero di elettroni. Al crescere della costante di equilibrio della semireazione, il potenziale standard invariabilmente aumenta ma la crescita è più rapida per le semireazioni che consumano meno elettroni. Il potenziale standard può essere positivo o negativo. Quando il logaritmo della costante di equilibrio è positivo, anche il potenziale standard è positivo, e ciò implica che potenziali standard positivi corrispondono a costanti di equilibrio convenzionali maggiori di uno. Potenziali standard negativi corrispondono a semireazioni per cui il logaritmo della costante di equilibrio è negativo, ossia la costante di equilibrio è minore di uno. Quindi, in sostanza, *le semireazioni con potenziali standard di riduzione positivi sono a favore dei prodotti ed hanno come verso spontaneo quello della riduzione. Le semireazioni con potenziali standard negativi sono a favore dei reagenti ed hanno come verso spontaneo quello dell'ossidazione.* Per esempio, fra le semireazioni della SE si può rinvenire la seguente semireazione:



Ciò significa che la costante di equilibrio della semireazione di riduzione di  $\text{Cu}^{2+}$  a rame metallico è maggiore di uno, e il valore esatto della costante di equilibrio si può calcolare, a 25 °C, dalla relazione:

$$\log K_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}} = \frac{n}{U_N} E_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}}^0 = \frac{2 \times 0.337}{0.05916} = 11.39$$

Prego nota che un apparentemente piccolo potenziale standard di soli 0.337 volt corrisponde a una costante di equilibrio molto grande a causa della divisione per il fattore

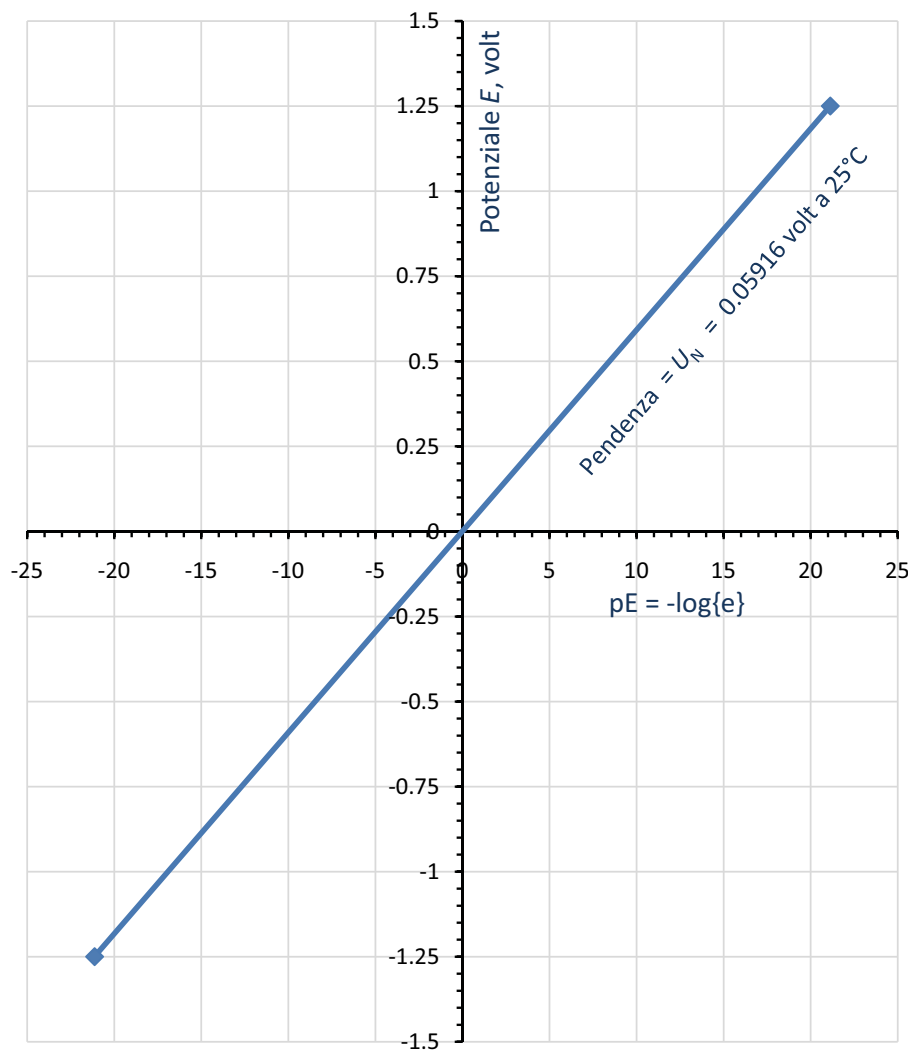


Figura 2.4 - Grafico per l'interconversione dell'attività dell'elettrone fra le scale  $E$  e  $pE$ .

$U_N \ll 1$ , eseguita nella conversione. Ciò si può anche vedere dalla Figura 2.3.

Simmetricamente, potenziali standard in apparenza appena negativi corrispondono a costanti di equilibrio molto piccole. Per esempio, dalla Figura 2.3 si vede che una semireazione che consuma due elettroni e con un potenziale standard di  $-0.6$  volt ha una costante di equilibrio vicina a  $10^{-20}$ .

Un'altra conseguenza della definizione di potenziale standard è che la forma ossidata di una prima coppia ( $\text{Ox}_1$ ) ossiderà la forma ridotta di una seconda coppia ( $\text{Red}_2$ ), se il potenziale standard  $E^\circ$  della prima coppia ( $E^\circ_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}$ ) è maggiore di quello della seconda ( $E^\circ_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}$ ), in quanto, in tal caso, la reazione redox ottenuta combinando le due semireazioni è a favore dei prodotti ( $K_{\text{redox}} > 1$ ). Per esempio,  $\text{Fe}^{3+}$  ossida lo ioduro a iodio poiché  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}} \cong 0.77$  volt è maggiore di  $E^\circ_{\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-} \cong 0.53$  volt.

### 3. $\{e^-\}$ , $pE$ o $E$ ?

Infine, anche il  $pE$ , i.e., l'attività dell'elettrone, è stato moltiplicato per il potenziale di Nernst e trasformato in una variabile  $E$  che ha le dimensioni di volt (vedi definizione (2.29)). La variabile  $E$  appare al primo membro dell'equazione di Nernst (2.28) ed è nota con il nome di *potenziale di semireazione* o anche di *potenziale di elettrodo*. Comunque la si chiami, si vede dalla definizione che il potenziale di elettrodo è solo un modo di esprimere l'attività dell'elettrone in una soluzione.  $E$  esprime l'attività dell'elettrone su una scala logaritmica inversa che ha come unità di misura il potenziale di Nernst (vedi Figura 2.4). A  $25^\circ$  un cambiamento di  $+59.16$  mV nel potenziale di elettrodo implica che l'attività dell'elettrone nella soluzione è diminuita di un ordine di grandezza; per contro, un cambiamento di  $-59.16$  mV in  $E$  è un modo di esprimere il fatto che in una soluzione l'attività elettronica è aumentata di un ordine di grandezza. La relazione lineare fra  $E$  e  $pE$  è mostrata nella Figura 2.4. Dalla Figura 2.4, si può giudicare che al crescere del potenziale di elettrodo il  $pE$  invariabilmente aumenta e l'attività dell'elettrone nella soluzione diminuisce. Potenziali di elettrodo positivi corrispondono a  $pE$  positivi e ad attività dell'elettrone minori dell'unità. Per contro potenziali di elettrodo negativi corrispondono (vedi Figura 2.4) a  $pE$  negativi e ad attività elettroniche maggiori di uno. Per esempio, la soluzione standard per l'attività dell'elettrone ha  $\{e^-\} = 1$  per definizione; ciò si può equivalentemente esprimere dicendo che il suo  $pE = 0$ , o anche che il suo potenziale di elettrodo è zero volt (i.e.,  $E = 0$  volt).

Prego nota che l'attività dell'elettrone diminuisce quando il  $pE$  e il potenziale di elettrodo aumentano.

Si può vedere che è stato sviluppato intorno alle semireazioni un linguaggio molto ricco e una varietà di relazioni in cui le stesse cose si possono stabilire ed esprimere in modi apparentemente molto diversi ma equivalenti.

Questa varietà del linguaggio e di relazioni equivalenti è, probabilmente, una delle cause delle difficoltà che s'incontrano nella comprensione degli equilibri redox.

## 2.7 Semireazione di riferimento

La semireazione di riduzione dell'acqua:



è ubiquitaria, nel senso che essa ha sempre luogo, nell'acqua infinitamente pura e in qualunque soluzione acquosa. Applicando la LAM modificata alla semireazione (2.32) si ha:

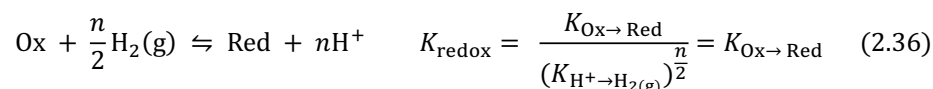
$$K_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})} = \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 \{e^-\}^2} \quad (2.33)$$

Naturalmente, la semireazione di riduzione dell'acqua progredisce e raggiunge l'equilibrio anche nella soluzione standard per l'attività dell'elettrone. La soluzione standard per l'attività dell'elettrone ha, per definizione,  $\{e^-\} = 1$ ,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$  ed è equilibrata con idrogeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera (i.e.,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ). La costante di equilibrio convenzionale della semireazione di riduzione dell'acqua si può quindi subito calcolare inserendo nell'espressione (2.33) i valori di  $\{e^-\} = 1$ ,  $[\text{H}^+] = 1$  e  $P_{\text{H}_2} = 1$ . Si ha:

$$K_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})} = \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 \{e^-\}^2} = \frac{1 \text{ atm}}{1^2 \times 1^2} = 1 \quad (2.34)$$

Quindi, una conseguenza indiretta della scelta della soluzione standard per l'attività dell'elettrone è che la semireazione di riduzione dell'acqua ha una costante convenzionale unitaria. Per tale ragione la semireazione  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$  è anche chiamata *semireazione di riferimento*. Ciò, naturalmente, si può equivalentemente esprimere dicendo sia che  $pE_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})}^0 = 0$  o che  $E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})}^0 = 0$ .

Si può scrivere una reazione redox combinando la semireazione di riferimento con una qualunque semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  secondo il seguente schema:



Per ciascuna semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ , la reazione redox (2.36) sarà chiamata *reazione redox di riferimento della semireazione di riduzione*  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ .

Si può scrivere la semireazione redox di riferimento per ciascuna delle semireazioni della SE.

Secondo la (2.36) la costante di equilibrio convenzionale della semireazione  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ , coincide numericamente con la costante di equilibrio della sua reazione redox di riferimento, in cui la specie Ox è ridotta dall'idrogeno gassoso.

Prego nota che la costante di equilibrio della reazione redox di riferimento non ha niente di convenzionale e il suo valore è una reale costante di equilibrio. Questa osservazione getta una nuova luce sul significato chimico della costante convenzionale di una semireazione. Infatti, da quanto detto in precedenza, si può affermare che se una semireazione ha una costante di equilibrio convenzionale  $> 1$ , ossia un potenziale standard di elettrodo  $E^\circ > 0$ , la sua reazione redox di riferimento è a favore dei prodotti. Cioè, in sintesi, Ox può essere ridotto a Red con idrogeno gassoso. Il contrario per le semireazioni con costanti convenzionali  $< 1$  e potenziali standard di elettrodo  $E^\circ < 0$ . In tal caso la reazione redox di riferimento è a favore dei reagenti. Ma la reazione redox inversa alla reazione di riferimento, cioè l'ossidazione di Red a Ox da parte di  $\text{H}^+$  (i.e.,  $\text{Red} + n\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ox} + n/2\text{H}_2(\text{g})$ ) è a favore dei prodotti. Quindi, in sostanza, se la reazione di riferimento è a favore dei reagenti, la forma ridotta, Red, della coppia  $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$  è un riducente che è ossidato dagli acidi sviluppando idrogeno (ossia, Red riduce l'acqua con sviluppo di idrogeno).

La reazione  $\text{Red} + n\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ox} + n/2\text{H}_2(\text{g})$  può essere chiamata *reazione di riferimento della semireazione di ossidazione*  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\text{e}^-$ .

In Tabella 2.2, è presentata una selezione di potenziali standard di elettrodo, estratti dalla tavola della Serie Electrochimica, per un certo numero di metalli.

| Coppia                                 | $E^\circ$ volt | Coppia                                 | $E^\circ$ volt | Coppia                                 | $E^\circ$ volt | Coppia                                 | $E^\circ$ volt |
|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
| $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}$    | +1.69          | $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}$ | -0.04          | $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ | -0.76          | $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}$ | -2.03          |
| $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}$ | +1.18          | $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$ | -0.13          | $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}$   | -0.87          | $\text{Cm}^{3+} \rightarrow \text{Cm}$ | -2.04          |
| $\text{Ir}^{3+} \rightarrow \text{Ir}$ | +1.15          | $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}$ | -0.14          | $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}$ | -0.91          | $\text{Ac}^{3+} \rightarrow \text{Ac}$ | -2.2           |
| $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}$ | +0.95          | $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}$ | -0.26          | $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}$   | -1.18          | $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}$ | -2.28          |
| $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}$ | +0.85          | $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}$ | -0.28          | $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$ | -1.19          | $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$ | -2.37          |
| $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$    | +0.80          | $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$ | -0.28          | $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}$ | -1.37          | $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}$ | -2.38          |
| $\text{Rh}^{3+} \rightarrow \text{Rh}$ | +0.76          | $\text{In}^{3+} \rightarrow \text{In}$ | -0.34          | $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ | -1.66          | $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$    | -2.71          |
| $\text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{Tl}$ | +0.74          | $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$ | -0.4           | $\text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}$   | -1.8           | $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ | -2.87          |
| $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$    | +0.52          | $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ | -0.45          | $\text{Np}^{3+} \rightarrow \text{Np}$ | -1.86          | $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}$ | -2.91          |
| $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}$ | +0.46          | $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga}$ | -0.55          | $\text{Am}^{3+} \rightarrow \text{Am}$ | -1.9           | $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Cs}$    | -3.03          |
| $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ | +0.30          | $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}$ | -0.74          | $\text{Lr}^{3+} \rightarrow \text{Lr}$ | -1.96          | $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$    | -3.04          |

Tabella 2.2 – Potenziali standard di elettrodo a 25°C di coppie *ione metallico*  $\rightarrow$  *metallico*, estratti dalla tavola della Serie Electrochimica.

**Nota 2.1** Qual è il pE dell'acqua infinitamente pura?

Un'importante implicazione della reazione redox di decomposizione dell'acqua  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  |  $\log K = -83.097$  è che anche l'acqua infinitamente pura ha un definito valore di pE.

Ciò è analogo al fatto che l'acqua infinitamente pura ha un definito pH che è imposto dalla reazione di autoprotolisi dell'acqua.

Supponi che l'acqua, a 25 °C, sia posta in un ambiente evacuato in modo che tutto l'idrogeno e l'ossigeno presente nell'ambiente provenga dalla sua decomposizione. Dalla stechiometria della reazione di decomposizione dell'acqua si ha:

$$2P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} \quad (\text{I})$$

La LAM per la reazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  |  $\log K = -83.097$  fornisce la seguente relazione:

$$P_{\text{O}_2} \times (P_{\text{H}_2})^2 = 8.00 \times 10^{-84} \text{ atm}^3 \quad (\text{II})$$

Le relazioni (I) e (II) costituiscono un sistema di due equazioni nelle due incognite  $P_{\text{O}_2}$  e  $P_{\text{H}_2}$ . Ricavando  $P_{\text{H}_2}$  dalla (I) e sostituendo nella (II) si ha:

$$4 \times (P_{\text{O}_2})^3 = 8.00 \times 10^{-84} \quad (\text{III})$$

Risolviendo l'equazione (III) rispetto a  $P_{\text{O}_2}$  si ottiene:

$$P_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{wr}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8.00 \times 10^{-84}}{4}} = \sqrt[3]{2.00 \times 10^{-84}} \xrightarrow{\text{yields}} P_{\text{O}_2} = 1.268 \times 10^{-28} \text{ atm}$$

Sostituendo la pressione di ossigeno calcolata nella relazione (I) si ha:

$$P_{\text{H}_2} = 2 \times P_{\text{O}_2} = 2.536 \times 10^{-28} \text{ atm}$$

Quindi, la pressione d'idrogeno e di ossigeno prodotti dall'acqua è evanescentemente bassa. Cionondimeno, applicando la LAM alle due semireazioni  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$  |  $\log K = 0.0$  e  $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 83.097$  si ha:

$$K_{\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = 1.25 \times 10^{83} = \frac{1}{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4 \{e^-\}^4} \quad (\text{IV}) \quad K_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} = 1.000 = \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2 \{e^-\}^2} \quad (\text{V})$$

Nell'acqua infinitamente pura, a 25° C, pH = 7.0 e con i valori di  $P_{\text{O}_2}$  e  $P_{\text{H}_2}$  calcolati sopra è ora possibile calcolare, usando indifferentemente la (IV) o la (V) (entrambe devono essere verificate all'equilibrio), l'attività dell'elettrone nell'acqua infinitamente pura in assenza di atmosfera. Dalla (V) si ha:

$$\{e^-\} = \{e^-\}_w = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} [\text{H}^+]^2}} = \sqrt{\frac{2.536 \times 10^{-28}}{(10^{-7.00})^2}} = 1.592 \times 10^{-7}$$

Infine,

$$\rightarrow \text{pE}_w = -\log\{e^-\}_w = 6.798 \xleftarrow{\text{pE dell'acqua a 25}^\circ\text{C}} E_w = 0.402 \text{ volt}$$

Nell'acqua infinitamente pura vi è, quindi, una popolazione elettronica che è  $1.592 \times 10^{-7}$  volte più piccola di quella della soluzione standard per l'attività dell'elettrone (pH = 0;  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ).

Non occorre pensare che in acqua vi sia una concentrazione elettronica vicina  $1.592 \times 10^{-7}$  molare poiché, di fatto, la concentrazione molare degli elettroni nell'acqua infinitamente pura non è nota con certezza ed è certamente anni luce al di sotto di  $1.592 \times 10^{-7}$  molare.

Ciò che si vede a colpo d'occhio nella Tabella 2.2 è la larghissima prevalenza di potenziali standard di riduzione negativi per la maggior parte delle coppie *ione metallico*  $\rightarrow$  *metallo*. Un potenziale standard negativo significa che la forma ridotta della coppia è un buon riducente che sviluppa idrogeno dalle soluzioni di acidi. Quindi, la maggior parte dei metalli allo stato elementare sono forti riducenti (specialmente i metalli alcalini e alcalino terrosi che esplodono al contatto con l'acqua) che si ossidano facilmente producendo cationi in acqua. Per tale ragione i metalli non sono rinvenuti in natura allo stato elementare ma sotto forma di sali ionici in cui sono presenti in stati di ossidazione positivi. L'estrazione dei metalli dai minerali richiede di norma un processo industriale di riduzione molto energetico.

A questo stato di cose vi sono un certo numero di eccezioni rappresentate da metalli con potenziali standard di riduzione *ione metallico*  $\rightarrow$  *metallo* molto positivi (per esempio, oro, platino, rame, etc...). Gli ioni di questi metalli sono degli ossidanti energetici che vengono ridotti dall'idrogeno producendo il metallo. Alcuni di questi metalli hanno potenziali standard di riduzione sufficientemente positivi (i.e.,  $E^\circ \gg 1 \text{ volt}$ ) per resistere persino all'attacco dell'ossigeno. Questi metalli sono detti *metalli nobili* o *metalli da conio* e sono rinvenibili in natura allo stato elementare.

Oltre alla semireazione di riferimento, vi è una seconda semireazione che è ubiquitaria in acqua, cioè la semireazione (2.35) di ossidazione dell'acqua a ossigeno:



Se si considerano insieme le semireazioni (2.32) e (2.35), si potrà concludere facilmente che l'acqua ha sia la capacità di accettare elettroni che di cederne. Questo fatto ricorda da vicino la duplice capacità AcidoBase dell'acqua che può sia cedere che acquistare protoni.

La semireazione di ossidazione dell'acqua è, analogamente a tutte le altre semireazioni, scritta normalmente nel verso della riduzione:



Una costante di equilibrio  $\log K = 83.096$  per una semireazione che consuma 4 elettroni corrisponde a un potenziale standard di elettrodo  $E^\circ = 0.05916 \times 83.096/4 = 1.229 \text{ V}$  e a un  $\text{pE}^\circ$  di 20.774. La reazione redox di riferimento della semireazione di riduzione dell'ossigeno è:



Pertanto, l'ossigeno è un ottimo ossidante che è facilmente (esplosivamente) ridotto dall'idrogeno ad acqua.

L'equazione di Nernst della semireazione  $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  si scrive:

$$\text{pE} = 20.774 + \frac{1}{4} \times \log(P_{\text{O}_2}) - \text{pH} \quad (2.38)$$

Del resto, in acqua deve sempre essere verificata l'equazione di Nernst per la semireazione di riferimento:

$$pE = 0.000 - \frac{1}{2} \times \log(P_{H_2}) - pH \quad (2.39)$$

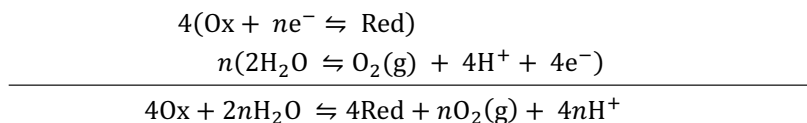
Il fatto che in acqua devono essere sempre verificate le equazioni (2.38) e (2.39) ha varie conseguenze pratiche. Prima di tutto le variabili  $P_{H_2}$  e  $P_{O_2}$  non possono mai essere zero in acqua. Infatti, in acqua e in qualunque soluzione acquosa sarà sempre presente una certa concentrazione di idrogeno proveniente dalla riduzione dell'acqua e di ossigeno, proveniente dalla sua ossidazione. In pratica, l'acqua produce ossigeno e idrogeno attraverso la reazione (2.37), che, tuttavia, è nettamente a favore dei reagenti.

Inoltre, le equazioni (2.38) e (2.39) mostrano che è molto semplice modificare, entro ampi limiti, il pE di una soluzione. Infatti, se attraverso l'acqua o una qualunque soluzione si fa passare idrogeno gassoso da una bombola in modo che  $P_{H_2}$  assuma un valore noto, l'equazione (2.39) consente l'immediato calcolo del pE della soluzione che è, evidentemente solo una funzione del suo pH. Per esempio, se si assume che  $P_{H_2} = 1$  atm, si ha semplicemente  $pE = -pH$ . Quindi, in definitiva, una soluzione di  $pH = 0$ , equilibrata con idrogeno a pressione atmosferica ha  $pE = 0$  (infatti, una tale soluzione è la soluzione standard per l'attività dell'elettrone). Se si esegue uno scan del pH di tale soluzione da 0 a 14 il pE si modifica da 0 a -14. In sostanza, uno scan del pH da 0 a 14 di una soluzione equilibrata con idrogeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera è anche uno scan del pE da 0 a -14.

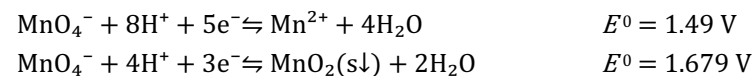
Del resto, se il flusso di idrogeno viene sostituito con un flusso di ossigeno (e.g.,  $P_{O_2} = 1$  atm) e l'esperimento di scansione del pH di una qualunque soluzione viene ripetuto, l'equazione (2.38) mostra che la soluzione iniziale ( $pH = 0$ ) ha  $pE = 20.774$ , mentre alla fine della scansione del pH ( $pH = 14$ ) essa avrà raggiunto  $pE = 20.774 - 14 = 6.774$ . Uno scan del pH da 0 a 14 di una soluzione equilibrata con ossigeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera è anche uno scan del pE da 20.774 a 6.774.

Quindi, in definitiva, manipolando il pH di una soluzione, in cui venisse fatto passare idrogeno o ossigeno, noi possiamo esplorare un range di pE da circa -14 a circa 20.774, passando da condizioni riducenti con elevate attività elettroniche e bassi pE (soluzioni trattate con idrogeno) a condizioni ossidanti con basse attività elettroniche ed alti pE (soluzioni sature di ossigeno).

Una ulteriore conseguenza della capacità dell'acqua di cedere elettroni producendo ossigeno, è che se una coppia redox,  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , viene introdotta in acqua, la specie Ox può essere ridotta dall'acqua sviluppando ossigeno e producendo Red:



Se una tale reazione è a favore dei prodotti, la specie Ox è instabile e verrà ridotta dall'acqua più o meno completamente, prima che il potenziale di elettrodo, valutato dall'equazione di Nernst per la coppia  $Ox \rightarrow Red$ , abbia raggiunto il potenziale di elettrodo della semireazione  $O_2(g) \rightarrow H_2O$ , che all'equilibrio devono essere identici. Questo sarà il caso se il potenziale standard di elettrodo della semireazione  $Ox \rightarrow Red$  è maggiore di circa 1.23 V, che è il potenziale standard della semireazione  $O_2(g) \rightarrow H_2O$ . In sostanza, in acqua, sono instabili le specie Ox che sono più ossidanti dell'ossigeno. Un popolare e semplice esempio sono le soluzioni di permanganato di potassio  $KMnO_4$ . Come si può facilmente evincere dalle due semireazioni di riduzione del permanganato seguenti:



la specie  $MnO_4^-$  ( $\equiv Ox$ ) è un ossidante più forte dell'ossigeno. Essa quindi viene ridotta dall'acqua sviluppando ossigeno. I potenziali standard delle coppie  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$  e  $MnO_4^- \rightarrow MnO_2(s\downarrow)$  sono così elevati che, anche ai più alti pE raggiungibili in acqua, la concentrazione di  $MnO_4^-$  che resta all'equilibrio è evanescentemente bassa. Tuttavia, le soluzioni di permanganato sono di uso comune in chimica e, apparentemente,  $MnO_4^-$  non è affatto ridotto dall'acqua. La ragione di questa apparente contraddizione è che la riduzione del permanganato da parte dell'acqua è lenta e quindi le sue soluzioni, se appropriatamente preparate e conservate sembrano stabili. Tuttavia, invariabilmente, in un tempo sufficientemente lungo, il permanganato verrà convertito dall'acqua a biossido di manganese. Cioè, più precisamente, le soluzioni di permanganato sono *metastabili*.

Simmetricamente, vi sono conseguenze pratiche del fatto che l'acqua può acquistare elettroni producendo idrogeno. Infatti, se la coppia redox,  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ , viene introdotta in acqua, quest'ultima può ossidare la specie Red producendo Ox e idrogeno (reazione redox di riferimento della semireazione di ossidazione  $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$ ). Tale reazione è a favore dei prodotti per le coppie  $Ox \rightarrow Red$  che hanno potenziali standard negativi, cioè più bassi del potenziale standard della semireazione di riferimento. In sostanza, le specie Red che sono riducenti più forti dell'idrogeno sono instabili in acqua. Un comune esempio è lo ione  $Cr^{2+}$ . Il potenziale standard di elettrodo della semireazione:



è così negativo che  $Cr^{2+}$  è pressoché completamente trasformato in  $Cr^{3+}$  dall'acqua ( $2Cr^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(aq) + 2Cr^{3+}$ ). Come nel caso del permanganato, l'ossidazione  $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  da parte dell'acqua avviene piuttosto lentamente, per cui le soluzioni di  $Cr^{2+}$  possono essere preparate e mantenute per periodi più o meno lunghi, in uno stato di equilibrio metastabile, senza apparente decomposizione. Ma una qualunque soluzione di  $Cr^{2+}$  diventerà, dopo un tempo sufficientemente lungo, una soluzione di  $Cr^{3+}$ .

## Problema I

Fai le appropriate conversioni e completa la seguente tabella di semireazioni. Estrai poi dalla tabella tutte le possibili coppie di semireazioni e ottieni per ogni coppia una reazione redox e la corrispondente costante di equilibrio:

| Semireazione   | logK    | pE°    | E° volt |
|--|---------|--------|---------|
| $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$                          |         |        | 1.490   |
| $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$  | 99.324  |        |         |
| $1/2\text{Br}_2(\text{l}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$   |         |        | 1.066   |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                              | 18.932  |        |         |
| $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}\downarrow) + 5\text{H}_2\text{O}$ |         | 9.466  |         |
| $\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$                              | -18.256 |        |         |
| $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$                            |         |        | 1.170   |
| $3\text{IO}_3^- + 18\text{H}^+ + 16\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 9\text{H}_2\text{O}$                                     |         | 19.500 |         |
| $1/2\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$  |         | 11.156 |         |
| $3/2\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  | 15.350  |        |         |
| $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$                               |         |        | 1.574   |
| $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$   | 50.101  |        |         |
| $1/2\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$  |         | 23.496 |         |
| $1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 7/2\text{H}_2\text{O}$                    |         |        | 1.335   |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$                             | 68.661  |        |         |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$  |         | -6.863 |         |
| $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}\downarrow) + 2\text{H}_2\text{O}$                   |         |        | 1.679   |
| $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$   |         | 9.432  |         |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$                                     |         |        | 1.491   |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$   | 13.166  |        |         |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$                                |         | 0.166  |         |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}\downarrow) + 4\text{NH}_3$                            |         |        | -0.043  |
| $2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$  | 31.102  |        |         |
| $2\text{HgCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}\downarrow) + 6\text{Cl}^-$                         |         |        | 0.483   |
| $1/2\text{Hg}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l}\downarrow)$  | 13.218  |        |         |
| $\text{AuCl}_4^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$  |         | 15.653 |         |
| $\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s}\downarrow) + 4\text{Cl}^-$  | 50.811  |        |         |
| $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   |         |        | 0.934   |
| $\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  | 78.905  |        |         |
| $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$                                    |         |        | 0.327   |
| $1/2\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$                              |         | 2.535  |         |

## Problema II

Considera la semireazione  $3/2\text{I}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  |  $E^\circ = 0.908\text{ V}$ , estratta dalla tabella del problema precedente. Qual è il potenziale standard,  $E^\circ$ , della semireazione  $3\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}_3^-$ ?

## Problema III

Considera la semireazione  $1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 7/2\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 67.696$ , estratta dalla tabella del problema precedente. Qual è la costante di equilibrio della semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ?

## Problema IV

Considera la semireazione  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 53.212$  ( $\equiv E^\circ = 1.574\text{ V}$ ), estratta dalla tabella del problema precedente. Qual è la costante di equilibrio e il potenziale standard della semireazione di ossidazione  $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ? Qual è il potenziale standard e la costante di equilibrio della semireazione di ossidazione  $1/2\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ?

## Problema V

Una soluzione acida, attraverso cui è tenuto un flusso di idrogeno, viene alcalinizzata con NaOH. A seguito dell'alcalinizzazione il pE aumenta o diminuisce?

## Problema VI

Una soluzione di NaOH attraverso cui è tenuto un flusso di aria viene acidificata con HCl. A seguito dell'acidificazione il pE aumenta o diminuisce?

## Problema VII

Attraverso una soluzione di NaOH è tenuto un flusso di aria. Supponi che il flusso di aria venga sostituito con un flusso di idrogeno. A seguito della sostituzione dell'aria con idrogeno il pE aumenta o diminuisce?

## Problema VIII

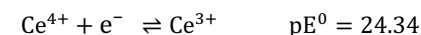
Una soluzione acida per acido solforico 1 M contiene una concentrazione 0.01 M di Ferro(+2). Valutare se è possibile ossidare il Ferro(+2) a Ferro(+3) passando un flusso di ossigeno a pressione atmosferica attraverso la soluzione. Il potenziale standard di elettrodo della semireazione di riduzione  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  è 0.771 V

## Problema IX

Una soluzione acida per acido solforico 1 M contiene una concentrazione 0.01 M di Cerio(+3). Valutare se è possibile ossidare il Cerio(+3) a Cerio(+4) passando un flusso di ossigeno a pressione atmosferica attraverso la soluzione. Assumi un potenziale standard di 1.44 V per la semireazione di riduzione  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ .

## Problema X

Considera la seguente semireazione di riduzione:



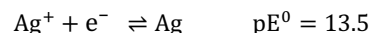
Una soluzione 0.1 M di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in acido solforico ( $\text{pH} \cong 0$ ) è usata come titolante in *cerimetria*. Valuta se la soluzione di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  è in uno stato di equilibrio stabile o metastabile.

---

**Problema XI**


---

Considera la seguente semireazione di riduzione di dell'Argento(+1) a argento metallico:



È possibile depositare argento metallico da una soluzione acida ( $\text{pH} \cong 1$ ) di un sale di Ag(+1) passando attraverso la soluzione un flusso di idrogeno gassoso a una pressione di circa 1 atm?

---

**Problema XII**


---

Una soluzione venne, ipoteticamente, preparata dissolvendo 0.01 moli di  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e 0.01 moli di  $\text{HAsO}_2$  in 1 litro di acido cloridrico 1 M. 100 ml di tale soluzione vennero estratti con una pipetta tarata e diluiti a 1 litro con acqua iperpura. Qual è la differenza fra il potenziale di elettrodo della soluzione iniziale e della soluzione diluita? Assumere una temperatura di 25 °C.

---

**Problema XIII**


---

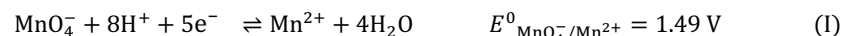
Calcolare l'attività elettronica di una soluzione acquosa tamponata a  $\text{pH} = 7$  con un tampone  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , e in cui, sotto una pressione atmosferica di 1 atm, viene gorgogliato idrogeno prelevato da una bombola. Quale sarà la variazione di pE se il flusso di idrogeno è sostituito con un flusso di aria?

---

**Problema XIV**


---

Considerata la seguente semireazione e potenziale standard di elettrodo:



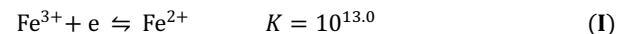
Calcolare l'attività elettronica e il pE in una soluzione di  $\text{pH} = 2.5$  in cui il rapporto  $[\text{Mn}^{2+}] : [\text{MnO}_4^-] = 1 : 100$ .

---

**Problema XV**


---

Considerata la seguente semireazione e costante di equilibrio convenzionale:



Calcolare la pressione teorica di idrogeno,  $P_{\text{H}_2}$ , in equilibrio con una soluzione di  $\text{pH} = 1$  e in cui il rapporto  $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}] = 50 : 1$ .

---

**Problema XVI**


---

Considerati la seguente semireazione e potenziale standard di riduzione dell'ozono a acqua,  $\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} \mid E^0 = 1.511 \text{ V}$ , quale sarebbe il pE di una soluzione di un acido forte di concentrazione 1 M attraverso cui ipoteticamente fosse passato un flusso di ozono in modo che  $P_{\text{O}_3} = 1 \text{ atm}$ ? Perché lo stato di equilibrio descritto è uno stato di equilibrio metastabile?

---

**Problema XVII**


---

Attraverso una soluzione di HCl 1 M è passato un flusso di una miscela di cloro gassoso con un gas inerte. Considerati la seguente semireazione e potenziale standard di riduzione del cloro a cloruro,  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- \mid E^0 = 1.358 \text{ V}$ , qual è la pressione parziale del cloro sulla solu-

zione di HCl se il suo pE è 22.688? La soluzione descritta è in uno stato di equilibrio stabile o metastabile?

---

**Problema XVIII**


---

Una soluzione di acido solforico, attraverso cui è mantenuto un flusso di acido solfidrico gassoso,  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , da una bombola, ha un pE di 5.5. Considerata la semireazione  $\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} \mid \text{pE}^0 = 4.875$ , qual è il pH della soluzione di acido solforico.

---

**Problema XIX**


---

Una soluzione 0.1 M di acido solforico è trattata con un eccesso di zolfo solido. Considerata la seguente semireazione di riduzione del solfato a zolfo  $\text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} \mid \text{pE}^0 = 5.52$ , qual è il pE della soluzione all'equilibrio?

////

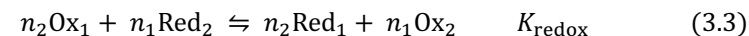
## Capitolo 3

### Reazioni di OssidoRiduzione.

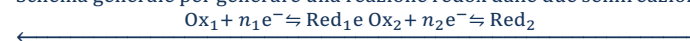
I processi di OssidoRiduzione possono essere discussi e trattati quantitativamente con la strategia delle semireazioni e dei potenziali standard di elettrodo le cui basi sono state esposte nel precedente capitolo. In questa strategia tutte le interazioni fra coppie redox differenti sono mediate dall'elettrone e non vi è necessità di introdurre interazioni dirette fra specie nella soluzione. Infatti, l'unica interazione possibile fra le coppie redox presenti in una soluzione è che esse condividono lo stesso pE. La strategia delle semireazioni fornisce una rappresentazione molto conveniente e flessibile ma alquanto astratta dei processi redox. Nella pratica, in molti casi, è utile presentare in maniera più chimicamente concreta e comprensibile la chimica che si svolge in una soluzione, eliminando dallo scenario gli elettroni e sostituendo coppie di semireazioni con loro combinazioni, che sono le reazioni di OssidoRiduzione. Per esempio, può risultare più efficace dire che in una soluzione avviene la reazione redox  $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$ , piuttosto che dire che in una soluzione avvengono le due semireazioni  $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$  e  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ , benché le due cose siano completamente equivalenti. Inoltre, alcune valutazioni si possono eseguire più speditamente integrando la strategia delle semireazioni con appropriate reazioni redox. Ciò è specialmente vero quando si possa assumere che in una soluzione operino solo due coppie redox, cioè quando si possa assumere che avvenga una singola reazione redox. È pertanto utile acquisire familiarità anche con il vocabolario e le variabili impiegate per descrivere e valutare il decorso delle reazioni redox.

### 3.1 Dai Potenziali Standard delle Semireazioni, $E^0$ , ai Potenziali Standard delle Reazioni Redox, $\varepsilon^0$

Com'è stato più volte detto in precedenza, si può ottenere una reazione redox combinando due qualunque semireazioni in modo da elidere gli elettroni:



Schema generale per generare una reazione redox dalle due semireazioni



La reazione redox (3.3), benché pensata come combinazione di due semireazioni, ha, come qualunque reazione, una costante di equilibrio,  $K_{redox}$ , che è sperimentalmente determinabile indipendentemente da qualunque definizione di attività dell'elettrone.

#### Risposte ai problemi del Capitolo 2

|                |  |
|----------------|--|
| Problema II    | $E^0 = 0.908 \text{ V}$  |
| Problema III   | $\log K = 2 \times 67.696 = 135.4$   |
| Problema IV    | $\log K = -53.212 (\equiv E^0 = -1.574 \text{ V}); \log K = -26.606 (\equiv E^0 = -1.574 \text{ V})$ |
| Problema V     | Il pE diminuisce   |
| Problema VI    | Il pE aumenta.   |
| Problema VII   | Il pE diminuisce.  |
| Problema VIII  | $Fe^{2+}$ si ossida con l'ossigeno a $Fe^{3+}$ .   |
| Problema IX    | $Ce^{3+}$ non può essere ossidato a $Ce^{4+}$ con ossigeno   |
| Problema X     | Le soluzioni acide di $Ce^{4+}$ sono metastabili   |
| Problema XI    | È possibile precipitare $Ag(s \downarrow)$ da una soluzione di Argento(+1) con $H_2(g)$ .            |
| Problema XII   | $\Delta pE = -59.16 \text{ mV}$  |
| Problema XIII  | $pE = 7; \Delta pE \approx 6.6;$   |
| Problema XIV   | $\{e\} = 10^{-21.6}; pE = 21.6.$   |
| Problema XV    | $P_{H_2} = 2.5 \times 10^{-25} \text{ atm}$  |
| Problema XVI   | $pE = 25.54$ ; perché l'ozono dovrebbe sviluppare ossigeno dall'acqua;                               |
| Problema XVII  | Pressione parziale del cloro = 0.3 atm; metastabile: il cloro ossida l'acqua;                        |
| Problema XVIII | $pH \approx 0.5;$  |
| Problema XIX   | $pE = 4.18$  |



$K_{\text{redox}}$  ha il significato usuale di tutte le costanti di equilibrio. Cioè, se  $K_{\text{redox}} > 1$ , la reazione redox è a favore dei prodotti e, sotto condizioni standard, quando le concentrazioni di tutti i reagenti e prodotti sono unitarie, la reazione procederà da sinistra a destra. Il contrario avverrà se  $K_{\text{redox}} < 1$ , che è associata a una reazione redox a favore dei reagenti. È facile dimostrare che è possibile prevedere in maniera immediata se una reazione redox è a favore dei prodotti (i.e.,  $K_{\text{redox}} > 1$ ) o dei reagenti (i.e.,  $K_{\text{redox}} < 1$ ). Infatti, a tal fine, è sufficiente eseguire la semplice differenza fra il potenziale standard della semireazione scritta come riduzione,  $E_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^0$ , e il potenziale standard della semireazione scritta come ossidazione,  $E_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^0$ . Se tale differenza è positiva la reazione redox è a favore dei prodotti, se, invece, è negativa, la reazione redox è a favore dei reagenti. È, quindi, conveniente definire il *potenziale standard di una reazione redox*,  $\varepsilon^0$  volt (leggi epsilon zero), come la differenza fra i potenziali standard di elettrodo delle due semireazioni componenti (in modo che si possa giudicare dal segno del suo potenziale standard se una reazione redox è a favore dei prodotti o dei reagenti).  $\varepsilon^0$ , il potenziale standard di una reazione redox, è anche chiamato *potenziale standard di cella*. Cioè, si può porre per definizione:

$$\varepsilon^0 = E_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^0 \quad (3.4)$$

definizione del potenziale standard di cella  $\varepsilon^0$  della reazione:  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

Si può facilmente provare quanto asserito sopra sulla correlazione fra la direzione spontanea di una reazione redox nel suo stato standard e il segno di  $\varepsilon^0$ . Per definizione si ha:

$$\varepsilon^0 = E_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^0 = \frac{U_N \log K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}}{n_1} - \frac{U_N \log K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}}{n_2} \quad (3.5)$$

in cui  $K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}$  e  $K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}$  sono, rispettivamente, le costanti di equilibrio convenzionali delle semireazioni (3.1) e (3.2). Nella (3.5) è stata usata la relazione (2.31) che collega il potenziale standard di una semireazione alla sua costante di equilibrio. La relazione (3.5) non viene alterata se si moltiplica per il coefficiente  $n_1 \times n_2$ , che è il numero di elettroni trasferiti nella reazione redox. Si ha:

$$\begin{aligned} n_1 \times n_2 \times \varepsilon^0 &= n_1 \times n_2 \frac{U_N \log K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}}{n_1} - n_1 \times n_2 \frac{U_N \log K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}}{n_2} \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\rightarrow n_1 \times n_2 \times \varepsilon^0 = U_N \left( \log(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1})^{n_2} - \log(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2})^{n_1} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Tenuto conto che:

$$\log(K_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1})^{n_2} - \log(K_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2})^{n_1} = \log K_{\text{Redox}} \quad (3.7)$$

la relazione (3.6) fornisce la seguente relazione fra il potenziale standard,  $\varepsilon^0$ , di una reazione redox e la sua costante di equilibrio,  $K_{\text{redox}}$ :

$$n_1 \times n_2 \times \varepsilon^0 = U_N \log K_{\text{Redox}} \longleftrightarrow \varepsilon^0 = \frac{U_N \log K_{\text{Redox}}}{n_1 \times n_2} \quad (3.8)$$

relazione fra la costante di equilibrio e il potenziale standard della reazione redox  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$  in cui sono trasferiti  $n_1 \times n_2$  elettroni

La relazione (3.8) prova quanto sopra affermato, e cioè che una reazione redox con un potenziale standard di cella positivo ha una costante di equilibrio maggiore di uno ed è quindi a favore dei prodotti. Ovviamente, se  $\varepsilon^0 < 0$ , la reazione sarà a favore dei reagenti, in quanto ciò implica che la sua costante di equilibrio è minore di uno. Da un tale stato di cose si può vedere facilmente che, sotto condizioni standard, la forma ossidata di una prima coppia redox ( $\text{Ox}_1$ ) ossida la forma ridotta di una seconda coppia redox ( $\text{Red}_2$ ) che abbia un potenziale standard di elettrodo più basso.

La LAM, applicata a una reazione redox rappresentata dalla reazione generale (3.3), fornisce la seguente condizione di equilibrio:

$$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.9)$$

Condizione di equilibrio derivata dall'applicazione della LAM alla reazione di OssidoRiduzione:  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

Se si prende il logaritmo di entrambi i membri e si moltiplica per il fattore  $U_N/n_1 \times n_2$ , la condizione di equilibrio per una reazione redox si può scrivere come mostrato dalla relazione (3.10):

$$\frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log K_{\text{redox}} = \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.10)$$

Condizione di equilibrio derivata moltiplicando l'espressione della costante di equilibrio della reazione  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$  per  $U_N/(\text{numero di elettroni trasferiti})$

Usando la relazione (3.8), fra la costante di equilibrio di una reazione redox e il suo potenziale standard di cella, la condizione di equilibrio (3.10) si può scrivere nella forma compatta:

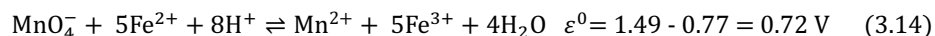
$$\varepsilon^0 = \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.11)$$

Condizione di equilibrio per la reazione redox  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$  di potenziale standard di cella  $\varepsilon^0 = E_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^0$  e in cui vengono trasferiti  $n_1 \times n_2$  elettroni

L'equazione (3.11) è una forma alternativa a quella consueta (equazione (3.9)) di esprimere la LAM per una reazione redox, il cui vantaggio risiede nel fatto che essa può essere formulata usando direttamente i potenziali standard di elettrodo (senza la necessità di convertirli in una costante di equilibrio). L'argomento del logaritmo dell'equazione (3.11) è lo stesso rapporto di concentrazioni che appare nella LAM,

scritta nella maniera usuale (3.9). Cioè, esso contiene a numeratore il prodotto delle concentrazioni dei prodotti della reazione e a denominatore il prodotto delle concentrazioni dei reagenti. Ciascuna concentrazione è elevata a un esponente appropriato alla stechiometria della reazione. Come quando si scrive l'espressione di una costante di equilibrio, le concentrazioni dei solidi sono emesse e i gas sono espressi attraverso la loro pressione parziale.

Per esempio, considera la seguente reazione redox fra  $\text{MnO}_4^-$  e  $\text{Fe}^{2+}$ :



Sotto condizioni standard il permanganato ossida lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  poiché la reazione ha un potenziale standard di cella positivo ed è, quindi, a favore dei prodotti. Nella reazione vengono trasferiti cinque elettroni (i.e.,  $n_1 \times n_2 = 5$ ), per cui la sua costante di equilibrio è:

$$\log K_{\text{redox}} = 5 \times \frac{\varepsilon^0}{U_N} = 5 \times \frac{0.72}{0.05916} = 60.85 \quad (3.15)$$

calcolo della costante di equilibrio della reazione  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$  di potenziale standard  $\varepsilon^0 = 0.72$  volt e in cui sono scambiati 5 elettroni

La condizione di equilibrio per la reazione redox (3.14) fra permanganato e  $\text{Fe}^{2+}$  si scriverà (a 25 °C):

$$0.72 \text{ volt} = \frac{0.05916}{5} \log \left( \frac{[\text{Mn}^{2+}]^1 [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-]^1 [\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{H}^+]^8} \right) \quad (3.16)$$

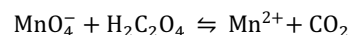
condizione di equilibrio della reazione  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$  di potenziale standard  $\varepsilon^0 = 0.72$  volt e in cui sono scambiati 5 elettroni

La relazione (3.16) deve essere soddisfatta, all'equilibrio, in una soluzione che contiene le coppie redox  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Per esempio, se in una soluzione di pH = 1, il rapporto  $[\text{MnO}_4^-] : [\text{Mn}^{2+}] = 1 : 10$ , si ottiene dalla (3.16):

$$0.72 = \frac{0.05916}{5} \log \left( \frac{10 \times [\text{Fe}^{3+}]^5}{1 \times [\text{Fe}^{2+}]^5 \times 0.1^8} \right) \xrightarrow{\text{yields}} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 10^{10.37}$$

#### ESEMPIO I

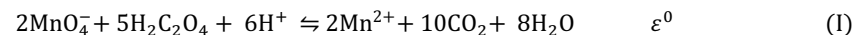
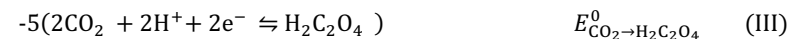
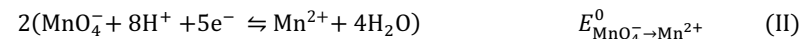
Considera la seguente reazione non bilanciata:



che può aver luogo quando a una soluzione acida di ossalato viene aggiunto permanganato.

Bilanciare la reazione e dire se sotto condizioni standard l'acido ossalico riduce il permanganato. Usare la tavola della serie elettrochimica di Figura 1.1 per i dati necessari.

La reazione redox data è l'ossidazione dell'acido ossalico ad anidride carbonica da parte del permanganato. E' subito visto che essa può essere decomposta in due semireazioni secondo il seguente schema:



Il potenziale standard della reazione si calcola facilmente dalla differenza fra i potenziali standard di riduzione delle semireazioni componenti, che si possono reperire nella tavola della Serie Elettrochimica. Si ha:

$$\varepsilon^0 = E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 = 1.491 - (-0.49) = 1.981 \text{ V}$$

Prego nota che, benché le semireazioni di riduzione (II) e (III) siano state combinate moltiplicandole rispettivamente per i coefficienti 2 e -5, il potenziale standard della reazione redox si ottiene dalla semplice differenza dei potenziali standard di elettrodo delle due semireazioni. Inoltre, nota che sulla scala dei potenziali un valore di circa 2 volt per il potenziale standard di cella di una reazione è un valore molto elevato e corrisponde ad una costante di equilibrio enorme, che può essere calcolata applicando la relazione (3.8):

$$\log K_{\text{redox}} = \frac{n_1 \times n_2 \times \varepsilon^0}{U_N} \xrightarrow{\text{yields}} \log K_{\text{redox}} = \frac{10 \times 1.981}{0.05916} = 10^{334.8}$$

Si deve capire che la reazione di ossidazione dell'acido ossalico da parte del permanganato in ambiente acido è un processo energeticamente molto favorevole e quindi a favore dei prodotti (la reazione ha un potenziale di cella enorme). In pratica, mescolando permanganato e acido ossalico si ottiene quantitativamente  $\text{Mn}^{2+}$  e anidride carbonica fino a che uno dei due reagenti è completamente consumato.

////

### 3.2 Potenziale di Cella, $\varepsilon$ .

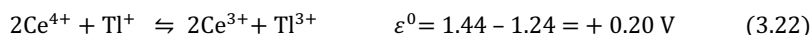
Nel paragrafo precedente ci siamo occupati di prevedere il verso di una reazione redox quando tutti i reagenti e prodotti sono nel loro stato standard (i.e., le concentrazioni delle specie dissolte sono 1 molare e la pressione di eventuali gas partecipanti alla reazione è 1 atmosfera).

Lo stato standard di una reazione è, in generale, uno stato di nonequilibrio e, per una data reazione, noi possiamo definire un'infinità di stati di nonequilibrio differenti dallo stato di nonequilibrio standard, fissando arbitrariamente le concentrazioni di reagenti e prodotti. In ciascuno di questi stati di nonequilibrio diversi da quello standard, noi possiamo porre la stessa domanda: in che verso ha luogo la reazione redox, da sinistra

verso destra (trasformando reagenti in prodotti) o da destra verso sinistra (trasformando prodotti in reagenti)?

Questa è in realtà la questione di maggiore importanza pratica poiché quando noi mescoliamo dei reagenti per eseguire una reazione redox realizziamo, prima che la reazione progredisca e raggiunga l'equilibrio, uno stato di nonequilibrio che quasi mai coincide con lo stato di nonequilibrio standard. Cioè, noi, in generale non abbiamo quasi mai a che fare con uno stato di nonequilibrio in cui le concentrazioni di reagenti e prodotti sono 1 molare. In generale, il nostro stato di non equilibrio iniziale sarà uno stato in cui le concentrazioni di reagenti e prodotti coincidono con le concentrazioni analitiche delle specie introdotte nella soluzione, e che abbiamo convenuto di indicare con il simbolo  $[[...]]$  (e che vanno tenute distinte dalle concentrazioni di equilibrio che sono indicate con il simbolo  $[...]$ ). Per esempio,  $[Fe^{3+}]$  indica la concentrazione della specie  $Fe^{3+}$  all'equilibrio, mentre  $[[Fe^{3+}]]$  indica un'ipotetica concentrazione di nonequilibrio che si realizza temporaneamente in una soluzione (prima che inizi qualunque reazione) quando si aggiunge un sale di Ferro(+3) alla soluzione.

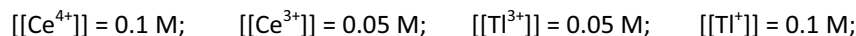
Quindi, lo stato standard di nonequilibrio di una reazione è, più precisamente, uno stato transitorio in cui tutte le concentrazioni analitiche delle specie partecipanti alla reazione, i.e.,  $[[...]]$ , sono 1 molare. Per esempio, consideriamo la reazione redox (3.22) fra  $Ce^{4+}$  e  $Tl^+$  che produce  $Ce^{3+}$  e  $Tl^{3+}$ :



Dal valore positivo di  $\varepsilon^0$  noi vediamo immediatamente che in una soluzione in cui ipoteticamente:



la reazione (3.22) decorrerà da sinistra verso destra. Ma ora, in che verso decorre la reazione nel caso di una soluzione in cui, per esempio, le concentrazioni di reagenti e prodotti fossero le seguenti:



uno stato di nonequilibrio arbitrario della reazione:  $2Ce^{4+} + Tl^+ \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$ , diverso dallo stato di nonequilibrio standard, definito fissando arbitrariamente le concentrazioni di reagenti e prodotti.



Cioè, in che verso decorrerà la reazione (3.22) a partire da uno stato di nonequilibrio definito fissando arbitrariamente le concentrazioni di reagenti e prodotti? Da quel che

è stato fin qui detto, non si può dedurre alcun criterio per prevedere il verso di una reazione redox a partire da uno stato di nonequilibrio arbitrario.

Strettamente le cose stanno proprio in questo modo, ma si può facilmente rimediare con un piccolo calcolo supplementare.

*In primis*, noi possiamo facilmente controllare se un dato stato (in cui le concentrazioni  $[[...]]$  di reagenti e prodotti hanno determinati valori) sia uno stato di equilibrio o di nonequilibrio della reazione redox. Semplicemente s'inseriscono le concentrazioni di reagenti e prodotti nella condizione di equilibrio scritta per la reazione redox corrente e si verifica se essa è soddisfatta o no. Per la reazione (3.22) si ha:

$$0.20 \stackrel{?}{=} \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{[[Tl^{3+}]] [[Ce^{3+}]]^2}{[[Tl^+]] [[Ce^{4+}]]^2} \right) \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$0.20 \neq \frac{0.05916}{2} \log \left( \frac{0.05 \times 0.05^2}{0.1 \times 0.1^2} \right) = -0.026 \text{ volt} \quad (3.23)$$

La disequazione (3.23) conferma che lo stato definito sopra è uno stato di nonequilibrio, in quanto non è verificata la condizione di equilibrio. La reazione quindi decorrerà in maniera da modificare le concentrazioni di reagenti e prodotti in modo che il secondo membro della disequazione (3.23) converga al primo. Siccome il secondo membro della (3.23) è più piccolo del primo, per raggiungere l'equilibrio occorrerà che la reazione proceda in modo da aumentarlo. Ciò si ottiene semplicemente aumentando le concentrazioni dei prodotti e diminuendo la concentrazione dei reagenti poiché ciò causa un aumento del secondo membro della disequazione (3.23). Come si vede noi abbiamo già previsto il verso della reazione redox a partire dallo stato di nonequilibrio non standard definito sopra: la reazione decorrerà da sinistra a destra fino a rendere il secondo membro della disequazione (3.23) identico al potenziale standard di cella.

La sopra descritta procedura per prevedere il verso di una reazione redox, a partire da uno stato qualunque della reazione, si può descrivere in maniera compatta ed elegante definendo una nuova variabile,  $\varepsilon$  volt, che è detta *potenziale di cella*.

La condizione di equilibrio della generale reazione redox (3.3) è l'equazione (3.11):

$$\varepsilon^0 = \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[Red_1]^{n_2} [Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2} [Red_2]^{n_1}} \quad (3.11)$$

Condizione di equilibrio per la reazione redox  $n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$  di potenziale standard di cella  $\varepsilon^0 = E_{Ox_1 \rightarrow Red_1}^0 - E_{Ox_2 \rightarrow Red_2}^0$  e in cui vengono trasferiti  $n_1 \times n_2$  elettroni

Il potenziale di cella,  $\varepsilon$ , è definito come la differenza fra il potenziale standard della reazione redox e il membro di destra dell'equazione (3.11). Cioè, per definizione poniamo:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.24)$$

Definizione del potenziale di cella per la reazione redox  $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$  di potenziale standard  $\varepsilon^0 = E_{\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2 \rightarrow \text{Red}_2}^0$  e in cui vengono trasferiti  $n_1 \times n_2$  elettroni;  
Equazione di Nernst per una reazione redox

L'equazione (3.24) è chiamata *equazione di Nernst per una reazione redox*.

Prego nota, che il potenziale di cella è definito in termini di concentrazioni di nonequilibrio delle specie partecipanti alla reazione. Infatti, se nella (3.24) si fossero usate le concentrazioni di equilibrio (i.e., [...]) il potenziale di cella risulterebbe identicamente nullo.

Per una data reazione redox, una volta definito uno stato arbitrario della reazione assegnando le concentrazioni, [...], di reagenti e prodotti, è possibile calcolare il potenziale di cella dalla definizione (3.24). Il valore del potenziale di cella  $\varepsilon$  può essere interpretato nel seguente modo:

1. Se  $\varepsilon = 0$ , lo stato della reazione è uno stato di equilibrio in cui non si ha trasformazione netta né di reagenti in prodotti né di prodotti in reagenti. Ciò discende direttamente dalla condizione di equilibrio (3.11).

2. Se  $\varepsilon > 0$ , la reazione decorre da sinistra a destra (reagenti sono trasformati in prodotti). Ciò perché  $\varepsilon > 0$  implica che:

$$\varepsilon > 0 \xrightarrow{\text{yields}} \varepsilon^0 > \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.25)$$

ed è quindi necessario aumentare il termine logaritmico dell'equazione di Nernst per farlo convergere a  $\varepsilon^0$ . Ciò si ottiene aumentando le concentrazioni a numeratore e diminuendo quelle a denominatore, cioè trasformando reagenti in prodotti.

3. Se  $\varepsilon < 0$ , la reazione decorre da destra a sinistra (prodotti sono trasformati in reagenti). Ciò perché  $\varepsilon < 0$  implica che:

$$\varepsilon < 0 \xrightarrow{\text{yields}} \varepsilon^0 < \frac{U_N}{n_1 \times n_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^{n_2} [\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (3.26)$$

ed è quindi necessario diminuire il termine logaritmico dell'equazione di Nernst per farlo convergere al potenziale standard di cella. Ciò si ottiene diminuendo le concentrazioni a numeratore e aumentando quelle a denominatore, cioè trasformando prodotti in reagenti.

Quindi, in definitiva, prevedere il verso di una reazione redox a partire da uno stato arbitrario in cui siano assegnate le concentrazioni di reagenti e prodotti è molto semplice. Se lo stato assegnato è lo stato standard della reazione la direzione della reazione

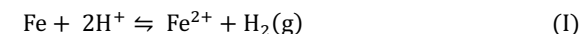
si prevede direttamente dal segno del potenziale standard di cella,  $\varepsilon^0$ . Se lo stato assegnato non coincide con lo stato standard, la direzione in cui avviene la reazione si prevede dal segno del potenziale di cella,  $\varepsilon$ , che viene calcolato dall'equazione di Nernst (3.24) per la reazione redox.

Negli esempi che seguono è mostrato come la capacità di prevedere il verso di una reazione redox in uno stato di nonequilibrio arbitrario consenta di rispondere, eseguendo calcoli molto semplici, a un gran numero di questioni pratiche connesse con le reazioni redox.

### ESEMPIO I

Considera una soluzione 1 M HCl e supponi di mettere in contatto con tale soluzione una barretta di ferro metallico. Valuta se il ferro viene corroso dall'acido cloridrico.

La corrosione e dissoluzione del ferro da parte di un acido allude alla sua ossidazione secondo la reazione redox:



il cui potenziale standard di cella è:

$$\varepsilon^0 = E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2(\text{g})}^0 - E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}}^0 = 0 - (-0.409) = 0.409 \text{ V} \quad (\text{II})$$

L'equazione di Nernst della reazione redox (I) è:

$$\varepsilon = 0.409 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{III})$$

È ovvio che nell'esatto momento in cui si mette il ferro in contatto con la soluzione, la reazione (I) comincia a decorrere da sinistra a destra (ossidazione del ferro) poiché  $[\text{Fe}^{2+}]$  nella soluzione è, in astratto, zero e quindi il potenziale di cella,  $\varepsilon$ , della reazione (I) è  $+\infty$ , come si può facilmente calcolare dall'equazione di Nernst (III) inserendo i valori delle concentrazioni dello stato di nonequilibrio iniziale:

$$\varepsilon = 0.409 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \xrightarrow{\text{yields}} \varepsilon = 0.409 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0 \times P_{\text{H}_2}}{1^2} = \infty$$

Il problema tuttavia è se la reazione (I) ha una resa tale da corrodere quantità apprezzabili di ferro. La risposta è affermativa come si può vedere dal seguente ragionamento. Supponi che la reazione  $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}$  sia decorsa in misura tale da produrre nella soluzione, per esempio, 0.1 mol/l di  $\text{Fe}^{2+}$  (i.e.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$  molare) e che l'idrogeno sviluppato durante la reazione abbia saturato la soluzione in modo che  $P_{\text{H}_2} \cong 1$  atm. È facile vedere che anche sotto tali condizioni il potenziale di cella della reazione è ancora positivo:

$$\varepsilon = 0.409 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.1 \times \sim 1}{\sim 1^2} \cong 0.47 \text{ V} \gg 0$$

Ciò implica che la reazione (I) continua ancora a decorrere da sinistra a destra quando la concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  nella soluzione ha raggiunto il cospicuo valore di 0.1 M, poiché il suo poten-

ziale di cella è ancora molto positivo. Se noi abbiamo usato 1 litro di soluzione di HCl 1 M, allora saranno stati a questo punto già dissolti 5.6 g di ferro, mentre la dissoluzione non si è ancora arrestata. Infine, la reazione  $\text{Fe(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}$  è certamente in grado di portare in soluzione considerevoli quantità di ferro, ovvero il ferro è facilmente corroso dall'acido cloridrico.

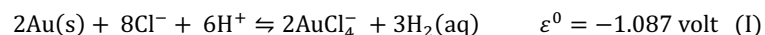
Tale fatto era già stato dedotto dal potenziale standard negativo della semireazione  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ , ma le nostre previsioni si sono ora notevolmente raffinate poiché sono derivate considerando lo stato di nonequilibrio effettivo e non l'ipotetico stato standard di nonequilibrio.

////

## ESEMPIO II

Considera la stessa soluzione dell'Esempio I, cioè 1 M HCl, e supponi di mettere in contatto con tale soluzione una barretta di oro. Valuta se l'oro è corroso dall'acido cloridrico.

La reazione di dissoluzione dell'oro in HCl può avvenire attraverso la reazione redox:



La reazione redox (I) è una reazione a favore dei reagenti in quanto ha un enorme potenziale standard di cella negativo. Tuttavia, quando si mette a contatto oro con 1 M HCl viene realizzato lo stato di non equilibrio seguente:

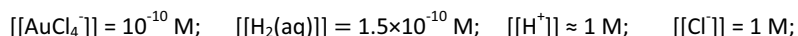


← Stato di nonequilibrio diverso dallo stato di nonequilibrio standard →

L'equazione di Nernst della reazione redox (I) è:

$$\varepsilon = -1.087 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[[\text{AuCl}_4^-]]^2 [[\text{H}_2(\text{aq})]]^3}{[[\text{H}^+]]^6 [[\text{Cl}^-]]^8} \quad (\text{II})$$

È facile vedere che il potenziale di cella della reazione redox (I) nello stato di nonequilibrio iniziale è  $+\infty$ . Infatti, una reazione redox in cui uno o più prodotti siano assenti ha sempre formalmente un potenziale di cella di  $+\infty$ . Quindi, inizialmente la reazione di dissoluzione dell'oro decorre da sinistra a destra e l'oro si scioglie. Tuttavia, il problema è di capire quanto oro si scioglie per litro di HCl. Se per esempio, si sciogliessero solo  $10^{-10}$  moli di Au per litro di soluzione, noi potremmo concludere che l'oro non si scioglie. Allora, considera un ipotetico stato della reazione (I) ottenuto assumendo che si siano sciolti  $10^{-10}$  moli di Au per litro di soluzione. Un tale stato sarebbe così descritto:

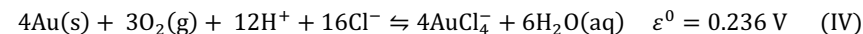


← Stato di nonequilibrio derivante dalla dissoluzione di  $10^{-10}$  moli di Au per litro →

Il potenziale della reazione nello stato di nonequilibrio descritto sopra è:

$$\varepsilon = -1.087 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{10^{-2 \times 10} (1.5 \times 10^{-10})^3}{1^6 \times 1^8} = -0.599 \text{ volt} \quad (\text{III})$$

Secondo il potenziale di cella negativo calcolato in (III), nello stato di nonequilibrio descritto, la reazione (I) procederà da destra a sinistra (cioè verrà depositato oro metallico). Da ciò si deve capire che la reazione (I) ha già raggiunto l'equilibrio quando si sono dissolti meno degli ipotizzati  $10^{-10}$  moli/litro di oro. Da un punto di vista pratico ciò significa che l'oro non si dissolve in HCl. Prego nota, che la presenza di ossigeno cambia drammaticamente questo quadro, poiché in tal caso la reazione di dissoluzione dell'oro non è più la reazione (I) ma la reazione:



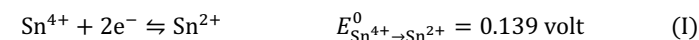
La dissoluzione dell'oro in HCl, in presenza di ossigeno, secondo la reazione (IV) è una reazione a favore dei prodotti in quanto ha un potenziale standard di cella positivo. Prego nota, che è l'ossigeno che scioglie l'oro non l'acido cloridrico.

////

## ESEMPIO III

Lo Stagno(+2),  $\text{Sn}^{2+}$ , è comunemente usato in laboratorio come agente riducente. Tuttavia, le sue soluzioni sono instabili all'aria in quanto lo Stagno(+2) è facilmente ossidato dall'ossigeno atmosferico a Stagno(+4). Supponi di avere una soluzione, tenuta fuori dal contatto dell'aria, che contiene una concentrazione di  $\text{Sn}^{2+}$  di 0.10 M e tracce di  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\approx 10^{-5}$  M) in 1 M HCl. Quando tale soluzione venisse esposta all'aria, in che misura si avrebbe ossidazione dello Stagno(+2) a Stagno(+4)? Usare la tavola della Serie Elettrochimica per i dati necessari e assumere una temperatura di 25°C.

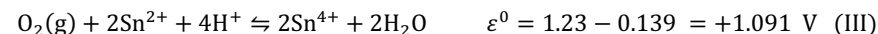
Nella tavola della Serie Elettrochimica si può reperire la seguente semireazione e potenziale standard di riduzione  $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  in 1 M HCl:



Del resto, l'ossigeno viene ridotto a acqua secondo la semireazione:



La reazione redox fra  $\text{Sn}^{2+}$  e l'ossigeno, in 1 M HCl, è quindi:



La reazione redox (III) ha un enorme potenziale standard di cella positivo. Ciò implica che essa decorre prontamente da sinistra a destra a partire dallo stato di nonequilibrio standard, che in questo caso sarebbe una soluzione a pH = 0, equilibrata con ossigeno a pressione atmosferica e in cui  $[[\text{Sn}^{4+}]] = 1 \text{ M}$  e  $[[\text{Sn}^{2+}]] = 1 \text{ M}$ . Ciò procura un'idea generale sul fatto che lo Stagno(+2) può essere ossidato dall'ossigeno. Tuttavia, nel momento in cui la soluzione data, tenuta in precedenza fuori dal contatto dell'aria, venisse esposta all'aria, si realizzerebbe uno stato di nonequilibrio che però non coincide con lo stato di nonequilibrio standard descritto sopra. Prima di tutto lo Stagno(+2) è presente a una concentrazione di 0.1 M e lo Stagno(+4) è solo presente in tracce. Poi l'ossigeno non ha pressione 1 atm ma solo circa 0.2 atm ( $\text{O}_2$  è solo circa il 20% nell'aria). Estrapolare che la reazione (II) procede anche in tale situazione non standard nella stessa direzione in cui essa procede nello stato standard potrebbe portare a conclusioni erranee. La procedura da seguire è la seguente.



1. Scrivere l'equazione di Nernst per la reazione redox (III):

$$\varepsilon = 1.091 - \frac{0.05916}{4} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]^2}{(P_{\text{O}_2})^{1/2} [\text{H}^+]^4 [\text{Sn}^{2+}]^2} \quad (\text{IV})$$

2. Calcolare il potenziale di cella usando i valori delle concentrazioni e delle pressioni dei gas che descrivono lo stato iniziale di nonequilibrio. Si ha:

$$\varepsilon = 1.091 - \frac{0.05916}{4} \log \frac{10^{-2 \times 5}}{(0.2) \times (1)^4 \times 0.1^2} = 1.2 \text{ volt} \quad (\text{V})$$

3. Valutare la direzione della reazione sulla base del valore del potenziale di cella.

Nel presente caso il potenziale di cella ha un enorme valore positivo, persino maggiore del potenziale di cella standard. In tal modo la reazione procede da sinistra a destra (ossidazione dello stagno) essendo termodinamicamente anche più favorita che nelle condizioni standard.

Si può facilmente dimostrare che la reazione (III) continua fino a quasi esaurimento dello Stagno(+2). A tal fine considera uno stato di nonequilibrio realizzato ossidando il 99% dello Stagno(+2) secondo la reazione (III). Tale stato di non equilibrio è così descritto:

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0.001 \text{ M} \quad [\text{Sn}^{4+}] \cong 0.1 \text{ M} \quad [\text{H}^+] \cong 1 \text{ M} \quad P_{\text{O}_2} \cong 0.2 \text{ atm}$$

← Stato di nonequilibrio derivante dall'ossidazione del 99% di Sn<sup>2+</sup> →

Inserendo queste concentrazioni di nonequilibrio nell'equazione di Nernst (IV) della reazione (III) si ha:

$$\varepsilon = 1.091 - \frac{0.05916}{4} \log \frac{(0.1)^2}{(0.001)^2 \times (1)^4 \times 0.2} = 1.021 \text{ volt} \quad (\text{VI})$$

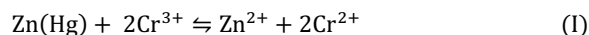
Il potenziale di cella della reazione (III) è ancora positivo e la reazione continua a decorrere da sinistra a destra (ossidazione dello stagno) quando il 99% dello Stagno(+2) iniziale è stato ossidato. Ciò, ovviamente, implica che all'equilibrio la concentrazione di Stagno(+2) nella soluzione sarà < 0.001 M. Da un punto di vista pratico ciò significa che una soluzione di Stagno(+2), esposta all'aria, verrà trasformata in una soluzione di Stagno(+4).

Non occorre tuttavia pensare che l'equilibrio venga raggiunto immediatamente. La reazione redox (III) potrebbe anche impiegare un tempo lunghissimo per raggiungere l'equilibrio. Infatti, l'aspetto termodinamico di una reazione, che è quello considerato nei calcoli basati sulla LAM, va sempre tenuto distinto dall'aspetto cinetico. Entrambi i fattori cooperano per produrre il risultato che poi è osservato nella pratica.

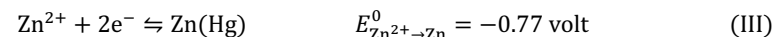
////

#### ESEMPIO IV

Un amalgama di zinco è usato per ridurre il Cromo(+3) a Cromo(+2), in un ambiente acido per HCl, secondo la reazione:



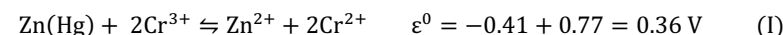
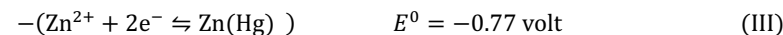
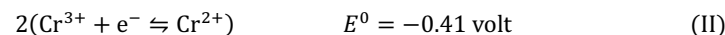
Considerato le semireazioni e potenziali standard seguenti:



Dimostrare che trattando una soluzione 0.1 M di Cr<sup>3+</sup> in 1 M HCl con un amalgama di zinco è possibile trasformare oltre il 99% del Cromo(+3) in Cromo(+2) e preparare quindi una soluzione che è praticamente 0.1 M in Cr<sup>2+</sup>.

Per la riduzione del Cromo(+3) a Cromo(+2) è usata un amalgama di zinco, piuttosto che zinco metallico, poiché quest'ultimo verrebbe consumato rapidamente dall'acido con sviluppo di idrogeno (Zn + 2H<sup>+</sup> ⇌ H<sub>2</sub>(g) + Zn<sup>2+</sup>). L'amalgama di zinco resiste agli acidi in quanto la reazione dello zinco amalgamato con H<sup>+</sup> è lenta.

La reazione redox (I) si ottiene sottraendo la semireazione (III) dalla semireazione (II) moltiplicata per due. Si ha:



La reazione ha un potenziale di cella positivo e decorre da sinistra a destra sotto condizioni standard. Tuttavia, affinché essa sia in grado di trasformare praticamente tutto il Cromo(+3) in Cromo(+2), è necessario provare che essa decorre ancora da sinistra a destra quando la concentrazione di Cr<sup>2+</sup> nella soluzione è ≅ 0.1 M e la concentrazione di Cr<sup>3+</sup> è stata ridotta a ~ 0.001 M (che rappresenta 1% del cromo totale nella soluzione). Se la reazione Zn(Hg) + 2Cr<sup>3+</sup> ⇌ 2Cr<sup>2+</sup> + Zn<sup>2+</sup> produce 0.1 M di Cr<sup>2+</sup> essa naturalmente deve anche produrre 0.05 M di Zn<sup>2+</sup>. Quindi, in definitiva, noi dobbiamo provare che il potenziale di cella, ε, della reazione (I) è ancora positivo per una soluzione con la seguente composizione:

$$[\text{Cr}^{2+}] \cong 0.1 \text{ M}, \quad [\text{Cr}^{3+}] \cong 0.001 \text{ M}, \quad [\text{Zn}^{2+}] \cong 0.05 \text{ M}.$$

Dall'equazione di Nernst per la reazione (I) si ha:

$$\varepsilon = 0.36 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cr}^{2+}]^2}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\varepsilon = 0.36 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.05 \times 0.1^2}{0.001^2} = 0.28 \text{ volt} \quad (\text{IV})$$

Il potenziale di cella è ancora nettamente positivo e la reazione continua a procedere da sinistra verso destra quando è rimasto solo 0.001 M di 0.1 M di Cr<sup>3+</sup> iniziale. Si può quindi concludere che un amalgama di zinco è in grado di ridurre praticamente tutto il Cromo(+3) a Cromo(+2).

Il problema con la soluzione preparata sopra è che Cr<sup>2+</sup> è instabile poiché può essere ossidato dall'acqua con sviluppo di idrogeno. Infatti, la reazione:



è a favore dei prodotti. Se la reazione (V) fosse altrettanto veloce quanto la reazione (I), Cr<sup>2+</sup> prodotto scomparirebbe immediatamente dalla soluzione e non sarebbe possibile preparare



**Nota 3.1** Concentrazione Normale, N, degli agenti ossidanti e riducenti

La normalità, N, è una vecchia unità di misura della concentrazione, attualmente in disuso e sostituita dalla molarità, M. Per definire la normalità di una soluzione di un agente ossidante o riducente occorre far riferimento a una specificata semireazione in cui esso è coinvolto. Infatti, a un ossidante o a un riducente è attribuita una sorta di massa molecolare *efficace*, che è chiamata *peso molecolare equivalente*, PME, dividendo la sua massa molecolare convenzionale, PM, per il numero di elettroni, *n*, consumati nella semireazione a cui si fa riferimento. Cioè si pone:

$$\text{PME (uma)} = \frac{\text{PM (uma)}}{n} \quad (\text{I})$$

Per esempio, se si considera la semireazione di riduzione del dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ , in cui vengono coinvolti sei elettroni (i.e.,  $n = 6$ ), al dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (PM = 167.988 uma), è attribuita una massa molecolare equivalente di  $167.988/6 = 27.998$  uma. Analogamente, all'acido ossalico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (PM = 90.03 uma), è attribuita una massa molecolare equivalente di  $90.03/2 = 45.015$  uma, poiché nella semireazione  $2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  sono trasferiti due elettroni ( $n = 2$ ). Sulla base del PME attribuito, dalla massa, *G* grammi, di un ossidante o di un riducente si può calcolare un *numero di moli equivalenti* che è uguale al rapporto fra la massa e il peso molecolare equivalente. Cioè, si ha:

$$\text{numero di moli equivalenti} = \frac{G \text{ grammi}}{\text{PME}} \quad (\text{II})$$

Ciò è analogo al fatto che in una data massa di una qualunque sostanza vi sono un numero di moli che si ottiene dal rapporto fra la sua massa in grammi e la sua massa molecolare.

La normalità, N, di una soluzione è definita come il numero di *moli equivalenti* dell'ossidante o del riducente per litro di soluzione (in maniera strettamente parallela alla molarità che rappresenta il numero di moli di soluto per litro di soluzione).

Poiché il peso molecolare equivalente è un sottomultiplo del peso molecolare (secondo il numero di elettroni, *n*, coinvolti nella semireazione cui si fa riferimento, i.e.,  $\text{PME} = \text{PM}/n$ ), la normalità è un multiplo secondo lo stesso fattore (i.e., *n*) della molarità. Per esempio, soluzioni 0.01666... M di  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e 0.05 M di  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  corrispondono entrambe a una concentrazione di 0.1 N.

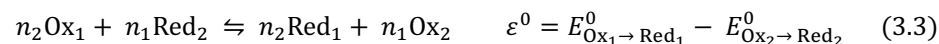
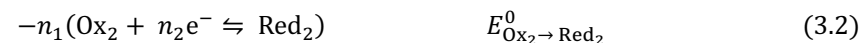
Usando la normalità si può calcolare più facilmente il volume di soluzione di un ossidante che è stechiometricamente necessario per la completa ossidazione di un dato riducente e viceversa. Infatti, 1 litro di una soluzione 1 N di un ossidante ossiderà esattamente il riducente contenuto in 1 litro di una sua soluzione 1 N o 2 litri di una soluzione 0.5 N, etc... Per esempio, vengono consumati 50 ml di soluzione di dicromato 0.1 N per ossidare 50 ml di una soluzione 0.1 N di acido ossalico. Del resto si può vedere che 50 ml di una soluzione 0.1 N di dicromato sono anche esattamente sufficienti a ossidare 100 ml di una soluzione 0.05 N di acido ossalico. In generale per ottenere una soluzione in cui il dicromato e l'acido ossalico *si equivalgono* secondo la reazione redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  sarà necessario mescolare volumi di reagenti che contengono lo stesso numero di moli equivalenti, in modo che sia verificata la relazione:

$$\text{Normalità Ossidante} \times \text{Volume Ossidante} = \text{Normalità Riducente} \times \text{Volume Riducente}$$

Si può anche vedere che soluzioni di differenti agenti ossidanti e riducenti con la stessa concentrazione normale si equivalgono dal punto di vista della loro capacità di ossidare o ridurre. Infatti, per esempi, 1 litro di una soluzione 1 N di qualunque agente ossidante sarà sempre esattamente sufficiente, dal punto di vista stechiometrico, a ossidare 1 litro di una soluzione 1 N di qualunque agente riducente, e viceversa. Per esempio per ossidare esattamente l'acido ossalico in 50 ml di soluzione 0.1 N occorrono 50 ml di soluzione 0.1 N di dicromato (che corrisponde a 0.01666 M  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) o 50 ml di soluzione 0.1 N di permanganato (che corrisponde a 0.02 M  $\text{MnO}_4^-$ ) o 50 ml di soluzione 0.1 N di  $\text{Ce}^{4+}$  (che corrisponde a 0.1 M  $\text{Ce}^{4+}$ ).

**3.4 Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio in soluzioni in cui avviene una singola reazione redox.**

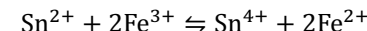
Nella pratica per trasformare una sostanza  $\text{Ox}_1$  nella sua forma ridotta  $\text{Red}_1$  (riduzione  $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- \rightarrow \text{Red}_1$ ) sarà necessario aggiungere, a  $\text{Ox}_1$ , la forma ridotta,  $\text{Red}_2$ , di una seconda coppia redox ( $\text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- \rightarrow \text{Red}_2$ ) in modo che nella soluzione possa aver luogo la reazione redox generale (3.3):



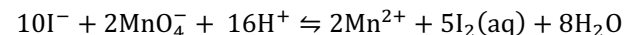
Schema generale per generare una reazione redox dalle due semireazioni  $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$  e  $\text{Ox}_2 + n_2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_2$  e per calcolare il potenziale standard di cella  $\varepsilon^0$

Infatti, non vi è altro modo di introdurre elettroni in una soluzione se non veicolandoli attraverso una specie riducente.

Per esempio, per ridurre il  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  si può aggiungere a una soluzione di  $\text{Fe}^{3+}$  una punta di spatola di cloruro stannoso,  $\text{SnCl}_2$ , al fine di avviare la reazione:



Ovviamente, si può anche aggiungere a una sostanza in uno stato ridotto,  $\text{Red}_1$ , la forma ossidata di una seconda coppia redox,  $\text{Ox}_2$ , al fine di eseguire un'ossidazione della sostanza originale. Per esempio, per generare iodio in una soluzione si può aggiungere a una soluzione acida di ioduro di potassio, KI, una punta di spatola di permanganato di potassio,  $\text{KMnO}_4$ , in modo che nella soluzione abbia luogo la reazione:



L'assunzione che in una soluzione agiscano esclusivamente due semireazioni, che si combinano in una singola reazione redox, è nella pratica difficile che sia strettamente verificata, poiché, in generale, un elemento può esistere in diversi stati di ossidazione e ciascuno stato di ossidazione può essere presente in molteplici specie chimiche. Inoltre, in acqua saranno sempre presenti le semireazioni di riduzione e di ossidazione dell'acqua. Ciò significa che, in generale, anche in situazioni relativamente semplici, in una soluzione vi saranno più di due semireazioni e più di una reazione redox che avvengono in competizione. Tuttavia, nella pratica, specialmente analitica, molte situazioni si possono descrivere, almeno approssimativamente, sotto l'assunzione che abbia luogo una singola reazione redox. Si può anche pensare che queste valutazioni siano preliminari a calcoli più complessi in cui l'assunzione della singola reazione redox è rimossa. È quindi molto utile acquisire familiarità con le tecniche di valutazione usate



quando si possa assumere che in una soluzione agiscano solo due coppie di sistemi redox differenti (i.e., in cui ha luogo una singola reazione redox).

Un problema di calcolo si pone sempre assegnando una soluzione contenente sostanze ossidanti e riducenti a una data concentrazione analitica, i.e., [..]. Nel tipo di calcolo di base, che affronteremo nei paragrafi che seguono, il pH della soluzione, che è molto importante per il decorso della reazione, quando la reazione redox che ha luogo nella soluzione produce o consuma  $H^+$ , è supposto dato (direttamente o indirettamente) e non è un'incognita che si deve valutare durante il calcolo. È utile distinguere due casi che si differenziano per lo schema di calcolo da utilizzare per pervenire al pE della soluzione e alle concentrazioni di equilibrio delle singole specie presenti nella soluzione. Questi due casi sono trattati separatamente ai § 3.4.1 e 3.4.2.

### 3.4.1 Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando o l'ossidante o il riducente è presente in eccesso.

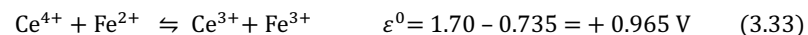
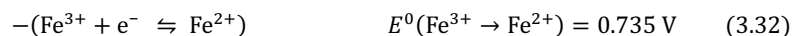
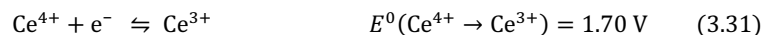
Sotto questo caso noi consideriamo situazioni in cui un ossidante e un riducente sono mescolati in modo che possano reagire secondo una descritta reazione redox e in cui, per assunto, uno dei due reagenti (o l'ossidante o il riducente) è presente in eccesso rispetto all'altro in modo che non possa essere consumato completamente dalla reazione redox.

Per esempio, si può assegnare il problema del calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio della seguente soluzione:



← composizione analitica della soluzione assegnata →

È ovvio che il pH della soluzione assegnata è zero ed è determinato dall'eccesso di acido perclorico, in quanto le altre sostanze presenti nella soluzione sono presenti a concentrazioni molto minori di 1 molare e non possono influenzare il pH. Combinando le due semireazioni (3.31) e (3.32) si ottiene la reazione (3.33):



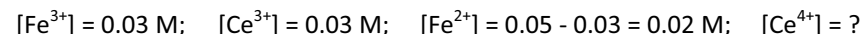
che ha luogo nella soluzione a partire dal seguente stato di nonequilibrio iniziale:



← stato di nonequilibrio iniziale della reazione  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  →

La reazione (3.33) ha un enorme  $\epsilon^0$  positivo e si può assumere che essa trasformi tutto il  $\text{Ce}^{4+}$  presente nello stato di nonequilibrio iniziale in  $\text{Ce}^{3+}$  (i.e., la resa della reazione rispetto alla riduzione di  $\text{Ce}^{4+}$  è prossima al 100%). Una tale osservazione è, nel pre-

sente caso sufficiente a calcolare, a colpo d'occhio, le concentrazioni di equilibrio di  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Ce}^{3+}]$ . Si ha:



Come si vede non è possibile calcolare la concentrazione di  $\text{Ce}^{4+}$  che è molto bassa. Tuttavia le concentrazioni calcolate sono sufficienti per stabilire il pE della soluzione, che si ottiene dall'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Si ha:

$$\text{pE} = \frac{0.735}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 12.42 + \log \frac{0.03}{0.02} = 12.59 \quad (3.34)$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  →

La concentrazione di equilibrio del  $\text{Ce}^{4+}$  si può ora facilmente calcolare dall'equazione di Nernst della coppia  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , utilizzando i valori calcolati di  $[\text{Ce}^{3+}]$  e del pE (calcolato nella (3.34)). Si ha:

$$12.59 = \frac{1.70}{0.05916} + \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \xrightarrow{\text{yields}} 12.59 = 28.73 + \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{0.03}$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  →

$$\rightarrow \log[\text{Ce}^{4+}] = 12.59 - 28.73 + \log 0.03 = -17.66 \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-17.66} \text{ M} \quad (3.35)$$

Prego nota che nell'esempio svolto il riducente (i.e.,  $\text{Fe}^{2+}$ ) è presente in eccesso rispetto a quello necessario alla completa riduzione dell'ossidante (i.e.,  $\text{Ce}^{4+}$ ) secondo la stechiometria della reazione redox (3.33). In tal modo risulta molto semplice calcolare la concentrazione sia di  $\text{Fe}^{2+}$  che di  $\text{Fe}^{3+}$  che sono presenti nella soluzione all'equilibrio in concentrazioni relativamente alte.

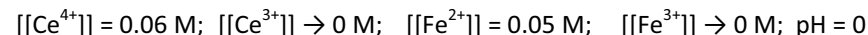
Un caso simmetrico si presenta con il calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio nella seguente soluzione:



← composizione analitica della soluzione assegnata →

Questa soluzione è qualitativamente simile alla precedente ma la concentrazione dell'ossidante è stata raddoppiata in modo che  $\text{Ce}^{4+}$  è ora presente in eccesso, rispetto alla concentrazione richiesta dalla stechiometria della reazione (3.33), per la completa ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

In particolare, in questo caso la reazione (3.33) ha luogo a partire dal seguente stato di nonequilibrio iniziale:



← stato di non equilibrio iniziale della reazione  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  →

L'ossidante ( $\text{Ce}^{4+}$ ) è ora presente in eccesso rispetto a quello richiesto stechiometricamente per l'ossidazione completa del riducente ( $\text{Fe}^{2+}$ ). In tal modo si può subito concludere che la soluzione data all'equilibrio conterrà in ogni caso ancora concentrazioni elevate di  $\text{Ce}^{4+}$ . Come nel caso precedente, l'osservazione dell'enorme potenziale standard della reazione redox (3.33) rende possibile assumere che la concentrazione di  $\text{Fe}^{2+}$  all'equilibrio sia molto bassa e che tutto il ferro sia presente sotto forma del prodotto  $\text{Fe}^{3+}$ . Si ha allora all'equilibrio:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}; \quad [\text{Ce}^{3+}] = 0.05 \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = ?; \quad [\text{Ce}^{4+}] = 0.06 - 0.05 = 0.01 \text{ M}$$

La concentrazione residua del riducente,  $[\text{Fe}^{2+}]$ , è difficile da prevedere e resta allo stato attuale incognita. Tuttavia, è già stata stabilita la concentrazione di equilibrio delle due forme della coppia redox  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  e ciò è sufficiente per calcolare il pE della soluzione attraverso l'appropriata equazione di Nernst. Si ha:

$$\text{pE} = \frac{1.70}{0.05916} + \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 28.73 + \log \frac{0.01}{0.05} = 28.03 \quad (3.36)$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  →

La concentrazione di equilibrio del  $\text{Fe}^{2+}$  si può ora facilmente calcolare dall'equazione di Nernst della coppia  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , utilizzando i valori calcolati di  $[\text{Fe}^{3+}]$  e del pE (calcolato nella (3.36)). Si ha:

$$28.03 = \frac{0.735}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \xrightarrow{\text{yields}} 28.03 = 12.42 + \log \frac{0.05}{[\text{Fe}^{2+}]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

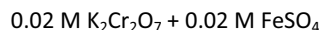
← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  →

$$\rightarrow \log[\text{Fe}^{2+}] = -28.03 + 12.42 + \log 0.05 = -16.91 \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Fe}^{2+}] = 1.22 \times 10^{-17} \text{ M} \quad (3.37)$$

Deliberatamente, per introdurre questo schema di calcolo di equilibrio, è stata scelta una reazione redox la cui stechiometria è particolarmente semplice (i.e., il rapporto ossidante : riducente = 1 : 1). La stechiometria della reazione redox fra l'ossidante e il riducente introduce ovvie modifiche nello schema di calcolo come illustrato dagli esempi che seguono.

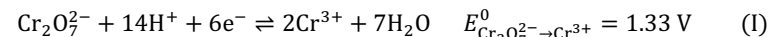
### ESEMPIO I

In molte procedure analitiche il Ferro(+2) viene ossidato, in soluzione acida, a Ferro(+3) dal dicromato che si riduce a  $\text{Cr}^{3+}$ . Calcolare il pE e le concentrazioni di equilibrio in una soluzione di pH = 1 che ha la seguente composizione analitica:

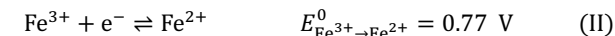


Assumi i seguenti potenziali standard di riduzione:  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}}^0 = 1.33 \text{ V}$  e  $E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ V}$ .

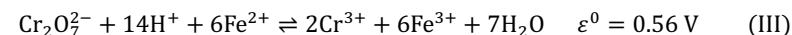
Le due coppie redox presenti nella soluzione sono la coppia  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  che dà luogo alla semireazione:



e la coppia  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  che dà luogo alla semireazione:



Combinando le due semireazioni (I) e (II) si ottiene la seguente reazione redox, che per assunto, è l'unica che ha luogo nella soluzione:



Lo stato di nonequilibrio iniziale della reazione (III) è il seguente:

$$[[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]] = 0.02 \text{ M}; \quad [[\text{Cr}^{3+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{3+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{2+}]] = 0.02 \text{ M}; \quad \text{pH} = 1$$

← Stato di nonequilibrio iniziale della reazione redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  →

Una mole di dicromato ossida sei moli di  $\text{Fe}^{2+}$ . Si vede quindi che il dicromato è in eccesso rispetto a  $\text{Fe}^{2+}$ , che viene completamente ossidato a  $\text{Fe}^{3+}$ . Questa conclusione è basata sia sul potenziale standard positivo della reazione (III) che sulla presenza di un eccesso di dicromato. L'ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$  consuma una concentrazione di dicromato pari a:

$$\text{dicromato consumato dalla reazione (III)} = [[\text{Fe}^{2+}]] / 6 = 0.02 / 6 = 0.0033 \text{ M}.$$

Quindi, resta nella soluzione una concentrazione di equilibrio di dicromato pari a:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]] - [[\text{Fe}^{2+}]] / 6 = 0.02 - 0.0033 = 0.0167 \text{ M}$$

Lo stato di equilibrio nella soluzione assegnata risulta quindi così caratterizzato:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.0167 \text{ M}; \quad [\text{Cr}^{3+}] = 2 \times 0.00333 = 0.00666 \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = 0.02 \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = ?; \quad \text{pH} = 1;$$

← Stato di equilibrio della reazione redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  →

La caratterizzazione dello stato di equilibrio eseguita sopra è sufficiente per calcolare il pE della soluzione, usando l'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . Si ha:

$$\text{pE} = \frac{1.33}{0.05916} + \frac{1}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \xrightarrow{\text{yields}} 22.48 + \frac{1}{6} \log \frac{0.0167 \times 10^{-14}}{(0.00666)^2} = 20.58 \quad (\text{IV})$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  →

L'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  è:

$$\text{pE} = \frac{0.77}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{V})$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  →

Poiché all'equilibrio il pE di tutte le coppie redox presenti nella soluzione è lo stesso, si può imporre nell'equazione (V)  $pE = 20.58$  calcolato in (IV). Inoltre  $[Fe^{3+}] = 0.02$  M è già stato valutato sopra. Dall'equazione di Nernst (V) si ha quindi:

$$20.58 = 13.01 + \log \frac{0.02}{[Fe^{2+}]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

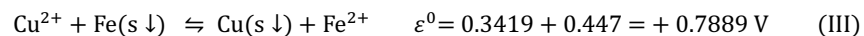
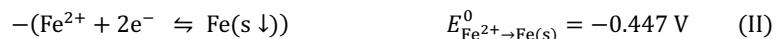
$$\log [Fe^{2+}] = 13.01 - 20.58 - 1.69 \xrightarrow{\text{yields}} [Fe^{2+}] = 10^{-9.27} \text{ M} \quad (VI)$$

////

### ESEMPIO II

Se una soluzione acida contenente 0.010 M di  $Cu^{2+}$  è trattata con ferro metallico in eccesso,  $Cu^{2+}$  viene ridotto a rame metallico e il ferro si ossida a  $Fe^{2+}$ . Assumendo che non vi siano reazioni redox collaterali alla reazione descritta, calcolare la concentrazione di equilibrio di  $Cu^{2+}$  quando è stato raggiunto l'equilibrio. Assumi i seguenti potenziali standard di riduzione:  $E_{Cu^{2+} \rightarrow Cu(s)}^0 = 0.3419$  V e  $E_{Fe^{2+} \rightarrow Fe(s)}^0 = -0.447$  V.

Dalla traccia dell'esempio si deduce che la reazione redox (III), che risulta dalla combinazione delle semireazioni (I) e (II), è l'unica reazione che ha luogo quando il ferro metallico è messo in contatto con la soluzione di Rame(+2):



Dall'elevato potenziale standard della reazione (III) si deve dedurre che praticamente tutto il  $Cu^{2+}$  presente nello stato di non equilibrio iniziale (i.e.,  $[Cu^{2+}] = 0.01$  M) verrà trasformato in rame metallico dall'eccesso di ferro metallico. All'equilibrio sarà quindi presente una concentrazione di  $Fe^{2+}$  in pratica uguale a 0.01 M e che si è formata a seguito della reazione (III). Poiché il problema non richiede esplicitamente che venga calcolato il pE della soluzione all'equilibrio, si può modificare lo schema di calcolo per abbreviare i calcoli necessari. Infatti, la condizione di equilibrio della reazione redox (III) (i.e., equazione di Nernst della reazione (III)) è:

$$0 = 0.7899 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Fe^{2+}][Cu]}{\{Fe\}[Cu^{2+}]} \quad (IV)$$

Prego nota che nella (IV) è stato sottolineato il fatto che è presente ferro e rame metallico all'equilibrio inserendo nell'equazione di Nernst esplicitamente l'*attività* del ferro, {Fe}, e quella del rame, {Cu}. L'attività di una fase pura è considerata unitaria se la fase è presente, mentre è zero se la fase è assente. Ponendo, secondo quanto dedotto sopra,  $[Fe^{2+}] = 0.01$  M nella condizione di equilibrio (IV) si ha:

$$0 = 0.7899 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.01 \times 1}{1 \times [Cu^{2+}]} \quad (V)$$

La relazione (V) è subito risolta rispetto all'incognita  $[Cu^{2+}]$ . Si ha:

$$[Cu^{2+}] = 10^{-28.7} \text{ M} \quad (VI)$$

Naturalmente, poiché la composizione di equilibrio della soluzione è nota, sia rispetto alla coppia redox  $Cu^{2+} \rightarrow Cu$  sia rispetto alla coppia redox  $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ , se si desidera, il pE della soluzione può subito essere calcolato indifferentemente dall'equazione di Nernst per la semireazione (I) o (II). Si ha  $pE = -8.55$ .

////

### ESEMPIO III

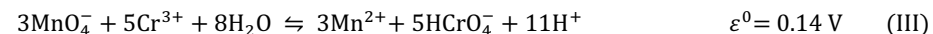
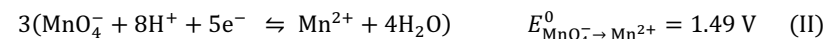
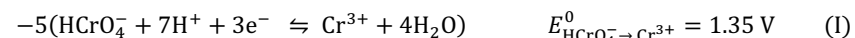
Per l'analisi *voltammetrica* di tracce di cromo in campioni di acque contaminate è necessario ossidare preventivamente il Cromo(+3) a cromato, poiché le tecniche voltammetriche sono sensibili solo al Cromo(+6). Quindi, la preparazione di un campione da sottoporre ad analisi viene eseguita ossidando preventivamente il Cromo(+3) con permanganato in un ambiente acido per acido solforico.

In un caso, a un campione di 10 ml, che conteneva circa 50  $\mu\text{g/l}$  di  $Cr^{3+}$  (tamponato a  $pH \cong 1$  con acido solforico), vennero aggiunti 100 microlitri di una soluzione standard di permanganato di potassio 0.0200 M. Calcolare la concentrazione di  $Cr^{3+}$  che resta in soluzione dopo l'ossidazione con permanganato.

Assumi i seguenti potenziali standard di elettrodo:

$$E_{HCrO_4^- \rightarrow Cr^{3+}}^0 = 1.35 \text{ V} \quad \text{e} \quad E_{MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}}^0 = 1.49 \text{ V}.$$

La reazione fra  $Cr^{3+}$  e  $MnO_4^-$  a  $pH = 1$  sia:



50 microgrammi/litro di  $Cr^{3+}$  corrispondono a una concentrazione molare di  $50 \times 10^{-6} / 51.996 = 9.62 \times 10^{-7}$  M. Del resto 0.1 ml di permanganato 0.02 M in 10 ml producono una concentrazione di  $(0.1/10) \times 0.02 = 2.00 \times 10^{-4}$  M di  $MnO_4^-$ . In definitiva l'aggiunta di permanganato al campione produce il seguente stato di nonequilibrio iniziale:

$$[[Cr^{3+}] = 9.62 \times 10^{-7} \text{ M}; [[HCrO_4^-] \rightarrow 0 \text{ M}; [[MnO_4^-] = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}; [[Mn^{2+}] \rightarrow 0 \text{ M}; pH = 1;$$

← Stato di nonequilibrio della reazione redox (III) →

Evidentemente il permanganato è stato aggiunto in largo eccesso rispetto a quello richiesto per la completa ossidazione del cromo e, quindi, il permanganato consumato dalla reazione (III) è completamente trascurabile. Si può quindi porre  $[MnO_4^-] = 2.00 \times 10^{-4}$  M. Del resto, se si assume che la reazione (III) avviene praticamente con una resa del 100%, all'equilibrio sarà presente una concentrazione di  $Mn^{2+}$  che è pari ai 3/5 della concentrazione di  $Cr^{3+}$  iniziale (vedi la stechiometria della reazione (III)). Quindi,  $[Mn^{2+}] = 3 \times 9.62 \times 10^{-7} / 5 = 5.77 \times 10^{-7}$  M. Da queste considerazioni è possibile calcolare il pE della soluzione usando l'equazione di Nernst per la semireazione (II). Si ha:

$$pE = \frac{1.49}{0.05916} + \frac{1}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 25.2 + \frac{1}{5} \log \frac{2.00 \times 10^{-4} \times (10^{-1})^8}{5.77 \times 10^{-7}} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\rightarrow pE = 24.10 \quad (\text{IV})$$

Adesso si può usare l'equazione di Nernst per la semireazione (I) e il pE della soluzione calcolato in (IV) per calcolare la concentrazione di  $\text{Cr}^{3+}$  all'equilibrio. Si ha:

$$pE = \frac{1.35}{0.05916} + \frac{1}{3} \log \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{H}^+]^7}{[\text{Cr}^{3+}]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\xrightarrow{\text{yields}} 24.10 = 22.82 + \frac{1}{3} \log \frac{9.62 \times 10^{-7} \times 10^{-7}}{[\text{Cr}^{3+}]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\log [\text{Cr}^{3+}] = 3(22.82 - 24.10) - 13.02 = -16.86 \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-16.86} \text{ M} \quad (\text{V})$$

Prego nota che benché il potenziale standard della reazione (III) non sia particolarmente alto l'eccesso di ossidante è tale che tutto il Cromo(+3) è trasformato in Cromo(+6).

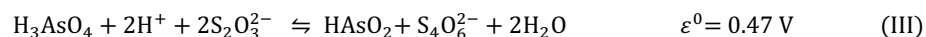
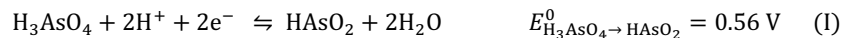
////

#### Esempio IV

Un campione di acqua di 23 ml, in cui si doveva determinare la concentrazione totale di arsenico venne trattato con ~ 2 ml di HCl (PM = 36.45 uma) 36% w/w e densità, a 25 °C, 1.2 g/ml. Quindi, vennero aggiunti pochi microlitri di una soluzione standard di tiosolfato in modo da realizzare una concentrazione di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  di 80 mg/l, al fine di ridurre l'acido arsenico,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  a acido arsenioso,  $\text{HAsO}_2$ . Ciò fu necessario in quanto il metodo di analisi usato era sensibile solo all'Arsenico(+3). Assumendo che nel campione analizzato la concentrazione di arsenico non ecceda alcune decine di microgrammi/l, è tale trattamento sufficiente alla completa riduzione di  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  a  $\text{HAsO}_2$ ? Assumi i seguenti potenziali standard di riduzione:

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 = 0.56 \text{ V e } E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0.09 \text{ V.}$$

2 ml circa di acido cloridrico concentrato in 23 ml di campione producono una concentrazione di  $\text{H}^+$  vicina a 1 M. Si può pertanto assumere che il pH della soluzione sia vicino a zero. A pH = 0, la reazione redox di riduzione dell'acido arsenico da parte del tiosolfato è la reazione (III):



Poiché il tiosolfato è stato aggiunto in largo eccesso rispetto alla concentrazione richiesta stechiometricamente dalla reazione (III) per la completa riduzione dell'acido arsenico (80 mg/l di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  rispetto ad alcune decine di  $\mu\text{g/l}$  di  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) si può senza dubbio assumere che all'equilibrio il pE della soluzione sia nell'intorno di  $pE_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 1.5$ .

L'equazione di Nernst per la semireazione (I) è:

$$pE = \frac{0.56}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} = 9.46 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4] \times 1^2}{[\text{HAsO}_2]} \quad (\text{IV})$$

Poiché è stato dedotto sopra che  $pE \approx 1.5$ , dall'equazione di Nernst (IV) si può dedurre la seguente relazione (V):

$$1.5 \approx 9.46 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \xrightarrow{\text{yields}} -15.9 \approx \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \quad (\text{V})$$

Secondo la relazione (V), a causa dell'eccesso di tiosolfato, il rapporto  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]/[\text{HAsO}_2]$  all'equilibrio è dell'ordine di  $10^{-15.9}$ , il che ovviamente implica che tutto l'arsenico è presente all'equilibrio come acido arsenioso.

Il trattamento del campione descritto nell'esempio consegue quindi pienamente il risultato desiderato.

////

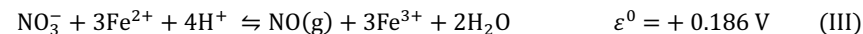
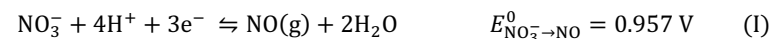
#### ESEMPIO V

10 grammi di solfato di ammonio e Ferro(+2) esaidrato ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , PM = 392.14 uma == sale di Mohr) vennero trasferiti in un matraccio da 1 litro. Si aggiunsero quindi 100 ml di  $\text{HNO}_3$  1 M e si portò a volume con acqua distillata. Assumendo che la riduzione di  $\text{NO}_3^-$  produca esclusivamente  $\text{NO}(\text{g})$ , è tale trattamento sufficiente ad ossidare completamente il Ferro(+2) a Ferro(+3)?

Assumi:  $E_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}}^0 = 0.957 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ V}$ ;

La soluzione di questo esempio ha una composizione analitica (per quel che interessa) 0.0255 M  $\text{Fe}^{2+}$  + 0.1 M  $\text{HNO}_3$ . Si vede immediatamente che il pH della soluzione è uno (i.e., il pH di 0.1 M  $\text{HNO}_3$ ), in quanto la presenza di altre sostanze con proprietà AcidoBase non può influenzare il pH, essendo esse presenti a concentrazione molto più bassa dell'acido nitrico.

In ambiente acido il nitrato è un potente ossidante che può reagire con il Ferro(+2) attraverso la reazione (III):



La condizione di equilibrio della reazione (III) è:

$$0 = 0.186 - \frac{0.05916}{3} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3 P_{\text{NO}}}{[\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{NO}_3^-]} \quad (\text{IV})$$

La condizione di equilibrio (IV) può essere riarrangiata nella forma:

$$\frac{0.186}{0.05916} = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{P_{\text{NO}}} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\rightarrow \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 3.144 + \frac{1}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{P_{\text{NO}}} \quad (\text{V})$$

$[\text{NO}_3^-]$  che compare nella condizione di equilibrio (V) non può essere inferiore a  $0.1 - 0.0255/3 = 0.0915$  M. Infatti, questo sarebbe il caso se la reazione (III) fosse completamente spostata a destra. Del resto  $P_{\text{NO}}$  non può eccedere 1 atm, anzi è sicuramente molto minore. Inserendo questi due limiti nella condizione di equilibrio (V) si può ottenere la seguente disequazione:

$$(\text{V}) \xrightarrow{\text{yields}} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} > 3.144 + \frac{1}{3} \log \frac{0.0915}{1 \text{ atm}} = 2.8 \quad (\text{VI})$$

Secondo la relazione (VI) all'equilibrio il Ferro(+2) rimasto rappresenta sicuramente meno di 0.1% del Ferro (+2) ( $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-2.8}$ ). Questa è una stima molto conservativa in quanto è basata sull'assunzione che l'ossido di azoto in equilibrio con la soluzione abbia una pressione di 1 atm. Ciò è inverosimile, poiché, di fatto, NO prodotto dalla reazione (III) è disperso nell'atmosfera e ciò forza la reazione (III) da sinistra a destra (principio di Le Chatelier). Quindi, se ne conclude che il trattamento proposto nell'esempio è in grado di ossidare tutto il Ferro(+2) a Ferro(+3). Prego nota che in questo caso è impossibile attribuire (da quanto specificato nell'esempio) un valore preciso alla pressione di equilibrio del monossido di azoto e quindi  $[\text{Fe}^{2+}]$  non può essere stimata con precisione.

////

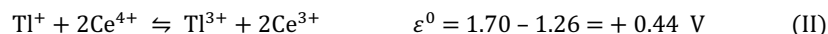
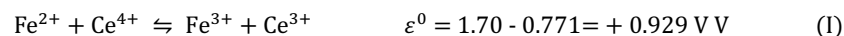
### Esempio VI

A 10 ml di una soluzione di acido perclorico 1 M contenente 10 mM di  $\text{Fe}^{2+}$  e 10 mM di  $\text{Ti}^+$ , furono aggiunti in sequenza 1.5, 1.5 e 5 ml di una soluzione ossidante di  $\text{Ce}^{4+}$  0.05 M (anch'essa 1 M in  $\text{HClO}_4$ ). Considerato che  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^+$  possono essere ossidati rispettivamente a  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$ , calcolare il pE della soluzione all'equilibrio dopo ciascuna delle tre aggiunte.

Assumi i seguenti potenziali standard di riduzione:

$$E_{\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^+}^0 = 1.26 \text{ V}; \quad E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.771 \text{ V}; \quad E_{\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}}^0 = 1.70 \text{ V};$$

Nel presente caso l'aggiunta dell'ossidante alla soluzione può, in astratto, dar luogo alle seguenti reazioni redox:



Il mescolamento dei riducenti con 1.5 ml dell'ossidante crea nella soluzione il seguente stato di nonequilibrio:

$$[[\text{Ce}^{4+}]] = 0.00652 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{3+}]] = [[\text{Ti}^{3+}]] = [[\text{Ce}^{3+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{2+}]] = [[\text{Ti}^+]] = 0.0087 \text{ M}; \quad \text{pH} = 0;$$

← Stato di nonequilibrio iniziale →

La reazione (I) ha un potenziale standard di cella maggiore della reazione (II) e, quindi,  $\text{Fe}^{2+}$  viene ossidato per primo. L'ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$ , che è presente in eccesso, secondo la reazione (I), consuma praticamente tutto il  $\text{Ce}^{4+}$ , che è trasformato in 0.00652 M  $\text{Ce}^{3+}$ . Contestualmente, vengono prodotti 0.00652 M  $\text{Fe}^{3+}$  e restano all'equilibrio nella soluzione  $0.0087 - 0.00652 =$

0.00218 M  $\text{Fe}^{2+}$ . Da queste constatazioni è possibile calcolare immediatamente il pE della soluzione usando l'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Si ha:

$$\text{pE} = \frac{0.771}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \xrightarrow{\text{yields}} \text{pE} = 13.03 + \log \frac{0.00652}{0.00218} = 13.51 \quad (\text{III})$$

Si può ora controllare usando il valore del pE calcolato che l'assunzione fatta, e cioè che  $\text{Ti}^+$  non è ossidato sia corretta. Infatti, dall'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^+$ , si ha:

$$13.51 = 21.29 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{0.0087} \xrightarrow{\text{yields}} [[\text{Ti}^{3+}]] = 10^{-17.62} \text{ M} \quad (\text{IV})$$

Aggiungendo 3 ml di ossidante alla soluzione dell'esempio viene creato lo stato di nonequilibrio seguente:

$$[[\text{Ce}^{4+}]] = 0.0115 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{3+}]] = [[\text{Ti}^{3+}]] = [[\text{Ce}^{3+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{2+}]] = [[\text{Ti}^+]] = 0.0077 \text{ M}; \quad \text{pH} = 0;$$

← Stato di nonequilibrio iniziale →

In questo caso nella soluzione è stato aggiunto abbastanza ossidante da trasformare tutto  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$ . Il  $\text{Ce}^{4+}$  rimasto dopo l'ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$  è  $0.0115 - 0.0077 = 0.0038$  M. L'ossidante non consumato dall'ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$  (0.0038 M) reagisce con  $\text{Ti}^+$  producendo  $0.0038/2 = 0.0019$  M  $\text{Ti}^{3+}$ . In tal modo restano all'equilibrio  $0.0077 - 0.0019 = 0.0058$  M  $\text{Ti}^+$ . Il pE della soluzione si può calcolare dall'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^+$ . Si ha:

$$\text{pE} = 21.29 + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^+]} = 21.29 + \frac{1}{2} \log \frac{0.0019}{0.0058} = 21.05 \quad (\text{V})$$

Con l'aggiunta di 8 ml di ossidante ai 10 ml di soluzione iniziale si crea il seguente stato di nonequilibrio:

$$[[\text{Ce}^{4+}]] = 0.0222 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{3+}]] = [[\text{Ti}^{3+}]] = [[\text{Ce}^{3+}]] = 0 \text{ M}; \quad [[\text{Fe}^{2+}]] = [[\text{Ti}^+]] = 0.00556 \text{ M}; \quad \text{pH} = 0$$

← Stato di nonequilibrio iniziale →

Nella soluzione è stato aggiunto ossidante in eccesso in modo da provocare la completa ossidazione di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^+$  secondo le reazioni (I) e (II). Vengono prodotti all'equilibrio 0.0167 M di  $\text{Ce}^{3+}$  e restano  $0.0222 - 0.0167 = 0.00556$  M di  $\text{Ce}^{4+}$ . Dall'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  si calcola pE = 28.26.

////

### 3.4.2 Calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio quando l'ossidante e il riducente sono presenti nel rapporto stechiometrico di reazione.

Sotto questo caso vengono incluse quelle situazioni in cui le concentrazioni o numero di moli dell'ossidante e del riducente sono fra di loro in rapporto esattamente come i rispettivi coefficienti della reazione di OssidoRiduzione.

In concreto si può considerare il calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio nella seguente soluzione:



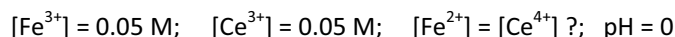
← composizione analitica della soluzione assegnata →

Lo stato di nonequilibrio iniziale è in questo caso il seguente:



← stato di non equilibrio iniziale della reazione  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  →

Le semireazioni che avvengono nella soluzione sono ancora le semireazioni (3.31) e (3.32),  $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , che si combinano nella reazione redox (3.33),  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ . La caratteristica di questo stato di nonequilibrio iniziale è che il  $\text{Fe}^{2+}$  e il  $\text{Ce}^{4+}$  sono in *proporzioni equivalenti*, cioè il rapporto  $[[\text{Fe}^{2+}]] : [[\text{Ce}^{4+}]]$  è lo stesso che fra i coefficienti di reazione (i.e., 1 : 1). La conseguenza di ciò è che l'osservazione che la reazione ha un enorme potenziale standard positivo, e ha luogo pressoché quantitativamente, consente di calcolare, a colpo d'occhio, solo le concentrazioni di equilibrio dei prodotti, in quanto i reagenti vengono quasi completamente consumati dalla reazione, e all'equilibrio le loro concentrazioni sono molto basse. Benché non si possa calcolare a colpo d'occhio né  $[\text{Fe}^{2+}]$  né  $[\text{Ce}^{4+}]$  si può stabilire, considerando la stechiometria della reazione, che le loro concentrazioni di equilibrio sono identiche. Quindi, dalle considerazioni fatte lo stato di equilibrio risulta così caratterizzato:



← Stato di equilibrio della reazione  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  →

La condizione di equilibrio della reazione redox (3.33) si scrive:

$$0.965 = 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} \quad (3.38)$$

← condizione di equilibrio della reazione  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  →

Sostituendo nella condizione di equilibrio (3.38) le concentrazioni di equilibrio di  $[\text{Fe}^{3+}]$  e  $[\text{Ce}^{3+}]$  già calcolate e la condizione  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$  si ha:

$$0.965 = 0.05916 \log \frac{0.05 \times 0.05 \text{ yields}}{[\text{Fe}^{2+}]^2} \rightarrow$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = -\frac{0.965}{2 \times 0.05916} + \frac{\log(0.0025) \text{ yields}}{2} \rightarrow$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-9.46} \text{ M} \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Ce}^{4+}] = 10^{-9.46} \text{ M} \quad (3.39)$$

Evidentemente, noi abbiamo adesso abbastanza dati per calcolare il pE della soluzione, indifferentemente dall'equazione di Nernst per una delle due coppie. Si ha:

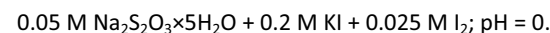
$$\text{pE} = \frac{0.735}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 12.42 + \log \frac{0.05}{10^{-9.46}} = 20.58 \quad (3.40)$$

← equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  →

Applicazioni di questo schema di calcolo a reazioni redox di differenti stechiometrie sono presentate negli esempi che seguono.

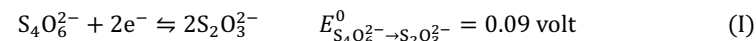
### Esempio I

Il tiosolfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) riduce lo iodio presente in una soluzione acida a ioduro ossidandosi a tetrationato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). Calcolare il pE e le concentrazioni di equilibrio in una soluzione di pH = 0 che ha la seguente composizione analitica:



Assumi:  $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0.09 \text{ V}$ ;  $E_{\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-}^0 = 0.535 \text{ V}$ ;

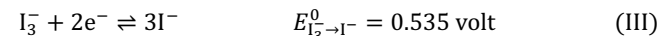
Prima di eseguire qualunque calcolo è necessario stabilire quali sono le coppie redox presenti nella soluzione. La prima coppia redox è la coppia tetrationato → tiosolfato (i.e.,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) che dà luogo alla seguente semireazione:



Lo iodio solido ha una solubilità in acqua di solo 0.00135 M. Soluzioni più concentrate di 0.00135 M di iodio in acqua si preparano dissolvendo insieme allo iodio un eccesso di KI in modo da formare il triioduro,  $\text{I}_3^-$ , secondo la reazione:



La seconda coppia redox presente nella soluzione è quindi la coppia triioduro → ioduro (i.e.,  $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ ) che dà luogo alla semireazione:

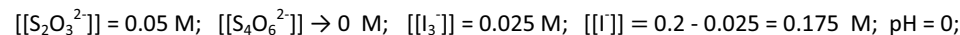


Sottraendo la semireazione (I) dalla semireazione (III) si ottiene la reazione redox (IV) di riduzione del triioduro da parte del tiosolfato:



La reazione (IV) è una delle reazioni più famose della chimica analitica poiché è la reazione finale dei metodi *iodometrici*.

Per chiarire meglio il problema di calcolo è conveniente formulare lo stato di nonequilibrio iniziale della reazione (IV). Si ha:



← Stato di nonequilibrio iniziale della reazione redox (IV) →

Dai dati si possono fare le seguenti considerazioni. La reazione redox (IV) è a favore dei prodotti e il suo potenziale standard è sufficientemente elevato da poter supporre che essa avvenga



quantitativamente. Lo stato di nonequilibrio iniziale ha la particolarità che il rapporto  $[[S_2O_3^{2-}]] : [[I_3^-]]$  è 2 : 1 e cioè identico al rapporto dei coefficienti del tiosolfato e del triioduro nella reazione (IV). Cioè, tiosolfato e triioduro sono presenti in proporzioni equivalenti. A colpo d'occhio, sulla base dell'assunzione che la reazione (IV) è quantitativa, si possono solo calcolare le concentrazioni di equilibrio dei prodotti. Cioè, la concentrazione di equilibrio del tetratona-

$$[S_4O_6^{2-}] = [[S_2O_3^{2-}]]/2 = 0.05/2 = 0.025 \text{ M};$$

e la concentrazione di equilibrio dello ioduro:

$$[I^-] = [[I_3^-]] + 3 \times 0.025 = 0.175 + 3 \times 0.025 = 0.25 \text{ M}.$$

Nella soluzione assegnata le concentrazioni di triioduro e di tiosolfato sono molto basse e non possono essere calcolate a vista. Tuttavia, si può stabilire che il rapporto fra le concentrazioni di equilibrio del tiosolfato e del triioduro è identico al corrispondente rapporto dei coefficienti di reazione. Quindi, l'equilibrio nella soluzione risulta adesso caratterizzato nel seguente modo:

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[I_3^-]; \quad [S_4O_6^{2-}] = 0.025 \text{ M}; \quad [I^-] = 0.25 \text{ M};$$

← Caratteristiche dello stato di equilibrio iniziale della reazione redox (IV) →

La condizione di equilibrio della reazione redox (IV) è:

$$0.436 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^3}{[S_2O_3^{2-}]^2[I_3^-]} = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.025 \times (0.25)^3}{(2[I_3^-])^2[I_3^-]} \quad (V)$$

Riarrangiando l'equazione (V) si ha:

$$\log(4[I_3^-]^3) = -18.14 \xrightarrow{\text{yields}} [I_3^-] = 5.65 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (VI)$$

Dal valore della concentrazione di equilibrio del triioduro calcolata in (VI) si ottiene immediatamente la concentrazione del tiosolfato (che è il doppio di quella del triioduro). Si ha:

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[I_3^-] = 1.13 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (VII)$$

Il pE della soluzione può ora essere calcolato dall'equazione di Nernst di una delle due coppie. Si ha:

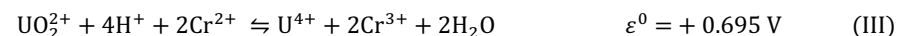
$$pE = \frac{0.09}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = 1.52 + \frac{1}{2} \log \frac{0.025}{(1.13 \times 10^{-6})^2} = 6.66 \quad (VIII)$$

////

### ESEMPIO II

A 10 ml di una soluzione 0.010 M di  $UO_2^{2+}$  furono aggiunti 20 ml di una soluzione riducente 0.010 M di  $Cr^{2+}$  ( $E_{Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}}^0 = -0.368 \text{ V}$ ) e  $H_2SO_4$  fino a pH = 0. Il volume finale della soluzione risultò essere 32 ml. Calcolare il pE della soluzione assumendo che la riduzione di  $UO_2^{2+}$  proceda fino a  $U^{4+}$  ( $E_{UO_2^{2+} \rightarrow U^{4+}}^0 = 0.327 \text{ V}$ ).

Il Cromo(+2) è un potente riducente in grado di ridurre lo ione uranile ( $UO_2^{2+}$ ) secondo la reazione (III):



Il mescolamento dei volumi indicati di soluzioni contenenti Uranio(+6) e Cromo(+2) crea il seguente stato di nonequilibrio iniziale:

$$[[UO_2^{2+}]] = 0.003125 \text{ M}; \quad [[U^{4+}]] = 0 \text{ M}; \quad [[Cr^{2+}]] = 0.00625 \text{ M}; \quad [[Cr^{3+}]] = 0 \text{ M}; \quad pH = 0$$

← Stato di nonequilibrio della reazione redox (III) →

Si vede a colpo d'occhio che la concentrazione del riducente è il doppio di quella dell'ossidante e quindi secondo la stechiometria della reazione (III), che ha un elevato potenziale standard positivo e stabilisce un rapporto di reazione 1 : 2 fra  $UO_2^{2+}$  e  $Cr^{2+}$ , si produrranno all'equilibrio 0.00625 M di  $Cr^{3+}$  e 0.003125 M di  $U^{4+}$ . La condizione di equilibrio per la reazione (III) è:

$$0.695 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[U^{4+}][Cr^{3+}]^2}{[Cr^{2+}]^2[UO_2^{2+}]} = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.003125 \times (0.00625)^3}{[Cr^{2+}]^2[UO_2^{2+}]} \quad (IV)$$

All'equilibrio vale la condizione:

$$2[UO_2^{2+}] = [Cr^{2+}] \quad (V)$$

Usando la relazione (V) nella (IV) si ha:

$$0.695 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{1.23 \times 10^{-7} \text{ yields}}{4[UO_2^{2+}]^3} \xrightarrow{\text{yields}} [UO_2^{2+}] = 4.6 \times 10^{-11} \text{ M} \quad (VI)$$

e

$$[Cr^{2+}] = 2 \times 4.6 \times 10^{-11} = 9.2 \times 10^{-11} \text{ M} \quad (VII)$$

Da questi risultati e dall'equazione di Nernst (indifferentemente per la semireazione (I) o (II)) si può subito calcolare pE = 1.6.

////

### ESEMPIO III

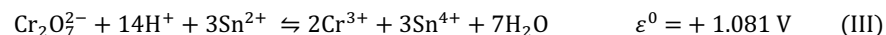
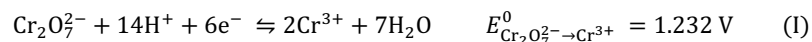
In soluzione acida il dicromato,  $Cr_2O_7^{2-}$ , è ridotto a  $Cr^{3+}$ ,  $E_{Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}}^0 = 1.232 \text{ V}$ , dallo Stagno(+2),  $E_{Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}}^0 = 0.151 \text{ V}$ .

L'ossidazione completa di 25 ml di una soluzione 0.05 M di  $Sn^{2+}$  con dicromato si può eseguire aggiungendo 25 ml (i.e., volumi uguali) di una soluzione 0.01667 M di  $Cr_2O_7^{2-}$ . Ciò perché il rapporto fra la concentrazione di  $Sn^{2+}$  nella prima soluzione e la concentrazione di  $Cr_2O_7^{2-}$  (i.e., 0.05/0.01667 = 3.00) è l'inverso del rapporto fra il numero di elettroni consumati nella semireazione  $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$  e il numero di elettroni consumati nella semireazione  $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$ .

Calcolare il pE di una soluzione, ottenuta mescolando uguali volumi di soluzioni, rispettivamente, 0.016667 M di  $K_2Cr_2O_7$  e 0.05 M di  $SnCl_2$ . Assumi che la soluzione sia tamponata a pH = 0.



La reazione redox fra Stagno(+2) e dicromato è la reazione (III):



Lo stato di nonequilibrio iniziale, che è creato quando uguali volumi di soluzioni di Stagno(+2) e dicromato sono mescolati è il seguente:

$$[[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]] = 0.008335 \text{ M}; [[\text{Cr}^{3+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; [[\text{Sn}^{2+}]] = 0.025 \text{ M}; [[\text{Sn}^{4+}]] \rightarrow 0 \text{ M}; \text{pH} = 0$$

← Stato di nonequilibrio della reazione redox (III) →

Il rapporto  $[[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]] : [[\text{Sn}^{2+}]] = 0.008335 : 0.025 = 1 : 3$ , è lo stesso che fra i coefficienti della reazione fra l'ossidante e il riducente. A causa di ciò e dell'enorme potenziale standard di cella della reazione redox (III) si può prevedere che le concentrazioni di equilibrio di  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e di  $\text{Sn}^{2+}$  saranno evanescentemente basse. Cionondimeno, all'equilibrio si avrà:



Inoltre all'equilibrio:

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2[[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]] = 0.016667 \text{ M}; \quad e \quad [\text{Sn}^{4+}] = [[\text{Sn}^{2+}]] = 0.025 \text{ M}; \quad (\text{V})$$

L'equazione di Nernst della reazione (III) è:

$$1.081 = \frac{0.05916}{6} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]^3 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Sn}^{2+}]^3} \quad (\text{VI})$$

Se nella condizione di equilibrio (VI) si inseriscono la relazione (IV) e le concentrazioni (V) si ha:

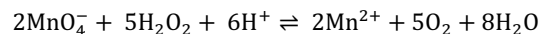
$$1.081 = \frac{0.05916}{6} \log \frac{(0.025)^3 (0.016667)^2}{27[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^4} \xrightarrow{\text{yields}} \\ \xrightarrow{\text{yields}} 1.081 = \frac{0.05916}{6} \log \left( \frac{1.61 \times 10^{-10}}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^4} \right) \quad (\text{VII})$$

La relazione (VII) è subito risolta rispetto a  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ; si ha  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-29.86} \text{ M}$  e, quindi,  $[\text{Sn}^{2+}] = 10^{-29.38} \text{ M}$ . Il pE si può ora subito calcolare dall'equazione di Nernst, indifferentemente per la semireazione (I) o (II). Si ha pE = 16.43.

////

#### ESEMPIO IV

Per ossidare completamente 10 ml di un campione contenente acqua ossigenata, tamponata a pH = 0 con acido solforico, vennero impiegati 40 ml di soluzione 0.02 M di permanganato:



Qual sarebbe il pE della soluzione se si aggiungessero 80 ml di soluzione di permanganato?  $E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 = 1.491 \text{ volt}$ .

Poiché occorrono 40 ml di permanganato 0.02 M per ossidare completamente l'acqua ossigenata presente nel campione, se si aggiungesse un volume doppio di soluzione di permanganato si creerebbe una situazione in cui metà delle moli di permanganato aggiunto sono state trasformate in  $\text{Mn}^{2+}$  e metà permangono come  $\text{MnO}_4^-$ .

Quindi, il rapporto  $[\text{MnO}_4^-] : [\text{Mn}^{2+}]$  (che è identico al rapporto fra le moli di  $\text{MnO}_4^-$  e di  $\text{Mn}^{2+}$ ) è 1 : 1. Secondo l'equazione di Nernst per la coppia  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  (a pH = 0):

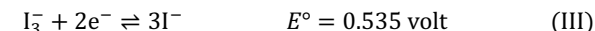
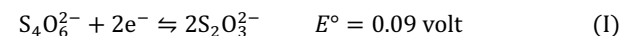
$$\text{pE} = \text{pE}_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{1}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

il pE della soluzione coincide con  $\text{pE}_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 = 25.2$ .

////

#### Problema I

Il tiosolfato in soluzione acida riduce il triioduro a ioduro. Sulla base dei seguenti dati a 25°C:

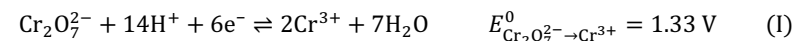


Calcolare il pE e le concentrazioni di equilibrio nelle seguenti soluzioni (pH = 0):

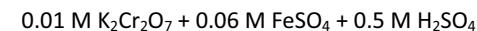


#### Problema II

Il Ferro(+2) può essere ossidato a Ferro(+3) con dicromato. Sulla base dei seguenti dati a 25°C:

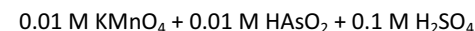


Calcolare il pE e le concentrazioni di equilibrio nella seguente soluzione:



#### Problema III

L'acido arsenioso può essere ossidato ad acido arsenico in ambiente acido con permanganato. Calcolare il pE della seguente soluzione a 25°C:



Considera i seguenti dati:  $E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51$  volt e  $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 = 0.58$  volt.

#### Problema IV

In ambiente acido per HCl il Tallio(+1) e il Tallio(+3) esistono sotto forma dei cloro complessi  $\text{TlCl}_2^-$  e  $\text{TlCl}_4^-$ . Cionondimeno il tallio(+1) può essere ossidato a tallio(+3) per trattamento con bromato che si riduce a bromuro.

Calcolare il pE della seguente soluzione a 25°C:



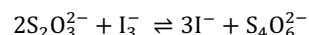
Usare i seguenti dati:  $E_{\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-}^0 = 1.45$  volt e  $E_{\text{TlCl}_4^- \rightarrow \text{TlCl}_2^-}^0 = 0.781$  volt.

#### Problema V

Una barretta di zinco metallico è posta in contatto con una soluzione 0.010 M di ioni  $\text{Ag}^+$ . Considerato che lo zinco metallico è un potente riducente che si ossida a  $\text{Zn}^{2+}$  e che lo ione  $\text{Ag}^+$  è un energico ossidante che si riduce a  $\text{Ag}(s \downarrow)$ . Valuta la concentrazione di ioni  $\text{Ag}^+$  nella soluzione quando la reazione raggiunge l'equilibrio.  $E_{\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}}^0 = +0.7996$  V;  $E_{\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}}^0 = -0.761$  V.

#### Problema VI

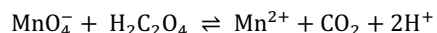
Una soluzione 0.1 normale di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PM = 248.2 uma) viene usata per ridurre il triioduro secondo la reazione:



Quanti ml di soluzione di tiosolfato vengono consumati per ridurre esattamente 50 ml di soluzione 0.05 molare di triioduro?

#### Problema VII

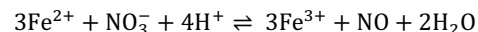
Una soluzione 0.02 molare di  $\text{KMnO}_4$  (PM = 248.2 uma) viene usata per ossidare l'acido ossalico secondo la reazione non bilanciata:



Quanti ml di soluzione di permanganato occorrono per ossidare completamente l'acido ossalico contenuto in 50 ml di soluzione 0.1 normale?

#### Problema VIII

Per ossidare il Ferro(+2) contenuto in 1 g di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PM = 392.14 uma) con acido nitrico secondo la reazione:



furono consumati 10 ml di una soluzione di  $\text{HNO}_3$ . Qual è la concentrazione normale dell'acido nitrico?

#### Problema IX

Il perossido d'idrogeno (acqua ossigenata) è venduto per scopi sanitari sotto forma di una soluzione a <10 volumi> il che significa che la decomposizione dell'acqua ossigenata contenuta in 1 litro di soluzione ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ ) sviluppa 10 litri di ossigeno misurati a pressione e temperatura standard. Qual è la normalità del perossido di idrogeno commerciale come agente ossidante ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) e come agente riducente ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$ )? (1 mole di gas a temperatura e pressione standard occupa un volume di 22.400 ml)

#### Problema X

Il permanganato, Manganese(+7), ossida in ambiente acido lo ione vanadile,  $\text{VO}^{2+}$ , a  $\text{VO}_2^+$  secondo la reazione abbreviata  $\text{Mn}^{+7} + 5\text{V}^{+4} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2} + 5\text{V}^{+5}$ . Calcolare quanti ml di permanganato 0.1 N vengono consumati per ossidare 100 ml di soluzione 1.63 g/l di solfato di vanadile  $\text{VOSO}_4$ .

#### Problema XI

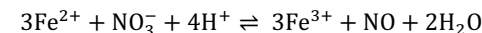
L'acido arsenioso (Arsenico(+3)) è un agente riducente che viene facilmente ossidato ad Arsenico (+5). Una soluzione di acido arsenioso venne preparata sciogliendo esattamente 4.946 g di  $\text{As}_2\text{O}_3$  (s↓) (che è uno standard primario di PM = 197.84 uma) in un piccolo volume di  $\text{NaOH}$  1 M. La soluzione venne quindi trasferita quantitativamente in un matraccio tarato da 500 ml e, dopo acidificazione, venne portata a volume. Qual è la concentrazione normale della soluzione di Arsenico(+3)?

#### Problema XII

La solubilità dello iodio,  $\text{I}_2$ , in acqua è 0.00133 M a 25°C. Quanti millilitri della soluzione di  $\text{As}_2\text{O}_3$  dell'Esempio XI (0.2 normale Arsenico(+3)) sono necessari per ridurre esattamente 1 litro di una soluzione satura di iodio?

#### Problema XIII

Per ossidare il Ferro(+2) contenuto in 1 g di  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (PM = 392.14 uma) con acido nitrico secondo la reazione:



furono consumati 10 ml di una soluzione di  $\text{HNO}_3$ .

Qual è il pE della soluzione dopo che sono stati aggiunti 5 ml della soluzione di acido nitrico? ( $E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77$  V;  $E_{\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}}^0 = 0.96$  V).

////

## Capitolo 4

### Potenziali Standard Formali di Elettrodo, $E^{\circ}$ (o $pE^{\circ}$ )

#### 4.1 Matrice GSO di un elemento

Come si può vedere da un'ispezione della tavola della SE, un dato elemento, M, può esistere, in generale, in una varietà di stati di ossidazione. Il numero di stati di ossidazione osservati di un elemento dipende dalla sua natura specifica. Vi sono elementi che presentano un numero limitato di stati di ossidazione e altri che possono esistere in molteplici stati di ossidazione. Per esempio, dall'esplorazione della tavola della SE si può dedurre che il ferro può esistere negli stati di ossidazione +3 ( $Fe^{3+}$ ), +2 ( $Fe^{2+}$ ), e 0 ( $Fe(s\downarrow)$ ); per contro, il manganese espone una maggiore varietà di stati di ossidazione che sono nell'ordine +7 ( $MnO_4^-$ ), +6 ( $MnO_4^{2-}$ ), +4 ( $MnO_2(s\downarrow)$ ), +3 ( $Mn^{3+}$ ), +2 ( $Mn^{2+}$ ) e 0 ( $Mn(s\downarrow)$ ).

Si può estrarre dalla tavola della SE questa fondamentale informazione, elemento per elemento. Il numero di stati di ossidazione osservati di un elemento dà immediatamente un'idea della complessità della sua chimica redox. Per esempio, è facile dedurre che la chimica redox del ferro è, in generale, più semplice di quella del manganese, in quanto quest'ultimo può essere interconvertito da semireazioni fra un maggior numero di stati di ossidazione. Del resto, la chimica redox dello zinco appare piuttosto semplice, in quanto nella tavola della SE è rinvenuta la sola semireazione  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s\downarrow)$ .

È utile sintetizzare questa fondamentale informazione sulla chimica di un elemento in un vettore che contiene l'elemento considerato con la rappresentazione dei suoi stati di ossidazione. Per esempio, per i tre elementi menzionati sopra si avrebbe:

|        |        |       |
|--------|--------|-------|
| Fe(+3) | Fe(+2) | Fe(0) |
|--------|--------|-------|

|        |        |        |        |        |       |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Mn(+7) | Mn(+6) | Mn(+4) | Mn(+3) | Mn(+2) | Mn(0) |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------|

|        |       |
|--------|-------|
| Zn(+2) | Zn(0) |
|--------|-------|

Benché nella tavola della SE sia, in generale, riportata una singola specie rappresentativa di ciascuno stato di ossidazione osservato, un elemento può essere presente, in un dato numero di ossidazione, in un gran numero di specie chimiche.

Per esempio, sia lo ione libero  $Fe^{3+}$ , sia gli idrossocomplessi  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ , ..., sia l'idrossido solido di Ferro(+3),  $Fe(OH)_3(s\downarrow)$ , sia gli amminocomplessi  $FeNH_3^{3+}$ , ...,  $Fe(NH_3)_4^{3+}$ , e molti altri composti di vario tipo contengono il ferro nello stato di ossidazione +3.

#### Risposte ai problemi del Capitolo 3.

|               |  |
|---------------|--|
| Problema I    | Soln1: $pE = 9.097$ ; $[I^-] = 0.2125$ M; $[I_3^-] = 0.0125$ M; $[S_4O_6^{2-}] = 0.0125$ M; $[S_2O_3^{2-}] = 10^{-8.53}$ M;<br>Soln2: $pE = 2.32$ ; $[I^-] = 0.25$ M; $[I_3^-] = 10^{-15.25}$ M; $[S_4O_6^{2-}] = 0.025$ M; $[S_2O_3^{2-}] = 0.025$ M; |
| Problema II   | $pE = 20.94$ ; $[Cr^{3+}] = 0.02$ M; $[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{-8.37}$ M; $[Fe^{2+}] = 10^{-9.153}$ M; $[Fe^{3+}] = 0.06$ M;   |
| Problema III  | $pE = 23.76$ ; $[MnO_4^-] = 0.006$ M; $[Mn^{2+}] = 0.04$ M; $[H_3AsO_4] = 0.01$ M; $[HAsO_2] = 10^{-31.92}$ M;   |
| Problema IV   | $pE = 13.58$ ; $[TiCl_4^-] = 0.015$ M; $[TiCl_2] = 0.005$ M; $[Br^-] = 0.005$ M; $[BrO_3^-] = 10^{-67.0}$ M;   |
| Problema V    | $[Ag^+] = 2.94 \times 10^{-28}$ M;   |
| Problema VI   | 50 ml;   |
| Problema VII  | 50 ml;   |
| Problema VIII | 0.085 molare == 0.255 normale;   |
| Problema IX   | 0.446 molare == 0.892 normale;   |
| Problema X    | 10 ml;   |
| Problema XI   | 0.2 normale == 0.1 molare;   |
| Problema XII  | 13.3 ml;   |
| Problema XIII | $pE = pE_{Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}}^{\circ} = 13.0$ ;   |

| Fe(+3)   | Fe(+2)                                       | Fe(0)             |
|--|--|-------------------|
| *Fe <sup>3+</sup>  | Fe <sup>2+</sup> (0.771 V)                   | Fe(s↓) (-0.037 V) |
| FeOH <sup>2+</sup> (-2.020)                              | FeOH <sup>+</sup> (0.206 V)                  |                   |
| Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (-5.75)                 | Fe(OH) <sub>2</sub> (-0.447 V)               |                   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> (-15.0)                              | Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (-1.121 V)  |                   |
| Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (-22.7)                 | Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-1.974 V) |                   |
| Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> (-6.288) |  |                   |
| Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> (-2.894) |  |                   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> (s↓) (-0.189)                        | Fe(OH) <sub>2</sub> (s↓) (0.0075 V)          |                   |

| Mn(+7)                         | Mn(+6)                                   | Mn(+4)                          | Mn(+3)                     | Mn(+2)  | Mn(0)            |
|--------------------------------|--|---------------------------------|----------------------------|---|------------------|
| *MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0.558 V) | MnO <sub>2</sub> (s↓) (1.679 V) | Mn <sup>3+</sup> (1.478 V) | Mn <sup>2+</sup> (1.491 V)                              | Mn(s↓) (0.726 V) |
|                                |  |                                 |                            | MnOH <sup>+</sup> (1.366 V)                             |                  |
|                                |  |                                 |                            | Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0.920 V)             |                  |
|                                |  |                                 |                            | Mn <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup> (1.428 V)              |                  |
|                                |  |                                 |                            | Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> (1.35 V) |                  |
|                                |  |                                 |                            | Mn(OH) <sub>2</sub> (s↓) (1.311 V)                      |                  |

| Zn(+2)                                      | Zn(0)           |
|---|-----------------|
| *Zn <sup>2+</sup>                           | Zn(s↓) (-0.762) |
| ZnOH <sup>+</sup> (-8.997)                  |                 |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (-16.894)               |                 |
| Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (-28.391)  |                 |
| Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-41.188) |                 |
| Zn <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup> (-9.0)     |                 |
| Zn(OH) <sub>2</sub> (s↓) (-12.48)           |                 |

Figura 4.1 – Matrici dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione Minime (matrici GSOM) di ferro, manganese e zinco.

Ovviamente, le specie chimiche che si possono formare in un dato caso dipendono dai componenti presenti in una data soluzione. Per esempio, gli amminocomplessi di Ferro(+3) non si formeranno di certo in una soluzione che non contenesse ammoniaca. Tuttavia, vi sono specie, in particolare gli idrossocomplessi e gli idrossidi solidi, o, più in generale composti che oltre all'elemento considerato contengono solo gli elementi dell'acqua, come ossoacidi e idruri, che, in astratto, possono sempre essere formati in acqua. Per rendere esplicito il fatto che un dato stato di ossidazione dell'elemento è stato osservato in diversi composti, si può estendere il vettore degli stati di ossidazione di un elemento in una matrice, costituita da colonne che recano nella prima riga l'etichetta  $M(\pm n)$  indicante l'elemento e lo stato di ossidazione. Ciascuna colonna della matrice corrisponderà a uno stato di ossidazione dell'elemento in questione e ospiterà, in righe diverse, i composti che contengono l'elemento nello stato di ossidazione indicato nella prima riga.

Tale matrice verrà chiamata, per ragioni che diventeranno apparenti in quel che segue, *Matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione* dell'elemento, o, brevemente, matrice GSO.

Ovviamente, poiché è completamente possibile che esistano decine o anche centinaia di composti che contengono un elemento nei vari stati di ossidazione, il numero di specie e le dimensioni della matrice GSO diventano presto molto grandi. Infatti, in astratto, la matrice GSO conterrebbe tutti i composti di un dato elemento, poiché, evidentemente, è possibile attribuire uno stato di ossidazione all'elemento in uno qualunque dei suoi composti.

Allora, per limitare il suo contenuto, conveniamo di inserire nella matrice GSO di un dato elemento solo le specie di interesse o che si possono formare in un dato contesto chimico.

Tuttavia, poiché in acqua è sempre possibile che si formino idrossocomplessi, idrossidi solidi, ossoacidi, etc., le dimensioni della matrice GSO non possono scendere, per ciascun elemento, al di sotto delle dimensioni minime necessarie per elencare tali specie. Per esempio, le matrici GSO *minime* per il ferro, manganese e zinco sono presentate nella Figura 4.1. Prego nota, che queste matrici raccolgono i dati attualmente disponibili e possono essere incomplete. Questo è, per esempio, il caso di Mn(+3), che, essendo instabile in soluzione acquosa, è stato, per ovvie difficoltà, scarsamente studiato.

In quel che segue noi ci concentreremo sulle matrici GSO *minime* degli elementi, per descrivere la chimica di ciascuno degli elementi considerati in acqua, quando non sono presenti altri componenti oltre all'elemento considerato e l'acqua. I concetti sviluppati si potranno poi trasferire abbastanza naturalmente a matrici GSO *estese*, che contengono specie formate per reazione dell'elemento con componenti esterni diversi dall'acqua, eventualmente presenti nell'ambiente chimico di una data soluzione. Sempre per brevità, alla matrice minima di un elemento verrà applicato l'acronimo matrice GSOM.

Dalla matrice GSOM di un elemento, si possono estrarre un gran numero di semireazioni, che connettono specie contenenti l'elemento in stati di ossidazione differenti, e di reazioni chimiche (che non consumano elettroni) che connettono specie che contengono l'elemento nello stesso stato di ossidazione.

La procedura per estrarre una semireazione di riduzione bilanciata o una reazione chimica bilanciata dalla matrice GSOM può essere come segue.

- Selezionare dalla matrice due qualunque specie. Se le specie selezionate sono nella stessa colonna, esse saranno connesse da una reazione chimica senza elettroni. Se esse sono in colonne diverse saranno connesse da una semireazione.
- Scrivere la reazione o semireazione non bilanciata mettendo a sinistra la specie designata come reagente e a destra la specie designata come prodotto. Conveniamo che nel caso di una semireazione il reagente sia la specie con numero di ossidazione più elevato (che si trova più a sinistra nella matrice) in modo che la semireazione scritta sia una semireazione di riduzione.
- Bilanciare l'elemento (che si riduce) se necessario.
- Aggiungere, fra i reagenti, per ogni atomo che si riduce, un numero di elettroni pari alla differenza fra il numero di ossidazione dell'elemento nella specie ossidata e il suo numero di ossidazione nella specie ridotta (che si leggono nella prima riga della matrice). Questo step non è necessario se si tratta di una reazione senza elettroni.
- Bilanciare la carica aggiungendo  $H^+$  e, quindi,  $H_2O$  per bilanciare ossigeno e idrogeno.

Per esempio, considera l'estrazione, dalla matrice del Manganese di Figura 4.1, della semireazione che connette  $MnO_4^-$  a  $Mn^{2+}$ :

Scrivere la semireazione non bilanciata:  $MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ ;

Bilanciare l'elemento che si riduce: già bilanciato;

Aggiungere  $(7 - 2) = 5$  elettroni:  $MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ ;

Bilanciare la carica con  $H^+$ :  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ ;

Bilanciare idrogeno e ossigeno con  $H_2O$ :  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ .

Considera ora l'estrazione dalla matrice del ferro della reazione che connette i due idrossocomplessi  $Fe(OH)_4^-$  e  $Fe_3(OH)_4^{5+}$ :

Scrivere la reazione non bilanciata:  $Fe(OH)_4^- \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+}$ ;

Bilanciare l'elemento:  $3Fe(OH)_4^- \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+}$ ;

Aggiungere elettroni: non necessario

Bilanciare la carica con  $H^+$ :  $3Fe(OH)_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+}$ ;

Bilanciare idrogeno e ossigeno con  $H_2O$ :  $3Fe(OH)_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+} + 8H_2O$ .

È ovvio che si possono estrarre, anche da una matrice relativamente semplice, un gran numero di semireazioni e reazioni.

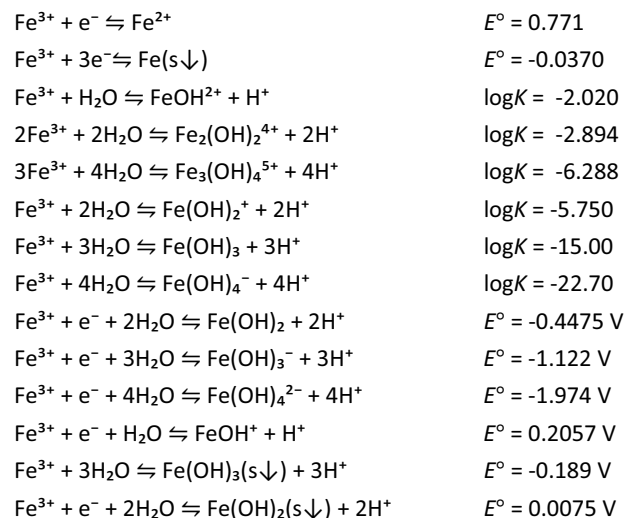
Per assunto, ciascuna specie esposta nella matrice GSOM di un elemento, eccetto i solidi che possono essere presenti oppure no all'equilibrio (come verrà spiegato più avanti), è presente, in concentrazione più o meno alta dipendentemente dalle condizioni, in qualunque soluzione che contiene l'elemento. Ciò è dovuto al fatto che l'acqua è sia un ossidante che un riducente. Quindi, se per esempio si aggiunge  $Fe^{3+}$  a una soluzione si formerà una concentrazione, sebbene piccola, di  $Fe^{2+}$  dalla reazione  $4Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+$ . Ciascuna semireazione o reazione estratta dalla matrice GSOM progredisce fino a raggiungere lo stato finale di equilibrio in cui le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie sono governate dalla legge di azione di massa. Non tutte le reazioni e semireazioni estratte da una matrice GSO sono indipendenti. Nel senso che vi è un numero limitato di reazioni e semireazioni indipendenti e tutte le altre sono combinazioni delle reazioni indipendenti.

Quindi, dall'ipotetico lungo elenco di semireazioni e reazioni estratte dalla matrice di un elemento è possibile selezionare un numero contenuto di semireazioni e reazioni, e considerare tutte le altre come combinazioni delle prime. Noi diremo che il gruppo di semireazioni e reazioni indipendenti selezionate costituiscono una *base della matrice GSO*. La base della matrice GSO di un elemento si può scegliere in più modi. Tuttavia, è utile convenire una volta per tutte un criterio per costruire la base di reazioni e semireazioni della matrice GSO di un elemento. A tal fine, conveniamo di scegliere una particolare specie fra quelle esposte nella matrice, che verrà usata come reagente in tutte le semireazioni e reazioni della base. Questa specie verrà chiamata *specie primitiva*. Cioè la specie primitiva è una particolare specie da cui tutte le altre specie che contengono l'elemento considerato sono formate attraverso una semireazione o reazione. Benchè la specie primitiva può essere scelta arbitrariamente, conveniamo di scegliere sistematicamente la specie primitiva come la specie chimicamente più semplice fra quelle che contengono l'elemento nel suo massimo stato di ossidazione. Cioè, la specie primitiva è la specie chimicamente più semplice fra quelle elencate nella prima colonna della matrice. Per esempio nel caso del ferro la specie primitiva sarà  $Fe^{3+}$ , nel caso del manganese,  $MnO_4^-$  e nel caso dello zinco  $Zn^{2+}$ . Conveniamo anche di indicare con un asterisco la specie primitiva in modo che non possano sorgere dubbi. Tale procedura è già stata implementata nella Figura 4.1 per le matrici di Ferro, Manganese e Zinco.

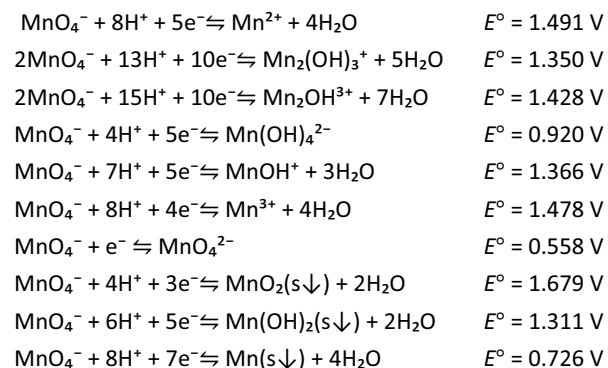
Una volta scelta la specie primitiva, la base di semireazioni e reazioni della matrice GSO sarà semplicemente costituita da tutte le semireazioni e reazioni che connettono la specie primitiva a ciascuna delle altre specie nella matrice. È ovvio che il numero di reazioni della base è uguale al numero delle specie meno uno, e che tali semireazioni e

reazioni possono essere estratte dalla matrice applicando la procedura illustrata sopra.

Per esempio, la base della matrice GSOM del ferro di Figura 4.1, costruita usando  $\text{Fe}^{3+}$  come specie primitiva, è la seguente:



Analogamente, dalla matrice GSOM del manganese, usando  $\text{MnO}_4^-$  come specie primitiva, si può estrarre la seguente base:



In sostanza, tutta la chimica del ferro e del manganese in acqua, in assenza di altri componenti che possono modificarla, è il risultato dell'operare di queste semireazioni e reazioni della base della loro matrice GSOM. Questo concetto si può estendere a qualunque elemento.

Come si può vedere dalle basi delle matrici GSOM di ferro e manganese esposte sopra, ciascuna semireazione della base ha un proprio potenziale standard e ciascuna

reazione della base ha una propria costante di equilibrio. È possibile rendere più informativa e più utile la matrice GSO di un elemento inserendo i potenziali standard delle semireazioni e le costanti di equilibrio delle reazioni della base. A tal fine, nella cella della matrice che contiene una data specie, viene aggiunto, fra parentesi tonde, il potenziale standard della semireazione o il log della costante di equilibrio della reazione della base attraverso cui la specie è formata. Ciò è già stato fatto nella Figura 4.1 per le matrici GSOM di ferro, manganese e zinco e un ulteriore esempio, concernente il cromo è presentato in Figura 4.2, in cui sono anche riportate esplicitamente le semireazioni e reazioni della base della matrice. Prego nota, che in ossequio a quanto convenuto la specie primitiva della base del cromo è  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , e non, per esempio, il dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , che è una specie più complessa.

## 4.2 Combinazione di semireazioni e reazioni

Non solo ciascuna semireazione o reazione della base della matrice GSO di un elemento, ma anche qualunque altra semireazione o reazione estratta dalla matrice ha un proprio potenziale standard di elettrodo o costante di equilibrio. I potenziali standard di elettrodo o le costanti di equilibrio delle semireazioni o reazioni della base sono già riportate nella matrice dell'elemento e non abbisognano di ulteriori commenti. Per contro, per attribuire un potenziale standard a una semireazione o reazione estratta, che non sia contenuta nella base, occorre eseguire un calcolo. Tale calcolo è basato sul fatto che qualunque semireazione o reazione estratta dalla matrice di un elemento è una combinazione di semireazioni o reazioni della base della matrice, che hanno potenziali standard o costanti di equilibrio note. Pertanto, il potenziale standard di elettrodo o la costante di equilibrio di qualunque semireazione o reazione estratta dalla matrice GSO si può calcolare dai potenziali standard e dalle costanti di equilibrio di semireazioni o reazioni della base della matrice.

Considera i seguenti punti:

### 1

Si può estrarre dalla matrice GSO di un elemento una reazione chimica che connette due specie contenenti l'elemento nello stesso stato di ossidazione.

Per esempio, considera l'estrazione, dalla matrice del cromo di Figura 4.2, della reazione di formazione di  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s\downarrow)$  da  $\text{Cr}^{3+}$ .

Scrivere la reazione non bilanciata:  $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(s\downarrow)$ ;

Bilanciare il cromo: già bilanciato

Bilanciare la carica con  $\text{H}^+$ :  $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(s\downarrow) + 3\text{H}^+$

Bilanciare idrogeno e ossigeno con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(s\downarrow) + 3\text{H}^+$ .

| Cr(+6)  | Cr(+3)  | Cr(+2)                    | Cr(0)           |
|---|---|---------------------------|-----------------|
| *H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                    | Cr <sup>3+</sup> (1.354V)                               | Cr <sup>2+</sup> (0.914V) | Cr(s↓) (0.305V) |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (1.93) | Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (1.27V)               |                           |                 |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-6.31)              | Cr(OH) <sub>3</sub> (1.03V)                             |                           |                 |
| HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.2)                | Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.81V)                |                           |                 |
|   | Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> (1.30V) |                           |                 |
|   | Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> (1.28V) |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1.16V)                |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>3</sub> (s↓) (1.11V)                        |                           |                 |

## Semireazioni e reazioni della base:

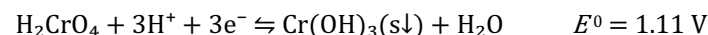
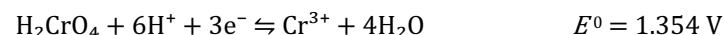
|   |              |
|---|--------------|
| 2H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ⇌ Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O                        | logK = 1.93  |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ⇌ HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>   | logK = 0.200 |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ⇌ CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>  | logK = -6.31 |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O                                  | E° = 1.354 V |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Cr <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O                                  | E° = 0.914 V |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 5H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O                 | E° = 1.27 V  |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O                  | E° = 1.16 V  |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr(OH) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O                                | E° = 1.03 V  |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                      | E° = 0.81 V  |
| 2H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 10H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> + 6H <sub>2</sub> O | E° = 1.30 V  |
| 3H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 14H <sup>+</sup> + 9e <sup>-</sup> ⇌ Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> + 8H <sub>2</sub> O | E° = 1.28 V  |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ Cr(s↓) + 4H <sub>2</sub> O  | E° = 0.305 V |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr(OH) <sub>3</sub> (s↓) + H <sub>2</sub> O                           | E° = 1.11 V  |

Figura 4.2 – Matrice GSOM del cromo, con costanti di equilibrio e potenziali standard delle reazioni della base. Sono anche date, per chiarire il significato della matrice, esplicitamente le reazioni e semireazioni della base della matrice, ma queste possono essere facilmente dedotte dal contenuto della matrice.

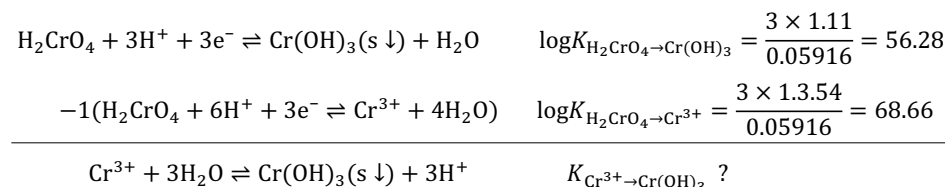
La reazione scritta ha ovviamente una sua costante di equilibrio come qualunque altra reazione. Tuttavia tale costante di equilibrio non è esplicitamente riportata nella matrice GSO del cromo (Figura 4.2).

Per calcolare la costante di equilibrio della reazione  $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow) + 3\text{H}^+$  è necessario estrarre dalla matrice la semireazione di riduzione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  e la semireazione di riduzione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$ , con i loro potenziali standard.

Si ha:



Queste due semireazioni della base della matrice hanno una specie in comune, la specie primitiva, che può essere eliminata sottraendo la prima dalla seconda. Si ha:



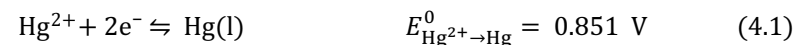
Prego nota che i potenziali standard delle due semireazioni della base combinate sono stati convertiti nelle corrispondenti costanti di equilibrio usando la relazione (2.31). A questo punto, la costante di equilibrio della reazione  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  si può calcolare usando l'usuale regola di combinazione di reazioni e costanti di equilibrio derivata dalla LAM. Tenendo conto che la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  è stata sottratta dalla semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$ , si ha:

$$K_{\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3}}{K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}}} = \frac{10^{56.28}}{10^{68.66}} = 10^{-12.373}$$

Prego nota, che il punto chiave del calcolo è la conversione dei potenziali standard delle due semireazioni combinate nelle corrispondenti costanti di equilibrio. Tali costanti sono quindi usate, seguendo lo schema di combinazione delle semireazioni, per ottenere la costante di equilibrio della reazione risultante.

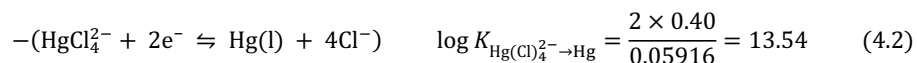
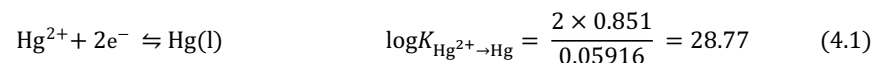
È utile dire esplicitamente che la procedura descritta sopra si applica a qualunque combinazione di semireazioni con una specie in comune, indipendentemente dalla loro origine.

Per esempio dalla tavola della SE si possono estrarre le seguenti semireazioni di riduzione di Hg(+2) a mercurio metallico:





Confrontando i potenziali standard delle semireazioni  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}$  e  $\text{HgCl}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}$  si può vedere che il Mercurio(+2) è un ossidante molto meno energetico quando è presente nel clorocomplesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Cioè la formazione del complesso stabilizza il Mercurio(+2). Si può eliminare  $\text{Hg(l)}$  sottraendo la semireazione (4.2) dalla (4.1). Si ha:



La reazione risultante dalla combinazione è la reazione di formazione del complesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , la cui costante di equilibrio può essere subito calcolata dal rapporto fra le costanti delle semireazioni  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}$  e  $\text{HgCl}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}$ . Si ha:

$$\beta_4 = \frac{K_{\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}}}{K_{\text{Hg(Cl)}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}}} = \frac{10^{28.77}}{10^{13.54}} = 10^{15.23} = 1.7 \times 10^{15}$$

**2**

Si può anche estrarre dalla matrice di un elemento la semireazione di riduzione che collega due qualunque delle specie della matrice contenenti l'elemento in stati di ossidazione diversi. Per estrarre una tale semireazione si segue ancora la procedura descritta sopra.

Considera, per esempio, l'estrazione, dalla matrice degli stati di ossidazione del cromo di Figura 4.2, della semireazione di riduzione del dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a  $\text{Cr}^{3+}$ :

Scrivere la semireazione non bilanciata:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$

Bilanciare il cromo:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}$

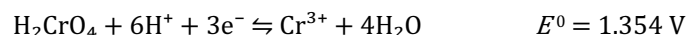
Aggiungere  $2 \times (6 - 3) = 6$  elettroni fra i reagenti:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}$

Aggiungere  $\text{H}^+$  per bilanciare la carica:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+}$

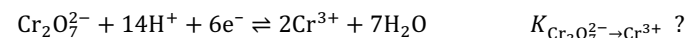
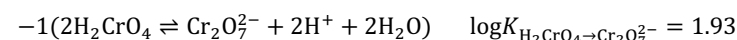
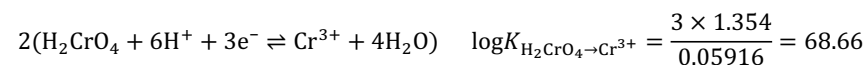
Bilanciare idrogeno e ossigeno con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ;

Per calcolare il potenziale standard della semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , si devono estrarre dalla matrice la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  e la reazione di formazione del dicromato,  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , con i rispettivi potenziale standard di elettrodo e costante di equilibrio.

Ciò è subito fatto e si ottiene:



Combinando queste due reazioni della base della matrice secondo il seguente schema, in cui viene eliminata la specie primitiva, si ha:



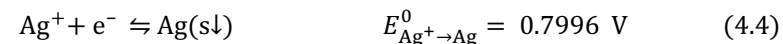
Prego nota, che il potenziale standard della semireazione della base  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  è stato convertito nella corrispondente costante di equilibrio usando la relazione (2.31). La costante di equilibrio della semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  si ottiene combinando le costanti di equilibrio della semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  con la costante di equilibrio della reazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , usando la solita regola di combinazione di reazioni e costanti di equilibrio derivata dalla LAM. Tenendo conto dei coefficienti con cui la reazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  è combinata con la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , la costante di equilibrio della riduzione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  è subito calcolata. Si ha:

$$K_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}} = \frac{(K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}})^2}{K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{10^{137.32}}{10^{1.93}} = 10^{135.39}$$

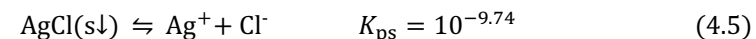
Una costante di equilibrio  $\log K = 135.39$  per una semireazione che consuma 6 elettroni corrisponde a un potenziale standard di elettrodo  $E^0 = 135.39 \times 0.05916 / 6 = 1.335 \text{ V}$ , che è il potenziale standard della semireazione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

Prego nota, che qualunque semireazione può essere combinata con una reazione chimica con cui ha una specie comune. Il potenziale standard della semireazione risultante si calcola usando la procedura descritta sopra indipendentemente dall'origine della semireazione e della reazione.

Per esempio dalla tavola della SE si può estrarre la semireazione di riduzione di  $\text{Ag}^+$  ad argento metallico:



Del resto, da una tavola dei prodotti di solubilità dei solidi, si può vedere che il prodotto di solubilità di  $\text{AgCl(s)} \downarrow$  è:



Le reazioni (4.4) e (4.5) hanno in comune la specie  $\text{Ag}^+$ , che può essere eliminata facendo la seguente combinazione:



Il potenziale standard della semireazione di riduzione  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}(s)$  si calcola usando la procedura descritta sopra. La costante di equilibrio per la riduzione  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}(s)$  è il prodotto della costante di equilibrio della semireazione  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(s)$  per il prodotto di solubilità dell'argento cloruro. Si ha:

$$K_{\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}} = K_{\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}} \times K_{\text{ps AgCl}} = 10^{13.51} \times 10^{-9.74} = 10^{3.77}$$

Una costante di equilibrio  $\log K = 3.77$ , per una semireazione che consuma un elettrone, corrisponde a un potenziale standard di elettrodo  $E^\circ = 3.77 \times 0.05916 = 0.223 \text{ V}$ , che è il potenziale standard della semireazione  $\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$ .

Confrontando i potenziali standard delle riduzioni  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(s)$  ( $\approx 0.8 \text{ V}$ ), con quello della riduzione  $\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Ag}(s)$  ( $\approx 0.22 \text{ V}$ ), si può facilmente dedurre che il processo di riduzione  $\text{Ag}(+1) \rightarrow \text{Ag}(0)$  avviene con maggiore difficoltà se l'Argento(+1) è presente nel solido  $\text{AgCl}(s)$ . Cioè, l'argento metallico è un discreto riducente in presenza di cloruro.

### 3

Infine, considera l'estrazione dalla matrice del cromo di Figura 4.2 della semireazione di riduzione dell'idrossocomplesso  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , a  $\text{Cr}^{2+}$ .

Scrivere la semireazione non bilanciata:  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ .

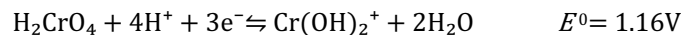
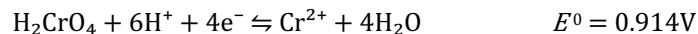
Bilanciare il cromo: già bilanciato

Aggiungere  $3 - 2 = 1$  elettrone fra i reagenti:  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

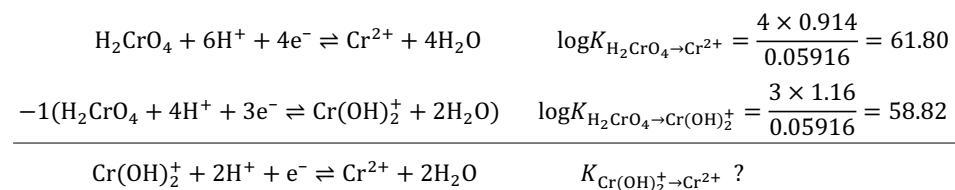
Aggiungere  $\text{H}^+$  per bilanciare la carica:  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

Bilanciare idrogeno e ossigeno con  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

Seguire la seguente procedura, per calcolare il potenziale standard della semireazione estratta, dai dati delle reazioni della base. Le due semireazioni della base necessarie sono la riduzione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+$  e la riduzione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ :



Queste due semireazioni della base hanno, ovviamente, una specie in comune, e cioè  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Se le due semireazioni della base sono combinate secondo il seguente schema, in modo da elidere la specie in comune si ha:



Poiché la semireazione in oggetto,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ , risulta dalla differenza fra la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  e la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , la sua costante di equilibrio è semplicemente il rapporto fra le costanti di equilibrio, calcolate sopra, delle due semireazioni combinate. Si ha:

$$K_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2+}}}{K_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+}} = \frac{10^{61.80}}{10^{58.82}} = 10^{2.98}$$

Una costante di equilibrio  $\log K = 2.98$ , per una semireazione che consuma un elettrone corrisponde a un potenziale standard  $E^\circ = 2.98 \times 0.05916 = 0.176 \text{ V}$ , che è il potenziale standard della semireazione di riduzione  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

La procedura illustrata sopra è la procedura più generale che si applica a tutte le possibili combinazioni di semireazioni e reazioni. Tuttavia, in un caso come quello in oggetto, in cui due semireazioni con una specie in comune sono combinate in modo da produrre una terza semireazione, è anche possibile usare una procedura abbreviata in cui vengono combinati direttamente i potenziali standard delle semireazioni componenti (evitando il calcolo delle costanti di equilibrio). Questa procedura è basata sulla seguente regola di combinazione dei potenziali standard: il potenziale standard di una semireazione, che consuma  $(n + m)$  elettroni e che è somma di due semireazioni che hanno una specie in comune e che consumano rispettivamente  $n$  e  $m$  elettroni, si ottiene calcolando la media, pesata secondo il numero di elettroni consumati, dei potenziali standard di elettrodo delle due semireazioni combinate. Si ha:

$$E_{n+m}^\circ = \frac{nE_1^\circ + mE_2^\circ}{n + m} \quad (4.7)$$

Calcolo del potenziale standard di una semireazione somma di due semireazioni di potenziale standard noto

È bene sottolineare che  $E_1^\circ$  e  $E_2^\circ$  sono i potenziali standard di riduzione delle due semireazioni combinate e che i coefficienti  $n$  e/o  $m$  sono presi con segno negativo se la corrispondente semireazione è invertita (cioè se nella combinazione è moltiplicata per un coefficiente negativo).

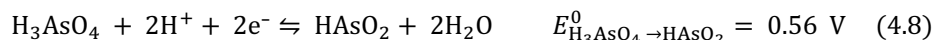
Applicando questa regola al caso della riduzione  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  in oggetto si ha:

$$E_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+}}^\circ = \frac{4E_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2+}}^\circ - 3E_{\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+}^\circ}{4 - 3} \xrightarrow{\text{yields}}$$

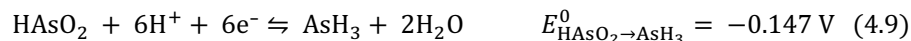
$$E_{\text{Cr}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+}}^\circ = \frac{4 \times 0.914 - 3 \times 1.16}{1} = 0.176 \text{ V}$$

Le procedure descritte sopra si applicano alla combinazione di due qualunque semireazioni che hanno una specie comune, indipendentemente se le due semireazioni combinate siano estratte dalla matrice GSO di un elemento o, per esempio, dalla tavola della SE.

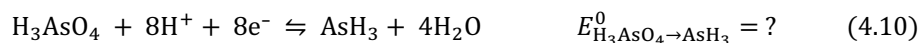
A tale riguardo considera il caso seguente. Dalla tavola della SE si può estrarre la seguente semireazione di riduzione dell'Arsenico(+5) ad Arsenico(+3):



E la seguente semireazione di riduzione dell'Arsenico(+3) ad Arsenico(-3):



Le semireazioni (4.8) e (4.9) hanno in comune la specie  $\text{HAsO}_2$ , che può quindi essere eliminata combinando le due semireazioni. Infatti, se le due semireazioni (4.8) e (4.9) sono semplicemente sommate si ottiene la semireazione (4.10) di riduzione dell'acido arsenico ad arsina:



Il potenziale standard di elettrodo della semireazione (4.10) (che non è riportato nella tavola della SE) si può calcolare immediatamente applicando la regola di combinazione dei potenziali standard di elettrodo esposta sopra. Si ha:

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3}^0 = \frac{2E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + 6E_{\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{AsH}_3}^0}{6 + 2} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\rightarrow E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3}^0 = \frac{2 \times 0.56 - 6 \times 0.147}{8} = 0.030 \text{ V}$$

Un potenziale standard  $E^\circ = 0.030 \text{ V}$  per la semireazione (4.10) che consuma 8 elettroni corrisponde a una costante di equilibrio che può essere subito calcolata dalla relazione (2.31):

$$\log K_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3} = \frac{8 \times E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3}^0}{0.05916} = \frac{8 \times 0.030}{0.05916} = 4.06 \xrightarrow{\text{yields}} K_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3} = 10^{4.06}$$

Un gran numero di semireazioni della tavola della SE possono essere combinate in uno dei modi descritti sopra ottenendo nuove semireazioni o reazioni chimiche (che non consumano elettroni). In tal modo, dalla tavola della SE si possono estrarre non solo un gran numero di potenziali standard di elettrodo di semireazioni che non sono esplicitamente riportate, ma anche un gran numero di costanti di equilibrio di reazioni che non consumano elettroni, per esempio reazioni di formazione di complessi e di precipitati.

Inoltre, la procedura di estrazione di semireazioni dalla matrice GSO e la regola di combinazione di potenziali standard di due semireazioni espressa dalla relazione (4.7) verranno usate nel prossimo paragrafo per estrarre semireazioni e potenziali standard da un *diagramma di Latimer*.

### 4.3 Diagrammi di Latimer

Come descritto nel precedente paragrafo, dalla matrice GSO di un elemento si possono estrarre un gran numero di semireazioni e i corrispondenti potenziali standard. È utile estrarre dalla matrice GSO di un elemento un certo numero di semireazioni secondo un criterio prestabilito, e presentarle sinteticamente incorporandole in una struttura grafica che è chiamata *diagramma di Latimer*. Un diagramma di Latimer, per ragioni che diverranno subito apparenti, è riferito a un particolare pH, ed è molto frequente incorrere nella letteratura in diagrammi di Latimer riferiti a  $\text{pH} = 0$ .

Un diagramma di Latimer può formalmente essere derivato dalla matrice GSOM di un elemento eliminando da ogni colonna della matrice tutte le specie eccetto una. Le specie rimanenti, dopo questa eliminazione, che sono in numero uguali agli stati di ossidazione osservati dell'elemento, vengono elencate su una riga, a partire sulla sinistra dalla specie con numero di ossidazione più alto. Specie adiacenti sono, poi, connesse da frecce (i.e.,  $\rightarrow$ ) dirette dalla specie con numero di ossidazione più alto, sulla sinistra della freccia, alla specie con ossidazione più basso, sulla destra.

Il pH a cui è riferito il diagramma di Latimer è utilizzato per scegliere la specie di una colonna della matrice GSOM, che poi compare nel diagramma di Latimer. Infatti, fra le varie specie che contengono l'elemento in un dato stato di ossidazione (cioè che appartengono alla stessa colonna della matrice GSOM), nel diagramma di Latimer deve comparire la specie che, al pH di riferimento, prevale sulle altre. La Figura 4.3 mostra formalmente come il diagramma di Latimer del cromo, a  $\text{pH} = 0$ , è derivato dalla matrice GSOM di Figura 4.2.

Ciascuna freccia del diagramma di Latimer rappresenta, convenzionalmente, la semireazione di riduzione che connette la specie sulla sinistra della freccia alla specie sulla destra. La semireazione rappresentata da una data freccia si può estrarre dal diagramma di Latimer esattamente nello stesso modo, illustrato al precedente paragrafo, in cui una semireazione è estratta dalla matrice GSOM, e il numero segnato sulla freccia è il potenziale standard, in V, della semireazione di riduzione rappresentata dalla freccia. Per esempio, nel diagramma di Latimer del cromo di Figura 4.3, la freccia  $\xrightarrow{1.354}$  che connette  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , rappresenta la semireazione  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$  che è una semireazione della base della matrice GSOM del cromo, e che ha un potenziale standard  $E^\circ = 1.354 \text{ V}$ . Lo stesso significato ha la freccia  $\xrightarrow{-0.41}$  che connette  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{2+}$ , che rappresenta la semireazione  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ , il cui potenziale standard è  $E^\circ = -0.41 \text{ V}$ . Tuttavia, la semireazione  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  non è una semireazione della base della matrice GSOM del cromo, e il suo potenziale standard deve essere calcolato combinando i potenziali standard delle semireazioni della base  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  (sempre usando le procedure di combinazione di semireazioni e potenziali standard del paragrafo precedente). In definitiva, il diagramma di Latimer è un modo per estrarre dalla matrice GSO di un elemento e ordinare in maniera logica un

| Cr(+6)  | Cr(+3)  | Cr(+2)                    | Cr(0)           |
|---|---|---------------------------|-----------------|
| *H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                    | Cr(OH) <sup>2+</sup> (1.27V)                            | Cr <sup>2+</sup> (0.914V) | Cr(s↓) (0.305V) |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (1.93) | Cr(OH) <sub>3</sub> (1.03V)                             |                           |                 |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-6.31)              | Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.81V)                |                           |                 |
| HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.2)                | Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> (1.30V) |                           |                 |
|   | Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> (1.28V) |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1.16V)                |                           |                 |
|   | Cr <sup>3+</sup> (1.354V)                               |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>3</sub> (s↓) (1.11V)                        |                           |                 |

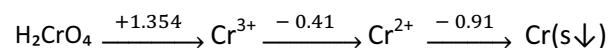
↓ pH = 0

| Cr(+6)   | Cr(+3)   | Cr(+2)                    | Cr(0)           |
|--|--|---------------------------|-----------------|
| *H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                           | <del>Cr(OH)<sup>2+</sup> (1.27V)</del>                         | Cr <sup>2+</sup> (0.914V) | Cr(s↓) (0.305V) |
| <del>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (1.93)</del> | <del>Cr(OH)<sub>3</sub> (1.03V)</del>                          |                           |                 |
| <del>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (-6.31)</del>            | <del>Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.81V)</del>              |                           |                 |
| <del>HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.2)</del>              | <del>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> (1.30V)</del> |                           |                 |
|  | <del>Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> (1.28V)</del> |                           |                 |
|  | <del>Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (1.16V)</del>              |                           |                 |
|  | Cr <sup>3+</sup> (1.354V)                                      |                           |                 |
|  | <del>Cr(OH)<sub>3</sub>(s↓) (1.11V)</del>                      |                           |                 |

↓

|                                 |                           |                           |                 |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | Cr <sup>3+</sup> (1.354V) | Cr <sup>2+</sup> (0.914V) | Cr(s↓) (0.305V) |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|

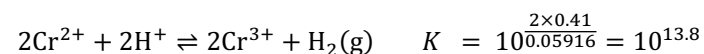
Diagramma di Latimer del cromo a pH = 0



certo numero di potenziali standard che connettono specie che contengono l'elemento in stati di ossidazione consecutivi.

Cionondimeno, se si tiene presente il significato di un potenziale standard di elettrodo, e il concetto di *reazione redox di riferimento di una semireazione* del § 2.7, si possono fare interessanti deduzioni generali sulla chimica di un elemento dall'esame del suo diagramma di Latimer.

Dal diagramma di Latimer del cromo di Figura 4.3, si vede che H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> è un potente agente ossidante che si riduce a Cr<sup>3+</sup>. Ciò è indicato dall'elevato valore positivo del potenziale standard di riduzione. La riduzione del Cromo(+6) in acqua si arresta a Cr<sup>3+</sup>, poiché il potenziale standard di riduzione Cr<sup>3+</sup>→Cr<sup>2+</sup> è fortemente negativo e costituisce una barriera per la riduzione del Cromo(+3). Ovviamente il processo inverso di ossidazione Cr<sup>2+</sup>→Cr<sup>3+</sup> è a favore dei prodotti, poiché il potenziale standard di ossidazione corrispondente è +0.41 volt. Lo ione Cr<sup>2+</sup> non solo è un ottimo riducente ma è metastabile in quanto è in grado di sviluppare idrogeno dall'acqua secondo la reazione redox di riferimento della semireazione Cr<sup>2+</sup>→Cr<sup>3+</sup>:



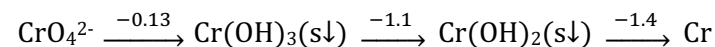
Anche il cromo metallico è un potente riducente, che si dissolve facilmente in una soluzione di pH = 0 con sviluppo di idrogeno. L'ossidazione di Cr(s↓) produce Cr<sup>3+</sup> in quanto sia il potenziale standard di ossidazione Cr→Cr<sup>2+</sup> che Cr<sup>2+</sup>→Cr<sup>3+</sup> sono positivi.

Di fatto, però, il cromo metallico si dissolve facilmente negli acidi non ossidanti come acido cloridrico e solforico, ma non si dissolve in acido nitrico a causa della formazione di uno strato superficiale di ossido di cromo insolubile che lo rende immune all'attacco di H<sup>+</sup>. A causa di questa caratteristica (*passivazione*), il cromo (insieme con il nickel) conferisce all'acciaio inox la resistenza alla corrosione.

Lo stato di ossidazione più stabile del cromo in soluzione acida è +3, che si trova fra un potenziale standard positivo sulla sinistra (i.e., Cr<sup>3+</sup> è il prodotto di una semireazione a favore dei prodotti) e un potenziale standard negativo sulla destra (i.e., Cr<sup>3+</sup> è il reagente di una semireazione a favore dei reagenti).

Quanto è stato detto sopra si riferisce a una soluzione acida in quanto è stato impiegato il diagramma di Latimer a pH = 0. Se si cambia il pH, le cose di norma cambiano, a volte drammaticamente. Ciò si può giudicare dal diagramma di Latimer del cromo a pH = 14:

Diagramma di Latimer del cromo a pH = 14



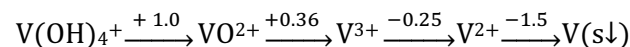
In soluzioni alcaline il Cromo(+6) esiste sotto forma dello ione cromato(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Il cromato in soluzioni alcaline non ha alcun potere ossidante ed è la forma più stabile dell'elemento sotto tali condizioni. La chimica in soluzione del cromo a pH = 14 è limi-

Figura 4.3 Schema concettuale per derivare il diagramma di Latimer dalla matrice GSOM di un elemento.

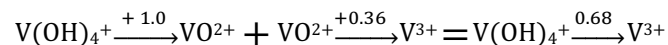
tata al cromato in quanto il Cromo(+3) e il Cromo(+2) sono precipitati e rappresentati dai corrispondenti idrossidi. Ciò si deve interpretare nel senso che le concentrazioni di Cr(+2) e Cr(+3) dissolti, a pH = 14, sono molto inferiori a 1 M. A pH = 14 è facile produrre  $\text{CrO}_4^{2-}$  dall'ossidazione degli idrossidi solidi, mentre a pH acido l'ossidazione del cromo allo stato di ossidazione +6 è un processo molto difficoltoso.

Le frecce consecutive di un diagramma di Latimer si possono sommare. Questa operazione corrisponde a sommare le semireazioni che esse rappresentano. Infatti, semireazioni rappresentate da frecce consecutive hanno una specie in comune che è eliminata facendo la somma, dando luogo a una semireazione che connette due stati di ossidazione non consecutivi.

Per esempio, il diagramma di Latimer del vanadio, a pH = 0, è il seguente:



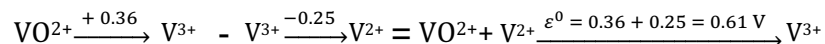
Sommando le frecce che connettono  $\text{V}(\text{OH})_4^+ \rightarrow \text{VO}^{2+}$  e  $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  viene eliminata e si ottiene la semireazione che connette direttamente  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  a  $\text{V}^{3+}$  (i.e.,  $\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ). Si ha:



Il potenziale standard, 0.68 V, della semireazione  $\text{V}(\text{OH})_4^+ \rightarrow \text{V}^{3+}$  viene calcolato usando la regola di combinazione dei potenziali standard sviluppata nel precedente paragrafo, (vedi equazione (4.7)). Cioè:

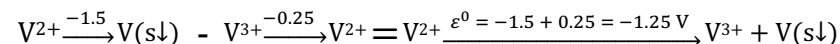
$$E_{n+m}^0 = \frac{nE_1^0 + mE_2^0}{n+m} \xrightarrow{\text{yields}} E_{\text{V}(\text{OH})_4^+ \rightarrow \text{V}^{3+}}^0 = \frac{1 \times 1.0 + 1 \times 0.36}{1+1} = 0.68 \text{ V}$$

Nel diagramma di Latimer, è anche definita un'operazione di sottrazione di frecce consecutive. Si può sottrarre, da una data freccia, sia la freccia sulla sua destra (*operazione di sottrazione a destra*), sia la freccia sulla sua sinistra (*operazione di sottrazione a sinistra*). Per esempio, con riferimento al diagramma di Latimer del vanadio si ha:



Ciò si deve interpretare nel senso che l'operazione di sottrazione a destra produce una reazione redox di *comproporzione* il cui potenziale standard di cella è ottenuto facendo la semplice sottrazione dei potenziali standard di elettrodo sulle frecce sottratte (potenziale standard sulla freccia a sinistra meno potenziale standard sulla freccia a destra). In particolare, la reazione di comproporzione è quella in cui la specie più a sinistra delle due frecce sottratte (e.g.,  $\text{VO}^{2+}$ ) comproporciona con la specie all'estremità destra (e.g.,  $\text{V}^{2+}$ ) per produrre la specie intermedia (e.g.,  $\text{V}^{3+}$ ). Per esempio, dalla sottrazione di frecce a destra eseguita sopra si deve dedurre che la reazione redox di comproporzione  $\text{VO}^{2+} + \text{V}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  ha un potenziale standard di cella  $\varepsilon^0 = 0.61$  V. Poiché nella reazione redox di comproporzione viene scambiato un solo elet-

trone,  $\varepsilon^0 = 0.68$  V corrisponde a una costante di equilibrio di  $\log K = 0.68/0.05916 = 11.49$ . Da ciò si deve capire che il Vanadio(+4) comproporciona in ambiente acido con il Vanadio(+2) producendo pressoché quantitativamente (visto l'elevato potenziale standard di cella positivo e/o l'elevato valore della costante di equilibrio) Vanadio(+3). L'operazione di sottrazione a sinistra produce come risultato la reazione redox di disproporzione della specie intermedia come è esemplificato dall'esempio che segue:



Si deve dedurre che il potenziale standard di cella della reazione redox di disproporzione  $3\text{V}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{V}^{3+} + \text{V}(\text{s}\downarrow)$  è -1.25 V, che corrisponde a una costante di equilibrio  $\log K = -1.25 \times 2/0.05916 = -42.26$ . Quindi il Vanadio(+2) è stabile rispetto alla disproporzione a Vanadio(+3) e vanadio metallico, alla luce di un potenziale standard di cella molto negativo e di una bassissima costante di equilibrio della sua reazione di disproporzione. Le operazioni di somma e sottrazione di frecce, definite nel diagramma di Latimer, e il loro risultato sono riassunte nella seguente Schema1:

| Operazioni fra frecce consecutive definite nel diagramma di Latimer  | Risultato   |
|--|---|
| Somma (+ +)  |   |
| $\begin{array}{c} x.xx \\ \xrightarrow{\quad} \end{array} + \begin{array}{c} y.yy \\ \xrightarrow{\quad} \end{array}$  | $= \frac{m \times x.xx + n \times y.yy}{m+n} \xrightarrow{\quad} \text{semireazione}$ |
| Sottrazione a Destra(+ -)  |   |
| $\begin{array}{c} x.xx \\ \xrightarrow{\quad} \end{array} - \begin{array}{c} y.yy \\ \xrightarrow{\quad} \end{array}$  | $= \varepsilon^0 = x.xx - y.yy \xrightarrow{\quad} \text{comproporzione}$             |
| Sottrazione a Sinistra(- +)  |   |
| $-\begin{array}{c} x.xx \\ \xrightarrow{\quad} \end{array} + \begin{array}{c} y.yy \\ \xrightarrow{\quad} \end{array}$ | $= \varepsilon^0 = y.yy - x.xx \xrightarrow{\quad} \text{disproporzione}$             |

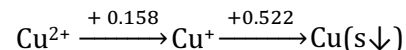
Schema 1 - Definizione delle operazioni Somma, Sottrazione a destra e Sottrazione a sinistra di frecce consecutive del diagramma di Latimer.  $x.xx$  e  $y.yy$  rappresentano i potenziali standard segnati sulle frecce del diagramma di Latimer;  $n$  e  $m$  rappresentano il numero di elettroni consumati nelle semireazioni.

Alla luce di tutto ciò, dal diagramma di Latimer del vanadio si deve dedurre che il vanadio nei suoi stati di ossidazione +5 e +4 è un acido molto forte, la cui idrolisi non è soppressa neanche in soluzioni di pH = 0, dove ancora predominano gli idrossocomplessi  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  e  $\text{VO}^{2+}$ . Il Vanadio(+5) è un ossidante di forza considerevole che si riduce, in steps consecutivi, fino a  $\text{V}^{3+}$ . L'ulteriore riduzione a  $\text{V}^{2+}$  è un processo difficoltoso

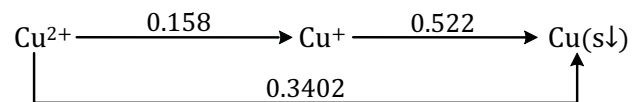


poiché la riduzione  $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$  ha un potenziale standard negativo che costituisce una barriera all'ulteriore riduzione. Infatti,  $V^{2+}$  è instabile in acqua poiché si ossida a  $V^{3+}$  liberando idrogeno dall'acqua. Tuttavia, la riduzione dell'acqua è sufficientemente lenta da consentire di preparare soluzioni di Vanadio(+2) che sono usate come riducenti in chimica analitica, sebbene la loro stabilità sia limitata nel tempo. Il vanadio metallico è un potente riducente che si dissolve negli acidi formando  $V^{3+}$ , che è lo stato di ossidazione più stabile del vanadio in soluzioni acide. Tutti gli stati di ossidazione intermedi del vanadio sono *intrinsecamente* stabili come si deduce dal fatto che tutte le sottrazioni a sinistra danno risultati negativi. Cioè, il potenziale standard di cella di tutte le reazioni di disproporzione, che hanno come reagente una specie che contiene vanadio in uno stato di ossidazione intermedio, è negativo. Del resto, tutte le sottrazioni a destra danno risultati positivi, il che significa che stati di ossidazione diversi del vanadio, che hanno uno stato intermedio, comproporzionano per produrre lo stato di ossidazione intermedio. Prego nota che l'instabilità del Vanadio(+2) in acqua non deriva dalle sue reazioni di disproporzione ma dalla sua reazione con l'acqua ( $V^{2+} + H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + \frac{1}{2} H_2(g)$ )

Che le cose non stiano sempre in questo modo è dimostrato dal diagramma di Latimer del rame a pH = 0:



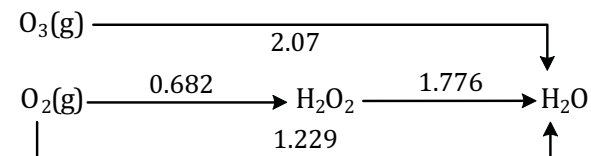
Si vede a colpo d'occhio che la sottrazione a sinistra della freccia  $Cu^{2+} \rightarrow Cu(s \downarrow)$  produce la reazione di disproporzione  $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu(s \downarrow)$ , che ha un potenziale standard di cella positivo,  $\epsilon^0 = (0.522 - 0.158) = 0.364 V$  che corrisponde a una costante di equilibrio  $\log K = 6.15$ . Le soluzioni di Rame(+1) sono quindi instabili poiché il rame nello stato di ossidazione(+1) si ossida allo stato di ossidazione +2 e dalla soluzione si deposita il metallo. Questa caratteristica di  $Cu^+$  viene talvolta segnalata nel diagramma di Latimer aggiungendo una freccia a ponte che esclude lo stato di ossidazione instabile. Un diagramma di Latimer del tipo:



rende esplicita l'instabilità di  $Cu^+$  sotto il ponte. Il potenziale standard segnato sotto il ponte è il potenziale standard della semireazione  $Cu^{2+} \rightarrow Cu(s \downarrow)$ .

Del resto, dal suo diagramma di Latimer si vede che il rame è un elemento abbastanza nobile e non si dissolve negli acidi poiché le semireazioni di ossidazione del rame a  $Cu^{2+}$  o a  $Cu^+$  hanno potenziali standard negativi. Per contro,  $Cu^{2+}$  è un discreto ossidante che si riduce a rame metallico.

Una situazione simile è anche presentata dallo stato di ossidazione -1 dell'ossigeno, il cui diagramma di Latimer, a pH = 0, è il seguente:

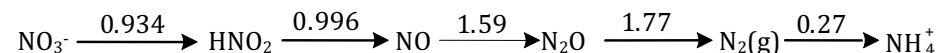


Si vede a colpo d'occhio che la sottrazione a sinistra dalla freccia  $H_2O_2 \rightarrow H_2O$  produce un risultato positivo, che è la dimostrazione del fatto che  $H_2O_2$  è instabile rispetto alla disproporzione  $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$  che ha un potenziale standard di cella di  $1.776 - 0.682 = 1.094 V$  (che corrisponde a una costante di equilibrio di  $2 \times 1.094 / 0.05916 = 36.98$ ). Tuttavia la reazione redox di disproporzione dell'acqua ossigenata è, in assenza di catalizzatori (come sono vari ossidi metallici), lenta a temperature non troppo alte, e l'acqua ossigenata è una sostanza molto diffusa e usata in vari contesti.  $H_2O_2$  è un potente agente ossidante, come si vede dal suo potenziale standard di riduzione a acqua di 1.776 V, sebbene le sue reazioni siano, in generale, lente. Del resto, l'acqua ossigenata può anche essere ossidata a ossigeno, sebbene occorrono agenti ossidanti con potenziali standard di almeno 1 V, poiché il potenziale standard dell'ossidazione  $H_2O_2 \rightarrow O_2(g)$  è -0.682 V. Sia il fatto che l'acqua ossigenata può essere ridotta ad acqua, sia il fatto che può essere ossidata ad ossigeno dagli agenti ossidanti più forti (come il permanganato e il Cerio(+4)) sono largamente impiegate in chimica analitica per il suo dosaggio.  $H_2O_2$  è un prodotto collaterale della riduzione dell'ossigeno da parte di molti metalli. L'ossigeno stesso è un potente ossidante, come si vede dal potenziale standard della semireazione di riduzione  $O_2(g) \rightarrow H_2O$  (1.23 V), ma inferiore all'acqua ossigenata e spesso inerte, in assenza di catalizzatori. Nel grafico di Latimer dell'ossigeno è anche riportato l'ozono,  $O_3(g)$ , che è un gas ossidante di forza estrema che contiene ossigeno nello stato di ossidazione zero come si può giudicare dalla sua formula di Lewis:

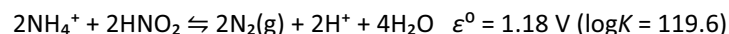


L'ozono ha una buona solubilità in acqua (vicina a 0.01 M a 25°C e alla pressione di 1 atm) ed è fra gli ossidanti più forti che si conoscano, ma è instabile poiché la reazione  $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$  ha una costante di equilibrio  $\log K \approx 57$ .

Gli elementi che possono esistere in una molteplicità di stati di ossidazione esibiscono una matrice GSO con molte colonne e diagrammi di Latimer estesi in lunghezza, come si può giudicare dal seguente diagramma di Latimer dell'azoto a pH = 0:



In realtà, il diagramma presentato è una forma semplificata del diagramma di Latimer dell'azoto, di cui sono conosciuti composti in tutti gli stati di ossidazione da +5 (nitrato) a -3 (ammoniaca) e sono anche noti composti dell'azoto con numeri di ossidazione frazionari. In ogni caso si deve dedurre dal diagramma di Latimer dell'azoto che il nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) è un buon ossidante, ma inferiore all'acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) che è un agente ossidante energico e rapido che si riduce a ossido nitrico (NO), benché dal diagramma di Latimer si possa prevedere che la riduzione dell'acido nitroso debba proseguire fino ad azoto (ciò non accade in pratica poiché i successivi steps di riduzione sono lenti).  $\text{HNO}_2$  è un acido debole, poiché a pH = 0 esiste nella forma indissociata, instabile rispetto alla disproporzione a nitrato e ossido di azoto, poiché la sottrazione a sinistra dalla freccia  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}$  produce un risultato positivo (i.e.,  $0.996 - 0.934 = 0.062$ ) che corrisponde a una costante di equilibrio della reazione di disproporzione  $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  di  $\log K = 2 \times 0.062 / 0.05916 = 2.1$ . Ciò che è difficile vedere dal diagramma di Latimer dell'azoto è il fatto che la reazione di comproporzione dell'acido nitroso con l'ammonio produce azoto secondo la reazione:



Infatti, per ricavare il potenziale standard della reazione di comproporzione occorre calcolare l'espressione:

$$\left( \text{HNO}_2 \xrightarrow{0.996} \text{NO} + \text{NO} \xrightarrow{1.59} \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{1.77} \text{N}_2(\text{g}) \right) - \text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{0.27} \text{NH}_4^+ =$$

$$= \frac{1 \times 0.996 + 1 \times 1.59 + 1 \times 1.77}{3} - 0.27 = 1.452 - 0.27 = 1.182 \text{ V} = \varepsilon^0$$

Da ciò si deve capire che le reazioni di comproporzione o di disproporzione possono coinvolgere specie lontane nel diagramma di Latimer.

#### 4.4 Gruppi di specie chimiche, semireazioni fra gruppi di specie e potenziali standard formali di elettrodo

Si può attribuire un significato più preciso al simbolo  $M(\pm n)$ , che è usato come etichetta di una colonna della matrice GSO di un elemento M, convenendo che  $M(\pm n)$  rappresenti indistintamente tutte le specie solubili che contengono l'elemento nello stato di ossidazione  $\pm n$ , e che sono elencate nella corrispondente colonna della matrice GSO dell'elemento. Noi diremo che  $M(\pm n)$  rappresenta un *gruppo di specie chimiche*.

Per esempio, dalla matrice GSOM dell'arsenico presentata in Figura 4.4, si possono estrarre i gruppi  $\text{As}(+5)$ ,  $\text{As}(+3)$  e  $\text{As}(-3)$  che risultano così costituiti:

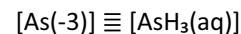
Gruppo  $\text{As}(+5)$  NO = +5:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ;  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ;  $\text{AsO}_4^{3-}$

Gruppo  $\text{As}(+3)$  NO = +3:  $\text{HAsO}_2$ ;  $\text{AsO}_2^-$ ;

Gruppo  $\text{As}(-3)$  NO = -3:  $\text{AsH}_3(\text{aq})$ .

Poiché  $M(\pm n)$ , non rappresenta una reale specie chimica presente nella soluzione, è ovvio che non abbia strettamente senso parlare della concentrazione di  $M(\pm n)$ , i.e.,  $[M(\pm n)]$ , in una soluzione. Cionondimeno, si può attribuire un significato alle concentrazioni  $[M(\pm n)]$  convenendo che esse rappresentano *concentrazioni di gruppo* e che siano definite come la somma delle concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che compongono il gruppo.

Per esempio, nel caso dell'arsenico,  $[\text{As}(+5)]$ ,  $[\text{As}(+3)]$  e  $[\text{As}(-3)]$  hanno il seguente significato:



Quindi, una concentrazione di gruppo rappresenta la concentrazione totale di un dato elemento presente nella soluzione in un dato stato di ossidazione.

Prego nota, che la comune pratica di omettere il solido, quando si esprime la LAM per una semireazione o reazione a cui partecipa un solido, equivale formalmente ad attribuire al solido una *concentrazione* convenzionale costante e unitaria che è chiamata *attività* del solido (e.g.,  $\{\text{As}(s)\}$ ,  $\{\text{As}_2\text{O}_3(s)\}$ ). Per esempio la costante di equilibrio della semireazione  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3(s) + 5\text{H}_2\text{O}$  si scrive:

$$K = \frac{\{\text{As}_2\text{O}_3(s)\}}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]^2 [\text{H}^+]^4 \{\text{e}^-\}^4}$$

L'attività di un solido, come l'attività dell'elettrodo, è adimensionale e quindi non omogenea con le concentrazioni di specie in soluzione. Pertanto, poiché l'attività di un solido non può essere sommata con le concentrazioni di specie in soluzione, i solidi non sono inclusi nei gruppi di specie definiti sopra e ogni solido presente nella matrice GSO di un elemento costituisce un proprio gruppo. Questa osservazione si estende all'elettrodo, che non appartiene ad alcun gruppo.

Da quanto fin qui detto deve risultare evidente che l'interconversione di un elemento fra due qualunque stati di ossidazione può avvenire, in generale, attraverso numerose semireazioni. Le semireazioni che trasformano l'elemento fra due stati di ossidazione assegnati sono quelle che connettono le specie delle due colonne della matrice corrispondenti ai due stati di ossidazione considerati. Per esempio, la riduzione da Arsenico(+5) ad Arsenico(+3) avviene attraverso tutte le semireazioni di riduzione che connettono specie del gruppo  $\text{As}(+5)$  con specie del gruppo  $\text{As}(+3)$ . Tutte queste semireazioni possono essere estratte dalla matrice dell'elemento, con i rispettivi potenziali standard di elettrodo, seguendo la procedura illustrata nei precedenti paragrafi. Per



| As(+5)   | As(+3)                                       | As(0)            | As(-3)                           |
|--|--|------------------|----------------------------------|
| *H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>                     | HAsO <sub>2</sub> (0.560 V)                  | As(s↓) (0.373 V) | AsH <sub>3</sub> (aq) (-0.010 V) |
| H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (-2.24) | AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0.290 V)      |                  |                                  |
| HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-9.20)              | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s↓) (0.56 V) |                  |                                  |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (-20.70)              |  |                  |                                  |

Semireazioni e reazioni della base:

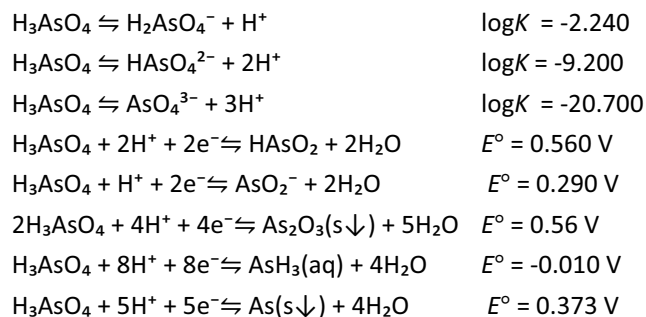
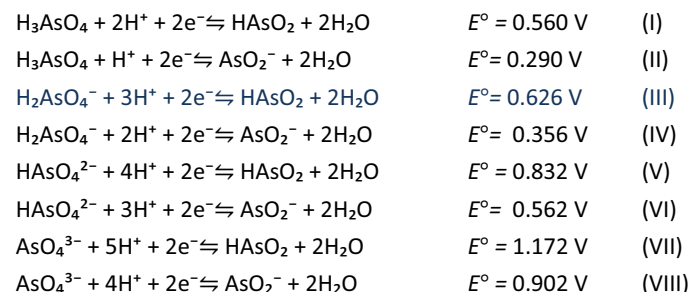


Figura 4.4 Matrice GSOM dell'arsenico e semireazioni e reazioni della base

esempio, tutte le seguenti semireazioni, estratte dalla matrice dell'arsenico di Figura 4.4, riducono l'Arsenico(+5) ad Arsenico(+3):



Di fatto, la riduzione da Arsenico(+5) ad Arsenico(+3) avviene sempre attraverso tutte le semireazioni da (I) a (VIII), ciascuna regolata dal proprio potenziale standard di elettrodo e contribuendo in misura diversa, dipendentemente dalle condizioni, al risultato complessivo, che è appunto la riduzione Arsenico(+5) → Arsenico(+3).

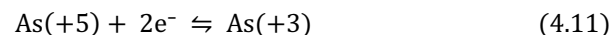
Le concentrazioni di gruppo definite sopra sono eminentemente adatte per descrivere il grado complessivo di conversione di un elemento fra due stati di ossidazione, a prescindere dalla semireazione specifica secondo cui è avvenuta. Infatti, per esempio, se si considera la conversione dell'arsenico dallo stato di ossidazione +5 allo stato di ossidazione +3, che ipoteticamente ha luogo in una data soluzione, la concentrazione di gruppo [As(+3)] aumenterà e la concentrazione di gruppo [As(+5)] diminuirà ogni volta che una qualunque delle specie del gruppo As(+5) è ridotta a una qualunque delle specie del gruppo As(+3), indipendentemente dalla particolare semireazione e dalle particolari specie che hanno prodotto tale conversione. Pertanto, le concentrazioni dei gruppi registrano la resa complessiva delle numerose semireazioni che possono produrre la trasformazione dell'arsenico, o in generale di un qualunque elemento, fra due diversi stati di ossidazione. Una breve riflessione mostrerà che ciò è appunto quello a cui noi siamo interessati quando, per esempio, aggiungiamo un riducente a una soluzione di Arsenico(+5) con l'intento di ridurlo ad Arsenico(+3). Il grado di riduzione dell'arsenico, i.e., la resa della riduzione, si giudica dalla diminuzione di [As(+5)] e dal corrispondente aumento di [As(+3)]. In definitiva, il grado complessivo di conversione di un elemento fra due stati di ossidazione si può valutare dalla variazione della concentrazione dei gruppi di specie corrispondenti a ciascuno stato di ossidazione.

Quindi, le concentrazioni dei gruppi sono, da un punto di vista pratico, anche più utili delle concentrazioni di singole specie, e, se si fosse in grado di valutare la variazione delle concentrazioni dei gruppi di specie, si potrebbero districare molte questioni che sorgono nelle applicazioni delle reazioni redox.

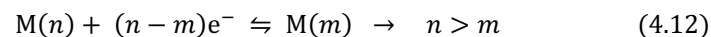
Le concentrazioni dei gruppi di specie in una soluzione si possono valutare molto speditamente, se si trattano i gruppi di specie come specie chimiche reali. In particolare, si può, in astratto, immaginare che la conversione di un elemento fra due stati di ossi-

dazione, che di norma procede attraverso una pletora di semireazioni, avvenga attraverso una singola semireazione che connette i due gruppi di specie corrispondenti ai due stati di ossidazione considerati. Una tale fittizia semireazione in cui compaiono come reagenti e prodotti gruppi di specie, verrà chiamata *semireazione fra gruppi di specie*.

Per esempio, la riduzione Arsenico(+5) → Arsenico(+3), avverrà esclusivamente attraverso l'astratta semireazione fra gruppi di specie (4.11):



In sostanza, la semireazione fra gruppi (4.11), che riduce il gruppo As(+5) al gruppo As(+3), rappresenta e sostituisce tutte le otto semireazioni  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{HAsO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{AsO}_2^-$ ,  $\text{HASO}_4^{2-} \rightarrow \text{HAsO}_2$ ,  $\text{HASO}_4^{2-} \rightarrow \text{AsO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{HAsO}_2$  e  $\text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{AsO}_2^-$  attraverso cui avviene realmente la riduzione dell'arsenico. Evidentemente, per un dato elemento si può scrivere una semireazione fra gruppi per ogni coppia di stati di ossidazione. Una semireazione fra gruppi avrà sempre la seguente forma generale:



in cui  $n$  e  $m$  rappresentano numeri di ossidazione dell'elemento M.

Se noi estendiamo del tutto formalmente l'equazione di Nernst per una semireazione alla ipotetica semireazione fra gruppi di specie (4.11), si avrà:

$$\text{pE} = \text{pE}_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)]}{[\text{As}(+3)]} \quad (4.13)$$

$\text{pE}^{0'}$  (leggi pi E zero segnato) che appare nell'equazione di Nernst (4.13) è chiamato *potenziale standard formale di elettrodo*, benché, al momento, non sia ancora chiaro quale possa essere il suo valore o, anche, se esso sia una costante termodinamica, indipendente dalle condizioni contingenti sotto cui è condotta l'ossidazione o la riduzione dell'elemento, analogamente a un comune potenziale standard di elettrodo. In ogni caso, per definizione, il potenziale standard formale è il potenziale standard formalmente attribuito a una semireazione fra gruppi di specie, e che governa e regola una semireazione fra gruppi di specie, così come un potenziale standard di elettrodo governa e regola una semireazione fra specie chimiche.

Così come per il calcolo del pE e delle concentrazioni di equilibrio delle specie chimiche devono essere noti i potenziali standard di elettrodo delle semireazioni che hanno luogo in una data soluzione, il calcolo del pE e delle concentrazioni di gruppo, richiede che siano noti i potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi di specie, che sono sostituite e usate al posto delle normali semireazioni.

Complessivamente, in quel che segue, la procedura in cui le reazioni redox che avvengono in una data soluzione sono trattate sostituendo a una pletora di semireazioni fra

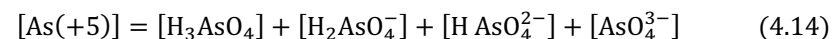
specie, poche semireazioni fra gruppi di specie, e ai loro potenziali standard di elettrodo i potenziali standard formali, sarà chiamata *strategia dei gruppi*.

Il vantaggio dell'uso della strategia dei gruppi deriva dal fatto che il numero di gruppi di specie da considerare è di gran lunga inferiore al numero delle specie. Poiché una qualunque valutazione del decorso delle reazioni redox che avvengono in una data soluzione, è tradotta in un problema matematico in cui le concentrazioni di equilibrio sono le incognite, ciò significa una drastica diminuzione del numero delle incognite da valutare.

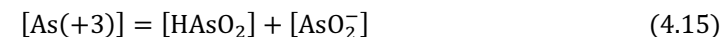
Lo svantaggio fondamentale della strategia dei gruppi deriva dal fatto che i necessari potenziali standard formali variano al variare delle condizioni sotto cui le reazioni redox sono condotte, e devono essere ricalcolati, dai dati della matrice GSO, ogni volta che le condizioni mutano. Infatti, l'applicazione della strategia dei gruppi è inestricabilmente connessa con il calcolo (o la misura) dei potenziali standard formali sotto le descritte condizioni di un dato esperimento o applicazione. Cionondimeno, come si vedrà in quel che segue, i vantaggi, anche semplicemente per descrivere in maniera piana e comprensibile la chimica redox che ha luogo durante un esperimento o applicazione, compensano largamente per gli svantaggi.

#### 4.5 Significato dei potenziali standard formali di elettrodo.

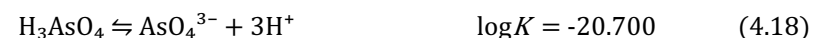
Secondo la definizione dei gruppi As(+5) e As(+3) si ha:



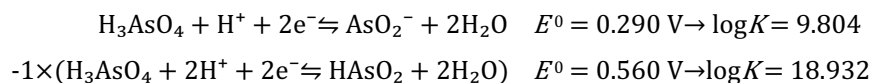
e



Dalla matrice GSOM dell'arsenico di Figura 4.4, si possono facilmente estrarre le seguenti reazioni di dissociazione acida dell'acido arsenico e dell'acido arsenioso, e le corrispondenti costanti di equilibrio:



Infatti, le prime tre reazioni sono contenute nella base e le loro costanti di equilibrio sono già riportati nella prima colonna della matrice GSOM dell'arsenico. La reazione (4.19), di dissociazione acida dell'acido arsenioso, si ottiene dalla seguente combinazione di semireazioni della base della matrice:



Usando le costanti di equilibrio delle reazioni da (4.16) a (4.19), le concentrazioni dei gruppi As(+5) e As(+3) si possono sviluppare nel seguente modo:

$$[\text{As}(+5)] = [\text{H}_3\text{AsO}_3](1 + 10^{-2.24}[\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9.2}[\text{H}^+]^{-2} + 10^{-20.7}[\text{H}^+]^{-3}) \quad (4.20)$$

Analogamente, per il gruppo As(+3), si ha:

$$[\text{As}(+3)] = [\text{HAsO}_2](1 + 10^{-9.128}[\text{H}^+]^{-1}) \quad (4.21)$$

Infine, sostituendo le espressioni (4.20) e (4.21) nell'equazione di Nernst (4.13) per la semireazione fra gruppi As(+5)  $\rightarrow$  As(+3) si ha:

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} + \\ &+ \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3](1 + 10^{-2.24}[\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9.2}[\text{H}^+]^{-2} + 10^{-20.7}[\text{H}^+]^{-3})}{[\text{HAsO}_2](1 + 10^{-9.128}[\text{H}^+]^{-1})} \end{aligned} \quad (4.22)$$

L'equazione (4.22) si può riarrangiare nella forma:

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{HAsO}_2]} + \\ &+ \frac{1}{2} \log \frac{(1 + 10^{-2.24}[\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9.2}[\text{H}^+]^{-2} + 10^{-20.7}[\text{H}^+]^{-3})}{(1 + 10^{-9.128}[\text{H}^+]^{-1})} \end{aligned} \quad (4.23)$$

L'equazione di Nernst, per la riduzione fra specie  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$ , è:

$$\text{pE} = \text{pE}_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + \log [\text{H}^+] + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \quad (4.24)$$

Sottraendo dalla (4.23) la (4.24), il termine  $\frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]}$  si elide e, riarrangiando, si ottiene facilmente la seguente equazione (4.26):

$$\begin{aligned} \text{pE}_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} &= \text{pE}_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + \log [\text{H}^+] + \\ &- \frac{1}{2} \log \frac{(1 + 10^{-2.24}[\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9.2}[\text{H}^+]^{-2} + 10^{-20.7}[\text{H}^+]^{-3})}{(1 + 10^{-9.128}[\text{H}^+]^{-1})} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Un grafico del potenziale standard formale As(+5) $\rightarrow$ As(+3), calcolato dall'equazione (4.26), in funzione del pH è presentato nella Figura 4.5.

Benchè l'equazione (4.26) possa apparire molto complessa, essa semplicemente connette il potenziale standard formale della riduzione fra gruppi As(+5) $\rightarrow$ As(+3) al po-

tenziale standard di elettrodo di una delle semireazioni che essa rappresenta, cioè la riduzione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$ . Infatti, è sempre possibile, estraendo le appropriate reazioni dalla matrice GSO di un elemento, connettere il potenziale standard formale di una semireazione fra gruppi al potenziale standard di una qualunque delle semireazioni che essa rappresenta. A parte ciò, l'equazione (4.26) e la Figura 4.5 mostrano chiaramente un fatto fondamentale, e cioè che il potenziale standard formale di elettrodo non è una costante indipendente dalle condizioni in cui la semireazione fra gruppi è condotta. Esso, dipenderà sempre, se non in casi molto particolari, dal pH della soluzione o, più in generale, dall'*ambiente chimico* in cui la semireazione fra gruppi ha luogo. Nella strategia dei gruppi tutti gli effetti dell'ambiente sono riversati sul valore del potenziale standard formale che cambia al cambiare dell'ambiente, *in primis* il pH, come si vede dalla Figura 4.5.

Cionondimeno, a un dato pH e in un dato ambiente chimico, il potenziale standard formale ha un ben definito valore, che svolge rispetto a una semireazione fra gruppi la stessa funzione svolta da un potenziale standard di elettrodo nei confronti di una normale semireazione. Sotto tali condizioni, una semireazione fra gruppi si può trattare come una normale semireazione, poiché è possibile attribuirle un definito potenziale standard (formale) di elettrodo, e le concentrazioni di gruppo si possono trattare e calcolare come concentrazioni di singole specie.

Quindi, in definitiva, se durante i nostri esperimenti il pH è mantenuto costante con un appropriato tampone e il progredire delle semireazioni non modifica in maniera apprezzabile l'ambiente chimico, che, quindi, si può ritenere costante, noi possiamo sostituire a una pletora di semireazioni, che complessivamente producono l'interconversione di un elemento fra due stati di ossidazione, una singola semireazione fra gruppi, che raccoglie il risultato complessivo dell'operare delle singole semireazioni fra specie nelle concentrazioni di gruppo. Evidentemente ciò produce una drammatica semplificazione delle valutazioni necessarie nei casi in cui il solo dato che interessa è il grado di conversione complessivo di un elemento fra due stati di ossidazione, indipendentemente dalle semireazioni che l'hanno prodotto. Infatti, questo grado complessivo di conversione coincide precisamente con la resa della semireazione fra gruppi che connette i due stati di ossidazione considerati dell'elemento.

Il pH di una soluzione modula finemente il decorso e il progredire (anche cinetico) delle semireazioni, per cui, nella pratica e nelle applicazioni delle reazioni redox, il requisito di un pH costante, per l'uso della strategia dei gruppi, non costituisce una limitazione, poiché un pH costante è mantenuto a prescindere, per esercitare uno stretto controllo dei processi redox ed evitare irripetibili e scarsamente interpretabili effetti indesiderati. Naturalmente, un pH costante in una soluzione è mantenuto agguinando un appropriato tampone AcidoBase (ai valori intermedi di pH), o un eccesso di acido forte (per tamponare a bassi pH), o di base forte (per tamponare ad alti pH). Ovviamente, i componenti del tampone di pH, che devono, per necessità, essere presenti ad elevate concentrazioni nella soluzione, automaticamente impostano

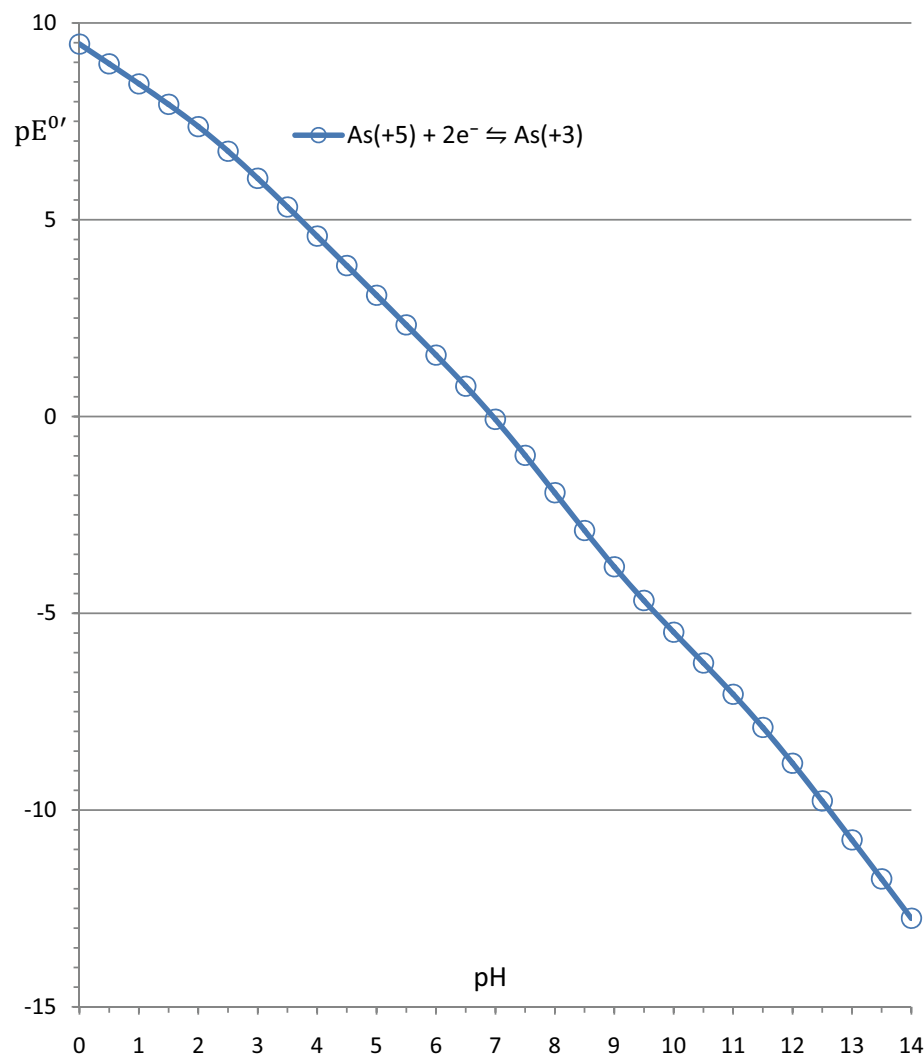


Figura 4.5 - Potenziale standard formale,  $pE_{As(+5) \rightarrow As(+3)}^{0'}$ , della semireazione fra gruppi  $As(+5) + 2e^- \rightleftharpoons As(+3)$ , in funzione del pH (calcolato dall'equazione (4.26) con  $pE_{H_3AsO_4 \rightarrow HAsO_2}^0 = 9.46$ ).

anche un ambiente chimico che resta invariato al progredire delle reazioni redox. Quindi, il requisito di un pH costante include automaticamente e soddisfa anche il requisito di un ambiente chimico invariante imposto dalla strategia dei gruppi.

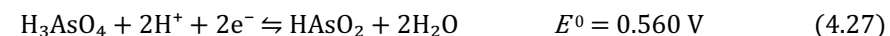
In definitiva, la valutazione del decorso delle reazioni redox sotto ipotetiche condizioni in cui il pH e l'ambiente chimico si modificano al progredire delle semireazioni, è un problema, che può avere interesse accademico per lo studio dei processi redox, ma ha un valore pratico molto marginale. Da ciò si deve capire che il campo di applicazione della strategia dei gruppi è molto ampio, e include quasi tutte le applicazioni pratiche delle reazioni redox, comprese le reazioni redox che hanno luogo in natura e nei sistemi biologici. Anzi, questi ultimi rappresentano un campo elettivo di applicazione della strategia dei gruppi, in quanto le reazioni redox biologiche, che sono indispensabili alla vita, avvengono di norma in fluidi, che possono avere una composizione molto complessa, ma che hanno un pH costante (di solito nell'immediato intorno di 7) e un ambiente chimico invariante costituito da elettroliti, come NaCl, KCl, etc., presenti a concentrazioni elevate. Infatti, non è lontano dal vero dire che i biochimici utilizzano quasi esclusivamente i potenziali standard formali a  $pH = 7$ , di una varietà di sostanze organiche che sono ossidate e ridotte durante le reazioni redox biologiche.

Infine, si può sempre impostare un ambiente chimico invariante in una soluzione di laboratorio aggiungendo un eccesso di un sale inerte, e.g.,  $NaClO_4$ , ma ciò, come detto, non è di norma necessario, se non in casi sporadici.

#### 4.6 Calcolo e uso dei potenziali standard formali di elettrodo

Com'è stato dimostrato nel precedente paragrafo, ricavare un'espressione per un potenziale standard formale in funzione del pH o, più in generale, delle variabili dell'ambiente chimico in cui ha luogo una data semireazione fra gruppi, può essere un esercizio laborioso e alquanto involuto. Tuttavia, in molti casi particolari, che sono di interesse pratico, il valore del potenziale standard formale a un pH di interesse e in un dato ambiente chimico può essere ridotto a un esercizio relativamente semplice.

Considera per esempio il calcolo del potenziale standard formale  $As(+5) \rightarrow As(+3)$  in una soluzione di  $pH = 0$ . A un tale pH, fra le otto semireazioni da (I) a (VIII) (cioè,  $H_3AsO_4 \rightarrow HAsO_2$ ,  $H_3AsO_4 \rightarrow AsO_2^-$ ,  $H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_2$ ,  $H_2AsO_4^- \rightarrow AsO_2^-$ ,  $HAsO_4^{2-} \rightarrow HAsO_2$ ,  $HAsO_4^{2-} \rightarrow AsO_2^-$ ,  $AsO_4^{3-} \rightarrow HAsO_2$  e  $AsO_4^{3-} \rightarrow AsO_2^-$ ) attraverso cui tale riduzione può avvenire, la semireazione (4.27):



largamente predomina sulle altre, tanto che si può assumere, senza commettere errori significativi, che essa sia l'unica che trasforma l'Arsenico(+5) in Arsenico(+3).

La ragione per cui la semireazione (4.27) predomina sulle altre a  $pH = 0$  è molto semplice, e risiede nelle proprietà AcidoBase dell'acido arsenico e dell'acido arsenioso, che sono presentate nel grafico logaritmico AcidoBase di Figura 4.6.

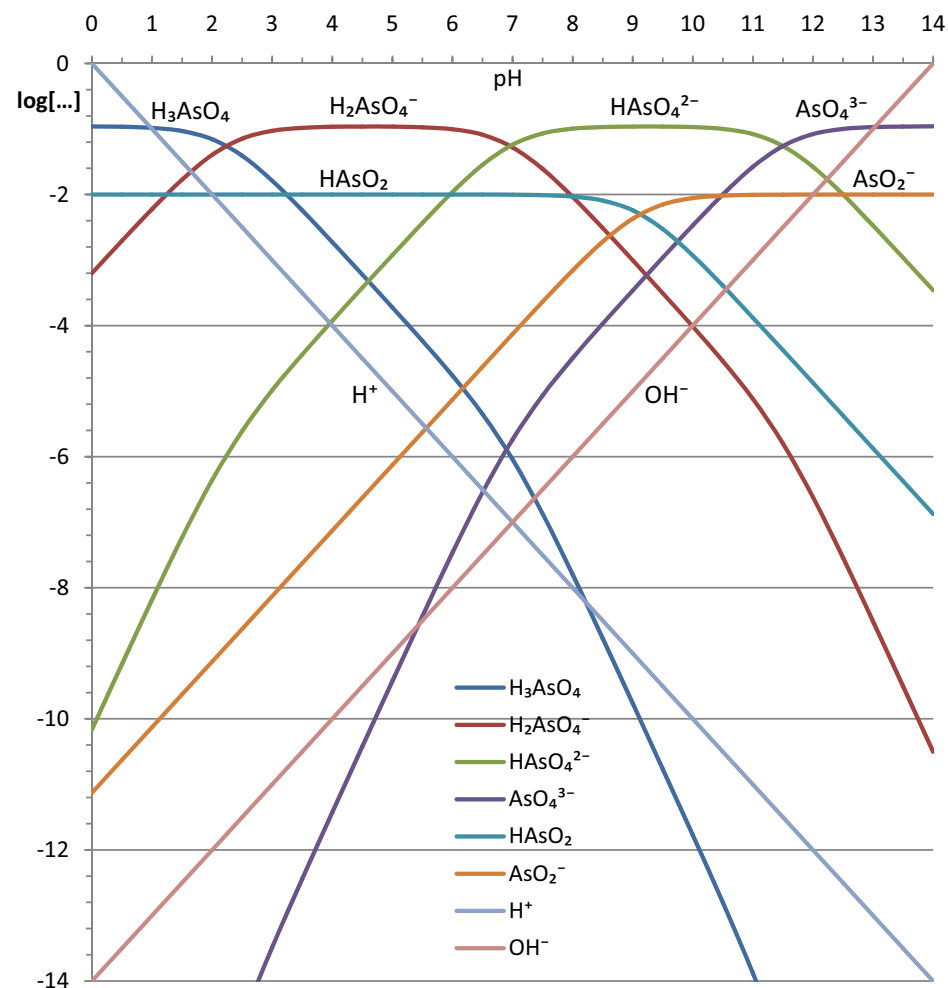


Figura 4.6 – Grafico logaritmico AcidoBase di una soluzione  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0.1 \text{ M} + [\text{HAsO}_2] = 0.01 \text{ M}$ , che dimostra le proprietà AcidoBase di Arsenico(+5) e Arsenico(+3).

A  $\text{pH} = 0$ , l'Arsenico(+5) è presente nella soluzione principalmente sotto forma di  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Del resto la specie  $\text{AsO}_2^-$  è praticamente assente dalla soluzione, e l'Arsenico(+3) è rappresentato esclusivamente da  $\text{HAsO}_2$ . Quindi, le semireazioni che hanno come reagenti specie diverse da  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e/o come prodotti specie diverse da  $\text{HAsO}_2$ , sebbene avvengano, non possono contribuire significativamente alla trasformazione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$ .

Dal punto di vista dei gruppi di specie chimiche, ciò semplicemente significa che, a  $\text{pH} = 0$ , la concentrazione del gruppo  $\text{As}(+5)$  coincide con la concentrazione di  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  e la concentrazione del gruppo  $\text{As}(+3)$  coincide con la concentrazione di  $\text{HAsO}_2$ . Quindi, l'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  si può elaborare nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \text{pE} &= \text{pE}'_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)]}{[\text{As}(+3)]} \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\rightarrow \text{pE} = \text{pE}'_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \quad (4.28) \end{aligned}$$

Se si confronta l'equazione (4.28) con l'equazione di Nernst (4.24) per la semireazione fra specie  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$ :

$$\text{pE} = \text{pE}^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2} + \log [\text{H}^+] + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \quad (4.24)$$

si vede facilmente che, sotto le condizioni descritte:

$$\text{pE}'_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)} = \text{pE}^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2} + \log [\text{H}^+] \quad (4.29)$$

Dall'equazione (4.29) si può vedere che il potenziale standard formale  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$ , a  $\text{pH} = 0$ , coincide con il potenziale standard di elettrodo della semireazione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$  (a meno di effetti indiretti dell'ambiente chimico che qui non sono considerati). Quindi, in definitiva, a  $\text{pH} = 0$ :

$$\text{pE}'_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)} = \text{pE}^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2} = 9.46; \quad \text{pH} = 0$$

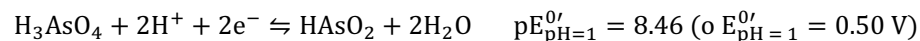
Ciò è esattamente quello che si vede in Figura 4.5. Si può usare la (4.29) anche per calcolare il potenziale standard formale a  $\text{pH} = 1$ , poiché anche a questo pH la semireazione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$  ancora prevale sulle altre. Si ha:

$$\text{pE}'_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)} = \text{pE}^0_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2} - 1 = 8.46; \quad \text{pH} = 1$$

In sostanza, quando si può assumere che la semireazione fra gruppi coincide con una particolare semireazione fra specie, il potenziale standard formale si ottiene semplicemente incorporando nel potenziale standard della semireazione il termine contenente il pH che, eventualmente, compare nell'equazione di Nernst per la semireazione.

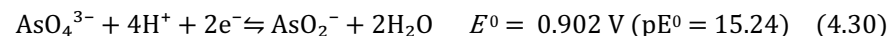
A una semireazione partecipano spesso specie presenti nell'ambiente chimico che non sono né ossidate né ridotte, e.g.,  $H^+$ , leganti che formano complessi con l'elemento che è ridotto, etc.. Se a  $pH = 0$  vi è una semireazione che prevale sulle altre, e fra le specie che partecipano alla semireazione prevalente vi è solo  $H^+$  e  $H_2O$ , oltre alle specie che in effetti si ossidano e si riducono (come nel caso della semireazione (4.27)), il potenziale standard formale, a  $pH = 0$ , della semireazione fra gruppi che la rappresenta sarà sempre uguale al potenziale standard di elettrodo della semireazione prevalente.

I casi in cui una semireazione fra gruppi rappresenta una singola semireazione fra specie sono molto frequenti nella pratica, tanto che spesso, la semireazione fra specie è usata al posto della semireazione fra gruppi. Così, con riferimento al caso precedente si può trovare nella letteratura la seguente espressione:



Tuttavia, è improprio riferire un potenziale standard formale a una semireazione fra specie. Infatti, il potenziale standard formale non caratterizza nessuna semireazione specifica, ma è un'astrazione inventata per semplificare la descrizione della conversione cumulativa fra stati di ossidazione di un elemento. Una tale consuetudine ha lo scopo di compensare per quello che è il peccato originale dell'uso delle semireazioni fra gruppi, e cioè di oscurare completamente le specie chimiche nella soluzione sostituendole con i simboli  $M(\pm n)$ . In ogni caso, nell'equazione di Nernst scritta usando un potenziale standard formale, che invariabilmente si riferisce a una semireazione fra gruppi, non deve comparire altro che le concentrazioni dei due gruppi connessi dalla semireazione fra gruppi o le concentrazioni delle specie chimiche con cui i gruppi, eventualmente, coincidono. Cioè, per esempio,  $[H^+]$  non deve comparire nell'equazione di Nernst in quanto è già stato incorporato nel potenziale standard formale.

Come ulteriore esempio considera la valutazione del potenziale standard formale della semireazione  $As(+5) \rightarrow As(+3)$  a  $pH = 14$ . Sempre sulla base del grafico di Figura 4.6 si può vedere che a  $pH = 14$  la riduzione  $As(+5) \rightarrow As(+3)$  avviene essenzialmente attraverso la semireazione:



L'equazione di Nernst della semireazione (4.30) si scrive:

$$pE = pE_{AsO_4^{3-} \rightarrow AsO_2^-}^0 + 2 \log [H^+] + \frac{1}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_2^-]} \quad (4.31)$$

Il potenziale standard formale, a  $pH = 14$ , della riduzione  $As(+5) \rightarrow As(+3)$  si calcola incorporando il termine  $2 \log [H^+]$  nel potenziale standard formale della semireazione prevalente. Si ha:

$$pE_{As(+5) \rightarrow As(+3)}^{0'} = pE_{AsO_4^{3-} \rightarrow AsO_2^-}^0 + 2 \log [H^+] = 15.24 - 28 = -12.76$$

Che è esattamente ciò che si vede dalla Figura 4.5. Da questo risultato si deve intendere che la riduzione  $As(+5) \rightarrow As(+3)$  è un processo molto sfavorito a  $pH = 14$ , poiché  $As(+3)$  è, a tale  $pH$ , un forte riducente.

Un diverso effetto dell'ambiente di reazione sul potenziale standard formale è illustrato dal seguente caso. Com'è noto, una soluzione standard 0.1 M di  $Na_2H_2EDTA$  è usata come titolante in complessometria. È facile stabilire che una tale soluzione ha un  $pH \approx 4.3$ , e un ottimo potere tamponante. Supponi che in tale soluzione vengano dissolti appropriate quantità pesate dei solfati ferroso e ferrico in modo che, per esempio, nella risultante soluzione  $[Fe^{2+}] = 0.001 \text{ M}$  e  $[Fe^{3+}] = 0.001 \text{ M}$ . La dissoluzione dei sali di ferro non modifica né il  $pH$  né l'ambiente chimico, poiché la concentrazione di  $Na_2H_2EDTA$  è molto maggiore di quella del ferro. L'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi  $Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)$ , che è l'unica semireazione che avviene nella soluzione, si scrive:

$$pE = pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'} + \log \frac{[Fe(+3)]}{[Fe(+2)]} \quad (4.32)$$

I gruppi di specie  $Fe(+3)$  e  $Fe(+2)$  che compaiono nella (4.32) sono composti da una pletera di specie come si può vedere dal seguente Schema 2:

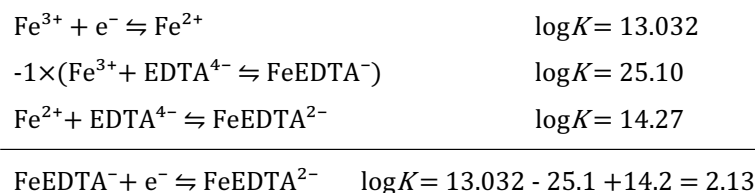
|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Gruppo: $Fe(+3)$ ; $NO = 3$ | Gruppo: $Fe(+2)$ ; $NO = 2$ |
| $Fe(OH)_2^+$                | <b>FeHEDTA<sup>-</sup></b>  |
| $Fe(OH)_2EDTA^{3-}$         | $Fe(OH)_1EDTA^{3-}$         |
| $Fe(OH)_3$                  | $Fe(OH)_2$                  |
| $Fe(OH)_4^-$                | $Fe(OH)_2EDTA^{4-}$         |
| $Fe_2(OH)_2^{4+}$           | $Fe(OH)_3^-$                |
| $Fe_3(OH)_4^{5+}$           | $Fe(OH)_4^{2-}$             |
| $Fe^{3+}$                   | $Fe^{2+}$                   |
| $Fe(OH^-)EDTA^{2-}$         | <b>FeEDTA<sup>2-</sup></b>  |
| $FeHEDTA$                   | $FeOH^+$                    |
| <b>FeEDTA<sup>-</sup></b>   |                             |
| $FeOH^{2+}$                 |                             |

Schema 2– Composizione dei gruppi  $Fe(+3)$  e  $Fe(+2)$  in 0.1 M di  $Na_2H_2EDTA$

Ciò significa che la semireazione fra gruppi  $Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)$  rappresenta molteplici semireazioni fra specie (queste sono tutte le semireazioni che connettono specie sulla sinistra dello Schema 2 a specie sulla destra), che sarebbe persino troppo lungo elencare. Poiché nella soluzione descritta vi è una sola semireazione fra gruppi, non possono avvenire reazioni redox e quindi dalla definizione di gruppi di specie si ha:  $[Fe(+2)] = [Fe^{2+}] = 0.001 \text{ M}$  e  $[Fe(+3)] = [Fe^{3+}] = 0.001 \text{ M}$ . Dalla (4.32) si vede immediatamente, persino senza entrare nel dettaglio di quali specie compongono i gruppi, che il  $pE$  della soluzione coincide con il potenziale standard formale della semireazione

Fe(+3)→Fe(+2) in 0.1 M di Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA. Sperimentalmente, sarebbe quindi sufficiente misurare il pE di una tale soluzione per stabilire il valore di  $pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'}$ .

Viceversa, il calcolo di  $pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'}$ , appare, a prima vista, proibitivo, visto che nella soluzione si possono contare decine di specie e semireazioni fra specie. Tuttavia, un minimo di riflessione, mostrerà che, date le note proprietà complessanti dell'EDTA, nella soluzione considerata il Ferro(+3) sarà presente pressoché esclusivamente sotto forma del suo complesso FeEDTA<sup>-</sup>, che è formato dalla reazione  $Fe^{3+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons FeEDTA^{-}$  |  $\log K = 25.1$ , e il Ferro(+2) sotto forma del suo complesso FeEDTA<sup>2-</sup>, che è formato dalla reazione  $Fe^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons FeEDTA^{2-}$  |  $\log K = 14.27$ . Questa, invero, è una facile previsione sulla base delle proprietà del legante e del metallo. Ciò però significa anche che la semireazione fra gruppi Fe(+3)→Fe(+2) rappresenta essenzialmente la semireazione fra specie FeEDTA<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  FeEDTA<sup>2-</sup>, che prevale sulle numerose altre possibili. Quindi, il potenziale standard formale  $pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'}$  in 0.1 M di Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA coincide con il potenziale standard della semireazione fra specie FeEDTA<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  FeEDTA<sup>2-</sup>. Questo si calcola dalla seguente combinazione di semireazioni e reazioni:



Entro l'approssimazione fatta, si ha infine:

$$pE_{FeEDTA^{-} \rightarrow FeEDTA^{2-}}^{0'} = pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'} = 2.13$$

Il valore calcolato sopra è molto vicino a  $pE_{FeEDTA^{-} \rightarrow FeEDTA^{2-}}^{0'} = 2.223$ , calcolato da *Win-Redox* senza l'approssimazione che la semireazione FeEDTA<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  FeEDTA<sup>2-</sup> sia l'unica che converte, in 0.1 M di NaH<sub>2</sub>EDTA, il ferro fra gli stati di ossidazione +3 e +2. La differenza, di sole 0.1 unità di pE, è dovuta al fatto che la semireazione FeEDTA<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  FeHEDTA<sup>-</sup>, che produce il complesso acido FeHEDTA<sup>-</sup> del Ferro(+2), fornisce un piccolo contributo alla riduzione e ciò provoca un piccolo aumento del potenziale standard formale. In ogni caso il potenziale standard formale della semireazione fra gruppi Fe(+3)→Fe(+2) è oltre 10 unità più basso del potenziale standard della semirazione Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  Fe<sup>2+</sup> |  $pE^{\circ} = 13.032$ . Ciò significa, in pratica, che in 0.1 M di Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA il Ferro(+2) è un riducente enormemente più forte, che in assenza di EDTA.

Un effetto simile a quello prodotto dall'EDTA deve anche operare quando la riduzione del Ferro(+3) è condotta in 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, poiché, nella tavola della serie elettrochimica si possono trovare le seguenti semireazioni:



Il primo valore (0.771 V) è il potenziale standard della riduzione Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>; il secondo (0.438 V) è un potenziale standard formale determinato in un ambiente chimico costituito da 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, che strettamente andrebbe scritto:



Il valore di 0.438 V per il potenziale standard formale della riduzione Fe(+3)→Fe(+2), mostra che al pH e nell'ambiente chimico costituito da 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, il Ferro(+2) è un riducente più forte di quanto ci si possa aspettare sulla base del potenziale standard della semireazione Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>, e che quindi può essere ossidato più facilmente. Questo è un effetto analogo, anche se non così vistoso, a quello prodotto dall'EDTA ed è certamente dovuto alla formazione di complessi fra il ferro e il fosfato.

Tuttavia, il calcolo del potenziale standard formale Fe(+3)→Fe(+2) in 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> è più involuto di quello dell'esempio precedente poiché il fosfato non è un legante così efficace come l'EDTA e sono prodotti numerosi complessi in concentrazioni paragonabili. Ciò anche significa che la semireazione fra gruppi non potrà essere identificata con una singola semireazione fra specie. Cionondimeno, il potenziale standard formale determinato sperimentalmente è tutto ciò che occorre per applicare la strategia dei gruppi e non ha nessuna importanza conoscere quali particolari semireazioni fra specie, siano rappresentate dalla semireazione fra gruppi.

Per esempio, il pE di una soluzione [[Fe<sup>3+</sup>] = 0.025 M + [[Fe<sup>2+</sup>] = 0.05 M in 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> si calcola immediatamente dalla relazione:

$$pE = \frac{0.438}{0.05916} + \log \frac{[Fe(+3)]}{[Fe(+2)]} = 7.40 + \log \frac{0.025}{0.05} = 7.1 \quad (4.33)$$

Un tale calcolo sarebbe enormemente più involuto se basato sulla semireazione Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  Fe<sup>2+</sup> e sul suo potenziale standard.

Considera ora il problema del calcolo del potenziale standard formale in 2 M HCl della semireazione fra gruppi Tl(+3)→Tl(+1), che descrive la riduzione del tallio dallo stato di ossidazione +3 allo stato di ossidazione +1. Il cloruro presente a concentrazione molto elevata nell'ambiente chimico è un ottimo legante per il Tallio(+3) e un legante blando per il Tallio(+1). Il cloruro è un legante monodentato ed è facile prevedere che si formino, in una soluzione 2 M HCl contenente tallio, numerosi clorocomplessi. Inoltre vi saranno sempre gli ubiquitari idrossocomplessi. Nello Schema3 è presentata la lista di specie che compongono i gruppi Tl(+3) e Tl(+1) in HCl.

Sulla base di conoscenze molto generali sulle reazioni di formazione di complessi, si può subito dire che, dato il pH = -0.3 estremamente acido dell'ambiente, gli idrossocomplessi, sebbene presenti non hanno concentrazioni tali da contribuire significativamente alla conversione del tallio. Del resto la concentrazione del legante, Cl<sup>-</sup>, nell'ambiente è molto elevata, 2 M. È un fatto ben stabilito che, eccetto alcuni spora-

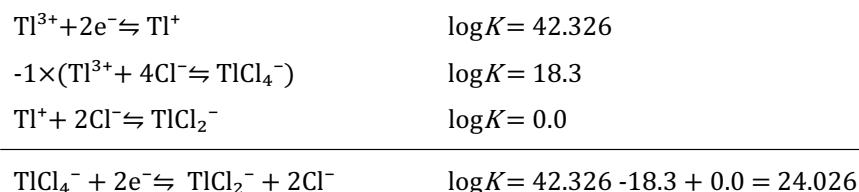


dici casi, in una soluzione in cui la concentrazione del legante è maggiore di 1 M, il complesso con il più alto rapporto metallo legante prevale sugli altri.

|                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Gruppo: TI(+3); NO = 3           | Gruppo: TI(+1); NO = 1         |
| TI(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> | TI <sup>+</sup>                |
| TI(OH) <sub>3</sub>              | TICl                           |
| TI(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | TICl <sub>2</sub> <sup>-</sup> |
| TI(OH)Cl <sup>+</sup>            | TIOH                           |
| TI <sup>3+</sup>                 |                                |
| TICl <sub>2</sub> <sup>+</sup>   |                                |
| TICl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  |                                |
| TICl <sub>3</sub>                |                                |
| TICl <sub>4</sub> <sup>-</sup>   |                                |
| TIOH <sup>2+</sup>               |                                |

Schema 3– Composizione dei gruppi TI(+3) e TI(+1) in HCl.

Sulla base di questo ragionamento del tutto aspecifico, la semireazione fra gruppi TI(+3)→TI(+1) dovrebbe rappresentare principalmente la semireazione fra specie TICl<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ TICl<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2Cl<sup>-</sup>, il cui potenziale standard si può calcolare dalla seguente combinazione di reazioni e semireazioni:



Una costante  $\log K = 24.026$  per una semireazione che consuma 2 elettroni corrisponde a  $\text{pE}^{\circ} = 24.026/2 = 12.01$ . Tuttavia, nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{TICl}_4^{-} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{TICl}_2^{-} + 2\text{Cl}^{-}$  compare il termine  $-\log[\text{Cl}^{-}]$ , che deve essere incorporato nel potenziale standard  $\text{TICl}_4^{-} \rightarrow \text{TICl}_2^{-}$  per calcolare il potenziale standard formale. Infine si ha:

$$\text{pE}_{\text{TI}(+3) \rightarrow \text{TI}(+1)}^{\circ'} = \text{pE}_{\text{TICl}_4^{-} \rightarrow \text{TICl}_2^{-}}^{\circ} - \log[\text{Cl}^{-}] = 12.01 - 0.3 = 11.71$$

Il valore calcolato sopra si accorda abbastanza bene con il valore  $\text{pE}_{\text{TI}(+3) \rightarrow \text{TI}(+1)}^{\circ'} = 11.94$  calcolato da *WinRedox* senza introdurre approssimazioni. La differenza è dovuta al fatto che in 2 M HCl vi sono almeno due semireazioni fra specie che contribuiscono, pressoché in ugual misura, alla riduzione, e cioè  $\text{TICl}_4^{-} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{TICl}_2^{-} + 2\text{Cl}^{-}$  (su cui è stato basato il calcolo) e  $\text{TICl}_4^{-} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{TICl} + 3\text{Cl}^{-}$  (che in effetti è quella che, anche se di poco, prevale).

Prego nota, che la caratteristica distintiva del caso presentato è che, per calcolare il potenziale standard formale della semireazione fra gruppi TI(+3)→TI(+1), dal potenzia-

le standard della semireazione fra specie  $\text{TICl}_4^{-} \rightarrow \text{TICl}_2^{-}$  (assunta, anche se alquanto superficialmente, come coincidente con la semireazione fra gruppi), è stato necessario incorporare nel suo potenziale standard il termine dipendente dal cloruro dell'equazione di Nernst.

////

### PROBLEMA I

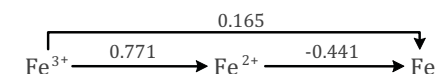
Dalla seguente matrice GSOM dell'uranio estrarre tutte le reazioni e semireazioni della base della matrice ed usarle per costruire il suo diagramma di Latimer a pH = 0:

| U(+6)  | U(+5)                                  | U(+4)                                      | U(+3)                     | U(0)            |
|--|--|--|---------------------------|-----------------|
| *UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   | UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (0.062 V) | U <sup>4+</sup> (0.0157 V)                 | U <sup>3+</sup> (0.0157V) | U(s↓) (-1.44 V) |
| UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> (-5.8)                                 |  | UOH <sup>3+</sup> (0.309 V))               |                           |                 |
| (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sup>3+</sup> (-4.4)              |  | U(OH) <sub>4</sub> (0.0312 V)              |                           |                 |
| (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (-5.6) |  | U(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup> (-0.146 V) |                           |                 |
| (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> <sup>+</sup> (-15.6) |  | U(OH) <sub>4</sub> (s↓)(0.333 V)           |                           |                 |
| UO <sub>2</sub> (OH <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (s↓)(-5.6)             |  |  |                           |                 |

Sulla base del diagramma di Latimer cosa si può dedurre sulla stabilità delle varie specie nelle soluzioni di uranio?

### PROBLEMA II

Trova l'errore nel seguente diagramma di Latimer del ferro:



### PROBLEMA III

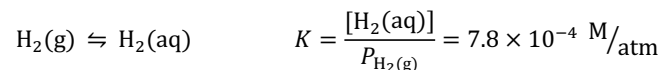
Usando il seguente diagramma dei potenziali standard del cloro a pH = 0 rispondere alle seguenti questioni:



- A quali ioni corrispondono i seguenti nomi: perclorato, clorato, clorito, ipoclorito?
- Qual è il potenziale standard di riduzione dell'acido ipocloroso, HClO, a cloruro?
- Scrivere la reazione bilanciata di disproporzione del cloro ad acido ipocloroso (HClO) e cloruro (Cl<sup>-</sup>), e calcolare il suo potenziale standard di cella e la corrispondente costante di equilibrio.
- La riduzione dell'acido ipocloroso, in condizioni standard, produce principalmente cloro o cloruro?

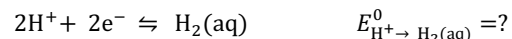
## PROBLEMA IV

A 25 °C l'idrogeno gassoso, H<sub>2</sub>(g), si scioglie in acqua secondo la reazione:



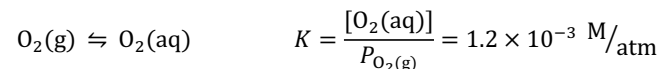
Ciò significa che una soluzione satura di idrogeno alla pressione di 1 atm contiene, a 25 °C, 7.8×10<sup>-4</sup> moli/litro di H<sub>2</sub> dissolto.

Qual è il potenziale standard, a 25 °C, della semireazione di riduzione:



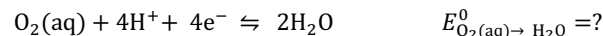
## PROBLEMA V

A 25 °C l'ossigeno gassoso, O<sub>2</sub>(g), si scioglie in acqua secondo la reazione:



Ciò significa che 1 litro di acqua attraverso cui è passato ossigeno alla pressione di 1 atmosfera contiene 1.2×10<sup>-3</sup> moli di O<sub>2</sub> dissolto.

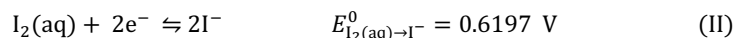
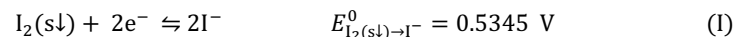
Qual è il potenziale standard, a 25 °C, della semireazione di riduzione:



Usa la tavola delle Serie Elettrochimica per i dati necessari.

## PROBLEMA VI

Lo iodio, I<sub>2</sub>, è un ossidante che è facilmente ridotto a ioduro attraverso le semireazioni (I) o (II):

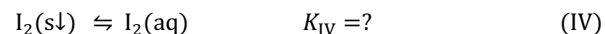


In soluzioni acquose che contengono un eccesso di ioduro lo iodio si trova come triioduro, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, che si forma dalla reazione (III):

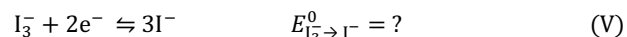


Dai dati sopra riportati, che si riferiscono a una temperatura di 25°C, valutare:

1. La solubilità dello iodio in acqua, che coincide con la costante di equilibrio, K<sub>IV</sub>, della reazione (IV):

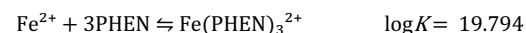
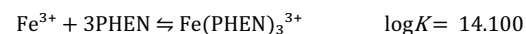


2. Il potenziale standard di riduzione, E<sub>I<sub>3</sub><sup>-</sup> → I<sup>-</sup></sub><sup>0</sup>, del triioduro a iodio, cioè il potenziale standard della semireazione (V):



## PROBLEMA VII

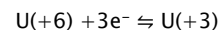
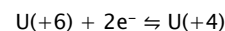
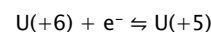
La *fenantrolina* (≡ PHEN) è un chelante organico bidentato che complessa sia il Ferro(+2) che il Ferro(+3) secondo le reazioni:



Se il potenziale standard di elettrodo Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> è 0.771 V a 25 °C, qual è il potenziale standard di elettrodo della semireazione Fe(PHEN)<sub>3</sub><sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> ⇌ Fe(PHEN)<sub>3</sub><sup>2+</sup>?

## PROBLEMA VIII

Dalla matrice GSOM dell'uranio del Problema I, valutare i potenziali standard formali delle seguenti semireazioni fra gruppi in 0.1 M HClO<sub>4</sub>:



Assumi che il perclorato non interagisca, né direttamente né indirettamente con l'uranio nei suoi vari stati di ossidazione e che la concentrazione dell'uranio nella soluzione sia sufficientemente bassa che il pH e l'ambiente chimico non siano modificati dalla conversione dell'uranio fra i suoi vari stati di ossidazione.

////

## Capitolo 5

### Rappresentazioni Grafiche della Matrice GSO di un Elemento.

#### 5.1 Scans di pE

La chimica che si svolge in una soluzione contenente un elemento, M, è il risultato delle semireazioni e reazioni, e dei corrispondenti potenziali standard di elettrodo e costanti di equilibrio, esposte nella sua matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione (matrice GSO). Uno <Scan di pE> è una simulazione eseguita per estrarre la chimica che si cela dietro alla matrice GSO di un dato elemento, che è, a colpo d'occhio, tutt'altro che evidente (eccetto che per gli aspetti qualitativi, concernenti gli stati di ossidazione osservati e le specie dell'elemento in ciascuno dei suoi stati di ossidazione)

Per definizione, durante uno scan di pE, il pE di una soluzione, che contiene la specie primitiva di un elemento a un'assegnata concentrazione analitica, è modificato sistematicamente e indipendentemente, fra un valore iniziale e un valore finale scelti arbitrariamente, in modo che l'elemento venga convertito fra le varie specie che contengono l'elemento nei suoi vari stati di ossidazione. Per ogni valore del pE vengono calcolate le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che si possono formare (esposte nella matrice GSO). I risultati di uno scan di pE si possono, poi, presentare graficamente riportando, per ciascuna specie presente nella soluzione, il log della sua concentrazione di equilibrio in funzione del pE (grafico  $\log[\dots] \rightarrow pE$ ). In quel che segue, per brevità, il grafico  $\log[\dots] \rightarrow pE$ , derivato da uno scan di pE, verrà chiamato *grafico redox*. Prego nota, che durante uno scan di pE, in aggiunta alle specie che contengono l'elemento considerato, saranno sempre presenti nella soluzione  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$  e  $O_2$  che sono formati dalle reazioni AcidoBase e redox dell'acqua.

Benché ciò possa a prima vista non essere evidente, uno scan di pE, anche se basato sulla matrice minima di un elemento (matrice GSOM), che, per definizione, contiene solo le specie formate dall'elemento con i costituenti dell'acqua (i.e., idrogeno e ossigeno), è una simulazione complessa in cui sono dimostrate sia le primordiali caratteristiche redox sia le caratteristiche AcidoBase dell'elemento. Un grafico redox, che rappresenta uno scan di pE è, analogamente, una figura complessa contenente tante curve quante sono le specie esposte nella matrice GSO, più, ovviamente, le curve di  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2$  e  $O_2$ .

È ben noto che l'utilità di un grafico diminuisce esponenzialmente con il tempo necessario per tracciarlo. L'utilità pratica dei grafici redox dipende dal fatto che essi si possono calcolare e tracciare molto facilmente con l'applicazione windows *WinRedox* allegata al presente libro. Tuttavia, la traduzione del contenuto di un grafico redox in fatti concreti della chimica dell'elemento richiede una certa esperienza e alcune indicazioni. Prego considera i seguenti punti.

#### Risposte ai problemi del Capitolo 4

| Problemal    | $UO_2^{2+} \xrightarrow{+0.042} UO_2^+ \xrightarrow{+0.612} U^{4+} \xrightarrow{-0.607} U^{3+} \xrightarrow{-1.798} U$   |
|--------------|--|
|              | $UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+ \quad \log K = -5.800$   |
|              | $2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+ \quad \log K = -5.600$   |
|              | $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)^{3+} + H^+ \quad \log K = -4.400$   |
|              | $3UO_2^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+ \quad \log K = -15.600$   |
|              | $UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH^-)_2(s \downarrow) + 2H^+ \quad \log K = -5.600$   |
|              | $UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+ \quad E^\circ = 0.062 \text{ V}$  |
|              | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \quad E^\circ = 0.0157$   |
|              | $UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons UOH^{3+} + H_2O \quad E^\circ = 0.309 \text{ V}$   |
|              | $UO_2^{2+} + 2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons U(OH)_4 \quad E^\circ = 0.0312 \text{ V}$   |
|              | $UO_2^{2+} + 2e^- + 3H_2O \rightleftharpoons U(OH)_5^- + H^+ \quad E^\circ = -0.146 \text{ V}$   |
|              | $UO_2^{2+} + 2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons U(OH)_4(s \downarrow) \quad E^\circ = 0.333 \text{ V}$  |
|              | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O \quad E^\circ = 0.0157 \text{ V}$   |
|              | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons U(s \downarrow) + 2H_2O \quad E^\circ = -1.44 \text{ V}$   |
| Problemall   | $Fe^{3+} \rightarrow Fe(s \downarrow) \mid E^\circ = -0.037 \text{ V}$   |
| Problemalll  | $ClO_4^-$ (perclorato), $ClO_3^-$ (clorato), $ClO_2^-$ (clorito), $ClO^-$ (ipoclorito);<br>$E^\circ(HClO \rightarrow Cl^-) = 1.42 \text{ v}$ ;<br>$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + Cl^- + H^+$ ; $E^\circ = 1.36 - 1.48 = -0.12$ ( $\log K = -4.1$ );<br>La riduzione di HClO con idrogeno produce $Cl^-$ ;  |
| ProblemaIV   | $E_{H^+ \rightarrow H_2(aq)}^\circ = -0.092 \text{ volt}$  |
| ProblemaV    | $E_{O_2(aq) \rightarrow H_2O}^\circ = 1.272 \text{ volt}$  |
| ProblemaVI   | Solubilità $I_2(s \downarrow) = 0.00133 \text{ M}$ ; $E_{I_3^- \rightarrow I^-}^\circ = 0.536 \text{ volt}$  |
| ProblemaVII  | $E^\circ = 1.108 \text{ V}$ ;  |
| ProblemaVIII | $U(+6) + e^- \rightleftharpoons U(+5) \rightarrow E^\circ = 0.062 \text{ V}$<br>$U(+6) + 2e^- \rightleftharpoons U(+4) \rightarrow E^\circ = 0.224 \text{ V} \rightarrow$<br>$\rightarrow$ (reazione prevalente $UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons UOH^{3+} + H_2O$ )<br>$U(+6) + 3e^- \rightleftharpoons U(+3) \rightarrow E^\circ = -0.064 \text{ V}$ |

| Fe(+3)   | Fe(+2)                                       | Fe(0)             |
|--|--|-------------------|
| *Fe <sup>3+</sup>  | Fe <sup>2+</sup> (0.771 V)                   | Fe(s↓) (-0.037 V) |
| FeOH <sup>2+</sup> (-2.020)                              | FeOH <sup>+</sup> (0.206 V)                  |                   |
| Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (-5.75)                 | Fe(OH) <sub>2</sub> (-0.447 V)               |                   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> (-15.0)                              | Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (-1.121 V)  |                   |
| Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (-22.7)                 | Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-1.974 V) |                   |
| Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> (-6.288) |  |                   |
| Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> (-2.894) |  |                   |
| Fe(OH) <sub>3</sub> (s↓) (-0.189)                        | Fe(OH) <sub>2</sub> (s↓) (0.0075 V)          |                   |

Base della matrice degli stati di ossidazione del ferro:

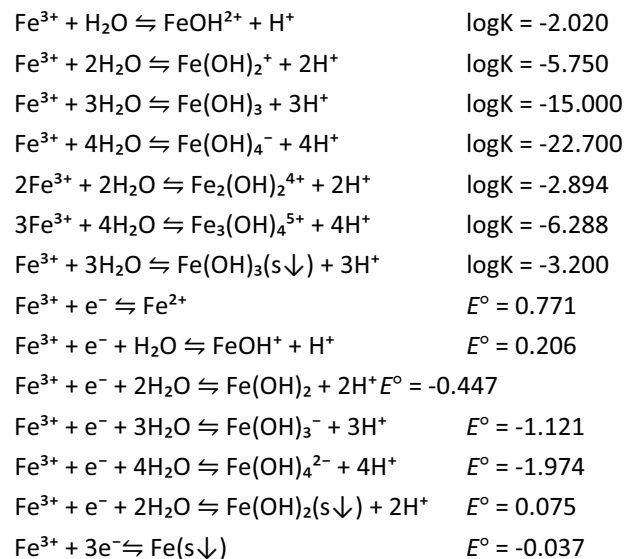


Figura 5.1 – Matrice GSOM del ferro e reazioni e semireazioni della base della matrice.

## 1. Specie e Componenti

Le specie chimiche esposte nella matrice GSO di un elemento sono considerate formate da *componenti* presenti nella soluzione. Cioè i componenti sono i *mattoni* da cui tutte le altre specie, presenti nella soluzione, derivano attraverso una semireazione o reazione.

Com'è facile evincere dalla precedente discussione sulla matrice GSO di un elemento e dalle corrispondenti semireazioni e reazioni della base, la *specie primitiva* è, per assunto, il componente da cui sono formate tutte le specie che contengono l'elemento. Per esempio, nel caso della matrice GSOM del ferro, che è ripresentata insieme alle semireazioni e reazioni della sua base nella Figura 5.1, Fe<sup>3+</sup> è il componente da cui sono considerate derivare tutte le specie che contengono ferro attraverso le semireazioni e reazioni della base della matrice.

In aggiunta a ciò, in quel che segue, saranno sempre considerati come componenti l'acqua, H<sup>+</sup> e gli elettroni. OH<sup>-</sup> è considerata una specie chimica formata dalla reazione H<sub>2</sub>O - H<sup>+</sup> ⇌ OH<sup>-</sup>.

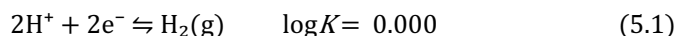
Nel presente contesto, una soluzione è considerata completamente e univocamente specificata se sono assegnate le concentrazioni analitiche di tutti i componenti, eccetto l'acqua, la cui concentrazione è considerata costante ed omessa dalla legge di azione di massa. Quindi, in definitiva, una soluzione è specificata assegnando le concentrazioni analitiche della specie primitiva dell'elemento considerato, la concentrazione analitica di H<sup>+</sup>, i.e., [[H<sup>+</sup>]], e degli elettroni, i.e., [[e<sup>-</sup>]]. Prego nota, che la concentrazione analitica degli elettroni è espressa in moli/l come la concentrazione di qualunque altro componente della soluzione. [[H<sup>+</sup>]] è detto *eccesso analitico dei protoni* e si può pensare che coincida con la concentrazione di acido forte introdotto nella soluzione. Poiché H<sup>+</sup> può solo essere veicolato in una soluzione attraverso un acido, noi assumeremo che l'anione dell'acido usato per veicolarlo serva esclusivamente allo scopo di introdurre i protoni, e non interagisca con i componenti della soluzione, per esempio, attraverso reazioni di formazione di complessi. Infatti, ciò originerebbe nella soluzione nuove specie oltre a quelle presenti nella matrice GSOM che qui si vuole rappresentare. Nella pratica, un anione che soddisfa assai da vicino il requisito imposto è l'anione perclorato, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Pertanto, si può pensare che [[H<sup>+</sup>]] coincida con la concentrazione di acido perclorico. Tuttavia, [[H<sup>+</sup>]] può anche essere negativo. Un eccesso analitico negativo dei protoni specifica, in pratica, una soluzione che contiene un eccesso di OH<sup>-</sup>. L'aggiunta di OH<sup>-</sup> diminuisce [[H<sup>+</sup>]] poiché, secondo la reazione H<sub>2</sub>O - H<sup>+</sup> ⇌ OH<sup>-</sup>, l'introduzione di una mole di OH<sup>-</sup> equivale analiticamente alla sottrazione dalla soluzione di una mole di H<sup>+</sup>. Qualche esempio basato sulla matrice minima degli stati di ossidazione del ferro, di Figura 5.1, chiarirà il modo in cui le concentrazioni analitiche, i.e., [[...]], che specificano la composizione analitica di una soluzione sono assegnate dai dati della preparazione della soluzione.

Se si prepara una soluzione sciogliendo un sale di Ferro(+3) in acqua in modo da avere una concentrazione di ferro 0.1 M, la soluzione risultante sarà:  $[[Fe^{3+}]] = 0.1 \text{ M} + [[H^+]] = 0 \text{ M} + [[e^-]] = 0 \text{ M}$ . Tuttavia, se si scioglie un sale di Ferro(+2), in modo da avere la stessa concentrazione di ferro, la soluzione sarà:  $[[Fe^{3+}]] = 0.1 \text{ M} + [[H^+]] = 0 \text{ M} + [[e^-]] = 0.1 \text{ M}$ . In pratica,  $0.1 \text{ M} [[Fe^{3+}]] + 0.1 \text{ M} [[e^-]] \equiv 0.1 \text{ M} [[Fe^{2+}]]$ , ma la soluzione va specificata dando le concentrazioni analitiche di  $Fe^{3+}$  e di  $e^-$  (che sono i componenti) e non dando la concentrazione di  $Fe^{2+}$  (che è solo una specie formata dalla semireazione  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ). Per la stessa ragione una soluzione preparata aggiungendo 0.1 M di NaOH a una soluzione 0.1 M di  $Fe^{2+}$ , deve essere specificata come:  $0.1 \text{ M} [[Fe^{3+}]] + 0.1 \text{ M} [[e^-]] - 0.1 \text{ M} [[H^+]]$ . Infatti, benché  $-0.1 \text{ M} [[H^+]] \equiv 0.1 \text{ M} [[OH^-]]$ , occorre specificare la concentrazione analitica di  $H^+$  (che è il componente) e non la concentrazione di  $OH^-$  (che è solo una specie formata dalla reazione  $H_2O - H^+ \rightleftharpoons OH^-$ ). Analogamente, l'aggiunta di una certa concentrazione analitica di idrogeno,  $[[H_2(aq)]]$ , a una soluzione, corrisponde a un incremento di  $[[e^-]]$  e  $[[H^+]]$  pari al doppio della concentrazione dell'idrogeno (in quanto l'idrogeno è una specie formata dalla semireazione  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(aq)$ ). L'ossigeno è una specie formata attraverso la semireazione  $2H_2O - 4H^+ - 4e^- \rightleftharpoons O_2(aq)$ ; pertanto l'aggiunta a una soluzione di una certa concentrazione di ossigeno,  $[[O_2(aq)]]$ , corrisponde a una diminuzione di  $[[e^-]]$  e  $[[H^+]]$  pari a quattro volte la concentrazione di ossigeno.

Per specificare uno scan di pE eseguito per rappresentare la matrice GSOM di un elemento, è solo necessario assegnare la concentrazione della specie primitiva e l'eccesso analitico dei protoni nella soluzione, poiché, durante uno scan di pE, la concentrazione analitica degli elettroni, i.e.,  $[[e^-]]$ , è una variabile che viene modificata in modo da ottenere il valore del pE imposto. Si può immaginare che, durante uno scan di pE, elettroni sono iniettati o estratti dalla soluzione, secondo necessità, per conseguire il pE arbitrariamente fissato.

## 2. Concentrazioni di gas

È usuale esprimere la concentrazione in una soluzione, di sostanze che esistono come gas a temperatura e pressione ambiente, attraverso la loro pressione parziale in atmosfere. Infatti, la pressione parziale dei gas è usata al posto delle loro concentrazioni nell'espressione della legge di azione di massa di reazioni e semireazioni a cui partecipano gas. Tuttavia, in quel che segue, noi abbiamo fatto la scelta di esprimere la concentrazione di qualunque sostanza dissolta in una soluzione sulla scala molare. Ciò richiede che i valori delle costanti di equilibrio di semireazioni e reazioni a cui partecipano gas vengano convertite alla scala molare. Per esemplificare la procedura noi consideriamo la semireazione di riferimento:



La costante di equilibrio della semireazione (5.1) è:

$$K_{H^+ \rightarrow H_2(g)} = \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2 \{e^-\}^2} = 1.00 \frac{\text{atm}}{\text{M}^2} \quad (5.2)$$

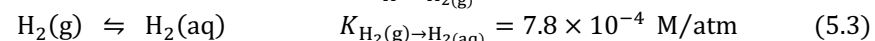
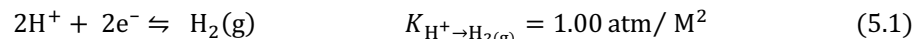
Tuttavia,  $H_2(g)$  è in equilibrio con l'idrogeno dissolto nella soluzione attraverso la reazione:



la cui costante di equilibrio si scrive:

$$K_{H_2(g) \rightarrow H_2(aq)} = \frac{[H_2(aq)]}{P_{H_2}(g)} = 7.8 \times 10^{-4} \frac{\text{M}}{\text{atm}} \quad (5.4)$$

In pratica, la costante di equilibrio della reazione (5.4) coincide con la concentrazione di  $H_2(aq)$  in una soluzione su cui grava una pressione di idrogeno di 1 atmosfera (i.e.,  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ ). Questo dato è di solito riferito come *solubilità dell'idrogeno a pressione atmosferica*. Per esempio, la soluzione standard per l'attività dell'elettrone, che è, per definizione, una soluzione equilibrata con idrogeno alla pressione di 1 atm, è, in sostanza, una soluzione in cui la concentrazione dell'idrogeno è  $7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  (a  $25^\circ \text{C}$ ). Combinando la semireazione (5.1) con la reazione (5.3), si può calcolare la costante di equilibrio della semireazione:  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(aq)$ . Si ha:



Una costante  $\log K = -3.11$ , per una semireazione che consuma 2 elettroni, corrisponde a un potenziale standard di elettrodo di  $-3.11 \times 0.05916/2 = -0.092 \text{ V}$ .

Analogamente, la reazione  $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$  ha una costante di equilibrio di  $1.2 \times 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$ , per cui la solubilità dell'ossigeno in acqua, a pressione atmosferica, è  $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  (circa il doppio di quella dell'idrogeno). Combinando la solubilità dell'ossigeno a pressione atmosferica con l'usuale semireazione  $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$  della tavola della SE, si può calcolare per la semireazione  $O_2(aq) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$  una costante di equilibrio  $\log K = 86.00$  ( $\equiv E^\circ = 1.272 \text{ V}$ )

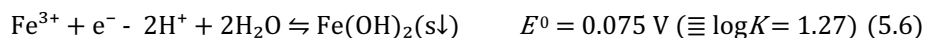
Se si assume che la soluzione sia tenuta in un recipiente aperto all'atmosfera, com'è normalmente il caso, la concentrazione molare di un gas nella soluzione non può in nessun caso eccedere la sua solubilità a pressione atmosferica, poiché il gas in eccesso viene liberato nell'atmosfera. Solo se si impone sulla soluzione una pressione maggiore di 1 atmosfera, sarà possibile avere concentrazioni di un gas al di sopra della sua solubilità a pressione atmosferica. Per esempio, se le reazioni vengono eseguite in un recipiente aperto, la massima concentrazione di idrogeno in una soluzione sarà  $\approx 7.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  e la massima concentrazione di ossigeno  $\approx 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Questi fatti hanno conseguenze pratiche importanti per interpretare uno scan di pE, come si vedrà più avanti.

### 3. Precipitazione di solidi

Anche nella matrice GSOM di un elemento saranno, in generale, presenti diversi solidi che si possono formare dall'elemento e dai componenti sempre presenti in acqua, cioè,  $e^-$ ,  $H^+$  e  $H_2O$  (vedi, per esempio, la Figura 5.1). Si deve dedicare particolare attenzione alle semireazioni o reazioni in cui sono formate fasi solide. Infatti, mentre le specie solubili, che si possono formare dai dati componenti, sono supposte sempre essere presenti all'equilibrio, in qualunque soluzione dei componenti, sebbene a concentrazioni evanescentemente piccole, i solidi possono essere formati oppure no. Cioè, sono possibili stati di equilibrio in cui i solidi sono del tutto assenti. Pertanto, la relazione fra le concentrazioni di equilibrio dei componenti, derivata dalla LAM applicata a una semireazione o reazione in cui è formato un solido, deve essere soddisfatta solo nel caso che il solido sia presente all'equilibrio.

Per esempio considera la semireazione:



in cui è formato l'idrossido di Ferro(+2) dai componenti  $Fe^{3+}$ ,  $e^-$ ,  $H^+$  e  $H_2O$ . La legge di azione di massa applicata alla semireazione (5.6) fornisce la seguente relazione (5.7) fra le concentrazioni di equilibrio dei componenti:

$$\frac{1}{[Fe^{3+}][H^+]^{-2}\{e^-\}} = K_{Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_2(s\downarrow)} = 10^{1.27} \quad (5.7)$$

La relazione (5.7) è interpretata nel seguente modo. Una soluzione in cui il membro di sinistra dell'equazione (5.7) eccede il valore di  $K_{Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_2(s\downarrow)}$  è una soluzione *sovrasatura* da cui precipiterà  $Fe(OH)_2(s\downarrow)$ . Per contro,  $Fe(OH)_2(s\downarrow)$  non sarà formato, e non sarà presente all'equilibrio, se il membro di sinistra dell'equazione (5.7) è minore di  $K_{Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_2(s\downarrow)}$ . In quest'ultimo caso, la soluzione è detta *insatura* rispetto a  $Fe(OH)_2(s\downarrow)$  e la relazione (5.7) non deve essere verificata all'equilibrio.

Si può scrivere una relazione del tipo (5.7) per ciascun solido che può essere formato dai componenti dati. Quindi, in definitiva, solo le soluzioni insature rispetto a tutti i solidi che si possono formare sono stabili. Per contro, le soluzioni sovrasature sono instabili. Da una soluzione sovrasatura precipiteranno uno o più solidi, e lo stato finale sarà uno stato di equilibrio eterogeneo, in cui la soluzione è in equilibrio con il solido o i solidi precipitati. Solo negli stati eterogenei di equilibrio devono essere verificate le relazioni fra le concentrazioni di equilibrio dei componenti derivate dalla LAM applicata alle semireazioni o reazioni di formazione dei solidi precipitati.

L'*indice di saturazione* di  $Fe(OH)_2(s\downarrow)$ ,  $IS_{Fe(OH)_2(s\downarrow)}$ , è definito nel seguente modo:

$$IS_{Fe(OH)_2(s\downarrow)} = K_{Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_2(s\downarrow)} \times ([Fe^{3+}][H^+]^{-2}\{e^-\}) \quad (5.8)$$

e si può definire in maniera analoga l'IS di ciascun solido che può essere formato da dati componenti. Quanto detto sopra equivale a dire che una soluzione in cui l'indice di saturazione di un solido è maggiore o uguale a uno (i.e.,  $IS \geq 1$ ) è una soluzione sovrasatura, e quindi instabile, da cui precipiterà il solido, e lo stato finale di equilibrio sarà uno stato di equilibrio eterogeneo. Per contro, una soluzione in cui  $IS < 1$ , per tutti i solidi che si possono formare, è insatura e, quindi, in uno stato di equilibrio stabile. Infine, per capire se un solido sarà formato o no da un'assegnata soluzione e se all'equilibrio la legge di azione di massa per la reazione di formazione di tale solido deve essere verificata, è sufficiente calcolare il suo indice di saturazione.

Il problema con l'applicazione pratica di questo criterio di formazione dei solidi è che, come si vede dall'equazione (5.8), l'indice di saturazione è definito in termini di concentrazioni di equilibrio dei componenti, i.e., [...], e non delle loro concentrazioni analitiche, i.e., [[...]]. Pertanto, è impossibile calcolare l'IS di un solido, che possa essere formato dai componenti presenti, dalla composizione analitica di una soluzione. Nella pratica, per aggirare questo ostacolo, il calcolo dello stato di equilibrio di un'assegnata soluzione viene eseguito una prima volta sotto l'assunzione che i possibili solidi non siano formati, cioè senza usare le relazioni derivate dalla LAM applicata alle reazioni di formazione dei solidi (e.g., equazione (5.7)). Da un tale calcolo risultano le concentrazioni di equilibrio dei componenti che sono, quindi, usate per valutare l'IS di ciascun solido che può essere formato. Se si trova che la soluzione è sovrasatura rispetto a un particolare solido, il calcolo è ripetuto una seconda volta imponendo che sia verificata la relazione fra le concentrazioni dei componenti derivata dalla LAM applicata alla reazione di formazione del solido, cioè lasciando che il solido precipiti dalla soluzione.

Per esempio, nel caso di una soluzione 0.01 M  $[Fe^{3+}]$  + 0.01 M  $[e^-]$  + 0.05 M  $[H^+]$ , si deve eseguire il calcolo della composizione di equilibrio assumendo che nessuno dei tre solidi,  $Fe(s\downarrow)$ ,  $Fe(OH)_2(s\downarrow)$  e  $Fe(OH)_3(s\downarrow)$ , esposti nella matrice GSOM del ferro di Figura 5.1, sia precipitato. Un tale calcolo produce valori per  $[Fe^{3+}]$ ,  $\{e^-\}$  e  $[H^+]$ , che sono usati per calcolare gli indici di saturazione  $IS_{Fe(s\downarrow)}$ ,  $IS_{Fe(OH)_2(s\downarrow)}$  e  $IS_{Fe(OH)_3(s\downarrow)}$ . Se tutti gli IS sono minori di uno, lo stato di equilibrio calcolato è stabile e non è necessario alcun calcolo ulteriore. Se, per contro, uno, o più, degli IS è maggiore di uno, lo stato di equilibrio calcolato è instabile e il calcolo deve essere ripetuto assumendo che i solidi per cui  $IS \geq 1$  precipitano (cioè, imponendo che nello stato finale di equilibrio eterogeneo sia verificata la relazione derivata dalla LAM applicata alla reazione di formazione dei solidi precipitati).

Durante uno scan di pE eseguito per rappresentare la matrice GSOM di un elemento, in ciascun punto calcolato dello scan, può precipitare uno o più dei solidi esposti nella matrice. Quindi, ciascun punto dello scan deve prima essere calcolato sotto l'assunzione che non vi sia precipitazione. Poi, di ciascun solido deve essere calcolato l'IS, e i solidi per cui  $IS \geq 1$  devono essere lasciati precipitare e si deve calcolare la composizione della soluzione nello stato di equilibrio eterogeneo finale. Una tale procedura è possibile, anche se laboriosa, e può essere implementata da *WinRedox*.



Tuttavia, la precipitazione di un solido da una soluzione altera drammaticamente la composizione della soluzione che viene depauperata dai componenti trasferiti nel solido, la cui concentrazione nella soluzione, nello stato finale di equilibrio eterogeneo, può essere anche lontanissima dalla concentrazione iniziale. Per esempio, la precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$ , che trasferisce il ferro dalla soluzione al precipitato, può ridurre a un valore molto basso la concentrazione di ferro in una soluzione.

Nella pratica, la precipitazione di un solido è considerata una sorta di incidente di percorso, e il chimico è solo interessato a sapere se, a seguito di certe manipolazioni di una soluzione, sia prevista o meno la precipitazione di uno o più dei possibili solidi e, eventualmente, stabilire se questa può essere evitata. La composizione della soluzione nello stato finale di equilibrio eterogeneo è di solito di nessun interesse, eccetto i casi in cui la composizione della soluzione è di proposito manipolata per precipitare un particolare solido.

Sulla base di questa constatazione, noi adotteremo, per gli scans di pE presentati in quel che segue, la seguente strategia di trattamento dei solidi. Lo scan di pE è eseguito senza consentire ai solidi di precipitare, e lasciando che la soluzione, eventualmente, diventi sovrasatura. Per ogni solido che può essere formato, viene, però, calcolato, in ogni punto dello scan, l'indice di saturazione (IS). Nel grafico che rappresenta lo scan di pE viene inserita, per ogni solido, una curva che rappresenta  $\log(\text{IS})$ , lungo lo scan di pE. Quando l'indice di saturazione di un dato solido è inferiore a uno, i.e.,  $\log(\text{IS}) < 0$ , la soluzione è insatura e il solido considerato non precipita dalla soluzione. Per contro, se  $\text{IS} \geq 1$ , i.e.,  $\log(\text{IS}) \geq 0$ , la soluzione è sovrasatura ed è prevista la precipitazione del solido dalla soluzione. Poiché, gli IS possono diventare molto grandi, per evitare che la curva che li rappresenta esca dall'area grafica, noi adotteremo la convenzione di normalizzare a uno tutti gli indici di saturazione maggiori di uno. Cioè, in pratica, una soluzione in un dato punto dello scan è sovrasatura, rispetto a un particolare solido, se  $\log(\text{IS}) = 0$ . Quindi, nel grafico  $\log[\dots] \rightarrow \text{pE}$ , saranno sovrasature rispetto a un particolare solido tutte le soluzioni in cui la curva del solido intercetta l'ascissa. Con questa strategia di trattamento dei solidi, le curve dei solidi servono solo per fornire il warning che, da una data soluzione, è prevista la precipitazione di un particolare solido, ma lo scan è eseguito come se i solidi non potessero essere formati e la loro presenza non ha alcun effetto sullo scan e sulle curve delle specie solubili.

Questo modo di gestire i solidi durante lo scan di pE è il modo più pratico e più utile, poiché evita gli stravolgimenti prodotti, nel grafico redox, dalla precipitazione di uno o più solidi, che oscurano la chimica dell'elemento nella soluzione, che è ciò che, principalmente, qui si vuole rappresentare. Tuttavia, chi interpreta il grafico redox può giudicare, dalle curve  $\log(\text{IS})$  dei solidi che si possono formare dai dati componenti, se la soluzione in un dato punto dello scan è in uno stato di equilibrio stabile o se è sovrasatura rispetto a uno o più solidi.

## 5.2 Interpretazione dei grafici redox ( $\log[\dots] \rightarrow \text{pE}$ )

La Figura5.2, derivata da uno scan di pE, esteso da  $\text{pE} = 23$  a  $\text{pE} = -10$ , di una soluzione  $[[\text{Fe}^{3+}] = 0.001 \text{ M} + [[\text{H}^+] = 0$ , è una rappresentazione grafica della matrice GSOM del ferro di Figura5.1, da cui si può avere un'idea dell'aspetto che può avere un grafico redox,  $\log[\dots] \rightarrow \text{pE}$ .

Sia dal grafico sia da un'esplorazione della matrice GSOM del ferro (Figura5.1), si può vedere che il ferro può formare complessivamente, dai dati componenti, nei suoi tre stati di ossidazione, 12 specie solubili e 3 fasi solide. Il grafico contiene, quindi,  $15 + 4 = 19$  curve. La Figura5.2 appare confusa e difficile da comprendere. Cionondimeno, essa è molto precisa e mostra esattamente ciò che succederebbe alla soluzione di  $\text{Fe}^{3+}$  qualora il suo pE venisse modificato iniettando o estraendo elettroni (che è l'ipotetica operazione eseguita per modificare il pE durante uno scan).

Infatti, se, per esempio, si segue la curva di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  si potrà vedere che la soluzione diventa presto sovrasatura rispetto all'idrossido di Ferro(+3), che precipiterà dalla soluzione. Ciò si deduce dal fatto che la curva che rappresenta  $\text{IS}_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)}$  intercetta l'ascissa in un ampio range di pE. La precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  è dovuta al fatto che il pH della soluzione aumenta durante la scansione del pE, a causa di semireazioni che consumano protoni, come si può vedere seguendo la curva di  $\text{H}^+$ . Questa deriva dal pH della soluzione è una delle cause che contribuiscono all'aspetto confuso della Figura5.2. Infatti, la variazione di pH durante lo scan sovrappone agli effetti della variazione di pE, che sono, in effetti, quelli che si vogliono osservare, gli effetti della variazione di pH, che modifica la posizione degli equilibri AcidoBase, e che non sono di diretto interesse durante uno scan di pE.

Nella pratica, una reazione redox sarà condotta, pressoché invariabilmente, impostando nella soluzione un appropriato pH mediante l'aggiunta di un tampone AcidoBase, appunto per evitare variazioni di pH, che complicano lo scenario degli equilibri e sono causa d'irriproducibilità e di un gran numero di effetti indesiderati. Lo scan di pE può essere adeguato alla prassi di tamponare il pH della soluzione, eseguendo lo scan a un pH predeterminato. Questo tipo di simulazione, che mostra l'interconversione fra specie con diverso numero di ossidazione a un definito pH, sarà chiamato <Scan di pE a pH costante>. In sostanza, uno Scan di pE a pH costante è una simulazione in cui il pE viene modificato autonomamente come in un normale scan di pE, ma è imposta l'ulteriore condizione che il pH sia costante durante la scansione. Si può pensare che uno scan di pE a pH costante corrisponda all'iniezione di elettroni in una soluzione che contiene un tampone AcidoBase di elevata capacità tamponante che non interagisce con i componenti della soluzione. Quindi, uno scan di pE a pH costante è completamente specificato dal valore del pH imposto e dalla concentrazione dell'elemento nella soluzione.

La Figura5.3 mostra i risultati di uno Scan di pE a  $\text{pH} = 0$ , di una soluzione 0.001 M di  $\text{Fe}^{3+}$  (i.e., la stessa soluzione della Figura5.2 tamponata a  $\text{pH} = 0$ ).



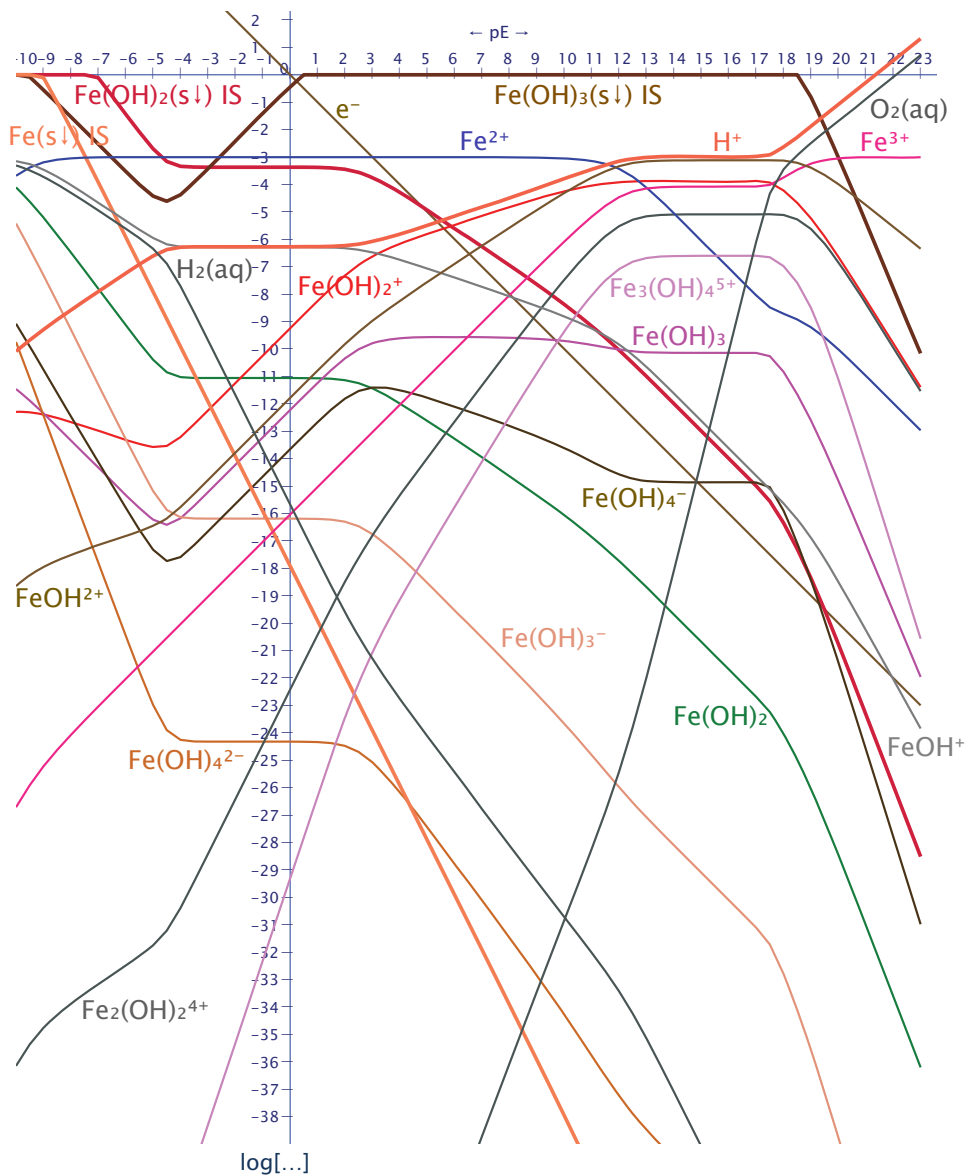


Figura 5.2 – Grafico redox  $\log[\dots] \rightarrow pE$  rappresentante uno scan di  $pE$  (esteso da  $pE = 23$  a  $pE = -10$ ) di una soluzione  $[Fe^{3+}] = 0.001 M + [H^+] = 0$ .

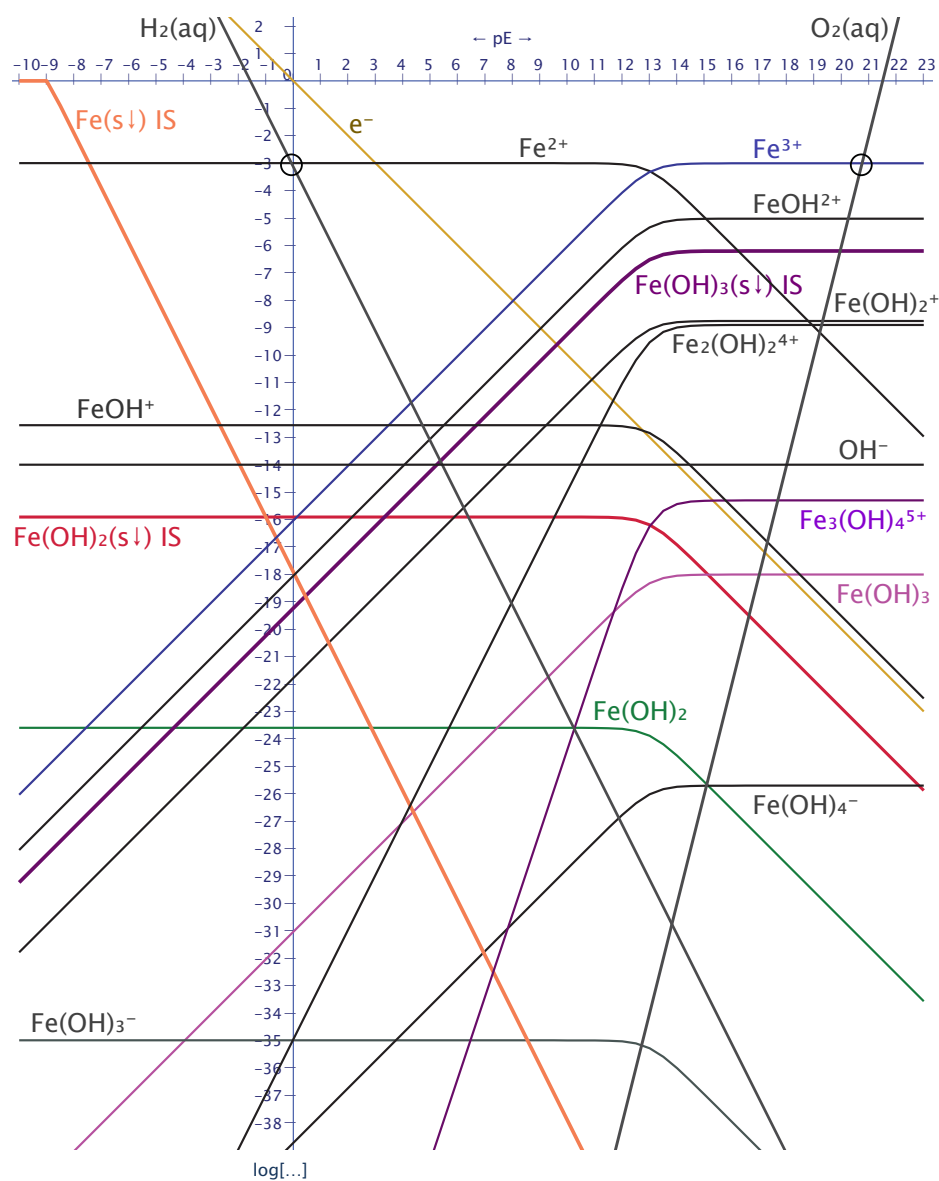


Figura 5.3 – Grafico redox  $\log[\dots] \rightarrow pE$  rappresentante uno scan di  $pE$  a  $pH = 0$  (esteso da  $pE = 23$  a  $pE = -10$ ) di una soluzione  $[Fe^{3+}] = 0.001 M$ .

Quando confrontata con la Figura 5.2, questa scansione risulta molto più comprensibile.

*In primis*, la forma delle curve rappresentanti le varie specie nella soluzione è più regolare. Benché, naturalmente, tutte le specie siano ancora presenti, si può vedere che l'indice di saturazione dei due idrossidi solidi,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}\downarrow)$ , resta sempre a valori molto al di sotto di uno, cioè durante lo scan di pE a  $\text{pH} = 0$  questi due solidi non precipitano. Inoltre,  $\text{Fe}^{3+}$  largamente predomina fra le specie contenenti Ferro(+3), a tutti i pE. Analogamente, fra le specie contenenti Ferro(+2),  $\text{Fe}^{2+}$  largamente predomina su tutte le altre (a qualunque pE). Ciò implica che, a  $\text{pH} = 0$ , il Ferro(+3) è essenzialmente ridotto a Ferro(+2) attraverso la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , che largamente predomina su tutte le altre. Infatti, la porzione più informativa di un grafico redox è la parte superiore in cui giacciono le curve o porzioni di curve delle specie presenti a concentrazione più elevata.

Prego nota che l'ascissa del punto in cui la curva di  $\text{Fe}^{3+}$  incontra la curva di  $\text{Fe}^{2+}$ , coincide con il potenziale standard della riduzione  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Infatti, dall'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  si può immediatamente vedere che, in una soluzione in cui  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] \rightarrow \text{pE} = \text{pE}_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 13.03$ . Si può controllare che ciò è anche vero nella Figura 5.2, e, in generale, in qualunque altra soluzione in cui  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ . È vero anche il contrario, e cioè che qualunque soluzione contenente ferro, e con  $\text{pE} = \text{pE}_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0$ , deve contenere uguali concentrazioni di equilibrio di  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . In realtà, tutti i punti d'intersezione fra specie contenenti ferro nello stato di ossidazione +3, con curve contenenti specie del ferro nello stato di ossidazione +2 rappresentano potenziali standard di semireazioni di riduzione di Ferro(+3) a Ferro(+2). Per esempio, l'ascissa del punto di intersezione della curva di  $\text{FeOH}^{2+}$  con la curva di  $\text{Fe}^{2+}$  coincide con il potenziale standard della semireazione  $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \mid \text{pE}^\circ = 15.052$ . Ciò, tuttavia, è vero solo se lo scan è eseguito a  $\text{pH} = 0$  a causa della presenza di  $\text{H}^+$  nella riduzione  $\text{FeOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . A  $\text{pH} = 0$ , la semireazione  $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  è quella che contribuisce in misura maggiore alla riduzione del ferro, dopo la semireazione prevalente (i.e.,  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ). Semireazioni del tipo  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ \mid \text{pE}^\circ = 3.478$  (come si vede dal grafico) non hanno un effetto significativo sulla riduzione del ferro al pH considerato.

A partire da alti pE,  $\text{Fe}^{3+}$  viene via via ridotto a  $\text{Fe}^{2+}$ , e la riduzione è praticamente completa quando è stato raggiunto un pE di poco al di sotto di  $\text{pE}_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 = 13.03$ . In linea di principio, un'ulteriore diminuzione del pE produrrebbe la riduzione di  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}(\text{s}\downarrow)$ .  $I_{\text{Fe}(\text{s}\downarrow)}$  raggiunge l'unità e il ferro precipita dalla soluzione a pE nell'immediato intorno di -9, come si può vedere seguendo la curva rappresentante  $\text{Fe}(\text{s}\downarrow)$ . Tuttavia, nella pratica, questa riduzione non potrà essere osservata, poiché è impossibile, a  $\text{pH} = 0$ , raggiungere  $\text{pE} \approx -9$ , come richiesto per avviare la precipitazione di  $\text{Fe}(\text{s}\downarrow)$ . La ragione è ben visibile nel grafico seguendo la curva che rappresenta  $\text{H}_2(\text{aq})$ . Al diminuire del pE, la concentrazione dell'idrogeno, formato per riduzione dell'acqua, invariabilmente

aumenta. Com'è stato detto sopra, la massima concentrazione di idrogeno che si può avere in acqua, a pressione atmosferica, è circa 0.001 molare. Quando  $[\text{H}_2(\text{aq})] \geq 0.001 \text{ M}$ , idrogeno viene liberato nell'atmosfera. La perdita di idrogeno dalla soluzione dissipa gli elettroni iniettati, attraverso la semireazione  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{aq})$ , e vanifica il tentativo di diminuire il pE della soluzione. Cioè, la semireazione di sviluppo di idrogeno dall'acqua limita inferiormente il valore di pE che può essere raggiunto ad ogni pH. Si può pensare che sulla sinistra del grafico redox, nell'immediato intorno del punto  $[\text{H}_2(\text{aq})] \approx 0.001 \text{ M}$  sulla curva che rappresenta  $\text{H}_2(\text{aq})$ , vi sia una buca in cui gli elettroni iniettati per diminuire il pE sono dissipati, senza produrre l'effetto desiderato. La posizione di questa buca per gli elettroni è visualizzata nel grafico redox con un cerchio vuoto posto sulla curva che rappresenta  $\text{H}_2(\text{aq})$ . Dalla Figura 5.3 si deve quindi dedurre che il valore minimo di pE raggiungibile a  $\text{pH} = 0$  è  $\text{pE} \approx 0$ , e ferro metallico non potrà mai essere prodotto dalla riduzione del ferro in una soluzione acquosa. Ciò ovviamente significa anche che il ferro si dissolve negli acidi, poiché non esiste uno stato di equilibrio eterogeneo stabile in cui è presente il solido  $\text{Fe}(\text{s}\downarrow)$ .

Simmetricamente, vi è in acqua un limite superiore, al di sopra del quale è impossibile aumentare il pE. Questo limite è imposto dal fatto che, alla pressione di 1 atmosfera, la concentrazione di ossigeno nella soluzione, i.e.,  $[\text{O}_2(\text{aq})]$ , non può eccedere  $\approx 0.001 \text{ M}$ . Quando la concentrazione di ossigeno ecceda questo valore,  $\text{O}_2(\text{g})$  è liberato nell'atmosfera. La liberazione di ossigeno in atmosfera corrisponde a un'iniezione di elettroni nella soluzione (poiché l'ossigeno è prodotto dalla semireazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) che vanifica ogni tentativo di estrarre elettroni dalla soluzione per aumentare il suo pE. In sostanza, tutto avviene come se, sulla destra di un grafico redox, nell'immediato intorno del punto  $[\text{O}_2(\text{aq})] = 0.001 \text{ M}$  sulla curva di  $\text{O}_2(\text{aq})$ , vi fosse una sorgente di elettroni che è attivata quando il pE della soluzione raggiunge una soglia massima. La posizione di questa ipotetica sorgente di elettroni è visualizzata nel grafico da un cerchio vuoto posto sulla curva che rappresenta  $\text{O}_2(\text{aq})$ . Dalla Figura 5.3 si deve dedurre che il massimo valore di pE che si può praticamente raggiungere, a  $\text{pH} = 0$ , è  $\text{pE} \approx 21$ .

Prego nota che la posizione lungo l'asse del pE dei cerchi vuoti rappresentanti rispettivamente la buca e la sorgente di elettroni dipende dal pH. In tal modo il limite inferiore e superiore del pE raggiungibili in acqua dipende dal pH.

A parte ciò, a  $\text{pH} = 0$ , la chimica redox del ferro è, nella sostanza, estremamente semplice riducendosi alla singola semireazione  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , che largamente predomina sulle altre. Poiché, se attraverso una soluzione a  $\text{pH} = 0$  viene passato un flusso di idrogeno da una bombola, la soluzione acquisisce un valore di pE nell'immediato intorno del cerchio vuoto posto sulla curva di  $\text{H}_2(\text{aq})$ , si può concludere facilmente dal grafico, che  $\text{Fe}^{3+}$  è completamente ridotto a  $\text{Fe}^{2+}$ , a  $\text{pH} = 0$ , dall'idrogeno. Dal grafico si può leggere che se una soluzione 0.001 M di  $\text{Fe}^{3+}$  viene trattata con un flusso di idrogeno gassoso, all'equilibrio si avrà:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$  e  $[\text{Fe}^{3+}] \approx 10^{-16} \text{ M}$ .

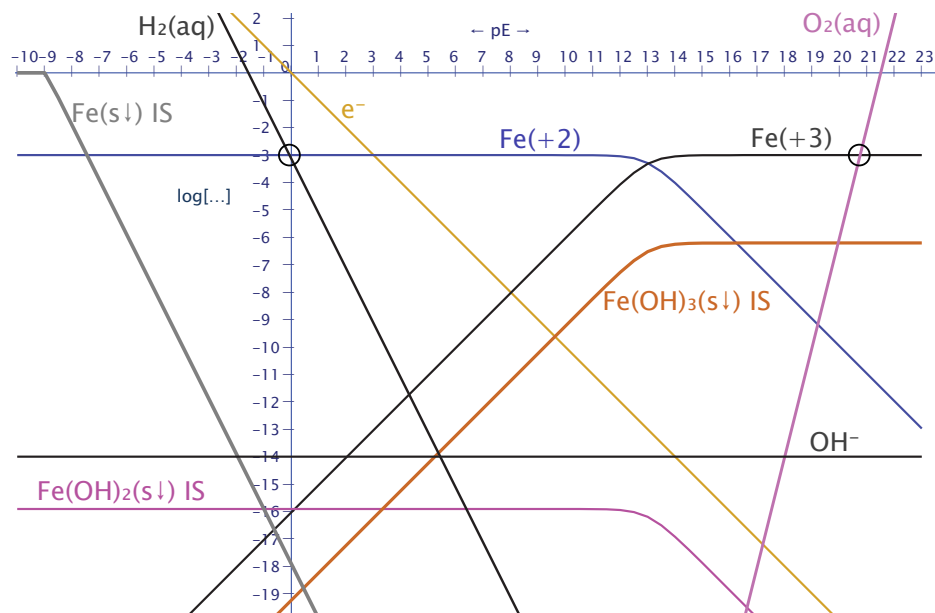


Figura 5.4 – Grafico redox dei gruppi rappresentante uno scan di pE a pH = 0 (esteso da pE = 23 a pE = -10) di una soluzione  $[[Fe^{3+}]] = 0.001 M$ .

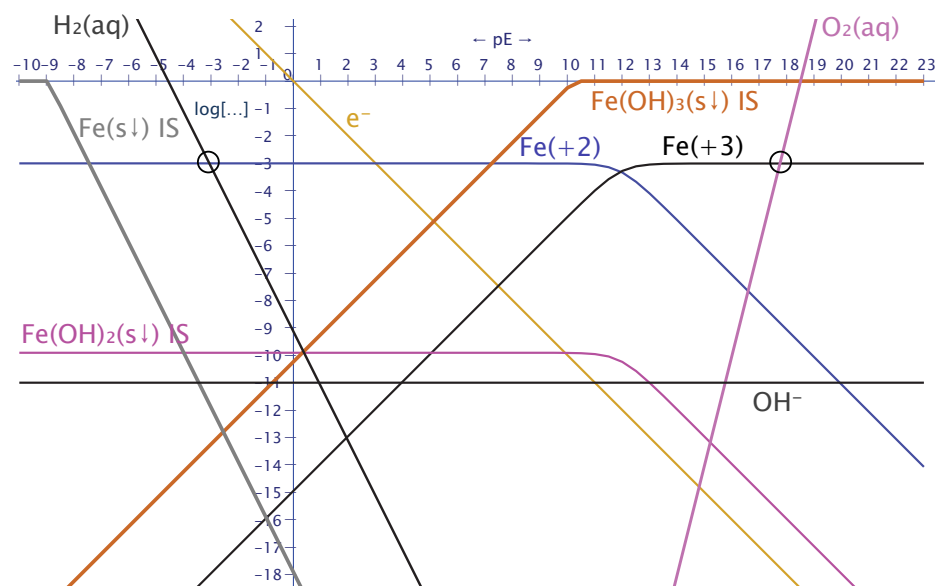


Figura 5.5 – Grafico redox dei gruppi rappresentante uno scan di pE a pH = 3 (esteso da pE = 23 a pE = -10) di una soluzione  $[[Fe^{3+}]] = 0.001 M$ .

Analogamente, poiché se attraverso una soluzione di pH = 0, viene passato un flusso di ossigeno (o anche di aria) la soluzione acquisisce un pE nell'immediato intorno del cerchio vuoto posto sulla curva di  $O_2(aq)$ , si può concludere, dal grafico, che  $Fe^{2+}$  è completamente ossidato a  $Fe^{3+}$ , a pH = 0, dall'ossigeno. Una soluzione 0.001 M di  $Fe^{2+}$  e pH = 0, se trattata con un flusso di ossigeno, ha all'equilibrio  $[Fe^{3+}] = 0.001 M$  e  $[Fe^{2+}] \approx 10^{-11} M$

Modificando il pH, si può costruire un grafico come quello di Figura 5.3 a ogni pH di interesse. All'aumentare del pH la precipitazione di  $Fe(OH)_3(s)$  e  $Fe(OH)_2(s)$  diventa via via più probabile. La precipitazione di ossidi e idrossidi degli elementi ad alti pH è una delle ragioni per cui molti processi redox sono condotti in ambiente nettamente acido.

Com'è stato detto e discusso in precedenza, in molti casi pratici, il chimico è solo interessato a valutare sotto quali condizioni un dato elemento può essere interconvertito fra due stati di ossidazione, e la conoscenza delle specie che, in effetti, sono coinvolte nell'interconversione è di minore interesse. Se uno scan di pE è stato intrapreso con questo obiettivo è allora possibile conseguire una drammatica semplificazione del grafico redox che lo rappresenta passando da un grafico delle specie, come quelli di Figura 5.2 e Figura 5.3, a un *grafico redox dei gruppi di specie chimiche* o brevemente *grafico redox dei gruppi*.

Infatti, com'è stato esposto nel precedente capitolo, le numerose specie solubili che compaiono nella matrice GSO di un elemento possono essere riunite in un numero molto limitato di gruppi di specie chimiche. La composizione dei gruppi di specie è immediatamente deducibile dalla matrice GSO. Infatti, specie appartenenti allo stesso gruppo sono elencate nella stessa colonna. In un grafico redox dei gruppi, al posto delle concentrazioni delle singole specie, è riportato il log delle concentrazioni dei gruppi di specie. Un grafico dei gruppi è, ovviamente, enormemente più semplice di un grafico delle specie per la semplice ragione che il numero dei gruppi è di gran lunga inferiore a quello delle specie. Un tale grafico si può o derivare dal corrispondente grafico delle specie sommando, a ogni pE e per ogni gruppo, le concentrazioni delle specie che costituiscono il gruppo, o direttamente dai potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi di specie.

Il grafico dei gruppi corrispondente al grafico delle specie di Figura 5.3 è presentato in Figura 5.4. Considerata la complessità della chimica che esso riassume, la semplicità del grafico di Figura 5.4 è sorprendente. Si può pensare che i grafici redox delle specie siano un'immagine ad alta risoluzione e i grafici redox dei gruppi un'immagine a bassa risoluzione di una data soluzione (ciò si deduce facilmente confrontando la Figura 5.3 con la Figura 5.4). Per molti scopi l'immagine a bassa risoluzione è tutto ciò che è necessario.

Secondo il grafico dei gruppi di Figura 5.4,  $Fe(+3)$  è facilmente ridotto, a pH = 0, a  $Fe(+2)$ , senza interferenze da parte delle semireazioni dell'acqua. A tal fine è sufficiente ridurre il pE della soluzione a un valore al di sotto di circa 13. Infatti, a pE  $\lesssim$

13, il gruppo Fe(+2) predomina sul gruppo Fe(+3). Questa è la stessa conclusione a cui si è giunti dall'analisi della più complessa Figura5.3. La sola differenza è che dalla Figura5.3 è possibile stabilire quali specifiche semireazioni e specie chimiche sono coinvolte nella riduzione, mentre ciò non è specificato nella Figura5.4, che mostra, ad ogni pE, la resa complessiva della riduzione. Dalla Figura5.4, si può anche vedere che non è possibile ridurre, a pH = 0, il ferro a ferro metallico a causa dell'interferenza della semireazione di sviluppo di idrogeno.

Poiché, per definizione, il potenziale standard formale di una semireazione fra gruppi coincide con il pE di una soluzione in cui la concentrazione dei due gruppi connessi dalla semireazione fra gruppi è identica, è evidente che l'ascissa del punto di intersezione, in Figura5.4, della curva del gruppo Fe(+3) con quella del gruppo Fe(+2) coincide con il potenziale standard formale, a pH = 0, della semireazione  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$ . Confrontando la Figura5.3 con la Figura5.4, si può vedere che il potenziale standard formale  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$  è identico al potenziale standard di elettrodo della semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  (i.e.,  $13.028 \equiv 0.771$  V). La ragione di questa coincidenza è semplicemente che, a pH = 0, la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  largamente predomina sulle altre cosicché  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}(+3)]$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}(+2)]$ .

Per confronto, la Figura5.5 presenta il grafico dei gruppi a pH = 3 di una soluzione con la stessa concentrazione di ferro di quella dello scan di Figura5.4 (i.e.,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.001$  M). L'aspetto generale delle due figure è molto simile, ma le conseguenze chimiche e i dettagli sono affatto diversi. *In primis*, una soluzione 0.001 M di Ferro(+3) a pH = 3 è sovrasatura rispetto a  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$ , che precipiterebbe dalla soluzione. Ciò si vede dalla curva rappresentante  $I_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)}$ , che intercetta l'asse del pE sin dall'inizio dello scan. In ogni caso, quando durante la scansione il pE avrà raggiunto un valore di  $\approx 10$ , l'indice di saturazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  sarà sceso al di sotto di uno e il solido sarà stato ridissolto formando Fe(+2). Quindi a pH = 3, la riduzione del Ferro(+3) avviene essenzialmente attraverso la semireazione  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(+2)$ . Se in qualche modo la precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}\downarrow)$  può essere inibita (per esempio se la precipitazione avviene lentamente), il Ferro(+3) sarà ridotto attraverso la semireazione  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$ . A pH = 3, il potenziale standard formale della semireazione  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$  è  $\text{pE}^{\text{ov}} = 11.94$  ( $\equiv 0.706$  V). Ciò, come al solito, si deduce dall'ascissa del punto di incontro della curva di Fe(+3) con la curva di Fe(+2). A pH = 3 la riduzione del Ferro(+3) a Ferro(+2) è meno favorita che a pH = 0, e Fe(+2) è diventato un riducente più forte. Evidentemente, a pH = 3, la riduzione  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$  non avviene esclusivamente attraverso la semireazione  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , ma in concomitanza con qualche altra semireazione che coinvolge gli idrossocomplessi di  $\text{Fe}^{3+}$  e/o di  $\text{Fe}^{2+}$ . Tuttavia, ciò non può essere dedotto dal grafico dei gruppi che oscura questo dettaglio della riduzione, che invece sarebbe deducibile facilmente dal grafico delle specie.

Da quanto detto è evidente che uno dei possibili impieghi di un grafico redox dei gruppi è la valutazione dei potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi. Infatti, in un grafico dei gruppi, a qualunque pH, l'ascissa del punto di intersezione fra

le curve rappresentanti due gruppi coincide sempre con il potenziale standard formale della semireazione che connette i due gruppi.

Come si può vedere dalla Figura5.5, a pH = 3, lo sviluppo di idrogeno dalla soluzione inizia a pE = -3. A tale valore minimo del pE, l'indice di saturazione del ferro non ha ancora raggiunto il valore di uno, per cui sarà impossibile, anche a tale pH, precipitare ferro metallico dalla soluzione.

Confrontando i grafici redox della Figura5.4 e della Figura5.5 si può vedere che la posizione delle curve rappresentanti  $\text{H}_2(\text{aq})$  e  $\text{O}_2(\text{aq})$  cambia al cambiare del pH dello scan. Quindi, il range di pE realmente accessibile dipende dal pH imposto alla soluzione durante lo scan. A pH = 0, che è il pH dello scan di Figura5.4, il range di pE effettivamente esplorabile si estende da pE  $\approx 0$  (punto sulla curva di  $\text{H}_2(\text{aq})$  in cui  $[\text{H}_2(\text{aq})] \approx 0.001$  M) a pE  $\approx 21$  (punto della curva di  $\text{O}_2(\text{aq})$  in cui  $[\text{O}_2(\text{aq})] \approx 0.001$  M). A pH = 3, che è il pH dello scan di Figura5.5, i limiti del range di pE che possono in pratica essere raggiunti sono  $\approx -3 < \text{pE} < \approx 18$ .

A ogni pH, l'intervallo di pE compreso fra il cerchio vuoto sulla curva di  $\text{O}_2(\text{aq})$  e il cerchio vuoto sulla curva di  $\text{H}_2(\text{aq})$ , è chiamato, *intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua*. In sostanza, nessuna soluzione può essere in equilibrio stabile se il suo pE è al di fuori dell'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua. Una specie che esiste solo a pE al di fuori dell'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua è instabile. Gli ossidanti molto forti che esistono solo ad altissimi pE si decompongono per riduzione liberando ossigeno dall'acqua. Simmetricamente, i riducenti molto forti, che esistono solo a bassissimi pE si decompongono per ossidazione liberando idrogeno. Lo sviluppo di idrogeno o ossigeno continua fino a che la soluzione ha acquisito un pE nell'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua, che sono gli unici valori di pE a cui è possibile avere un equilibrio stabile.

Tuttavia, il tempo impiegato da una soluzione per raggiungere uno stato di equilibrio stabile dipende dalla velocità dei processi che devono avvenire per raggiungere lo stato finale. Se tali processi sono lenti, una soluzione può restare in uno stato di non equilibrio anche per un tempo molto lungo. Anche se può sembrare paradossale, questi stati di non equilibrio di una soluzione che hanno una durata relativamente lunga sono detti *stati di equilibrio metastabile*. Quindi, di fatto, una soluzione acquosa può esistere e permanere per un tempo anche molto lungo in uno stato di equilibrio metastabile, poiché le semireazioni che dovrebbero condurla all'equilibrio sono lente. Questo è, per esempio, molto spesso, il caso di soluzioni di ossidanti o riducenti forti che hanno pE al di fuori del range di stabilità termodinamica dell'acqua, ma che permangono indefinitamente in uno stato di equilibrio metastabile a causa della lentezza con cui le semireazioni di sviluppo di idrogeno o ossigeno avvengono. Ciò in pratica significa che l'intervallo di pE realmente esplorabile in acqua dipende da vari fattori e può essere più ampio dell'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua.

Per estensione, le specie presenti esclusivamente in stati di equilibrio metastabili sono

| Cu(+2)  | Cu(+1)                    | Cu(0)            |
|---|---------------------------|------------------|
| * Cu <sup>2+</sup>  | Cu <sup>+</sup> (0.153 V) | Cu(s↓) (0.341 V) |
| CuOH <sup>+</sup> (-7.70)                                 |                           |                  |
| Cu(OH) <sub>2</sub> (-16.23)                              |                           |                  |
| Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> (-26.64)                 |                           |                  |
| Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-39.60)                |                           |                  |
| Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (-10.60)  |                           |                  |
| Cu <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup> (-6.71)                  |                           |                  |
| Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (-20.788) |                           |                  |
| Cu(OH) <sub>2</sub> (s↓) (-7.65)                          |                           |                  |

Base della matrice degli stati di ossidazione del rame:

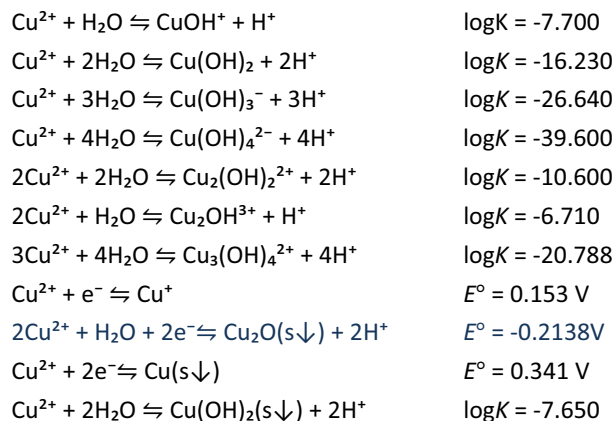


Figura 5.6 – Matrice GSOM del rame e reazioni e semireazioni della base della matrice.

specie instabili o metastabili che dopo un tempo sufficientemente lungo si decomporranno per formare prodotti stabili. Tuttavia, molte soluzioni metastabili contenenti specie instabili hanno durata sufficientemente lunga da consentirne l'impiego pratico, come si vedrà più avanti in un certo numero di casi. Un esempio, preso dalla vita quotidiana, sono le soluzioni di acqua ossigenata usate come disinfettanti. L'acqua ossigenata è metastabile, e all'equilibrio tali soluzioni non dovrebbero contenere se non acqua e ossigeno ( $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \mid \log K = 36.1$ ).

### 5.3 Grafici redox (log[...]→pE) di alcuni elementi comuni

In quel che segue, gli scans di pE a pH costante, e i corrispondenti grafici redox, sono impiegati per esporre i fatti fondamentali della chimica redox di alcuni elementi (fra cui sono inclusi, rame, arsenico, cromo, manganese, iodio, zolfo e alcuni altri) la cui chimica redox è particolarmente feconda di applicazioni pratiche e analitiche. La chimica presentata si riferisce principalmente a condizioni acide (poiché queste sono le condizioni sotto cui sono condotte molte reazioni redox) e gli scans di pE presentati sono basati sulla matrice GSOM degli elementi considerati, benché questa restrizione possa essere rimossa, senza gravi inconvenienti, com'è mostrato nell'esempio del §5.4. Infatti, l'applicazione windows *WinRedox*, che anche incorpora un database da cui si possono estrarre i dati necessari, può eseguire scans di pE sotto una varietà di condizioni definite dall'utente. Quindi, lo scopo della discussione che segue è solo di presentare esempi del modo in cui, attraverso scans di pE e grafici redox, si può estrarre e presentare la chimica di un elemento dalla sua matrice GSO.

#### 5.3.1 Rame

La matrice minima degli stati di ossidazione del rame e le corrispondenti semireazioni e reazioni della base della matrice sono presentate nella Figura 5.6. La Figura 5.7 presenta il grafico redox del rame a pH = 0.

In una soluzione di pH = 0 esposta all'aria (il che corrisponde a un pE nell'immediato intorno del cerchio vuoto posto sulla curva di O<sub>2</sub>(aq)) il rame è presente nella soluzione essenzialmente sotto forma di Cu<sup>2+</sup>, che predomina largamente sugli idrossocomplessi a tutti i pE.

La riduzione Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>, che largamente predomina su tutte le altre possibili semireazioni fra specie solubili, avviene a bassi pE, e cioè nell'intorno del punto di intersezione della curva di Cu<sup>2+</sup> con la curva di Cu<sup>+</sup> (che coincide con il potenziale standard della semireazione  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \mid pE^\circ = 2.586 (\equiv E^\circ = 0.153 \text{ V})$ ). A pE ≤ 4.8 le soluzioni rappresentate nel grafico sono instabili rispetto alla precipitazione di Cu(s↓). Ciò si capisce immediatamente dal grafico osservando che la curva rappresentante  $IS_{\text{Cu}(s\downarrow)}$  intercetta l'ascissa a tutti i pE ≤ 4.8.

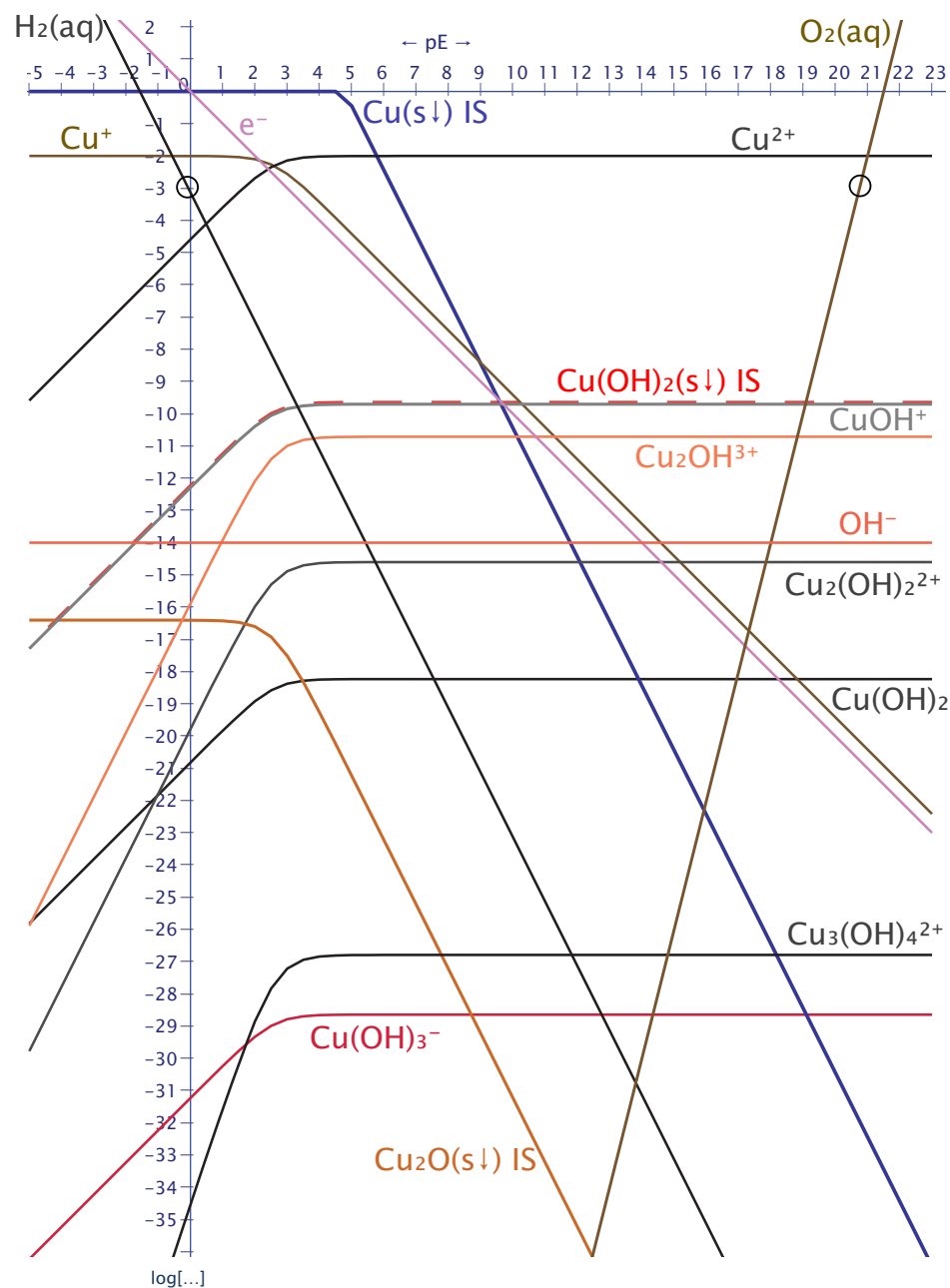


Figura 5.7 – Grafico redox di 0.01 M  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{pH} = 0$  basato sulla matrice GSOM di Figura 5.6.

La precipitazione del rame solido inizia quindi, durante la scansione, a  $\text{pE}$  nell'immediato intorno di 4.8, quando solo una piccola frazione ( $\approx 1\%$ ) di  $\text{Cu}^{2+}$  è stato convertito in  $\text{Cu}^+$ .

Del resto, se la precipitazione del rame potesse essere inibita o ritardata, una soluzione 0.01 M di  $\text{Cu}^{2+}$  verrebbe convertita a 0.01 M  $\text{Cu}^+$  da un flusso di idrogeno (il che corrisponde a un  $\text{pE}$  nell'immediato intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $\text{H}_2(\text{aq})$ ). Ma, in ogni caso, tale soluzione sarebbe sovrassatura rispetto a  $\text{Cu}(\text{s}\downarrow)$  e, dopo un tempo sufficientemente lungo, rame metallico verrebbe precipitato dalla soluzione attraverso la reazione di disproporzione  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(\text{s}\downarrow)$ , che è a favore dei prodotti. Infatti, il potenziale standard di cella della disproporzione di  $\text{Cu}^+$  è subito calcolato dalla differenza fra il potenziale standard della semireazione  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}\downarrow)$  e il potenziale standard della semireazione  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$  che coincidono rispettivamente con le ascissa dei punti di intersezione della curva  $\text{IS}_{\text{Cu}(\text{s}\downarrow)}$  e della curva di  $\text{Cu}^+$  con la curva di  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{pE}^0 = 5.8 - 2.6 = 3.2 \ (\equiv \log K = 6.4)$ ). Prego nota che la curva  $\text{I-S}_{\text{Cu}(\text{s}\downarrow)}$  intercetta la curva di  $\text{Cu}^{2+}$  in un punto la cui ascissa è il potenziale standard della riduzione  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}\downarrow)$ .

L'instabilità dello stato di ossidazione +1 del rame è una caratteristica molto nota della chimica di questo elemento, che deriva essenzialmente dal fatto che la precipitazione del rame metallico inizia prematuramente, cioè a  $\text{pE}$  più alti di quelli necessari per convertire  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Cu}^+$ . Questa instabilità di  $\text{Cu}^+$  può essere eliminata, o almeno mitigata, aggiungendo alla soluzione altri componenti in grado di stabilizzare  $\text{Cu}^+$ , in modo che la riduzione  $\text{Cu}(+2) \rightarrow \text{Cu}(+1)$  avvenga a  $\text{pE}$  più elevati della riduzione  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}\downarrow)$ . Il rame appare, quindi, come un metallo nobile poiché  $\text{Cu}(\text{s}\downarrow)$  non è corroso dagli acidi in assenza di altri ossidanti. Anzi, rame metallico è facilmente depositato, da una soluzione acida, con un flusso di idrogeno. L'ossigeno disciolto negli acidi corrode il rame formando  $\text{Cu}^{2+}$ . Anche l'ossigeno disciolto nell'acqua, che è pressoché neutra, corrode il rame producendo l'ossido leggermente verdastro di rame che ne ricopre la superficie (come si potrebbe vedere da un grafico redox a  $\text{pH} = 7$ ).

### 5.3.2 Manganese

La matrice GSOM del manganese e le semireazioni e reazioni della base della matrice sono presentate nella Figura 5.8. Il grafico redox dei gruppi del manganese, derivato da uno scan di  $\text{pE}$  a  $\text{pH} = 0$ , esteso da  $\text{pE} = -5$  a  $\text{pE} = 30$ , di una soluzione 0.02 M di  $\text{MnO}_4^-$  è presentato nella Figura 5.9A. La composizione dei gruppi di specie  $\text{Mn}(+7)$ ,  $\text{Mn}(+6)$ ,  $\text{Mn}(+3)$  e  $\text{Mn}(+2)$  si può facilmente dedurre dalla matrice di Figura 5.8.  $\text{Mn}(+7)$  ( $\equiv \text{MnO}_4^-$ ) esiste in soluzione a  $\text{pE}$  molto elevati ( $\text{pE} \geq 26$ ) ed è ridotto molto facilmente a  $\text{Mn}(+2)$ . A  $\text{pE} \approx 24$  la riduzione  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$  è praticamente completa.

Queste caratteristiche denotano  $\text{Mn}(+7)$  come un ossidante estremamente efficace.

| Mn(+7)                         | Mn(+6)                                      | Mn(+4)                             | Mn(+3)                        | Mn(+2)   | Mn(0)               |
|--------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|--|---------------------|
| *MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(0.558 V) | MnO <sub>2</sub> (s↓)<br>(1.679 V) | Mn <sup>3+</sup><br>(1.478 V) | Mn <sup>2+</sup><br>(1.491 V)                              | Mn(s↓)<br>(0.726 V) |
|                                |   |                                    |                               | MnOH <sup>+</sup><br>(1.366 V)                             |                     |
|                                |   |                                    |                               | Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(0.920 V)             |                     |
|                                |   |                                    |                               | Mn <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup><br>(1.428 V)              |                     |
|                                |   |                                    |                               | Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup><br>(1.35 V) |                     |
|                                |   |                                    |                               | Mn(OH) <sub>2</sub> (s↓)<br>(1.311 V)                      |                     |

Base della matrice degli stati di ossidazione del manganese:

|   |              |
|---|--------------|
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | E° = 0.558 V |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O                                  | E° = 1.478   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O                                  | E° = 1.491   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 7H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ MnOH <sup>+</sup> + 3H <sub>2</sub> O                                 | E° = 1.366   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                     | E° = 0.920   |
| 2MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 15H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O               | E° = 1.428   |
| 2MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 13H <sup>+</sup> + 10e <sup>-</sup> ⇌ Mn <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup> + 5H <sub>2</sub> O | E° = 1.350   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 7e <sup>-</sup> ⇌ Mn(s↓) + 4H <sub>2</sub> O  | E° = 0.726   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ MnO <sub>2</sub> (s↓) + 2H <sub>2</sub> O                             | E° = 1.679   |
| MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ⇌ Mn(OH) <sub>2</sub> (s↓) + 2H <sub>2</sub> O                          | E° = 1.311   |

Figura 5.8 – Matrice GSOM del manganese e reazioni e semireazioni della base della matrice.

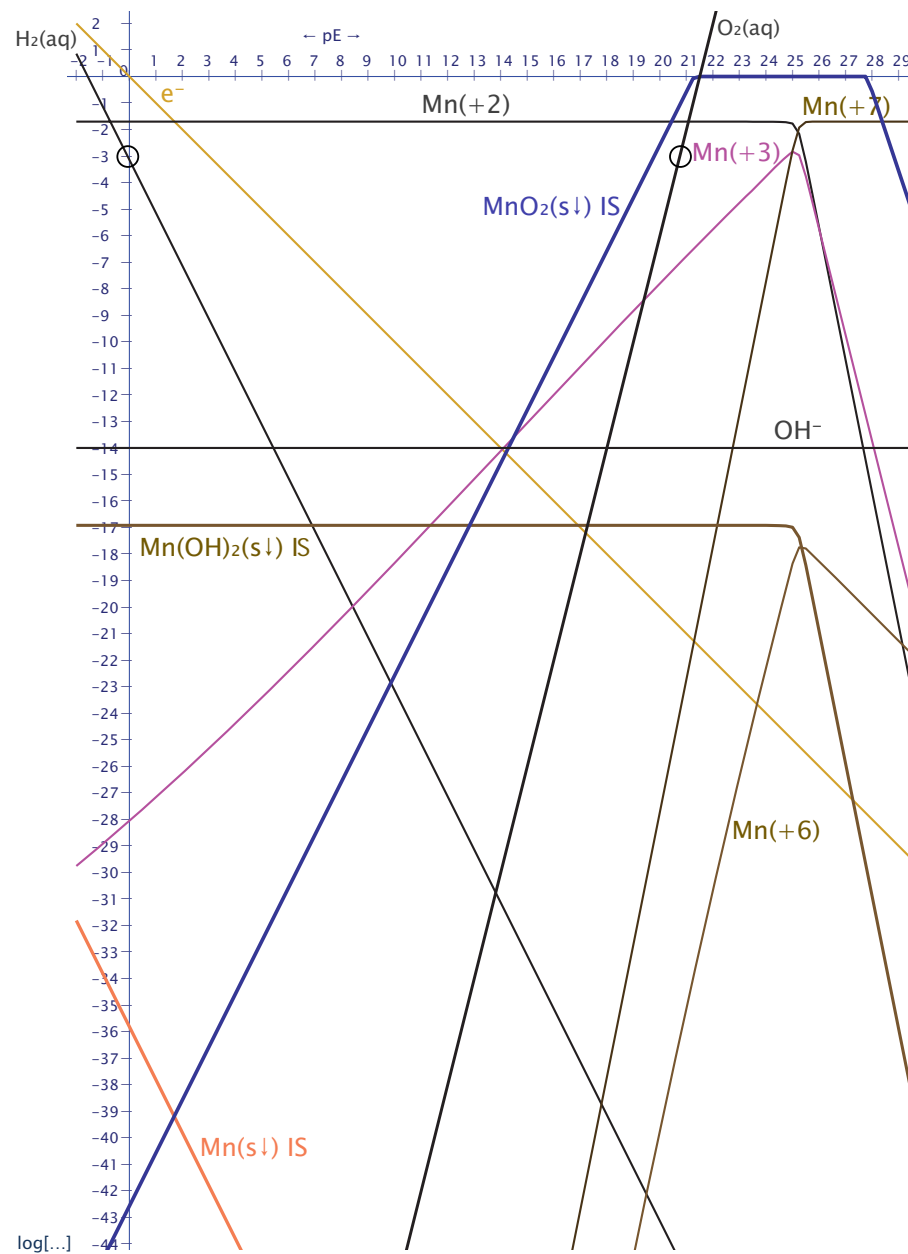


Figura 5.9A– Grafico redox dei gruppi del manganese 0.02 M a pH = 0, esteso da pE = -2 a pE = 30 basato sulla matrice GSOM del manganese di Figura 5.8.



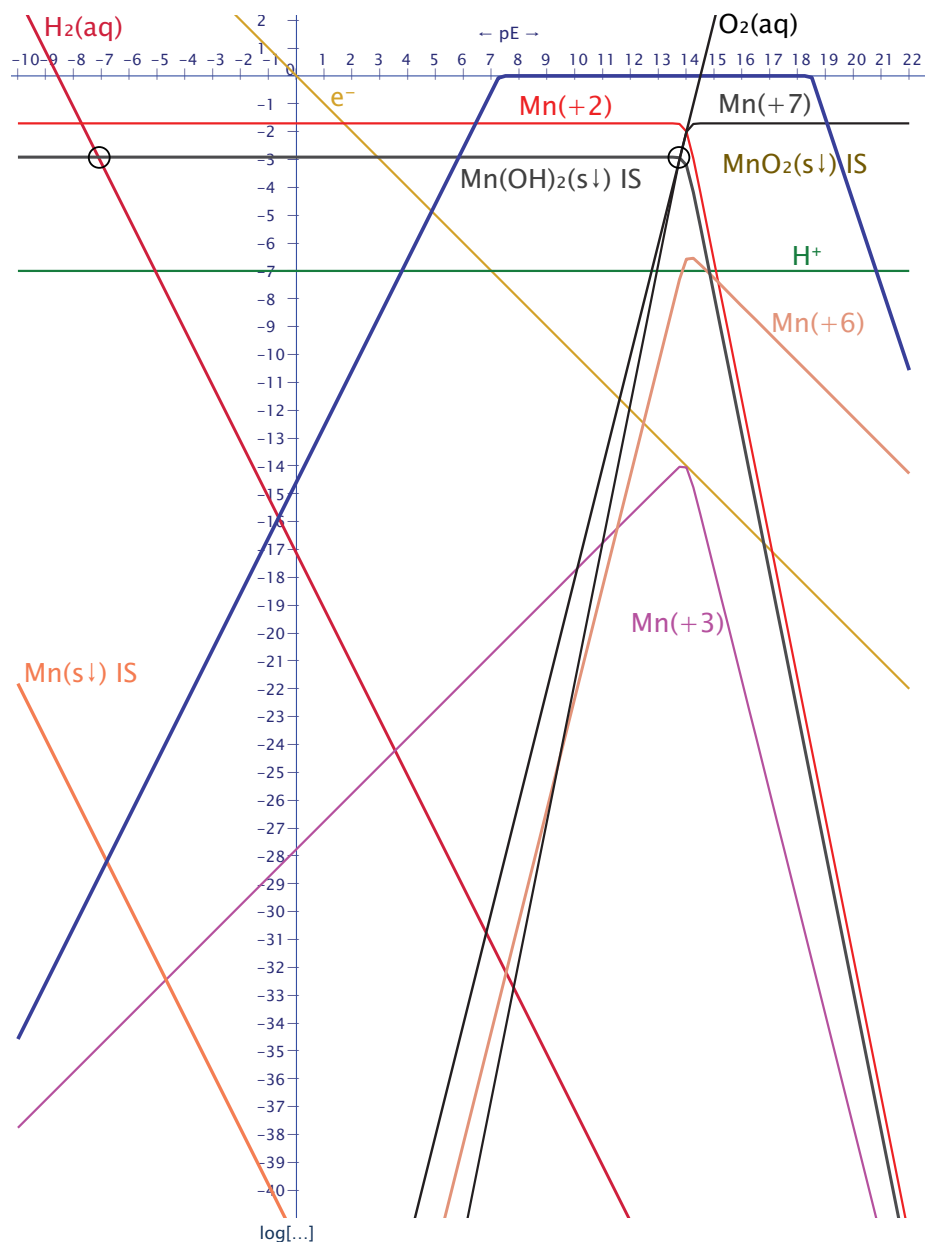


Figura 5.9B – Grafico redox dei gruppi del manganese 0.02 M a pH = 7, esteso da  $pE = -10$  a  $pE = 22$  basato sulla matrice GSOM del manganese di Figura 5.8.

Dalla Figura 5.9A, si può vedere che il potenziale standard formale a pH = 0 della riduzione  $Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)$  è 1.491 V ( $\equiv pE^{\circ'} = 25.20$ ). Ciò si deduce dall'ascissa del punto di intersezione della curva di Mn(+7) con la curva di Mn(+2). Questo potenziale standard formale coincide con il potenziale standard della semireazione fra specie  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$  |  $pE^{\circ} = 25.2$  poiché il gruppo Mn(+7) contiene la sola specie  $MnO_4^-$ , e, a pH = 0, nel gruppo Mn(+2), che contiene numerosi idrossocomplessi,  $Mn^{2+}$  predomina largamente. Durante la riduzione di Mn(+7) è prodotto Mn(+3), ma la concentrazione di questo gruppo, che coincide con la specie  $Mn^{3+}$ , rappresenta sempre una frazione piccola del manganese nella soluzione. L'ulteriore diminuzione del pE non produce altri mutamenti, poiché Mn(+2) non può essere ridotto in acqua a Mn(s↓), la cui curva giace molto in basso nel grafico redox. Ciò implica che il manganese metallico è un potente riducente che si scioglie negli acidi formando Mn(+2). Tuttavia, le soluzioni contenenti Mn(+7) sono instabili per due ragioni. La prima è che esse possono essere sovrassature rispetto alla precipitazione di  $MnO_2(s\downarrow)$ . Infatti, la curva rappresentante  $IS_{MnO_2(s\downarrow)}$  intercetta l'ascissa in un ampio range di pE in cui Mn(+7) predomina. La seconda è che, la regione di pE in cui Mn(+7) prevale si trova completamente alla destra del cerchio vuoto sulla curva di  $O_2(aq)$ . Ciò implica che le soluzioni di Mn(+7) liberano ossigeno nell'atmosfera fino a raggiungere uno stato di equilibrio stabile. Poiché, a pressione atmosferica, uno stato di equilibrio stabile di una soluzione può avere un pE massimo che si trova nell'immediato intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $O_2(aq)$ , si vede facilmente che, se una soluzione di Mn(+7) è lasciata per un tempo sufficientemente lungo da raggiungere l'equilibrio, Mn(+7) sarà completamente trasformato in Mn(+2) e ossigeno dalla reazione  $4MnO_4^- + 12H^+ \rightleftharpoons 4Mn^{2+} + 5O_2(aq) + 6H_2O$  |  $\log K = 74$ . Quindi, in definitiva, una soluzione di Mn(+2) è estremamente stabile da un punto di vista redox, poiché Mn(+2) non è ridotto da un flusso di idrogeno, né ossidato da un flusso di ossigeno.

Le cose possono cambiare lievemente a un pH diverso da zero, come si può vedere dalla Figura 5.9B, che rappresenta uno scan di pE della stessa soluzione di Figura 5.9A tamponata a pH = 7. A pH = 7, il potenziale standard formale della semireazione fra gruppi  $Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)$  è  $pE^{\circ'} = 14.00$  ( $\equiv 0.828$  V). Quindi Mn(+7) è un ossidante molto meno efficace a pH = 7. Tuttavia, a pH = 7, anche il massimo valore di pE che si può avere all'equilibrio è diminuito a  $\approx 13.7$ , per cui le soluzioni di Mn(+7) sviluppano ossigeno anche a pH = 7. A pH = 7, la regione di pE in cui la curva di  $MnO_2(s\downarrow)$  intercetta l'ordinata è molto più ampia che a pH = 0. Ciò implica da un lato che Mn(+2) può essere ossidato da un flusso di ossigeno a biossido di manganese, e dall'altro che lo stato di equilibrio finale, raggiunto da una soluzione di Mn(+7) sviluppando ossigeno, è uno stato di equilibrio eterogeneo in cui è presente un precipitato di  $MnO_2(s\downarrow)$ . In definitiva, la riduzione di Mn(+7), a pH neutri o leggermente alcalini, produce  $MnO_2(s\downarrow)$ . Nelle miscele di Mn(+7) e Mn(+2) è sempre presente una piccola concentrazione di Mn(+3), che, però, a pH = 7, diventa evanescentemente bassa. Per contro, la concen-

| Cr(+6)  | Cr(+3)  | Cr(+2)                    | Cr(0)           |
|---|---|---------------------------|-----------------|
| *H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                    | Cr <sup>3+</sup> (1.354V)                               | Cr <sup>2+</sup> (0.914V) | Cr(s↓) (0.305V) |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (1.93) | Cr(OH) <sup>2+</sup> (1.27V)                            |                           |                 |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-6.31)              | Cr(OH) <sub>3</sub> (1.03V)                             |                           |                 |
| HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.2)                | Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (0.81V)                |                           |                 |
|   | Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> 1.30V)  |                           |                 |
|   | Cr <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup> (1.28V) |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1.16V)                |                           |                 |
|   | Cr(OH) <sub>3</sub> (s↓) (1.11V)                        |                           |                 |

Semireazioni e reazioni della base:

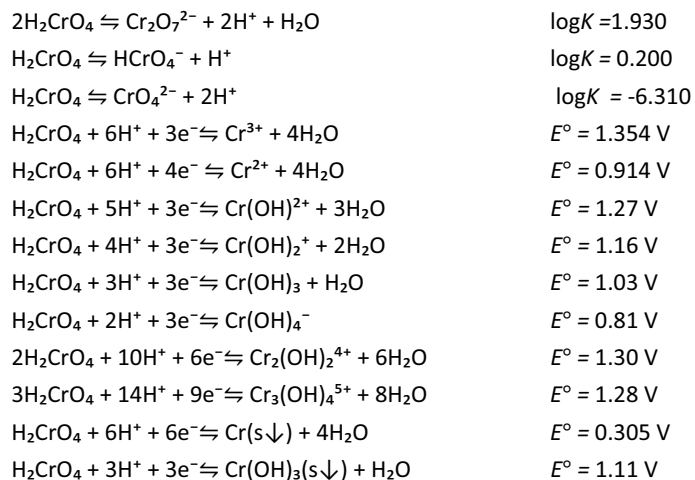


Figura 5.10 – Matrice GSOM del cromo e reazioni della base.

trazione di Mn(+6) ( $\equiv \text{MnO}_4^{2-}$ , manganato), che è praticamente assente dalle soluzioni acide, aumenta all'aumentare del pH. Nelle soluzioni più alcaline, Mn(+6) può rappresentare una frazione importante del manganese in soluzione.

### 5.3.3 Cromo

La matrice GSOM del cromo è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura 5.10. Il grafico redox dei gruppi di una soluzione 0.02 M di H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, derivato da uno scan di pE a pH = 0, è presentato nella Figura 5.11A. La composizione dei gruppi Cr(+6), Cr(+3) e Cr(+2) rappresentati nella Figura 5.11A si può dedurre facilmente dalla matrice di Figura 5.10.

Benchè dalla matrice degli stati di ossidazione del cromo, la chimica redox di questo elemento possa sembrare complessa, essa emerge molto piana e chiara, a pH = 0, dal grafico dei gruppi di Figura 5.11A. Cr(+6) esiste ad alti pE ( $\geq 23$ ). La specie Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, riportata nel grafico in aggiunta ai gruppi, rappresenta un membro importante del gruppo Cr(+6), sebbene non sia la specie prevalente, alla concentrazione di cromo rappresentata. La riduzione di Cr(+6) produce senz'altro Cr(+3), che è lo stato di ossidazione più stabile del cromo. Una soluzione di Cr(+3) non viene né ridotta dall'idrogeno né ossidata dall'ossigeno, in quanto il suo intervallo di prevalenza si estende su tutto l'intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua. Il potenziale standard formale della semireazione Cr(+6)→Cr(+3) è  $pE^{of} = 22.75$  ( $\equiv 1.34 \text{ V}$ ) che si può leggere dal grafico in corrispondenza del punto di intersezione fra le curve di Cr(+6) e Cr(+3). Tutto ciò qualifica Cr(+6) come un potente ossidante in soluzioni acide. Poiché la regione di pE in cui prevale Cr(+6) si trova alla destra del cerchio vuoto sulla curva di O<sub>2</sub>(aq), le soluzioni di Cr(+6) sono instabili e liberano ossigeno producendo Cr(+3), per acquisire un pE corrispondente a uno stato di equilibrio stabile. Nello stato finale di equilibrio stabile Cr(+6) sarà stato trasformato pressoché completamente in Cr(+3).

In astratto, Cr(+3) può essere ridotto a Cr(+2), ma ciò richiede che il pE della soluzione raggiunga valori molto bassi, almeno pari al potenziale standard formale della semireazione Cr(+3)→Cr(+2), che è  $pE^{of} = -6.9$  ( $\equiv -0.40 \text{ V}$ ), come si vede dal grafico dall'ascissa del punto di intersezione della curva di Cr(+3) con la curva di Cr(+2). Strettamente ciò è impedito dalla reazione di sviluppo di idrogeno dall'acqua che fissa il pE minimo, a pressione atmosferica, nell'immediato intorno di zero. Cionondimeno, è possibile, sotto determinate condizioni, inibire la reazione di sviluppo di idrogeno e produrre Cr(+2) da Cr(+3). Infatti, le soluzioni di Cr(+2) sono usate come riducenti in molte procedure della chimica analitica. Tuttavia, le soluzioni di Cr(+2) sono instabili e se lasciate per un tempo sufficientemente lungo liberano lentamente idrogeno per raggiungere uno stato di equilibrio stabile. Nello stato finale di equilibrio, che ha un pE nell'immediato intorno del cerchio vuoto sulla curva di H<sub>2</sub>(aq), la concentrazione di Cr(+2) sarà stata ridotta a valori evanescentemente bassi.

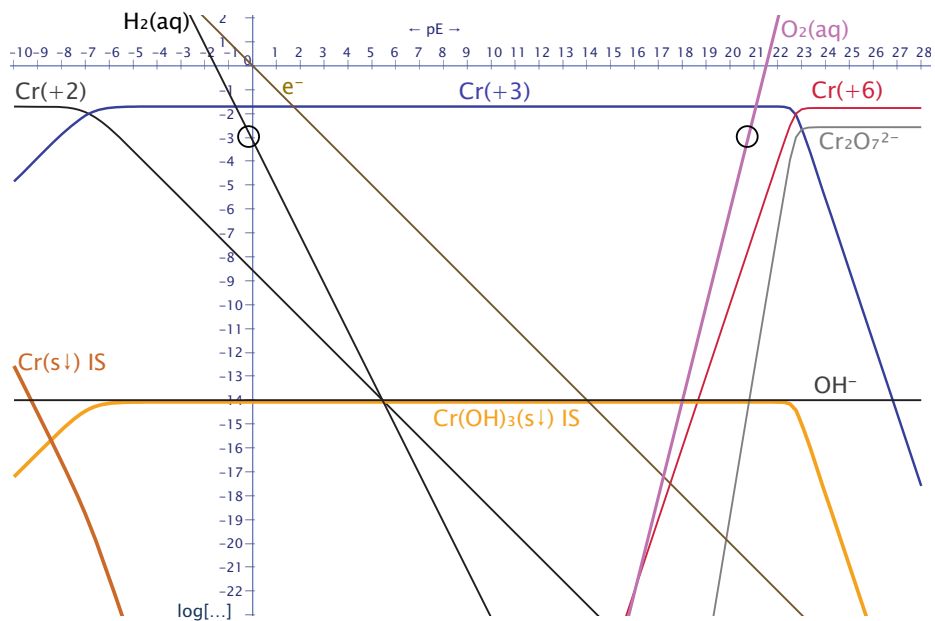


Figura 5.11A – Grafico redox dei gruppi del cromo 0.02 M a pH = 0, esteso da pE = -10 a pE = 27 basato sulla matrice GSOM del cromo di Figura5.10.

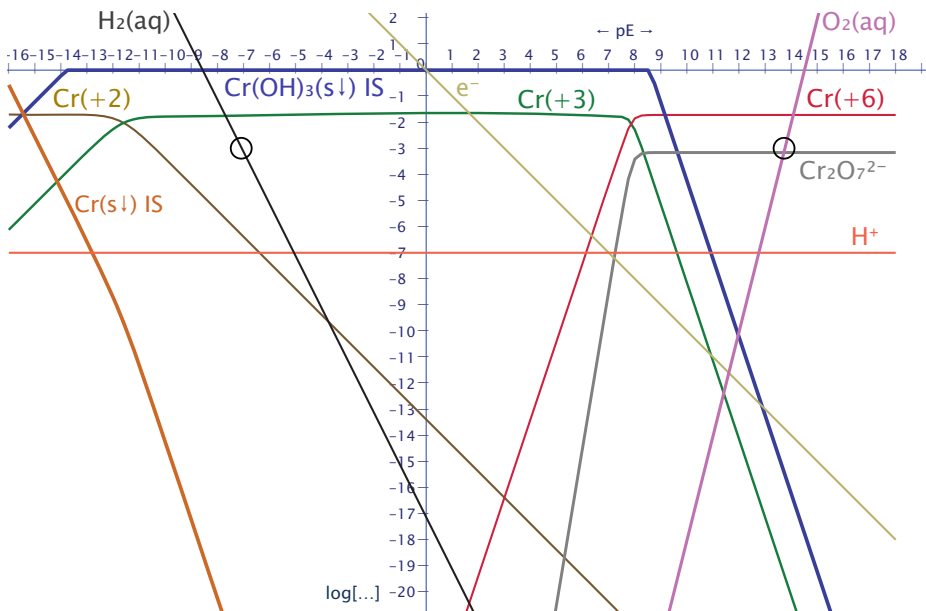


Figura 5.11B – Grafico redox dei gruppi del cromo 0.02 M a pH = 7, esteso da pE = -16 a pE = 18 basato sulla matrice GSOM del cromo di Figura5.10.

Cr(+6) perde rapidamente il suo potere ossidante all'aumentare del pH, come si può vedere dal grafico redox dei gruppi di Figura5.11B, che rappresenta uno scan di pE, a pH = 7, della stessa soluzione di Figura5.11A. A pH = 7, il potenziale standard formale della riduzione Cr(+6)→Cr(+3) è solo  $pE^{o'} = 7.85$  ( $\equiv 0.46$  V). A questo pH le soluzioni di Cr(+6) sono stabili. La curva di Cr(OH)<sub>3</sub>(s↓) intercetta l'ascissa in un ampio range di pE, e, a pH = 7, la riduzione di Cr(+6) produce essenzialmente il solido Cr(OH)<sub>3</sub>(s↓). A pH = 7, la riduzione Cr(+3)→Cr(+2) avviene a pE ancora più bassi che a pH = 0, a causa della diminuzione del potenziale standard formale Cr(+3)→Cr(+2), che è solo  $pE^{o'} = -11.6$  ( $\equiv -0.68$  V). Inoltre le soluzioni di Cr(+2), a pH = 7, sono sovrature rispetto alla precipitazione di Cr(OH)<sub>3</sub>(s↓). In definitiva, dalle soluzioni di Cr(+2), a pH = 7, si libera idrogeno e precipita Cr(OH)<sub>3</sub>(s↓)

### 5.3.4 Arsenico

La matrice GSOM dell'arsenico è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura5.12. Il grafico redox di una soluzione 0.01 M di H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> derivato da uno scan di pE a pH = 0 è presentato nella Figura5.13.

A pH = 0, l'arsenico può essere facilmente interconvertito fra gli stati di ossidazione +5 e +3 senza interferenze da parte delle reazioni redox dell'acqua. Una soluzione di arsenico tenuta in contatto con l'aria contiene essenzialmente H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, che predomina su tutte le altre specie. La riduzione avviene, a pE nell'immediato intorno di 9.5, attraverso la semireazione H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ HAsO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O che predomina su tutte le altre. HAsO<sub>2</sub> può essere ridotto ad arsenico metallico, per esempio, passando un flusso di idrogeno attraverso la soluzione, ma la riduzione ad arsina, AsH<sub>3</sub>, non è possibile in acqua a pH = 0, a causa dell'interferenza della reazione di sviluppo di idrogeno.

| As(+5)   | As(+3)                                       | As(0)            | As(-3)                           |
|--|--|------------------|----------------------------------|
| *H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>                     | HAsO <sub>2</sub> (0.560 V)                  | As(s↓) (0.373 V) | AsH <sub>3</sub> (aq) (-0.010 V) |
| H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (-2.24) | AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0.290 V)      |                  |                                  |
| HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (-9.20)              | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s↓) (0.56 V) |                  |                                  |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (-20.70)              |  |                  |                                  |

Semireazioni e reazioni della base:

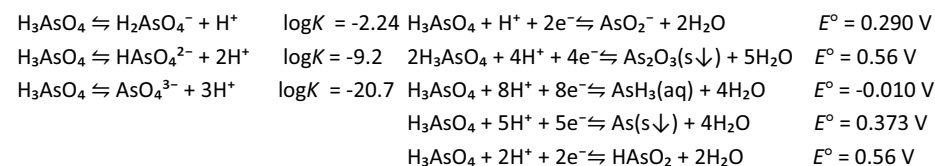


Figura 5.12 - Matrice GSOM dell'arsenico e reazioni della base.

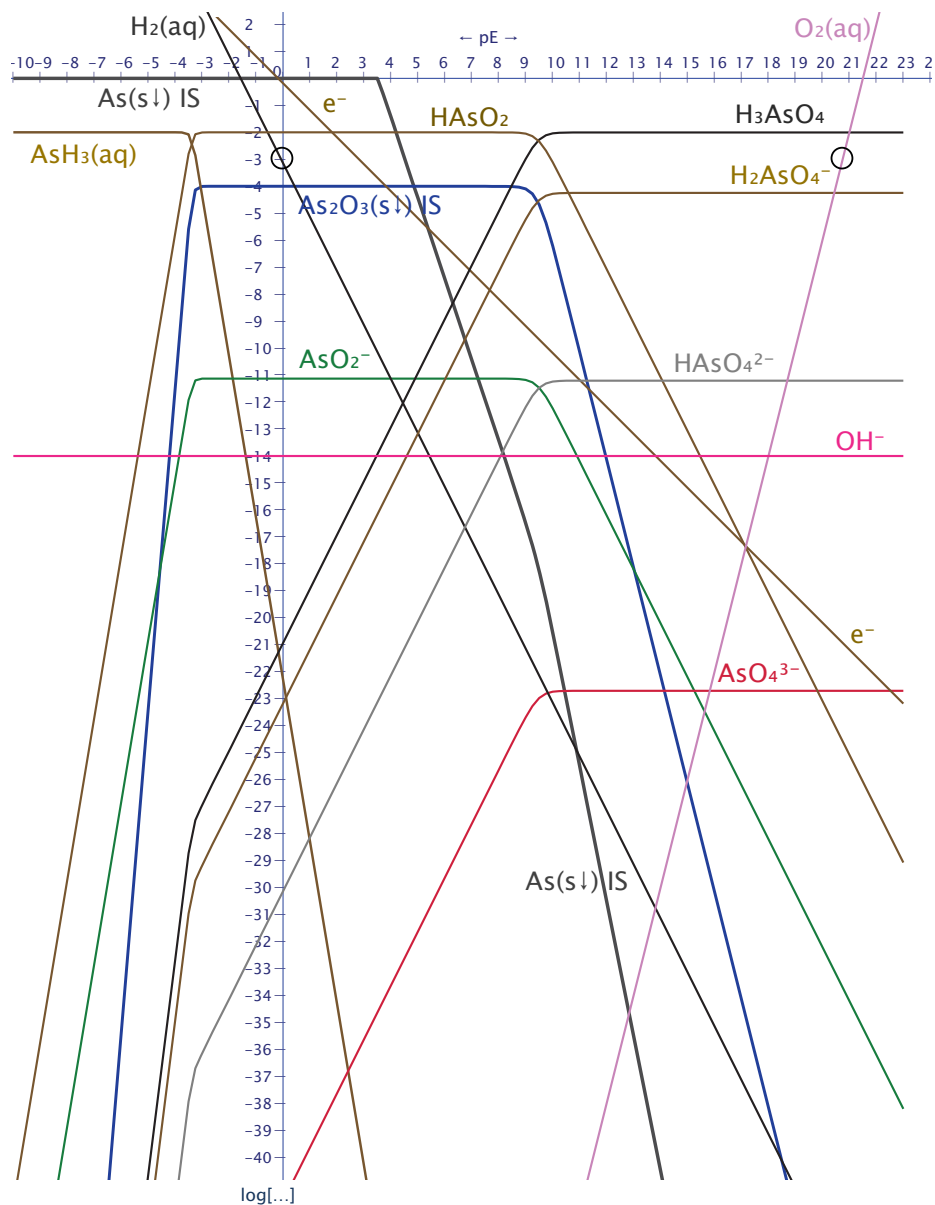


Figura 5.13 – Grafico redox dell'arsenico 0.01 M a pH = 0, esteso da pE = -10 a pE = 23, basato sulla matrice GSOM di Figura 5.12.

### 5.3.5 Zolfo

La matrice minima degli stati di ossidazione dello zolfo è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura 5.14. Il grafico redox dei gruppi di una soluzione 0.01 M di  $\text{HSO}_4^-$ , derivato da uno scan di pE a pH = 0, è presentato nella Figura 5.15. La composizione dei gruppi S(+6), S(+5), S(+4), S(+5/2), S(+2), S(0) e S(-2) si può dedurre facilmente dalla matrice degli stati di ossidazione di Figura 5.14.

| S(+6)                         | S(+5)                                   | S(+4)                               | S(+5/2)                                 | S(+2)  | S(0)                               | S(-2)                                |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|--|------------------------------------|--------------------------------------|
| * $\text{HSO}_4^-$            | $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$<br>(-0.312) | $\text{H}_2\text{SO}_3$<br>(0.140V) | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$<br>(0.289V) | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$<br>(0.271V) | $\text{S}(s\downarrow)$<br>(0.327) | $\text{H}_2\text{S}(aq)$<br>(0.281V) |
| $\text{SO}_4^{2-}$<br>(-1.99) |   | $\text{HSO}_3^-$<br>(0.0835V)       |   | $\text{HS}_2\text{O}_3^-$<br>(0.267V)        |                                    | $\text{HS}^-$<br>(0.230V)            |
|                               |   | $\text{SO}_3^{2-}$<br>(-0.129V)     |   | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$<br>(0.259V)      |                                    | $\text{S}^{2-}$<br>(0.127V)          |

Semireazioni e reazioni della base:

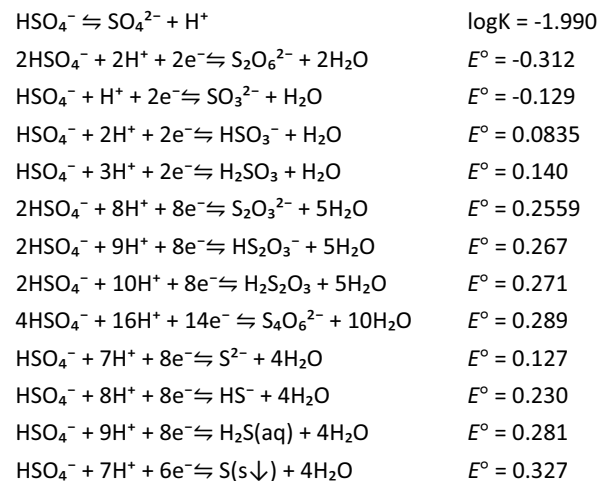


Figura 5.14 – Matrice GSOM dello zolfo, e reazioni e semireazioni della base.

La matrice GSOM dello zolfo di Figura 5.14 è una versione semplificata poiché sono note numerose altre specie e altri stati di ossidazione dello zolfo (e.g.,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , dipersolfato, che è uno degli ossidanti più forti che si conoscano).

Tuttavia, a differenza di ciò che si può pensare dall'ispezione della matrice GSOM dello zolfo, che espone numerose specie e stati di ossidazione, la sua chimica redox di equilibrio emerge in modo molto piano e semplice dalla Figura 5.15.

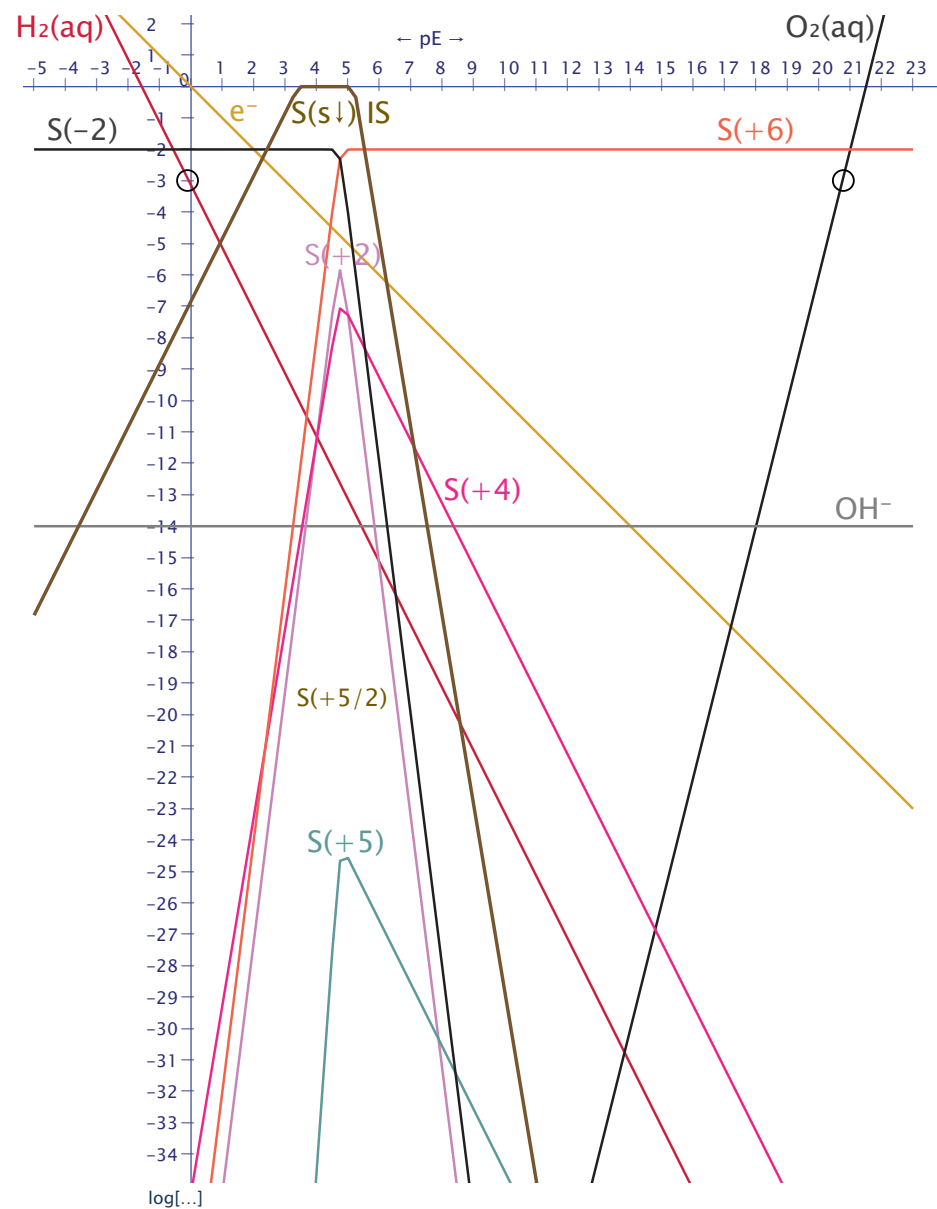


Figura 5.15 – Grafico redox dei gruppi dello zolfo 0.01 M a pH = 0, esteso da  $pE = -5$  a  $pE = 23$  basato sulla matrice GSOM dello iodio di Figura 5.14.

Dalla Figura 5.15 si può vedere che le soluzioni di  $S(+6)$  sono stabili all'aria.  $S(+6)$  è ridotto direttamente allo stato di ossidazione più basso  $S(-2)$ , producendo solo piccole concentrazioni dei gruppi intermedi.

Il potenziale standard formale, a  $pH = 0$ , della semireazione fra gruppi  $S(+6) + 8e^- \rightleftharpoons S(-2)$  coincide con l'ascissa del punto di intersezione della curva di  $S(+6)$  con la curva di  $S(-2)$ ,  $pE^{\circ'} = 4.74$  ( $\equiv E^{\circ'} = 0.281$  V). Questo potenziale standard formale coincide con il potenziale standard della semireazione di riduzione fra specie  $HSO_4^- + 9H^+ + 8e^- \rightleftharpoons H_2S(aq) + 4H_2O$  |  $pE^{\circ} = 4.74$ , poiché  $HSO_4^-$  e  $H_2S(aq)$  predominano largamente, nelle condizioni considerate, sulle altre specie dei rispettivi gruppi.

Durante la riduzione  $S(+6) \rightarrow S(-2)$  può precipitare zolfo elementare poiché la curva rappresentante  $IS_{S(s\downarrow)}$  intercetta l'ascissa prima che una frazione significativa di  $S(+6)$  sia stato convertito a  $S(-2)$ . Lo zolfo è quindi un elemento stabile in presenza di soluzioni acide.

Ciò implica che tutte le soluzioni contenenti specie dei gruppi  $S(+5)$ ,  $S(+4)$ ,  $S(+5/2)$  e  $S(+2)$  sono instabili rispetto alla disproporzione a  $S(+6)$  e  $S(-2)$ . Ciò è particolarmente vero per le specie del gruppo  $S(+4)$ , come  $H_2SO_3$ , acido solforoso, che è un acido debole che viene comunemente impiegato come riducente. In pratica, in una soluzione di zolfo a  $pH = 0$ , che sia in equilibrio stabile, non si dovrebbe trovare altro che  $HSO_4^-$  e  $H_2S$ .

In astratto, sia lo zolfo, sia le specie del gruppo  $S(-2)$  sono ossidati a  $S(+6)$  da un flusso di ossigeno (il che corrisponde a imporre un  $pE$  nell'immediato intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $O_2(aq)$ ). Per contro, un flusso di idrogeno attraverso una soluzione acida di  $S(+6)$  riduce completamente lo zolfo a  $S(-2)$  (poiché ciò corrisponde a imporre un  $pE$  nell'immediato intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $H_2(aq)$ ). Nella pratica, le specie del gruppo  $S(+6)$  non possono essere ridotte in acqua a freddo a causa della loro inerzia. In sostanza,  $HSO_4^-$  e  $SO_4^{2-}$  sono considerati completamente inattivi da un punto di vista redox.

Cionondimeno, molte delle specie instabili degli stati di ossidazione intermedi dello zolfo si decompongono molto lentamente e il loro impiego nella pratica è frequente. Nella Figura 5.16A è presentato un grafico redox che mostra gli equilibri fra specie metastabili negli stati di ossidazione +4, +5/2 e +2 dello zolfo. A  $pH = 0$ , la riduzione controllata dell'acido solforoso ( $H_2SO_3$ ) produce tetrationato ( $S_4O_6^{2-}$ ). Il tetrationato è in equilibrio metastabile con l'acido tiosolfurico ( $H_2S_2O_3$ ) attraverso la semireazione di somogenea  $1/2S_4O_6^{2-} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2S_2O_3$  |  $pE^{\circ} = 2.452$  che è di grande importanza analitica. Dalle soluzioni acide di tiosolfato precipita zolfo attraverso la reazione di disproporzione  $H_2S_2O_3 \rightleftharpoons S(s\downarrow) + H_2SO_3$  |  $\epsilon^{\circ} = 0.018$  V. La disproporzione del tiosolfato a zolfo e solfito, è molto mitigata da un ambiente alcalino come si può vedere dal grafico redox a  $pH = 9$  della Figura 5.16B.

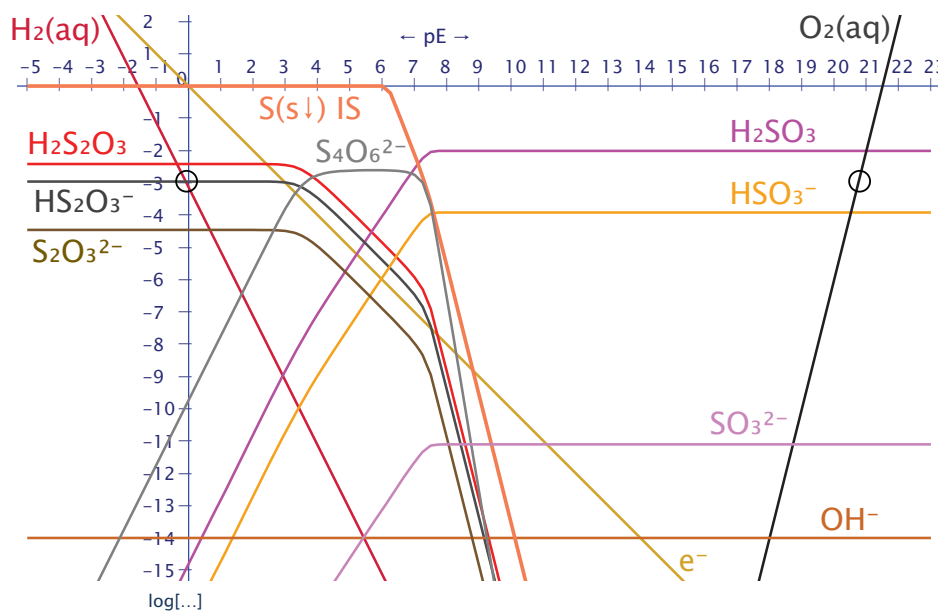


Figura 5.16A – Grafico redox dello zolfo 0.01 M a pH = 0, ottenuto da uno scan di pE in cui sono stati soppressi gli stati di ossidazione +6, +5 e -2 dello zolfo.

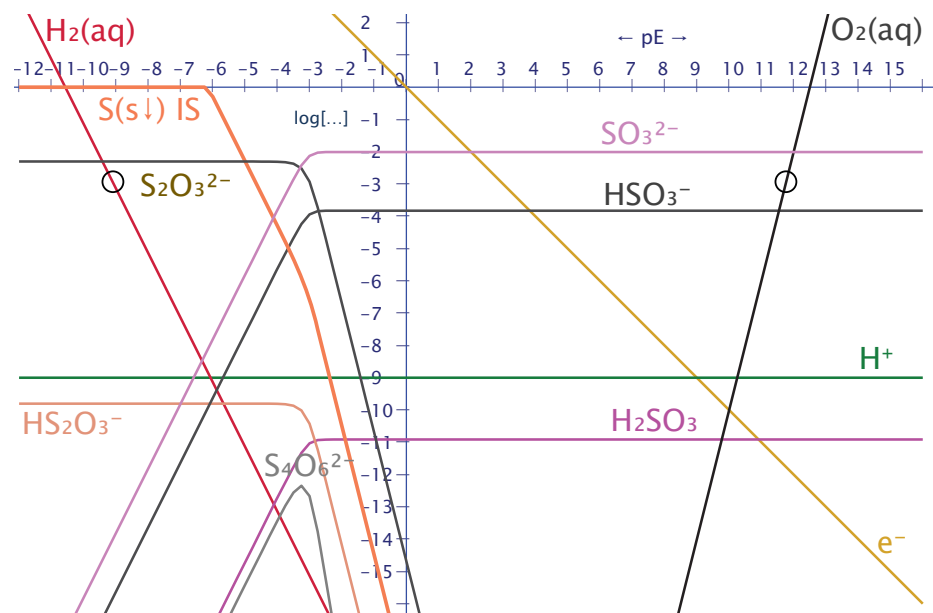


Figura 5.16B – Grafico redox dello zolfo 0.01 M a pH = 9, ottenuto da uno scan di pE in cui sono stati soppressi gli stati di ossidazione +6, +5 e -2 dello zolfo.

### 5.3.6 Cloro

La matrice minima degli stati di ossidazione del cloro è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura 5.17. Il grafico redox dei gruppi di una soluzione 0.01 M di  $\text{ClO}_4^-$ , derivato da uno scan di pE a pH = 0 è presentato nella Figura 5.18. La composizione dei gruppi Cl(+7), Cl(+5), Cl(+3), Cl(+1), Cl(0) e Cl(-1) si può dedurre dalla matrice degli stati di ossidazione del cloro di Figura 5.17.

Cl(+7), che è costituito dal solo anione  $\text{ClO}_4^-$  (perclorato), è un potente ossidante che sviluppa ossigeno dall'acqua riducendosi a Cl(-1) ( $\equiv \text{Cl}^-$ ):  $\text{ClO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{O}_2(\text{aq}) \mid \varepsilon^0 = 0.117 \text{ V}$ . Nella riduzione sono prodotte piccole concentrazioni dei gruppi intermedi, i.e., Cl(+5), Cl(+3), Cl(+1) e Cl(0), ma la loro concentrazione, in tutti gli stati di equilibrio stabili, è sempre molto bassa. In altre parole una soluzione acida di cloro in equilibrio stabile non dovrebbe contenere se non cloruro.

Tuttavia, le reazioni di Cl(+7), a freddo, sono molto lente e  $\text{ClO}_4^-$  è considerato un anione inerte e inattivo. L'uso pratico della chimica redox del cloro è basato sull'impiego di specie dei gruppi Cl(+5), Cl(+3), Cl(+1) e Cl(0), che sono metastabili rispetto alla disproporzione a Cl(+7) e Cl(-1). Gli equilibri metastabili che coinvolgono specie dei gruppi Cl(+1), Cl(0) e Cl(-1) sono quelli più impiegati.

I grafici redox a pH = 0 e a pH = 9, di soluzioni 0.01 M di acido ipocloroso ( $\text{HClO}$ ) sono presentati nella Figura 5.19. I grafici di Figura 5.19 sono stati ottenuti da scan di pE in cui sono stati esclusi gli stati di ossidazione +3, +5 e +7 del cloro.

Sia l'acido ipocloroso che il cloro sono, a pH = 0, potenti ossidanti capaci di sviluppare ossigeno dall'acqua. Tuttavia, la reazione del cloro con l'acqua (i.e.,  $2\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cl}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ \mid \varepsilon^0 = 0.086 \text{ V}$ ) è piuttosto lenta, per cui le soluzioni acide di cloro (acqua di cloro) sono abbastanza stabili. Infatti, in ambiente acido, l'acido ipocloroso comproporziona con il cloruro producendo cloro.

Per contro, il cloro è instabile in ambiente neutro o leggermente alcalino e disproporziona a ipoclorito e cloruro:  $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

Anche in ambiente alcalino le soluzioni di ipoclorito sono instabili in quanto in grado di liberare ossigeno dall'acqua. Tuttavia, la reazione  $2\text{ClO}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{O}_2(\text{aq})$ , è molto lenta, salvo che in presenza di catalizzatori, come la luce e alcuni ossidi metallici, per cui, in pratica, le soluzioni neutre o alcaline di acido ipocloroso e di ipoclorito sono molto stabili. L'ipoclorito è anche in ambiente alcalino un potente ossidante.

In definitiva l'acido ipocloroso è un potente ossidante, stabile in soluzioni alcaline. Se una soluzione di acido ipocloroso viene acidificata esso si decompone sviluppando ossigeno e cloro e la decomposizione è tanto più rapida quanto maggiore è il tenore di cloruri della soluzione.

Questi fatti devono essere tenuti presenti nella produzione, uso e analisi di preparati contenenti acido ipocloroso, che sono comunemente impiegati come detergenti domestici.



| Cl(+7)                          | Cl(+5)                                | Cl(+3)                                 | Cl(+1)                    | Cl(0)                        | Cl(-1)                   |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| * ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1.20V) | HClO <sub>2</sub> (1.202V)             | HClO (1.35V)              | Cl <sub>2</sub> (aq)(1.382V) | Cl <sup>-</sup> (1.383V) |
|                                 |                                       | ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1.173V) | ClO <sup>-</sup> (1.275V) |                              |                          |

Semireazioni e reazioni della base:

|   |             |
|---|-------------|
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ ClO <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O              | E° = 1.275V |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 7H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ⇌ HClO + 3H <sub>2</sub> O                          | E° = 1.35V  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O  | E° = 1.20V  |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 5H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ HClO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O             | E° = 1.202V |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ⇌ ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O | E° = 1.173V |
| 2ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 16H <sup>+</sup> + 14e <sup>-</sup> ⇌ Cl <sub>2</sub> (aq) + 8H <sub>2</sub> O       | E° = 1.382V |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> ⇌ Cl <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O               | E° = 1.383V |

Figura 5.17 – Matrice GSOM del cloro, con costanti di equilibrio e potenziali standard delle reazioni della base.

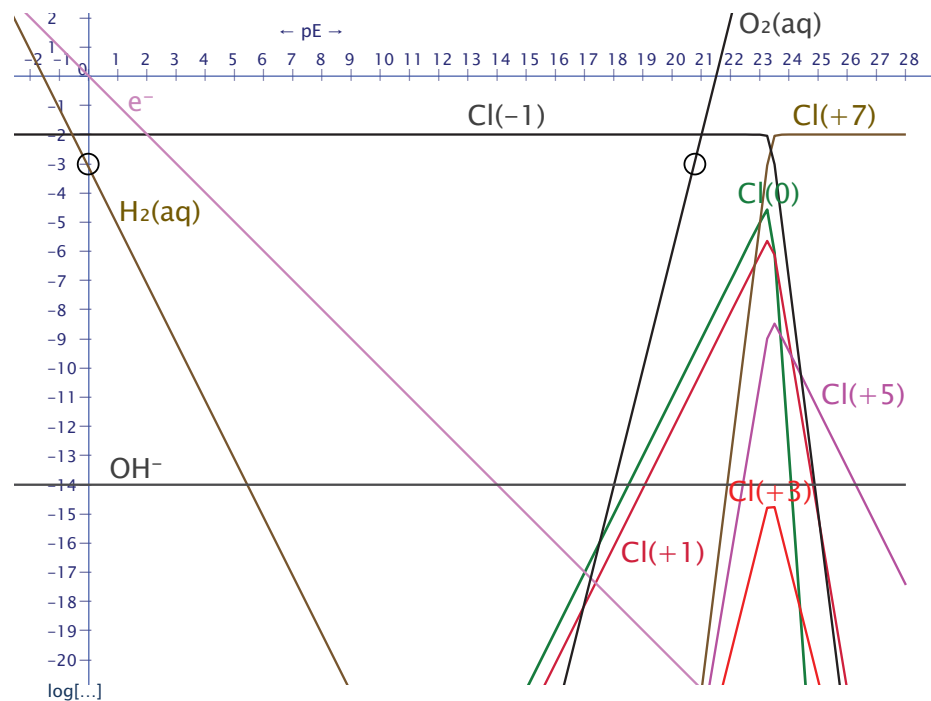


Figura 5.18 – Grafico redox dei gruppi del cloro 0.01 M a pH = 0, esteso da pE = -2 a pE = 28 basato sulla matrice GSOM del cloro di Figura 5.17.

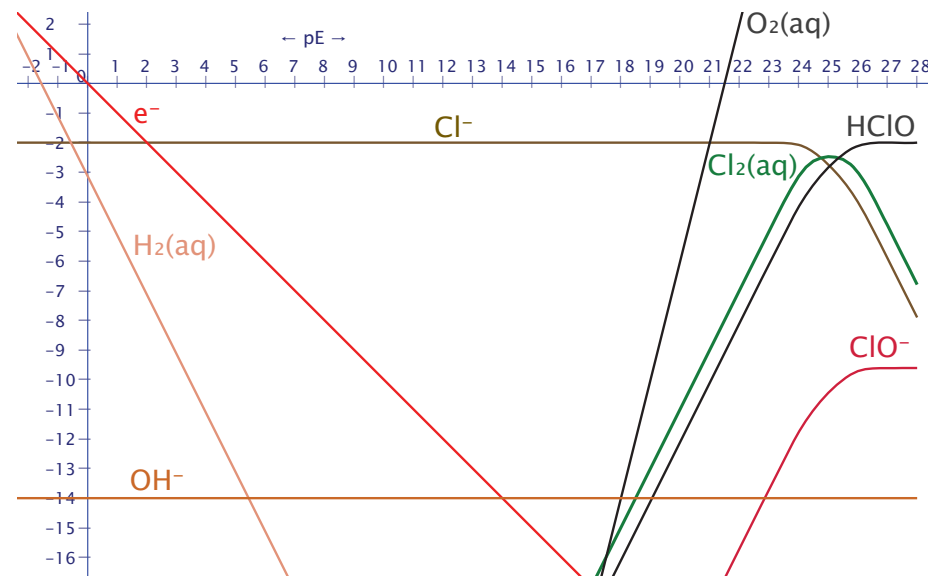


Figura 5.19A – Grafico redox a pH = 0 di HClO 0.01M rappresentante l'interconversione fra specie degli stati di ossidazione +1, 0 e -1 del cloro.

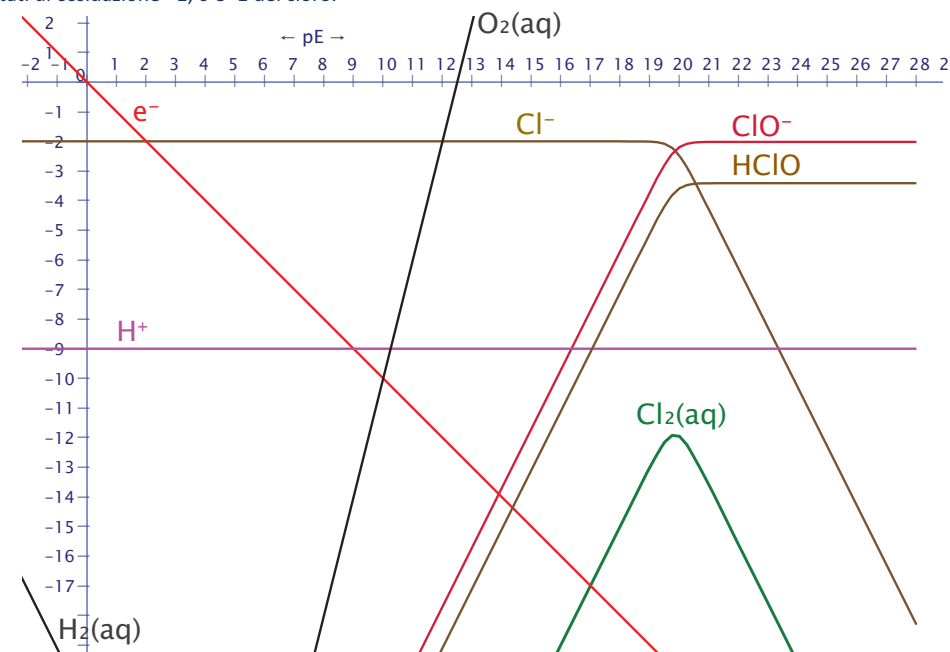


Figura 5.19B – Grafico redox a pH = 9 di HClO 0.01 M rappresentante l'interconversione fra specie degli stati di ossidazione +1, 0 e -1 del cloro.



| Br(+5)                         | Br(+1)                    | Br(0)                         | Br(-1)                   |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| *BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | HBrO (1.469V)             | Br <sub>2</sub> (aq) (1.490V) | Br <sup>-</sup> (1.423V) |
|                                | BrO <sup>-</sup> (1.340V) | Br <sub>2</sub> (l) (1.495V)  |                          |

Semireazioni e reazioni della base:

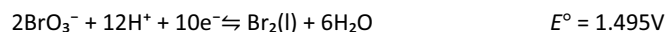
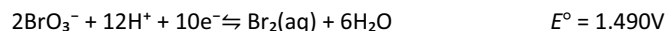
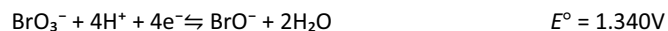


Figura 5.20 – Matrice GSOM del bromo, con costanti di equilibrio e potenziali standard delle reazioni della base.

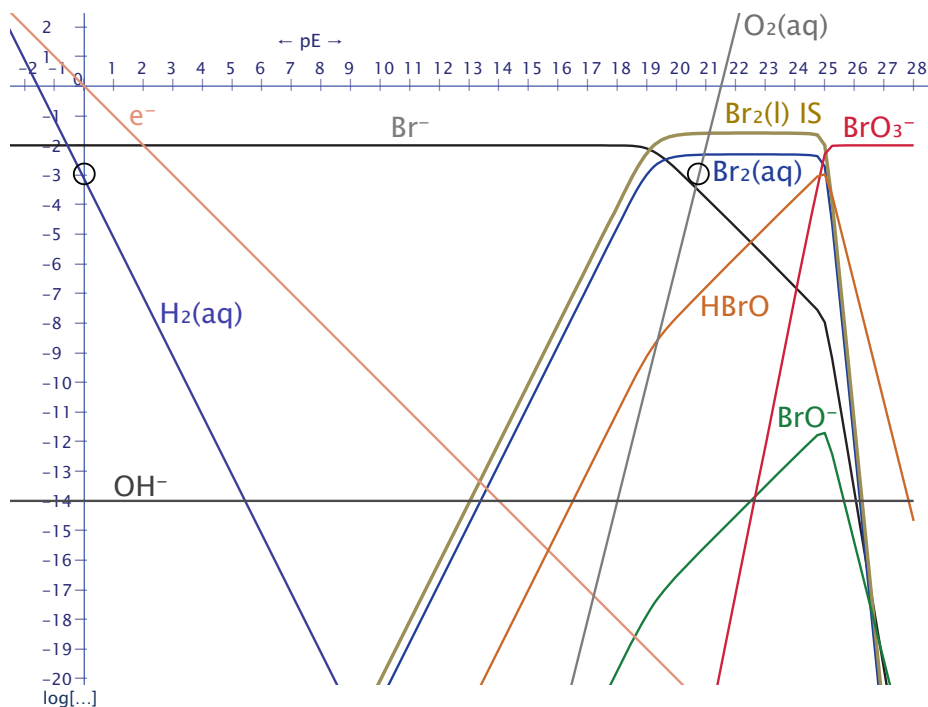


Figura 5.21 – Grafico redox del bromo (0.01 M di BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a pH = 0, esteso da pE = -2 a pE = 28 basato sulla matrice GSOM del bromo di Figura 5.20.

### 5.3.7 Bromo

La matrice GSOM del bromo è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura 5.20. Il grafico redox dei gruppi di una soluzione 0.01 M di BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bromato), derivato da uno scan di pE a pH = 0, è presentato nella Figura 5.21. Il bromato è un forte ossidante il cui intervallo di prevalenza si trova sulla destra del cerchio vuoto sulla curva O<sub>2</sub>(aq). Pertanto il bromato può liberare ossigeno dall'acqua formando bromo. Tuttavia, la reazione  $4\text{BrO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(\text{aq}) + 5\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.218 \text{ V}$  è, in assenza di catalizzatori, estremamente lenta, tanto che, nella pratica, le soluzioni di bromato, che possono essere facilmente preparate da bromato di potassio, sono considerate stabili indefinitamente. Il bromo stesso, formato dalla riduzione controllata del bromato, è un forte ossidante in grado di liberare ossigeno producendo bromuro, che è lo stato di ossidazione più stabile del bromo, il cui intervallo di prevalenza copre quasi per intero l'intervallo di stabilità dell'acqua. La curva rappresentante  $I_{\text{Br}_2(\text{l})}$  non intercetta mai l'ascissa, il che implica che, alla concentrazione di bromo rappresentata, le soluzioni sono insature rispetto a Br<sub>2</sub>(l), che non si separa dalle soluzioni. Infatti, Br<sub>2</sub>(l) ha una solubilità in acqua di ≈ 0.7 M.

In soluzioni acide l'ossigeno ossida il bromuro a bromo in quanto la reazione  $4\text{Br}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.185 \text{ V}$  inizia prima che sia stato raggiunto il pE massimo, corrispondente al cerchio vuoto sulla curva di O<sub>2</sub>(aq)

Il bromato, in ambiente acido, comproporciona con il bromuro producendo bromo secondo la reazione:  $10\text{Br}^- + 2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Br}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.4027 \text{ V}$ .

HBrO, acido ipobromoso, che rappresenta lo stato di ossidazione +1 del bromo, è un acido debole ossidante, instabile a pH = 0. HBrO ossida l'acqua trasformandosi in bromo attraverso la reazione  $4\text{HBrO} \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.303 \text{ V}$  o disproporciona a bromo e bromato.

### 5.3.8 Iodio

La matrice minima degli stati di ossidazione dello iodio è presentata insieme alle semireazioni e reazioni della base nella Figura 5.23. L'acido periodico, HIO<sub>4</sub>, che è un acido ossidante instabile non è stato considerato. Il grafico redox di una soluzione 0.01 M di HIO<sub>3</sub> derivato da uno scan di pE a pH = 0 è presentato nella Figura 5.22A.

Una soluzione di iodio, a pH = 0, tenuta all'aria contiene essenzialmente HIO<sub>3</sub>, acido iodico. La riduzione controllata dell'acido iodico produce iodio e avviene a pE elevati (nell'intorno del punto di incontro della curva di HIO<sub>3</sub> con la curva di I<sub>2</sub>(aq)). Durante la riduzione  $2\text{HIO}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}$  sono prodotte piccole concentrazioni di HIO (acido ipoiodoso),  $\text{HIO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , che comunque non rappresenta mai, a pH acidi, una frazione significativa dello iodio in soluzione. Al diminuire del pE lo iodio è quindi ridotto in successione a I<sub>3</sub><sup>-</sup> (triioduro) e infine a I<sup>-</sup> (ioduro).

Una soluzione acida di HIO<sub>3</sub> è ridotta completamente a I<sup>-</sup> da un flusso di idrogeno,

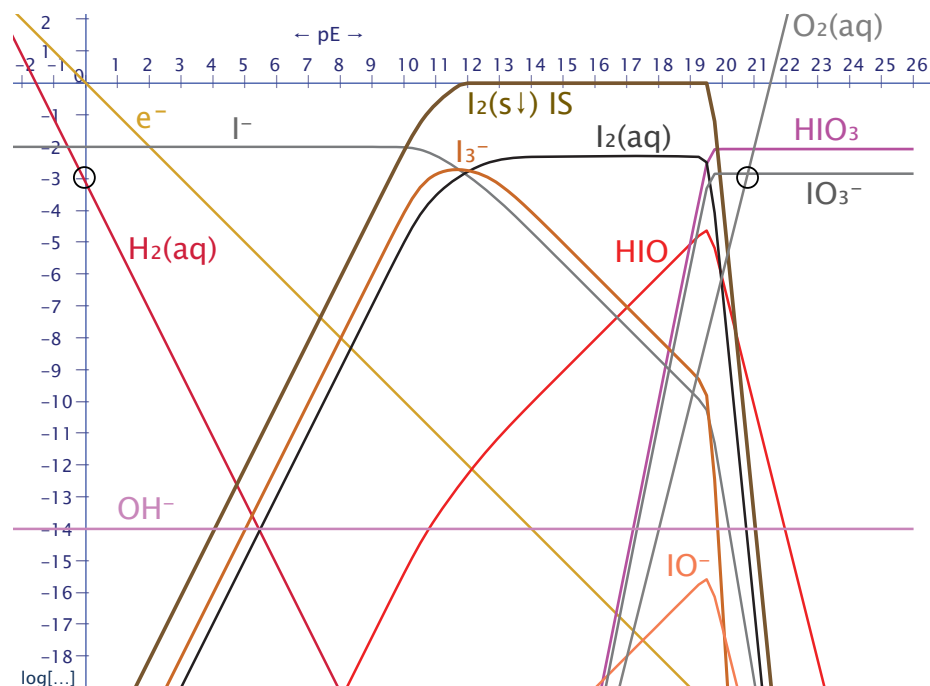


Figura 5.22A – Grafico redox dello iodio (0.01 M di  $\text{HIO}_3$ ) a  $\text{pH} = 0$ , esteso da  $\text{pE} = -2$  a  $\text{pE} = 26$ , basato sulla matrice GSOM dello iodio di Figura 5.23.

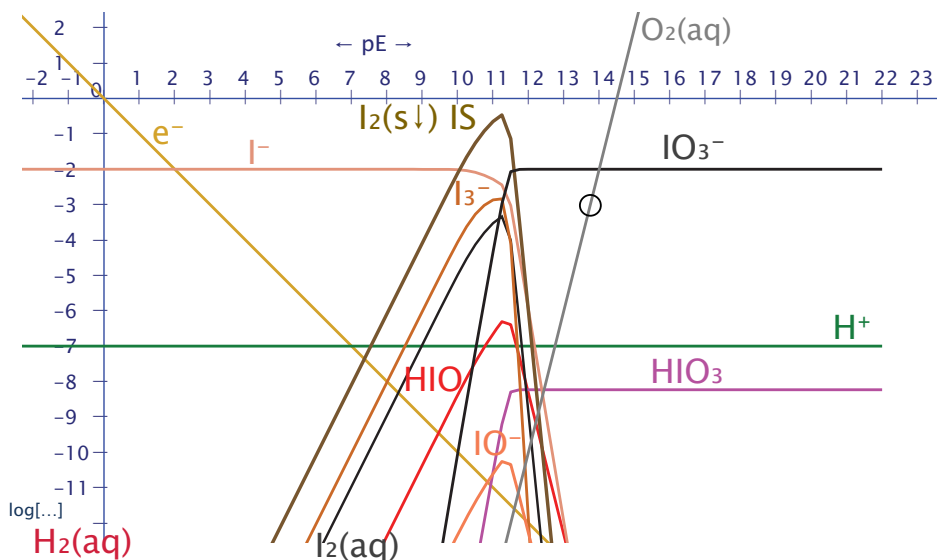


Figura 5.22B – Grafico redox dei gruppi dello iodio (0.01 M di  $\text{HIO}_3$ ) a  $\text{pH} = 7$ , esteso da  $\text{pE} = -2$  a  $\text{pE} = 22$ , basato sulla matrice GSOM dello iodio di Figura 5.23.

poiché ciò corrisponde a imporre un  $\text{pE}$  nell'intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $\text{H}_2(\text{aq})$ . Per contro, una soluzione di ioduro è completamente ossidata ad acido iodico da un flusso di ossigeno, poiché ciò corrisponde a imporre un  $\text{pE}$  nell'intorno del cerchio vuoto sulla curva di  $\text{O}_2(\text{aq})$ .

Tuttavia, la curva rappresentante  $\text{IS}_{\text{I}_2(\text{s}\downarrow)}$  intercutta l'ascissa in un ampio range di  $\text{pE}$  fra  $\approx 11.5$  e  $\approx 19.5$ . Da ciò si deve dedurre che la riduzione dell'acido iodico può dar luogo alla precipitazione di iodio solido dalla soluzione, che ha una solubilità in acqua di circa 0.001 M.

$\text{HIO}_3$  e  $\text{I}^-$  sono specie incompatibili, nel senso che non esiste un valore di  $\text{pE}$  in cui esse possono esistere all'equilibrio entrambi a concentrazioni elevate. Infatti,  $\text{HIO}_3$  e  $\text{I}^-$  comproporzionano secondo la reazione  $5\text{I}^- + \text{HIO}_3 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$ , che è a favore dei prodotti. La comproporzione di acido iodico e ioduro in ambiente acido è spesso usata per produrre iodio *in situ*.

Le cose, tuttavia, cambiano drammaticamente a  $\text{pH}$  non acidi, come si può vedere dal grafico redox di Figura 5.22B, derivato da uno scan della stessa soluzione di Figura 5.22A, tamponata a  $\text{pH} = 7$ . A  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}^-$  dominano la chimica redox dello iodio.  $\text{IO}_3^-$  è ridotto direttamente a  $\text{I}^-$ , e tutti gli stati di ossidazione intermedi,  $-1/3$ ,  $0$  e  $+1$  sono instabili rispetto alla disproporzione a  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}^-$ . A  $\text{pH} = 7$ , la curva  $\text{IS}_{\text{I}_2(\text{s}\downarrow)}$  non intercutta mai, per la concentrazione rappresentata, l'ascissa, per cui tutte le soluzioni sono insature e stabili rispetto alla precipitazione dello iodio. In definitiva, una soluzione di  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}^-$ , che ha un  $\text{pE}$  nell'immediato intorno del punto di incontro delle curve di  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}^-$ , è stabile a  $\text{pH} = 7$ , ma produce iodio per comproporzione di  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{I}^-$  se acidificata.

| I(+5)                    | I(+1)                   | I(0)  | I(-1/3)                   | I(-1)                   |
|--------------------------|-------------------------|---|---------------------------|-------------------------|
| * $\text{HIO}_3$         | $\text{HIO}$ (1.122 V)  | $\text{I}_2(\text{aq})$ (1.1688 V)          | $\text{I}_3^-$ (1.1455 V) | $\text{I}^-$ (1.0774 V) |
| $\text{IO}_3^-$ (-0.770) | $\text{IO}^-$ (0.961 V) | $\text{I}_2(\text{s}\downarrow)$ (1.1859 V) |                           |                         |

Semireazioni e reazioni della base:

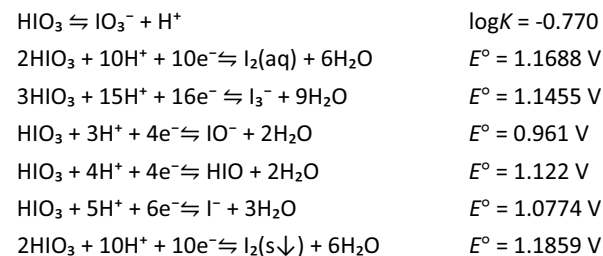
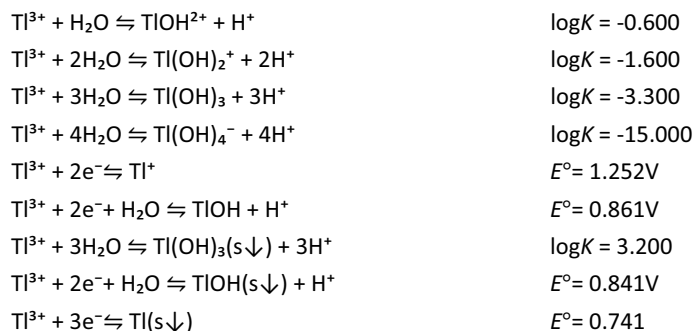


Figura 5.23 – Matrice GSOM dello iodio, con costanti di equilibrio e potenziali standard delle reazioni della base.

| Tl(+3)                                   | Tl(+1)                                  | Tl(0)           |
|--|---|-----------------|
| * Tl <sup>3+</sup>                       | Tl <sup>+</sup> (1.252V)                | Tl(s↓) (0.741V) |
| TlOH <sup>2+</sup> (-0.60)               | TlOH (0.861 V)                          |                 |
| Tl(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (-1.60) | TlOH(s↓) (0.841V)                       |                 |
| Tl(OH) <sub>3</sub> (-3.30)              |   |                 |
| Tl(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (-15.0) |   |                 |
| Tl(OH) <sub>3</sub> (s↓) (3.20)          |   |                 |
| Estensione:                              |   |                 |
| TlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7.720)   | TlCl (1.266V)                           |                 |
| TlCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (13.48)   | TlCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (1.252V) |                 |
| TlCl <sub>3</sub> (16.50)                | TlCl(s↓) (1.363)                        |                 |
| TlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> (18.30)   |   |                 |
| Tl(OH)Cl <sup>+</sup> (5.85)             |   |                 |

Semireazioni e reazioni della base → Matrice minima:



→ Estensione:

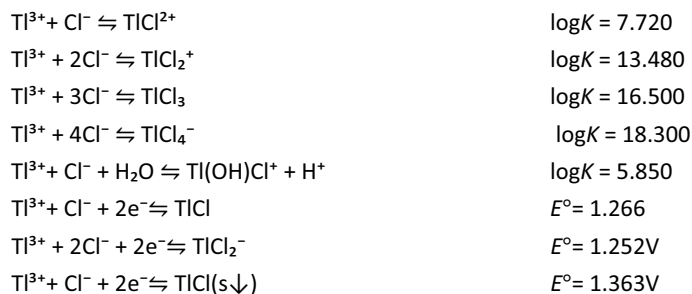


Figura 5.24 – Matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione Estesa (matrice GSOE) del tallio, con costanti di equilibrio e potenziali standard delle reazioni della base.

## 5.4 Estensione della matrice GSOM

La presenza di altri componenti in una soluzione dell'elemento M (oltre a quelli sempre presenti in acqua, i.e., H<sub>2</sub>O, e<sup>-</sup> e H<sup>+</sup>) moltiplica il numero di possibili reazioni e semireazioni dell'elemento nei suoi vari stati di ossidazione e, di conseguenza, il numero di specie chimiche presenti all'equilibrio.

Formalmente, l'aggiunta di un altro componente alla soluzione si concretizza in un'estensione della matrice GSOM di un elemento. I metodi presentati nei precedenti paragrafi, per estrarre la chimica di un elemento dalla sua matrice GSOM, attraverso scans di pE e i corrispondenti grafici redox, si possono estendere molto naturalmente a una matrice GSOE (matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione Estesa), benché il grafico redox, che rappresenta uno scan di pE basato su una matrice GSOE, possa essere molto complesso, a causa del numero di curve che si devono tracciare. Questo problema è molto mitigato se la rappresentazione di uno scan di pE è fatta attraverso i gruppi di specie. Il seguente esempio, che considera la chimica del tallio in un ambiente chimico che contiene un eccesso di cloruro, mostra concretamente come si possa procedere.

La matrice GSOE del tallio, estesa per includere Cl<sup>-</sup> come componente aggiuntivo, è mostrata nella Figura 5.24, insieme con le semireazioni e reazioni della base della matrice. Da un'esplorazione della Figura 5.24 si può vedere in che modo la presenza di cloruro in una soluzione di tallio estenda la sua matrice. Il cloruro è un legante blando per molti cationi metallici eccetto che per il tallio, e alcuni altri cationi metallici di transizione, con cui forma complessi di forza considerevole. Il cloruro complessa sia il Tallio(+3) che il Tallio(+1), ma i complessi Tl<sup>3+</sup>- Cl<sup>-</sup> sono notevolmente più forti dei complessi Tl<sup>+</sup>- Cl<sup>-</sup>. Inoltre, il Tallio(+1) forma un cloruro scarsamente solubile, TlCl(s↓), che, eventualmente, può precipitare dalle soluzioni di tallio che contengono cloruro.

La Figura 5.25 è il grafico redox, dedotto da uno scan di pE a pH = 0, di una soluzione [[Tl<sup>3+</sup>]] = 0.01 M + [[Cl<sup>-</sup>]] = 1 M. Come si poteva facilmente prevedere dal fatto che la matrice GSOE del tallio espone 14 specie solubili e 4 fasi solide, il grafico redox, che contiene complessivamente 14 + 4 + 4 = 22 curve, appare molto complesso. Cionondimeno, esso è molto preciso e se si segue la curva di ciascuna specie si potrà vedere come varia la sua concentrazione al variare del pE.

La parte più informativa di un grafico redox è la parte superiore, che mostra, a ogni pE, le concentrazioni delle specie presenti nella soluzione a concentrazioni più elevate. Quindi, per esempio, il grafico redox di Figura 5.25, mostra che, benché la soluzione contenga una pleora di differenti specie, la riduzione del Tallio(+3) a Tallio(+1), nell'ambiente chimico descritto, avviene essenzialmente attraverso le tre semireazioni: TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ TlCl<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2Cl<sup>-</sup> | pE° = 12.01, TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Tl<sup>+</sup> + 4Cl<sup>-</sup> | pE° = 12.01 e TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ TlCl + 3Cl<sup>-</sup> | pE° = 12.25, che predominano sulle altre. Poiché [Cl<sup>-</sup>] = 1 M durante lo scan, pE° della riduzione TlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> → TlCl, coincide con l'ascissa del punto di intersezione



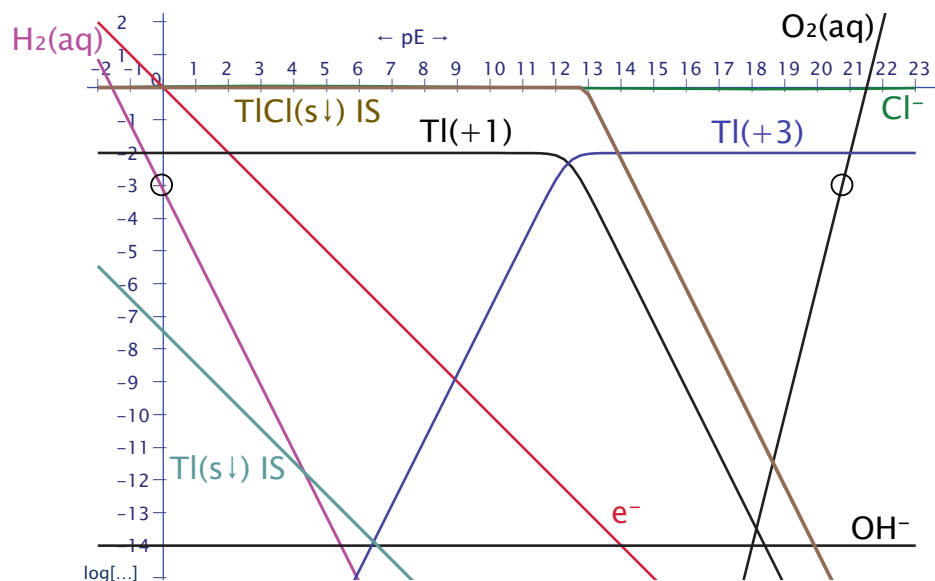


Figura 5.25A – Grafico redox dei gruppi del tallio derivato da uno scan di pE a pH = 0 di una soluzione  $[[\text{Tl}^{3+}]] = 0.01 \text{ M} + [[\text{Cl}^-]] = 1 \text{ M}$ , esteso da pE = -2 a pE = 22. Le curve  $\text{IS}_{\text{TlOH}(s\downarrow)}$  e  $\text{IS}_{\text{Tl}(\text{OH})_3(s\downarrow)}$  non sono visibili poiché giacciono in basso fuori dall'area grafica.

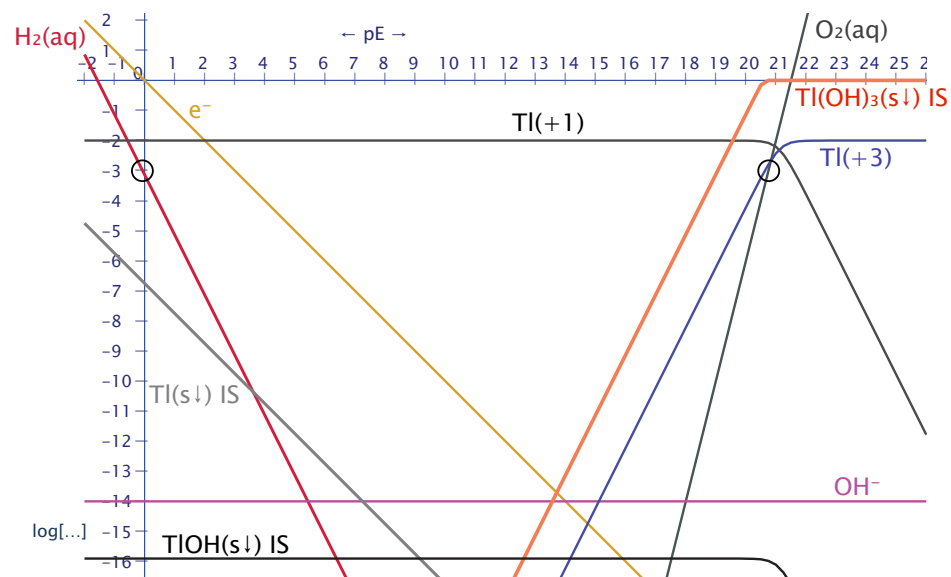


Figura 5.25B – Grafico redox dei gruppi del tallio derivato da uno scan di pE a pH = 0 di una soluzione  $[[\text{Tl}^{3+}]] = 0.01 \text{ M}$ , esteso da pE = -2 a pE = 26.

riduzione  $\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)$  da  $\text{pE}' = 21.11$  (in acqua a  $\text{pH} = 0$ ) a ( $\text{pE}' = 12.389$ ) in 1 M HCl. Inoltre, il cloruro modifica la composizione del gruppo  $\text{Tl}(+3)$ , che comprende i clorocomplessi i quali impediscono la precipitazione di  $\text{Tl}(\text{OH})_3(s\downarrow)$ . Il fatto che  $\text{Tl}(+1)$  è un riducente molto più efficace in 1 M HCl e può, quindi essere più facilmente ossidato a  $\text{Tl}(+3)$ , ha conseguenze pratiche importanti per la chimica analitica del tallio. Prego nota, che benché le soluzioni rappresentate dal grafico redox dei gruppi di Figura 5.25A contengano un numero di specie chimiche molto maggiore di quelle rappresentate nella Figura 5.25B, in entrambe le figure sono rappresentati sempre due gruppi di specie. Infatti, la presenza di componenti aggiuntivi non modifica il numero dei gruppi ma solo la loro composizione. In definitiva, un grafico redox dei gruppi conserva immutata la sua semplicità indipendentemente dal numero di componenti presenti nella soluzione e dal numero delle specie.

## Capitolo 6

### Titolazioni di OssidoRiduzione e Curve di Titolazione, $pE \rightarrow V_t$

#### 6.1 Concetti di base

Una titolazione di OssidoRiduzione (o redox) è una procedura analitica il cui obiettivo è il *dosaggio* (i.e., la determinazione del numero di moli o della concentrazione) di un *analita target*, che possa essere ossidato o ridotto in maniera controllata.

Tecnicamente, una titolazione redox è fondata sulla scansione del pE di una soluzione (*soluzione titolata*) in cui è stato convogliato, attraverso un adeguato trattamento del campione, l'analita target in un appropriato stato di ossidazione. L'effetto della scansione del pE della soluzione titolata è la conversione dell'analita dallo stato di ossidazione in cui si trova inizialmente nella soluzione titolata ad altri stati di ossidazione.

Se l'analita è una sostanza riducibile, la scansione del pE è eseguita da alti verso bassi pE, in modo che, durante la titolazione, l'analita venga ridotto. I metodi basati su questo schema sono detti *titolazioni redox in riduzione*. Una scansione da alti verso bassi pE implica un graduale aumento dell'attività dell'elettrone nella soluzione titolata, che, nella pratica, è promosso aggiungendo, alla soluzione titolata, la soluzione di una sostanza in uno stato ridotto, in quanto gli elettroni possono essere veicolati in una soluzione solo attraverso un agente riducente.

Simmetricamente, se l'analita è una sostanza che può essere ossidata, la scansione del pE è eseguita da bassi verso alti pE, aggiungendo alla soluzione titolata la soluzione di un agente ossidante, poiché questo è l'unico modo pratico di diminuire l'attività dell'elettrone in una soluzione. I metodi basati su questo schema sono detti *titolazioni redox in ossidazione*.

Sia nelle titolazioni redox in riduzione che in quelle in ossidazione, un'appropriata soluzione (*soluzione titolante*), di composizione analitica esattamente nota, viene aggiunta alla soluzione titolata, in piccoli volumi misurati con una *buretta*, al fine di modificarne gradualmente il pE e produrre la riduzione o ossidazione dell'analita.

Gli aspetti praticamente importanti di una titolazione redox sono, analogamente ad altri tipi di titolazione, sintetizzati in una curva di titolazione. Una curva di titolazione redox è un grafico tracciato nel piano  $pE \rightarrow V_t$ , che descrive le modifiche del pE della soluzione titolata in funzione del volume di titolante,  $V_t$  ml, complessivamente aggiunto alla soluzione titolata, in piccoli volumi misurati, durante la titolazione.

A causa della dipendenza del pE dal logaritmo dell'attività dell'elettrone, le curve di titolazione redox hanno una tipica forma sigmoide, come mostrato nella Figura 6.1 e nella Figura 6.2, e presentano uno o più punti d'inflexione caratteristici che sono detti *punti equivalenti*. I punti equivalenti della curva di titolazione sono di particolare valore analitico poiché consentono di calcolare, dal volume di titolante consumato per



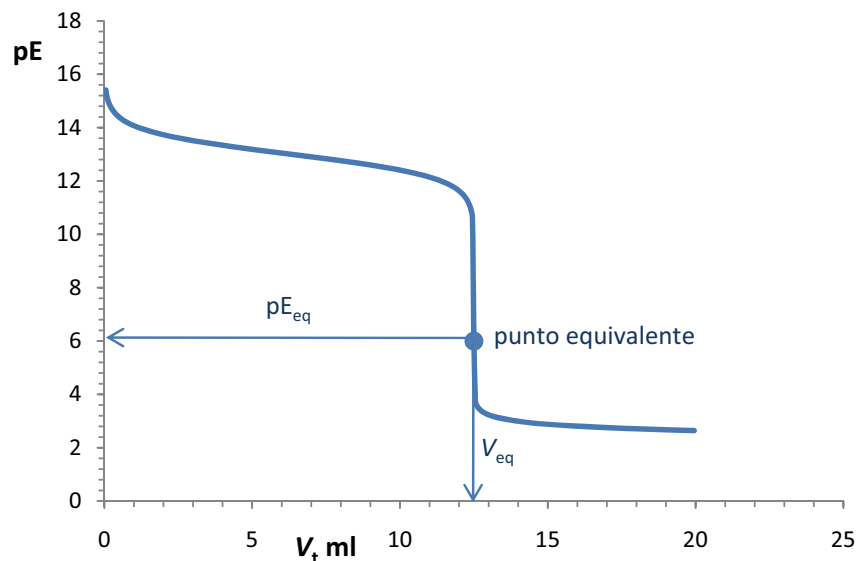


Figura 6.1 – Tipica curva di titolazione redox in riduzione.

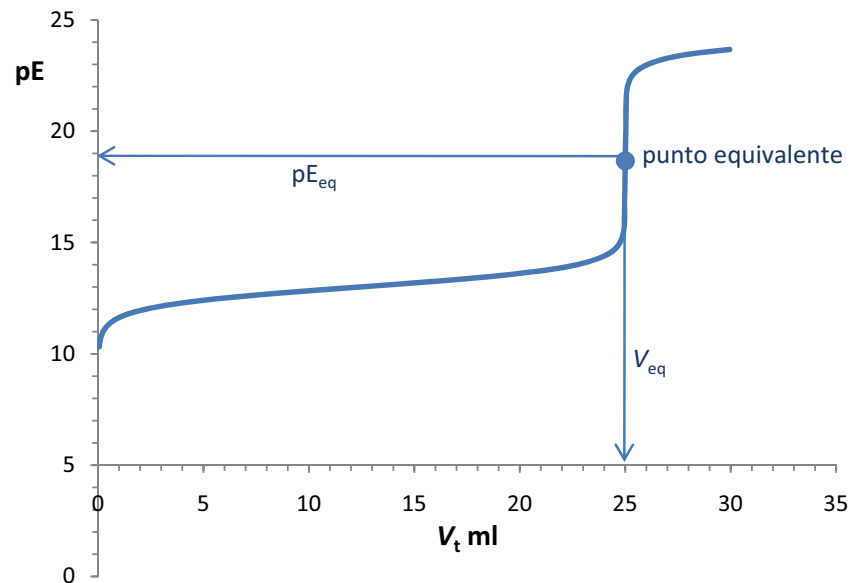


Figura 6.2 – Tipica curva di titolazione redox in ossidazione.

raggiungere il punto equivalente,  $V_{eq}$  ml, e dalla concentrazione nota del titolante,  $C_t$  moli/l, il numero di moli dell'analita target presente nella soluzione titolata. Infatti, l'obiettivo di qualunque titolazione redox è la determinazione di uno o più volumi equivalenti, che costituiscono la base di tutte le successive valutazioni analitiche.

La previsione della curva di titolazione  $pE \rightarrow V_t$ , sulla base delle proprietà redox del titolato e del titolante, è un esercizio che è intrapreso per valutare e/o dimostrare la convenienza e l'utilità di una titolazione. Infatti, è sulla base della curva di titolazione prevista che si può stabilire se il volume equivalente può essere misurato con accuratezza e, possibilmente, senza l'impiego di grandi mezzi. Per esempio, molte titolazioni redox pratiche (*titolazioni redox visuali*) impiegano la variazione di colore di un *indicatore redox* per rivelare il momento in cui è stato raggiunto un punto equivalente sulla curva di titolazione. La scelta dell'indicatore redox appropriato è un fattore critico per l'accuratezza dei risultati di una titolazione e dipende dalla posizione del punto equivalente lungo la curva di titolazione.

Del resto, l'interpretazione di una curva di titolazione acquisita analogicamente (cioè misurando con un *elettrodo indicatore* il pE della soluzione dopo ogni aggiunta di titolante) è il compito di fronte al quale si trova il chimico analitico per estrarre informazioni da una titolazione.

## 6.2 Strategie di calcolo delle curve di titolazione redox.

La forma e la posizione lungo l'asse del pE di una curva di titolazione redox dipende dai dettagli della chimica che si svolge nella soluzione titolata durante la titolazione, che, a sua volta, dipende dalle proprietà chimiche dell'analita e del titolante. Tuttavia, l'ambiente chimico, *in primis* il pH e poi la natura e la concentrazione di altre sostanze in grado di interagire con l'analita o con il titolante nei loro vari stati di ossidazione, modula i dettagli della chimica che ha luogo durante la titolazione e modifica la corrispondente curva di titolazione, in maniera a volte drammatica.

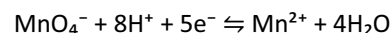
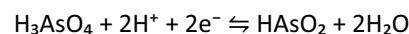
Per evitare irripetibili e difficilmente interpretabili distorsioni della curva di titolazione, la prassi analitica prescrive che il pH della soluzione titolata sia tamponato a un appropriato valore con un tampone AcidoBase, o, più spesso, mediante l'aggiunta di un eccesso di acido forte. Per la stessa ragione, la composizione dell'ambiente chimico nella soluzione titolata è mantenuta, per quanto possibile, invariante, in speciale modo rispetto ai componenti che interagiscono con il titolato e/o con il titolante, per esempio, leganti che formano complessi con l'analita e/o il titolante.

In generale, sulla base di quanto è stato esposto nei precedenti capitoli, la conversione dell'analita e del titolante fra stati di ossidazione differenti avverrà attraverso diverse semireazioni, che cooperano al risultato complessivo. Ciò perché ciascuno stato di ossidazione fra cui avviene la conversione dell'analita e del titolante sarà rappresentato da molteplici specie presenti nella soluzione titolata.



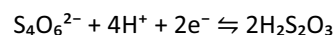
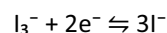
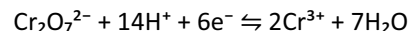
Di conseguenza, le valutazioni necessarie per giudicare la convenienza di una prospettata titolazione (*in primis* il calcolo della curva di titolazione) o per prevedere se modifiche a una procedura descritta producano dei vantaggi, possono diventare alquanto complesse. È quindi utile e produttivo predisporre una strategia che consenta di ridurre le valutazioni connesse con una titolazione redox a un ragionevole grado di semplicità. A tal fine, è necessario introdurre una fondamentale distinzione fra *semireazioni omogenee* e *semireazioni disomogenee*.

Una semireazione omogenea è una semireazione in cui i coefficienti della forma ossidata e della forma ridotta della coppia redox sono identici. La maggior parte delle semireazioni sono omogenee. Per esempio, tutte le seguenti semireazioni sono omogenee:



etc....

Una semireazione disomogenea è una semireazione in cui il coefficiente della forma ossidata e della forma ridotta sono diversi. Per esempio, alcune importanti semireazioni disomogenee sono:



Benché ciò possa non apparire a colpo d'occhio, il calcolo accurato della curva di titolazione diventa più complesso quando la conversione del titolante o del titolato fra stati di ossidazione diversi avviene esclusivamente, o principalmente, attraverso una semireazione disomogenea. Infatti, noi useremo due differenti strategie per il calcolo della curva di titolazione, a seconda che fra le semireazioni che hanno luogo nella soluzione titolata durante la titolazione vi siano o no semireazioni disomogenee.

Se le semireazioni che hanno luogo durante una titolazione sono omogenee, il che succede nella maggioranza dei casi, la strategia proposta e sviluppata in quel che segue è fondamentalmente basata sull'uso delle semireazioni fra gruppi e dei corrispondenti potenziali standard formali, presentati nei precedenti capitoli, che vengono sostituite alle reali semireazioni che hanno luogo nella soluzione. Il merito di questa strategia è che essa consente di rappresentare l'effetto complessivo di una molteplicità di semireazioni attraverso una singola semireazione fra gruppi e di incorporare facilmente nei calcoli gli effetti dell'ambiente chimico e del pH, che modificano esclusivamente il valore dei potenziali standard formali. Ciò produce una drastica semplificazione dei calcoli necessari per calcolare la curva di titolazione.

Purtroppo, se si scrive una semireazione fra gruppi, che per definizione è sempre omogenea, per rappresentare una semireazione disomogenea o un gruppo di semireazioni fra cui predomina una semireazione disomogenea, non sarà possibile attribuirle un potenziale standard formale. Infatti, il potenziale standard formale di una semireazione fra gruppi che rappresenti una semireazione disomogenea, varia durante la titolazione al variare delle concentrazioni di titolato e titolante (anche se il pH e l'ambiente di titolazione sono tenuti costanti). Ciò rende impraticabile l'uso delle semireazioni fra gruppi al posto delle reali semireazioni disomogenee, che devono, quindi, essere impiegate direttamente per il calcolo della curva di titolazione.

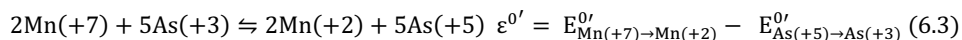
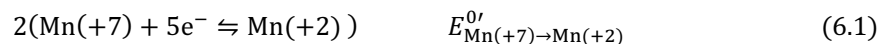
### 6.2.1 Curve di titolazione omogenee.

Secondo la *strategia delle reazioni fra gruppi di specie e dei potenziali standard formali*, una titolazione redox omogenea viene collocata entro una cornice teorica costituita da semireazioni fra gruppi di specie, ciascuna regolata da un potenziale standard formale di elettrodo, che dipende dal pH e dall'ambiente chimico durante la titolazione. Il vantaggio di questa procedura è che, ovviamente, il numero di semireazioni fra gruppi che occorre considerare in un dato caso può essere di gran lunga inferiore al numero delle reali semireazioni che hanno luogo simultaneamente nella soluzione titolata. Ciò riduce drammaticamente il numero delle incognite da valutare durante i calcoli, che dipende dal numero di gruppi di specie presenti nella soluzione, piuttosto che dal numero delle specie.

In molti casi pratici, una titolazione redox comporta la conversione dell'analita e del titolante fra due descritti stati di ossidazione, e in tal caso occorre considerare solo due semireazioni fra gruppi che coinvolgono quattro gruppi di specie. Le due semireazioni fra gruppi possono essere combinate, analogamente alle comuni semireazioni, in una reazione redox fra gruppi, che è regolata da un *potenziale standard di cella formale*,  $\epsilon^0$ , che è calcolato dalla differenza fra i potenziali standard formali delle due semireazioni fra gruppi combinate. Questo è il caso che verrà appresso considerato.

In casi più complessi, in cui una sostanza venga convertita fra più di due stati di ossidazione, o nella titolazione di una soluzione che contiene più analiti che sono ossidati o ridotti, si devono considerare più di due semireazioni fra gruppi, e il calcolo della curva di titolazione, sebbene possibile, diventa più laborioso del necessario.

Per esempio, una popolare procedura per la determinazione dell'arsenico consiste nella sua titolazione con permanganato (i.e.  $\text{MnO}_4^-$ ). L'arsenico è ridotto da un appropriato pretrattamento ad Arsenico(+3) e convogliato in una soluzione il cui pE è gradualmente aumentato con piccole aggiunte di una soluzione standard di permanganato. La chimica che si svolge nella soluzione titolata durante la titolazione è ermeticamente raccolta sotto il seguente schema di semireazioni fra gruppi:



schema teorico, costituito da due semireazioni fra gruppi e dalla corrispondente reazione redox fra gruppi, entro cui è collocata la titolazione di Arsenico(+3) con permanganato

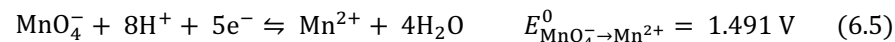
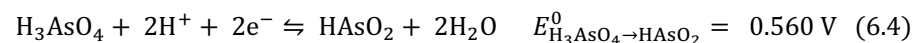
Evidentemente, lo schema costituito dalle due semireazioni fra gruppi (6.1) e (6.2), e dalla reazione redox (6.3), allude all'essenza della chimica su cui è basata la titolazione, che è la conversione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  e  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$ , senza riguardo alle specie specifiche che producono tale conversione. In qualunque ambiente chimico e a qualunque pH la titolazione possa essere condotta, lo schema resta immutato e tutti i mutamenti causati da una variazione dell'ambiente o del pH sono riversati sui valori dei potenziali standard formali, che mutano al mutare del pH e dell'ambiente di titolazione. Se i valori dei due potenziali standard formali,  $E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'}$  e  $E_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'}$ , ad un determinato pH e in un determinato ambiente, sono noti o possono essere calcolati, tutte le valutazioni concernenti la convenienza e l'utilità della titolazione possono essere eseguite con grande semplicità, usando i gruppi di specie al posto delle specie singole (che possono cambiare al mutare dell'ambiente di titolazione).

Ovviamente, la difficoltà di questo approccio consiste principalmente nella valutazione dei potenziali standard formali, che deve essere fatta tenendo conto della composizione dei gruppi di specie nelle condizioni sotto cui è eseguita la titolazione. Nel caso generale, la valutazione di un potenziale standard formale può richiedere calcoli piuttosto elaborati in cui sono usate le costanti di equilibrio di una varietà di reazioni (vedi, per esempio, il paragrafo 4.4).

Cionondimeno, vi sono un gran numero di casi pratici in cui la valutazione dei potenziali standard formali può essere fatta molto facilmente. Questi sono i casi, già menzionati in precedenza, in cui la semireazione fra gruppi coincide con una singola semireazione, che, durante la titolazione largamente prevale sulle altre. In tal caso, infatti, il potenziale standard formale di una semireazione fra gruppi si valuta semplicemente incorporando nel potenziale standard della semireazione prevalente il termine dipendente dal pH che, eventualmente, compare nell'equazione di Nernst. Se nella semireazione prevalente compaiono altre specie ausiliarie presenti nell'ambiente chimico a concentrazione costante, ma che non sono né ossidate né ridotte (e.g., leganti che formano complessi con l'analita o il titolante), il potenziale standard formale si calcola incorporando nel potenziale standard della semireazione prevalente anche i termini dell'equazione di Nernst dipendenti dalle concentrazioni di queste specie ausiliarie.

Considera per esempio il caso in cui la titolazione dell'Arsenico(+3) con permanganato (descritta dalle semireazioni fra gruppi (6.1) e (6.2) e dalla reazione redox fra gruppi (6.3)) venga condotta a un pH sufficientemente basso, e.g., pH = 0.5, in modo che si

possa assumere, senza commettere errori significativi, che le semireazioni fra gruppi  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  e  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$  coincidano rispettivamente con le semireazioni (6.4) e (6.5):



I potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi (6.1) e (6.2),  $E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'}$  e  $E_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'}$ , si calcolano come segue.

Le equazioni di Nernst delle semireazioni prevalenti (6.4) e (6.5) si possono scrivere ed elaborare nel seguente modo:

$$E = E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{U_N}{5} \log \frac{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$E = \left\{ E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{U_N}{5} \log [\text{H}^+]^8 \right\} + \frac{U_N}{5} \log \frac{[\text{Mn}(+7)]}{[\text{Mn}(+2)]} \quad (6.6)$$

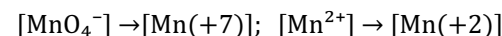
equazione di Nernst per la semireazione  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

$$E = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{HAsO}_2]} \xrightarrow{\text{yields}}$$

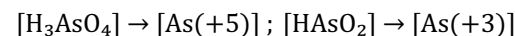
$$E = \left\{ E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + U_N \log [\text{H}^+] \right\} + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)]}{[\text{As}(+3)]} \quad (6.7)$$

equazione di Nernst per la semireazione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2$

Prego nota che nelle equazioni di Nernst (6.6) e (6.7) sono state effettuate le seguenti sostituzioni:



e



che sono giustificate dall'assunzione che, nelle condizioni considerate, le semireazioni prevalenti siano la (6.4) e la (6.5).

Del resto le equazioni di Nernst per le semireazioni fra gruppi (6.1) e (6.2) si scrivono rispettivamente:

$$E = E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'} + \frac{U_N}{5} \log \frac{[\text{Mn}(+7)]}{[\text{Mn}(+2)]} \quad (6.8)$$

$$E = E_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)]}{[\text{As}(+3)]} \quad (6.9)$$

Se si confronta l'equazione (6.8) con l'equazione (6.6) si vede immediatamente che:

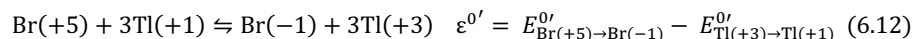
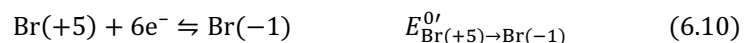
$$E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{U_N}{5} \log[\text{H}^+]^8 \xrightarrow{\text{pH}=0.5} \\ \rightarrow E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'} = 1.491 - 0.047 = 1.444 \text{ V}$$

Analogamente confrontando l'equazione (6.9) con la (6.7) si vede che deve essere:

$$E_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_2}^0 + U_N \log[\text{H}^+] \xrightarrow{\text{pH}=0.5} \\ \rightarrow E_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^{0'} = 0.560 - 0.0295 = 0.530 \text{ V}$$

Un caso leggermente diverso, ma altrettanto semplice, di calcolo dei potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi che hanno luogo durante una titolazione può essere illustrato considerando la titolazione del Tallio(+1), con una soluzione standard di bromato ( $\text{BrO}_3^- \equiv \text{Br}(+5)$ ) in un ambiente chimico costituito da 2 M HCl (i.e.,  $\text{pH} = -0.3$  e  $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ M}$ ). Durante la titolazione l'aggiunta di bromato, che è ridotto a bromuro, provoca un aumento del pE della soluzione titolata e il Tallio(+1) è ossidato a Tallio(+3).

Quanto è stato detto a proposito della titolazione *bromatometrica* del tallio è sufficiente per collocarla entro lo schema teorico costituito dalle due semireazioni fra gruppi (6.10) e (6.11) e dalla reazione redox fra gruppi (6.12):



schema teorico, costituito da due semireazioni fra gruppi e dalla corrispondente reazione redox fra gruppi, entro cui è collocata la titolazione di Tallio(+1) con bromato in 2 M HCl

Il cloruro presente nella soluzione complessa il tallio ed ha un effetto sul potenziale standard formale  $\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)$ . Il potenziale standard formale  $\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)$  dipende essenzialmente dal pH. Se si può assumere che sotto le condizioni descritte, le reazioni fra gruppi (6.10) e (6.11) rappresentino essenzialmente le semireazioni (6.13) e (6.14):



allora i potenziali standard formali  $E_{\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)}^{0'}$  e  $E_{\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)}^{0'}$  si possono valutare nel seguente modo.

L'equazione di Nernst per le semireazioni prevalenti (6.13) e (6.14) si possono scrivere ed elaborare come segue:

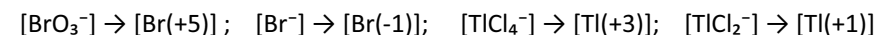
$$E = E_{\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-}^0 + \frac{U_N}{6} \log \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{BrO}_3^-]}{[\text{Br}^-]} \xrightarrow{\text{yields}} \\ \rightarrow E = \{E_{\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-}^0 + U_N \log[\text{H}^+]\} + \frac{U_N}{6} \log \frac{[\text{Br}(+5)]}{[\text{Br}(-1)]} \quad (6.15)$$

equazione di Nernst per la semireazione  $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$

$$E = E_{\text{TlCl}_4^- \rightarrow \text{TlCl}_2^-}^0 + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{TlCl}_4^-]}{[\text{TlCl}_2^-][\text{Cl}^-]^2} \xrightarrow{\text{yields}} \\ \rightarrow E = \{E_{\text{TlCl}_4^- \rightarrow \text{TlCl}_2^-}^0 - U_N \log[\text{Cl}^-]\} + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{Tl}(+5)]}{[\text{Tl}(+1)]} \quad (6.16)$$

equazione di Nernst per la semireazione  $\text{TlCl}_4^- \rightarrow \text{TlCl}_2^-$

Nelle equazioni (6.15) e (6.16) sono state effettuate le seguenti sostituzioni basate sull'assunzione che le semirazioni (6.13) e (6.14) siano prevalenti:



Del resto, le equazioni di Nernst per le semireazioni (6.10) e (6.11) si scrivono:

$$\rightarrow E = E_{\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)}^{0'} + \frac{U_N}{6} \log \frac{[\text{Br}(+5)]}{[\text{Br}(-1)]} \quad (6.17)$$

$$\rightarrow E = E_{\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)}^{0'} + \frac{U_N}{2} \log \frac{[\text{Tl}(+5)]}{[\text{Tl}(+1)]} \quad (6.18)$$

Confrontando le equazioni (6.17) e (6.18) rispettivamente con le equazioni (6.15) e (6.16) si vede facilmente che deve essere:

$$E_{\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)}^{0'} = E_{\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-}^0 + U_N \log[\text{H}^+] \xrightarrow{\text{pH} = -0.3} E_{\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)}^{0'} = 1.441 \text{ V}$$

$$E_{\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)}^{0'} = E_{\text{TlCl}_4^- \rightarrow \text{TlCl}_2^-}^0 - U_N \log[\text{Cl}^-] \xrightarrow{[\text{Cl}^-] = 2 \text{ M}} E_{\text{Tl}(+3) \rightarrow \text{Tl}(+1)}^{0'} = 0.693 \text{ V}$$

In quel che segue l'attenzione verrà focalizzata sull'uso dei potenziali standard formali e delle semireazioni fra gruppi per calcolare la curva di titolazione ed eseguire valutazioni sulla convenienza analitica di una data titolazione. È implicitamente assunto che i potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi che hanno luogo durante una titolazione redox siano noti. Infatti, molti potenziali standard formali di interesse pratico sono stati misurati sperimentalmente e sono reperibili in letteratura. Del resto, se necessario, i potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi, sotto una varie-

tà di condizioni, possono essere calcolati con l'applicazione windows *WinRedox* allegata al presente libro (se i dati necessari sono disponibili).

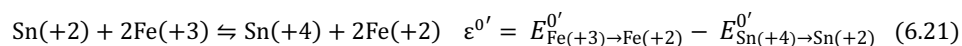
I seguenti esempi di calcolo di tipiche curve di titolazione servono per guadagnare confidenza nella procedura di calcolo e per sviluppare una certa capacità di giudicare della convenienza di una titolazione dall'aspetto della sua curva di titolazione.

## 1

**Titolazione 1** SolnTitolata → 100 ml di Soln di Fe(+3) 0.05 M in 1 M HCl

SolnTitolante → Soln standard di Sn(+2) 0.1 M in 1 M HCl

La titolazione considerata è una titolazione in riduzione in cui l'agente riducente è una soluzione standard di Stagno(+2). Durante la titolazione il pE della soluzione diminuisce e il Ferro(+3), inizialmente presente nella soluzione è ridotto a Ferro (+2). Se si indica con  $C_0$  molare e  $V_0$  ml rispettivamente la concentrazione del titolato e il volume di soluzione titolata all'inizio di una titolazione, e con  $C_t$  molare la concentrazione del titolante, i dati analitici riportati corrispondono a  $C_0 = 0.05$  M;  $V_0 = 100$  ml;  $C_t = 0.1$  M. La titolazione è facilmente collocata nell'ambito del seguente schema di semireazioni fra gruppi:



Per definizione, il volume equivalente di una titolazione redox,  $V_{\text{eq}}$  ml, è il volume di titolante che contiene un numero di moli di titolante esattamente equivalenti, secondo la stechiometria della reazione redox di titolazione, al numero di moli di titolato contenuti nel volume di soluzione titolata. In pratica, al punto equivalente, sarà verificata la seguente relazione fra il numero di mmoli di titolante e di titolato:

$$\frac{\text{Numero di mmoli di titolante}}{\text{Coefficiente del titolante nella reazione di titolazione}} = \frac{\text{Numero di mmoli di titolato}}{\text{Coefficiente del titolato nella reazione di titolazione}} \quad (6.22)$$

La relazione (6.22) è equivalente a:

$$\frac{C_t V_{\text{eq}}}{\text{Coefficiente del titolante nella reazione di titolazione}} = \frac{C_0 V_0}{\text{Coefficiente del titolato nella reazione di titolazione}} \quad (6.23)$$

Nel presente caso, la relazione (6.23) fornisce il seguente risultato:

$$\frac{0.1 \times V_{\text{eq}}}{1} = \frac{0.05 \times 100}{2} \xrightarrow{\text{yields}} V_{\text{eq}} = \frac{0.05 \times 100}{2 \times 0.1} = 25 \text{ ml}$$

Prego nota che il volume equivalente è calcolato sulla base della stechiometria della reazione fra gruppi (6.21) indipendentemente dal suo potenziale standard formale di cella. Tuttavia, tutte le successive valutazioni dipendono dai potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi che hanno luogo durante la titolazione. Come detto in precedenza, la valutazione dei potenziali standard formali da usare in un determinato caso è un fattore critico da cui dipende l'accuratezza delle successive valutazioni, e, a seconda del caso, può essere un affare semplice o piuttosto complesso. Nell'ambiente chimico in cui è condotta la titolazione in esame, i.e., 1 M HCl, i potenziali standard formali dipenderanno dalla concentrazione di cloruro nella soluzione, in quanto il cloruro è un discreto complessante sia per il ferro che per lo stagno. Usando *WinRedox* noi otteniamo i seguenti valori per i potenziali standard formali, delle semireazioni fra gruppi (6.19) e (6.20), che verranno usati nei successivi calcoli.

$$E_{\text{Sn}(+4) \rightarrow \text{Sn}(+2)}^{0'}(1 \text{ M HCl}) = 0.181 \text{ V}; \quad E_{\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)}^{0'}(1 \text{ M HCl}) = 0.655 \text{ V}$$

La composizione analitica della soluzione titolata al punto equivalente, i.e., dopo che sono stati aggiunti 25 ml di soluzione titolante è come segue:

$$[[\text{Sn}(+2)]]_{\text{eq}} = \frac{0.1 \times 25}{100 + 25} = 0.020 \text{ M} \quad [[\text{Sn}(+4)]]_{\text{eq}} = 0$$

$$[[\text{Fe}(+3)]]_{\text{eq}} = \frac{0.05 \times 100}{100 + 25} = 0.040 \text{ M} \quad [[\text{Fe}(+2)]]_{\text{eq}} = 0$$

Il problema del calcolo del pE della soluzione al punto equivalente,  $pE_{\text{eq}}$ , è ridotto al calcolo del pE di una miscela di Sn(+2) e Fe(+3) avente la composizione analitica calcolata sopra.

Il potenziale standard formale di cella della reazione fra gruppi (6.21),  $\varepsilon^{0'} = 0.655 - 0.181 = 0.474$  V, dimostra che la reazione fra gruppi (6.21) è nettamente a favore dei prodotti. In tal modo si può ritenere che al punto equivalente, Sn(+2) e Fe(+3) siano stati, pressoché completamente, trasformati in Sn(+4) e Fe(+2). Quindi, le concentrazioni di equilibrio di Sn(+4) e Fe(+2) (rispettivamente  $[\text{Sn}(+4)]_{\text{eq}}$  e  $[\text{Fe}(+2)]_{\text{eq}}$ ) si possono identificare con le concentrazioni analitiche di Sn(+2) e Fe(+3) (rispettivamente,  $[[\text{Sn}(+2)]]_{\text{eq}}$  e  $[[\text{Fe}(+3)]]_{\text{eq}}$ ). Inoltre  $[\text{Sn}(+2)]_{\text{eq}}$  e  $[\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}}$ , che sono molto basse, sono fra di loro in rapporto come i coefficienti di reazione. Di conseguenza, la soluzione al punto equivalente si può così descrivere:

$$[\text{Sn}(+4)]_{\text{eq}} = [[\text{Sn}(+2)]]_{\text{eq}} = 0.020 \text{ M};$$

$$[\text{Fe}(+2)]_{\text{eq}} = [[\text{Fe}(+3)]]_{\text{eq}} = 0.040 \text{ M};$$

$$2[\text{Sn}(+2)]_{\text{eq}} = [\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}};$$

L'equazione di Nernst per la reazione redox fra gruppi (6.21) si può elaborare nel seguente modo per calcolare  $[\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}}$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{0'} &= \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{Sn}(+4)][\text{Fe}(+2)]^2}{[\text{Sn}(+2)][\text{Fe}(+3)]^2} \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\rightarrow 0.474 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.02 \times 0.04^2}{[\text{Sn}(+2)]_{\text{eq}}[\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}}^2} \xrightarrow{\text{yields}} \\ &\rightarrow 0.474 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{3.2 \times 10^{-5}}{0.5 \times [\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}}^3} \xrightarrow{\text{yields}} \log[\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}} = -6.739 \end{aligned}$$

Infine:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}} &= 1.821 \times 10^{-7} \text{ M} \\ [\text{Sn}(+2)]_{\text{eq}} &= 9.105 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

A questo punto, essendo stata calcolata la concentrazione di equilibrio, al punto equivalente, dei quattro gruppi coinvolti nella titolazione,  $pE_{\text{eq}}$  si può calcolare usando indifferentemente l'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi (6.19) o (6.20).

Dall'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi (6.20) si ha:

$$pE_{\text{eq}} = \frac{0.655}{0.05916} + \log \frac{[\text{Fe}(+3)]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}(+2)]_{\text{eq}}} \xrightarrow{\text{yields}} pE_{\text{eq}} = 11.07 + \log \frac{1.821 \times 10^{-7}}{0.04} = 5.728$$

In definitiva, nel piano  $pE \rightarrow V_t$ , in cui verrà tracciata la curva di titolazione, il punto equivalente ha coordinate ( $pE = 5.728$ ,  $V_t = 25$ ).

Prima del punto equivalente, cioè per valori di  $V_t < 25$  ml, non è stato ancora aggiunto un volume di titolante sufficiente per la completa riduzione del gruppo Fe(+3), per cui la soluzione titolata sarà una miscela di Fe(+3) e Fe(+2), in proporzioni che dipendono dal grado di avanzamento della titolazione. Prima del punto equivalente sia [Fe(+3)] che [Fe(+2)] possono essere facilmente calcolati, per un dato valore di  $V_t < 25$  ml. Infatti, sia prima che dopo il punto equivalente, si ha:

$$[\text{Fe}(+3)] = \frac{0.05 \times 100}{100 + V_t} \quad [\text{Sn}(+2)] = \frac{0.1 \times V_t}{100 + V_t} \quad (6.24)$$

Tenendo conto della stechiometria della reazione fra gruppi (6.21) e del fatto che essa è nettamente a favore dei prodotti, [Fe(+2)] e [Fe(+3)] si possono calcolare come segue (da [[Fe(+3)]] e [[Sn(+2)]] calcolati dalla (6.24)):

$$[\text{Fe}(+3)] = [[\text{Fe}(+3)]] - 2[[\text{Sn}(+2)]] = \frac{0.05 \times 100 - 2 \times 0.1 \times V_t}{100 + V_t} \quad (6.25)$$

$$[\text{Fe}(+2)] = 2[[\text{Sn}(+2)]] = \frac{2 \times 0.1 \times V_t}{100 + V_t} \quad (6.26)$$

Inserendo le relazioni (6.25) e (6.26) nell'equazione di Nernst per la semireazione Fe(+3)→Fe(+2) si ha:

$$pE = 11.07 + \log \frac{0.05 \times 100 - 2 \times 0.1 \times V_t}{2 \times 0.1 \times V_t} \quad (6.27)$$

Dall'equazione (6.27) si può facilmente calcolare il pE della soluzione dopo che è stato aggiunto un volume  $V_t < 25$  ml di soluzione titolante. Il modo più produttivo di calcolare un qualsivoglia numero di punti della curva di titolazione è quello di usare un foglio di calcolo elettronico come MS Excel, che poi potrà essere anche usato per costruire il grafico  $pE \rightarrow V_t$ . Per controllare la correttezza dell'equazione (6.27) si può osservare che nel cosiddetto *punto di mezza titolazione*, cioè dopo che è stato aggiunto un volume di soluzione di titolante pari alla metà di quello necessario per raggiungere il punto equivalente, i.e., 12.5 ml nel presente caso, metà del ferro sarà presente come Fe(+2) e metà come Fe(+3). Nel punto di mezza titolazione il termine logaritmico dell'equazione di Nernst si annulla e il pE della soluzione sarà uguale al potenziale standard formale della semireazione Fe(+3)→Fe(+2), i.e.,  $pE = 11.07$ . Prego controlla che l'equazione (6.27) conferma questa previsione.

Dopo il punto equivalente, cioè per valori di  $V_t > 25$ , è stato aggiunto un eccesso di soluzione titolante per cui il ferro sarà stato trasformato completamente in Fe(+2). Del resto, solo parte di Sn(+2) aggiunto sarà stato trasformato in Sn(+4) dalla reazione redox fra gruppi (6.21), e la soluzione titolata si presenta come una miscela di Sn(+2) e Sn(+4), in proporzioni che dipendono dalla distanza dal punto equivalente. Tenendo conto della stechiometria della reazione fra gruppi (6.21) e del fatto che essa è nettamente a favore dei prodotti, [Sn(+2)] e [Sn(+4)] si possono calcolare come segue (da [[Fe(+3)]] e [[Sn(+2)]] calcolati dalla (6.24)):

$$[\text{Sn}(+2)] = [[\text{Sn}(+2)]] - 0.5[[\text{Fe}(+3)]] = \frac{0.1 \times V_t - 0.5 \times 0.05 \times 100}{100 + V_t} \quad (6.28)$$

$$[\text{Sn}(+4)] = 0.5[[\text{Fe}(+3)]] = \frac{0.5 \times 0.05 \times 100}{100 + V_t} \quad (6.29)$$

Inserendo le relazioni (6.28) e (6.29) nell'equazione di Nernst per la semireazione Sn(+4)→Sn(+2) si ha:

$$pE = \frac{0.181}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{0.5 \times 0.05 \times 100}{0.1 \times V_t - 0.5 \times 0.05 \times 100} \quad (6.30)$$

Dall'equazione (6.30) si può facilmente calcolare un qualsivoglia numero di punti della curva di titolazione dopo il punto equivalente. Per controllare la correttezza della relazione (6.30), si può osservare che nel cosiddetto *punto di doppia titolazione*, cioè dopo che è stato aggiunto un volume di titolante pari al doppio di quello necessario per raggiungere il punto equivalente, i.e., 50 ml nel presente caso, metà dello stagno sarà presente come Sn(+2) e metà come Sn(+4), per cui il pE della soluzione sarà uguale al potenziale standard formale della semireazione Sn(+4)→Sn(+2), i.e.,  $pE = 3.06$ . Prego controlla che l'equazione (6.30) concorda con questa previsione.

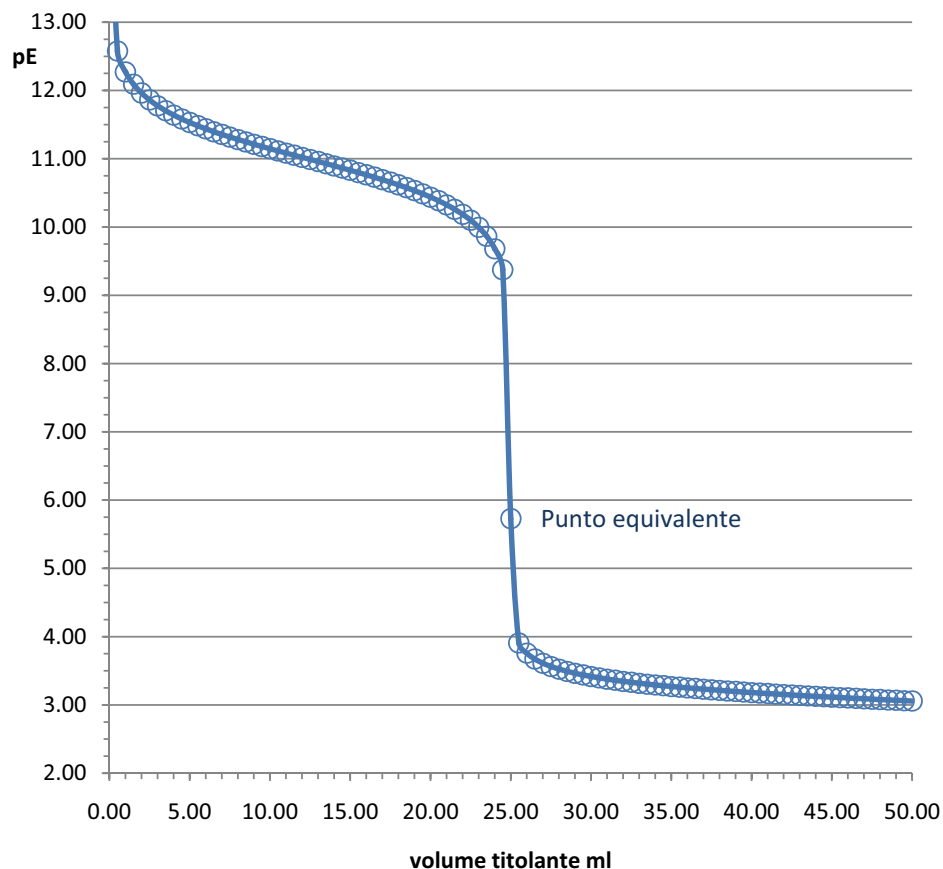


Figura 6.3 – Curva di titolazione di 100 ml di Ferro(+3) 0.05 M con soluzione standard 0.1 M di Stagno(+2).

La curva di titolazione, ottenuta calcolando un punto ogni 0.5 ml di titolante aggiunto, è presentata nella Figura 6.3. Si può vedere che una curva di titolazione redox si può pensare costituita da tre porzioni. La porzione di bassa pendenza prima del punto equivalente si dispiega a valori di pE intorno al potenziale standard formale della semireazione  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$ . Analogamente, la porzione di bassa pendenza dopo il punto equivalente si dispiega a valori di pE intorno al potenziale standard formale  $\text{Sn}(+4) \rightarrow \text{Sn}(+2)$ . Il punto equivalente, a 25 ml, giace sul segmento di alta pendenza della curva di titolazione.

Sarebbe facile dimostrare che il pE del punto equivalente di una titolazione omogenea,  $pE_{\text{eq}}$ , è indipendente dalle concentrazioni del titolante e del titolato. Infatti,  $pE_{\text{eq}}$  può essere calcolato, in alternativa alla procedura numerica generale mostrata sopra, facendo la media pesata, secondo il numero di elettroni consumati da ciascuna semireazione, dei potenziali standard formali delle due semireazioni di titolazione. Per esempio, nel presente caso:

$$pE_{\text{eq}} = \frac{2 \times pE_{\text{Sn}(+4) \rightarrow \text{Sn}(+2)}^{\circ'} + pE_{\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)}^{\circ'}}{1 + 2} = \frac{2 \times 3.06 + 11.07}{3} = 5.73 \quad (6.31)$$

Prego controlla che  $pE_{\text{eq}}$  calcolato dalla (6.31) coincide con quello calcolato sopra dalla procedura numerica, ed è perfettamente consistente con ciò che si vede nella Figura 6.3. Dalla (6.31) si può anche dedurre che il  $pE_{\text{eq}}$  giace in posizione asimmetrica lungo il segmento di alta pendenza della curva di titolazione, essendo spostato verso il potenziale standard formale della semireazione che consuma più elettroni (i.e.,  $\text{Sn}(+4) \rightarrow \text{Sn}(+2)$ ).

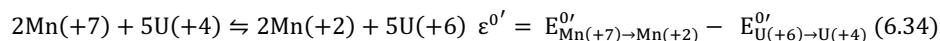
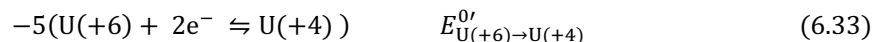
Il fatto che una titolazione omogenea abbia un  $pE_{\text{eq}}$  indipendente dalle concentrazioni del titolante e del titolato rappresenta un notevole vantaggio analitico di questo tipo di titolazioni, in quanto il  $pE_{\text{eq}}$  non solo può essere immediatamente calcolato dai potenziali standard formali, ma è ancora perfettamente prevedibile quando la concentrazione del titolato, come accade nella pratica, non è nota.

## 2

**Titolazione 2** Soluzione Titolata → 100 ml di Soln di  $\text{U}(+4)$  0.01 M in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Soluzione Titolante → Soln standard 0.02 M di  $\text{KMnO}_4$ .

La titolazione proposta in questo esempio ha come obiettivo la determinazione della quantità di uranio in 100 ml di soluzione titolata. È impiegata come titolante una soluzione standard di permanganato di potassio 0.02 M che è, probabilmente, il titolante più popolare per i metodi redox in ossidazione. Si suppone che l'uranio, che all'aria esiste sotto forma di ione uranile,  $\text{UO}_2^{2+}$ , sia stato, mediante un apposito trattamento, ridotto allo stato di ossidazione +4, e che la soluzione titolata sia stata tamponata a  $\text{pH} = 0$ , con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

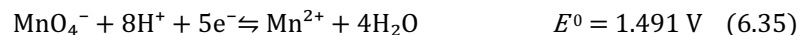
Da quanto detto, è evidente che la titolazione si può collocare sotto il seguente schema di semireazioni fra gruppi:



Il volume equivalente, si calcola immediatamente dalla relazione (6.23). Si ha:

$$\frac{0.02 \times V_{\text{eq}}}{2} = \frac{0.01 \times 100}{5} \xrightarrow{\text{yields}} V_{\text{eq}} = \frac{2 \times 0.01 \times 100}{5 \times 0.02} = 20 \text{ ml}$$

In astratto, siccome il pH della soluzione titolata è zero e la formazione di idrossocomplessi di  $\text{UO}_2^{2+}$ , di  $\text{U}^{4+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  è in larga misura soppressa, le semireazioni fra gruppi (6.32) e (6.33) rappresentano principalmente le semireazioni (6.35) e (6.36):



Quindi, i potenziali standard formali delle semireazioni (6.32) e (6.33) coincidono con i potenziali standard delle semireazioni (6.35) e (6.36).

Tuttavia, durante la titolazione il pH della soluzione titolata aumenta leggermente a causa dell'aggiunta della soluzione di permanganato che è neutra. Ciò provoca una leggera diminuzione dei potenziali standard formali nel corso della titolazione. Inoltre, l'idrolisi di  $\text{U}^{4+}$ , non è completamente trascurabile. Per tener conto di questi effetti, in quel che segue verranno assunti i seguenti valori dei potenziali standard formali:

$$E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'}(\text{pH} = 0.093) = 1.482 \text{ V}; \quad e \quad E_{\text{U}(+6) \rightarrow \text{U}(+4)}^{0'}(\text{pH} = 0.093) = 0.319 \text{ V};$$

Prego nota, che  $\text{pH} = 0.093$  è il pH della soluzione al punto equivalente.

Il pE al punto equivalente,  $\text{pE}_{\text{eq}}$ , è immediatamente calcolato con la procedura abbreviata, come media pesata, secondo il numero di elettroni, dei potenziali standard formali. Si ha:

$$\text{pE}_{\text{eq}} = \frac{5 \times E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0'} + 2\text{pE}_{\text{U}(+6) \rightarrow \text{U}(+4)}^{0'}}{5 + 2} = \frac{5 \times 25.05 + 2 \times 5.39}{7} = 19.43 \quad (6.37)$$

In ciascun punto,  $V_t$ , della titolazione, la composizione analitica della soluzione titolata si può calcolare come segue:

$$\begin{aligned} [\text{U}(+4)] &= \frac{0.01 \times 100}{100 + V_t} & [\text{U}(+6)] &= 0 \\ [\text{Mn}(+7)] &= \frac{0.02 \times V_t}{100 + V_t} & [\text{Mn}(+2)] &= 0 \end{aligned} \quad (6.38)$$

Prima del punto equivalente, per  $V_t < 20$  ml, non è stata ancora aggiunta una quantità di permanganato sufficiente per la completa ossidazione di  $\text{U}(+4)$ , per cui la soluzione titolata è una miscela di  $\text{U}(+4)$  e  $\text{U}(+6)$ , le cui concentrazioni di equilibrio sono facilmente calcolate da  $[\text{U}(+4)]$  e  $[\text{Mn}(+7)]$ . Si ha:

$$[\text{U}(+4)] = [\text{U}(+4)] - \frac{5}{2} [\text{Mn}(+7)] = \frac{0.01 \times 100 - 2.5 \times 0.02 \times V_t}{100 + V_t} \quad (6.39)$$

$$[\text{U}(+6)] = \frac{5}{2} [\text{Mn}(+7)] = \frac{2.5 \times 0.02 \times V_t}{100 + V_t} \quad (6.40)$$

Inserendo le equazioni (6.39) e (6.40) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{U}(+6) \rightarrow \text{U}(+4)$  si ha:

$$\text{pE} = 5.39 + \frac{1}{2} \log \frac{2.5 \times 0.02 \times V_t}{0.01 \times 100 - 2.5 \times 0.02 \times V_t} \quad (6.41)$$

L'equazione (6.41) può essere usata per calcolare un qualsiasi numero di punti della curva di titolazione prima del punto equivalente.

Analogamente, dopo il punto equivalente, cioè per  $V_t > 20$  ml, è stata aggiunta una quantità di permanganato in eccesso rispetto a quello necessario per la completa ossidazione di  $\text{U}(+4)$ . In tal modo, la soluzione è una miscela di  $\text{Mn}(+7)$  e  $\text{Mn}(+2)$ , le cui concentrazioni di equilibrio sono facilmente calcolate da  $[\text{U}(+4)]$  e  $[\text{Mn}(+7)]$ . Infatti, si ha:

$$[\text{Mn}(+7)] = [\text{Mn}(+7)] - \frac{2}{5} [\text{U}(+4)] = \frac{0.02 \times V_t - 0.4 \times 0.01 \times 100}{100 + V_t} \quad (6.42)$$

$$[\text{Mn}(+2)] = \frac{2}{5} [\text{U}(+4)] = \frac{0.4 \times 0.01 \times 100}{100 + V_t} \quad (6.43)$$

Inserendo le equazioni (6.42) e (6.43) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$  si ha:

$$\text{pE} = 25.05 + \frac{1}{5} \log \frac{0.02 \times V_t - 0.4 \times 0.01 \times 100}{0.4 \times 0.01 \times 100} \quad (6.44)$$

Dall'equazione (6.44) si può calcolare un qualsiasi numero di punti della curva di titolazione dopo il punto equivalente.

Prego nota, che le precedenti derivazioni sono fondate sull'assunzione implicita che la reazione redox fra gruppi (6.34) sia nettamente a favore dei prodotti e che essa, quindi, proceda a completezza dopo ogni aggiunta di titolante. Tale assunzione è certamente giustificata nel presente caso poiché la reazione (6.34) ha un enorme potenziale standard formale di cella ( $\varepsilon^{0'} = 1.482 - 0.319 = 1.163 \text{ V}$ )

La curva di titolazione *permanganometrica* dell'uranio, ottenuta calcolando un punto ogni 0.5 ml di titolante aggiunto, è presentata in Figura 6.4.



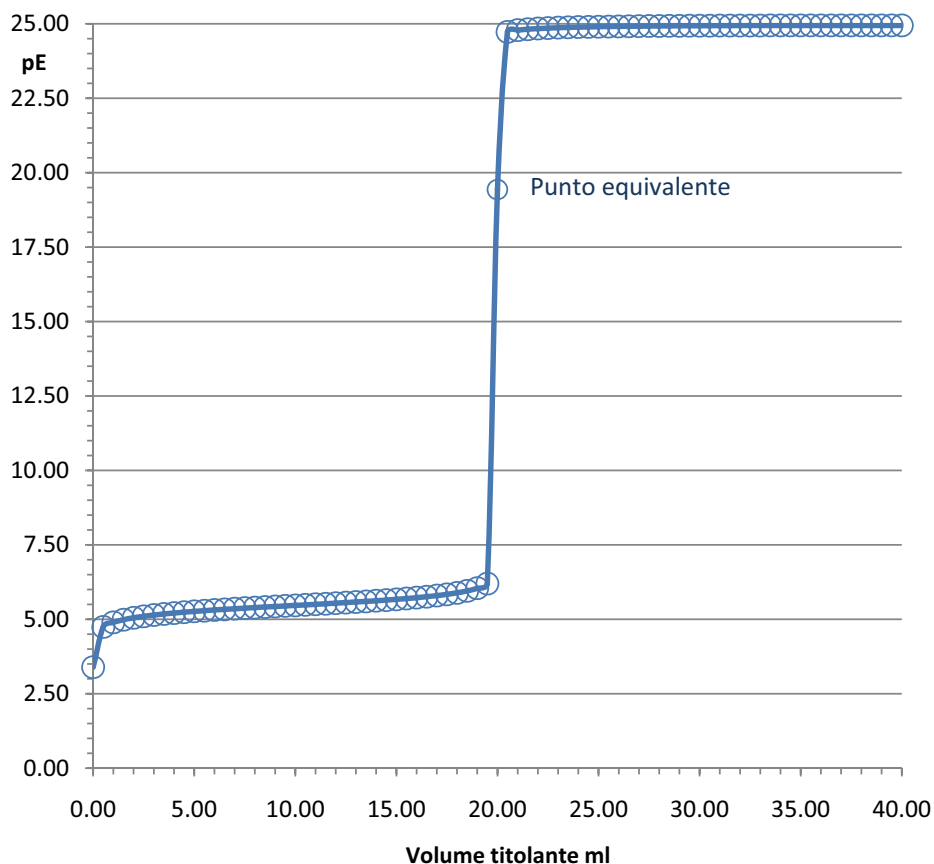


Figura 6.4 – Curva di titolazione di 100 ml di Uranio(+4) 0.01 M con soluzione standard 0.02 M permanganato.

Nella curva di titolazione di Figura 6.4, si possono ancora distinguere due tratti di bassa pendenza che sono raccordati da un tratto di alta pendenza su cui giace il punto equivalente. Il tratto di bassa pendenza iniziale della curva si dispiega a pE intorno a potenziale standard formale  $U(+6) \rightarrow U(+4)$ . Nel punto di mezza titolazione (i.e., dopo che è stato aggiunto un volume di titolante pari a  $V_{eq}/2 = 10$  ml), la soluzione titolata è una miscela equimolare di  $U(+4)$  e  $U(+6)$  e, quindi, il suo pE coincide con il potenziale standard formale della semireazione  $U(+6) \rightarrow U(+4)$ . ( $pE^{o'} = 5.39$ ).

Analogamente, il tratto di bassa pendenza finale della curva di titolazione si dispiega a pE nell'immediato intorno del potenziale standard formale della semireazione  $Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)$ . Nel punto di doppia titolazione (i.e., dopo che è stato aggiunto un volume di titolante pari a  $2V_{eq} = 40$  ml), la soluzione titolata è una miscela equimolare di  $Mn(+7)$  e  $Mn(+2)$  e, quindi il suo pE coincide con il potenziale standard formale della semireazione  $Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)$  ( $pE^{o'} = 25.05$ ).

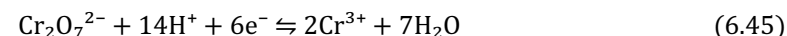
Il punto equivalente è in posizione asimmetrica, sul tratto di alta pendenza della curva di titolazione, e spostato verso alti pE, poiché la semireazione  $Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)$  consuma cinque elettroni, mentre la semireazione  $U(+6) \rightarrow U(+2)$  ne consuma soltanto 2. Considerando la Figura 6.3 e la Figura 6.4 si potrà concludere che la previsione della forma approssimata di una curva di titolazione redox omogenea e della posizione lungo la curva del punto equivalente è un affare assai più semplice di quanto si potesse prevedere.

### 3

**Titolazione 3** SolnTitolata  $\rightarrow$  90 ml di Soln di  $Fe(+2)$  0.01 M in 1 M  $H_3PO_4$   
SolnTitolante  $\rightarrow$  Soln standard 0.01 M di  $K_2Cr_2O_7$

La titolazione considerata in questo esempio, determinazione dicromatometrica del ferro, è una titolazione di grande importanza pratica, come si dirà nel prossimo capitolo. È una titolazione redox in ossidazione in cui è impiegata come titolante una soluzione 0.01 M di dicromato di potassio. È del tutto evidente dalle proprietà redox del cromo e del ferro che durante la titolazione il ferro è ossidato allo stato di ossidazione +3, mentre il cromo, presente nello stato di ossidazione +6 nella soluzione titolante, viene ridotto allo stato di ossidazione +3.

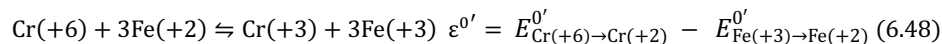
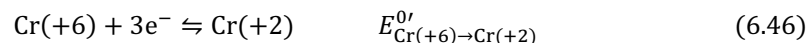
La semireazione  $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$  è ovviamente una reazione disomogenea:



Tuttavia, il fatto che la soluzione titolante sia stata preparata dissolvendo  $K_2Cr_2O_7$ , non significa necessariamente che la semireazione attraverso cui avviene la riduzione Cromo(+6)  $\rightarrow$  Cromo(+3) durante la titolazione sia la semireazione (6.45). Infatti, la dissoluzione di  $K_2Cr_2O_7$  in acqua produce essenzialmente una soluzione di  $HCrO_4^-$ , attraverso la reazione  $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$  |  $\log K = -1.53$ . Quindi, già nella soluzione titolante (che ha  $pH \approx 4.2$ ),  $Cr_2O_7^{2-}$  rappresenta solo una frazione del Cromo(+6) ( $\approx 40\%$ ).

Quando la soluzione titolante è aggiunta alla soluzione titolata, e in modo speciale prima e al punto equivalente, la frazione di Cromo(+6) presente sotto forma di  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  diminuisce ulteriormente, a causa della diluizione e del pH nettamente acido, che favoriscono la conversione  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{CrO}_4$ . In definitiva, si può ritenere che la riduzione di  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , sebbene costituisca un possibile cammino della riduzione del cromo, non sia, alle normali concentrazioni, il cammino prevalente. Del resto ciò si può facilmente dedurre dal grafico redox del cromo di Figura 5.11. Una soluzione 0.01 M di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  si comporta, durante una titolazione come una soluzione 0.02 M di  $\text{KHCrO}_4$ .

Quindi, sulla base delle precedenti considerazioni (cioè che la riduzione del cromo avvenga quasi esclusivamente sulla base di semireazioni omogenee, come  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{HCrO}_4^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ , etc.) la titolazione considerata si può collocare sotto il seguente schema:



Anche l'attribuzione di un valore ai potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi (6.46) e (6.47) è alquanto problematico.

Infatti, l'aggiunta del titolante fa diminuire la concentrazione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e provoca un aumento del pH della soluzione titolata, che inizialmente ha  $\text{pH} = 1.1$ . Il drift del pH produce una leggera variazione dei potenziali standard formali durante la titolazione, che, tuttavia, non è drammatica e sarà ignorata.

Inoltre, nell'ambiente chimico considerato, i.e., 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , si formano molteplici specie che contengono il cromo e il ferro negli stati di ossidazione fra cui avviene la conversione durante la titolazione. Infatti, il fosfato presente in eccesso nella soluzione forma complessi sia con il Ferro(+3) che con il Ferro(+2), sia ancora con il Cromo(+3), e la formazione di tali complessi ha un effetto sui potenziali standard formali. In pratica, nelle condizioni prospettate, le semireazioni (6.46) e (6.47) rappresentano una molteplicità di semireazioni che cooperano alla conversione di ferro e cromo fra gli stati di ossidazione considerati.

Cionondimeno, la forza della strategia delle semireazioni fra gruppi è appunto che si può prescindere dal numero e dalla natura specifica delle semireazioni che realmente avvengono, a patto che si possa attribuire un valore ai potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi che avvengono durante la titolazione.

Per quel che concerne il potenziale standard formale  $\text{Fe(+3)} \rightarrow \text{Fe(+2)}$  in 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , il problema è presto risolto, in quanto esso è stato determinato sperimentalmente ed è riportato nella tavola della SE. Si ha:

$$E_{\text{Fe(+3)} \rightarrow \text{Fe(+2)}}^{0'} = 0.436 \text{ V} (\equiv \text{p}E^{0'} = 7.369)$$

Il potenziale standard formale della semireazione  $\text{Cr(+6)} \rightarrow \text{Cr(+3)}$  in 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  può essere calcolato con *WinRedox*. Si ha:

$$E_{\text{Cr(+6)} \rightarrow \text{Cr(+3)}}^{0'} = 1.219 \text{ V} (\equiv \text{p}E^{0'} = 20.605)$$

e la sua variazione, a causa della diminuzione della concentrazione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , è stimata non eccedere  $\pm 0.01 \text{ V}$ .

A questo punto, le coordinate del punto equivalente si possono immediatamente calcolare dai dati della titolazione. Si ha:

$$\frac{0.02 \times V_{\text{eq}}}{1} = \frac{0.01 \times 90}{3} \xrightarrow{\text{yields}} V_{\text{eq}} = \frac{0.01 \times 90}{3 \times 0.02} = 15 \text{ ml}$$

e

$$\text{p}E_{\text{eq}} = \frac{3 \times \text{p}E_{\text{Cr(+6)} \rightarrow \text{Cr(+3)}}^{0'} + \text{p}E_{\text{Fe(+3)} \rightarrow \text{Fe(+2)}}^{0'}}{3 + 1} = \frac{3 \times 20.605 + 7.369}{4} = 17.296$$

In ogni punto,  $V_t$ , della titolazione, la composizione analitica della soluzione si può calcolare dalle relazioni (6.49):

$$\begin{aligned} [\text{Fe(+2)}] &= \frac{0.01 \times 90}{90 + V_t} & [\text{Fe(+3)}] &= 0 \\ [\text{Cr(+6)}] &= \frac{0.02 \times V_t}{90 + V_t} & [\text{Cr(+3)}] &= 0 \end{aligned} \quad (6.49)$$

Prima del punto equivalente la soluzione titolata è una miscela di  $\text{Fe(+2)}$  e  $\text{Fe(+3)}$  le cui concentrazioni di equilibrio si possono subito calcolare dalla (6.50) e dalla (6.51):

$$[\text{Fe(+2)}] = [\text{Fe(+2)}] - 3[\text{Cr(+6)}] = \frac{0.01 \times 90 - 3 \times 0.02 \times V_t}{90 + V_t} \quad (6.50)$$

$$[\text{Fe(+3)}] = 3[\text{Cr(+6)}] = \frac{3 \times 0.02 \times V_t}{90 + V_t} \quad (6.51)$$

Inserendo le relazioni (6.50) e (6.51) nell'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi (6.47) si ottiene la seguente equazione (6.52):

$$\text{p}E = 7.369 + \log \frac{3 \times 0.02 \times V_t}{0.01 \times 90 - 3 \times 0.02 \times V_t} \quad (6.52)$$

Dall'equazione (6.52) si possono calcolare punti della curva di titolazione prima del punto equivalente.

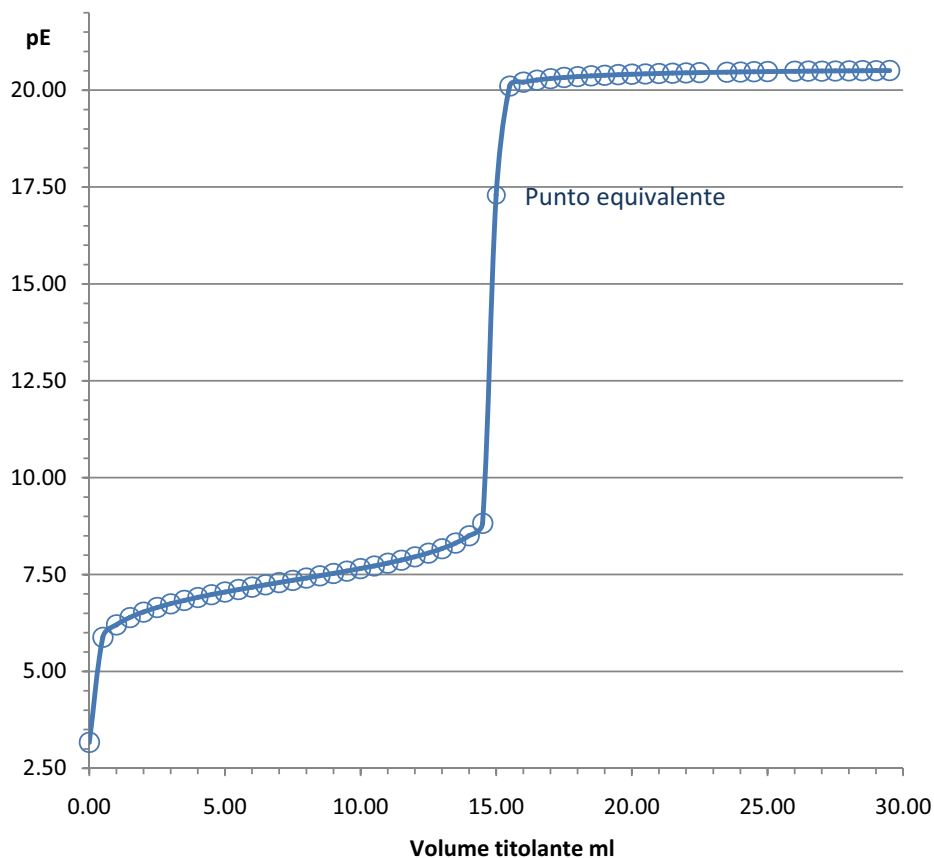


Figura 6.5 – Curva di titolazione di 90 ml di Ferro(+2) 0.01 M in 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con soluzione standard 0.01 M di potassio dicromato.

Dopo il punto equivalente, i.e., per  $V_t > 15$  ml, è stato aggiunto un eccesso di Cr(+6) rispetto a quello necessario alla completa ossidazione di Fe(+2), per cui la soluzione titolata è una miscela di Cr(+6) e Cr(+3). [Cr(+6)] e [Cr(+3)] si calcolano come segue:

$$[\text{Cr}(+6)] = [\text{Cr}(+6)] - \frac{1}{3} [\text{Fe}(+2)] = \frac{0.02 \times V_t - 1/3 \times 0.01 \times 90}{90 + V_t} \quad (6.53)$$

$$[\text{Cr}(+3)] = \frac{1}{3} [\text{Fe}(+2)] = \frac{1/3 \times 0.01 \times 90}{90 + V_t} \quad (6.54)$$

Inserendo le relazioni (6.53) e (6.54) nell'equazione di Nernst per la semireazione fra gruppi (6.46) si ha:

$$pE = 20.605 + \frac{1}{3} \log \frac{0.02 \times V_t - 1/3 \times 0.01 \times 90}{1/3 \times 0.01 \times 90} \quad (6.55)$$

Dall'equazione (6.55) si possono calcolare punti della curva di titolazione dopo il punto equivalente.

Prego nota che le relazioni (6.50), (6.51), (6.53) e (6.54) sono giustificate dall'elevato potenziale standard di cella della reazione redox fra gruppi (6.48) ( $\epsilon^{0'} = 1.219 - 0.436 = 0.783$  V), che consente di ritenere che la reazione redox procede a completezza dopo ogni aggiunta di titolante.

La curva di titolazione di Fe(+2) con Cr(+6), ottenuta calcolando un punto ogni 0.5 ml di titolante aggiunto, è presentata nella Figura 6.5.

Anche un'ispezione superficiale della curva di Figura 6.5 mostra che essa si adegua perfettamente allo schema delineato sulla base delle curve di titolazione precedenti. Il ramo di alta pendenza della curva di titolazione sorge da una porzione di bassa pendenza situata a un pE nell'immediato intorno del potenziale standard formale della coppia titolata, e si esaurisce in una porzione pressoché orizzontale situata a un pE vicino al potenziale standard formale della coppia titolante. La posizione asimmetrica del punto equivalente, che è spostato verso alti pE, è ancora dovuta al fatto che nella semireazione Cr(+6)→Cr(+3) sono consumati più elettroni che nella semireazione Fe(+3)→Fe(+2).

Prego nota, che senza l'applicazione della strategia delle semireazioni fra gruppi e dei potenziali standard formali il calcolo della curva di titolazione di Figura 6.5 sarebbe stato molto più complesso.

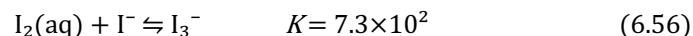
## 6.2.2 Curve di titolazione disomogenee.

4

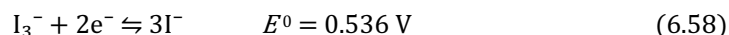
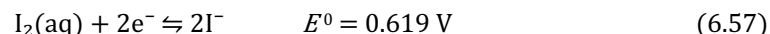
|                      |                     |   |
|----------------------|---------------------|---|
| <b>Titolazione 4</b> | SoluzioneTitolata→  | 50 ml di Soln 0.025 M I <sub>2</sub> + 0.5 M KI in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                      | SoluzioneTitolante→ | Soln standard 0.1 M di Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |

La titolazione proposta è la più importanti titolazioni redox in riduzione. Infatti, come si dirà più avanti, essa è la titolazione finale dei *metodi iodometrici*, in cui viene prodotta una miscela di iodio e ioduro da un eccesso di KI che è aggiunto alla soluzione di un analita target in grado di ossidare lo ioduro iodio. La titolazione è basata sulla riduzione dello iodio/triioduro a ioduro, e sulla contestuale ossidazione dello zolfo del tiosolfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dallo stato di ossidazione +2 allo stato di ossidazione +2.5 (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, tetrationato).

Benchè la soluzione titolata sia formulata come una miscela di iodio e ioduro, la concentrazione della specie I<sub>2</sub>(aq) nella soluzione titolata è molto bassa, in quanto l'eccesso di KI trasforma lo iodio in triioduro, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, attraverso la reazione:

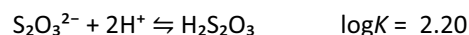
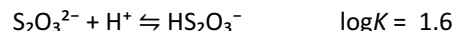


Si può valutare che nella soluzione titolata [I<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 2.5 × 10<sup>-2</sup> M e [I<sub>2</sub>(aq)] = 7.8 × 10<sup>-5</sup> M. Da ciò si deve dedurre che, benchè la riduzione dello iodio allo stato di ossidazione -1 possa, in astratto, avvenire secondo le due semireazioni:



nelle condizioni della titolazione, la semireazione I<sub>3</sub><sup>-</sup> → 3I<sup>-</sup> predomina largamente sulla semireazione I<sub>2</sub>(aq) → 2I<sup>-</sup>. Di conseguenza, è più conveniente considerare la soluzione titolata come 0.025 M I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 0.475 M I<sup>-</sup>.

Del resto, la soluzione titolante è una soluzione leggermente alcalina in cui lo zolfo è presente, per assunto, esclusivamente sotto forma della specie metastabile S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (tiosolfato). Tuttavia, quando la soluzione di tiosolfato è aggiunta alla soluzione acida titolata, il tiosolfato è protonato attraverso le seguenti reazioni:

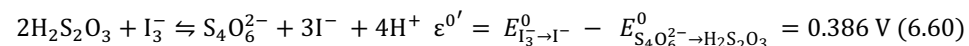
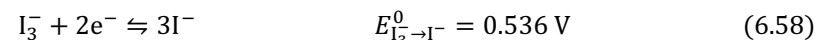


Da ciò si deve concludere che l'ossidazione dello zolfo, S(+2) → S(+2.5), durante la titolazione, avvenga essenzialmente attraverso la semireazione:



e che le semireazioni S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> → S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> e HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> → S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> abbiano un ruolo marginale.

Sulla base di queste considerazioni, la titolazione può essere collocata sotto il seguente schema di semireazioni:



Dallo schema risulta completamente evidente che la titolazione dello iodio con tiosolfato è basata su due semireazioni disomogenee, per cui la strategia delle semireazioni fra gruppi e dei potenziali standard formali non può essere applicata.

H<sup>+</sup>, che appare nella semireazione (6.59) e nella reazione redox (6.60), verrà ignorato, poiché si assumerà che durante la titolazione [H<sup>+</sup>] = 1 M (benchè nel corso della titolazione il pH aumenti leggermente a causa dell'aggiunta della soluzione titolante).

Il volume equivalente si calcola immediatamente dalla relazione (6.23). Si ha:

$$\frac{0.1 \times V_{eq}}{2} = \frac{0.025 \times 50}{1} \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} = \frac{2 \times 0.025 \times 50}{0.1} = 25 \text{ ml}$$

Il calcolo di pE<sub>eq</sub>, deve essere eseguito con la procedura numerica generale, in quanto, per le titolazioni disomogenee, esso non può essere ottenuto come media pesata dei potenziali standard formali delle semireazioni.

La composizione analitica della soluzione titolata in ogni punto della titolazione si calcola dalle relazioni (6.61):

$$\begin{aligned} [I_3^-] &= \frac{0.025 \times 50}{50 + V_t} & [H_2S_2O_3] &= \frac{0.1 \times V_t}{50 + V_t} \\ [I^-] &= \frac{0.475 \times 50}{50 + V_t} & [S_4O_6^{2-}] &= 0 \end{aligned} \quad (6.61)$$

Poiché la reazione (6.60) ha un potenziale standard di cella sufficientemente elevato e procede pressochè a completezza, al punto equivalente il tiosolfato aggiunto è stato pressochè completamente trasformato in tetrationato, e, analogamente, il triioduro in ioduro. [S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>]<sub>eq</sub> e [I<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> sono facilmente calcolati dalle relazioni (6.61) e dalla stechiometria della reazione redox (6.60). Si ha:

$$[S_4O_6^{2-}]_{eq} = 0.5 \times [H_2S_2O_3]_{eq} = \frac{0.5 \times 0.1 \times 25}{50 + 25} = 0.0167 \text{ M} \quad (6.62)$$

$$[I^-]_{eq} = [I^-]_{eq} + 1.5 \times [H_2S_2O_3]_{eq} = \frac{0.475 \times 50 + 1.5 \times 0.1 \times 25}{50 + 25} = 0.366 \text{ M} \quad (6.63)$$

Inoltre, al punto equivalente sussiste la seguente relazione derivata dalla stechiometria della reazione (6.60):

$$2[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\text{eq}} \quad (6.64)$$

L'equazione di Nernst per la reazione redox (6.60) è:

$$0.386 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^3}{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]^2[\text{I}_3^-]} \xrightarrow{\text{al punto equivalente}}$$

$$\rightarrow 0.386 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.0167 \times (0.366)^3}{(2[\text{I}_3^-]_{\text{eq}})^2 \times [\text{I}_3^-]_{\text{eq}}} \quad (6.65)$$

Prego nota che la (6.65) è stata ottenuta dall'equazione di Nernst inserendo i valori di  $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{eq}}$  e  $[\text{I}^-]_{\text{eq}}$ , calcolati dalla (6.62) e dalla (6.63), e la relazione (6.64) fra  $[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\text{eq}}$  e  $[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}$ , che si applica al punto equivalente. L'equazione (6.65) è un'equazione nell'incognita  $[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}$ , che è subito risolta. Si ha:

$$[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} = 2.64 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\text{eq}} = 2[\text{I}_3^-]_{\text{eq}} = 5.27 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Dall'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  si ha immediatamente:

$$\text{pE}_{\text{eq}} = \frac{0.15}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]^2} = 2.53 + \frac{1}{2} \log \frac{0.0167}{(5.27 \times 10^{-6})^2} = 6.92$$

Nel piano  $\text{pE} \rightarrow V_t$ , il punto equivalente ha coordinate ( $\text{pE} = 6.92$ ,  $V_t = 25 \text{ ml}$ )

Prima del punto equivalente, cioè per  $V_t < 25 \text{ ml}$ , la soluzione è una miscela di ioduro e triioduro, le cui concentrazioni di equilibrio si possono calcolare dalle relazioni (6.66) e (6.67), sulla base dell'assunzione che la reazione redox (6.60) proceda a completezza dopo ogni aggiunta di titolante. Si ha:

$$[\text{I}_3^-] = [\text{I}_3^-] - \frac{1}{2} [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{0.025 \times 50 - 1/2 \times 0.1 \times V_t}{50 + V_t} \quad (6.66)$$

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-] + \frac{3}{2} [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{0.475 \times 50 + 3/2 \times 0.1 \times V_t}{50 + V_t} \quad (6.67)$$

Inserendo le equazioni (6.66) e (6.67) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{I}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  si ha:

$$\text{pE} = \frac{0.536}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{0.025 \times 50 - 1/2 \times 0.1 \times V_t}{(0.475 \times 50 + 3/2 \times 0.1 \times V_t)^3} \times (50 + V_t)^2 \right) \quad (6.68)$$

Dall'equazione (6.68) si possono calcolare punti della curva di titolazione prima del punto equivalente.

Dopo il punto equivalente, cioè per  $V_t > 25 \text{ ml}$ , la soluzione titolata è una miscela di tiosolfato, che è stato aggiunto in eccesso, e di tetratationato, che si è formato dalla reazione redox (6.60). Pertanto si ha:

$$[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] - 2[\text{I}_3^-] = \frac{0.1 \times V_t - 2 \times 0.025 \times 50}{50 + V_t} \quad (6.69)$$

$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = [\text{I}_3^-] = \frac{0.025 \times 50}{50 + V_t} \quad (6.70)$$

Inserendo le relazioni (6.69) e (6.70) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  si ottiene l'equazione (6.71), che può essere usata per calcolare punti dopo il punto equivalente:

$$\text{pE} = \frac{0.15}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{0.025 \times 50}{(0.1 \times V_t - 2 \times 0.025 \times 50)^2} \times (50 + V_t) \right) \quad (6.71)$$

La Figura 6.6 presenta la curva di titolazione ottenuta calcolando un punto ogni 0.5 ml di titolante aggiunto.

Benchè la curva di titolazione di Figura 6.6 abbia, in generale, lo stesso aspetto delle precedenti, e si possa interpretare in maniera simile, è bene tenere presente che sia le coordinate del punto equivalente sia la posizione della curva lungo l'asse del pE dipendono dalle concentrazioni del titolante e del titolato, e ciò differenzia una curva di titolazione disomogenea da una curva di titolazione omogenea.

## 5

### Titolazione 5

SolnTitolata  $\rightarrow$  50 ml di Soln 0.02 M  $\text{HAsO}_2$  in 1 M  $\text{NaHCO}_3$

SolnTitolante  $\rightarrow$  Soln 0.05 M  $\text{I}_2$  + 0.5 M KI

La titolazione proposta è una titolazione cosiddetta *iodimetrica*, che impiega come titolante una soluzione preparata dissolvendo iodio in un eccesso di KI. La titolazione iodimetrica dell'acido arsenioso è una titolazione importante poiché serve per la standardizzazione delle soluzioni titolanti impiegate in iodimetria.

La soluzione titolante, a causa della reazione  $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ , contiene pressoché esclusivamente triioduro. Di fatto, quindi, il titolante è 0.05 M  $\text{I}_3^-$  + 0.45 M  $\text{I}^-$ .

Durante la titolazione il triioduro è ridotto a ioduro e contestualmente l'arsenico è ossidato dallo stato di ossidazione +3 allo stato di ossidazione +5. La titolazione non può essere condotta in ambiente acido, poiché in tali condizioni l'ossidazione dell'arsenico da parte del triioduro non avviene, se non in misura molto limitata. Tuttavia il potenziale standard formale della semireazione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  diminuisce vistosamente all'aumentare del pH come si può giudicare dalla Figura 4.5. Ciò implica che, ad alti pH, l'acido arsenioso è un riducente molto più forte che a bassi pH, e, a pH sufficientemente alti, la reazione con il triioduro è nettamente a favore dei prodotti, poiché il triioduro conserva immutata la sua capacità ossidante anche in soluzioni alcaline.

Pertanto, la titolazione è condotta a pH intorno a  $\approx 8$ , che è ottenuto tamponando la soluzione titolata con un eccesso di sodio bicarbonato.

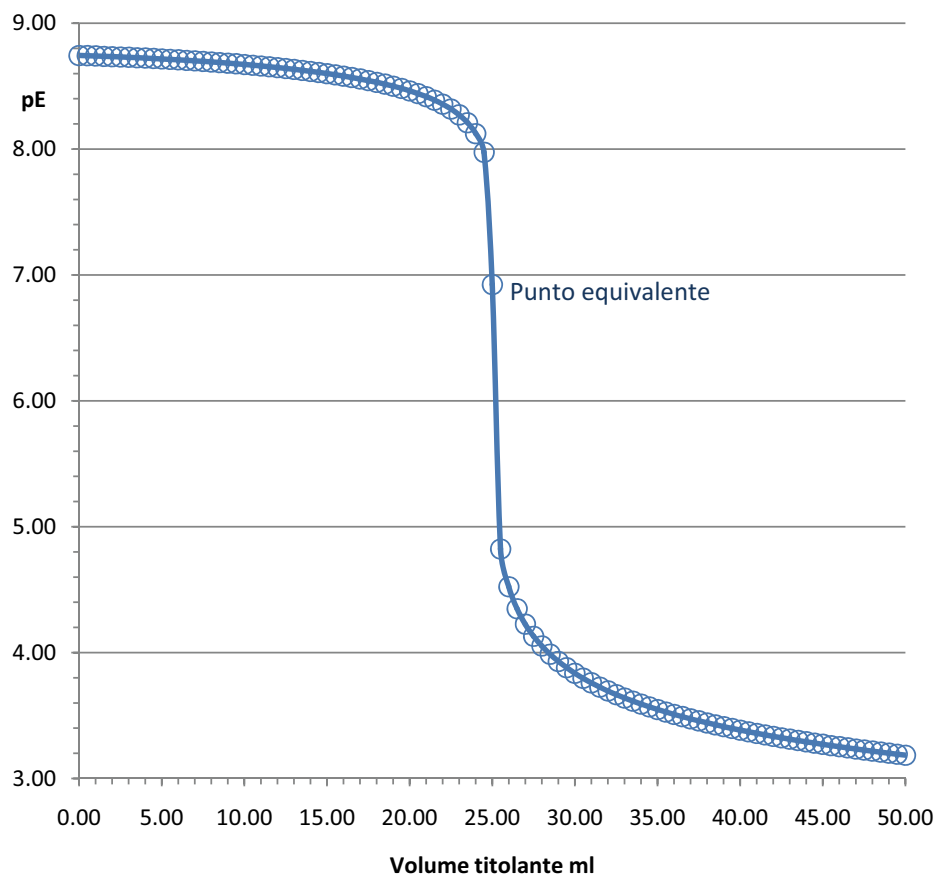
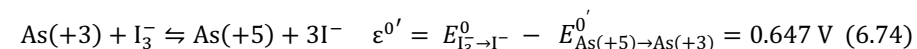
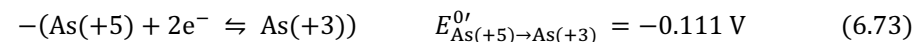
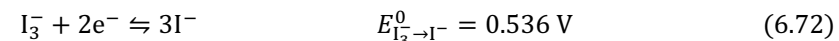


Figura 6.6 – Curva di titolazione di 50 ml di Iodio 0.025 M in 0.5 M KI e 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con soluzione standard 0.1 M di tiosolfato di sodio.

Strettamente, la titolazione in oggetto non è completamente disomogenea, poiché la conversione da Arsenico(+3) ad Arsenico(+5) avviene certamente attraverso semireazioni omogenee. È perciò possibile collocare la titolazione sotto uno schema ibrido in cui per la riduzione dell'arsenico è usata la semireazione fra gruppi As(+5)→As(+3).

Si ha:



Il potenziale standard formale As(+5)→As(+3) è stato valutato come descritto al § 4.4, assumendo un pH medio di 8.0 durante la titolazione. Di fatto, poiché l'ossidazione dell'arsenico produce protoni il pH diminuisce da circa 8.5 a circa 8 durante la titolazione.

Il volume equivalente si calcola immediatamente dalla relazione (6.23). Si ha:

$$\frac{0.05 \times V_{eq}}{1} = \frac{0.02 \times 50}{1} \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} = \frac{0.02 \times 50}{0.05} = 20 \text{ ml}$$

Il calcolo di pE<sub>eq</sub> deve essere eseguito con la procedura numerica generale.

La composizione analitica della soluzione in ogni punto della titolazione si calcola dalle relazioni (6.75):

$$\begin{aligned} [I_3^-] &= \frac{0.05 \times V_t}{50 + V_t} & [As(+3)] &= \frac{0.02 \times 50}{50 + V_t} \\ [I^-] &= \frac{0.45 \times V_t}{50 + V_t} & [As(+5)] &= 0 \end{aligned} \quad (6.75)$$

Poiché la reazione (6.74) ha un elevato potenziale standard di cella, al punto equivalente As(+3) sarà stato pressoché completamente trasformato in As(+5) dal triioduro aggiunto in quantità stechiometrica. [As(+5)]<sub>eq</sub> e [I<sup>-</sup>]<sub>eq</sub> sono calcolati come segue:

$$[I^-]_{eq} = [I^-]_{eq} + 3 \times [As(+3)]_{eq} = \frac{0.45 \times 20 + 3 \times 0.02 \times 50}{50 + 20} = 0.171 \text{ M} \quad (6.76)$$

$$[As(+5)]_{eq} = [As(+3)]_{eq} = \frac{0.02 \times 50}{50 + 20} = 0.0143 \text{ M} \quad (6.77)$$

Inoltre, al punto equivalente sussiste la seguente relazione derivata dalla stechiometria della reazione redox (6.74):

$$[I_3^-]_{eq} = [As(+3)]_{eq} \quad (6.78)$$

L'equazione di Nernst per la reazione redox (6.74) è:

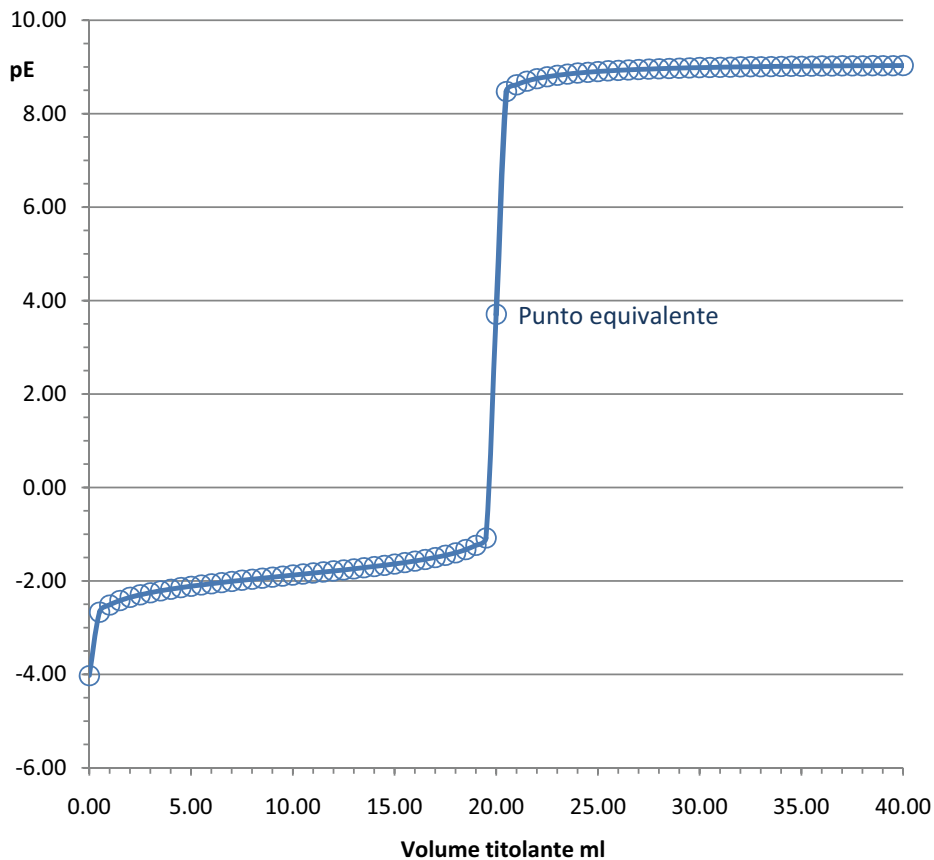


Figura 6.7 – Curva di titolazione di 50 ml di Arsenico(+3) 0.02 M in 1 M NaHCO<sub>3</sub> con soluzione standard 0.05 M I<sub>2</sub> + 0.5 M KI.

$$0.647 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)][\text{I}^-]^3}{[\text{As}(+3)][\text{I}_3^-]} \xrightarrow{\text{al punto equivalente}}$$

$$\rightarrow 0.647 = \frac{0.05916}{2} \log \frac{0.0143 \times (0.171)^3}{[\text{As}(+3)]_{\text{eq}}^2} \quad (6.79)$$

Prego nota, che l'equazione (6.79) è stata derivata dall'equazione di Nernst inserendo i valori di  $[\text{As}(+5)]_{\text{eq}}$  e  $[\text{I}^-]_{\text{eq}}$ , calcolati dalle (6.76) e (6.77), e la relazione (6.78) fra  $[\text{As}(+3)]_{\text{eq}}$  e  $[\text{I}_3^-]_{\text{eq}}$ , che si applica al punto equivalente. L'equazione (6.79) è un'equazione nell'incognita  $[\text{As}(+3)]_{\text{eq}}$ , che è subito risolta. Si ha:

$$[\text{As}(+3)]_{\text{eq}} = [\text{I}_3^-]_{\text{eq}} = 9.85 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Dall'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  si ha immediatamente:

$$pE_{\text{eq}} = \frac{-0.111}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{As}(+5)]}{[\text{As}(+3)]} = -1.88 + \frac{1}{2} \log \frac{0.0143}{9.85 \times 10^{-14}} = 3.70$$

Nel piano  $pE \rightarrow V_t$ , il punto equivalente ha coordinate ( $pE = 3.70$ ,  $V_t = 20 \text{ ml}$ )

Prima del punto equivalente, cioè per  $V_t < 25 \text{ ml}$ , la soluzione è una miscela di  $\text{As}(+5)$  e  $\text{As}(+3)$ , le cui concentrazioni di equilibrio si possono calcolare dalle relazioni (6.80) e (6.81), sulla base dell'assunzione che la reazione redox (6.74) proceda a completezza dopo ogni aggiunta di titolante. Si ha:

$$[\text{As}(+3)] = [[\text{As}(+3)]] - [[\text{I}_3^-]] = \frac{0.02 \times 50 - 0.05 \times V_t}{50 + V_t} \quad (6.80)$$

$$[\text{As}(+5)] = [[\text{I}_3^-]] = \frac{0.05 \times V_t}{50 + V_t} \quad (6.81)$$

Inserendo le equazioni (6.80) e (6.81) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  si ha:

$$pE = \frac{-0.111}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{0.05 \times V_t}{0.02 \times 50 - 0.05 \times V_t} \right) \quad (6.82)$$

Dall'equazione (6.82) si possono calcolare punti della curva di titolazione prima del punto equivalente.

Dopo il punto equivalente, cioè per  $V_t > 20 \text{ ml}$ , la soluzione titolata è una miscela di ioduro e triioduro, che è stato aggiunto in eccesso,. Pertanto si ha:

$$[\text{I}_3^-] = [[\text{I}_3^-]] - [[\text{As}(+3)]] = \frac{0.05 \times V_t - 0.02 \times 50}{50 + V_t} \quad (6.83)$$

$$[\text{I}^-] = [[\text{I}^-]] + 3[[\text{As}(+3)]] = \frac{0.45 \times V_t + 3 \times 0.02 \times 50}{50 + V_t} \quad (6.84)$$



Inserendo le relazioni (6.83) e (6.84) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $I_3^- \rightarrow I^-$ , si ottiene l'equazione (6.85), che può essere usata per calcolare punti dopo il punto equivalente:

$$pE = \frac{0.536}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \left( \frac{0.05 \times V_t - 0.02 \times 50}{(0.45 \times V_t + 3 \times 0.02 \times 50)^3} \times (50 + V_t)^2 \right) \quad (6.85)$$

La Figura 6.7 presenta la curva di titolazione ottenuta calcolando un punto ogni 0.5 ml di titolante aggiunto.

Prego nota che, in Figura 6.7, il pE del punto di mezza titolazione a  $V_t = 10$  ml, coincide con il potenziale standard formale della semireazione fra gruppi  $As(+5) \rightarrow As(+3)$ , esattamente come per le curve di titolazione omogenee.

### 6.2.3 Calcolo computerizzato della curva di titolazione.

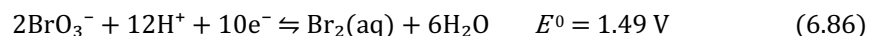
In molti casi pratici il calcolo della curva di titolazione è più laborioso di quanto presentato nei precedenti paragrafi essenzialmente per due ragioni:

1. La soluzione titolata può contenere più analiti che sono ossidati o ridotti durante la titolazione.
2. Durante la titolazione il titolato e/o il titolante sono convertiti fra più di due stati di ossidazione.

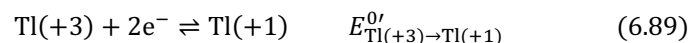
In entrambe queste situazioni, per calcolare la curva di titolazione, sarà necessario considerare più di due semireazioni che avvengono contemporaneamente durante la titolazione e le elaborazioni necessarie diventano presto più intricate del necessario.

L'uso di un appropriato software, come *WinRedox*, allegato al presente libro, consente di condurre con rapidità e accuratezza i calcoli necessari anche in casi complessi.

Per esempio, nel corso delle titolazioni con bromato di potassio standard (*bromatometria*), che costituiscono nella pratica analitica un importante gruppo di metodi redox in ossidazione, il bromato, in ambiente acido, è ridotto attraverso le seguenti semireazioni (come si può giudicare dalla Figura 5.21):



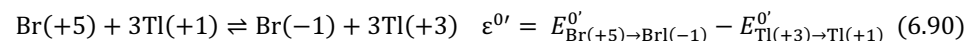
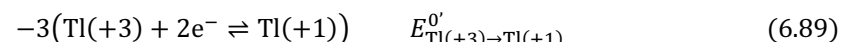
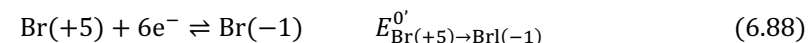
Considera ora la titolazione bromatometrica di 50 ml di una soluzione 0.02 M di Tallio(+1) in ambiente acido. Durante la titolazione il tallio è ossidato attraverso la semireazione fra gruppi:



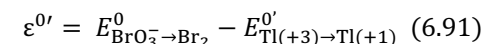
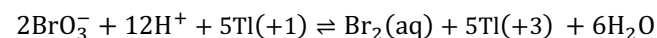
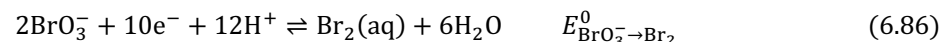
Il potenziale standard formale  $Tl(+3) \rightarrow Tl(+1)$  dipenderà dall'ambiente di reazione.

Quindi, in astratto, durante la titolazione  $Tl(+1)$  è ossidato a  $Tl(+3)$  e il bromato è ridotto attraverso le semireazioni (6.86), (6.87) e (6.88) a una miscela di  $Br_2(aq)$ ,  $HBrO$ ,  $Br^-$ . Come si può vedere dalla Figura 5.21, l'acido ipobromoso ( $HBrO$ ) è sempre un prodotto secondario della riduzione del bromato, per cui sarà possibile introdurre l'approssimazione che la semireazione (6.87) non avvenga affatto. Ciò è ragionevole, ma, in ogni caso, è un'approssimazione. Cionondimeno, la curva di titolazione deve essere calcolata tenendo conto delle semireazioni (6.86), (6.88) e (6.89) che avvengono contemporaneamente nella soluzione.

Infatti, né la curva di titolazione calcolata ignorando la semireazione (6.86) e collocando la titolazione sotto il seguente schema di semireazioni fra gruppi:



né la curva di titolazione calcolata ignorando la semireazione (6.88) e collocando la titolazione sotto il seguente schema misto di semireazioni:



corrisponderanno alla curva di titolazione reale.

Le curve di titolazione bromatometriche del tallio in 1 M  $HClO_4$  e 1 M  $HCl$ , calcolate con *WinRedox*, sono mostrate nella Figura 6.8. Esse appaiono molto diverse fra loro.

In 1 M  $HClO_4$ , il potenziale standard formale  $Tl(+3) \rightarrow Tl(+1)$  è 1.247 V e l'ossidazione del tallio avviene ad alti pE. Ad alti pE il bromato è ridotto a  $Br_2(aq)$  attraverso la reazione (6.91), con un piccolo contributo da parte della reazione (6.90), che produce una piccola concentrazione di bromuro e ha un effetto sulla forma della curva a bassi pE. Infatti, il punto equivalente, a 20 ml della curva di titolazione in  $HClO_4$ , è quello che può essere calcolato sulla base della stechiometria della semireazione (6.91).

In 1 M  $HCl$ , il potenziale standard formale  $Tl(+3) \rightarrow Tl(+1)$  si riduce a 0.748 V, a causa della formazione di complessi del tallio con il cloruro, e l'ossidazione  $Tl(+1) \rightarrow Tl(+3)$  avviene a pE più bassi, essenzialmente secondo la semireazione fra gruppi (6.90). Infatti, il primo punto equivalente a  $V_t = 16.67$  ml, sulla curva di titolazione in  $HCl$ , è quello che si potrebbe calcolare dalla stechiometria della reazione (6.90).

Tuttavia, continuando ad aggiungere titolante, appare un secondo punto equivalente a 20 ml, che è ciò che si può calcolare dalla stechiometria della reazione (6.91).

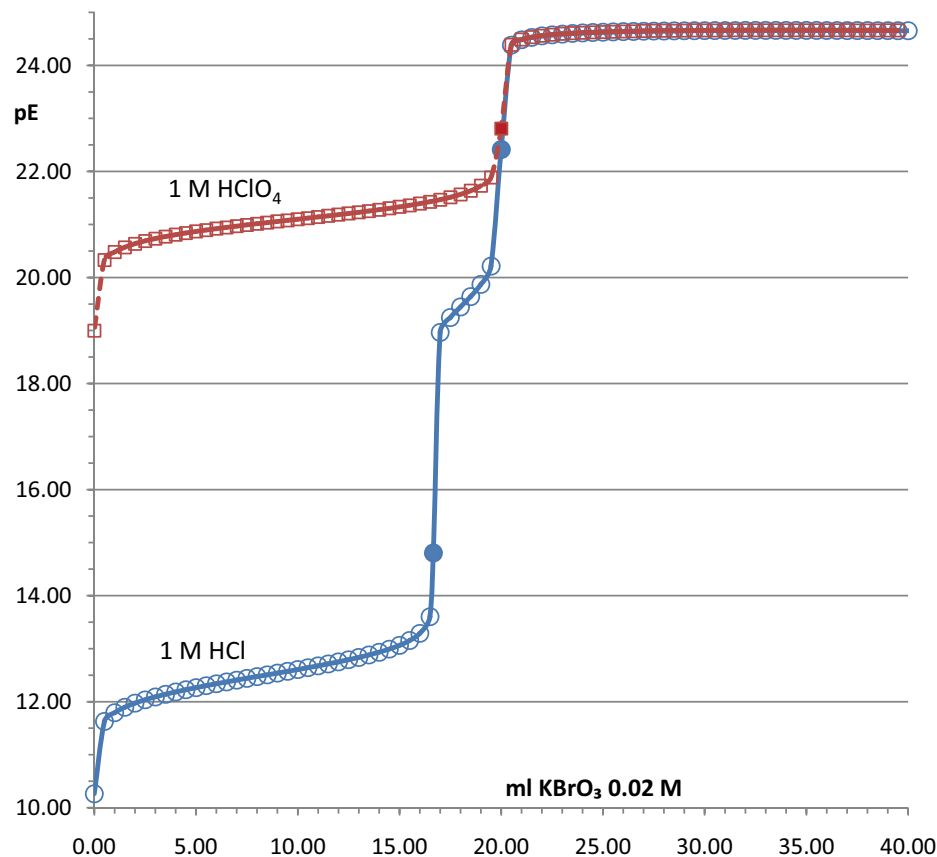


Figura 6.8 - Confronto fra le titolazioni di 50 ml di 0.02 M Tallio(+1), con soluzione standard 0.02 M di Bromato, in 1 M HCl e 1 M HClO<sub>4</sub>. I punti equivalenti sono segnati con indicatori pieni. Le curve sono state calcolate con *WinRedox*.

In definitiva, ciò che accade è che il bromato, aggiunto dopo il primo punto equivalente, comproporziona con il bromuro, prodotto dalla reazione (6.90) nella prima parte della titolazione, producendo bromo. Quando è stato raggiunto il secondo punto equivalente a 20 ml, il bromuro è stato completamente ossidato a bromo, e tutto appare come se il tallio fosse stato ossidato attraverso la reazione (6.91).

Ovviamente, districare una situazione come quella presentata, senza l'ausilio di *WinRedox*, è un esercizio piuttosto laborioso, che richiede anche una percezione sviluppata degli equilibri redox.

A parte ciò, il calcolo computerizzato della curva di titolazione ha anche l'ulteriore vantaggio che, nella procedura di calcolo, non è necessario introdurre alcuna approssimazione, né sul numero di semireazioni considerate né sull'effetto che ha l'ambiente sulle semireazioni. In pratica, *WinRedox* produce una curva di titolazione consistente con tutte le semireazioni e reazioni che sono immesse dall'utente o sono estratte dal suo database. Per esempio, nella precedente discussione, per semplicità, noi abbiamo di proposito ignorato il fatto che il Tallio(+1) forma un cloruro poco solubile, TlCl(s↓), che può precipitare durante la titolazione in 1 M HCl. Una tale approssimazione è del tutto ragionevole poiché TlCl(s↓) verrà in ogni caso ridissolto nel corso della titolazione a seguito dell'ossidazione Tl(+1)→Tl(+3), ma non necessaria. Infatti, la curva di titolazione bromatometrica del tallio in 1 M HCl, calcolata da *WinRedox* includendo la precipitazione di TlCl(s↓), è presentata nella Figura 6.9. In effetti, per il calcolo della curva di titolazione di Figura 6.9 sono stati utilizzati da *WinRedox* tutti i dati analitici concernenti la composizione analitica del titolato, del titolante e dell'ambiente di reazione e tutti i seguenti dati termodinamici, senza introdurre alcuna semplificazione:

|  |                   |
|--|-------------------|
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$                       | $\log K = 42.326$ |
| $Tl^{3+} + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons TlOH + H^+$          | $\log K = 29.116$ |
| $Tl^{3+} + Cl^- + 2e^- \rightleftharpoons TlCl$                | $\log K = 42.816$ |
| $Tl^{3+} + Cl^- + 2e^- \rightleftharpoons TlCl(s\downarrow)$   | $\log K = 46.066$ |
| $Tl^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Tl(OH)_2^+ + 2H^+$         | $\log K = -1.600$ |
| $Tl^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Tl(OH)_3 + 3H^+$           | $\log K = -3.300$ |
| $Tl^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Tl(OH)_4^- + 4H^+$         | $\log K = -15.00$ |
| $Tl^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TlOH^{2+} + H^+$            | $\log K = -0.600$ |
| $Tl^{3+} + 2Cl^- + 2e^- \rightleftharpoons TlCl_2^-$           | $\log K = 42.326$ |
| $Tl^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons TlCl_2^+$                  | $\log K = 13.480$ |
| $Tl^{3+} + 3Cl^- \rightleftharpoons TlCl_3$                    | $\log K = 16.500$ |
| $Tl^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons TlCl_4^-$                  | $\log K = 18.300$ |
| $Tl^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons TlCl^{2+}$                  | $\log K = 7.720$  |
| $Tl^{3+} + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Tl(OH)Cl^+ + H^+$    | $\log K = 5.850$  |
| $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2(aq) + 6H_2O$ | $\log K = 251.88$ |
| $BrO_3^- + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons BrO^- + 2H_2O$       | $\log K = 90.594$ |
| $BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HBrO + 2H_2O$        | $\log K = 99.324$ |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$        | $\log K = 144.32$ |
| $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$                           | $\log K = -14.00$ |

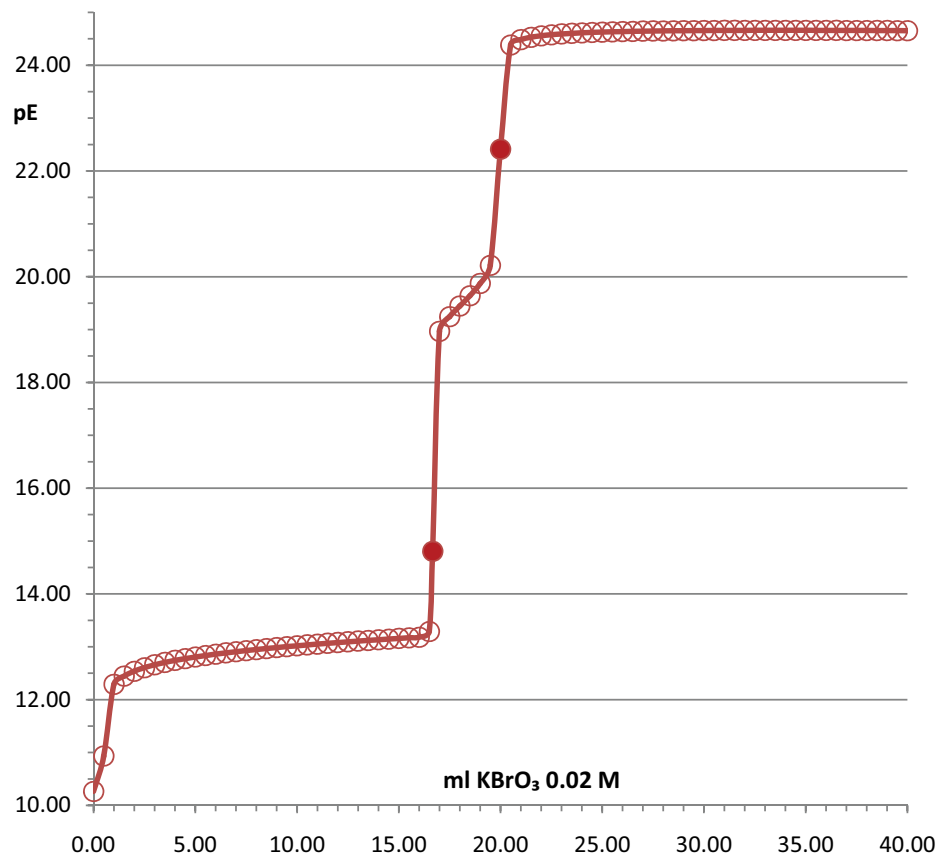
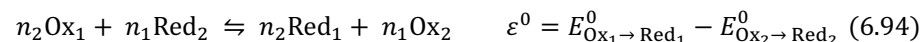


Figura 6.9 – Simulazione della titolazione di 50 ml di 0.02 M Tallio(+1), con soluzione standard 0.02 M di Bromato, in 1 M HCl. Rispetto alla Figura 6.8 è stato tenuto conto della precipitazione di  $TlCl(s)$  nella prima parte della titolazione. I punti equivalenti sono segnati con indicatori pieni.

### 6.3 Significato analitico e uso della curva di titolazione.

Il volume equivalente è un concetto strettamente connesso con una reazione redox che avviene fra il titolato e il titolante. Infatti, la stechiometria della reazione redox è usata per connettere il volume equivalente e la concentrazione nota del titolante, al numero di moli (o alla concentrazione) dell'analita. Non ha alcun senso un volume equivalente che non sia riferito a una reazione redox fra il titolato e il titolante. Per fissare le idee, considera una titolazione che possa essere collocata sotto il seguente schema di semireazioni generali:



Per una titolazione omogenea le semireazioni (6.92) e (6.93) devono essere intese come semireazioni fra gruppi, e i corrispondenti potenziali standard sono potenziali standard formali valutati per l'ambiente in cui la titolazione è condotta.

Rispetto alla reazione (6.94), e indipendentemente da quale possa essere il suo potenziale standard di cella, o se essa sia l'unica reazione che ha luogo durante la titolazione, è postulato un volume equivalente,  $V_{eq}$ , che, per definizione, è il punto della titolazione in cui è verificata la seguente relazione (6.95), fra il numero di mmoli dei reagenti  $Ox_1$  e  $Red_2$  nella soluzione titolata :

$$\frac{\text{mmol}Ox_1}{n_2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{mmol}Red_2}{n_1} \quad (6.95)$$

O  $\text{mmol}Ox_1$  o  $\text{mmol}Red_2$  è, per assunto, uguale a zero all'inizio della titolazione. Il volume di soluzione titolante, che può essere una soluzione di concentrazione  $C_t$  molare di  $Ox_1$  (titolazione in ossidazione di  $Red_2$ ) o una soluzione di concentrazione  $C_t$  molare di  $Red_2$  (titolazione in riduzione di  $Ox_1$ ), che è necessario aggiungere per verificare la relazione (6.95) è il volume equivalente,  $V_{eq}$ .

Se il titolante è  $Red_2$ , la relazione (6.95) procura la seguente definizione del  $V_{eq}$  connesso con la reazione (6.94):

$$\frac{\text{mmol}Ox_1}{n_2} = \frac{C_t V_{eq}}{n_1} \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_1 \times \text{mmol}Ox_1}{n_2 \times C_t} \text{ ml} \quad (6.96)$$

Per contro, se il titolante è  $Ox_1$ , per definizione, il  $V_{eq}$  sarà:

$$\frac{C_t V_{eq}}{n_2} = \frac{\text{mmol}Red_2}{n_1} \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_2 \times \text{mmol}Red_2}{n_1 \times C_t} \text{ ml} \quad (6.97)$$

Prego nota, che  $C_t$  è la concentrazione molare della soluzione titolante, che va distinta dalla concentrazione analitica del titolante nella soluzione titolata durante la titolazione (indicata con  $[[Ox_1]]$ , se il titolante è  $Ox_1$ , o con  $[[Red_2]]$ , se il titolante è  $Red_2$ ).

Dalla relazioni (6.96) o dalla (6.97),  $mmolOx_1$  o  $mmolRed_2$  può essere calcolato dal  $V_{eq}$  misurato durante una titolazione:

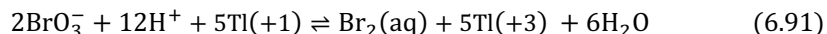
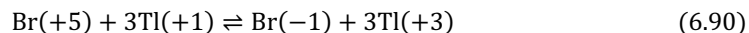
$$mmolOx_1 = \frac{n_2}{n_1} C_t V_{eq}; \quad mmolRed_2 = \frac{n_1}{n_2} C_t V_{eq}$$

a patto che sia possibile individuare durante la titolazione il momento in cui è verificata la relazione (6.95). Se il volume,  $V_0$  ml, di soluzione titolata è stato misurato, la concentrazione dell'analita si può calcolare dividendo il numero di mmoli per  $V_0$ .

Il punto chiave della questione è che, in generale, noi saremo in grado di determinare, con accettabile accuratezza e senza impiegare grandi mezzi, il momento durante una titolazione in cui è verificata la relazione (6.95) solo in alcuni casi.

La caratteristica che distingue un punto equivalente che può essere sperimentalmente determinato, è che esso debba corrispondere a un punto di flesso della curva di titolazione. In astratto, lungo una curva di titolazione si potrebbero definire molteplici punti equivalenti rispetto ad altrettante reazioni redox che, ipoteticamente, avvengono simultaneamente durante la titolazione. Ma solo quelli corrispondenti a punti di flesso della curva di titolazione possono essere determinati sperimentalmente e sono, quindi, di valore analitico.

Per esempio, nel caso della titolazione bromatometrica del tallio, sia in  $HClO_4$  sia in  $HCl$ , avvengono le due reazioni redox (6.90) e (6.91).



È quindi completamente ragionevole, in entrambi i casi, definire due punti equivalenti, riferiti, rispettivamente, alla reazione (6.90) e (6.91), nel seguente modo:

$$V_{eq1} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1 \times mmolTl(+1)}{3 \times C_{Br(+5)}} \text{ ml}; \quad V_{eq2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2 \times mmolTl(+1)}{5 \times C_{BrO_3^-}} \text{ ml}$$

Tuttavia, in  $HClO_4$ , il punto equivalente connesso con la reazione (6.90),  $V_{eq1}$ , non è di alcun significato analitico, in quanto esso non corrisponde a un flesso della curva di titolazione (vedi Figura6.8). Per contro, in  $HCl$ , entrambi i punti equivalenti sono analiticamente significativi, poiché corrispondono a flessi della curva di titolazione.

Quindi, durante una titolazione vi saranno tanti punti equivalenti analiticamente utili, ciascuno connesso con una particolare reazione redox fra il titolato e il titolante, quanti sono i punti di flesso della curva di titolazione. Una breve riflessione mostrerà che questa è, in sé e per sé, già una buona ragione per calcolare una curva di titolazione, o per simulare al computer una prospettata titolazione.

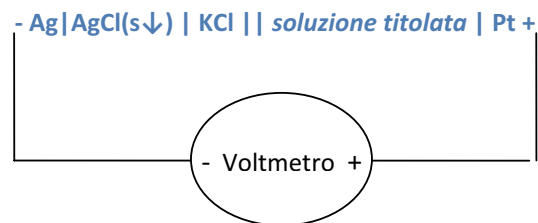
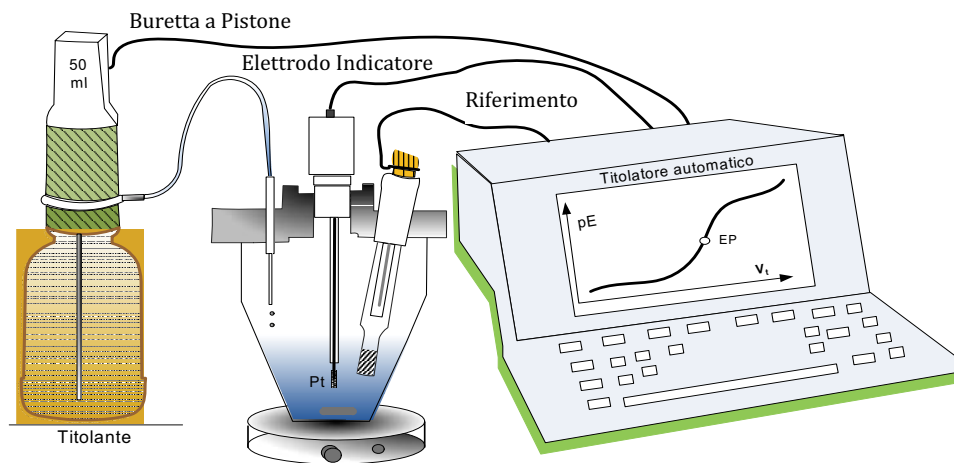
Viceversa, supponi di aver determinato sperimentalmente una curva di titolazione (misurando il pE della soluzione titolata dopo ogni aggiunta di titolante con un appropriato elettrodo indicatore). Da quanto detto si deve intendere che la presenza di un punto di flesso sulla curva di titolazione analogica denoti un punto equivalente. Tuttavia, tale punto equivalente sarebbe del tutto inutilizzabile se il chimico fosse incapace di connettere tale punto equivalente con una specifica reazione redox fra il titolato e il titolante. Infatti, sarebbe impossibile, in assenza della reazione corrispondente, stabilire una relazione (del tipo delle relazioni (6.96) o (6.97)), per calcolare, dal volume equivalente misurato e dalla concentrazione nota,  $C_t$ , del titolante, le mmoli di analita presenti nella soluzione titolata.

Concettualmente, vi sono essenzialmente due modi in cui una titolazione redox è condotta in laboratorio.

1. Una *titolazione redox potenziometrica*, è una titolazione in cui il pE della soluzione titolata è misurato, con un appropriato elettrodo indicatore, dopo ogni aggiunta misurata di titolante. Le aggiunte di titolante sono appropriatamente calibrate, e la titolazione è continuata fino a che è stato raccolto un sufficiente numero di punti per tracciare con sufficiente accuratezza il grafico  $pE \rightarrow V_t$ , che è successivamente analizzato per stabilire, *a posteriori*, il volume o i volumi equivalenti (a cui, come detto, il chimico attribuisce un significato analitico, sulla base della chimica che si svolge nella soluzione). Questo modo di titolazione richiede apparecchiature idonee come quelle concettualmente presentate nella Figura6.10.

2. Una *titolazione redox visuale* è una titolazione in cui l'aggiunta del titolante è continuata soltanto fino a quando un appropriato indicatore (*indicatore di OssidoRiduzione*), aggiunto alla soluzione in piccola concentrazione, produce un cambiamento di colore della soluzione titolata (*viraggio dell'indicatore*). Il volume di titolante consumato per ottenere il viraggio di colore, che è chiamato *volume di arresto*,  $V_{arr}$  ml, è identificato con il volume equivalente. Questo modo di titolazione è quello più utilizzato nella pratica, perché ha ovvi vantaggi dal punto di vista del tempo richiesto e dei mezzi impiegati.

In entrambi i casi, il titolante è aggiunto alla soluzione con una *buretta calibrata* su cui viene letto il volume di titolante consumato (i.e.,  $V_t$  ml). Qualunque possa essere il dispositivo usato per il dosaggio del titolante esso avrà una precisione limitata, che per una tipica buretta manuale può essere  $\pm 0.05$  ml, e per una buretta automatica a pistone (come quella della Figura6.10) può essere  $\pm 0.01$  ml. Da ciò si deve capire che il volume equivalente,  $V_{eq}$ , misurato nel corso di una titolazione sarà, anche nella situazione più favorevole, affetto da un'incertezza che è determinata dalla precisione della buretta. Ovviamente questa incertezza sul volume equivalente determina un'incertezza sul numero di mmoli dell'analita determinati dalla titolazione. Per brevità, noi diremo che una titolazione in cui l'incertezza del volume equivalente dipende solo dalla limitata precisione del dispositivo di dosaggio, ha l'errore di titolazione sotto



Schema della cella galvanica impiegata per la misura del potenziale della soluzione titolata durante una titolazione redox potenziometrica.

Figura 6.10 - Apparato sperimentale per l'acquisizione delle curve di titolazioni redox  $pE \rightarrow V_i$ . Durante la titolazione viene misurato con un voltmetro il potenziale dell'elettrodo a filo di platino (o di altro elettrodo indicatore) immerso nella soluzione. Il potenziale dell'elettrodo di platino è misurato rispetto a un elettrodo di riferimento ad  $\text{Ag} | \text{AgCl}(s \downarrow) | \text{KCl}$ .

il controllo della buretta. In sostanza, una titolazione con l'errore sotto il controllo della buretta rappresenta il massimo che si può realizzare. Se si denota con  $\Delta V_{\text{bur}}$  la precisione della buretta, il volume equivalente avrà un'incertezza casuale pari a  $\pm \Delta V_{\text{bur}}$ . L'errore casuale percentuale, %ER, sul numero di mmoli (o sulla concentrazione) dell'analita commesso in una titolazione redox in cui sono consumati  $V_{\text{eq}}$  ml di titolante, e che ha l'errore sotto il controllo della buretta, sarà:

$$\frac{\text{Errore casuale percentuale (\%ER)}}{\rightarrow \%ER = \pm \frac{\Delta V_{\text{bur}}}{V_{\text{eq}} \text{ o } V_{\text{arr}}} \times 100 \quad (6.98)$$

← Calcolo dell'errore percentuale per una titolazione con l'errore sotto il controllo della buretta →

Nella (6.98) si può usare o  $V_{\text{eq}}$  oppure  $V_{\text{arr}}$  poiché nella pratica sono molto simili. Da ciò si deve intendere che il volume equivalente determinato da una titolazione possa essere affetto da un errore che eccede la precisione della buretta. Infatti, le cose stanno esattamente in questo modo, specialmente per le titolazioni visuali. Per brevità, quando il volume equivalente determinato da una titolazione è affetto da un errore che eccede la precisione della buretta noi diremo che l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'indicatore.

Una titolazione potenziometrica può sempre, almeno in astratto, essere condotta in maniera che l'errore di titolazione sia sotto il controllo della buretta. Ciò, tuttavia, richiede un notevole impiego di tempo poiché sarà necessario, nella regione del punto equivalente, aggiungere volumi di titolante molto piccoli, cioè pari alla precisione della buretta. Questo caso e le problematiche relative non sarà trattato in quel che segue, poiché l'attenzione verrà focalizzata sulle titolazioni visuali.

È bene realizzare che le titolazioni visuali, qualunque possa essere l'indicatore usato e il meccanismo con cui avviene la variazione di colore, sono titolazioni a  $pE$  predeterminato. Con questo termine si deve intendere che, prima di eseguire una titolazione visuale, il chimico decide, *a priori*, sulla base delle sue conoscenze della chimica che avviene durante la titolazione e, eventualmente sulla base di una curva di titolazione calcolata o simulata al computer, che il punto equivalente corrisponde ad un determinato  $pE$ . Egli, sulla base di questa previsione, sceglie un indicatore che abbia la proprietà di virare in vicinanza del  $pE$  anticipato del punto equivalente, ed esegue senz'altro la titolazione, che viene arrestata nel momento in cui si ha il viraggio dell'indicatore. Il volume di titolante aggiunto, letto sulla buretta nel momento in cui l'indicatore vira e la titolazione è arrestata, è identificato, senza indugio, con  $V_{\text{eq}}$ , e usato nelle relazioni (6.96) o (6.97) per calcolare le mmoli di analita presenti nella soluzione titolata.

Da questa sommaria descrizione si può intendere che una titolazione visuale dipende, molto di più di una titolazione potenziometrica, dalle scelte e dal giudizio del chimico, poiché, infine, il punto della titolazione in cui un indicatore vira può anche essere anni luce lontano dal punto equivalente, e il volume letto sulla buretta, nel momento in cui

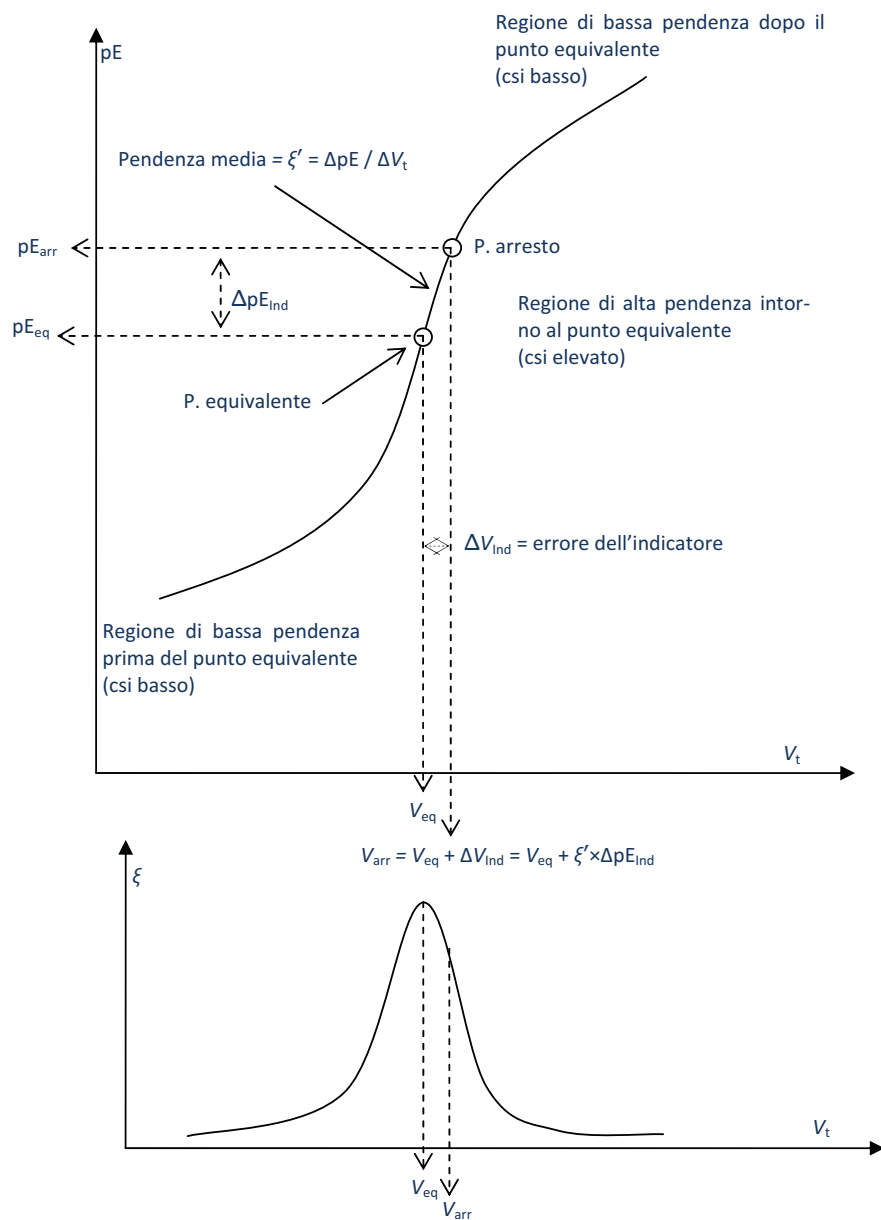


Figura 6.11 – Rappresentazione qualitativa della regione intorno al punto equivalente di una curva di titolazione ossidimetrica.

la titolazione è arrestata,  $V_{arr}$ , può anche essere molto diverso da  $V_{eq}$ . Ciò implica, naturalmente, che il numero di mmoli dell'analita calcolato dalle relazioni (6.96) o (6.97) può anche essere grossolanamente diverso dal reale numero di mmoli dell'analita presenti nella soluzione titolata. Quindi, il chimico deve scegliere con cura l'indicatore da utilizzare in modo che il viraggio abbia luogo nelle immediate vicinanze del punto equivalente, e che il volume di titolante letto sulla buretta in corrispondenza dell'arresto della titolazione sia vicino a  $V_{eq}$ . Il calcolo della curva di titolazione serve, fra l'altro, a stabilire la posizione del punto equivalente e a predisporre i mezzi idonei a rivelarlo.

Cionondimeno, con qualunque cura si possa scegliere un indicatore, una titolazione visuale verrà sempre arrestata a un  $pE$ , che chiameremo  $pE$  di arresto,  $pE_{arr}$ , che non coincide, se non per caso, con il  $pE_{eq}$ . Di conseguenza, il volume letto sulla buretta, quando la titolazione è arrestata,  $V_{arr}$ , non coinciderà mai, se non per caso, con  $V_{eq}$ . Ciò è mostrato schematicamente nella Figura 6.11.

La pendenza di una curva di titolazione redox,  $pE \rightarrow V_t$ , è definita come la derivata del  $pE$  rispetto alla variabile  $V_t$  ml, e verrà indicata in quel che segue con  $\xi$  (csi).

Ciò, per definizione:

$$\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta pE}{\delta V_t} \text{ unità di } pE \text{ per ml (i. e., } ml^{-1}) \quad (6.99)$$

Dalla Figura 6.11, si può vedere che un punto equivalente corrisponde ad un massimo di  $\xi$ .

La scelta di un indicatore, per eseguire una titolazione visuale, corrisponde a fissare  $pE_{arr}$ . Il chimico, quindi, fissa  $pE_{arr}$  che è sotto il suo diretto controllo. La differenza  $\Delta pE_{ind}$  è così definita:

$$\Delta pE_{ind} = pE_{arr} - pE_{eq} \quad (6.100)$$

L'arresto della titolazione a  $pE_{arr} \neq pE_{eq}$  comporta automaticamente che il volume letto sulla buretta (e successivamente usato nei calcoli al posto del volume equivalente),  $V_{arr}$ , è diverso da  $V_{eq}$ .  $\Delta V_{ind}$  è così definito:

$$\Delta V_{ind} = V_{arr} - V_{eq} \quad ml \quad (6.101)$$

$\Delta V_{ind}$  è la misura dell'errore che viene commesso nella titolazione a causa della nostra incapacità di arrestare la titolazione esattamente in corrispondenza di  $pE_{eq}$ . Si tratta di un *errore sistematico*, in quanto esso incide sistematicamente e nella stessa direzione (i.e., in eccesso o in difetto) su tutte le repliche della titolazione.

Una titolazione con l'errore sotto il controllo della buretta ha  $\Delta V_{ind} < \Delta V_{bur}$  e il risultato della titolazione è affetto solo da un errore casuale dovuto a limitata precisione della buretta. Una titolazione con l'errore sotto il controllo dell'indicatore ha  $\Delta V_{ind} > \Delta V_{bur}$  e il risultato della titolazione è affetto da un errore sistematico in eccesso o in difetto.



Quindi, il nostro obiettivo durante una titolazione sarà di predisporre, se possibile, condizioni per cui  $\Delta V_{\text{ind}} < \Delta V_{\text{bur}}$ .

Da un esame della Figura 6.11 deve risultare evidente che  $\Delta pE_{\text{ind}}$  e  $\Delta V_{\text{ind}}$  non sono indipendenti l'uno dall'altro, ma sono correlati attraverso un fattore di conversione che è connesso con la forma della curva di titolazione intorno al punto equivalente. Più precisamente, il fattore di conversione è la *pendenza media* della curva di titolazione sull'intervallo fra il punto di arresto e il punto equivalente. Se si denota con  $\xi'$  (leggi csi segnato) tale valore medio della pendenza della curva di titolazione si avrà:

$$\Delta V_{\text{ind}} = \frac{\Delta pE_{\text{ind}}}{\xi'} \quad (6.102)$$

La relazione (6.102) è la chiave per giudicare la convenienza di una data titolazione dalla sua curva di titolazione. Infatti, a parità di altre condizioni, una titolazione è tanto più favorevole quanto più elevato è il valore di csi segnato, ossia quanto maggiore è la pendenza della curva di titolazione nell'intorno di ciascun punto equivalente. La logica di questo definitivo criterio è la seguente.

Se csi segnato che appare nella (6.102) è elevato, allora sarà relativamente facile soddisfare la condizione  $\Delta V_{\text{ind}} < \Delta V_{\text{bur}}$ , anche se, come spesso è il caso,  $\Delta pE_{\text{ind}}$  è relativamente elevato.

Per esempio, una titolazione in ossidazione come quella della Figura 6.11, eseguita con una comune buretta di precisione 0.05 ml, che venisse arrestata 2 unità di pE oltre il punto equivalente, ma che avesse  $\xi' = 50 \text{ ml}^{-1}$ , avrebbe ancora l'errore di titolazione sotto il controllo della buretta. Infatti, dalla (6.102) si avrebbe  $\Delta V_{\text{ind}} = 2/50 = 0.04 \text{ ml} < 0.05 \text{ ml}$ . Al diminuire di csi, per mantenere l'errore sotto il controllo della buretta sarà necessario arrestare la titolazione via via più vicino a  $pE_{\text{eq}}$ , diminuendo  $\Delta pE_{\text{ind}}$ . Ma ciò non è agevole e, in ogni caso,  $\Delta pE_{\text{ind}}$  non può essere diminuito al di sotto di un certo limite.

Viceversa, se csi segnato è piccolo, cioè se un punto equivalente è situato in una regione di bassa pendenza della curva di titolazione, anche un arresto nelle immediate vicinanze del punto equivalente produrrà un valore di  $\Delta V_{\text{ind}}$  che eccede  $\Delta V_{\text{bur}}$ . In tal caso sarà impossibile condurre la titolazione senza commettere un errore sistematico pari a  $\Delta V_{\text{ind}}$ .

Per esempio, se il punto equivalente di una titolazione capita in un flesso in cui  $\xi' = 1 \text{ ml}^{-1}$ , anche se  $\Delta pE_{\text{ind}} = 1$  (che con un indicatore redox è anche difficile da ottenere) dalla (6.102) si calcola  $\Delta V_{\text{ind}} = 1 \text{ ml}$ . Se per raggiungere il punto di arresto sono stati consumati 20 ml di titolante, ciò corrisponderà a un errore sistematico di circa 5% sul numero di mmoli (o sulla concentrazione) dell'analita determinati dalla titolazione.

Infatti, per una titolazione che ha l'errore sotto il controllo dell'indicatore (i.e.,  $\Delta V_{\text{ind}} > \Delta V_{\text{bur}}$ ) l'errore sul numero di mmoli (o concentrazione dell'analita) non si deve calcolare dalla relazione (6.98), bensì dalla seguente relazione (6.103):

$$\text{Errore sistematico percentuale (\%ER)} \rightarrow |\%ER| = \frac{|\Delta V_{\text{ind}}|}{V_{\text{eq}} \text{ o } V_{\text{arr}}} \times 100 \quad (6.103)$$

Calcolo dell'errore percentuale per una titolazione con l'errore sotto il controllo dell'indicatore

%ER calcolato dalla (6.103) è un errore sistematico che può essere in eccesso o in difetto. %ER è positivo se l'errore è in eccesso e negativo se in difetto. Il segno di %ER si può determinare dalla seguente tabella di correlazione:

| Tipo di titolazione | Arresto  | %ER<br>(errore sistematico percentuale) |
|---------------------|--|---|
| In ossidazione      | Tardivo $\rightarrow pE_{\text{arr}} > pE_{\text{eq}}$   | Errore in eccesso sull'analita (+)      |
| In ossidazione      | Prematuro $\rightarrow pE_{\text{arr}} < pE_{\text{eq}}$ | Errore in difetto sull'analita (-)      |
| In riduzione        | Tardivo $\rightarrow pE_{\text{arr}} < pE_{\text{eq}}$   | Errore in eccesso sull'analita (+)      |
| In riduzione        | Prematuro $\rightarrow pE_{\text{arr}} > pE_{\text{eq}}$ | Errore in difetto sull'analita (-)      |

Tabella 6.1 – Segno dell'errore sistematico percentuale (%ER) sulle mmoli (o sulla concentrazione) di analita valutato dall'equazione (6.103) per una titolazione con l'errore sotto il controllo dell'indicatore.

In astratto il valore di  $\Delta V_{\text{ind}}$  da usare nell'equazione (6.103) può essere calcolato dalla relazione (6.102):

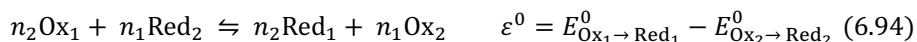
$$\Delta V_{\text{ind}} = \frac{\Delta pE_{\text{ind}}}{\xi'} \quad (6.102)$$

Ciò, tuttavia, richiede che venga valutato csi segnato. La valutazione di csi segnato da usare nella relazione (6.102) per convertire  $\Delta pE_{\text{ind}}$  in  $\Delta V_{\text{ind}}$  è omessa dalla presente trattazione poiché giudicata di scarso interesse pratico, benché ciò possa essere fatto, senza troppe difficoltà, calcolando un sufficiente numero di punti della curva di titolazione intorno al punto equivalente, specialmente se la curva di titolazione è calcolata con *WinRedox*. Infatti, è più produttivo concentrare l'attenzione sullo studio dei fattori che consentono di condurre una titolazione in assenza di errore sistematico, piuttosto che sforzarsi di valutare tale errore, che in ogni caso denota un metodo analitico inappropriato, e che può essere utile solo in casi sporadici, qualora non fosse disponibile un'alternativa.



### 6.3.1 L'errore di titolazione come una variabile booleana e l'intervallo $\Delta pE_{\text{False}}$

Considera, per fissare le idee, che una titolazione basata sul seguente schema di semireazioni generali:



sia condotta in ossidazione. Cioè, che la soluzione standard,  $C_t$  molare, di un ossidante,  $\text{Ox}_1$ , sia usata per titolare un volume,  $V_0$  ml, di soluzione contenente una concentrazione,  $C_0$  molare, di una sostanza  $\text{Red}_2$  (come rappresentato qualitativamente nella Figura 6.11). Quanto verrà detto in seguito si estende molto naturalmente al caso di una titolazione in riduzione.

Supponi anche che, come rappresentato in Figura 6.11, per l'indicatore scelto,  $pE_{\text{arr}} > pE_{\text{eq}}$ , cioè che la titolazione venga arrestata *tardivamente* dopo il punto equivalente (i.e.,  $\Delta V_{\text{ind}} > 0$ ). Dopo che è stato aggiunto un volume di titolante esattamente uguale a  $V_{\text{eq}}$ , il pE della soluzione sarà esattamente  $pE_{\text{eq}}$ . Se, a partire da  $V_{\text{eq}}$ , si esegue un'aggiunta supplementare di un volume di titolante, esattamente uguale a  $\Delta V_{\text{bur}}$ , allora il pE della soluzione aumenta in una misura che dipende dalla pendenza della curva di titolazione, ed assume un valore  $pE_+ > pE_{\text{eq}}$ . Il nostro criterio per giudicare se l'errore è sotto il controllo della buretta è molto semplice. Se  $pE_{\text{arr}} < pE_+$ , allora è evidente che per raggiungere  $pE_{\text{arr}}$ , a partire dal punto equivalente, occorre un volume di titolante inferiore a  $\Delta V_{\text{bur}}$ . Ciò, naturalmente, implica che l'errore è sotto il controllo della buretta. Se, per contro, accade che  $pE_{\text{arr}} > pE_+$ , allora l'errore sarà sotto il controllo dell'indicatore poiché per raggiungere  $pE_{\text{arr}}$ , a partire dal punto equivalente, occorre un volume di titolante maggiore di  $\Delta V_{\text{bur}}$ .

Nel caso che la titolazione sia arrestata *prematamente*, cioè prima del punto equivalente (i.e.,  $\Delta V_{\text{ind}} < 0$ ), noi consideriamo il punto in cui il volume di titolante aggiunto è  $V_{\text{eq}} - \Delta V_{\text{bur}}$ . Formalmente, si può pensare che questo punto venga raggiunto, a partire dal punto equivalente, per un'aggiunta supplementare di un volume di titolante negativa esattamente uguale a  $-\Delta V_{\text{bur}}$ . A seguito di un'aggiunta di un volume di titolante pari a  $-\Delta V_{\text{bur}}$  ml, il pE della soluzione diminuisce ed assume un valore che verrà indicato con  $pE_-$ . La titolazione avrà l'errore sotto il controllo della buretta se  $pE_{\text{arr}} > pE_-$ , poiché in tal caso l'errore in difetto su  $V_{\text{eq}}$ , i.e.,  $\Delta V_{\text{ind}} = V_{\text{arr}} - V_{\text{eq}}$ , è inferiore, in senso assoluto, all'errore in difetto  $-\Delta V_{\text{bur}}$  che si commette in maniera casuale a causa della limitata precisione della buretta. È evidente che l'errore di titolazione sarà sempre sotto il controllo della buretta se l'indicatore scelto ha  $pE_{\text{arr}}$  nell'intervallo  $[pE_-, pE_+]$ . Di conseguenza, per valutare se l'errore è sotto il controllo della buretta sarà solo ne-

cessario valutare  $pE_+$  se  $pE_{\text{arr}} > pE_{\text{eq}}$ , o  $pE_-$  se  $pE_{\text{arr}} < pE_{\text{eq}}$ . Oppure, valutare  $pE_{\pm}$  e verificare se  $pE_{\text{arr}}$  cade all'interno dell'intervallo  $[pE_-, pE_+]$ .

Formalmente, si può considerare una variabile booleana ET (i.e., Errore di Titolazione) così definita:

ET = False  $\rightarrow$  Errore di titolazione sotto il controllo della buretta

ET = True  $\rightarrow$  Errore di titolazione sotto il controllo dell'indicatore

Quindi, il nostro obiettivo è di predisporre condizioni di titolazione in modo che ET = False. Ossia, di stabilire se per una descritta titolazione, che è arrestata a un  $pE_{\text{arr}}$  pre-determinato ed eseguita con una buretta di precisione assegnata  $\Delta V_{\text{bur}}$ , la variabile ET abbia il valore False o True.

Da quanto detto sopra si deve capire che intorno ad un dato punto equivalente di una data titolazione esiste un intervallo di pE, che verrà indicato con  $\Delta pE_{\text{False}}$ , tale che, se la titolazione è arrestata nell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  allora la variabile ET = False, e la titolazione ha l'errore sotto il controllo della buretta. Per contro se la titolazione è arrestata al di fuori dell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$ , la variabile ET = True, e la titolazione ha l'errore sotto il controllo dell'indicatore. La convenienza di un punto equivalente dipende dall'ampiezza dell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$ . Se l'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  è molto ampio, per esempio molte unità di pE, allora sarà relativamente facile ottenere ET = False, e mantenere l'errore di titolazione sotto il controllo della buretta.

Se si confrontano i punti equivalenti di titolazioni diverse, o della stessa titolazione condotta sotto differenti condizioni, sarà da giudicare più conveniente quella che ha l'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  più esteso. Prego nota che l'ampiezza dell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  dipende dal valore assunto per  $\Delta V_{\text{bur}}$ , che deve essere menzionato se l'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  deve avere un significato univoco. Pertanto, l'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  verrà indicato con  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm \Delta V_{\text{bur}}}$ .

Anche un'ispezione superficiale delle Figure 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8, mostrerà che le curve di titolazione rappresentate sono molto diverse sotto il profilo della pendenza della curva di titolazione intorno al punto equivalente e, quindi, per l'ampiezza dell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$ . Ciò si può vedere dalla Tabella 6.2, che presenta i valori di  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$  per ciascuna delle titolazioni.  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$  rappresenta l'intervallo di pE intorno al punto equivalente in cui, ET = False, calcolato assumendo  $\Delta V_{\text{bur}} = \pm 0.05$  ml. Cioè, se le titolazioni descritte sono eseguite con una buretta che ha una precisione di  $\pm 0.05$  ml (questo è il caso di una comune buretta manuale), l'errore di titolazione sarà sotto il controllo della buretta se  $pE_{\text{arr}}$  cade nell'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$ . In tal caso l'incertezza sul numero di moli dell'analita nella soluzione titolata si può calcolare dalla (6.98). Un ovvio corollario di ciò, è che non ha senso sforzarsi di arrestare la titolazione esattamente al punto equivalente. Infatti, ciò non migliorerebbe il risultato analitico. Tutto ciò che bisogna fare è di sforzarsi di condurre la titolazione sotto condizioni che consentano di arrestare la titolazione nell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$ , calcolato per la

|                 |                |  |   |
|-----------------|----------------|--|---|
| Titolazione 1   | SolnTitolata→  | 100 ml di Soln di Fe(+3)<br>0.05 M in 1 M HCl  | $V_{eq} = 25 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 5.728;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [4.4, 9.2]$      |
|                 | SolnTitolante→ | Soln standard di Sn(+2)<br>0.1 M in 1 M HCl  |   |
| Titolazione 2   | SolnTitolata→  | 100 ml di Soln di U(+4)<br>0.01 M in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 19.43;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [6.7, 24.5]$     |
|                 | SolnTitolante→ | Soln standard 0.02 M di<br>KMnO <sub>4</sub>   |   |
| Titolazione 3   | SolnTitolata→  | 90 ml di Soln di Fe(+2)<br>0.01 M in 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | $V_{eq} = 15 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 17.29;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [9.8, 19.8]$     |
|                 | SolnTitolante→ | Soln standard 0.01 M di<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                 |   |
| Titolazione 4   | SolnTitolata→  | 50 ml di Soln 0.025 M I <sub>2</sub><br>+ 0.5 M KI in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $V_{eq} = 25 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 6.92;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [5.8, 7.5]$       |
|                 | SolnTitolante→ | Soln standard 0.1 M di<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |   |
| Titolazione 5   | SolnTitolata→  | 50 ml di Soln 0.02 M<br>HAsO <sub>2</sub> in 1 M NaHCO <sub>3</sub>                      | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 3.70;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [-0.6, 8]$        |
|                 | SolnTitolante→ | Soln 0.05 M I <sub>2</sub> + 0.5 M<br>KI   |   |
| Titolazione 6.1 | SolnTitolata→  | 50 ml di Soln 0.02 M<br>Tl(+1) in 1 M HClO <sub>4</sub>                                  | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 22.9;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [24, 22.4]$       |
|                 | SolnTitolante→ | Soln 0.02 M KBrO <sub>3</sub>  |   |
| Titolazione 6.2 | SolnTitolata→  | 50 ml di Soln 0.02 M<br>Tl(+1) in 1 M HCl  | $V_{eq} = 16.67 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 14.81;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [13.9, 18.1]$ |
|                 | SolnTitolante→ | Soln 0.02 M KBrO <sub>3</sub>  |   |
| Titolazione 6.2 |                | 2° punto equivalente→  | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 22.4;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [20.8, 24]$       |

Tabella 6.2 – Intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  per le titolazioni delle Figure 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, e 6.8.

precisione della buretta impiegata (cioè,  $pE_{arr}$  deve essere all'interno dell'intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm \Delta V_{bur}}$ ).

Un ruolo cruciale per conseguire questo obiettivo con facilità è il controllo del pH e dell'ambiente di titolazione, che controllano i potenziali standard formali da cui dipende la curva di titolazione. Come guida generale, un punto equivalente deve corrispondere a una reazione redox che abbia un potenziale standard formale di cella non inferiore a circa 0.3-0.4 volt (questo è per esempio il caso della titolazione dello iodio con tiosolfato, Titolazione 4 della Tabella 6.2).

Gli intervalli  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  della Tabella 6.2 sono stati calcolati dalle equazioni delle curve di titolazione, derivate ai paragrafi 6.2.1 e 6.2.2, calcolando il pE di due punti supplementari per  $V_t = V_{eq} \pm 0.05 \text{ ml}$ . Per le curve della Titolazione 6.1 e della Titolazione 6.2, che sono state calcolate con *WinRedox*, semplicemente sono stati letti, dall'output del programma, i valori di pE corrispondenti a  $V_t = V_{eq} \pm 0.05 \text{ ml}$

Se si esaminano ora, alla luce dell'intervallo  $\Delta pE_{False}$ , le titolazioni presentate nei precedenti paragrafi si noterà che la titolazione dell'uranio con permanganato è in assoluto da giudicare la più conveniente. Questa titolazione ha un intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  che si estende su oltre 17 unità di pE ed è, quindi, molto semplice mantenere ET = False. Quasi tutte le altre titolazioni hanno intervalli  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  sufficientemente ampi da consentire, senza grandi sforzi, di mantenere l'errore sotto il controllo della buretta.

I casi più critici sono quelli della titolazione del triioduro con tiosolfato e del tallio con bromato. L'intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  per la titolazione dello iodio con tiosolfato ha un'ampiezza di solo 1.7 unità di pE e la scelta di un indicatore appropriato è mandataria per mantenere l'errore sotto il controllo della buretta.

Del resto la titolazione del tallio con bromato va eseguita in 1 M HCl e arrestata in corrispondenza del primo punto equivalente (a  $pE_{eq} \approx 14.8$  nella Figura 6.8), poiché in corrispondenza di tale punto equivalente l'ampiezza dell'intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  è molto maggiore (circa 4 unità di pE), che in corrispondenza del secondo punto equivalente (a  $pE_{eq} \approx 22.4$  nella Figura 6.8). Se la titolazione bromatometrica del tallio viene eseguita in HClO<sub>4</sub>, sarà in pratica impossibile ottenere ET = False, poiché  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$  ha un'ampiezza di solo 1.5 unità di pE. Quindi, la titolazione bromatometrica del tallio non deve essere eseguita in HClO<sub>4</sub>, ma in HCl. In ossequio a quanto detto sopra, sforzarsi di valutare l'errore sistematico nell'ipotesi che essa venga eseguita in HClO<sub>4</sub>, può essere di interesse accademico, ma non ha alcun valore pratico.

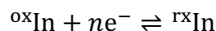
## 6.4 Indicatori di OssidoRiduzione (o Redox)

Gli indicatori redox sono, quasi tutti, sostanze organiche altamente colorate, di elevato peso molecolare e con una struttura complessa, necessaria per l'assorbimento di radiazione nel visibile che è responsabile del colore. In aggiunta, un indicatore redox può esistere in almeno due stati di ossidazione, fra cui avviene un'interconversione al variare del pE della soluzione in cui esso è dissolto. Per definizione, la forma ossidata e

la forma ridotta di un indicatore devono avere colori sufficientemente differenti, in modo che la conversione dell'indicatore fra stati di ossidazione diversi produca un effetto visuale (*viraggio dell'indicatore*) che è alla base del suo uso.

Se si stabilisce un'appropriata nomenclatura, agli indicatori redox si possono estendere, senza mutamenti, i concetti sviluppati nei precedenti capitoli a proposito di altre coppie redox,.

Ovviamente, durante una semireazione di riduzione di un indicatore, vi sarà uno o più atomi della sua struttura che si riducono, in genere atomi di carbonio che acquistano idrogeno e/o perdono ossigeno. Tuttavia, per i presenti scopi, non è necessario specificare quali particolari atomi si riducono e, per l'uso dell'indicatore, non è necessario conoscere la sua struttura, come sarà evidente da quel che segue. Infatti, è sufficiente trattare un indicatore redox alla stregua di un elemento a cui, in una specificata forma (*forma primitiva dell'indicatore*), è attribuito formalmente uno stato di ossidazione zero, in modo che tutte le altre forme abbiano un univoco stato di ossidazione, che è derivato dal numero di elettroni acquistati o ceduti nella semireazione che connette ciascuna forma ridotta o ossidata alla forma primitiva. Per esempio, se la forma primitiva dell'indicatore è indicata con  ${}^{\circ}\text{In}$ , e una forma ridotta con  ${}^{\text{r}}\text{In}$ , e la semireazione di riduzione  ${}^{\circ}\text{In} \rightarrow {}^{\text{r}}\text{In}$  è:



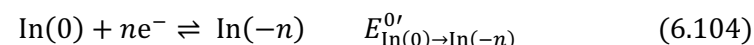
${}^{\circ}\text{In}$  avrà numero di ossidazione zero (per definizione) e  ${}^{\text{r}}\text{In}$  numero di ossidazione  $-n$ . Si può anche convenire, senza perdita di generalità, che si scelga come forma primitiva dell'indicatore la specie più protonata dell'indicatore nello stato di ossidazione più alto. Questo criterio di scelta della forma primitiva dell'indicatore è identico a quello adottato per scrivere la matrice GSO degli elementi (vedi Capitolo 4). Con questa scelta della specie primitiva, tutte le forme dell'indicatore aventi stati di ossidazione diversi dalla specie primitiva, che per definizione ha numero di ossidazione zero, saranno forme ridotte con numeri di ossidazione negativi. Ciascuna forma ridotta,  ${}^{\text{r}}\text{In}$ , è formata dalla specie primitiva attraverso una semireazione di riduzione che consuma un numero di elettroni pari all'opposto del numero di ossidazione ad essa attribuito.

Quindi, un indicatore redox è una sostanza che può essere convertita fra due o più stati di ossidazione descritti. Analogamente ad altre sostanze, ciascuno stato di ossidazione di un indicatore redox può esistere sotto forma di diverse specie chimiche. Le specie chimiche che hanno lo stesso stato di ossidazione possono essere raccolte a formare un gruppo di specie (nel senso attribuito a questo termine al Capitolo 4), che verrà indicato con il simbolo,  $\text{In}(\pm n)$ , in cui  $\pm n$  è lo stato di ossidazione formalmente attribuito a tutte le specie appartenenti allo stesso gruppo.

Applicando la strategia delle semireazioni fra gruppi e dei potenziali standard formali, la conversione dell'indicatore fra stati di ossidazione diversi sarà descritta complessi-

vamente attraverso un ristretto numero di semireazioni fra gruppi, ciascuna delle quali descrive la conversione fra due stati di ossidazione dell'indicatore.

Tipicamente sarà sufficiente considerare solo una semireazione fra gruppi del tipo:



in quanto la maggior parte degli indicatori è convertita, sotto le normali condizioni, solo fra due stati di ossidazione durante una titolazione redox.

Alla reazione fra gruppi (6.104) si applica l'equazione di Nernst (6.105):

$$\text{pE} = \text{pE}_{\text{In}(0) \rightarrow \text{In}(-n)}^{0'} + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{In}(0)]}{[\text{In}(-n)]} \quad (6.105)$$

Solo in casi sporadici, un indicatore esisterà in più di due stati di ossidazione e la comprensione del suo funzionamento richiederà che venga considerata più di una semireazione fra gruppi.

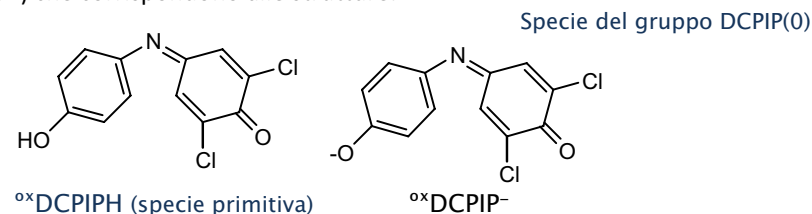
Per stabilire il metodo attraverso cui un indicatore redox è trattato teoricamente e per chiarire il significato del formalismo descritto si può considerare l'indicatore 2, 6 - dicloroindofenolo, DCPIP. Dalla seguente matrice dei gruppi e degli stati di ossidazione del DCPIP (matrice GSO dell'indicatore):

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| DCPIP(0)                           | DCPIP(-2)                                   |
| * ${}^{\circ}\text{DCPIPH}$        | ${}^{\text{r}}\text{DCPIPH}^{2-}$ (0.161 V) |
| ${}^{\circ}\text{DCPIP}^-$ (-5.69) | ${}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_2^-$ (0.461 V)  |
|                                    | ${}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_3$ (0.668 V)    |

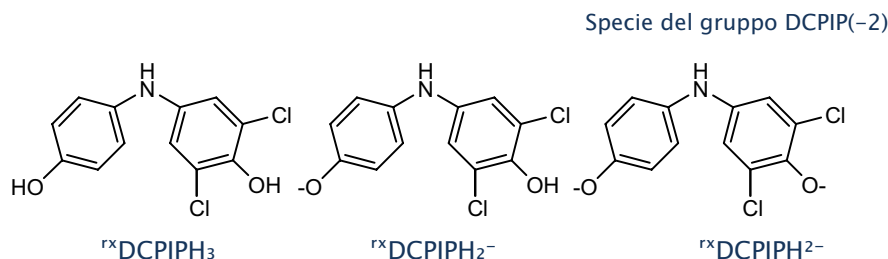
Matrice GSO dell'indicatore 2, 6 - dicloroindofenolo.

si deve dedurre che la forma primitiva dell'indicatore è  ${}^{\circ}\text{DCPIPH}$ , segnata da un asterisco, da cui tutte le altre specie sono formate attraverso una reazione o semireazione, la cui costante di equilibrio o potenziale standard è indicato nella matrice a fianco di ciascuna specie.

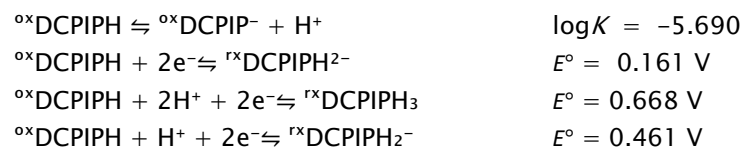
Più esplicitamente, il gruppo DCPIP(0) ( $\equiv \text{In}(0)$ ) è costituito da due specie ( ${}^{\circ}\text{DCPIPH}$  e  ${}^{\circ}\text{DCPIP}^-$ ) che corrispondono alle strutture:



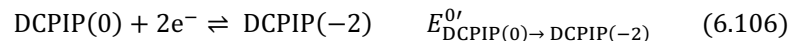
e il gruppo DCPIP(-2) ( $\equiv \text{In}(-2)$ ) è costituito da tre specie ( ${}^{\text{r}^x}\text{DCPIPH}_3$ ,  ${}^{\text{r}^x}\text{DCPIPH}_2^-$  e  ${}^{\text{r}^x}\text{DCPIPH}_3$ ):



che sono formate dalla specie primitiva,  ${}^{\text{o}^x}\text{DCPIPH}$ , attraverso le seguenti reazioni e semireazioni (che costituiscono la base della matrice GSO del DCPIP), estratte (secondo la procedura del Paragrafo 4.1) dalla matrice dei gruppi e degli stati di ossidazione del DCPIP:



La conversione del DCPIP fra lo stato di ossidazione zero e lo stato di ossidazione (-2) è descritta dalla semireazione fra gruppi (6.106):



che è governata dall'equazione di Nernst (6.107):

$$\text{pE} = \text{pE}_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{0'} + \frac{1}{2} \log \frac{[\text{DCPIP}(0)]}{[\text{DCPIP}(-2)]} \quad (6.107)$$

Il colore della soluzione in cui l'indicatore è dissolto dipenderà dal decorso della semireazione fra gruppi (6.106), in particolare dal rapporto fra le concentrazioni di gruppo  $[\text{DCPIP}(0)] / [\text{DCPIP}(-2)]$ . Infatti, il colore di un indicatore redox deve essere pensato come una caratteristica di uno specificato gruppo di specie. Nel presente caso DCPIP(0) è colorato (rosa o blu dipendentemente dal pH) e DCPIP(-2) è incolore.

Il nostro obiettivo pratico è quello di stabilire il pE a cui l'indicatore cambia colore, in modo da scegliere, per una specificata titolazione, un indicatore che viri nell'intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$ .

La risposta a questa questione è molto semplice sulla base dell'equazione di Nernst (6.105) e (6.107). Il DCPIP cambia colore a un pE che coincide con il suo potenziale standard formale,  $\text{pE}_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{0'}$ . Infatti, quando il pE della soluzione in cui l'indicatore è dissolto raggiunge un valore pari a  $\text{pE}_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{0'}$ , il DCPIP sarà pre-

sente per metà nel gruppo colorato DCPIP(0) e per metà nel gruppo incolore DCPIP(-2) ( $\rightarrow$  punto di transizione dell'indicatore). A partire dal punto di transizione, un aumento di  $\frac{1}{2}$  unità di pE produrrà una situazione in cui il rapporto  $[\text{DCPIP}(0)] : [\text{DCPIP}(-2)] = 10 : 1$  e la soluzione avrà sviluppato completamente il colore di DCPIP(0). Per contro, una diminuzione di  $\frac{1}{2}$  unità di pE produrrà un rapporto  $[\text{DCPIP}(0)] : [\text{DCPIP}(-2)] = 1 : 10$ , e il colore della soluzione sarà pressoché completamente scomparso. In definitiva, il DCPIP vira completamente in un intervallo di circa  $\pm \frac{1}{2}$  unità di pE (i.e.,  $1/n$  unità di pE) intorno al suo potenziale standard formale ( $\rightarrow$  intervallo di transizione). In astratto una scansione del pE in riduzione, condotta in presenza di DCPIP, verrà arrestata alla scomparsa del colore e cioè:

$$\text{pE}_{\text{arr}} \approx \text{pE}_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{0'} - 1/2$$

e una scansione in ossidazione verrà arrestata quando il colore è completamente sviluppato, e cioè:

$$\text{pE}_{\text{arr}} \approx \text{pE}_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{0'} + 1/2$$

La percezione del colore è un fatto soggettivo per cui l'esatto valore di  $\text{pE}_{\text{arr}}$  cambia un poco da persona a persona. Nella pratica, ciò non costituisce un problema poiché, in generale, l'intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$  è così ampio, che sarà sufficiente, per assicurare  $\text{ET} = \text{False}$ , scegliere l'indicatore in modo che il suo potenziale standard formale cada all'interno dell'intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$ . Quindi, in definitiva, la procedura di scelta dell'indicatore redox da impiegare in una data titolazione visuale è, almeno in astratto, molto semplice. Per una data titolazione, sulla base di una curva di titolazione calcolata o simulata al computer, si determina l'intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$  riferito alla precisione della buretta impiegata nella titolazione, e si usa un indicatore redox il cui potenziale standard formale cada all'interno dell'intervallo  $(\Delta \text{pE}_{\text{False}})_{\pm \Delta V_{\text{bur}}}$ . Sotto queste condizioni la titolazione avrà l'errore sotto il controllo della buretta, e sarebbe del tutto inutile cercare di arrestare la titolazione *il più vicino possibile* al punto equivalente. Le titolazioni con un ampio intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$  potranno essere eseguite con una varietà di indicatori diversi (e questo è il vantaggio di una curva di titolazione con una elevata pendenza intorno al punto equivalente). Al restringersi dell'intervallo  $\Delta \text{pE}_{\text{False}}$  anche il numero di indicatori appropriati si restringe e, in un caso estremo, potrebbe non essere disponibile un indicatore con un appropriato potenziale standard formale (questo è lo svantaggio di una curva di titolazione con una ridotta pendenza intorno al punto equivalente).

Cionondimeno, la precedente discussione lascia aperta la questione di quale sia il potenziale standard formale di un dato indicatore. Infatti, il potenziale standard formale degli indicatori dipende, come tutti i potenziali standard formali, dal pH e dall'ambiente chimico della soluzione in cui esso è dissolto (i.e., la soluzione titolata). Questa questione è completamente identica al problema, ripetutamente menzionato nei precedenti paragrafi, di quale sia il potenziale standard formale di una semireazio-

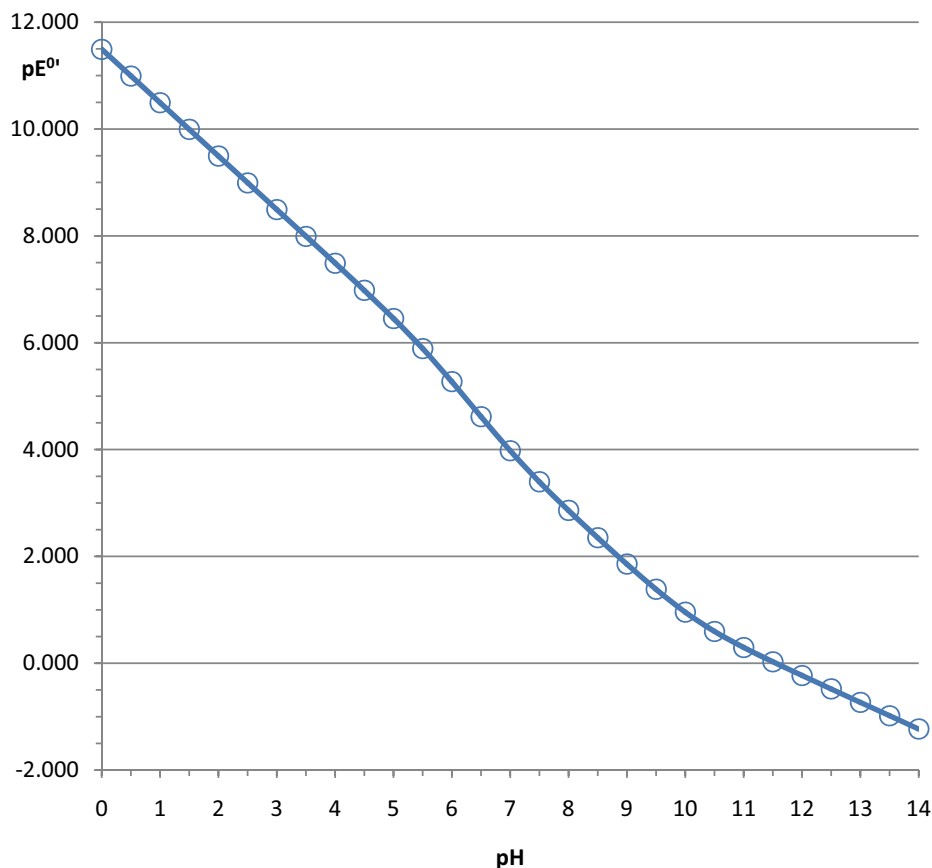


Figura 6.12 – Potenziale standard formale dell'indicatore 2,6 – dicloroindofenolo (DCPIP), calcolato dall'equazione (6.115), in funzione del pH.

ne fra gruppi che ha luogo durante una titolazione.

Tuttavia, come detto, gli indicatori redox sono, in generale, molecole organiche complesse, presenti nella soluzione titolata a bassa concentrazione (dell'ordine di  $10^{-5}$  M o meno) e, in generale, interagiscono con l'ambiente solo attraverso reazioni AcidoBase. Ciò si può facilmente vedere nel caso del 2, 6 – dicloroindofenolo. Tutte le specie dell'indicatore in un dato stato di ossidazione (i.e., in un dato gruppo) differiscono solo per il grado di protonazione e sono fra loro connesse da reazioni AcidoBase. Ciò implica che il potenziale standard formale di un indicatore redox dipenderà esclusivamente dal pH della soluzione, e l'effetto di altri componenti dell'ambiente chimico in cui esso è usato è marginale e può essere ignorato. Quindi, l'uso di un indicatore redox richiede che sia stabilita la relazione fra il suo potenziale standard formale e il pH. La funzione che esprime il potenziale standard formale di un indicatore in funzione del pH,  $pE^{\circ} \rightarrow pH$  o  $E^{\circ} \rightarrow pH$ , verrà chiamata *equazione dell'indicatore*. In definitiva, per l'uso di un indicatore è necessario conoscere la sua equazione in modo da poter calcolare il potenziale standard formale al pH della titolazione. Per esempio, l'equazione del DCPIP può essere derivata dalla sua matrice GSO nel seguente modo.

Dalla matrice del DCPIP sono facilmente estratte le seguenti reazioni di dissociazione di protoni (che sono combinazioni delle reazioni della base della matrice):



La concentrazione del gruppo di specie DCPIP(0) si può così elaborare usando la costante di equilibrio delle reazioni  ${}^{\circ}\text{DCPIPH} \rightleftharpoons {}^{\circ}\text{DCPIP}^{-} + \text{H}^{+}$ :

$$[\text{DCPIP}(0)] = [{}^{\circ}\text{DCPIPH}] + [{}^{\circ}\text{DCPIP}^{-}] = [{}^{\circ}\text{DCPIPH}](1 + 10^{-5.69}[\text{H}^{+}]^{-1}) \quad (6.111)$$

Se si usano le reazioni (6.109) e (6.110), la concentrazione del gruppo DCPIP(-2) sarà:

$$[\text{DCPIP}(-2)] = [{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_3] + [{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_2^{-}] + [{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_2^{2-}] \xrightarrow{\text{yields}} \\ \rightarrow [\text{DCPIP}(-2)] = [{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_3](1 + 10^{-6.998}[\text{H}^{+}]^{-1} + 10^{-17.14}[\text{H}^{+}]^{-2}) \quad (6.112)$$

Sostituendo le equazioni (6.111) e (6.112) nell'equazione di Nernst per la semireazione  $\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)$  si ha:

$$pE = pE_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{\circ} + \frac{1}{2} \log \frac{[{}^{\circ}\text{DCPIPH}](1 + 10^{-5.69}[\text{H}^{+}]^{-1})}{[{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_3](1 + 10^{-6.998}[\text{H}^{+}]^{-1} + 10^{-17.14}[\text{H}^{+}]^{-2})} \rightarrow \\ \rightarrow pE = pE_{\text{DCPIP}(0) \rightarrow \text{DCPIP}(-2)}^{\circ} + \frac{1}{2} \log \frac{(1 + 10^{-5.69}[\text{H}^{+}]^{-1})}{(1 + 10^{-6.998}[\text{H}^{+}]^{-1} + 10^{-17.14}[\text{H}^{+}]^{-2})} + \\ + \frac{1}{2} \log \frac{[{}^{\circ}\text{DCPIPH}]}{[{}^{\text{r}}\text{DCPIPH}_3]} \quad (6.113)$$



| Indicatore                      | ${}^{\circ x}In \rightarrow {}^{rx}In$ |                   | $pE^{\circ} (E^{\circ}) \rightarrow pH \approx 0$ |
|---------------------------------|--|-------------------|---|
|                                 | ${}^{\circ x}In$                       | ${}^{rx}In$       |   |
| IndigoMonoSulfonato             | ${}^{\circ x}Blu$                      | ${}^{rx}Incolore$ | 4.4 (0.26 V)                                      |
| Fenosafrina                     | ${}^{\circ x}Rosso$                    | ${}^{rx}Incolore$ | 4.7 (0.27 V)                                      |
| IndigoTetraSulfonato            | ${}^{\circ x}Blu$                      | ${}^{rx}Incolore$ | 6.1 (0.36 V)                                      |
| BluDiMetilene                   | ${}^{\circ x}Blu$                      | ${}^{rx}Incolore$ | 9.0 (0.53 V)                                      |
| 1,2-DicloroIndofenolo           | ${}^{\circ x}Rosa\ o\ blu$             | ${}^{rx}Incolore$ | 11.3 (0.668 V)                                    |
| VariaminaBlu                    | ${}^{\circ x}Incolore$                 | ${}^{rx}Violetto$ | 12.15 (0.72 V)                                    |
| DifenilAmmina                   | ${}^{\circ x}Viola$                    | ${}^{rx}Incolore$ | 12.8 (0.75 V)                                     |
| p-Etossicrisoidina              | ${}^{\circ x}Giallo$                   | ${}^{rx}Rosso$    | 12.8 (0.76 V)                                     |
| DimetilNaftidina                | ${}^{\circ x}Rosso$                    | ${}^{rx}Incolore$ | 13.1 (0.77 V)                                     |
| AcidoDifenilAmminoSolforico     | ${}^{\circ x}Viola$                    | ${}^{rx}Incolore$ | 14.3 (0.85 V)                                     |
| AcidoDifenilBenzidinDisolforico | ${}^{\circ x}Viola$                    | ${}^{rx}Incolore$ | 15.3 (0.90 V)                                     |
| Ferroina                        | ${}^{\circ x}Celeste$                  | ${}^{rx}Rosso$    | 17.9 (1.06 V)                                     |
| 2,2'-DiPiridinaFerro            | ${}^{\circ x}Celeste$                  | ${}^{rx}Rosso$    | 18.0 (1.06 V)                                     |
| 5-nitro-Ferroina                | ${}^{\circ x}Viola$                    | ${}^{rx}Rosso$    | 21.1 (1.25 V)                                     |
| 2,2'-DiPiridinaRutenio          | ${}^{\circ x}Giallo$                   | ${}^{rx}Rosso$    | 21.8 (1.29 V)                                     |

Tabella 6.3 – Elenco di comuni indicatori redox del database di *WinRedox*. È riportato solo il potenziale standard formale a pH = 0; i potenziali standard formali ad altri pH possono essere calcolati con *WinRedox* (anche per indicatori custom non inclusi nel database immettendo i dati pertinenti). Si può vedere che le forme ridotte di molti indicatori sono incolore.

L'equazione di Nernst per la semireazione  ${}^{\circ x}DCPIPH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons {}^{rx}DCPIPH_3$  |  $E^{\circ} = 0.668\text{ V}$ , che è una semireazione della base della matrice del DCPIP, si scrive:

$$pE = pE_{DCPIPH \rightarrow DCPIPH_3}^{\circ} + \log[H^+] + \frac{1}{2} \log \frac{[{}^{\circ x}DCPIPH]}{[{}^{rx}DCPIPH_3]} \quad (6.114)$$

Se si confrontano le equazioni (6.113) e (6.114), e si tiene conto  $pE_{DCPIPH \rightarrow DCPIPH_3}^{\circ} = 0.668/0.05916 = 11.29$ , si vede subito che deve essere:

$$pE_{DCPIP(0) \rightarrow DCPIP(-2)}^{\circ} = 11.29 + \log[H^+] - \frac{1}{2} \log \frac{(1 + 10^{-5.69}[H^+]^{-1})}{(1 + 10^{-6.998}[H^+]^{-1} + 10^{-17.14}[H^+]^{-2})} \quad (6.115)$$

← equazione del 2,6-dicloroindofenolo →

L'equazione del DCPIP è presentata graficamente nella Figura6.12, da cui si può vedere che il potenziale standard formale del DCPIP declina rapidamente all'aumentare del pH. Inoltre, il gruppo colorato, DCPIP(0), è rosa a pH acidi e blu in soluzioni neutre o alcaline. Di ciò si deve, ovviamente, tener conto per l'uso dell'indicatore.

In generale, l'equazione per gli indicatori più usati nella pratica può essere reperita nella letteratura e non sarà necessario derivarla. Un congruo numero di indicatori è anche incluso nel database di *WinRedox*, che è in grado di calcolare i potenziali standard formali di tali indicatori a qualunque pH. Inoltre, l'utente può immettere i dati relativi a un indicatore custom per calcolare il potenziale standard formale ad un dato pH o per ottenere un grafico come quello della Figura6.12, che rappresenta l'equazione dell'indicatore. La Tabella6.3, presenta l'elenco di indicatori inclusi nel database di *WinRedox*, che può essere sufficiente per molti scopi. Per esempio, dalla Tabella6.3 si possono scegliere, almeno in astratto e orientativamente, gli indicatori idonei per le titolazioni della Tabella6.2 (vedi Tabella6.4). Una scelta più scrupolosa richiederebbe che venisse considerato l'eventuale colore della soluzione in cui l'indicatore verrà usato e venisse calcolato il potenziale standard formale degli indicatori al pH della titolazione.

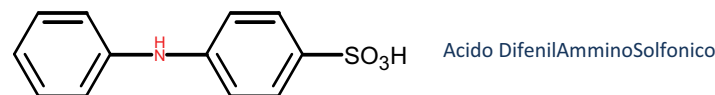
Dalla Tabella6.3, si può vedere che gli indicatori di OssidoRiduzione sono una variegata famiglia di composti, fra loro anche molto diversi in natura chimica. Alcuni composti esibiscono varie trasformazioni al variare del pE. Per esempio, la difenilammina (vedi Figura6.13) è una molecola incolore che, di per sé, non è un indicatore. Tuttavia, in soluzione essa subisce, già a potenziali relativamente bassi (intorno a 0.4 volt ( $pE \approx 6.8$ )), una reazione di ossidazione irreversibile, ed è trasformata in una molecola più complessa, la difenilbenzidina (o DPB). Quest'ultima rappresenta la forma ridotta e incolore della coppia reversibile  $DPBV \rightarrow DPB$ , che è un sistema indicatore, poiché la forma ossidata della difenilbenzidina, DPBV (o violetto di difenilbenzidina) è di colore rosso-viola (porpora). In pratica, l'aggiunta di difenilammina alla soluzione titolata è un

|                |  |   |  |
|----------------|--|---|--|
| <b>Tit 1:</b>  | 100 ml di Soln di Fe(+3)<br>0.05 M in 1 M HCl  | $V_{eq} = 25 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 5.728;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [4.4, 9.2]$      | Possibili Indicatori:<br>IndigoTetraSulfonato<br>BluDiMetilene   |
|                | Soln standard di Sn(+2)<br>0.1 M in 1 M HCl  |   |  |
| <b>Tit 2</b>   | 100 ml di Soln di U(+4)<br>0.01 M in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 19.43;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [6.7, 24.5]$     | Possibili Indicatori:<br>quasi tutti eccetto Fe-<br>nosafrina e IndigoMo-<br>noSulfonato; anche sen-<br>za indicatore fino al rosa<br>di MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> . |
|                | Soln standard 0.02 M di<br>KMnO <sub>4</sub> .   |   |  |
| <b>Tit 3</b>   | 90 ml di Soln di Fe(+2)<br>0.01 M in 1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | $V_{eq} = 15 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 17.29;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [9.8, 19.8]$     | Possibili Indicatori:<br>AcidoDifenilAmminoSol-<br>fonico;<br>p-Etossicrisoidina;<br>etc..   |
|                | Soln standard 0.01 M di<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                 |   |  |
| <b>Tit 4</b>   | 50 ml di Soln 0.025 M I <sub>2</sub> +<br>0.5 M KI in 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $V_{eq} = 25 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 6.92;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [5.8, 7.5]$       | Possibili Indicatori:<br>Salda d'amido (indicato-<br>re specifico del triiodu-<br>ro)  |
|                | Soln standard 0.1 M di<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  |   |  |
| <b>Tit 5</b>   | 50 ml di Soln 0.02 M HA-<br>sO <sub>2</sub> in 1 M NaHCO <sub>3</sub>                    | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 3.70;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [-0.6, 8]$        | Possibili Indicatori:<br>Salda d'amido (indicato-<br>re specifico del triiodu-<br>ro)  |
|                | Soln 0.05 M I <sub>2</sub> + 0.5 M KI  |   |  |
| <b>Tit 6.1</b> | 50 ml di Soln 0.02 M<br>Ti(+1) in 1 M HClO <sub>4</sub>                                  | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 22.9;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [24, 22.4]$       | Possibili Indicatori:<br><i>nessuno</i>  |
|                | Soln 0.02 M KBrO <sub>3</sub>  |   |  |
| <b>Tit 6.2</b> | 50 ml di Soln 0.02 M<br>Ti(+1) in 1 M HCl  | $V_{eq} = 16.67 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 14.81;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [13.9, 18.1]$ | Possibili Indicatori:<br>AcDifenilBenzidinDisol-<br>fonico;<br>p-Etossicrisoidina;<br>Indicatori specifici del<br>bromo (MetilArancio)                                   |
|                | Soln 0.02 M KBrO <sub>3</sub>  |   |  |
| <b>Tit 6.2</b> | 2° punto equivalente   | $V_{eq} = 20 \text{ ml};$<br>$pE_{eq} = 22.4;$<br>$(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [20.8, 24]$       | Possibili Indicatori:<br>2,2'-DiPiridina-Rutenio   |

Tabella 6.4 – Possibili indicatori per le titolazioni della Tabella6.2

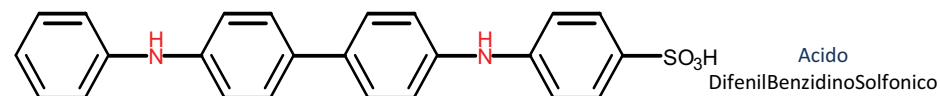
modo di produrre *in situ* l'indicatore DPB (incolore), che può essere ossidato a DPV(viola). Il meccanismo di sviluppo del colore della difenilammina è presentato nella Figura6.13. Il potenziale standard formale DPBV → DPB è ≈ 0.75 volt in 0.5 M acido solforico e aumenta leggermente all'aumentare della concentrazione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La difenilammina è stata per lungo tempo l'indicatore di scelta per la titolazione del Ferro(+2) con dicromato in 1 – 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Presentemente la difenilammina è largamente sostituita con un suo derivato, l'acido difenilamminosolfonico:



Il meccanismo di cambiamento del colore dell'acido difenilamminosolfonico è identico a quello della difenilammina, ma il suo potenziale standard formale è più elevato (≈ 0.85 volt in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Sono stati sintetizzati molti derivati della difenilammina che hanno proprietà di indicatori redox sulla base di un meccanismo di formazione del colore come quello della difenilammina. Del resto, sono stati direttamente sintetizzati e usati come indicatori derivati della difenilbenzidina, come l'acido difenilbenzidiniosolfonico:



che è un ottimo sostituto della difenilammina e dell'acido difenilamminosolfonico nella titolazione del Ferro(+2) con dicromato (viraggio da incolore a violetto;  $E^{o'} = 0.91$  volt in 0.5 – 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Il *blu di metilene* è uno dei più antichi indicatori redox conosciuti. La forma ossidata, che è di colore blu, è ridotta a una forma incolore, *bianco di metilene*, via una semireazione che coinvolge due elettroni e due protoni (vedi Figura6.14). Il potenziale standard formale, a pH = 0, è 0.53 volt (o  $pE^{o'} = 8.9$ ). Dalla Figura6.15, che rappresenta l'equazione del blu di metilene (calcolata con *WinRedox*) si può giudicare che il potenziale standard formale del blu di metilene declina rapidamente all'aumentare del pH. Il blu di metilene può essere usato su un intervallo di pH molto ampio (1-13) anche a temperature elevate.

Il blu di metilene è l'indicatore raccomandato nella titolazione, con permanganato di potassio o con cerio solfato (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *cerimetria*), del Titanio(+3) in miscela con Ferro(+2). La titolazione è condotta a 60 °C in circa 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e l'uso del blu di metilene insieme con la ferroina consente di determinare sia il titanio che il ferro. La curva di titolazione della Figura6.16 è una simulazione eseguita con *WinRedox* della titolazione cerimetrica di una soluzione 0.02 M di Fe(+2) + 0.02 M di Ti(+3) in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La titolazione è omogenea e coinvolge tre semireazioni fra gruppi:



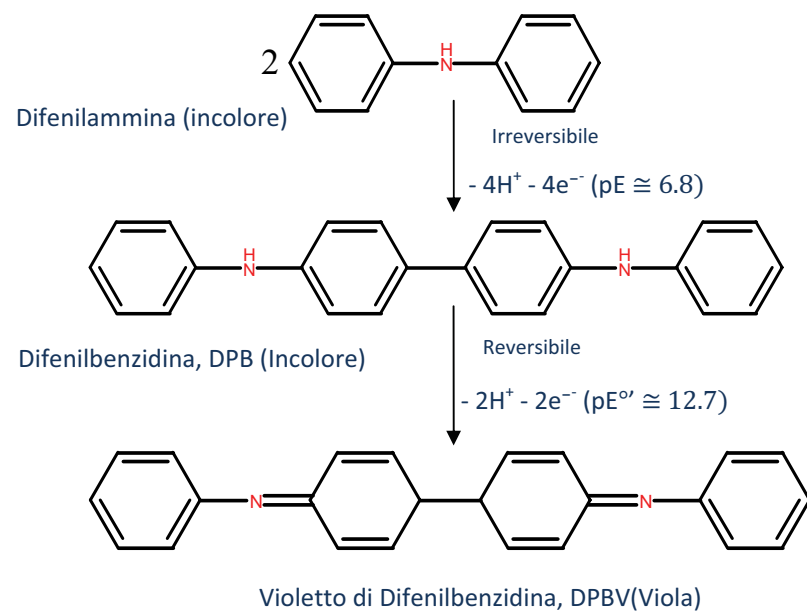


Figura 6.13- Meccanismo di sviluppo del colore dell'indicatore Difenilammina.

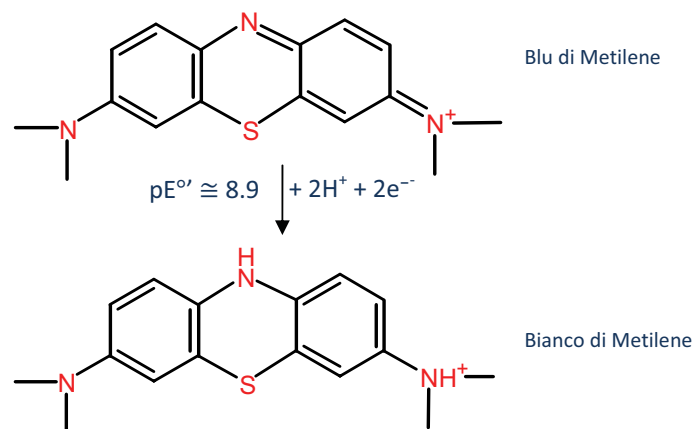
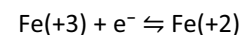
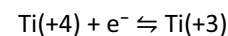
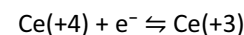
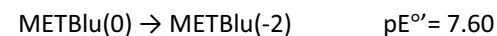


Figura 6.14 - Riduzione del Blu di Metilene a Bianco di Metilene.



Sotto le condizioni della titolazione sono stati calcolati i seguenti potenziali standard formali e intervalli ( $\Delta\text{pE}_{\text{False}} \pm 0.05$ ):



Durante la titolazione l'ossidazione del titanio avviene prima di quella del ferro (a pE più bassi) poiché  $\text{Ti}(+3)$  è un riducente molto più forte di  $\text{Fe}(+2)$ , come si può vedere dal suo potenziale standard formale. Poiché la titolazione del ferro e titanio è omogenea e nelle tre semireazioni fra gruppi che hanno luogo durante la titolazione viene consumato un solo elettrone, i due  $\text{pE}_{\text{eq}}$  della curva di titolazione di Figura 6.16, si calcolano facilmente. Infatti  $\text{pE}_{\text{eq1}} = 4.8$ , del primo punto equivalente, a 10 ml, è la media dei potenziali standard formali  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$  e  $\text{Ti}(+4) \rightarrow \text{Ti}(+3)$ :  $\text{pE}_{\text{eq1}} = (-1.82 + 11.5)/2 = 4.8$ ;  $\text{pE}_{\text{eq2}}$  è la media dei potenziali standard formali  $\text{Fe}(+3) \rightarrow \text{Fe}(+2)$  e  $\text{Ce}(+4) \rightarrow \text{Ce}(+3)$ :  $\text{pE}_{\text{eq2}} = (11.5 + 24)/2 = 17.7$ . In sostanza, nella prima parte della titolazione, in cui è ossidato il titanio, tutto avviene come se  $\text{Ti}(+3)$  fosse titolato con  $\text{Fe}(+3)$  generato *in situ* dal Cerio(+4) aggiunto. È evidente che la posizione lungo l'asse del pE del secondo punto equivalente è la stessa di quella della titolazione di  $\text{Fe}(+2)$  in assenza di titanio. Per contro, la titolazione del titanio in assenza di ferro darebbe un singolo punto equivalente a un pE che è la media dei potenziali standard formali  $\text{Ti}(+4) \rightarrow \text{Ti}(+3)$  e  $\text{Ce}(+4) \rightarrow \text{Ce}(+3)$ :  $\text{pE}_{\text{eq}} = (-1.8 + 24)/2 = 11.1$ . Quindi, la titolazione del Titanio(+3) con Cerio(+4), che avrebbe un larghissimo intervallo  $\Delta\text{pE}_{\text{False}}$  (a causa dell'enorme potenziale standard formale della reazione fra gruppi  $\text{Ce}(+4) + \text{Ti}(+3) \rightleftharpoons \text{Ce}(+3) + \text{Ti}(+4)$  |  $\epsilon^{\circ'} = 1.3 \text{ V}$ ) può essere eseguita ancora usando come indicatore il blu di metilene. Naturalmente, la titolazione del Ferro(+2) con Cerio(+4) può, sia in presenza che in assenza di titanio, essere eseguita usando la ferroina come indicatore. Tuttavia, il viraggio della ferroina nella titolazione contemporanea di titanio e ferro verrebbe osservato sul fondo blu del blu di metilene.

La para-etossicrisoidina è l'indicatore preferito per *bromatometria* (titolazioni in ossidazione con  $\text{KBrO}_3$ ), benché esso possa essere usato anche nelle titolazioni con permanganato di potassio e in cerimetria. All'inizio delle titolazioni bromatometriche,

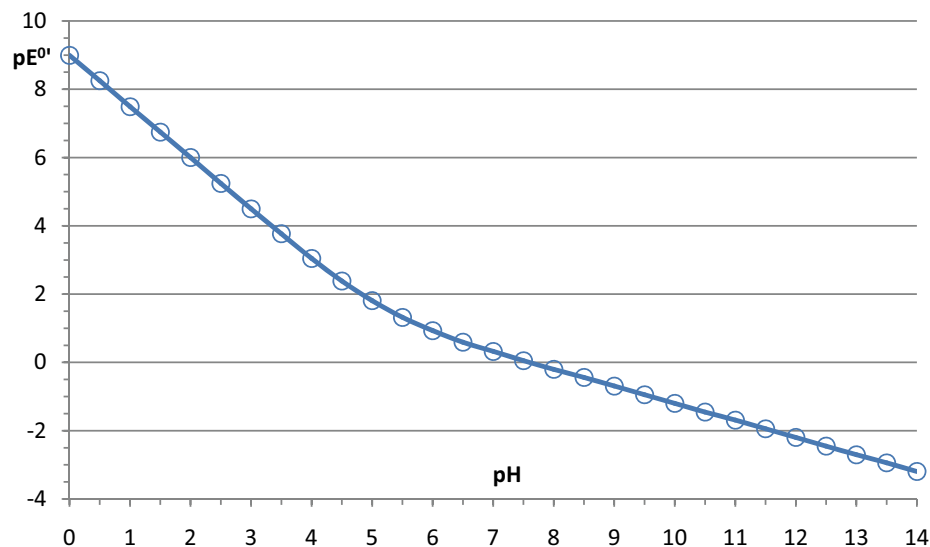
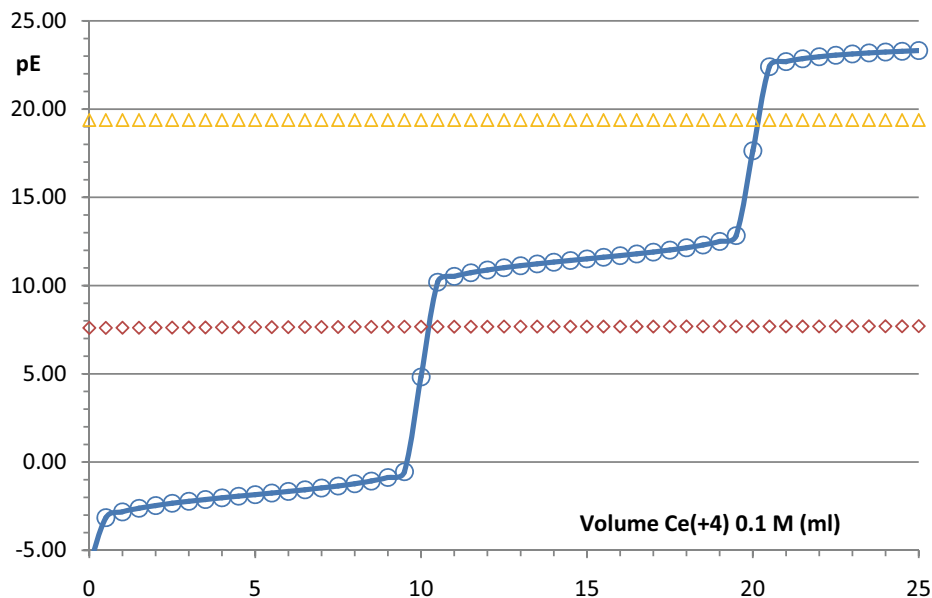
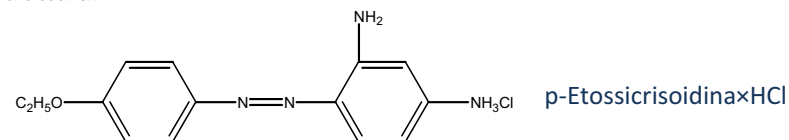


Figura 6.15 – Rappresentazione dell'equazione del blu di metilene..

Figura 6.16 – Curva di titolazione di 0.02 M Fe(+2) + 0.02 M Ti(+3) con soluzione standard 0.1 M di solfato di Cerio(+4) in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. I rombi rappresentano pE° del blu di metilene e i triangoli pE° della ferroina nel corso della titolazione.

condotte in ambiente acido, la p-etossicrisoidina impartisce alla soluzione titolata la colorazione <sup>rx</sup>rossa della sua forma ridotta. Durante la titolazione essa cattura il bromo, presente nella soluzione titolata, ed è trasformata in una forma bromurata che è di un colore rosso molto intenso. Le titolazioni bromatometriche, che nella pratica sono usate per la determinazione in ossidazione di molti principi attivi contenuti in farmaci di vario tipo, sono continuate fino al viraggio al <sup>ox</sup>giallo pallido (incolore) della p-etossicrisoidina. La p-etossicrisoidina è aggiunta alla soluzione titolata sotto forma di alcune gocce di una soluzione acquosa o alcolica allo  $\approx 0.1\%$  w/w, preparata dissolvendo il sale p-Etossicrisoidina $\times$ HCl, che è una polvere rosso scuro che corrisponde alla struttura:



La p-etossicrisoidina può anche essere usato come indicatore AcidoBase. Venendo da bassi pH la p-etossicrisoidina è rossa e vira al giallo a pH  $\approx 5.5$ . Venendo da alti pH la colorazione rossa è già distintamente percepita a pH  $\approx 3.5$ .

L'indicatore *ferroina*, più volte menzionato e presentato nella Figura 6.17, è uno dei più popolari indicatori redox usati nella pratica analitica, che chimicamente corrisponde al complesso 1 : 3 del Ferro(+2) con il chelante 1,10-fenantrolina ( $\equiv$  Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>). In soluzione, la <sup>rx</sup>Ferroina è di colore rosso. Tuttavia, a seguito dell'ossidazione dell'atomo di ferro da Ferro(+2) a Ferro(+3), la <sup>rx</sup>Ferroina è trasformata nella forma ossidata, <sup>ox</sup>Ferroina, che è di colore celeste pallido (vedi Figura 6.17).

L'equazione di Nernst per la ferroina, a 25 °C, è:

$$pE = pE_{\text{Fe(Phen)}_3^{2+} \rightarrow \text{Fe(Phen)}_3^{3+}}^{0'} + \log \left( \frac{[\text{Fe(Phen)}_3^{3+}]}{[\text{Fe(Phen)}_3^{2+}]} \right)$$

$$\xleftarrow{pE^{0'} \rightarrow 17.92 (2 \text{ M HCl}); 18.6 (0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4); \text{pH} = 0.5 (19.1); \text{pH} = 2.5 (20.3)} \rightarrow$$

Il potenziale standard formale di riduzione della coppia Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, in ambiente acido per acido solforico o acido cloridrico, resta molto vicino a 1.06 volt, e non dipende direttamente dal pH, in quanto nella semireazione Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> non sono coinvolti protoni. Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> e Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> sono complessi molto inerti e non vengono decomposti dagli acidi anche ai pH più estremi, e.g., 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Grazie al suo elevato potenziale standard formale, la ferroina è molto utile per rivelare il punto di fine delle titolazioni in ossidazione con ossidanti forti come il Cerio(+4) e il permanganato. La titolazione è di norma continuata fino a che il colore rosso della <sup>rx</sup>Ferroina scompare completamente dalla soluzione. Come si può giudicare dalla

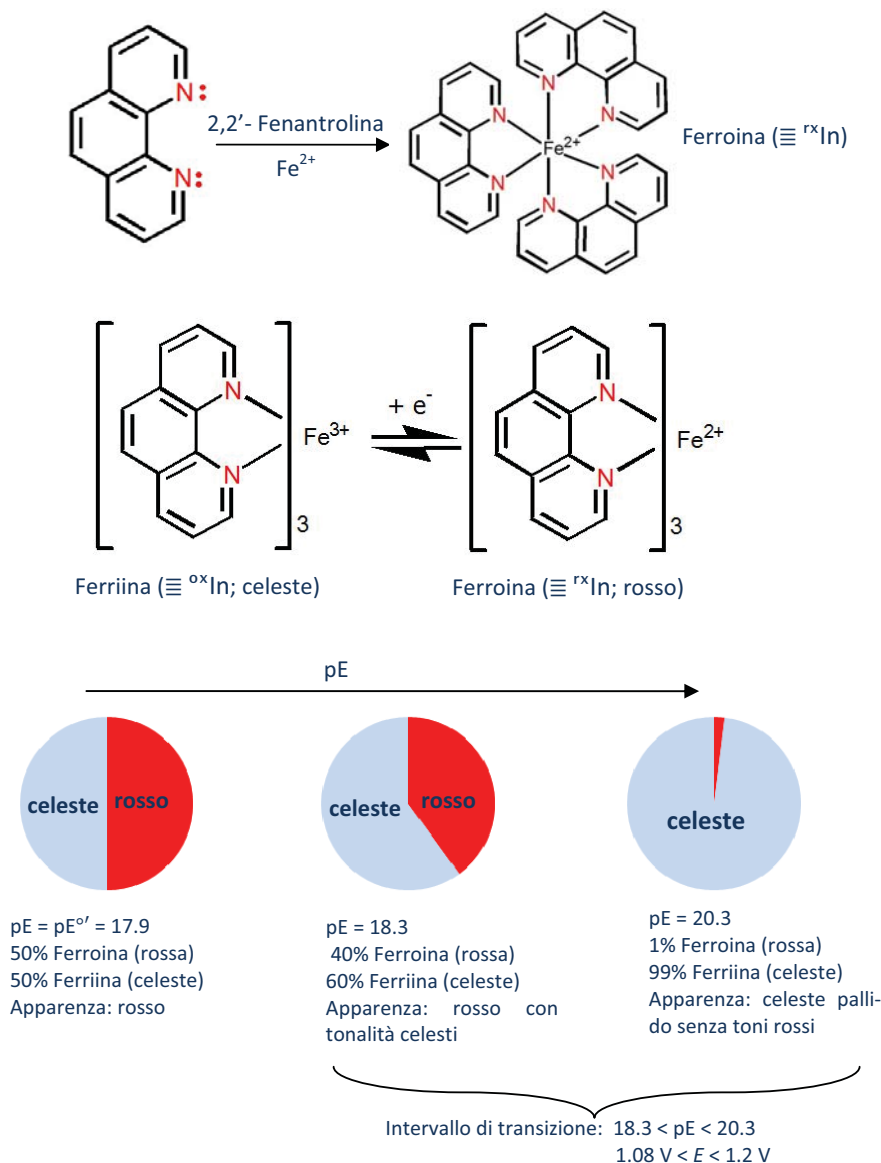
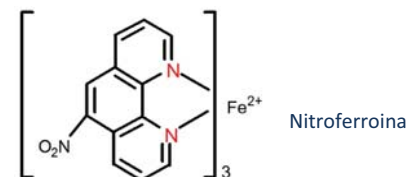


Figura 6.17 - Indicatore Ferroina e rappresentazione dell'intervallo di transizione.

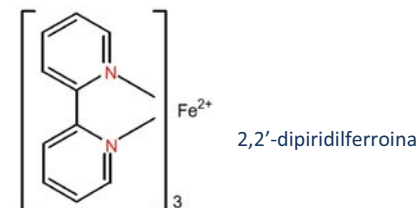
Figura 6.17, poiché il colore rosso di Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, è molto intenso, la sua completa scomparsa richiede che si raggiunga pE ≈ 20.3, e cioè ben oltre ≈ 18-19 che è il valore di pE<sup>o'</sup><sub>Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>→Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> in molti comuni mezzi di titolazione. Per contro, la completa scomparsa del debole colore celeste di Fe(Phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, ha luogo già a pE ≈ 18.3, quando la ferriina rappresenta ancora circa il 60% dell'indicatore totale. In tal modo, l'*intervallo di transizione* della ferroina è 18.3 ≤ pE ≤ 20.3 (o 1.08 volt ≤ E ≤ 1.2 volt) ed è situato asimmetricamente a pE (o E) più elevati del potenziale standard formale. La ferroina è preparata dissolvendo 1.485 g di 1,10-fenantrolina in 100 ml di acqua contenente 0.695 g di FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Ciò produce una soluzione 0.025 M di ferroina solfato intensamente colorata in rosso. Per una titolazione è normalmente sufficiente una goccia di soluzione ogni 50/100 ml di soluzione titolata. In 1 – 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la ferroina è usata per la titolazione, con soluzione standard di Cerio(+4), di Ferro(+2), Arsenico(+3), perossido di idrogeno e ferrocianuro.</sub>

La nitroferroina, è un derivato della ferroina che corrisponde alla struttura:



La nitroferroina ha un potenziale standard formale leggermente più alto della ferroina (≈ 1.25 volt in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed è l'indicatore raccomandato per la titolazione dell'acido ossalico con Cerio(+4) in ≈ 0.5 M acido cloridrico, nitrico o perclorico. Anche l'Arsenico(+3) può essere titolato con Cerio(+4) in ≈ 2 M HClO<sub>4</sub> usando come indicatore la nitroferroina. A differenza della ferroina, la forma ossidata della nitroferroina (<sup>ox</sup>Nitroferriina) è incolore.

La 2,2'-dipiridilferroina, che è il complesso 1 : 3 del Ferro(+2) con il chelante 2,2' dipiridina:



ha un potenziale standard formale in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> di ≈ 1.03 volt. Come per la ferroina, <sup>ox</sup>In è di colore rosso e <sup>rx</sup>In è di colore blu pallido. Una soluzione di 2,2'-dipiridilferroina da usare come indicatore è preparata sciogliendo 0.7 g di FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in un piccolo volume di acqua. Si aggiungono quindi 1.2 g di dipiridina che si scioglie

lentamente sotto agitazione via via che si forma il complesso. A dissoluzione avvenuta si porta il volume della soluzione a 100 ml. Per una titolazione si può usare 1 o 2 gocce di soluzione ogni 50/100 ml di soluzione titolata.

La ferroina, la nitroferroina e la 2,2'-dipiridilferroina sono solo i rappresentanti più noti di una famiglia di indicatori redox che hanno come comune caratteristica quella di essere dei complessi di metalli di transizione con un legante che contiene il sito chelante  $\alpha$ - $\alpha'$  diimmino:

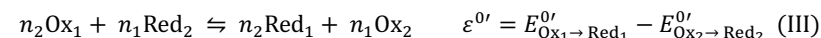


I complessi di ferro, rutenio e osmio con 1,10 fenantrolina e 2,2' dipiridina (e un numero gruppo di fenantrolina e dipiridine variamente sostituite) si sono dimostrati i più utili per le caratteristiche favorevoli dei colori fra cui avviene il viraggio. Gli elevati potenziali standard formali della semireazione di riduzione, che è la principale ragione dell'utilità di questa classe di indicatori, sono originati dalla proprietà, piuttosto inusuale, che hanno i leganti  $\alpha$ - $\alpha'$  diiminici di stabilizzare il metallo nello stato di ossidazione più basso.

////

### Problema I

Considera una titolazione in ossidazione condotta con una soluzione  $C_t$  molare di  $Ox_1$  di 50 ml di una soluzione  $C_0$  molare di  $Red_2$  che possa essere collocata sotto il seguente schema generale di semireazioni fra gruppi che coinvolgono i gruppi di specie  $Ox_1$ ,  $Ox_2$ ,  $Red_1$ ,  $Red_2$ :



Una titolazione sarà allora completamente specificata dai valori di  $C_t$ ,  $C_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  e dai potenziali standard formali delle semireazioni fra gruppi  $Ox_1 \rightarrow Red_1$  e  $Ox_2 \rightarrow Red_2$ . Per ciascuna delle titolazioni della tabella che segue:

| Tit. | $C_t$ M | $C_0$ M | $n_1$ | $n_2$ | $E_{Ox_1 \rightarrow Red_1}^{0'}$ | $E_{Ox_2 \rightarrow Red_2}^{0'}$ |
|------|---------|---------|-------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1    | 0.02    | 0.1     | 5     | 1     | 1.49 V                            | 0.771 V                           |
| 2    | 0.02    | 0.05    | 5     | 2     | 1.49                              | 0.56 V                            |
| 3    | 0.02    | 0.03    | 5     | 3     | 1.49                              | -0.02                             |
| 4    | 0.03    | 0.05    | 3     | 1     | 1.3                               | 0.45                              |
| 5    | 0.03    | 0.05    | 3     | 1     | 1.3                               | 0.95                              |
| 6    | 0.03    | 0.05    | 3     | 2     | 1.3                               | 0.45                              |
| 7    | 0.02    | 0.03    | 5     | 3     | 1.49                              | 1.3                               |
| 8    | 0.05    | 0.02    | 3     | 5     | 1.49                              | 1.3                               |
| 9    | 0.05    | 0.05    | 2     | 1     | 1.252                             | 0.771                             |
| 10   | 0.05    | 0.05    | 2     | 1     | 1.252                             | 1.252                             |

Calcolare:

- $V_{eq}$ ;
- Il pE del punto di mezza titolazione  $pE_{1/2}$  e di doppia titolazione  $pE_{x2}$ ;
- $pE_{eq}$ ;
- L'intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$ ;
- Assumendo che tutte le titolazioni siano condotte a  $pH \approx 0$ , scegliere, se possibile, l'indicatore più appropriato fra quelli della Tabella 6.3.
- Assumendo, ipoteticamente, che le due semireazioni fra gruppi  $Ox_1 \rightarrow Red_1$  e  $Ox_2 \rightarrow Red_2$ , sotto le condizioni di titolazione rappresentino semireazioni singole, combina le seguenti coppie redox in modo da riprodurre la stechiometria di ciascuna delle titolazioni della tabella:  $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ;  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ;  $HCrO_4^- \rightarrow Cr^{3+}$ ;  $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ ;  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^+$ ;  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ ;  $VO_2^+ \rightarrow V^{2+}$ ;  $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$ ;  $H_3AsO_4 \rightarrow HAsO_2$ ;  $TiOH^{3+} \rightarrow Ti^{3+}$ .

### Problema II

L'acido ossalico può essere titolato con una soluzione standard di cerio solfato. Considera la titolazione di 100 ml di una soluzione 0.01 M di acido ossalico con una soluzione standard 0.100 M di  $Ce(SO_4)_2$  in 1 M  $H_2SO_4$ . Assumendo che durante la titolazione abbiano luogo esclusivamente la semireazione omogenea  $Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$  ( $E^{0'} = 1.44$  V) e la semireazione disomogenea  $2H_2CO_3 \rightarrow H_2C_2O_4$  ( $E^{0'} = -0.4$  V) calcola:

1. Il volume equivalente e il pE al punto equivalente;
2. L'intervallo  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$ .

### Problema III

La titolazione del Ferro(+2) con permanganato in HCl è un importante metodo pratico. Tuttavia, si ottengono risultati in eccesso poiché il permanganato ossida il cloruro a cloro. Ciò può essere evitato aggiungendo alla soluzione titolata un eccesso di  $MnSO_4$ . Calcola  $V_{eq}$  e  $pE_{eq}$  della titolazione di 100 ml di una soluzione di  $Fe(2+)$  0.02 M con  $Mn(+7)$  0.02 M, nell'ipotesi che alla soluzione titolata sia stato aggiunto  $MnSO_4$  in modo che  $[Mn(+2)]_0 = 0.5$  M all'inizio della titolazione. Confronta il  $pE_{eq}$  calcolato con il  $pE_{eq}$  della titolazione in assenza di  $Mn(+2)$ . Assumi i seguenti potenziali standard formali a  $pH = 0$  in 1 M HCl:  $E_{Mn(+7) \rightarrow Mn(+2)}^{0'} = 1.35$  V;  $E_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'} = 0.65$  V.

### Problema IV

La matrice dei gruppi e degli stati di ossidazione dell'indicatore DimetilNaftidina (DMNAFT) è la seguente:

| DMNAFT(0)    | DMNAFT (-2)                  |
|--------------|------------------------------|
| * $oxDMNAFT$ | $rxDMNAFTH_2$ (0.60 V)       |
|              | $rxDMNAFTH_3^+$ (0.699 V)    |
|              | $rxDMNAFTH_4^{2+}$ (0.776 V) |

Calcola il potenziale standard formale,  $pE^{0'}$ , della dimetilnaftidina a  $pH = 7$ .

////

### Risposte ai problemi del Capitolo 6

#### Problema I

| Tit. | $V_{eq}$ ml | $pE_{eq}$ | $pE_{1/2}$ | $pE_{x2}$ | $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05}$ | Indicatore                      |
|------|-------------|-----------|------------|-----------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1    | 50          | 23.15     | 13.03      | 25.18     | [16, 24.6]                       | Ferroina                        |
| 2    | 50          | 19.34     | 4.73       | 25.18     | [6.3, 24.6]                      | quasi tutti                     |
| 3    | 45          | 15.61     | -0.34      | 25.18     | [0.8, 24.6]                      | tutti                           |
| 4    | 27.78       | 18.38     | 7.60       | 21.97     | [10.4, 21.1]                     | AcidoDifenilBenzidinDisolfonico |
| 5    | 27.78       | 20.49     | 16.06      | 21.97     | [18.9, 21.1]                     | 2,2'-DiPiridinaFerro            |
| 6    | 55.56       | 16.22     | 7.60       | 21.97     | [5.5, 21.1]                      | molti                           |
| 7    | 45.0        | 23.98     | 21.97      | 25.18     | [23, 24.6]                       | nessuno                         |
| 8    | 33.333      | 23.18     | 21.97      | 25.18     | [22.6, 24.3]                     | nessuno                         |
| 9    | 25          | 18.45     | 13.03      | 21.16     | [15.75, 19.9]                    | AcidoDifenilBenzidinDisolfonico |
| 10   | 25          | 21.16     | 21.16      | 21.16     | [21.16, 21.16]                   | nessuno                         |

Problema II  $V_{eq} = 40$ ;  $pE_{eq} = 3$ ;  $(\Delta pE_{False})_{\pm 0.05} = [..., 21.6]$  Ferroina

Problema III  $V_{eq} = 20$ ;  $pE_{eq} = 20.4$

Problema IV  $pE^{0'} (DMNAFT)_{pH=7} = 3.14$

## Capitolo 7

### Aspetti Pratici delle Titolazioni Redox

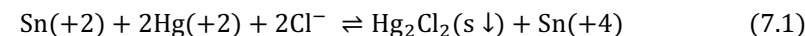
#### 7.1 Trattamento del campione prima della Titolazione Redox

Prima della titolazione redox in ossidazione è, in generale, necessario sottoporre la soluzione da titolare a un processo di riduzione il cui obiettivo è di portare l'analita nel particolare stato di ossidazione previsto dalla reazione di titolazione. Per esempio, il ferro deve essere completamente ridotto a Ferro(+2), prima che si possa procedere alla titolazione con dicromato, permanganato o Cerio(+4), in quanto il ferro, eventualmente presente come Ferro(+3), non verrebbe determinato.

Ciò richiederà di trattare la soluzione da titolare con un eccesso di un agente riducente in grado di ridurre rapidamente e quantitativamente l'analita allo stato di ossidazione appropriato. Dopo la *preriduzione*, è sempre necessario rimuovere (per decomposizione *in situ* o separandolo fisicamente) l'eccesso di agente riducente, che non ha reagito con l'analita, in quanto altrimenti esso reagirebbe con il titolante (in competizione con l'analita). Di conseguenza, non sarà possibile impiegare un riducente qualunque, ma solo quelli che possono essere facilmente rimossi dopo aver svolto la loro funzione. Questa particolare richiesta restringe notevolmente il numero di agenti riducenti idonei.

L'acido solfidrico ( $H_2S$ ) e l'acido solforoso ( $H_2SO_3$ ) sono stati impiegati per ridurre un certo numero di analiti facilmente riducibili, come per esempio il Ferro(+3) a Ferro(+2) e l'Arsenico(+5) ad Arsenico(+3). Sono entrambi dei riducenti molto convenienti, quando utilizzabili, poiché l'eccesso può essere allontanato facendo bollire la soluzione (eventualmente, mentre passa un flusso di  $CO_2$ ).

Una soluzione di cloruro stannoso ( $SnCl_2$ ) in HCl (tipicamente,  $\approx 15$  g di  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  in 100 ml di HCl  $\approx 5$  M) è un riducente molto efficace, che può essere impiegato per ridurre una varietà di sostanze. La riduzione con cloruro stannoso è rapida se condotta a caldo in un ambiente acido per HCl. Pertanto, se si impiega questo reagente nella preriduzione, la soluzione titolata conterrà un eccesso di HCl. L'eccesso di Stagno(+2) è eliminato trattando la soluzione con alcuni ml di una soluzione satura di cloruro mercurico ( $HgCl_2$ ). La reazione:



Eliminazione di  $Sn(+2)$  in eccesso dopo la preriduzione  
 $\leftarrow$   $\rightarrow$

produce  $Hg_2Cl_2(s \downarrow)$  che, in genere, non reagisce con il titolante ad una velocità apprezzabile. Tuttavia, occorre evitare di usare nella preriduzione un eccesso troppo grande di cloruro stannoso poiché ciò provoca la formazione di una grossa quantità di  $Hg_2Cl_2(s \downarrow)$  e la sua successiva riduzione a mercurio:

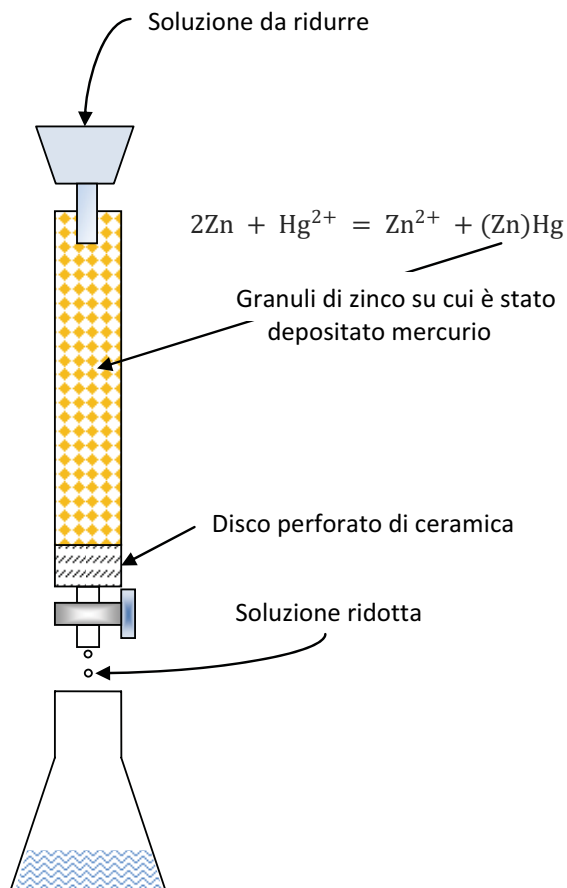
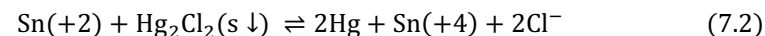


Figura 7.1 – Riduttore di Jones.



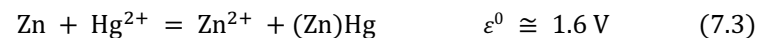
Riduzione di  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  a mercurio  
 $\longleftrightarrow$

La presenza di una quantità eccessiva di  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s} \downarrow)$  e, eventualmente, di Hg (risultanti da un eccesso troppo grande di cloruro stannoso), durante la titolazione successiva con la soluzione standard di un ossidante, è indesiderabile, poiché entrambi possono reagire con il titolante. In ogni caso è consigliabile che la titolazione sia eseguita rapidamente per evitare interazioni fra il titolante e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s} \downarrow)$ . Il cloruro stannoso è stato usato, fra l'altro, per ridurre l'Uranio(+6) a Uranio(+4) prima della titolazione con permanganato o Cerio(+4).

Il cloruro di Cromo(+2),  $\text{CrCl}_2$ , è un riducente energetico,  $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} \mid E^\circ = -0.41 \text{ V}$ , che può essere usato per la preriduzione, in quanto l'eccesso può essere facilmente eliminato ossidando il Cromo(+2) a Cromo(+3) passando un flusso di aria attraverso la soluzione.

I metalli allo stato elementare (Zn, Pb, Cd, etc...) sono agenti riducenti molto efficaci che sono impiegati nella preriduzione sotto varie forme, come lamine, polveri, granuli amalgami e *colonne riducenti*. L'eccesso di metallo può in genere essere allontanato fisicamente dalla soluzione.

Lo zinco metallico è un forte riducente,  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} \mid E^\circ = -0.76 \text{ V}$ , ed è il metallo più frequentemente impiegato nella preriduzione. Poiché lo zinco metallico in contatto con una soluzione acida è consumato dalla reazione  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$ , un modo più efficace di usare lo zinco come riducente è quello di preparare un amalgama, dissolvendo il metallo in mercurio o in altro modo. L'amalgama di zinco è altrettanto efficace del metallo ma la reazione di sviluppo di idrogeno è molto rallentata dall'elevato *sovrapotenziale* dell'idrogeno su mercurio. Se la preriduzione con amalgama di zinco deve essere eseguita frequentemente, può essere conveniente assemblare un *riduttore di Jones*. Il riduttore di Jones consiste di un tubo di vetro di circa 2 cm di diametro e circa 25 – 30 cm di lunghezza che è chiuso all'estremità inferiore con un rubinetto (vedi Figura 7.1). L'amalgama di zinco, sotto forma di granuli solidi, è lascamente impaccato nel tubo adagiandolo su un disco forato di porcellana posto all'estremità inferiore del tubo. L'amalgama di zinco può essere preparato trattando 200 – 300 grammi di zinco in granuli con circa 300 ml di una soluzione al 2% di cloruro mercurico acidificata con qualche ml di acido nitrico concentrato. Lo zinco metallico riduce il Mercurio(+2) allo stato metallico:



Formazione di amalgama per riduzione di mercurio(+2) con zinco metallico  
 $\longleftrightarrow$

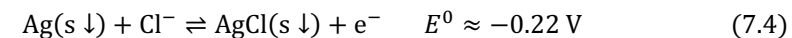
e i granuli di zinco si ricoprono con un film lucente di mercurio. Dopo alcuni minuti la soluzione è decantata e i granuli di zinco amalgamati sono lavati ripetutamente con

acqua distillata e quindi trasferiti nella colonna. Il lavaggio è continuato in colonna facendo passare prima acqua distillata e quindi una soluzione circa 1 M di acido solforico. Da questo punto in poi si deve evitare che l'amalgama venga a diretto contatto con l'aria mantenendo costantemente il livello di liquido nella colonna al di sopra del livello dell'amalgama. Quando la colonna riducente è stata lavata, viene passato un volume di circa 50 - 100 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M e raccolto in una beuta. Se, per aggiunta di una goccia di permanganato, la soluzione si colora in rosa, la colonna è libera da sostanze riducenti estranee ed è pronta per l'uso. Altrimenti, il lavaggio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M viene continuato finché l'aggiunta di una goccia di soluzione di permanganato produce un colore rosa persistente. La decolorazione del permanganato dimostra la presenza di tracce di acqua ossigenata nell'effluente della colonna, che è indesiderabile poiché interferisce nella successiva titolazione. Infatti, nel riduttore di Jones è sempre presente idrogeno che, se viene in contatto con l'ossigeno atmosferico, può produrre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Per la riduzione dell'analita prima della titolazione, la soluzione da titolare è semplicemente fatta percolare attraverso il riduttore di Jones, raccolta all'uscita e titolata.

Il riduttore di Jones non è selettivo, nel senso che è in grado di ridurre la maggior parte delle sostanze riducibili ai loro stati di ossidazione più bassi. Per esempio, il cromo è ridotto a Cromo(+2), il vanadio a Vanadio(+2), il titanio a Titanio(+3), l'uranio a Uranio(+4) e alcuni metalli più nobili dello zinco (Cu, Ni, etc..) sono ridotti allo stato elementare. Nella successiva titolazione in ossidazione tutte queste sostanze, se presenti, saranno ossidate dal titolante. Ciò costituisce un inconveniente, se l'analisi è rivolta solo a un particolare costituente del campione. Per esempio, se la preriduzione è condotta con il riduttore di Jones, il titanio, se presente, viene titolato contemporaneamente al Ferro(+2).

Un riduttore assai simile a quello di Jones può essere assemblato usando un amalgama di cadmio al posto dell'amalgama di zinco.

Una maggiore selettività nella preriduzione si può conseguire con il *riduttore di Walden*. Questo è esteriormente molto simile al riduttore di Jones, ma l'amalgama di zinco è sostituito con un letto di argento finemente diviso. L'argento usato nel riduttore di Walden può essere preparato dissolvendo circa 30 g di AgNO<sub>3</sub> in 500 ml di acqua acidificata con qualche goccia di acido nitrico. L'argento metallico è precipitato da questa soluzione, come una massa spugnosa, immergendo un filo o lamina di rame e mantenendo una gentile agitazione,  $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}$  |  $\log K = 15.5$ . Quando tutto l'argento è stato depositato, la soluzione è decantata, la massa spugnosa è lavata con acido solforico diluito e trasferita nella colonna. In colonna, il lavaggio è continuato con HCl 1 M e da questo punto in poi il letto di argento è tenuto coperto con un battente di liquido (evitando il contatto diretto con l'atmosfera). Per la riduzione con il riduttore di Walden la soluzione da ridurre è sempre preventivamente trattata con HCl. Infatti, l'argento è un efficace riducente solo in presenza di cloruro e se l'ossidazione produce AgCl(s↓) secondo la semireazione:



L'argento cloruro che si accumula nel riduttore di Walden a seguito di un uso prolungato può essere ridotto di nuovo ad argento metallico inserendo un filo di zinco attraverso la massa dell'argento.

A causa del potenziale standard relativamente basso della semireazione di ossidazione (7.4), molte sostanze che sono ridotte dal riduttore di Jones passano inalterate attraverso il riduttore di Walden. Per esempio, il Titanio(+4) non è ridotto dal riduttore di Walden a Titanio(+3), mentre il Ferro(+3) è ridotto quantitativamente a Ferro(+2). In tal modo, nell'effluente del riduttore, si può titolare il Ferro(+2) in ossidazione senza interferenze da parte del titanio (che non è ridotto).

In maniera perfettamente simmetrica, prima di una titolazione redox in riduzione è necessario un preliminare step di ossidazione dell'analita target, poiché forme ridotte, eventualmente presenti, che non reagiscono con il titolante, non verranno determinate. L'eccesso di ossidante usato nella *preossidazione* dell'analita deve essere in seguito rimosso, o interferirà con la successiva titolazione. L'ossigeno è, in astratto, l'ossidante ideale, poiché può essere rimosso, dopo aver svolto la sua funzione, con un flusso di azoto attraverso la soluzione. Nella pratica, tuttavia, esso raramente, se mai, raggiunge l'obiettivo a causa della sua inerzia. Molto più efficace, se disponibile, è l'ozono, O<sub>3</sub>, che analogamente all'ossigeno può essere facilmente allontanato, ma è un ossidante molto più energetico e dà risultati soddisfacenti in molti casi. L'ozono ossida Mn<sup>2+</sup> a MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> in presenza di Ag<sup>+</sup> come catalizzatore, il Cerio(+3) a Cerio(+4), il Vanadio(+4) a Vanadio(+5) e il nitrito a nitrato. Più comunemente, tuttavia, viene impiegata l'acqua ossigenata, che è facilmente disponibile in un elevato grado di purezza. Essa può infine essere allontanata decomponendola ad acqua e ossigeno per riscaldamento,  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 36.1$ . L'acqua ossigenata è in grado di portare molti cationi metallici agli stati di ossidazione più alti.

Una miscela di persolfato, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, che è un potente ossidante, e Argento(+1), è in grado di ossidare il manganese a permanganato, il cerio a Cerio(+4), il cromo a Cromo(+6) e il vanadio a Vanadio(+5). Si crede che l'efficacia della miscela persolfato-Argento(+1) dipenda dalla produzione *in situ* di Argento(+2) che è un potente ossidante,  $\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$  |  $E^0 = 1.98 \text{ V}$ . Il persolfato in eccesso può essere allontanato decomponendolo a solfato per ebollizione della soluzione e, se necessario, Ag<sup>+</sup> è precipitato sotto forma di AgCl(s↓).

L'ossido di Argento(+2), AgO(s↓), che si dissolve in acidi forti liberando Ag<sup>2+</sup>, ha un'efficacia ossidante paragonabile a quella della miscela persolfato-Argento(+1). Viene usato in ambiente acido per acido nitrico. Per ebollizione l'Argento(+2) libera ossigeno dall'acqua e viene trasformato in Argento(+1), che può essere allontanato precipitandolo con cloruro.

Trattando il campione con acido perclorico, HClO<sub>4</sub>, concentrato a caldo si può raggiungere il duplice obiettivo di liberarlo dalla materia organica (che viene ossidata a



CO<sub>2</sub>) e di portare gli analiti di interesse agli stati di ossidazione superiori richiesti dai metodi redox in riduzione.

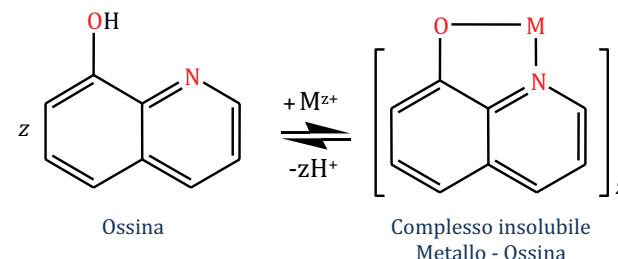
Fra le procedure di pretrattamento del campione o della soluzione da titolare rientrano anche alcune operazioni, connesse con la determinazione indiretta di una varietà di analiti, in cui l'analita è preventivamente convertito fra stati di ossidazione diversi o è trasferito dalla soluzione a un precipitato. In molte strategie indirette di analisi, la determinazione di un particolare analita è ridotta, dopo un appropriato pretrattamento, alla determinazione del Ferro(+2), o alla determinazione dell'ossalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), o alla determinazione della 8 – idrossichinolina (o ossina), o dell'acido solfidrico(H<sub>2</sub>S). Pertanto, la titolazione di Ferro(+2), C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 8 – idrossichinolina e H<sub>2</sub>S hanno uno speciale significato nel contesto delle titolazioni redox e sono state estensivamente discusse e studiate.

Il Ferro(+2) può essere determinato in ossidazione praticamente con tutti i comuni titolanti (i.e., permanganato, Cerio(+4), dicromato, bromato, etc.). La determinazione del Ferro(+2) è, in sé e per sé, molto importante nella pratica poiché serve per la determinazione del ferro in molti minerali e materiali siderurgici. Inoltre, essa acquisisce particolare significato nella pratica delle titolazioni redox in ossidazione, poiché molti riducenti, che reagiscono quantitativamente con un eccesso di Ferro(+3), possono essere titolati *per sostituzione* con Ferro(+2). In questo modo di titolazione, alla soluzione da titolare, è aggiunta una soluzione che contiene un eccesso di Ferro(+3), in modo che la riduzione del Ferro(+3) da parte dell'analita produca una quantità di Ferro(+2) *equivalente* alla quantità di analita presente nella soluzione iniziale. Il Ferro(+2) è quindi titolato con la soluzione standard di un ossidante e la quantità di analita nella soluzione iniziale è calcolata dal Ferro(+2) determinato, tenendo conto della stechiometria della reazione fra l'analita e il Ferro(+3). Una titolazione per sostituzione con Ferro(+2) è utile quando una titolazione diretta non è possibile o presenta difficoltà. Per esempio, molti riducenti forti sono sensibili all'ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico. La loro titolazione, che richiede una rigida esclusione dell'ossigeno dalla soluzione titolante, può essere eseguita molto più agevolmente per sostituzione con Ferro(+2). In particolare, se la soluzione da titolare è preridotta con il riduttore di Jones, l'effluente può essere direttamente raccolto in una beuta che contiene una soluzione di Ferro(+3), e il Ferro(+2) formato può essere titolato. Il metodo scelto per la titolazione del Ferro(+2) è determinato dall'ambiente e dai gusti personali, ma può in ogni caso essere eseguita con l'accuratezza desiderata.

Analogamente al Ferro(+2), l'ossalato può essere titolato accuratamente con vari ossidanti (fra cui il permanganato e il Cerio(+4)). La generale utilità della titolazione dell'ossalato dipende dal fatto che molti cationi metallici (e.g., Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, etc.) formano ossalati insolubili. Questi metalli possono essere quantitativamente precipitati da una loro soluzione per aggiunta, sotto condizioni appropriate, di sodio o ammonio ossalato. Il precipitato, può essere filtrato, lavato e ridissolto in acido. In questa soluzione l'ossalato può essere titolato con un ossidante standard, e da questa e dalla

stechiometria dell'ossalato solido si può facilmente calcolare la quantità di metallo nel campione. Cioè, molti metalli che formano ossalati insolubili possono essere determinati indirettamente mediante una titolazione in ossidazione dell'ossalato.

Quanto detto a proposito dell'ossalato si può ripetere per la 8 – idrossichinolina (o ossina) che è un chelante organico che forma complessi insolubili con numerosi cationi metallici (e.g., Mg, Al, Zn, Co,Cu, Mn, etc...) secondo una reazione del tipo:



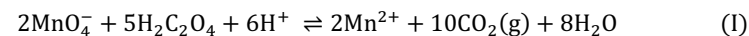
Evidentemente, analogamente al caso degli ossalati, la determinazione di metalli che formano ossinati insolubile può essere ridotta alla determinazione dell'ossina presente in un precipitato. La fondamentale differenza fra l'ossalato e l'ossina, è che la titolazione in ossidazione di quest'ultima viene di norma eseguita con una soluzione standard di bromato di potassio come titolante.

Anche la determinazione del solfuro o dell'acido solfidrico, ha un significato speciale rispetto alla determinazione di un gran numero di elementi. Infatti, un gruppo molto numeroso ed eterogeneo di cationi metallici, che include Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e molti altri, si possono completamente precipitare dalle loro soluzioni sotto forma di solfuri insolubili (i.e., HgS, CuS, ZnS, PbS, etc.). Questi solfuri possono essere separati e ridissolti in acidi. Nella soluzione risultante il solfuro può essere determinato con una titolazione *iodimetrica indiretta*, e dalla quantità di solfuro si può facilmente risalire alla quantità di metallo che lo ha prodotto.

#### ESEMPIO I

Il calcio può essere precipitato con ossalato sotto forma di CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O. Il precipitato di calcio ossalato ottenuto da un campione contenente calcio fu lavato e quindi dissolto in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'acido ossalico venne titolato permanganometricamente con 33.3 ml di soluzione standard 0.02 M di KMnO<sub>4</sub>. Quanti grammi di calcio conteneva il campione analizzato?

Il permanganato reagisce con l'ossalato in un rapporto 2:5:



Quindi il numero di moli di acido ossalico provenienti dal precipitato di calcio ossalato sono 2.5 volte il numero di moli di KMnO<sub>4</sub> consumati nella titolazione. Si ha:

$$\text{moli H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2.5 \times 0.02 \times 0.0333 = 0.001665 \text{ moli}$$

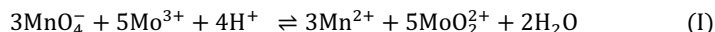
Nel precipitato, il rapporto fra il calcio e l'ossalato è 1:1, quindi il numero di moli di acido ossalico determinati permanganometricamente coincidono con il numero di moli di calcio nel campione analizzato. Si ha:

$$\text{grammi di Ca nel campione} = 0.001665 \times 40.08 = 0.0667 \text{ grammi}$$

////

### ESEMPIO II

Se una soluzione contenente molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) viene fatta passare attraverso il riduttore di Jones, il molibdeno viene ridotto a  $\text{Mo}^{3+}$ , il quale può essere determinato permanganometricamente secondo la reazione di titolazione:



Calcolare il volume di permanganato standard 0.0200 M che è richiesto per titolare 25 ml di una soluzione contenente 0.025 moli/litro di molibdato, dopo passaggio attraverso il riduttore.

In 0.025 litri di soluzione 0.025 moli/l di molibdato vi sono  $0.025 \times 0.025 = 6.25 \times 10^{-4}$  moli di molibdeno. Dopo riduzione,  $6.25 \times 10^{-4}$  moli di Molibdeno (+3) consumano un numero di moli di permanganato che è, secondo la reazione (I), pari a  $(3 \times 6.25 \times 10^{-4}) / 5 = 3.75 \times 10^{-4}$  moli di  $\text{MnO}_4^-$ . Il volume di permanganato standard 0.02 M che contiene  $3.75 \times 10^{-4}$  moli di  $\text{MnO}_4^-$  è:

$$\text{volume di } \text{MnO}_4^- \text{ consumato per la titolazione} = \frac{3.75 \times 10^{-4}}{0.02} = 0.01875 \text{ litri}$$

////

### Problema I

Il lantanio ossalato ( $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s}\downarrow)$ ) ha un prodotto di solubilità di  $\sim 10^{-27.7}$ . Lo ione  $\text{La}^{3+}$  può quindi essere precipitato quantitativamente trattando una sua soluzione con ossalato di sodio. Il precipitato di  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{s}\downarrow)$  ottenuto da una soluzione contenente  $\text{La}^{3+}$ , venne lavato, dissolto in acido e titolato con una soluzione standard di permanganato 0.0100 M. Al punto di arresto della titolazione erano stati aggiunti 12.2 ml di permanganato. Quanti grammi di lantanio erano contenuti nel campione analizzato?

Risposta: 0.0282 g.

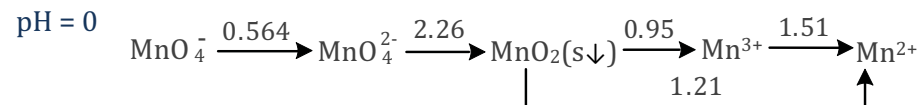
### Problema II

25 ml di una soluzione contenente uranile ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) vennero fatti passare attraverso il riduttore di Jones, in cui si ha la riduzione da Uranio(+6) a Uranio(+4). L'uranio, all'uscita del riduttore, venne raccolto in 50 ml di una soluzione, acida per acido solforico, che conteneva  $\sim 20$  g/l di  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}(\text{s}\downarrow)$  (PM = 482.19). Il Ferro(+2) prodotto dalla riduzione del Ferro(+3) da parte dell'Uranio(+4) fu titolato con una soluzione standard 0.0150 M di dicromato di potassio. Furono impiegati 12.20 ml di titolante. Qual è la concentrazione dell'uranio nella soluzione analizzata?

Risposta: 0.022 M.

## 7.2 Titolazioni con Potassio Permanganato, $\text{KMnO}_4$

Il permanganato è il più antico e, probabilmente, ancora il più popolare dei titolanti usati nelle titolazioni redox. Dal diagramma di Latimer del manganese si può vedere che il permanganato è un efficace e versatile agente ossidante:

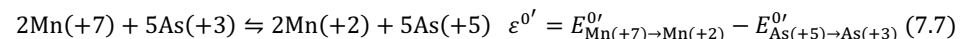


In ambiente fortemente acido, il permanganato è ridotto a Manganese (+2) principalmente attraverso la semireazione  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  |  $\text{pE}^\circ = 25.20$ .

In soluzioni neutre, leggermente acide o moderatamente alcaline la riduzione di  $\text{MnO}_4^-$  si arresta al molto insolubile biossido di manganese,  $\text{MnO}_2(\text{s}\downarrow)$ , prodotto dalla semireazione  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}\downarrow) + 2\text{H}_2\text{O}$  |  $\text{pE}^\circ = 28.38$  o  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}\downarrow) + 4\text{OH}^-$  |  $\text{pE}^\circ = 10.06$ .

In soluzioni acide, il manganato,  $\text{MnO}_4^{2-}$ , è instabile, come si può vedere dal risultato fortemente positivo della sottrazione a sinistra della freccia  $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}\downarrow)$  nel diagramma di Latimer. Tuttavia, in soluzioni fortemente alcaline, la riduzione del permanganato produce principalmente manganato secondo la semireazione  $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$  |  $\text{pE}^\circ = 9.432$ . Se una soluzione di permanganato viene alcalinizzata con NaOH concentrato si forma il manganato di colore verde. Il potere ossidante del permanganato in ambiente alcalino può essere aumentato aggiungendo  $\text{Ba}^{2+}$ , che stabilizza il manganato precipitandolo sotto forma di  $\text{BaMnO}_4(\text{s}\downarrow)$ .

La titolazione dell'Arsenico(+3) in ambiente acido ( $\approx 1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) è, nella pratica, molto importante poiché serve, oltre che per la determinazione dell'arsenico, anche per la standardizzazione delle soluzioni titolanti di permanganato, che di norma hanno una concentrazione 0.02 M ( $\equiv$  0.1 N). La titolazione è omogenea e basata sul seguente schema di semireazioni fra gruppi:



Inizialmente la reazione del permanganato con l'Arsenico(+3) è molto lenta per cui viene di norma usato un catalizzatore. Il monoclورو di iodio, ICl, è il catalizzatore più efficace. Il monoclورو di iodio ossida rapidamente l'Arsenico(+3) ad Arsenico(+5), producendo iodio che è, quindi, ossidato di nuovo dal permanganato rigenerando il catalizzatore (i.e., ICl).

La curva di titolazione, di 25 ml di una soluzione 0.05 M di Arsenico(+3) con una soluzione standard 0.02 M di permanganato, calcolata assumendo che, in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , i po-

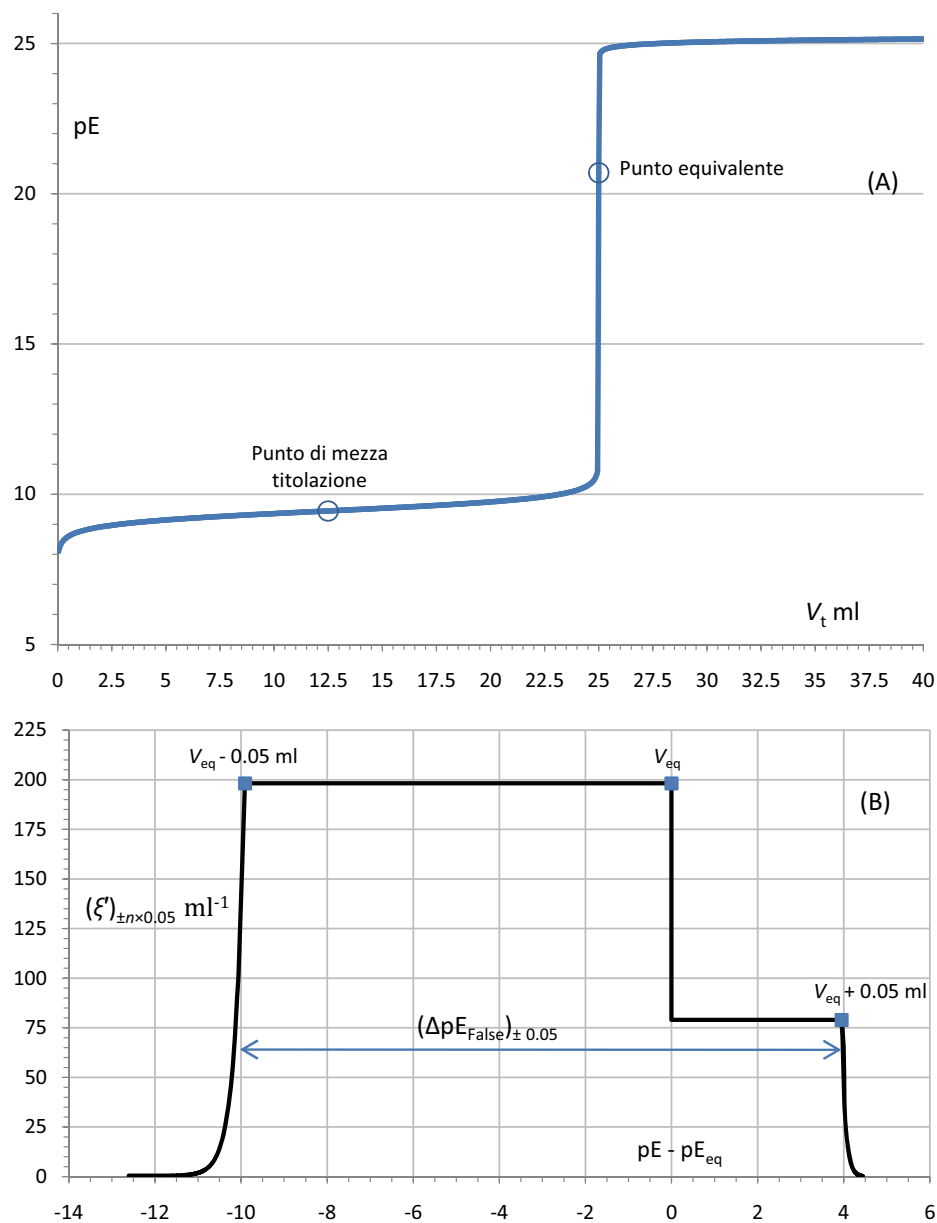


Figura 7.2→A - Titolazione di 25 ml di soluzione di Arsenico(+3) 0.05 M con soluzione standard 0.02 M di permanganato in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $pE_{\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)}^0 = 9.45$ ;  $pE_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^0 = 25.2$ ).→B - Pendenza media della curva di titolazione,  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \text{ ml}^{-1} \rightarrow pE$ , calcolata su intervalli  $\pm n \times 0.05 \text{ ml}$  da V<sub>eq</sub>.

tenziali standard formali di elettrodo  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$  e  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  siano uguali ai corrispondenti potenziali standard, è presentata in Figura 7.2, insieme con il grafico di  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow pE$ , che rappresenta il valore medio della pendenza della curva di titolazione, in  $\text{ml}^{-1}$ , calcolato su intervalli di  $\pm n \times 0.05 \text{ ml}$  intorno a V<sub>eq</sub>. Dal grafico  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow pE$ , si può immediatamente leggere l'ampiezza dell'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$ , che coincide con la distanza lungo l'ascissa fra i punti indicati con V<sub>eq</sub> + 0.05 e V<sub>eq</sub> - 0.05.

Per esempio, il grafico  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow pE$  di Figura 7.2B mostra a colpo d'occhio che l'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$  si estende da 10 unità prima a 4 unità di pE dopo il punto equivalente. Del resto dalla Figura 7.2A si vede che pE<sub>eq</sub> è nell'immediato intorno di 20, per cui in definitiva la titolazione considerata può essere arrestata fra pE ≈ 10 e pE ≈ 24, mantenendo l'errore sotto il controllo della buretta (i.e., ET = False). Ciò fornisce un'idea precisa della grande accuratezza che è possibile conseguire con questa titolazione, e della varietà di indicatori che possono essere adoperati.

Inoltre, l'errore dell'indicatore, espresso come  $\Delta V_{\text{Ind}}$ , per un dato pE<sub>arr</sub> - pE<sub>eq</sub>, si può immediatamente calcolare, qualora fosse necessario, leggendo dal grafico  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow pE$  il corrispondente valore di  $\xi'$  e usando la relazione (6.102):

$$\xrightarrow{\text{Calcolo di } \Delta(V_t)_{\text{Ind}}} \Delta V_{\text{Ind}} = \frac{\Delta pE_{\text{Ind}}}{\xi'} = \frac{pE_{\text{arr}} - pE_{\text{eq}}}{\xi'} \text{ ml} \quad (6.102)$$

Nella pratica, grazie all'intenso colore viola delle soluzioni di permanganato, le titolazioni sono spesso eseguite senza indicatore, e arrestate al primo apparire di una colorazione rosa dovuta a un leggero eccesso di permanganato. Empiricamente, si può determinare che la colorazione rosa è già visibile quando è presente una concentrazione di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> di circa  $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Questa concentrazione è molto più alta della concentrazione del permanganato al punto equivalente, quindi, se si usa questo metodo, l'arresto avviene dopo il punto equivalente. La concentrazione di Mn<sup>2+</sup> al punto equivalente si può facilmente calcolare dai dati analitici della titolazione ed è dell'ordine di grandezza della concentrazione, C<sub>t</sub>, del titolante. Per esempio, nel presente caso, ignorando la diluizione, si ha:

$$[\text{Mn}(+2)]_{\text{eq}} = [\text{Mn}(+7)]_{\text{eq}} = \frac{C_t V_{\text{eq}}}{(V_0 + V_{\text{eq}})} \cong C_t = 0.02 \text{ M}$$

Quindi, all'apparire della colorazione di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, il rapporto [MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>] : [Mn<sup>2+</sup>] è circa  $2 \times 10^{-6} / 0.02 = 10^{-4}$ . Dall'equazione di Nernst per la coppia  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$  si può quindi calcolare pE<sub>arr</sub>:

$$pE_{\text{arr}} = pE_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^0 + \frac{1}{5} \log \frac{[\text{Mn}(+7)]}{[\text{Mn}(+2)]} \cong 25.20 + \frac{1}{5} \log(10^{-4}) = 24.4 \quad (7.8)$$

Infine, pE<sub>arr</sub> - pE<sub>eq</sub> = 24.4 - 20.7 = 3.7, e l'errore sistematico dovuto a un arresto tardivo della titolazione è (vedi Figura 7.2B):  $\Delta V_{\text{Ind}} \cong 3.7 / \xi' = 3.7 / 79 = 0.046 \text{ ml}$ . Quindi, anche nel caso che si usi la comparsa del colore rosa del permanganato per arrestare la

**Nota 7.1** Soluzioni standard di permanganato

Una soluzione standard di permanganato 0.02 M (che è la concentrazione più popolare per questo reagente) è preparata dissolvendo permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$  (s↓)). Le soluzioni di permanganato sono metastabili poiché  $\text{MnO}_4^-$  sviluppa lentamente ossigeno dall'acqua  $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 91.3$ .

La loro durata dipende dal pH (soluzioni acide o basiche sono meno stabili di quelle neutre), dalla presenza di eventuali catalizzatori della reazione di decomposizione del permanganato, dall'esposizione alla luce, e da altri fattori che devono essere considerati, se si desidera preparare una soluzione standard di permanganato che conservi il suo titolo per molti mesi dopo la standardizzazione.

Il principale problema è costituito da tracce di biossido di manganese, che contaminano il permanganato di potassio, e che catalizzano la decomposizione del permanganato. La decomposizione del permanganato, una volta iniziata, produce ulteriore biossido di manganese, e via via che la decomposizione procede la soluzione diventa alcalina. Non è certo se la ricristallizzazione del permanganato di potassio elimini il problema. Del resto, biossido di manganese può essere prodotto da eventuali tracce di riducenti nell'acqua usata per la preparazione della soluzione. Allora, nella preparazione delle soluzioni di permanganato, i risultati più soddisfacenti (dal punto di vista della stabilità della soluzione) sono ottenuti impiegando  $\text{KMnO}_4$  e acqua della massima purezza, bollendo la soluzione per qualche minuto, e quindi lasciandola riposare per consentire la separazione del biossido di manganese. La filtrazione finale, e la conservazione in una bottiglia scura in un luogo protetto dall'irradiazione diretta della luce, garantiscono una soluzione che conserva il suo titolo per molti mesi.

Per preparare un litro di una soluzione circa 0.02 M di permanganato, 3.25 g di  $\text{KMnO}_4$  sono sciolti in 1.1 litri di acqua in un beaker da due litri, e la soluzione riscaldata a gentile ebollizione per qualche minuto. Dopo aver riposato per almeno una notte, la soluzione fredda viene decantata cautamente, attraverso un filtro di vetro sinterizzato, in una bottiglia per reagenti ambrata, con tappo di vetro smerigliato. La bottiglia dovrebbe essere perfettamente pulita con *misto cromico* o altro detergente ossidante. La soluzione durante l'uso non dovrebbe venire in contatto con tappi e tubi di gomma.

Da quanto esposto sopra risulta evidente che le soluzioni di permanganato abbisognano di standardizzazione prima dell'uso. Vi sono diversi metodi soddisfacenti di standardizzazione, ma i più comunemente usati sono la standardizzazione verso acido arsenioso o ossalato di sodio, essendo quest'ultima, per semplicità, la scelta di default. In quest'ultimo caso la reazione di standardizzazione è  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{H}_2\text{CO}_3$  |  $\log K = 319.6$ .

Si pesano accuratamente ~ 0.3 g di sodio ossalato,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (s↓), ultrapuro, preventivamente essiccato a 105-110 °C, e si sciolgono in 50-100 ml di acido solforico diluito (5 ml di acido solforico concentrato in 100 ml di acqua). Si aggiungono poi rapidamente 20 o 30 ml di soluzione 0.02 M di potassio permanganato (o comunque un volume di titolante non eccedente il volume equivalente, calcolato in base alla quantità di ossalato pesato e al titolo nominale del permanganato; 0.3 g di ossalato di sodio corrispondono esattamente a 44.73 ml di permanganato 0.02 M). La reazione  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{H}_2\text{CO}_3$  è lenta inizialmente ma è auto catalizzata dal  $\text{Mn}^{2+}$  formato dalla reazione stessa. Si riscalda quindi cautamente a 50-60 °C per favorire il decorso iniziale della reazione, e con una bacchetta di vetro si strofinano le pareti del beaker o della beuta fino a scomparsa del colore. La titolazione è quindi continuata con cura e sotto continua agitazione fino a scomparsa di una colorazione rosa pallida, dovuta a un leggero eccesso di permanganato. La titolazione è evidentemente soggetta a un errore in eccesso, che può essere corretto misurando il volume di soluzione standard necessario a sviluppare un colore identico a quello di arresto della titolazione, in un bianco costituito da un equal volume di acido solforico diluito.

titolazione, ET = False (a patto che il colore rosa possa essere rivelato al suo primo apparire). Se questo non è il caso, l'errore in eccesso può essere corretto misurando e sottraendo al volume di arresto il piccolo volume di permanganato necessario per impartire, a una soluzione di acido solforico dello stesso volume della soluzione titolata, lo stesso colore rosa del permanganato all'arresto della titolazione. In alternativa si può usare un indicatore che vira prima del punto equivalente come l'acido difenilamminosolfonico.

Il permanganato può essere usato per la titolazione diretta dell'ossalato, dell'acqua ossigenata, dell'acido solfidrico, e di molti elementi che possono, con un appropriato trattamento, essere ridotti a un basso stato di ossidazione (e.g., Sb(+3), Mo(+3), U(+4), V(+4), Tl(+1), Sn(+2), etc..).

Riducenti forti, come Cr(+2), V(+2) e Ti(+3), che sono sensibili all'ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico, richiedono una rigida esclusione dell'ossigeno dal titolante prima della titolazione. Per questo tipo di analiti è spesso più semplice mescolare la soluzione da analizzare con una soluzione disaerata contenente un eccesso di Ferro(+3), e procedere a una successiva titolazione del Ferro(+2), formato dalla reazione del Ferro(+3) con l'analita, con la soluzione standard di permanganato. Per tale ragione la titolazione del Ferro(+2), che è basata sulla reazione:  $\text{Mn}^{(+7)} + 5\text{Fe}^{(+2)} \rightleftharpoons \text{Mn}^{(+2)} + 5\text{Fe}^{(+3)}$  è di particolare significato. La titolazione del Ferro(+2) con permanganato in acido solforico o perclorico è molto accurata ed è in genere condotta in presenza di  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , che ha la duplice funzione di abbassare il potenziale standard formale della coppia  $\text{Fe}^{(+3)} \rightarrow \text{Fe}^{(+2)}$  e di eliminare dalla soluzione la colorazione rosa del Ferro(+3), che interferisce con la rivelazione del punto di fine, se il permanganato è usato come autoindicatore. Entrambi gli effetti sono dovuti alla formazione dei complessi  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  e  $\text{FeHPO}_4^+$  del Ferro(+3) con il fosfato che sono molto stabili ( $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  |  $\log K = 25.0$  e  $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeHPO}_4^+$  |  $\log K = 20.7$ ) e incolore.

Tuttavia, in presenza di acido cloridrico (questo è il caso quando la preriduzione viene eseguita impiegando cloruro stannoso o il riduttore di Walden), la titolazione del Ferro(+2) con permanganato produce risultati in eccesso, poiché  $\text{MnO}_4^-$  viene consumato da una reazione collaterale di sviluppo di cloro. Zimmermann scoprì che la reazione di sviluppo di cloro poteva essere soppressa aggiungendo alla soluzione titolata solfato manganoso ( $\text{MnSO}_4$ ) in eccesso, che riduce il potere ossidante della coppia  $\text{Mn}^{(+7)} \rightarrow \text{Mn}^{(+2)}$  al di sotto di quello necessario per l'ossidazione del cloruro. Pertanto, nella pratica, la titolazione del Ferro(+2) con permanganato (in presenza di cloruro) viene eseguita condizionando la soluzione titolata con diversi millilitri della *soluzione di Zimmermann - Reinhardt*. Questa è una soluzione preparata dissolvendo a 1 litro, 67 grammi di  $\text{MnSO}_4$ , 175 ml di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 133 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrati. La soluzione procura sia il fosfato necessario per la formazione dei complessi  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  e  $\text{FeHPO}_4^+$  sia il Manganese(+2) che ostacola la reazione di sviluppo di cloro ( $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 17$ ).

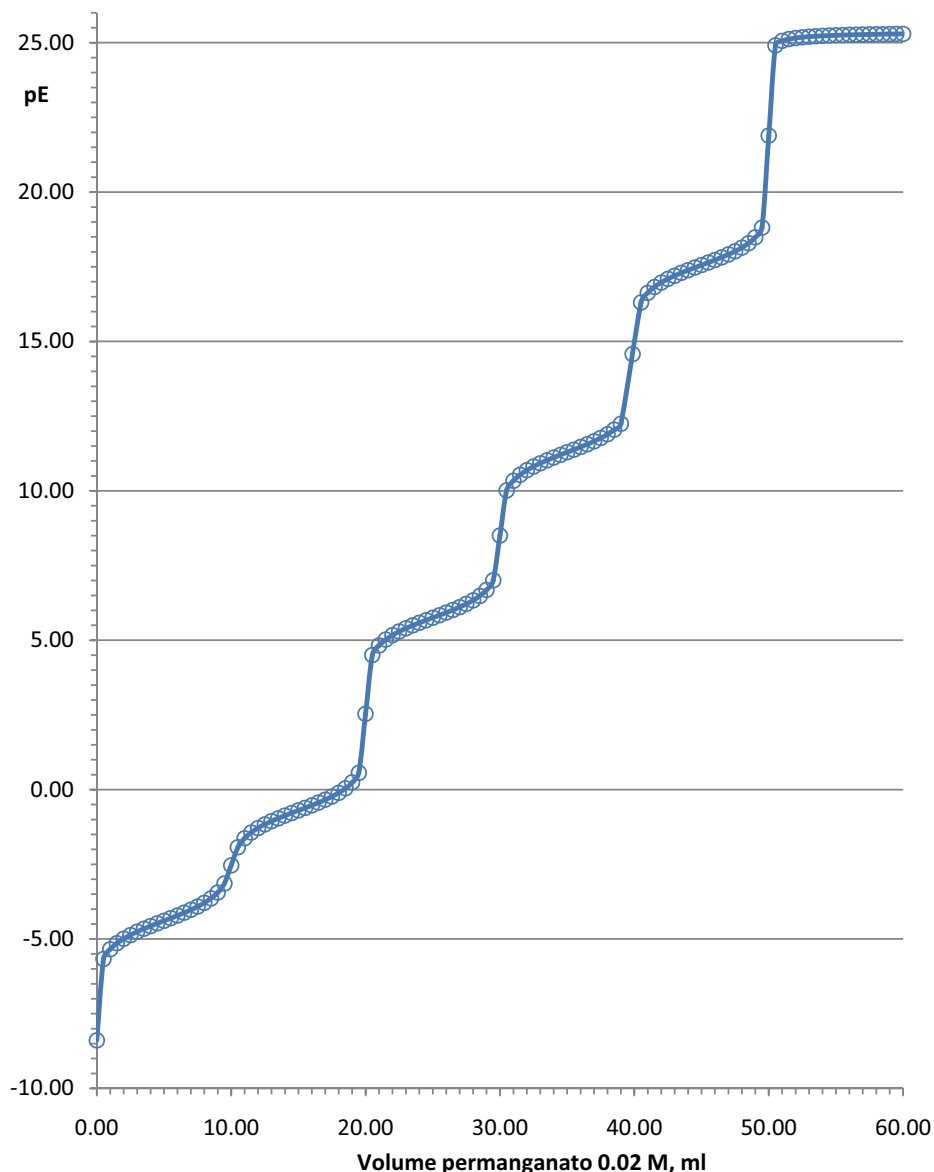
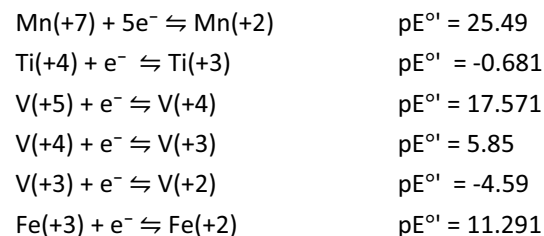


Figura 7.3- Titolazione di 100 ml di effluente del riduttore di Jones prodotto da un campione contenente vanadio, titanio e ferro, con soluzione standard di permanganato 0.02 M. È stato ipotizzato che la soluzione titolata contenesse 0.010 M Vanadio(+2) + 0.010 M Titanio(+3) + 0.010 M Ferro(+2) + 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (la curva di titolazione è stata calcolata con *WinRedox*)

Se necessario la Ferroina o l'acido difenilamminosolfonico sono indicatori appropriati per questa titolazione, che può avere  $pE_{eq} \approx 20$ , dipendentemente dalla concentrazione dell'acido fosforico e di MnSO<sub>4</sub> nella soluzione titolata.

La determinazione del contenuto di ferro, titanio e vanadio in minerali e prodotti siderurgici è un'analisi molto frequente in cui è impiegata la permanganometria. Il campione da analizzare è macinato finemente e dissolto, preferenzialmente, in acido solforico, o, in alternativa, in acido cloridrico. In quest'ultimo caso, l'acido cloridrico è volatilizzato, dopo la dissoluzione, riscaldando la soluzione dopo aver aggiunto acido solforico concentrato. La soluzione è quindi diluita e passata attraverso il riduttore di Jones per ridurre tutti gli elementi presenti. La titolazione con permanganato dell'effluente della colonna di Jones può dare origine a situazioni relativamente complesse dipendentemente dalla composizione del campione. Nella Figura 7.3 è presentata la spettacolare curva di titolazione permanganometrica teorica (calcolata con *WinRedox*), di 100 ml di soluzione contenente 0.010 M ciascuno di Vanadio(+2), Titanio(+3) e Ferro(+2) in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, come potrebbe, ipoteticamente, essere raccolta dopo la preriduzione di un campione contenente i tre metalli con il riduttore di Jones. Durante la titolazione si può osservare una spettacolare serie di cambiamenti di colore poiché il vanadio passa in successione da Vanadio(+2) di colore viola, a Vanadio(+3) di colore verde, a Vanadio(+4) di colore scuro, e infine a Vanadio(+5), di colore giallo. Se tutti e tre i metalli sono presenti è evidente che l'uso di un indicatore redox è sconsigliato e la prescrizione è di eseguire la titolazione potenziometricamente. Ma anche in tal caso l'estrazione di informazioni analitiche sui tre metalli non è immediata, poiché la curva di titolazione esibisce più punti equivalenti del necessario, tutti ben delineati sulla curva di titolazione. Da un punto equivalente al successivo, il permanganato aggiunto è consumato da una reazione redox, che deve essere identificata prima che si possa utilizzare il corrispondente punto equivalente per calcolare le mmoli dell'analita. Sotto le condizioni della titolazione, *WinRedox* ha calcolato i seguenti potenziali standard formali per le sei semireazioni fra gruppi coinvolte nella titolazione, che possono aiutare nell'interpretazione della curva di titolazione:



Nonostante la complessità della curva di Figura 7.3, si vede subito che V(+2), che è il riducente più forte è ossidato per primo, e la semireazione V(+2)→V(+3) è responsabile del primo punto equivalente a 10 ml. Il permanganato consumato fra 10 e 20 ml è impiegato nell'ossidazione Ti(+3)→Ti(+4) che è seguita dall'ossidazione di V(+3), pro-

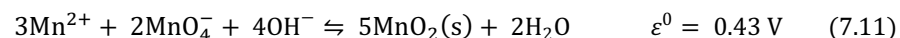
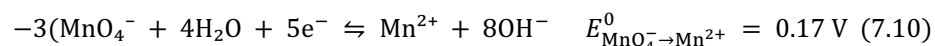
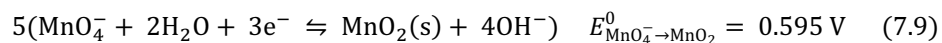


dotto al primo punto equivalente, a V(+4). Gli ultimi due punti equivalenti a 40 ml e 50 ml sono dovuti nell'ordine alle ossidazioni  $\text{Fe}(+2) \rightarrow \text{Fe}(+3)$  e  $\text{V}(+4) \rightarrow \text{V}(+5)$ . Per raggiungere il quinto punto equivalente sono stati consumati complessivamente  $0.02 \times 50 = 1.0$  mmoli di permanganato, che hanno estratto dagli analiti 5 mmoli di elettroni come è richiesto per trasformare  $0.01 \times 100 = 1.0$  mmoli ciascuno di  $\text{Fe}(+2)$ ,  $\text{Ti}(+3)$  e  $\text{V}(+2)$  in  $\text{Fe}(+3)$ ,  $\text{Ti}(+4)$  e  $\text{V}(+5)$ .

La titolazione dell'ossalato con permanganato, che è basata sulla reazione disomogenea  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{H}_2\text{CO}_3$  |  $\log K \approx 319.6$  è molto utilizzata nella pratica. Infatti, essa serve sia per la standardizzazione delle soluzioni di permanganato sia per la determinazione indiretta di metalli che formano ossalati insolubili. Un ulteriore uso della titolazione dell'ossalato con permanganato può essere illustrato dall'analisi del manganese nella pirolusite. La pirolusite è un minerale essenzialmente costituito da biossido di manganese ( $\text{MnO}_2$ ). Il manganese presente in un campione di pirolusite può essere determinato trattando il minerale finemente macinato con 1 – 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e aggiungendo una quantità pesata di sodio ossalato, in eccesso rispetto a quella richiesta dalla reazione  $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{CO}_3$  |  $\log K = 54.4$ .

L'ossalato restante nella soluzione, che non ha reagito con il biossido di manganese, può essere accuratamente determinato per titolazione con permanganato standard. La differenza fra il numero di mmoli totali di ossalato di sodio aggiunto e quelli rimasti, è uguale al numero di mmoli di biossido di manganese nel campione. Questo metodo può essere anche applicato all'analisi di altri ossidanti in grado di ossidare quantitativamente l'ossalato. La reazione dell'ossalato con permanganato è caratterizzata da un periodo di induzione iniziale ma è catalizzata dal Manganese(+2) che si forma nel corso della titolazione. Di conseguenza il colore del permanganato all'inizio della titolazione può persistere per alcuni minuti, ma con le successive addizioni il colore scompare via via più velocemente. La reazione procede più rapidamente a circa 50 °C ma al di sopra di 60° vi è il rischio di decomposizione dell'ossalato:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ . Anche la reazione fra permanganato e acqua ossigenata  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 134.55$ , su cui è basata la determinazione permanganometrica di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , è inizialmente molto lenta ma è autocatalizzata dal Manganese(+2) formato nel corso della titolazione.

Un impiego molto speciale e intrigante delle titolazioni con permanganato standard è costituito dal classico *metodo di Volhard* per la determinazione del Manganese(+2). La titolazione di Volhard è basata sul seguente schema di semireazioni:



La reazione di titolazione (7.11) corrisponde alla comproporzione del Manganese(+7) con il Manganese(+2) ed è, nella pratica, condotta in presenza di un eccesso di ossido di zinco che serve a mantenere un pH costante e leggermente alcalino. Sotto tali condizioni la reazione di titolazione può essere scritta:  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{ZnO}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{Zn}^{2+}$  |  $\log K \approx 140$ .

////

## ESEMPIO I

0.2000 g di  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (PM = 134.00 uma) di qualità standard primario dissolti in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vennero titolati con una soluzione a titolo incognito di permanganato di potassio. Per sviluppare una colorazione rosa persistente, dovuta a un leggero eccesso di  $\text{MnO}_4^-$ , furono necessari 23.0 ml di titolante. Qual è il titolo della soluzione di permanganato?

0.2000 g di  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  corrispondono  $0.2000/134.00 = 0.001492$  moli di  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Poiché il rapporto di reazione fra permanganato e acido ossalico nella reazione di titolazione è 2:5, il numero di moli di permanganato contenuto nel volume impiegato per la titolazione ( $V_{\text{eq}}$ ) è 2/5 del numero di moli di  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  nella soluzione titolata. Si ha:

$$\text{moli MnO}_4^- \text{ in } 0.023 \text{ litri} = \frac{2 \times 0.001492}{5} = 5.970 \times 10^{-4} \text{ moli} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\rightarrow \text{Titolo soluzione MnO}_4^- = \frac{5.970 \times 10^{-4} \text{ moli}}{0.023 \text{ litri}} = 0.0260 \text{ M}$$

////

## ESEMPIO II

In soluzioni neutre o leggermente alcaline l'acido formico  $\text{HCOOH}$  esiste come formiato  $\text{HCOO}^-$  che è ossidato a  $\text{HCO}_3^-$  dal permanganato secondo la reazione  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 3\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^-$ .

50 ml di una soluzione di formiato di sodio ( $\text{HCOONa}$ , PM = 68.01 uma) richiesero per essere titolati 19.1 ml della soluzione standard di permanganato dell'Esempio I ( $\text{KMnO}_4 = 0.0260 \text{ M}$ ). Quanti grammi di formiato di sodio vi erano nella soluzione titolata?

0.0191 litri di soluzione standard di permanganato 0.0260 M contengono  $0.0191 \times 0.0260 = 4.966 \times 10^{-4}$  moli di  $\text{MnO}_4^-$ . Poiché il rapporto di reazione fra il permanganato e il formiato è 2:3, il numero di moli di formiato nella soluzione titolata è 3/2 del numero di moli di permanganato nel volume equivalente (= 0.0191 litri). Si ha:

$$\text{moli HCOO}^- = \frac{3 \times 4.966 \times 10^{-4}}{2} = 7.499 \times 10^{-4} \text{ moli} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\text{grammi HCOONa nella soluzione titolata} = 7.499 \times 10^{-4} \times 68.01 = 0.0506 \text{ g}$$

////

## ESEMPIO III

Un campione di 2.00 g di acciaio contenente manganese venne dissolto in acido e quindi neutralizzato. Il Manganese(+2) presente nella soluzione venne determinato titolando con la

soluzione di permanganato standard dell'Esempio I ( $\text{KMnO}_4 = 0.0260 \text{ M}$ ) usando il *metodo di Volhard*, che è basato sulla reazione di comproportazione fra il permanganato e il Manganese(+2) in presenza di un eccesso di ossido di zinco, che mantiene un pH leggermente alcalino durante la titolazione ( $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{ZnO}(s) \rightleftharpoons 5\text{MnO}_2(s) + 2\text{Zn}^{2+}$ )  
Per raggiungere il punto equivalente furono richiesti 17.1 ml di soluzione di permanganato standard. Qual è la percentuale di manganese nel campione di acciaio analizzato?

0.0171 litri di soluzione standard di permanganato 0.0260 M contengono  $0.0171 \times 0.0260 = 4.446 \times 10^{-4}$  moli di  $\text{MnO}_4^-$ . Poiché il rapporto di reazione fra il permanganato e il Manganese(+2) è 2:3, il numero di moli di Manganese(+2) nella soluzione titolata è 3/2 del numero di moli di permanganato nel volume equivalente (= 0.0171 litri). Si ha:

$$\text{moli Manganese(+2)} = \frac{3 \times 4.446 \times 10^{-4}}{2} = 6.669 \times 10^{-4} \text{ moli} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\% \text{ Manganese(+2)} = \frac{6.669 \times 10^{-4} \times 54.94}{2.00} \times 100 = 1.8 \%$$

////

#### Esempio IV

Un campione di acqua ossigenata, acidificato con acido solforico, venne titolato con una soluzione standard di permanganato fino a sviluppare nella soluzione il colore rosa dovuto a un leggero eccesso di  $\text{MnO}_4^-$ . L'ossigeno sviluppato dalla reazione di titolazione,  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2(g) + 8\text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 134.55$ , venne raccolto e il suo volume, misurato sotto condizioni standard, fu trovato essere 23.60 ml. Quanti grammi di  $\text{H}_2\text{O}_2$  conteneva la soluzione titolata?

Il numero di moli di ossigeno sviluppato dalla reazione  $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2(g) + 8\text{H}_2\text{O}$  si calcola facilmente tenendo conto che una mole di qualunque gas occupa, sotto condizioni standard, un volume di 22400 ml. Del resto, si sviluppa una mole di ossigeno per ogni mole di  $\text{H}_2\text{O}_2$  ossidata dal permanganato. Quindi, si ha:

$$\text{moli } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ nel campione analizzato} = \frac{23.60 \text{ ml}}{22400 \text{ ml/mole}} = 1.054 \times 10^{-3} \text{ moli} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\text{grammi di } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ nel campione analizzato} = 1.054 \times 10^{-3} \times 34.0 = 0.0358 \text{ g}$$

////

#### Problema I

Un campione puro di sodio ossalato ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , PM = 134.0 uma) dissolto in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fu titolato cerimetricamente con 40.15 ml di soluzione standard di cerio solfato 0.100 M. Calcola quanti ml di una soluzione standard 0.0200 M di  $\text{KMnO}_4$  sarebbero stati consumati se il campione fosse stato titolato permanganometricamente.

Risposta:  $V_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4)$ : 40.15 ml.

#### Problema II

L'acido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) in ambiente acido è ossidato a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) dal permanganato. Un campione impuro di potassio nitrito ( $\text{KNO}_2$ , PM = 85.10 uma) del peso di 0.100 g, dissolto in acido, venne titolato con permanganato standard 0.0200 M. Al punto di arresto della titolazione sulla buretta si poteva leggere un volume di 22.35 ml. Qual è la purezza del campione analizzato?

Risposta: %  $\text{KNO}_2$ , = 95.1 %.

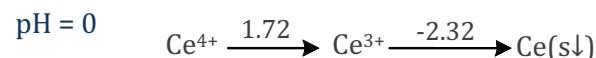
#### Problema III

Un acciaio che contiene 0.90 per cento di manganese viene analizzato con il metodo di Volhard (vedi Esempio III). Un campione di 2.50 g di acciaio è dissolto in acido, neutralizzato e titolato con soluzione standard di permanganato 0.0222 M. Calcolare il volume di titolante consumato nella titolazione.

Risposta:  $V_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4)$ : 12.3 ml.

### 7.3 Titolazioni con Cerio(+4) Solfato, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Dal diagramma di Latimer del cerio si può dedurre che il Cerio(+4) è un potente agente ossidante che si riduce a Cerio(+3):



Le titolazioni con soluzione standard di Cerio(+4) (di norma 0.1 M) sono eseguite invariabilmente mantenendo un ambiente nettamente acido nella soluzione titolata ( $\text{pH} \leq 0$ ), a causa della precipitazione del molto insolubile biossido  $\text{Ce}(\text{OH})_4(s)$  ( $K_{\text{ps}} \approx 10^{-36}$ ), che precipita già da soluzioni acide. Di solito è consigliabile imporre alla soluzione titolata un pH intorno a zero, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  o  $\text{HNO}_3$ . I potenziali standard formali della semireazione  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  in alcuni comuni mezzi di titolazione sono riportati nello Schema 1:

| Conc. molare | $\text{HClO}_4$ | $\text{HNO}_3$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
|--------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 1            | 1.70 V          | 1.61 V         | 1.44 V                  |
| 2            | 1.71 V          | 1.62 V         | 1.44 V                  |
| 4            | 1.75 V          | 1.61 V         | 1.43 V                  |
| 6            | 1.82 V          |                |                         |
| 8            | 1.87 V          | 1.56 V         | 1.42 V                  |

Schema 1 – Potenziali standard formali  $E_{\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}}^0$ , volt, in acidi forti.

Il Cerio(+4) non è particolarmente stabile in HCl, a causa dello sviluppo di cloro dal cloruro,  $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{Cl}_2(g)$  |  $\log K = 12.2$ . Tuttavia, esso può essere usato come titolante per soluzioni che contengono fino a  $\approx 3 \text{ M}$  cloruro senza perdita di cloro, poiché il potenziale standard formale  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  in HCl è notevolmente più basso



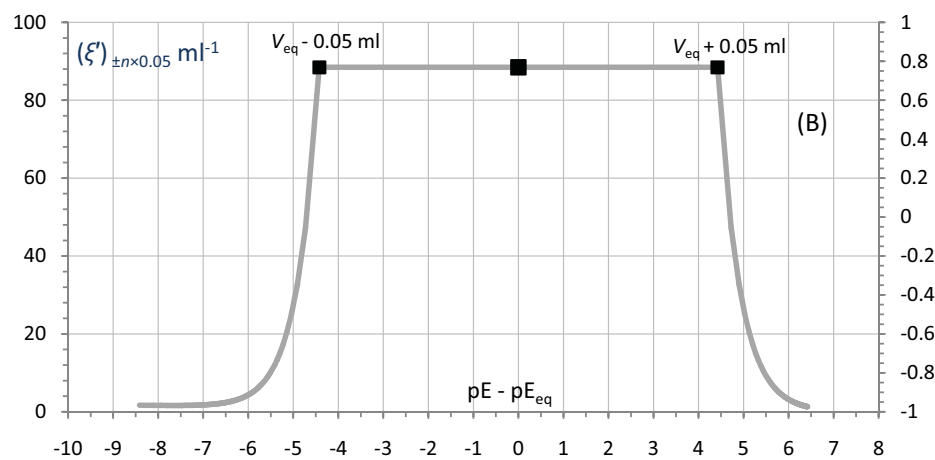
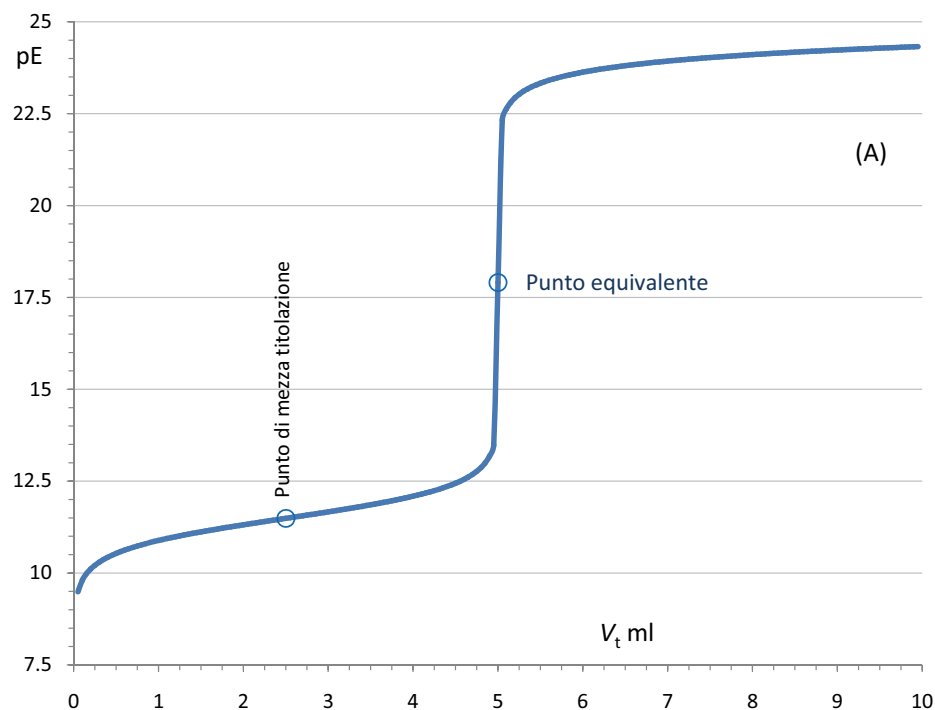
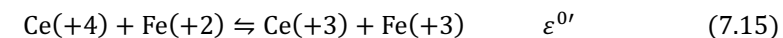
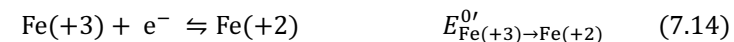


Figura 7.4 →A: Curva di titolazione  $pE \rightarrow V_t$  di 50 ml di Ferro(+2) 0.01 M con soluzione standard 0.1 M di Cerio(+4) in 1 M  $H_2SO_4$  ( $pE_{Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)}^{0'} = 11.47$ ;  $pE_{Ce(+4) \rightarrow Ce(+3)}^{0'} = 24.34$ ). →B: Grafico di  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow (pE - pE_{eq})$

del corrispondente potenziale standard ( $E^{\circ'} = 1.28$  V, in 1 M HCl). Le variazioni del potenziale standard formale nei vari acidi sono state spiegate postulando che il Cerio(+4) forma complessi con gli anioni dell'acido (e.g.,  $Ce(ClO_4)_6^{2-}$ ,  $Ce(NO_3)_6^{2-}$ ,  $Ce(SO_4)_3^{2-}$ ,  $Ce(Cl)_6^{2-}$ ).

I potenziali standard formali di elettrodo  $Ce(+4) \rightarrow Ce(+3)$  sono molto alti e, di conseguenza, il Cerio(+4) è un titolante idoneo anche per la titolazione di riducenti blandi, come per esempio il Ferro(+2).

La titolazione del Ferro(+2) con Cerio(+4) ha ricevuto molta attenzione in quanto può essere impiegata per la determinazione indiretta di agenti riducenti sensibili alla rapida ossidazione da parte dell'aria, in maniera analoga al permanganato. Rispetto agli altri metodi per la determinazione del Ferro(+2), la cerimetria ha il vantaggio di essere praticabile in una varietà di acidi. La determinazione cerimetrica del Ferro(+2) è basata sul seguente semplice schema di semireazioni omogenee fra gruppi:



Il potenziale standard formale di cella della reazione (7.15) è in genere fra 0.7 e 1 volt, nella maggior parte dei mezzi di titolazione. Tali elevati potenziali standard formali di cella producono curve di titolazione molto favorevoli, com'è dimostrato nella Figura 7.4, in cui è presentata la curva di titolazione di 50 ml di una soluzione 0.01 M di Ferro(+2) con soluzione standard 0.100 M di Cerio(+4), in acido solforico 1 M. La curva di titolazione è simmetrica rispetto al punto equivalente a 5.00 ml, poiché le semireazioni  $Ce(+4) \rightarrow Ce(+3)$  e  $Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)$  consumano lo stesso numero di elettroni. La convenienza analitica di questa titolazione si può giudicare meglio dal grafico di  $(\xi')_{\pm n \times 0.05} \rightarrow (pE - pE_{eq})$  in Figura 7.5B. Dalla Figura 7.5B, si vede, a colpo d'occhio, che la titolazione può essere arrestata fino a quattro unità di pE prima o dopo il punto equivalente mantenendo l'errore sotto il controllo della buretta. Una condizione così larga può essere soddisfatta usando una varietà di indicatori. La Ferroina, che corrisponde a  $pE_{arr} - pE_{eq} = 20.3 - 17.9 = 2.4$ , è l'indicatore preferito in  $H_2SO_4$ . Il colore rosso della ferroina scompare piuttosto lentamente, per cui è consigliabile diminuire la velocità di titolazione all'approssimarsi del punto equivalente. In acido cloridrico il punto equivalente è a pE più bassi, poiché in questo mezzo il potenziale standard formale  $Ce(+4) \rightarrow Ce(+3)$  è solo circa 1.28 volt. Di conseguenza, in HCl l'intervallo  $\Delta pE_{False}$  si restringe e un indicatore migliore è la 5,6-dimetilferroina, che vira a un pE più basso della ferroina. Per contro, il potenziale standard formale  $Ce(+4) \rightarrow Ce(+3)$  è molto alto in acido nitrico e perclorico (vedi Schema 1) e in questi mezzi l'indicatore preferito è la nitroferroina che vira a pE più alti della ferroina.

Si può anche usare la 2,2'-dipiridilferroina, ma la concentrazione dell'acido non deve

**Nota 7.2** Soluzioni standard di Cerio(+4)

Le soluzioni standard di Ce(+4) contengono normalmente un eccesso di un acido forte per impedire la precipitazione del molto insolubile biossido di cerio. L'acido solforico è il più comunemente usato, benché possano anche essere impiegati l'acido nitrico o perclorico. Le soluzioni di Ce(+4) sono metastabili e liberano ossigeno dall'acqua. La reazione di ossidazione dell'acqua da parte del Cerio(+4) è, in acido perclorico, catalizzata dalla luce. L'acido cloridrico non può essere usato a causa della lenta ossidazione del cloruro a cloro da parte del Cerio(+4). Le concentrazioni di cerio impiegate nella pratica analitica sono 0.1 o 0.05 M. Diversi sali sono commercialmente disponibili per la preparazione delle soluzioni, fra cui il solfato cerico,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , il solfato doppio di cerio e ammonio,  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , o il nitrato doppio di cerio e ammonio,  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_8$ .

Un litro di soluzione 0.1 M di Cerio(+4) in acido solforico è preparato aggiungendo a 65 g di  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (che è commercialmente disponibile in un grado di purezza di almeno 99% ed è un solido cristallino di colore arancio) 50 ml di acido solforico concentrato e 500 ml di acqua in un beaker. La soluzione è agitata fino a che non si nota ulteriore dissoluzione e, se è presente un residuo, è decantata o filtrata mentre è trasferita in un matraccio da 1 litro. Infine è portata a volume con acqua distillata di qualità analitica. Il titolo esatto della soluzione ottenuta dipende dalla qualità del sale impiegato e dalla cura con cui è eseguita la procedura di preparazione.

La soluzione è stabile per molto tempo, ma è stato riportato che impurezze di fosfato presenti nel sale di partenza provocano la lenta precipitazione di piccole quantità di cerio fosfato, e ciò potrebbe alterare il titolo della soluzione. Le soluzioni di cerio solfato sono di norma standardizzate per titolazione contro una quantità nota di acido arsenioso. Nella procedura di standardizzazione lo standard primario è l'ossido arsenioso,  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}\downarrow)$ , che è facilmente reperibile in un elevato grado di purezza.  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}\downarrow)$  è essiccato prima dell'uso per due ore a 105-110°C, e quindi raffreddato in un essiccatore. Circa 0.15-0.2 g di ossido arsenioso sono accuratamente pesati e trasferiti in una beuta per titolazione, a cui vengono poi aggiunti 10-15 ml di soluzione di idrossido di sodio 2M.  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}\downarrow)$  è quindi completamente dissolto per gentile riscaldamento. La soluzione risultante è poi acidificata con 25 ml di una miscela di 1 parte di acido solforico concentrato e 5 parti di acqua, e finalmente è portata a circa 100 ml con acqua. La soluzione nella beuta contiene a questo punto un numero di moli di Arsenico(+3) esattamente noto e pari al doppio del numero di moli di  $\text{As}_2\text{O}_3$  pesati inizialmente.

Prima della titolazione finale di standardizzazione, che è basata sulla reazione  $2\text{Ce}(\text{+4}) + \text{As}(\text{+3}) \rightleftharpoons 2\text{Ce}(\text{+3}) + \text{As}(\text{+5})$  si aggiungono alcune gocce di una soluzione 0.01 M di tetrossido di osmio in 1 M acido solforico, per catalizzare la reazione, che altrimenti procede lentamente, e alcune gocce di soluzione di Ferroina come indicatore. La soluzione è titolata fino a che il colore rosso - arancio intenso della Ferroina cambia all'azzurro pallido.

eccedere circa 1 M poiché questo indicatore si decompone a pH più bassi.

La titolazione del Ferro(+2) con Cerio(+4) può essere invertita, e una soluzione contenente Cerio(+4) può essere titolata in riduzione con una soluzione standard di Ferro(+2). Ciò è utile nella pratica poiché molti riducenti reagiscono lentamente con il Cerio(+4) e non possono essere titolati direttamente. Questo è, per esempio, il caso di Cromo(+3), Vanadio(+4), acido idrazoico ( $\text{HN}_3$ ), idrossilammina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), etc.. Questi riducenti possono essere determinati facendoli reagire con un eccesso noto di Cerio(+4), e il Cerio(+4) residuo può essere retrotitolato con Ferro(+2). La quantità di riducente è ottenuta dalla differenza fra il Cerio(+4) totale e quello residuo determinato nella retrotitolazione. In questo modo possono anche essere determinati il glucosio e gli zuccheri riducenti.

L'acqua ossigenata può essere titolata direttamente con Cerio(+4), in acido nitrico, cloridrico o acetico sulla base della reazione di titolazione  $2\text{Ce}(\text{+4}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ce}(\text{+3}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+$ . L'indicatore usato è la Ferroina ma, se la soluzione titolata è incolore, la titolazione può anche essere arrestata all'apparire della colorazione giallo pallido del Cerio(+4).

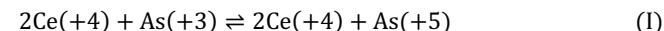
L'ossalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , può anche essere determinato direttamente in  $\approx 1$  M HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HClO}_4$  usando la Ferroina o la nitroFerroina come indicatore. La titolazione è condotta a una temperatura di 70 – 75 °C. La titolazione dell'ossalato con Cerio(+4) può essere utilizzata per la determinazione indiretta del bario, previa precipitazione di  $\text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s}\downarrow)$ , separazione e ridissoluzione.

////

**ESEMPIO I**

Una soluzione di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  venne standardizzata contro 50 ml di una soluzione stock di acido arsenioso contenente 1.5230 g/l di  $\text{As}_2\text{O}_3$  (PM = 197.84 uma). Al viraggio al celeste della ferroina erano stati aggiunti 17.0 ml di soluzione standard di  $\text{Ce}^{4+}$ . Qual è il titolo della soluzione di cerio solfato?

In 50 ml di soluzione 1.5230 g/l di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vi sono  $0.050 \times 1.5230 = 0.07615$  g di  $\text{As}_2\text{O}_3$ , che corrispondono a  $0.07615/197.84 = 3.849 \times 10^{-4}$  moli. Nella soluzione titolata vi sono quindi  $2 \times 3.849 \times 10^{-4} = 7.698 \times 10^{-4}$  moli di Arsenico(+3) (i.e.,  $\text{HASO}_2$ ). La reazione abbreviata di titolazione dell'arsenico (+3) con Cerio(+4) ha la seguente stechiometria:



Ciò implica che al punto equivalente il numero di moli di Cerio(+4) aggiunti sono il doppio del numero di moli di As(+3) nella soluzione titolata. Si ha:

$$\text{moli di Cerio}(\text{+4}) \text{ in } 17.0 \text{ ml di soln standard} = 2 \times 7.698 \times 10^{-4} = 0.001540 \text{ moli} \quad (\text{II})$$

Il titolo della soluzione standard di Cerio solfato è quindi:

$$\text{Titolo soluzione standard } \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0.001540 \text{ moli}/0.0170 = 0.0905 \text{ M} \quad (\text{III})$$

////

## ESEMPIO II

Un campione di 0.320 g di ossido contenente ferro venne dissolto in HCl e il ferro nella soluzione venne completamente ridotto a Ferro(+2) con il riduttore di Walden. Per la titolazione del Ferro(+2), fino al viraggio della Ferroina, con la soluzione standard di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  dell'esempio precedente ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0.0905 \text{ M}$ ) furono impiegati 43.6 ml. Qual è la percentuale di ferro nell'ossido analizzato?

In 0.0436 litri di soluzione 0.0905 M di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  vi sono  $0.0905 \times 0.0436 = 0.00395$  moli di Cerio(+4). Questo è anche il numero di moli di Ferro(+2) presenti nel campione analizzato, poiché il rapporto di reazione fra il Cerio(+4) e il Ferro(+2) nella reazione di titolazione è 1:1. Quindi, nel campione analizzato (0.320 g) vi sono  $0.00395 \times (\text{Fe}) = 0.00395 \times 55.845 = 0.220 \text{ g}$  di ferro. Ciò corrisponde a una percentuale di ferro:

$$\% \text{ di Fe nel campione} = \frac{0.220 \text{ g}}{0.320} \times 100 = 68.8\%$$

////

## Problema I

Una soluzione incolore di acido ossalico  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , può essere titolata cerimetricamente fino all'apparire della colorazione gialla di  $\text{Ce}^{4+}$ . Un campione di 0.250 g di ossalato di sodio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , PM = 134.0 uma) dissolto in acido solforico venne titolato con la soluzione standard di  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  dell'Esempio I (0.0905 M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ). Quanti ml di titolante sono necessari per raggiungere il punto equivalente? Considera che in ambiente acido  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  è ossidato a  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

Risposta:  $V_{\text{eq}} = 41.2 \text{ ml}$ .

## Problema II

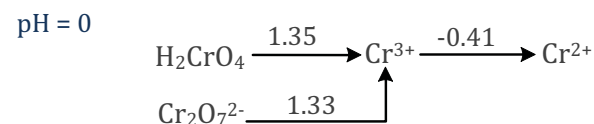
Per la titolazione del Ferro(+2) (usando la Ferroina come indicatore) in 50 ml di soluzione acida per HCl vennero impiegati 45.0 ml di una soluzione standard 0.1000 M di Cerio(+4). Qual è il pE della soluzione titolata, a 25 °C, dopo che sono stati aggiunti 22.5 ml di titolante? Quale sarebbe il pE se si aggiungessero 90 ml di titolante? ( $E_{\text{Fe}^{(+3)} \rightarrow \text{Fe}^{(+2)}}^{\text{O}'} = 0.732 \text{ volt}$ ;  $E_{\text{Ce}^{(+4)} \rightarrow \text{Ce}^{(+3)}}^{\text{O}'} = 1.28 \text{ volt}$ ).

Risposta: pE = 12.4; pE = 21.6.

7.4 Titolazioni con Potassio Dicromato,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

Le soluzioni standard di dicromato, impiegate come titolanti in *dicromatometria*, sono preparate dal sale  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s} \downarrow)$ , che è commercialmente disponibile nel grado di purezza di uno standard primario e sono stabili indefinitamente. Per ragioni storiche in molti laboratori sono adoperate soluzioni standard 0.01667 M di dicromato ( $\equiv 0.1 \text{ N}$ ), che sono preparate dissolvendo 4.9035 g di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ultrapuro in un litro di acqua. Prima della pesata il sale, ridotto a una fine polvere in un mortaio di vetro, è essiccato a 140-150 °C e raffreddato in un essiccatore.

Il Cromo(+6) è un ossidante energetico in soluzioni acide, sia se presente nella forma dimerica,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , che come acido cromico,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , come si vede dal seguente diagramma di Latimer:



In pratica, tuttavia, il Cromo(+6) è un agente ossidante notevolmente meno energetico del permanganato e del Cerio(+4), poiché il potenziale standard formale  $\text{Cr}^{(+6)} \rightarrow \text{Cr}^{(+3)}$  in HCl,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è significativamente più basso dei potenziale standard  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  (vedi Schema2):

| Conc. molare | HCl    | Conc. molare | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | Conc. molare | $\text{HClO}_4$ |
|--------------|--------|--------------|-------------------------|--------------|-----------------|
| 0.1          | 0.93 V | 0.1          | 0.92 V                  | 0.1          | 0.84 V          |
| 0.5          | 0.97 V | 0.5          | 1.08 V                  | 1            | 1.025 V         |
| 1            | 1.00 V | 4            | 1.15 V                  |              |                 |
| 2            | 1.05 V |              |                         |              |                 |
| 3            | 1.08 V |              |                         |              |                 |

Schema 2 – Potenziali standard formali  $E_{\text{Cr}^{(+6)} \rightarrow \text{Cr}^{(+3)}}^{\text{O}'}$ , volt, in acidi forti.

La forza ossidante del dicromato declina velocemente all'aumentare del pH e le sue reazioni procedono spesso lentamente. Tutto ciò limita gli impieghi del dicromato a poche specifiche applicazioni, come, per esempio, la determinazione del Ferro(+2), sulla base della reazione di titolazione  $\text{Cr}^{(+6)} + 3\text{Fe}^{(+2)} \rightleftharpoons \text{Cr}^{(+3)} + 3\text{Fe}^{(+3)}$  che può essere eseguita anche in acido cloridrico, dove l'impiego del permanganato può creare qualche problema. L'equazione della curva di titolazione del Ferro(+2) con soluzione standard di dicromato in 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  è stata derivata al § 6.2.1 e la corrispondente curva di titolazione, sotto condizioni tipiche, si può vedere nella Figura6.5.

La possibilità di determinare accuratamente il Ferro(+2) con dicromato e viceversa, anche in presenza di cloruro, è alla base di un certo numero di metodi indiretti per la determinazione di sostanze ossidanti e riducenti.

Per determinare gli ossidanti in grado di ossidare quantitativamente il Ferro(+2) a Ferro(+3), si aggiunge un numero di moli noto di Ferro(+2), e l'eccesso è titolato con la soluzione standard di dicromato. La concentrazione dell'analita viene calcolata dalla differenza fra il Ferro (+2) aggiunto e il Ferro (+2) residuo, tenuto conto della stechiometria della reazione di riduzione dell'analita da parte del Ferro(+2).

I riducenti che riducono quantitativamente il Ferro(+3) e Ferro(+2) sono trattati con un eccesso di Ferro(+3). Il Ferro(+2) formato è titolato con dicromato. In alternativa, si può aggiungere alla soluzione di riducente un eccesso noto di soluzione standard di dicromato, e, dopo che la reazione fra il dicromato e il riducente è completa, si può

determinare il dicromato in eccesso retrotitolando con una soluzione standard di Ferro(+2). Questo metodo è impiegato nell'analisi delle acque per determinare il COD (*Chemical Oxygen Demand*) che è una misura del contenuto totale di sostanze riducenti (organiche e inorganiche) di un campione di acqua e, quindi, del suo carico di sostanze estranee. Per determinare il COD il campione di acqua è bollito per 2 ore con una miscela di acido solforico e dicromato contenente una quantità nota di  $K_2Cr_2O_7$ . Il contenuto di riducenti del campione è misurato dalla quantità di dicromato consumato nel processo, che è misurato retrotitolando il dicromato residuo con una soluzione standard di Ferro(+2).

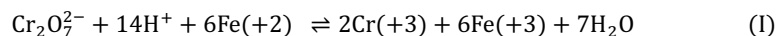
Durante la titolazione del Ferro(+2) con dicromato risultati soddisfacenti si possono ottenere solo in presenza di acido fosforico. L'acido fosforico, abbassa il potenziale formale della coppia  $Fe(+3) \rightarrow Fe(+2)$  (a causa della formazione di complessi del Ferro(+3) con il fosfato), e il punto equivalente della titolazione si sposta a potenziali più bassi ed è meglio definito. L'indicatore consigliato è l'acido difenilamminosolfonico, che è aggiunto nella misura di circa 10 gocce di soluzione allo 0.2% per ogni 50 ml di soluzione titolata. Il cambiamento di colore al punto di fine è da verde (che è il colore di  $Cr^{3+}$ ) a blu - violetto intenso ed è molto netto.

////

#### ESEMPIO I

Un campione impuro di  $Pb_3O_4$  ( $\equiv PbO_2 \cdot 2PbO$ , PM = 685.6) del peso di 1 g è dissolto in 25 ml di  $H_2SO_4$  6 M e alla soluzione vengono aggiunti 20 ml di una soluzione 0.200 M di  $FeSO_4$ . Il piombo nello stato di ossidazione +4 è completamente ridotto dal Ferro(+2) a piombo nello stato di ossidazione +2. L'eccesso di Ferro(+2) è titolato con 15.5 ml di soluzione standard di dicromato 0.0167 M. Qual è la percentuale di  $Pb_3O_4$  nel campione.

Alla soluzione vengono complessivamente aggiunti  $0.200 \times 0.020 = 0.00400$  moli di Ferro(+2). Dopo la reazione con il piombo il Ferro(+2) rimasto nella soluzione è pari a 6 volte il numero di moli di dicromato impiegato nella titolazione. Infatti, la reazione fra dicromato e Ferro(+2) è la seguente:



Quindi le moli di Ferro(+2) consumato dalla reazione con il Piombo (+4) risultano essere:

$$\text{moli Ferro(+2) consumati da Piombo(+4)} = 0.00400 - 6 \times 0.0167 \times 0.0155 = 0.00244 \text{ moli}$$

Poiché occorrono 2 moli di Ferro(+2) per ridurre 1 mole di Piombo(+4) a Piombo(+2), nel campione analizzato vi sono  $0.00244/2 = 0.00122$  moli di Piombo(+4), che corrispondono ad altrettante moli di  $Pb_3O_4$ .  $0.00122$  moli di  $Pb_3O_4$  corrispondono a  $0.00122 \times 685.6 = 0.836$  g. Si può vedere quindi che la percentuale di  $Pb_3O_4$  nel campione analizzato (1 grammo) è 83.6%.

////

#### Problema I

Una soluzione contenente 25.00 grammi per litro di  $K_2Cr_2O_7$  (PM = 294.18 uma) è usata per titolare una soluzione che contiene 3.402 grammi di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (PM = 278.01 uma) in presenza di acido difenilamminosolfonico come indicatore (viraggio dal verde al blu violetto). Qual è il volume di soluzione di dicromato consumato nella titolazione?

Risposta:  $V_{eq}(K_2Cr_2O_7)$ : 24.00 ml.

#### Problema II

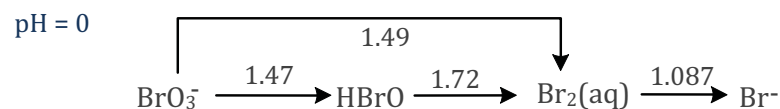
Un campione di ossido di ferro che pesa 0.100 grammi è dissolto in acido. Tutto il ferro è portato allo stato di ossidazione +2 trattando con una soluzione di cloruro stannoso ( $SnCl_2$ ). Il cloruro stannoso in eccesso è rimosso aggiungendo cloruro mercurico ( $HgCl_2$ ). Infine la soluzione è titolata con 12.94 ml di soluzione standard di dicromato di potassio 0.01667 M. Qual è la formula dell'ossido  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  o  $Fe_3O_4$ ?

Risposta:  $Fe_3O_4$

### 7.5 Titolazioni con Potassio Bromato, $KBrO_3$

Una soluzione standard 0.01667 M ( $\equiv 0.1$  N) di bromato di potassio,  $KBrO_3$ , è facilmente preparata pesando, dopo essiccazione per due ore a  $140^\circ C$ , 2.7835 g di  $KBrO_3$  di qualità standard primario, e sciogliendolo in acqua distillata, di qualità analitica, fino al volume di un matraccio da 1 litro. Se fosse necessario,  $KBrO_3$  può essere ulteriormente purificato per ricristallizzazione da acqua, poiché la sua solubilità è solo 31 g per litro a  $0^\circ C$ . Il potassio bromato è un sale stabile, e anche le sue soluzioni sono dotate di eccellente stabilità. E' stato riportato che il titolo di una soluzione di bromato era variato di solo 1 parte per mille in un anno.

La soluzione standard di  $KBrO_3$  è un titolante molto conveniente in ossidimetria, poiché il bromato è un potente agente ossidante come si può giudicare dal seguente diagramma di Latimer:

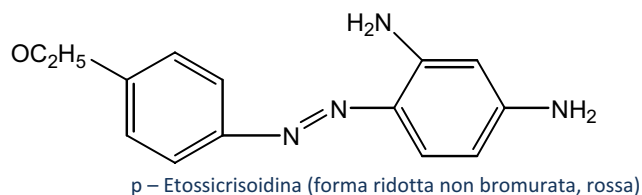


L'acido ipobromoso,  $HBrO$ , è instabile, e il bromato comproporziona con il bromuro poiché sia la sottrazione a sinistra della freccia  $HBrO \rightarrow Br_2(aq)$ , sia la sottrazione a destra della freccia  $BrO_3^- \rightarrow Br_2(aq)$ , nel diagramma di Latimer, danno risultati positivi. La riduzione del bromato procede, quindi fino a bromo o a bromuro. Le titolazioni con bromato, *bromatometria*, sono, analogamente alle titolazioni con permanganato, Cerio(+4) e dicromato, eseguite in ambiente acido ( $pH \lesssim 0$ ) per acido cloridrico, solforico o perclorico. Nella prima parte di una titolazione bromatometrica, con la maggior par-

te dei riducenti, è formato bromuro. Alla fine della titolazione il bromato aggiunto in eccesso comproporziona con il bromuro, prodotto durante la titolazione dalla riduzione del bromato, per produrre bromo secondo la reazione  $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \quad | \log K = 34.0$ .

Il bromo in soluzione è di colore giallo pallido e, se la soluzione è incolore, la comparsa della colorazione del bromo può servire per arrestare la titolazione. In alternativa, è disponibile un congruo numero di *indicatori per bromatometria*. Un indicatore per bromatometria è, di solito, una sostanza colorata che subisce una reazione di bromurazione irreversibile da parte del bromo, prodotto dalla reazione  $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$  alla fine della titolazione. Questo tipo di indicatori per bromatometria sono, in sostanza, composti colorati che rivelano la presenza di bromo nella soluzione titolata. L'indicatore ideale per bromatometria non dovrebbe essere bromurato troppo velocemente, poiché in tal caso il rischio di un arresto prematuro della titolazione è molto alto. L'indicatore può, infatti, reagire con il bromo transiente che si sviluppa localmente nella soluzione nel punto dove cade la goccia di titolante; un tale evento modifica irreversibilmente il colore dell'indicatore dando l'impressione che il punto di fine sia stato raggiunto. D'altra parte, la reazione di bromurazione non può essere troppo lenta, il che produrrebbe l'errore opposto. Infatti, un ritardo del viraggio dell'indicatore induce automaticamente un arresto tardivo della titolazione.

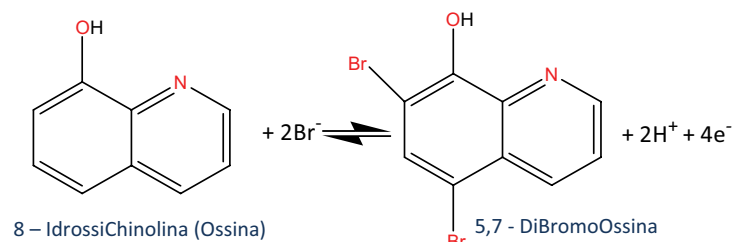
Il metilarancio e il rosso metile, che sono di colore rosso nell'ambiente acido della bromatometria, sono decolorati per bromurazione e sono stati fra i primi indicatori bromatometrici a essere usati. Con questi indicatori la titolazione bromatometrica è arrestata alla scomparsa della colorazione rossa dell'indicatore nella soluzione titolata. Un interessante indicatore per bromatometria, che funziona sulla base di un meccanismo redox reversibile, è la para-etossicrisoidina:



Questa sostanza, che, analogamente al metilarancio e al rosso metile, è anche un indicatore AcidoBase (con un intervallo di viraggio fra pH 3.5 e 5.5), è di colore rosso sotto le condizioni acide della bromatometria. Durante la titolazione bromatometrica essa cattura le tracce di bromo formate localmente e il suo colore rosso, invece di scomparire, s'intensifica a seguito della reazione di bromurazione irreversibile. La sostanza bromurata si comporta come un indicatore redox reversibile, che nella forma ossidata,  $^{\text{ox}}\text{In}$ , (che si produce alla fine della titolazione bromatometrica) è incolore. Quindi, usando questo indicatore la soluzione passa da un colore rosso profondo di  $^{\text{rx}}\text{In}$  al giallo

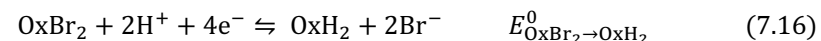
pallido del bromo alla fine della titolazione, a seguito del brusco aumento del pE, secondo il meccanismo tipico degli indicatori redox. La titolazione con bromato è stata utilizzata per la determinazione fra l'altro dell'Arsenico(+3), Antimonio (+3), idrazina e Tallio(+1). L'idrazina è determinata in ambiente acido per titolazione diretta con bromato sulla base della reazione:  $2\text{BrO}_3^- + 3\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + 3\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \quad | \varepsilon^0 \approx 1.6 \text{ V}$ . La determinazione bromatometrica del Tallio(+1) è stata presentata e discussa al § 6.2.3 e le curve di titolazione del Tallio(+1) in  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HCl}$  si possono vedere nella Figura 6.8 e Figura 6.9.

Molte *sostanze organiche insature* si possono ossidare in presenza di bromuro attraverso una semireazione di ossidazione in cui la sostanza ossidata acquista bromo e perde idrogeno (*semireazione di bromurazione*). Per esempio, la semireazione di bromurazione della 8-Idrossichinolina è presentata nello Schema 3.

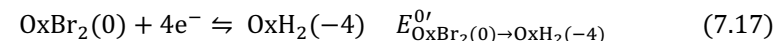


Schema 3 - Semireazione di bromurazione dell'Ossina

Se si indica la forma ossidata e bromurata di una sostanza insatura, come la 5,7 - Di-bromoOssina, con  $\text{OxBr}_2$ , e la forma ridotta, come la 8-Idrossichinolina, con  $\text{OxH}_2$ , la semireazione di bromurazione di una generica sostanza organica insatura avrà la forma generale  $\text{OxH}_2 + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{OxBr}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ , che, scritta come al solito nel verso della riduzione, assume la forma:



Se a  $\text{OxBr}_2$  è attribuito numero di ossidazione zero,  $\text{OxH}_2$  avrà numero di ossidazione -4 e la semireazione (7.16) si può scrivere:

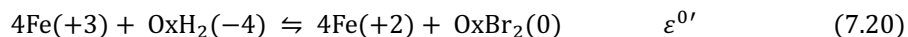


Il potenziale standard formale  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0r}$  è così definito:

$$E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0r} = E_{\text{OxBr}_2 \rightarrow \text{OxH}_2}^0 - \frac{1}{2}\text{pH} - \frac{1}{2}\log[\text{Br}^-] \quad (7.18)$$

Quindi, il potenziale standard formale della semireazione  $\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)$  può essere modulato modificando il pH della soluzione e la concentrazione del bromuro. Un eccesso di bromuro favorisce l'ossidazione  $\text{OxH}_2(-4) \rightarrow \text{OxBr}_2(0)$  poiché diminuisce il potenziale standard formale (i.e.,  $\text{OxH}_2(-4)$  diventa un riducente più forte). In ogni caso

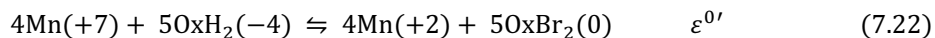
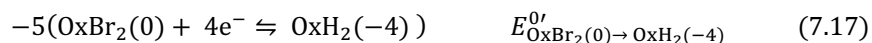
se l'ambiente chimico ha un'opportuna composizione,  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0'}$  può facilmente raggiungere valori sufficientemente bassi da consentire la titolazione di  $\text{OxH}_2(-4)$  anche con un ossidante blando, come una soluzione standard di Ferro(+3). La titolazione corrispondente sarà, quindi, basata sul seguente schema di semireazioni omogenee:



Se  $\varepsilon^{0'}$  ha un valore sufficientemente alto, per esempio 0.5 volt o più, allora  $\text{OxH}_2$  potrà essere accuratamente titolata con una soluzione standard di  $\text{Fe}(+3)$ .

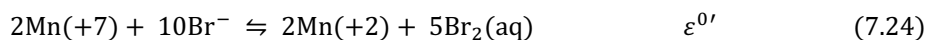
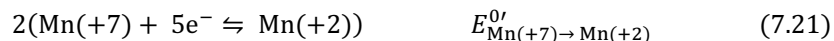
Se la titolazione è condotta a un  $\text{pH} \approx 0$  e in  $\approx 1 \text{ M}$   $\text{KBr}$ , ciò significa, in pratica, che il potenziale standard formale  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0'}$  e il potenziale standard  $E_{\text{OxBr}_2 \rightarrow \text{OxH}_2}^{0'}$  non devono eccedere circa 0.2 volt, che è un valore rappresentativo del potenziale standard della semireazione di bromurazione  $\text{OxBr}_2 \rightarrow \text{OxH}_2$  di molte comuni sostanze insature. La curva di titolazione, che è omogenea, e il pE del punto equivalente possono essere facilmente calcolati dai potenziali standard formali  $E_{\text{Fe}(+2) \rightarrow \text{Fe}(+3)}^{0'}$  e  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0'}$ .

Se si usa, invece, il permanganato come titolante, al posto del Ferro(+3), lo schema della titolazione si modifica come segue:

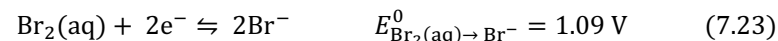


La modifica dei coefficienti delle semireazioni non introduce particolari difficoltà nella comprensione e nel calcolo, in quanto la titolazione resta omogenea.

Tuttavia, sorge la difficoltà che il permanganato è, in generale in grado di ossidare il bromuro presente in eccesso nella soluzione, e ciò aggiunge allo schema di titolazione una seconda reazione redox:



Quindi, la curva di titolazione deve essere calcolata sulla base delle tre semireazioni (7.21), (7.17) e (7.23):



Evidentemente, la semireazione  $\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)$ , che ha un potenziale standard molto più basso della riduzione  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$ , avverrà per prima, a bassi pE, e la curva di titolazione, fino al punto equivalente, non sarà modificata rispetto a quella calcolata considerando solo le semireazioni  $\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)$  e  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$ . Tuttavia, differenze nella curva di titolazione e nella composizione della soluzione sono da prevedere ad alti pE quando avrà luogo la reazione redox (7.24),  $2\text{Mn}(+7) + 10\text{Br}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}(+2) + 5\text{Br}_2$ , che è favorita dall'eccesso di bromuro (presente nella soluzione per promuovere la bromurazione di  $\text{OxH}_2$  che avviene nella prima parte della titolazione). Cionondimeno, tale evenienza non modifica il significato dell'unico punto equivalente previsto sulla curva di titolazione e connesso con la reazione (7.22),  $4\text{Mn}(+7) + 5\text{OxH}_2(-4) \rightleftharpoons 4\text{Mn}(+2) + 5\text{OxBr}_2(0)$ . Quindi, in definitiva, il disturbo prodotto dalla semireazione disomogenea  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$  può essere ignorato, almeno da questo punto di vista. La Figura 7.5A, che mostra le curve di titolazione di 0.010 M  $\text{OxH}_2$  con 0.02 M  $\text{KMnO}_4$  in 1 M  $\text{HCl} + 1 \text{ M}$   $\text{KBr}$ , conferma sostanzialmente questa previsione. Nella Figura 7.5A, oltre la curva di titolazione calcolata assumendo le tre semireazioni  $\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)$ ,  $\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)$  e  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$ , è anche tracciata un'ipotetica curva calcolata escludendo la semireazione  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$ . Si può vedere che le due curve di titolazione sostanzialmente coincidono a bassi pE, come previsto qualitativamente, ed entrambe hanno un punto equivalente a  $V_{\text{eq}} = 20.0 \text{ ml}$ . Tuttavia, la semireazione  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$  sposta il pE<sub>eq</sub> verso bassi pE e modifica drammaticamente la forma della curva di titolazione dopo il punto equivalente. Ciò è dovuto all'instaurarsi della reazione  $2\text{Mn}(+7) + 10\text{Br}^- \rightleftharpoons 2\text{Mn}(+2) + 5\text{Br}_2(\text{aq})$  che produce bromo e mitiga la salita del pE. Ciò si può vedere nella Figura 7.5B, che mostra l'evoluzione della concentrazione del bromo nella soluzione titolata.  $\text{Log}[\text{Br}_2(\text{aq})]$  riproduce durante la titolazione lo stesso andamento del pE e subisce un repentino aumento in corrispondenza del momento in cui  $\text{OxH}_2(-4)$  è stato esaurito dalla reazione  $4\text{Mn}(+7) + 5\text{OxH}_2(-4) \rightleftharpoons 4\text{Mn}(+2) + 5\text{OxBr}_2(0)$ .

Quindi, in definitiva, a parte lo spostamento verso bassi pE del punto equivalente (di cui si deve ovviamente tener conto nella scelta dell'indicatore) la semireazione  $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-$  non introduce particolari inconvenienti, e una varietà di sostanze organiche insature possono essere titolate con permanganato in una soluzione acida e in eccesso di bromuro, arrestando la titolazione a un pE nell'immediato intorno di 7. Anzi, la formazione di bromo alla fine della titolazione può persino essere utile per segnalare la fine della titolazione, poiché consente di usare uno degli indicatori irreversibili per bromatometria che sono decolorati dal bromo, come il metilarancio, il rosso metile o la p-etossicrisoidina. Se si usano questi indicatori, che sono inizialmente rossi, la titolazione viene continuata fino alla scomparsa del colore rosso, come detto in precedenza.

La flessibilità delle semireazioni, almeno in astratto e assumendo che l'equilibrio venga raggiunto rapidamente dopo ogni aggiunta di titolante, è tale che la potente meto-



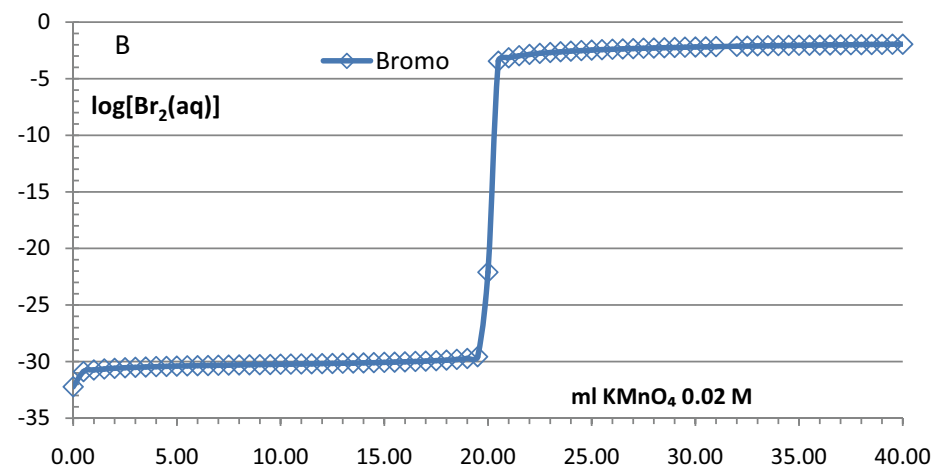
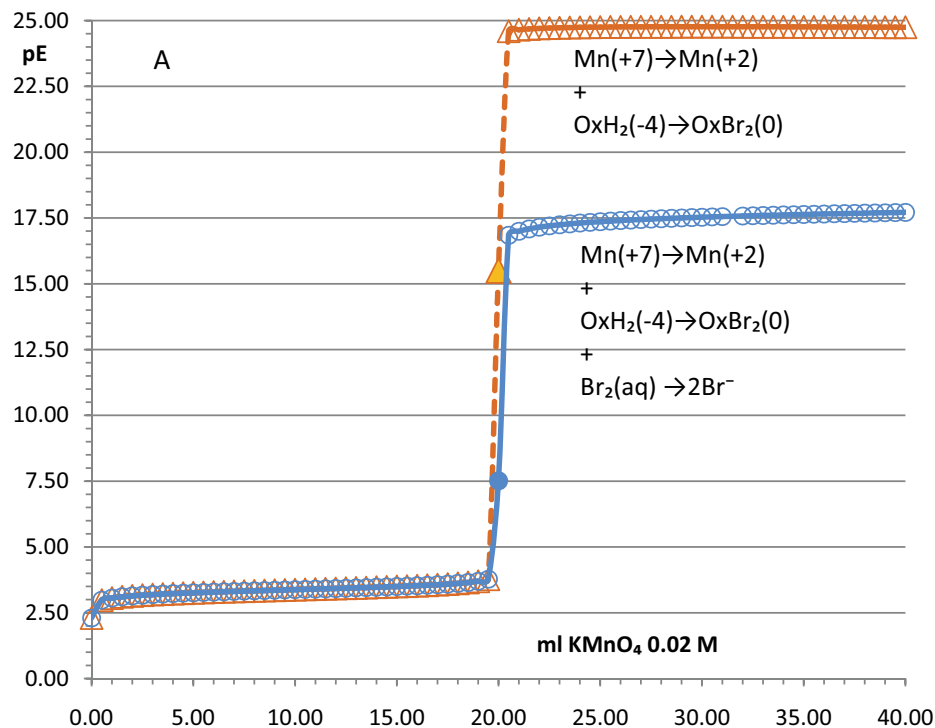


Figura 7.5 →A: Curva di titolazione pE→V<sub>t</sub> di 50 ml di OxH<sub>2</sub> 0.01 M con soluzione standard 0.02 M di KMnO<sub>4</sub> in 1 M HCl + 1 M KBr. Sono stati assunti i seguenti potenziali standard:  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0r} = 0.2$  V;  $E_{\text{Mn}(+7) \rightarrow \text{Mn}(+2)}^{0r} = 1.46$  V;  $E_{\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}^-}^0 = 1.09$  V. →B: aumento della concentrazione di bromo durante la titolazione. Calcoli eseguiti con *WinRedox*.

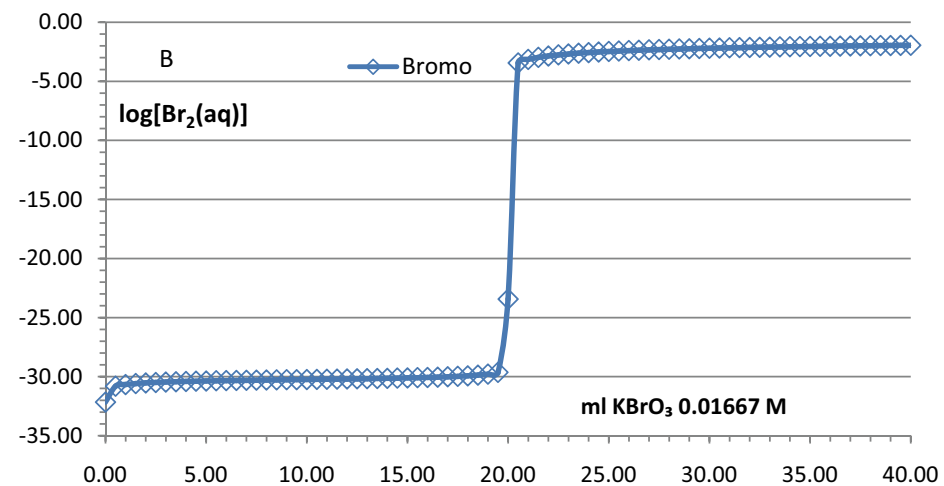
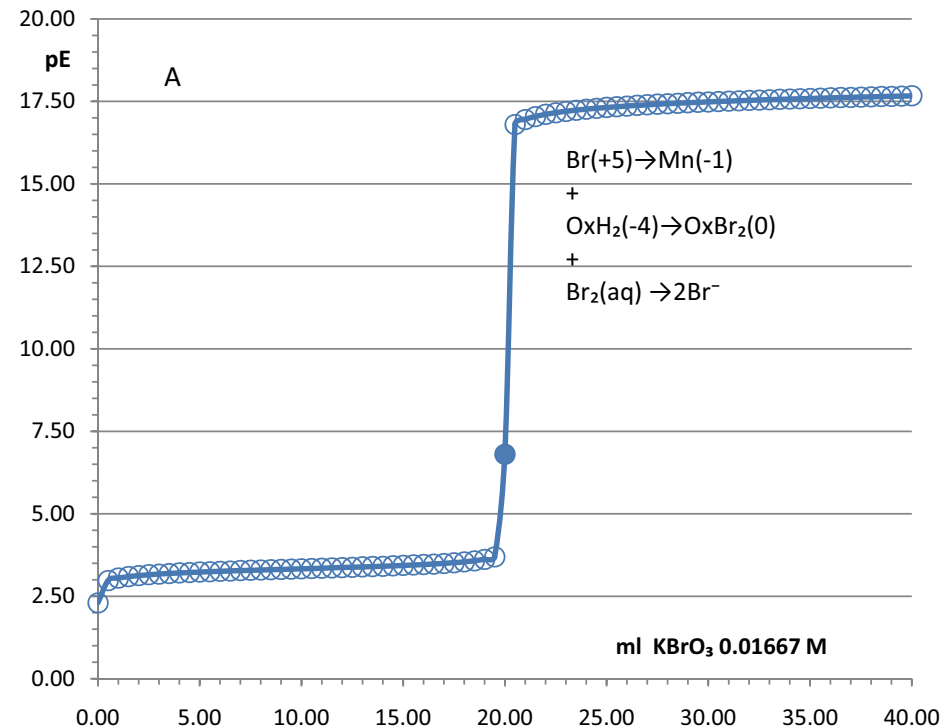


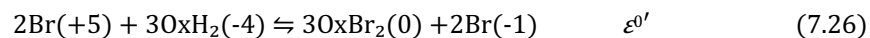
Figura 7.6 →A: Curva di titolazione teorica pE→V<sub>t</sub> di 50 ml di OxH<sub>2</sub> 0.01 M con soluzione standard 0.01667 M di KBrO<sub>3</sub> in 1 M HCl + 1 M KBr. Sono stati assunti i seguenti potenziali standard:  $E_{\text{OxBr}_2(0) \rightarrow \text{OxH}_2(-4)}^{0r} = 0.2$  V;  $E_{\text{Br}(+5) \rightarrow \text{Br}(-1)}^{0r} = 1.41$  V;  $E_{\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}^-}^0 = 1.09$  V. →B: evoluzione di log[Br<sub>2</sub>] durante la titolazione. Le curve sono state calcolate con *WinRedox*.



dologia permanganometrica descritta sopra, che può essere impiegata per il dosaggio di un numero molto grande di sostanze organiche, è trasformata in una metodologia bromatometrica semplicemente sostituendo alla soluzione standard 0.02 M di  $\text{KMnO}_4$ , una soluzione standard 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$ . Infatti, bromato e permanganato sono ossidanti di forza paragonabile e una soluzione 0.02 M di  $\text{KMnO}_4$  è equivalente a una soluzione 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$  dal punto di vista della *capacità ossidante*, in quanto entrambe le soluzioni sono 0.1 N. In definitiva, si può fare la facile previsione che se la soluzione della Figura 7.5A (i.e., 50 ml di  $\text{OxH}_2$  0.01 M + 1 M HCl + 1 M KBr) viene titolata con 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$ , si otterrà ancora un punto equivalente a 20 ml e a un  $pE_{\text{eq}}$ , presumibilmente, nell'immediato intorno di 7. Da un punto di vista teorico, il passaggio dalla permanganometria alla bromatometria richiede la sostituzione della semireazione (7.22),  $\text{Mn}(+7) + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(+2)$ , con la semireazione (7.25):



e delle reazioni (7.22) e (7.24) con le reazioni (7.26) e (7.27):



Evidentemente, nella procedura bromatometrica il bromo verrebbe prodotto dalla reazione (7.27) che è la reazione di decomposizione di bromato e bromuro. La Figura 7.6, che è stata calcolata con *WinRedox*, è così sorprendentemente simile alla Figura 7.5, da confermare pienamente questa facile previsione.

Nella pratica, la titolazione con  $\text{KBrO}_3$  è di gran lunga quella più usata per il dosaggio di un gran numero di sostanze organiche insature, che spesso hanno attività farmacologiche e sono i principi attivi di molti medicinali. Ciò può essere giustificato. Rispetto alla permanganometria, la bromatometria ha il vantaggio che le soluzioni di  $\text{KBrO}_3$  sono facili da preparare e sono stabili indefinitamente. Dal punto di vista della chimica che avviene nella soluzione la riduzione di  $\text{BrO}_3^-$  produce bromuro, che è una specie già presente in eccesso nella soluzione titolata, mentre la riduzione di  $\text{MnO}_4^-$  produce una nuova specie,  $\text{Mn}^{2+}$ , che può anche avere effetti indesiderati.

Questa potente metodologia bromatometrica è, tuttavia, talvolta, limitata dalla lentezza della reazione di bromurazione, che può decorrere a completezza solo su tempi dell'ordine di alcune decine di minuti (una scala dei tempi non adatta a una titolazione). Tale ostacolo si può spesso superare titolando lentamente e/o a una temperatura più elevata di quella ambiente. O si può ricorrere a una metodologia indiretta, in cui un volume misurato di soluzione standard di bromato è aggiunto alla soluzione titolata insieme con un eccesso di bromuro di potassio, in modo da produrre un numero di moli noto, ma in eccesso, di bromo nella soluzione titolata attraverso la decomposizione  $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dopo un congruo periodo di tempo, e quando la reazione di bromurazione del titolato è decorsa a completezza, viene determinato l'eccesso di bromo nella soluzione, e la quantità di titolato ottenuta dalla differenza

fra il bromo totale generato *in situ* dal bromato ( $5\text{Br}^- + \text{Br}(+5) \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq})$ ) e quello rimasto nella soluzione dopo che è decorsa la reazione di bromurazione ( $2\text{Br}_2(\text{aq}) + \text{OxH}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{OxBr}_2 + 2\text{H}^+$ ). Il metodo preferito per la determinazione del bromo è via una titolazione *per sostituzione* con iodio, il quale è poi determinato in riduzione con una soluzione standard di tiosolfato di sodio ( $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ). In pratica, si aggiunge ioduro di potassio alla soluzione contenente il bromo da determinare, in modo che la reazione  $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2$  |  $\varepsilon^0 \approx 0.4 \text{ V}$  produca nella soluzione un numero di moli di iodio pari al numero di moli di bromo.

Il modo di operare può essere come segue. La sostanza insatura è dissolta in un poco di acqua, di acido o di soda. Si aggiunge con una buretta un eccesso controllato di soluzione 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$ , un eccesso di  $\text{KBr}(s \downarrow)$  misurato a vista, e 5-10 ml di HCl concentrato. Si agita e si attende che l'analita reagisca con il bromo prodotto dalla decomposizione di bromato e bromuro (una mmole di bromato produce tre mmoli di bromo). Si aggiunge  $\text{KI}(s \downarrow)$ , misurato a vista, e lo iodio liberato è titolato in riduzione con una soluzione standard di tiosolfato di sodio (1 mmole di iodio, che corrisponde a 1 mmol di bromo residuo, consuma 2 mmoli di tiosolfato). Il numero di mmoli di  $\text{OxH}_2$  si calcola dalla seguente relazione in cui i dati usati sono il volume e la concentrazione della soluzione standard di potassio bromato, la concentrazione della soluzione standard di tiosolfato e il volume equivalente della titolazione dello iodio con tiosolfato:

$$\text{mmolOxH}_2 = \frac{1}{2} \left( 3C_{\text{KBrO}_3} \times V_{\text{KBrO}_3} - \frac{1}{2} C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})_{\text{eq}} \right)$$

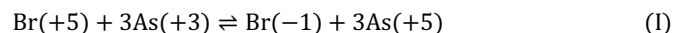
La determinazione per bromurazione della 8-idrossichinolina (ossina) con bromato è stata molto feconda di applicazione nell'analisi quantitativa inorganica. Questo composto forma precipitati molto insolubili e stechiometrici con una varietà di metalli, che possono essere precipitati completamente dalle loro soluzioni come ossinati. Ciò è stato già anticipato nel § 8.1. La lista dei metalli che formano ossinati insolubili è piuttosto lunga e include metalli comuni come Mg, Ca, Ferro(+3), Pb e Zn, e metalli meno comuni come Th, U e Ti. Tutti questi metalli possono essere determinati indirettamente, previa precipitazione, separazione e ridissoluzione dei loro ossinati in acidi (normalmente HCl). L'ossina ( $\text{OxH}_2(-4)$ ), risultante dalla dissoluzione dell'ossinato del metallo da determinare, è quindi titolata bromatometricamente per bromurazione a  $\text{OxBr}_2(0)$ , come descritto sopra, usando come indicatore, per esempio, il metilarancio. La quantità di metallo è infine calcolata dalla stechiometria del suo ossinato e dalla quantità di ossina nella soluzione determinata dalla titolazione con  $\text{KBrO}_3$ .

#### ESEMPIO I

150 mg di  $\text{As}_2\text{O}_3$  (PM = 197.84 uma) ultrapuro vennero dissolti in 50 ml di HCl 1 M. Vennero quindi aggiunti 5 ml di soluzione di KBr al 10 % e alcune gocce di soluzione di metilarancio allo 0.1% come indicatore. La soluzione venne titolata con una soluzione standard di  $\text{KBrO}_3$  fino

a scomparsa della colorazione rossa del metilarancio. Furono necessari 25.5 ml di bromato di potassio. Qual è il titolo della soluzione di potassio bromato?

Ai fini del calcolo è solo necessario stabilire il rapporto di reazione fra bromato e acido arsenioso, attraverso una reazione abbreviata del tipo:



0.150 g di  $\text{As}_2\text{O}_3$  corrispondono  $0.150/197.84 = 7.582 \times 10^{-4}$  moli, che sciolti in acido producono  $2 \times 7.582 \times 10^{-4} = 0.001516$  moli di  $\text{HAsO}_2$ . Poiché il rapporto di reazione fra bromato e acido arsenioso nella reazione di titolazione (I) è 1:3, il numero di moli di bromato contenuto nel volume impiegato per la titolazione ( $V_{\text{eq}} = 25.5$  ml) è 1/3 del numero di moli di  $\text{HAsO}_2$  nella soluzione titolata. Si ha:

$$\text{moli BrO}_3^- \text{ in } 0.0255 \text{ litri} = \frac{0.001516}{3} = 5.054 \times 10^{-4} \text{ moli} \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\text{Titolo soluzione BrO}_3^- = \frac{5.054 \times 10^{-4} \text{ moli}}{0.0255 \text{ litri}} = 0.0198 \text{ M}$$

////

#### ESEMPIO II

25 ml di soluzione di idrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ , PM = 30.0 uma) sono trattati con 2 grammi di bromuro di potassio e 25 ml di HCl concentrato. La soluzione è riscaldata a 60 °C e titolata con una soluzione 0.0167 M di  $\text{KBrO}_3$  in presenza di indigo carminio come indicatore. Al viraggio dell'indicatore erano stati aggiunti 29.0 ml di soluzione standard di bromato. Qual è la concentrazione dell'idrazina nella soluzione.

Nelle condizioni specificate l'idrazina viene ossidata ad azoto. Il NO dell'azoto nell'idrazina è -2. L'ossidazione di una mole di idrazina libera 4 elettroni. Quindi 3 moli di idrazina consumano due moli di bromato. Le moli di bromato consumati per la titolazione sono:  $0.0167 \times 0.029 = 4.843 \times 10^{-4}$  moli, che servono per ossidare  $1.5 \times 4.843 \times 10^{-4} = 7.265 \times 10^{-4}$  moli di  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Si ha quindi:

$$\text{concentrazione N}_2\text{H}_4 = \frac{7.265 \times 10^{-4}}{0.025 \text{ ml}} = 0.0290 \text{ M}$$

////

#### Problema I

Un campione di acqua ossigenata venne titolato con una soluzione standard di permanganato di potassio 0.02 M. Furono richiesti per la titolazione 25.00 ml. Supponi che lo stesso campione venga titolato con una soluzione standard 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$ . Quale volume di soluzione standard di potassio bromato verrebbe consumato nella titolazione?

Risposta:  $V_{\text{eq}}(\text{KBrO}_3)$ : 25.00 ml.

#### Problema II

Il magnesio in un campione di acqua venne completamente precipitato sotto forma di ossinato di magnesio  $\text{Mg}(\text{OxH})_2(\text{s}\downarrow)$ . Il precipitato venne quindi separato e dissolto in HCl, e la ri-

sultante soluzione trattata con un eccesso di  $\text{KBr}(\text{s}\downarrow)$ . Per titolare l'ossina fino alla decolorazione del metilarancio furono consumati 41 ml di soluzione 0.01667 M di  $\text{KBrO}_3$ . Calcolare i mg di magnesio nel campione analizzato.

Risposta: mg Mg = 12.5 mg

## 7.6 Titolazioni con Potassio Iodato, $\text{KIO}_3$

Il potassio iodato,  $\text{KIO}_3(\text{s}\downarrow)$ , è un reagente che ha molte caratteristiche in comune con il potassio bromato,  $\text{KBrO}_3$ . Infatti,  $\text{KIO}_3(\text{s}\downarrow)$ , è un ottimo standard primario e le sue soluzioni sono facili da preparare e stabili indefinitamente. Una soluzione 0.025 M di  $\text{KIO}_3$  si prepara pesando 5.3504 g di sale ultrapuro, dopo essiccazione per 1 o 2 ore a 120°C. Il sale pesato è trasferito quantitativamente in un matraccio da 1 litro e portato a volume con acqua distillata di qualità analitica.

Tuttavia, la chimica dello iodato e dei suoi prodotti di riduzione è sufficientemente diversa da quella del bromato da giustificare il fatto che le titolazioni con 0.025 M  $\text{KIO}_3$  sono di impiego molto più limitato rispetto alle titolazioni con  $\text{KBrO}_3$ .

In generale, l'acido iodico,  $\text{HIO}_3$ , che è la forma in cui si trova lo Iodio(+5) a pH intorno a zero, è un ossidante meno efficace del bromato, che può essere ridotto a iodio,  $\text{I}_2(\text{aq})$ , a triioduro,  $\text{I}_3^-$ , o a ioduro,  $\text{I}^-$ . Lo iodio ha, a differenza del bromo, che è molto solubile, una solubilità in acqua di solo  $\approx 0.001$  M e può precipitare a seguito della riduzione dello iodato.

Durante la titolazione con  $\text{KIO}_3$  di un riducente forte, la chimica redox che si svolge nella soluzione titolata è più complessa della chimica delle titolazioni bromatometriche. Infatti, a bassi pE (i.e., all'inizio della titolazione) l'acido iodico è ridotto a ioduro  $\text{HIO}_3 + 5\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 1.077 \text{ V}$ . Lo iodato aggiunto successivamente comproporziona con lo ioduro, prodotto nella prima parte della titolazione, a triioduro  $8\text{I}^- + \text{HIO}_3 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \mid \log K = 55.17$ , e/o a iodio  $5\text{I}^- + \text{HIO}_3 + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \mid \log K = 46.60$ . Le costanti delle comproporzioni dell'acido iodico con ioduro sono molto più elevate della costante della comproporzione del bromato con bromuro  $5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} \mid \log K = 34.0$ . La conseguenza di ciò è che, durante la titolazione *iodometrica*, lo iodio o il triioduro sono prodotti prima che l'analita sia stato completamente ossidato, e ciò distorce la curva di titolazione e crea difficoltà nella sua interpretazione.

Un'importante modifica della usuale titolazione con  $\text{KIO}_3$ , che fu introdotta da L. W. Andrews, e poi sviluppata da diversi altri analisti, è esaminata in quel che segue.

L'acido ipiodoso,  $\text{IOH}$ , è instabile rispetto alla disproporzione a  $\text{HIO}_3$  e  $\text{I}_2(\text{aq})$  (analogamente all'acido ipobromoso  $\text{BrOH}$ ) e sotto le normali condizioni non è prodotto in concentrazioni significative durante la titolazione iodometrica. Cionondimeno, il legame I-OH, presente nell'acido ipiodoso, è molto più fortemente polarizzato verso l'ossigeno del corrispondente legame, Br-OH dell'acido ipobromoso, poiché lo iodio

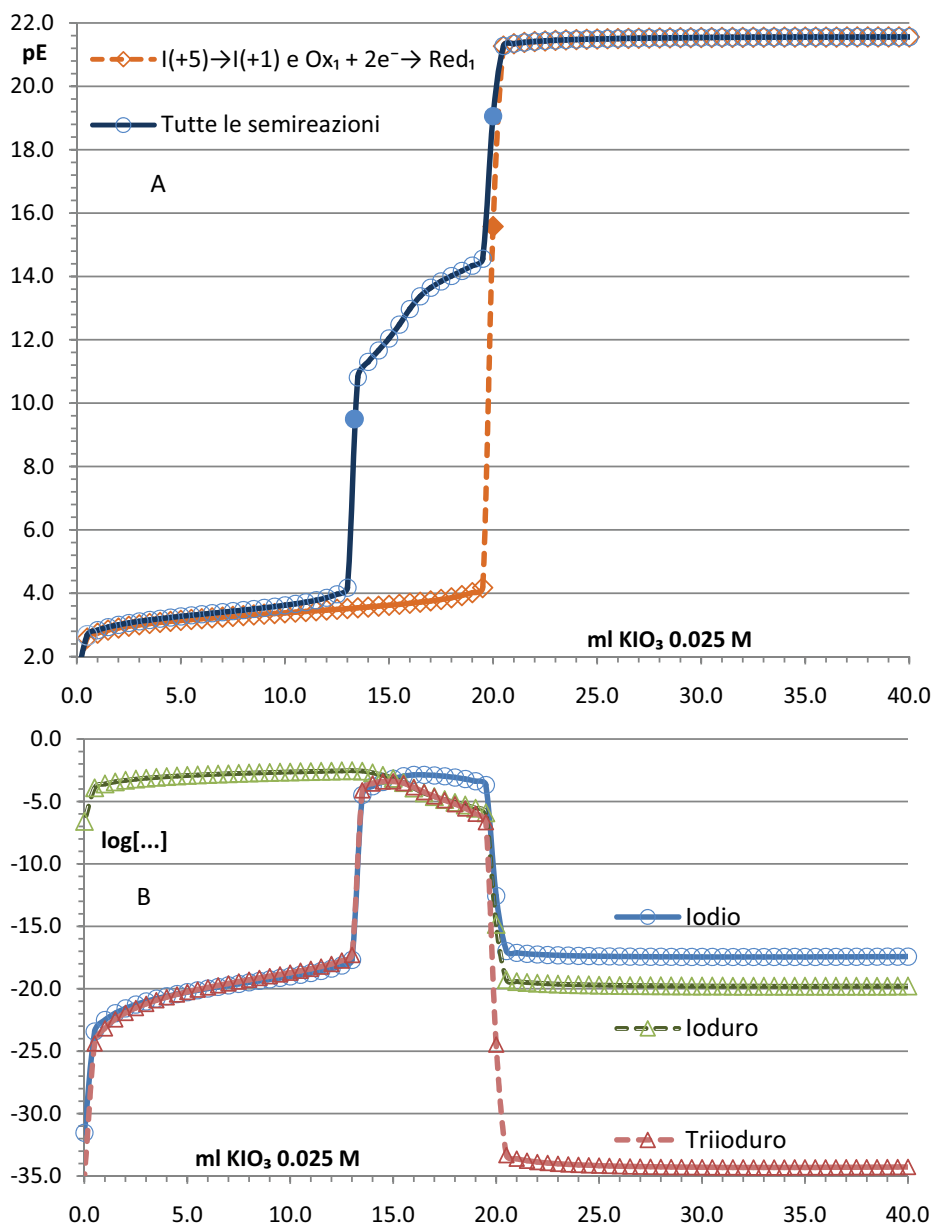
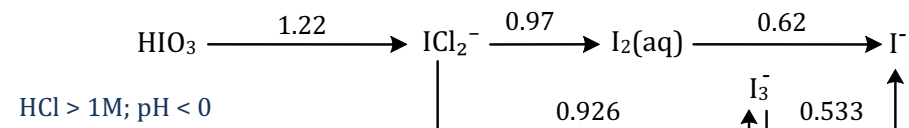


Figura 7.7 →A: Curva di titolazione teorica  $pE \rightarrow V_t$  di 100 ml di Red<sub>1</sub> 0.01 M ( $Ox_1 + 2e^- \rightarrow Red_1$ ) con soluzione standard 0.025 M di KIO<sub>3</sub> in 3 M HCl. Curva tratteggiata:  $E_{Ox_1 \rightarrow Red_1}^{0'} = 0.2$  V;  $E_{I(+5) \rightarrow I(+1)}^{0'} = 1.3$  V. Per la curva continua sono stati usati tutti i dati disponibili. →B: evoluzione di  $\log[I_2]$ ,  $\log[I_3^-]$  e  $\log[I^-]$  al progredire della titolazione. Le curve sono state calcolate con *WinRedox*.

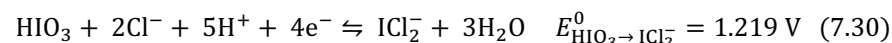
(EN = 2.5) è un elemento meno elettronegativo del bromo (EN = 2.8). Quindi, si può pensare all'acido ipiodoso come a un complesso del catione I<sup>+</sup> con OH<sup>-</sup>. Ciò è consistente con il fatto che l'acido ipiodoso reagisce con l'acido cloridrico concentrato secondo le reazioni (7.28) e (7.29), che possono essere considerate reazioni di formazione di complessi del catione I<sup>+</sup> con il legante Cl<sup>-</sup>:



Dal valore delle costanti di equilibrio di queste reazioni è facile concludere che in una soluzione di HCl > 1 M, la specie prevalente dello Iodio(+1) è il cloro complesso ICl<sub>2</sub><sup>-</sup>, che è chiamato dicloruro di iodio, piuttosto che l'acido ipiodoso. Tenendo conto di ciò, il diagramma di Latimer dello iodio in HCl concentrato appare come segue:



ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> è una specie stabile poiché sia la sottrazione a sinistra della freccia ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> → I<sub>2</sub>(aq), sia la sottrazione a sinistra della freccia ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> → I<sub>3</sub><sup>-</sup>, danno risultati negativi per la disproporzione del dicloruro di iodio a HIO<sub>3</sub> e iodio o a HIO<sub>3</sub> e triioduro. Ciò apre nuove prospettive per le titolazioni iodometriche che in HCl concentrato produrranno, come prodotto finale della riduzione dell'acido iodico, essenzialmente ICl<sub>2</sub><sup>-</sup> secondo la semireazione (7.30):



La semireazione (7.30), che è omogenea, può essere scritta come una semireazione fra gruppi:



il cui potenziale standard formale, che dipenderà dalla concentrazione di HCl, è definito dalla relazione (7.32):

$$E_{I(+5) \rightarrow I(+1)}^{0'} = E_{HIO_3 \rightarrow ICl_2^-}^0 - \frac{5}{4} pH + \frac{1}{2} \log [Cl^-] \quad (7.32)$$

Dalla (7.32), si può vedere che il potere ossidante dell'acido iodico aumenta all'aumentare della concentrazione di HCl, e, in HCl concentrato, HIO<sub>3</sub> è un ossidante molto più energico che in altri acidi non complessanti. Per esempio, in 3 M HCl dalla (7.32) si calcola  $E_{I(+5) \rightarrow I(+1)}^{0'} \cong 1.3$  V.

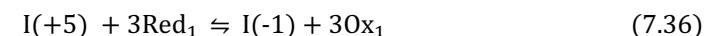
Considera ora una generica coppia redox omogenea  $Ox_1 + n_1e^- \rightleftharpoons Red_1$ . Se si assume che l'acido iodico è ridotto a dicloruro di iodio, la titolazione di Red<sub>1</sub> con iodato può essere collocata sotto il seguente schema di semireazioni fra gruppi:



Grazie all'elevato potenziale standard formale  $I(+5) \rightarrow I(+1)$  in HCl concentrato, si deve dedurre che in tale mezzo di titolazione, che è molto facile da impostare trattando la soluzione da titolare con HCl concentrato, si possano titolare un gran numero di analiti con una soluzione standard 0.025 M di  $KIO_3$ , che sulla base della semireazione (7.30) o (7.31) corrisponde a 0.1 N  $KIO_3$ .

L'andamento di una curva di titolazione omogenea basata esclusivamente sullo schema costituito dalle due semireazioni fra gruppi  $I(+5) \rightarrow I(+1)$  e  $Ox_1 \rightarrow Red_1$  e sui corrispondenti potenziali standard formali è facile da prevedere. All'inizio della titolazione la curva si dispiega intorno a un pE vicino al potenziale standard formale della coppia titolata e, quindi, sale repentinamente verso pE vicini al potenziale standard formale del titolante. Se  $Red_1$  è un riducente forte, il pE della soluzione titolata nella prima parte della titolazione può essere molto basso. Per esempio, molti possibili analiti target come, l'Antimonio(+3), lo Stagno(+2), etc., appartengono a coppie redox  $Ox_1 \rightarrow Red_1$  che in acido cloridrico concentrato possono avere potenziali standard formali intorno a 0.2 V. Ciò implica che il pE della soluzione titolata nella prima parte della titolazione permane a valori di  $pE \approx 0.2/0.05916 \approx 3$ . Sulla base del diagramma di Latimer presentato sopra, si può capire che nella prima parte della titolazione il pE della soluzione titolata è sufficientemente basso da produrre iodio,  $I_2(aq)$ , triioduro,  $I_3^-$ , e ioduro,  $I^-$ . Quindi, prima che si possa assumere che una titolazione iodometrica in HCl concentrato può essere collocata sotto uno schema costituito esclusivamente dalle semireazioni  $I(+5) \rightarrow I(+1)$  e  $Ox_1 \rightarrow Red_1$ , è necessario studiare quali effetti produce sulla curva di titolazione la formazione iniziale di  $I_2(aq)$ ,  $I_3^-$  e  $I^-$ , per stabilire se questi possono, eventualmente, essere ignorati. Nella Figura 7.7 sono presentate simulazioni eseguite al computer con *WinRedox* sulla base dei dati disponibili. Le due curve della Figura 7.7A rappresentano titolazioni di una soluzione 0.010 M di  $Red_1$  in 3 M HCl con  $KIO_3$  0.025 M. La curva tratteggiata è stata calcolata assumendo solo le semireazioni fra gruppi  $I(+5) \rightarrow I(+1)$  e  $Ox_1 + 2e^- \rightleftharpoons Red_1$ , con  $E_{Ox_1 \rightarrow Red_1}^{0'} = 0.2$  V, che è un valore rappresentativo, e  $E_{I(+5) \rightarrow I(+1)}^{0'} = 1.3$  V calcolato dall'equazione (7.32) in 3 M HCl. La curva continua è stata calcolata usando tutte le semireazioni note senza introdurre alcuna approssimazione. Dal confronto risulta chiaramente che una titolazione iodometrica non può semplicemente essere ridotta a una titolazione in cui ha luogo la reazione  $n_1I(+5) + 4Red_1 \rightleftharpoons n_1I(+1) + 4Ox_1$ , che produrrebbe la curva tratteggiata. Se si esamina la Figura 7.7B, si capirà immediatamente che, nella prima parte della titolazione, l'ossidazione di  $Red_1$  produce essenzialmente ioduro, secondo una reazione che può

essere scritta  $n_1I(+5) + 6Red_1 \rightleftharpoons n_1I(-1) + 6Ox_1$ . Nel caso considerato nella Figura 7.7,  $n_1 = 2$ , e quindi queste due reazioni si scriveranno:



Il punto equivalente connesso con la reazione (7.35) è previsto a 20 ml e quello connesso con la reazione (7.36) a 13.33 ml. Si può vedere che, in effetti, vi è una rapida salita del pE sia a 13.33 ml che a 20 ml di  $KIO_3$ . Dopo 13.33 ml, la reazione  $I(+5) + 3Red_1 \rightleftharpoons I(-1) + 3Ox_1$  è completa, e ulteriore aggiunta di  $KIO_3$  innesca le reazioni di proporzione  $8I^- + HIO_3 + 5H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O$  e  $5I^- + HIO_3 + 5H^+ \rightleftharpoons 3I_2(aq) + 3H_2O$ , come si può giudicare dal picco dello iodio e del triioduro in Figura 7.7B. Tuttavia, procedendo con l'aggiunta di  $KIO_3$ ,  $I_2(aq)$ , e  $I_3^-$  sono ossidati a  $ICl_2^-$  ( $HIO_3 + 2I_2(aq) + 10Cl^- + 5H^+ \rightleftharpoons 5ICl_2^- + 3H_2O$  |  $\log K = 16.8$  e  $HIO_3 + I_3^- + 8Cl^- + 5H^+ \rightleftharpoons 4ICl_2^- + 3H_2O$  |  $\log K = 19.7$ ) e la loro concentrazione declina. Lo iodio e il triioduro sono praticamente assenti dalla soluzione quando è stato raggiunto il punto equivalente a 20.0 ml.

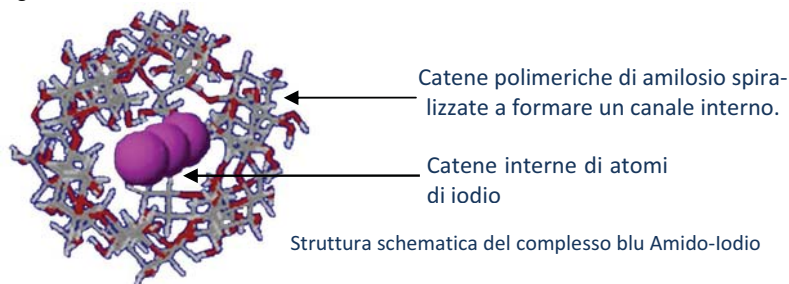
La precedente analisi del metodo di Andrews conferma la sua raccomandazione di continuare la titolazione iodometrica fino alla scomparsa dello iodio dalla soluzione. Infatti, ciò significa arrestare la titolazione in corrispondenza del punto equivalente connesso con la reazione  $n_1I(+5) + 4Red_1 \rightleftharpoons n_1I(+1) + 4Ox_1$  (a 20 ml nella Figura 7.7A) la cui stechiometria deve essere usata per connettere il volume di soluzione standard di  $KIO_3$  consumato alla scomparsa dello iodio alle mmoli di  $Red_1$ . Il metodo originale usato da Andrews per determinare la scomparsa dello iodio prodotto nella prima fase della titolazione consisteva nell'aggiungere alla soluzione titolata un solvente organico immiscibile, come cloroformio o tetracloruro di carbonio. Lo iodio che si forma nella soluzione titolata viene estratto nella fase organica, producendo un intenso colore viola che si intensifica mentre lo iodio si accumula. Al progredire della titolazione, l'intenso colore viola del cloroformio o del tetracloruro di carbonio si attenua e infine scompare repentinamente, poiché come si vede dalla Figura 7.7B, la caduta della concentrazione dello iodio verso alti pE è molto brusca. La titolazione è arrestata quando le ultime tracce di iodio sono state rimosse e il colore viola della fase organica scompare. A questo punto, tutto appare come se l'unica reazione avvenuta nella soluzione fosse  $n_1I(+5) + 4Red_1 \rightleftharpoons n_1I(+1) + 4Ox_1$ , come si può intuire dalla convergenza, ad alti pE, delle due curve di titolazione della Figura 7.7A.

Questo metodo di rivelazione della scomparsa dello iodio dà eccellenti risultati, ma presenta l'inconveniente che la titolazione deve essere eseguita lentamente in quanto, dopo ogni aggiunta di titolante, la soluzione titolata deve essere agitata vigorosamente per consentire il trasferimento dello iodio fra le due fasi. Pertanto molti analisti preferiscono usare come indicatore un colorante.

La p-etossicrisoidina, che vira dal rosso al giallo, è stata impiegata in un certo numero di casi. Sfortunatamente, la *salda d'amido*, che è l'indicatore più popolare per rivelare

**Nota 7.3** Salda d'amido

Una soluzione di amido in acqua, che è chiamata *salda d'amido*, è inestricabilmente legata all'uso dello iodio, nei suoi vari stati di ossidazione, in chimica analitica. L'amido è un *polisaccaride* contenuto nelle radici, nei semi e nei frutti delle piante, e rappresenta uno dei principali alimenti del mondo animale. Per idrolisi l'amido fornisce esclusivamente glucosio. Per trattamento con acqua a caldo, l'amido viene separato in un residuo insolubile, *amilopectina*, e un componente solubile, *amilosio*, che è, in genere, chiamato *amido solubile*. La proprietà dell'amido solubile di impartire un profondo colore blu a una soluzione contenente iodio e/o triioduro è stata usata per oltre due secoli per rivelare visivamente lo iodio. La reazione Amido-iodio è molto sensibile, e un colore blu è chiaramente discernibile quando un'opportuna quantità di amido è aggiunto a una soluzione che contiene almeno  $\approx 10^{-5}$  M  $I_2/I_3^-$ . L'interazione dell'amido con lo iodio è stata studiata per molte decadi, per spiegare il meccanismo di formazione del colore. La spiegazione accettata è basata sul fatto che le lunghe catene polimeriche di amilosio, formate da unità di glucosio, in soluzione acquosa sono avvolte a formare una spirale dotata di un condotto interno, che può essere penetrato da diverse specie chimiche. Che la formazione della cavità sia essenziale per l'interazione amido $\leftrightarrow$ iodio è dimostrato dal fatto che in soluzioni idroalcoliche e in HCl concentrato, in cui l'amilosio è despiralizzato, il colore blu non appare affatto, e un aumento di temperatura provoca una caduta della *sensibilità*. Lo iodio ha una particolare affinità per lo spazio interno della spirale di amilosio, che occupa creando lunghi filamenti di atomi di iodio.



Questa struttura complessa costituita da un array di atomi di iodio all'interno della cavità è chiamata *complesso Amido-iodio*, ed è responsabile dell'assorbimento di radiazione visibile da cui dipende il suo intenso colore blu. Si ritiene che per la formazione del colore l'array debba essere costituito da non meno di 11 atomi di iodio, e che occorra una spirale di amilosio con non meno di 30-40 unità di glucosio per formare una cavità di lunghezza appropriata. La presenza di tracce di  $I^-$ , insieme a  $I_2$ , è indispensabile per la formazione degli array di atomi di iodio che sono carichi negativamente (e.g.,  $I_{11}^{3-}$ ). Questo non è un problema in chimica analitica, in quanto la salda d'amido è sempre adoperata in presenza di un eccesso di  $I^-$ . La solubilità del complesso Amido-iodio non è molto alta e un precipitato scuro, che stenta a ridissolversi, si può formare da soluzioni contenenti una concentrazione troppo alta di  $I_2/I_3^-$ . La soluzione impiegata come indicatore dello iodio in chimica analitica è una soluzione all'1-0.2% di amido solubile in acqua. Essa è preparata, nella maniera più semplice, dissolvendo 1 g di amido solubile in 100 ml di acqua tenuta in gentile ebollizione. Una tale soluzione deve essere usata immediatamente dopo la preparazione, in quanto si degrada con estrema rapidità a causa dell'azione di microorganismi. Una soluzione di amido che può essere usata per un periodo di alcuni mesi si può preparare tritutando in un mortaio 2 g di amido e 10 mg di ioduro mercurico ( $HgI_2(s\downarrow)$ ) con un poco di acqua. La miscela è quindi versata in 500 ml di acqua bollente, che è tenuta sotto agitazione e in gentile ebollizione fino a che diventa chiara. La soluzione è filtrata e, infine, divisa in piccole aliquote in bottiglie ambrate, che sono utilizzate secondo necessità.

la comparsa o la scomparsa dello iodio e/o del triioduro da una soluzione (come si vedrà nel prossimo paragrafo) non può essere usata poiché il caratteristico colore blu del complesso dello iodio e/o del triioduro con l'amido, che rivela la loro presenza in una soluzione, non è formato in HCl concentrato.

Si può vedere che le titolazioni con  $KIO_3$ , secondo il metodo di Andrews, offrono un gustoso concentrato di chimica redox, anche ignorando le specifiche proprietà della coppia titolata  $Ox_1 \rightarrow Red_1$  che possono introdurre altre variazioni, ma lo scenario è più complesso del necessario per una titolazione che deve essere basata su una chimica semplice. Quindi, se non ci sono ragioni speciali per impiegare la iodometria, una titolazione con  $KBrO_3$  è più semplice da eseguire e da comprendere.

## 7.7 Titolazioni con soluzioni standard di Iodio, $I_2$

Le titolazioni in cui è impiegato come ossidante una soluzione standard di iodio,  $I_2$ , sono chiamate titolazioni *iodometriche*. Lo iodio,  $I_2$ , ha una solubilità in acqua di  $1.18 \times 10^{-3}$  M a 25°C, che è una concentrazione troppo bassa per la soluzione di un titolante. Inoltre, una soluzione di  $I_2$ , sebbene diluita, libera iodio nell'atmosfera e il suo titolo cambia. Entrambi i problemi sono risolti dissolvendo lo iodio in una soluzione concentrata di KI ( $[I^-] = 0.2-0.5$  M), in cui la solubilità dello iodio aumenta a causa della reazione,  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  |  $\log K = 2.9$ . Le soluzioni di iodio in KI, che contengono essenzialmente triioduro,  $I_3^-$ , se appropriatamente preparate e conservate, sono dotate di eccellente stabilità. Infatti, il loro titolo si può modificare nel tempo a causa dell'ossidazione dello ioduro, presente in eccesso, da parte dell'ossigeno atmosferico,  $6I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_3^- + 2H_2O$  |  $\log K = 46.856$ . Quindi, la soluzione di iodio deve essere preparata da acqua distillata di qualità e conservata al buio poiché sia eventuali tracce di metalli pesanti che la luce catalizzano l'ossidazione dello ioduro da parte dell'ossigeno, che in soluzioni neutre progredisce a una velocità insignificante.

Le soluzioni di iodio impiegate come titolanti in iodimetria hanno una composizione analitica  $[I_2] = 0.05$  M ( $\equiv 0.1$  N) e  $[I^-] = 0.2-0.5$  M, e sono pressoché neutre.

Il modo classico di preparare una soluzione standard di iodio è di pesare approssimativamente, su una bilancia tecnica, circa 12.7 grammi di iodio solido, e trasferirli velocemente in un apposito matraccio tarato da 1 litro (*matraccio da iodio*), in cui, precedentemente, erano stati alloggiati  $\approx 100$  ml di acqua e 40-100 g ( $\equiv 0.24-0.6$  moli) di potassio ioduro solido,  $KI(s\downarrow)$ . Lo iodio è, quindi, completamente dissolto per agitazione via via che la reazione  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  progredisce. Si aggiunge ancora acqua fin quasi a volume e la soluzione è agitata vigorosamente. Infine, si porta il volume totale della soluzione a 1 litro. La soluzione così preparata deve essere standardizzata. Lo iodio solido può essere purificato per sublimazione ed è commercialmente disponibile in un elevatissimo grado di purezza. Cionondimeno, la preparazione diretta di una soluzione a titolo noto di iodio, che non abbisogna di standardizzazione, da una quantità accuratamente pesata di iodio è sconsigliata, a causa delle difficoltà connesse con la pesata



**Nota 7.4**

Qual è il pE della soluzione alla comparsa (o scomparsa) del colore blu del complesso Amido-Iodio?

La possibilità di usare la salda d'amido come un *sensibile* indicatore della comparsa (o della scomparsa) dello iodio ha contribuito significativamente alla popolarità delle titolazioni redox in cui è impiegato lo iodio nei suoi vari stati di ossidazione.

Tuttavia, la comparsa o scomparsa del colore del *complesso Amido-Iodio* non necessariamente ha luogo a un pE nell'intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$ , che è il criterio guida per la scelta di un indicatore del punto di fine di una titolazione redox. Pertanto, è utile valutare, almeno approssimativamente e sotto condizioni tipiche, il pE della soluzione titolata (in cui è presente la salda d'amido come indicatore e in cui viene prodotto o consumato  $I_2/I_3^-$  durante la titolazione), nel momento in cui si ha la comparsa o la scomparsa del colore blu del *complesso Amido-Iodio*.

Ciò può essere fatto molto facilmente usando l'equazione di Nernst per la semireazione  $I_3^- \rightarrow I^-$ :

$$\xrightarrow{\text{Eq. di Nernst: } I_3^- \rightarrow I^-} pE = 9.1 + \frac{1}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (I)$$

e tenendo presente il fatto empirico che un colore blu discernibile è formato in una soluzione che contiene una concentrazione di  $I_3^-$  non inferiore a  $\approx 10^{-5}$  M. Questo valore può variare in più (*diminuzione della sensibilità*) o in meno (*aumento della sensibilità*) a seconda dell'operatore e dello stato della soluzione di amido solubile.

Sotto le tipiche condizioni della iodimetria, in cui la titolazione con la soluzione di iodio è arrestata alla comparsa della colorazione blu (che dimostra che è stato aggiunto un leggero eccesso di titolante), la concentrazione di  $I^-$ , che è contenuto a una concentrazione elevata nella soluzione titolante, avrà raggiunto una concentrazione considerevole alla fine della titolazione. Si può, assumere, per esempio, che  $[I^-] \approx 0.1$  M (vedi la titolazione iodometrica del § 6.2.2). Inserendo  $[I_3^-] \approx 10^{-5}$  M e  $[I^-] \approx 0.1$  M nell'equazione di Nernst (I), e indicando con  $pE_{\text{arr}}$  il pE della soluzione alla comparsa (o scomparsa) del colore blu si ha:

$$\xrightarrow{[I_3^-] \approx 10^{-5} \text{ M}; [I^-] \approx 0.1 \text{ M}} pE_{\text{arr}} \approx 9.1 + \frac{1}{2} \log \frac{10^{-5}}{0.1^3} \approx 8.1$$

Il potenziale standard formale della semireazione  $I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$  è, in tutte le condizioni di titolazione, molto prossimo al suo potenziale standard,  $pE^\circ = 9.1$ , poiché non muta apprezzabilmente con l'ambiente di titolazione. Del resto, una sostanza Red<sub>1</sub> che è titolata iodometricamente è presumibile che appartenga a una coppia redox  $Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1$  con un potenziale standard formale, sotto le condizioni della titolazione, nell'intervallo 0 – 0.3 V. In tal modo il pE al punto equivalente della titolazione iodometrica, che si trova fra il  $pE^\circ$  della coppia  $I_2/I_3^-$  e  $pE^\circ$  della coppia  $Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1$ , può essere, molto grossolanamente, fra 4 e 5. Quindi, la titolazione iodometrica verrà mediamente arrestata dopo il punto equivalente ma in ogni caso nell'intervallo ( $\Delta pE_{\text{False}} \pm 0.1$ ), come si può giudicare dal caso della titolazione iodometrica dell'acido arsenioso calcolata al § 6.2.2, che ha un  $pE_{\text{eq}} = 3.7$  e ( $\Delta pE_{\text{False}} \pm 0.05 = [-0.6, 8]$ ). Ovviamente, il suggerimento da trarre da questa valutazione è di arrestare la titolazione iodometrica al primo apparire del colore blu e di mantenere elevato l'eccesso di ioduro nella soluzione titolante (poiché un aumento della concentrazione di ioduro diminuisce  $pE_{\text{arr}}$ ). L'arresto della titolazione iodometrica con la salda d'amido come indicatore sarà, in generale, più vicino al punto equivalente per i riducenti non molto forti, che però hanno un intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  più stretto, e più lontano dal punto equivalente per i riducenti forti, che però è compensato da un intervallo  $\Delta pE_{\text{False}}$  più ampio (questo è il caso della titolazione iodometrica dell'Arsenico(+5)). Nei metodi *iodometrici* (come si vedrà nei prossimi paragrafi)  $pE_{\text{arr}} \approx 8$  (come valutato sopra) nel momento in cui scompare lo iodio dalla soluzione è molto soddisfacente.

accurata e il successivo trasferimento dello iodio solido che sublima all'aria. Inoltre, iodio può essere prodotto per ossidazione dello ioduro da parte dell'ossigeno disciolto nell'acqua usata per la preparazione.

Il metodo consigliato per la standardizzazione della soluzione di iodio è una titolazione verso una soluzione di acido arsenioso,  $HAsO_2$ , a titolo noto, e.g., 0.05 M. Questa titolazione è stata presentata al § 6.2.2 e la corrispondente curva di titolazione si può vedere nella Figura 6.7. La soluzione 0.05 M di acido arsenioso è preparata dissolvendo esattamente 2.473 g di  $As_2O_3$  (preventivamente essiccato a 110°C) in 20 ml di  $NaOH \approx 1$  M. La soluzione è quindi neutralizzata con acido solforico o cloridrico  $\approx 1$  M e poi trasferita e portata a 500 ml in un matraccio tarato. Per la standardizzazione sono prelevati 20 o 25 ml di soluzione 0.05 M di  $HAsO_2$  ( $\equiv 0.1$  N) con una pipetta, e trasferiti in una beuta per titolazione. Il pH della soluzione è tamponato intorno a 8 aggiungendo alcuni grammi di sodio bicarbonato, e come indicatore sono usati  $\approx 2$  ml di soluzione di *amido solubile* allo 0.1%. La titolazione è continuata fino alla comparsa di una colorazione blu permanente dovuta al complesso dell'amido con lo iodio ( $As(+3) + I_3^- \rightleftharpoons 3I^- + As(+5)$ ; vedi Nota 7.3 e Nota 7.4). Permanente significa che il colore deve persistere per almeno un minuto sotto agitazione. I migliori risultati sono ottenuti con soluzioni di amido preparate di fresco. Quando la soluzione dell'indicatore è deteriorata, la *sensibilità* diminuisce e alla fine della titolazione appare una colorazione viola-rossastra invece che blu: soluzioni di indicatore che danno questo fenomeno devono essere scartate. Per la titolazione di piccole quantità di analiti, la soluzione di iodio standardizzata può essere diluita a 0.025 o a 0.005 M con acqua distillata disaerata.

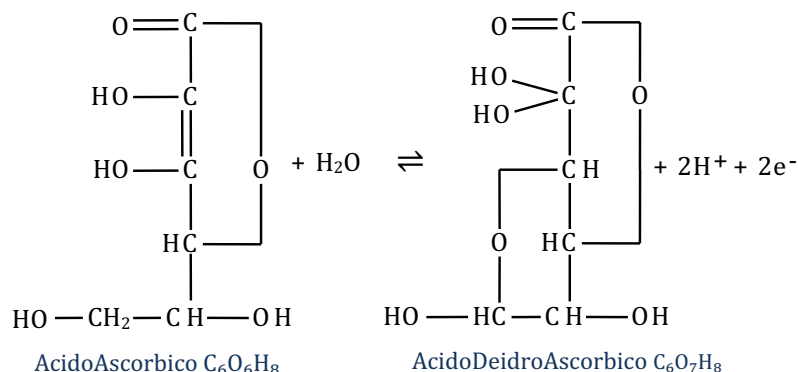
Un eccellente metodo alternativo per preparare una soluzione standard di iodio, che non abbisogna di standardizzazione, consiste nel dissolvere una quantità accuratamente pesata di  $KIO_3(s \downarrow)$  in un eccesso di KI e portare a volume. Questa soluzione, che è dotata di eccellente stabilità, contiene solo  $IO_3^-$  e una concentrazione elevata di  $I^-$  proveniente dal KI, i quali sono i precursori dello iodio, che è generato *in situ* dalla reazione di comproporzione  $8I^- + HIO_3 + 5H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 3H_2O$  |  $\log K = 55.17$ . La reazione di comproporzione avviene rapidamente e quantitativamente quando la soluzione titolante di  $IO_3^-/I^-$  è aggiunta alla soluzione titolata, che deve essere appropriatamente acidificata per favorire il rapido decorso della reazione di comproporzione. Poiché da una mole di  $IO_3^-$  vengono prodotte tre moli di iodio, una soluzione 0.05/3 M di  $KIO_3$  in eccesso di KI è un sostituto per una soluzione 0.05 M di  $I_2$ .

La forza ossidante delle soluzioni di iodio, che dipende dalle semireazioni  $I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$  |  $E^\circ = 0.62$  V e  $I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$  |  $E^\circ = 0.533$  è molto inferiore a quella di altri ossidanti, come il Cerio(+4), il permanganato, etc.. Tuttavia, la forza della iodimetria è che il titolante conserva pressoché immutata la sua capacità ossidante anche ad alti pH, dove gli altri agenti ossidanti non possono essere usati o esibiscono una drastica caduta del loro potere ossidante. Ciò è vero, tuttavia, solo fino a  $pH \approx 10$ , poiché, a pH più alti, sia lo iodio che il triioduro sono instabili rispetto alla disproporzione a iodato e ioduro.

Molti analiti target, specialmente molecole organiche e ossiacidi inorganici contenenti elementi in un basso stato di ossidazione, non sono ossidati dalla soluzione di iodio in ambiente acido e non possono essere determinati iodimetricamente. Cionondimeno, spesso, questi analiti appartengono a coppie redox che hanno potenziali standard formali che diminuiscono rapidamente all'aumentare del pH. Da ciò si deve capire che molte sostanze ridotte, diventano riducenti più forti all'aumentare del pH e possono essere ossidate dalla soluzione di iodio, se la titolazione può essere condotta a un pH sufficientemente alto. Un caso tipico è quello dell'acido arsenioso che non può essere titolato iodimetricamente in ambiente acido, ma, a causa della caduta del potenziale standard formale della riduzione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  che si può vedere nella Figura 4.4, la titolazione iodimetrica diventa possibile a un pH intorno a 8.

Un altro caso importante, e che rappresenta probabilmente l'applicazione pratica più popolare della iodimetria, è la determinazione dell'AcidoAscorbico (i.e., Vitamina C) in vari tipi di campioni come pasticche di integratori, succhi e polpe di frutta, etc.

L'AcidoAscorbico è un riducente che è ossidato ad AcidoDeidroAscorbico attraverso una semireazione di ossidazione in cui acquista ossigeno:



Schema 4 - Ossidazione dell'AcidoAscorbico a AcidoDeidroAscorbico:  $\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$

L'AcidoAscorbico è un acido diprotico che dissocia due dei protoni della sua struttura, mentre l'AcidoDeidroAscorbico non ha proprietà AcidoBase. Quindi, se si indica con Ox la forma ossidata e con  $\text{H}_2\text{Red}$  la forma ridotta le semireazioni di riduzione attraverso cui l'AcidoDeidroAscorbico è ridotto ad AcidoAscorbico si possono scrivere:



È sufficiente un semplice colpo d'occhio alle semireazioni (7.37), (7.38) e (7.39) per capire che l'AcidoAscorbico è un riducente blando in soluzioni acide, dove esiste come

$\text{H}_2\text{Red}$ , ma che la sua dissociazione produce, all'aumentare del pH, le specie  $\text{HRed}^-$  e  $\text{Red}^{2-}$  che sono riducenti molto più energici. Le tre semireazioni (7.37), (7.38) e (7.39) possono essere rappresentate da una singola semireazione fra gruppi, che può essere scritta nel seguente modo:

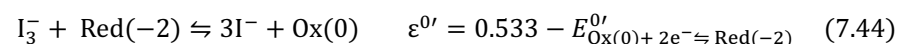


Il potenziale standard formale  $E_{\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)}^{0'}$  dipenderà dal pH attraverso le costanti di equilibrio delle reazioni di dissociazione dell'AcidoAscorbico:



La derivazione di un'equazione che esprime  $E_{\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)}^{0'}$  in funzione del pH, usando le procedure più volte illustrate nei capitoli precedenti, è lasciata come esercizio al lettore. Ciò che si deve capire a colpo d'occhio è che a  $\text{pH} = 0$ , il potenziale standard formale della semireazione  $\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)$  coincide con il potenziale standard della semireazione (7.37), mentre, in soluzioni sufficientemente alcaline ( $\text{pH} > 11.79$ , dove prevale la specie  $\text{Red}^{2-}$ ), esso coinciderà con il potenziale standard della semireazione (7.39).

Dato l'eccesso di ioduro presente nella soluzione titolante, che è trasferito alla soluzione titolata nel corso della titolazione, si può assumere, senza introdurre errori significativi, che il potere ossidante del titolante sia esclusivamente dovuto alla semireazione disomogenea  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$ . In tal modo la titolazione iodimetrica dell'acido ascorbico si può collocare entro il seguente schema misto di semireazioni:



Il potenziale standard di cella formale,  $\epsilon^{0'}$ , della reazione (7.44) è, a  $\text{pH} = 0$ , solo  $0.533 - 0.39 = 0.143 \text{ V}$ , che è troppo basso per una titolazione accurata. Quindi l'AcidoAscorbico non può essere titolato a  $\text{pH} = 0$ . Tuttavia, il potenziale standard formale  $\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)$  diminuisce all'aumentare del pH, e ciò produce un corrispondente aumento del potenziale standard formale di cella della reazione (7.44). Se si applica il criterio che per una titolazione accurata occorra un potenziale standard di cella non inferiore a  $\approx 0.3 \text{ V}$ , si vede dalla (7.44) che ciò significa che  $E_{\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)}^{0'}$  non deve eccedere circa  $0.24 \text{ V}$ . Cioè, l'acido ascorbico deve essere titolato a un pH più elevato di quello necessario per ridurre il potenziale standard della semireazione  $\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)$  al di sotto di  $\approx 0.24 \text{ V}$ . Questo valore minimo del pH per la titolazione in oggetto è subito determinato dall'equazione di  $E_{\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)}^{0'}$  in funzione del pH.



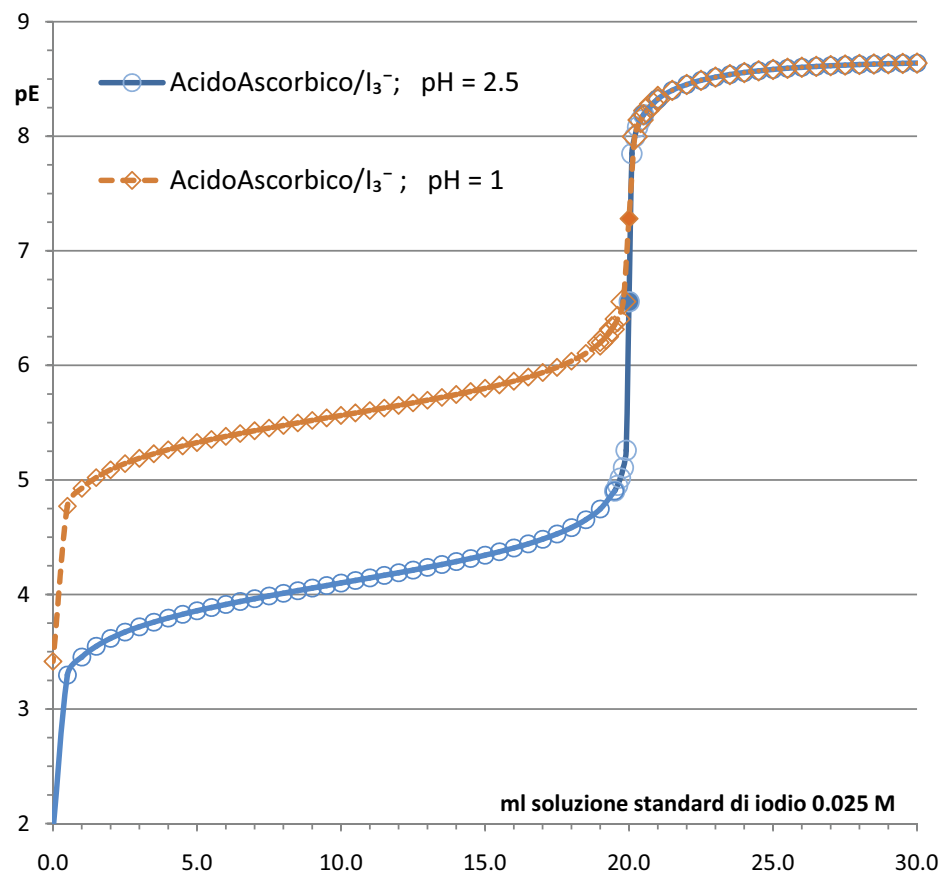


Figura 7.8 - Curva di titolazione teorica  $pE \rightarrow V_t$  di 100 ml di AcidoAscorbico 0.005 M con soluzione standard  $[I_3^-] = 0.025 \text{ M}$  +  $[I^-] = 0.3 \text{ M}$ . → Curva tratteggiata:  $pH = 1$ ,  $E_{\text{ADeidroAsc} \rightarrow \text{AAsc}}^{0'}$  = 0.33 V;  $E_{I_3^- \rightarrow 3I^-}^0$  = 0.533 V. → Curva continua:  $pH = 2.5$ ,  $E_{\text{ADeidroAsc} \rightarrow \text{AAsc}}^{0'}$  = 0.24 V,  $E_{I_3^- \rightarrow 3I^-}^0$  = 0.533 V. Gli indicatori pieni corrispondono ai punti equivalenti. Le curve sono state calcolate con WinRedox.

Noi troviamo che  $E_{\text{Ox}(0) \rightarrow \text{Red}(-2)}^{0'}$  = 0.24 V a  $pH = 2.5$ , e, quindi, per ottenere risultati accurati la titolazione dell'AcidoAscorbico non dovrebbe essere eseguita a  $pH < \approx 2.5$ . Al diminuire del  $pH$  al di sotto di questo valore ci si deve aspettare una degradazione della forma della curva di titolazione.

Ciò è dimostrato convincentemente dalla Figura 7.8, in cui sono confrontate le curve di titolazione teoriche, a  $pH = 1$  e a  $pH = 2.5$ , di 100 ml di una soluzione 0.005 M di AcidoAscorbico con una soluzione di iodio 0.025 M. La curva a  $pH = 1$  ha un intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.1} = [6.8, 7.9]$  molto ristretto; mentre l'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.1} = [5.3, 7.9]$  della titolazione a  $pH = 2.5$  è molto più ampio. È ovvio che, in generale, un  $pH$  di 2.5, o più, durante la titolazione sarà da preferire. Tuttavia, assumendo che nella titolazione venga usata la salda d'amido come indicatore della comparsa dello iodio, l'esame delle due curve di Figura 7.8 porta ad un risultato inaspettato. Come spiegato nella Nota 7.4, una titolazione iodimetrica condotta in presenza di salda d'amido verrà sempre arrestata tardivamente, a un  $pE$  nell'immediato intorno di 8. Gli intervalli  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.1}$ , sia della titolazione a  $pH = 1$ , sia della titolazione a  $pH = 2.5$ , benché abbiano estensione diversa, hanno lo stesso limite superiore, i.e.,  $pE = 7.9$ , che coincide con la comparsa del colore blu del complesso Amido-Iodio e con l'arresto della titolazione. Pertanto, se si usa la salda d'amido come indicatore, verrà commesso in entrambi i casi un piccolo errore sistematico in eccesso che è vicino a +0.1 ml di titolante. La ragione di tutto ciò è che il potenziale standard formale AcidoDeidroAscorbico  $\rightarrow$  AcidoAscorbico modifica solo la porzione della curva a bassi  $pE$ , e lascia pressoché invariata la regione nell'immediato intorno e dopo il punto equivalente. Questo stesso risultato si può ottenere anche considerando che la concentrazione di  $I_3^-$  al punto equivalente di entrambe le titolazioni è molto inferiore a  $\approx 10^{-5} \text{ M}$ , che è il valore di  $[I_3^-]$  a cui compare il colore blu del complesso Amido-Iodio (vedi Nota 7.4). Allora, a partire dal punto equivalente occorrerà aggiungere un volume di soluzione titolante che contiene  $10^{-5} \times V_0 = 10^{-5} \times 100 = 10^{-3} \text{ mmoli}$  di  $I_3^-$ . Ciò corrisponde a un volume di soluzione di iodio di  $10^{-3} / C_t = 10^{-3} / 0.025 = 0.04 \text{ ml}$ . Quindi, benché la Figura 7.8 confermi le nostre previsioni, essa anche dimostra che, in pratica, se si usa la salda d'amido come indicatore, non vi sarà differenza fra i risultati a  $pH = 1$  o a  $pH > 2.5$ . In entrambi i casi si commette un errore sistematico percentuale di circa +0.5%, che è completamente accettabile.

È utile menzionare che la iodimetria è soggetta a errori in difetto che sono dovuti alla possibile ossidazione nella soluzione titolata dello ioduro a iodio da parte dell'ossigeno, specialmente se la titolazione è condotta a  $pH$  acidi, poiché la velocità della reazione  $6I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_3^- + 2H_2O$ , aumenta al diminuire del  $pH$ . È possibile quindi che, nella pratica, l'errore in eccesso dovuto all'arresto tardivo sia parzialmente compensato dall'errore in difetto causato dall'ossidazione di  $I^-$  da parte dell'ossigeno. La determinazione dell'AcidoAscorbico è eseguita in una varietà di campioni sotto condizioni di  $pH$  che possono essere largamente differenti. Molti analisti analizzano la Vitamina C nelle pasticche degli integratori dissolvendo il preparato in acqua e acido solforico diluito. In questo caso la titolazione segue probabilmente la curva a  $pH = 1$  in

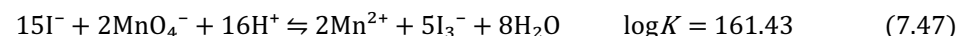
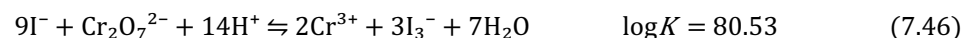
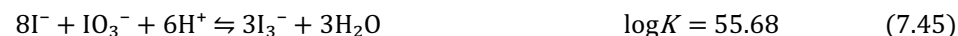
Figura 7.8. Per la determinazione della Vitamina C in frutti e vegetali, un campione pesato viene macinato ed estratto con varie aliquote di acqua, che sono riunite in una beuta per titolazione. L'estratto è di norma titolato direttamente senza ulteriore trattamento. Questi estratti hanno un pH leggermente acido, che deriva dalla naturale acidità delle polpe di frutta e dei tessuti vegetali. È probabile che in questi casi la titolazione iodimetrica venga eseguita secondo la curva a pH = 2.5 della Figura 7.8. I succhi di frutta e altri liquidi commerciali contenenti Vitamina C come antiossidante sono titolati tal quale o dopo diluizione con acqua. In questi casi la titolazione è probabilmente eseguita a pH > 2.5. Tutte queste pratiche possono essere approvate sulla base dell'analisi precedente.

### 7.8 Titolazioni con soluzioni standard di Tiosolfato, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Le titolazioni iodimetriche descritte nel precedente paragrafo possono essere condotte in maniera indiretta. Ciò può essere utile nei casi in cui la velocità della reazione di ossidazione dell'analita è insufficiente per eseguire una titolazione diretta. Nelle procedure *iodimetriche indirette* un volume accuratamente misurato della soluzione standard di iodio è aggiunto alla soluzione contenente l'analita ed è, quindi, consentito un tempo sufficiente affinché la reazione fra I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> e l'analita proceda a completezza. Il volume di soluzione di iodio aggiunto è calibrato in modo che, dopo che l'analita è stato completamente ossidato, resti nella soluzione un appropriato eccesso di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'eccesso di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> è, infine, retrotitolato con la soluzione standard di un appropriato riducente. Il numero di mmoli di analita si può calcolare dalla differenza fra il numero di mmoli di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (che sono calcolati dalla concentrazione e dal volume aggiunto della soluzione di iodio), e il numero di mmoli di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> restanti nella soluzione dopo che l'analita è stato completamente ossidato (che sono determinati dalla retrotitolazione). Nel calcolo è necessario tener conto della stechiometria della reazione fra I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> e l'analita. Per esempio, se la soluzione di AcidoAscorbico 0.005 M rappresentata nella Figura 7.8 venisse titolata con la procedura iodimetrica indiretta, a 100 ml di soluzione (che contengono 0.5 mmoli di AcidoAscorbico) si potrebbero aggiungere 50.0 ml di soluzione standard 0.025 M di iodio, che contengono un numero di mmoli di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> pari a 50 × 0.025 = 1.25 mmoli. Una parte di queste mmoli sono consumate dalla reazione I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> + AcidoAscorbico ⇌ Ioduro + AcidoDeidroAscorbico. Poiché il rapporto di reazione fra l'analita e I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> è 1 : 1, il numero di mmoli di AcidoAscorbico nella soluzione titolata sarà uguale alle mmoli di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> introdotte con la soluzione di iodio (1.25 mmoli) meno il numero di mmoli di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> in eccesso determinati dalla retrotitolazione (che dovrebbero essere 0.075 mmoli, in modo che 1.25 - 0.075 = 0.5 mmoli di AcidoAscorbico, che sono appunto le mmoli AcidoAscorbico in 100 ml di soluzione 0.005 M).

Se la soluzione standard di iodio non fosse disponibile, le titolazioni iodimetriche indirette possono essere eseguite generando *in situ* un numero di mmoli noto di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> per reazione di un ossidante forte con un eccesso di ioduro, che sono aggiunti alla solu-

zione dell'analita target. Le reazioni più usate per la generazione *in situ* di iodio sono le seguenti:



Un numero di mmoli esattamente noto di I<sub>3</sub><sup>-</sup> è generato dalle reazioni (7.45) e (7.46), direttamente nella soluzione contenente l'analita target, aggiungendo un eccesso di I<sup>-</sup>, sotto forma di alcuni grammi di KI, e un numero di mmoli esattamente noti di IO<sub>3</sub><sup>-</sup> o Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, sotto forma, rispettivamente, di una quantità accuratamente pesata alla bilancia analitica di KIO<sub>3</sub>(s↓) e K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s↓). Il permanganato, che è utilizzato nella reazione (7.47), è, invece, preferenzialmente, aggiunto sotto forma di un volume misurato di soluzione standard 0.02 M di KMnO<sub>4</sub>. Naturalmente, se sono disponibili, sarà possibile aggiungere lo iodato e il dicromato sotto forma di un volume misurato delle loro soluzioni standard. Dalla stechiometria delle reazioni (7.45), (7.46) e (7.47) si vede che vengono generati *in situ* un numero di mmoli di I<sub>3</sub><sup>-</sup> pari, rispettivamente, a *tre, tre* e *cinque*/2 volte il numero di mmoli di KIO<sub>3</sub>(s↓), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s↓) e MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Per esempio, se si desidera aggiungere alla soluzione dell'analita target 1.2500 mmoli di I<sub>3</sub><sup>-</sup>, si possono pesare e aggiungere, o 1.25 × 214.00/3 = 89.2 mg di KIO<sub>3</sub>(s↓) o 1.25 × 294.18/3 = 122.6 mg di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s↓), o misurare e aggiungere 1.25/(0.02 × 2.5) = 25 ml di soluzione standard 0.02 M di KMnO<sub>4</sub>. L'inconveniente di questo metodo consiste essenzialmente nel fatto che le reazioni (7.45), (7.46) e (7.47) decorrono con accettabile velocità solo in soluzioni acide, per cui il rischio di produrre nella soluzione I<sub>3</sub><sup>-</sup> extra, dall'ossidazione dello ioduro da parte dell'ossigeno, è molto aumentato. L'interferenza della reazione 6I<sup>-</sup> + O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> ⇌ 2I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O, produrrà valori in difetto sulle mmoli di analita determinati. Quindi, il suggerimento è di condurre la procedura il più rapidamente possibile e preferenzialmente fuori dal contatto dell'aria, per esempio, passando un flusso di azoto attraverso la soluzione o in altro modo.

Nelle procedure iodimetriche indirette lo step analitico finale è una titolazione in riduzione che serve a determinare lo iodio in eccesso aggiunto o generato *in situ* nella soluzione dell'analita target, che è esso stesso un riducente. Quindi, le procedure iodimetriche indirette hanno una natura ibrida in quanto sono metodi in ossidazione poiché l'analita target è un riducente, ma condividono con i metodi redox in riduzione la titolazione finale, che è appunto una titolazione in riduzione di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. A parte ciò, la determinazione in riduzione di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> assume un particolare significato.

La titolazione in riduzione di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> è condotta invariabilmente usando come titolante una soluzione standard 0.1 M di sodio tiosolfato, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Questa titolazione è già stata presentata al § 6.2.2 e una curva di titolazione si può vedere nella Figura 6.6. La titolazione è collocata sotto il seguente schema di semireazioni disomogenee:

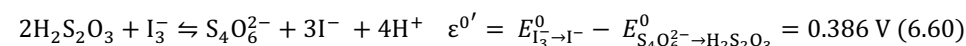
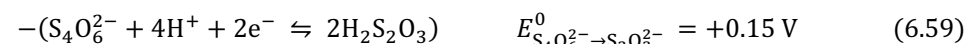
**Nota 7.5****Preparazione e standardizzazione della soluzione 0.1 M di Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Il prodotto generalmente usato nella preparazione di soluzioni di tiosolfato è Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (s↓) (PM = 248.18 uma), che non è uno standard primario poiché non contiene, in genere, la quantità stechiometrica di acqua. Per preparare un litro di soluzione standard di tiosolfato circa 0.1 molare, 25 g di tiosolfato di sodio pentaidrato sono dissolti in un litro di acqua bollita di fresco e raffreddata, e a cui sono stati aggiunti circa 0.1 g di carbonato di sodio (per impartire un pH leggermente alcalino). Tale soluzione, una volta standardizzata e alloggiata in una bottiglia ambrata per reagenti provvista di un tappo ermetico, conserva il titolo per vari mesi, anche se conservata all'aria. L'acqua distillata utilizzata nella preparazione deve essere di alta qualità con un contenuto assolutamente trascurabile di metalli pesanti, specialmente ioni rameici. Questi ultimi sono in grado di ossidare il tiosolfato a tetrationato. Il Rame(+1), prodotto dalla reazione di ossidazione del tiosolfato da parte del Rame(+2), è rapidamente riossidato dall'ossigeno atmosferico a Rame(+2), il quale viene quindi nuovamente ridotto dal tiosolfato a Rame(+1). Il risultato netto di questo processo è un'ossidazione catalizzata del tiosolfato a tetrationato da parte dell'ossigeno atmosferico. Del resto, se la soluzione di tiosolfato è leggermente acida, come sono le soluzioni preparate dissolvendo Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O in acqua non bollita, che contiene una certa concentrazione di anidride carbonica, il tiosolfato si proporziona secondo la reazione 3HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ 2HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 4S(s↓) + H<sub>2</sub>O | logK = 23.9, che produce un'opalescenza nella soluzione dovuta allo zolfo colloidale. In una tale eventualità la soluzione deve essere ripreparata e ristandardizzata. In ogni caso i problemi prodotti dal rame e dall'anidride carbonica sono in buona misura evitati con l'aggiunta di carbonato di sodio, che innalza il pH e *maschera* il rame, che forma complessi con il carbonato. Le soluzioni di tiosolfato conservate per molto tempo sono soggette all'attacco da parte di microrganismi tiofagi, cosa che è in buona parte evitata bollendo l'acqua usata per la preparazione.

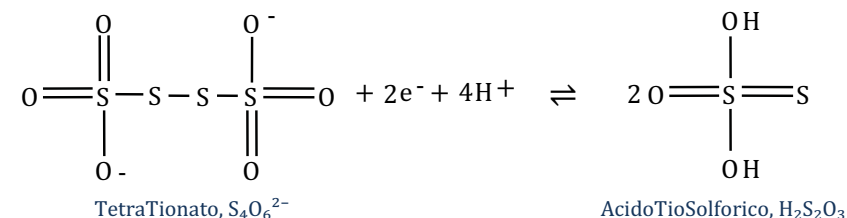
Anche se tutti i fattori descritti sopra sono debitamente considerati durante la preparazione delle soluzioni di tiosolfato, è bene prendere atto che le soluzioni in oggetto non hanno mai una durata illimitata e abbisognano di frequenti ristandardizzazioni, se la massima accuratezza è mandataria.

Sono disponibili una varietà di metodi per la standardizzazione della soluzione di tiosolfato. I metodi più popolari sono quelli iodometrici indiretti, in cui un numero di mmoli esattamente noto di I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, generato *in situ*, è determinato con la soluzione da standardizzare in presenza di amido come indicatore. Sia la generazione *in situ* di iodio via dicromato che via iodato sono capaci di grande accuratezza, e sono essenzialmente identiche nell'esecuzione.

Nella standardizzazione del tiosolfato con dicromato, circa 200 mg di dicromato di potassio ultrapuro, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PM = 294.14 uma), sono pesati accuratamente sulla bilancia analitica e trasferiti con circa 50 ml di acqua in una beuta per titolazione. Sono poi aggiunti ~ 0.5 g di bicarbonato di sodio e ~ 2 g di ioduro di potassio, KI. Infine, la soluzione è acidificata aggiungendo cautamente ~ 8 ml di HCl concentrato. La beuta, tappata per escludere l'aria, è lasciata riposare per qualche minuto, fino a completa riduzione del dicromato. Se sono stati pesati esattamente 0.2000 g di K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s↓) la soluzione contiene esattamente 2.039 mmoli di I<sub>3</sub><sup>-</sup> (9I<sup>-</sup> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> + 14H<sup>+</sup> ⇌ 2Cr<sup>3+</sup> + 3I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 7H<sub>2</sub>O), che richiedono per la titolazione 40.78 ml di tiosolfato 0.100 M (2H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + I<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ 3I<sup>-</sup> + S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> + 4H<sup>+</sup>). Per evitare la precipitazione del complesso Amido-Iodio, si consiglia di titolare velocemente con la soluzione di tiosolfato fino a che il colore da bruno diventa verde giallastro. A questo punto sono aggiunti 2-4 ml di soluzione di salda d'amido e la titolazione è continuata, agitando efficacemente, fino al viraggio dell'indicatore dal blu al verde pallido (dovuto a Cr(+3)). Se questa procedura è condotta con cura e rapidità l'errore in difetto sul titolo della soluzione di tiosolfato, dovuto all'ossidazione dello ioduro da parte dell'aria, dovrebbe essere trascurabile. Ciò può essere confermato ripetendo la titolazione più volte e confrontando i risultati: la dispersione della concentrazione del tiosolfato calcolata non dovrebbe eccedere 0.1-0.5 %.



in quanto, dato l'eccesso di ioduro presente, I<sub>3</sub><sup>-</sup> prevale largamente su I<sub>2</sub> e la semireazione I<sub>2</sub>(aq) + 2e<sup>-</sup> ⇌ 2I<sup>-</sup> ha un effetto molto marginale, rispetto alla semireazione I<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ 3I<sup>-</sup>. Durante la titolazione l'acido tiosolforico, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che è la forma sotto cui è principalmente presente il tiosolfato al pH acido della soluzione titolata, è ossidato a tetrationato, S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, secondo la semireazione (6.59) e come si può vedere dallo Schema5 seguente.



Schema 5 - Riduzione del tetrationato a tiosolfato: S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> → H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sia il tetrationato che il tiosolfato sono specie metastabili, che tendono a disproporzionare a solfato e solfuro. Infatti, l'ossidazione del tiosolfato da parte di ossidanti forti, come dicromato e permanganato, procede fino a solfito e, quindi, a solfato, producendo diversi prodotti. Pertanto, il tiosolfato non può essere usato per la titolazione diretta in riduzione di ossidanti forti. Nella pratica, l'unico uso popolare delle soluzioni standard di tiosolfato è la titolazione dello iodio.

Nonostante ciò, in molti laboratori, le uniche titolazioni in riduzione che sono eseguite sono quelle basate sul tiosolfato. La ragione è che è possibile aggirare l'ostacolo dell'impossibilità di determinare gli ossidanti forti per titolazione diretta con tiosolfato, ricorrendo a procedure indirette che complessivamente sono chiamate procedure o titolazioni *iodometriche*. Le titolazioni iodometriche appartengono di diritto ai metodi redox in riduzione in quanto l'analita target è un ossidante e lo step analitico è una titolazione in riduzione dello iodio con tiosolfato. Si può allora capire perché la titolazione dello iodio con tiosolfato è in assoluto la titolazione redox più impiegata. Infatti, a una tale titolazione si possono ridurre sia la determinazione di riducenti, attraverso le procedure iodometriche indirette, che la determinazione di un gran numero di ossidanti, attraverso le procedure iodometriche.

Nelle procedure iodometriche, un eccesso di ioduro, in genere sotto forma di alcuni grammi di KI(s↓), è aggiunto alla soluzione contenente un ossidante target, Ox<sub>1</sub>, in grado di ossidare quantitativamente I<sup>-</sup> a I<sub>3</sub><sup>-</sup>, attraverso una reazione del tipo (7.50):

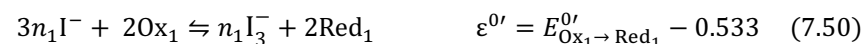
**Nota 7.6** Determinazione del cloro residuo nelle acque disinfettate

Il cloro e/o l'ipoclorito sono diffusamente adoperati come agenti disinfettanti delle acque. La determinazione del cloro attivo nelle acque è un'analisi il cui scopo è di rivelare eventuali eccessi di disinfettante in acque che sono state trattate con cloro o ipoclorito. Il cloro attivo presente in un campione acidificato, libera una quantità stechiometrica di triioduro, secondo le reazioni  $3\text{I}^- + \text{Cl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- + \text{I}_3^-$  |  $\log K = 28.6$  e  $3\text{I}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 32.0$ , quando viene trattato con un eccesso di KI.

Il triioduro prodotto da queste reazioni può essere determinato titolando con una soluzione standard di tiosolfato 0.01 M, in presenza di salda d'amido come indicatore. Il volume di tiosolfato 0.01 M consumato per titolare lo iodio generato in un fissato volume di acqua può esso stesso essere adoperato come una misura empirica del contenuto del cloro attivo nel campione. Al posto della salda d'amido, per la rivelazione del punto di fine della titolazione vengono spesso usati anche metodi strumentali, (e.g., *amperometria*).

Poiché il cloro attivo presente in un campione di acqua può essere solo 1 mg/litro o meno, nella determinazione iodometrica viene usato un volume relativamente elevato di campione. Per esempio, in un caso pratico, si possono usare 500 ml di acqua. Questi sono acidificati con acido acetico glaciale fino a un pH di 3-4 e trattati con 1-2 grammi di KI. Le reazioni di sostituzione decorrono rapidamente e la titolazione con tiosolfato può essere iniziata immediatamente, mantenendo la soluzione titolata sotto vigorosa agitazione. L'aggiunta di tiosolfato è fatta lentamente fino a che la soluzione titolata diventa giallo pallido. Si aggiungono allora alcuni ml di soluzione di salda d'amido preparata di fresco, e la titolazione è continuata fino alla decolorazione del colore blu. È fortemente raccomandato di titolare lo stesso volume di acqua distillata come un bianco. Il volume di tiosolfato consumato per titolare il bianco viene quindi sottratto dal volume consumato per titolare il campione. 1 mg di cloro attivo espresso come  $\text{Cl}_2$  consuma 2.82 ml di soluzione di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0.01 M.

La soluzione standard 0.01 M di tiosolfato usata in questo metodo è preparata diluendo una soluzione standardizzata di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 M.



La reazione  $3n_1\text{I}^- + 2\text{Ox}_1 \rightleftharpoons n_1\text{I}_3^- + 2\text{Red}_1$  deve essere nettamente a favore dei prodotti in modo che si possa assumere che nella soluzione trattata con KI siano stati prodotti un numero di mmoli di  $\text{I}_3^-$  pari a  $n_1/2$  volte le mmoli di  $\text{Ox}_1$  (che è l'analita target). Le mmoli di  $\text{I}_3^-$  prodotte dalla reazione (7.50) sono determinate titolando la soluzione risultante con la soluzione standard di tiosolfato. È evidente che, affinché la reazione (7.50) si possa considerare quantitativa, occorre che essa abbia un potenziale standard formale di cella,  $\varepsilon^{0'}$  non inferiore a  $\approx 0.2$  V, e che, quindi, il potenziale standard formale  $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$  sia maggiore, sotto le condizioni in cui la reazione (7.50) è condotta, di  $\approx 0.73$  V. Per esempio, la riduzione dell'acido ipocloroso,  $\text{HClO} (\equiv \text{Ox}_1)$ , in ambiente acido avviene secondo la semireazione  $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  |  $E^0 = 1.48$  V. La reazione fra ioduro e acido ipocloroso  $3\text{I}^- + \text{HClO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  |  $E^0 = 0.94$  V, ha un potenziale standard tanto al di sopra della soglia minima di  $\approx 0.2$  V che non ci possono essere dubbi sul fatto che l'aggiunta di un eccesso di KI a una soluzione di HClO produce un numero di mmoli di  $\text{I}_3^-$  che è identico al numero di mmoli di acido ipocloroso presente nella soluzione. La titolazione di HClO, che non può essere eseguita direttamente titolando con la soluzione standard di tiosolfato (in quanto la reazione fra  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e HClO produce una pleora di prodotti diversi) è stata così ridotta alla titolazione del triioduro generato *in situ* dall'analita e da un eccesso di ioduro.

Si può vedere che, più precisamente, le procedure iodometriche sono *titolazioni per sostituzione* in cui un analita target,  $\text{Ox}_1$ , è sostituito con  $\text{I}_3^-$  attraverso una reazione redox del tipo (7.50). La sostituzione di  $\text{Ox}_1$  con  $\text{I}_3^-$  è necessaria in quanto, se  $\text{Ox}_1$  è un ossidante forte, la titolazione diretta con tiosolfato si svolge ad alti pE dove la semireazione  $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  avviene in competizione con altre semireazioni del tipo  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  e  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_4^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$  per cui sarà impossibile connettere il volume di tiosolfato standard consumato nella titolazione al numero di mmoli di  $\text{Ox}_1$  presenti nella soluzione titolata.

Un ovvio corollario di ciò è che tutti gli ossidanti impiegati nelle procedure iodometriche indirette per la generazione in situ di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  (per esempio,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{MnO}_4^-$ , che compaiono nelle reazioni (7.45), (7.46) e (7.47)) possono essere determinati con tiosolfato standard per sostituzione con  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ . Da questo punto di vista, le reazioni (7.45), (7.46) e (7.47), che nelle procedure iodometriche indirette servono per la generazione in situ di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ , svolgono il ruolo della reazione generale (7.50) attraverso cui è effettuata la sostituzione dell'ossidante target con  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ .

La titolazione di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  con tiosolfato, che è lo step analitico finale sia delle procedure



**Nota 7.7** Speciazione dell'Arsenico

In una soluzione che contiene arsenico è possibile dosare separatamente l'arsenico presente nello stato di ossidazione +3 e l'arsenico presente nello stato di ossidazione +5 (*speciazione dell'arsenico*), con una combinazione di tecniche iodometriche e iodometriche, associate con appropriate manipolazioni chimiche del campione. La distinzione fra i due stati di ossidazione dell'arsenico può essere importante nella pratica in quanto, per esempio, l'Arsenico(+3) è molto più tossico dell'Arsenico(+5), ma costituisce anche una dimostrazione evidente dell'effetto che l'ambiente chimico può avere sulle reazioni redox in generale e sulle titolazioni redox in particolare. Infatti, come detto più volte precedentemente e come si può vedere dalla Figura 6.7, l'Arsenico(+3) può essere titolato in una soluzione neutra o leggermente alcalina con la soluzione standard di iodio della iodimetria, fino alla comparsa del colore blu del complesso Amido-iodio. Il pH neutro o leggermente alcalino è necessario, per abbassare il potenziale standard formale della coppia  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  fino a un valore sufficientemente più basso di quello della semireazione  $\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$ , in modo che il potenziale standard formale di cella della reazione  $\text{As}(+3) + \text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{As}(+5)$  sia sufficientemente elevato. Dopo la titolazione iodometrica dell'arsenico (+3), tutto l'arsenico è stato portato allo stato di ossidazione (+5) e la reazione  $\text{As}(+3) + \text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{As}(+5)$  può essere invertita aggiungendo HCl concentrato alla soluzione titolata. In HCl concentrato lo ioduro è quantitativamente ossidato a iodio dalla reazione  $3\text{I}^- + \text{As}(+5) \rightleftharpoons \text{As}(+3) + \text{I}_3^-$  che in 2-4 M HCl acquisisce un enorme potenziale standard formale di cella, a causa del drammatico aumento del potenziale standard formale  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$ . In tal modo, nella soluzione titolata iodometricamente lo iodio è rigenerato in quantità equivalente all'arsenico totale presente nella soluzione, e può essere titolato con la soluzione standard di tiosolfato. La quantità di Arsenico(+5) è calcolata dalla differenza fra la quantità totale di arsenico determinata dalla titolazione con tiosolfato e la quantità di Arsenico(+3) determinata iodometricamente.

Da quanto detto si deve dedurre che in HCl concentrato l'Arsenico(+5) è un ossidante molto più forte del triioduro. Ciò non è quello che si evince confrontando il potenziale standard della semireazione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.56 \text{ V}$  con il potenziale standard della semireazione  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- \mid E^\circ = 0.536 \text{ V}$ . Ma bisogna ricordare che la conversione di un elemento fra due stati di ossidazione è governata dal potenziale standard formale e non dal potenziale standard di una particolare semireazione. Il meccanismo attraverso cui in HCl concentrato il potenziale standard formale della semireazione  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  acquisisce un valore molto maggiore di quello della semireazione  $\text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$ , che non è sostanzialmente modificato dall'acido cloridrico, è piuttosto semplice. L'Arsenico(+3) forma complessi con il cloruro e in una soluzione concentrata di acido cloridrico i clorocomplessi  $\text{As}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ ,  $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{As}(\text{OH})\text{Cl}_3^-$  e  $\text{AsCl}_4^-$  prevalgono largamente su  $\text{HAsO}_2$ , che è la forma sotto cui si trova normalmente l'arsenico nello stato di ossidazione (+3). In particolare, ad alte concentrazioni di cloruro prevale il clorocomplesso  $\text{AsCl}_4^-$ . In tal modo in HCl concentrato la semireazione fra gruppi  $\text{As}(+5) \rightarrow \text{As}(+3)$  rappresenta essenzialmente la semireazione fra specie  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{Cl}^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsCl}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ \approx 1.17 \text{ V}$ , che ha un potenziale standard molto più elevato di quello della semireazione  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \mid E^\circ = 0.56$  e un potenziale standard formale che aumenta con la concentrazione di HCl.

iodometriche indirette sia di quelle iodometriche per sostituzione, è sempre condotta in presenza di salda d'amido come indicatore della *scomparsa* di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  in corrispondenza della quale è arrestata la titolazione dello iodio con tiosolfato.

La possibilità di usare la salda d'amido come indicatore è un altro fattore che contribuisce significativamente alla popolarità di cui gode il tiosolfato. A differenza del caso delle titolazioni iodometriche dirette del precedente paragrafo in cui la salda d'amido è impiegata come indicatore della *comparsa* di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$ , e l'arresto avviene tardivamente, la salda d'amido è un indicatore pressoché ideale per la titolazione di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  con tiosolfato. Com'è stato stabilito nella Nota 7.4, la comparsa e la scomparsa del colore blu del complesso Amido-iodio avviene a un pE nell'immediato intorno di 8. Come si può giudicare dalla titolazione di  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  con tiosolfato presentata al § 6.2.2 e nella Figura 6.6, il punto equivalente della titolazione, condotta sotto condizioni tipiche, è nell'immediato intorno di pE = 7 e l'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05} = [5.8, 7.5]$ . Ciò implica che, apparentemente, la titolazione dello iodio con tiosolfato è arrestata prematuramente. Ciò significa, strettamente, che la *sensibilità* della salda d'amido per lo iodio è alquanto più bassa del necessario. Tuttavia, la sensibilità della salda d'amido per  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  dipende da vari fattori, fra cui vi sono il lasso di tempo intercorso fra la sua preparazione e il suo uso e la quantità di indicatore usato. Se si prendono tutte le precauzioni suggerite per la preparazione e l'uso della salda d'amido è senz'altro possibile conseguire il piccolo aumento di sensibilità richiesto per portare il  $pE_{\text{arr}}$  all'interno dell'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.05}$ . Ciò tuttavia sarà necessario in casi sporadici perché comunque si usi la salda d'amido,  $pE_{\text{arr}}$  sarà sempre all'interno dell'intervallo  $(\Delta pE_{\text{False}})_{\pm 0.1}$ , che implica un piccolo errore in difetto sul volume di tiosolfato consumato nella titolazione (che è completamente accettabile per tutti gli scopi pratici). In alternativa alla salda d'amido è possibile aggiungere alla soluzione titolata qualche ml di un solvete immiscibile come il tetracloruro di carbonio,  $\text{CCl}_4$ . Lo iodio è estratto nella fase organica che si colora di un intenso colore porpora. La titolazione con tiosolfato, che deve essere condotta lentamente e sotto vigorosa agitazione, è arrestata alla scomparsa del colore porpora del tetracloruro di carbonio. Questo metodo può essere utile quando la soluzione titolata è intensamente colorata.

Rispetto, ad altri riducenti, come Cromo(+2), Vanadio(+2), Titanio(+3), Stagno(+2), etc., che, in astratto, possono essere impiegati per eseguire una titolazione redox in riduzione, l'uso del tiosolfato ha un ulteriore vantaggio che è estremamente importante da un punto di vista pratico. Infatti, le reazioni del tiosolfato con l'ossigeno, fra cui  $4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \mid \log K = 77.7$ , sono molto lente in assenza di catalizzatori e della luce. Perciò sarà possibile preparare e manipolare in contatto con l'atmosfera una soluzione standard di tiosolfato che conserva il suo titolo per un tempo anche molto lungo. In particolare, la possibilità di conservare e manipolare la soluzione standard, di fatto, senza nessuna cautela, direttamente all'aria è particolarmente apprezzata, poiché evita le enormi complicazioni che sono connesse con l'eventuale necessità di escludere l'aria durante una titolazione redox in riduzione. Questa possi-

bilità ricorre solo per il tiosolfato, poiché tutti gli altri possibili riducenti menzionati sopra sono ossidati velocemente dall'ossigeno atmosferico e le loro soluzioni standard sono difficili da preparare, da conservare ed usare e, al minimo, abbisognano di frequenti ristandardizzazioni. Persino le soluzioni standard di Ferro(+2), che è un riducente blando, che serve in molte procedure indirette e possono, in astratto, essere utilizzate per la titolazione di ossidanti forti, devono essere manipolate con molta cautela poiché sono instabili all'aria. Inoltre, le soluzioni standard dei riducenti più forti sono anche metastabili e liberano idrogeno dall'acqua.

La lista dei riducenti che possono essere titolati usando una titolazione iodometrica indiretta e quella degli ossidanti che possono essere titolati per sostituzione con  $I_2/I_3^-$  è piuttosto lunga. Essa include da una parte comuni sostanze inorganiche e organiche allo stato ridotto, come acido ascorbico, acido solforoso ( $H_2SO_3$ ), acido solfidrico ( $H_2S$ ), metalli come Zn, Cd, Hg, Pb, etc. (dopo precipitazione e ridissoluzione dei solfuri), formaldeide, glucosio e altri zuccheri riducenti; dall'altra sostanze organiche e inorganiche allo stato ossidato come perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ), ozono ( $O_3$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), bromo ( $Br_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), rame, biossido di manganese ( $MnO_2$ ), etc.. Un'applicazione particolarmente utile della titolazione per sostituzione con  $I_2/I_3^-$  è la determinazione del cloro residuo nelle acque disinfettate con ossidanti a base di cloro che è considerata nella Nota 7.6. Nella Nota 7.7 è presentato un esempio che dimostra la flessibilità delle tecniche iodometriche e iodometriche.

////

### Problema I

Un eccesso di ioduro di potassio venne aggiunto a una soluzione acida che conteneva 0.2393 g di  $K_2Cr_2O_7$  (PM = 294.18 uma) per liberare iodio secondo la reazione  $9I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$  |  $\log K = 80.5$

Lo iodio liberato venne titolato con 48.80 ml di una soluzione standard di tiosolfato di sodio dal titolo incognito fino a decolorazione del colore blu della salda d'amido. Qual è il titolo della soluzione standard di tiosolfato?

*Risposta:* 0.1000 M  $S_2O_3^{2-}$ .

### Problema II

Per titolare lo iodio, liberato per aggiunta di un eccesso di KI a una soluzione di Rame(+2) tamponata a pH ~ 3 con  $NH_4HF_2$ , furono impiegati 25.00 ml di una soluzione standard di tiosolfato 0.009833 M, in presenza di salda d'amido come indicatore. Quanti grammi di rame conteneva la soluzione titolata? La reazione fra il Rame(+2) e lo ioduro è  $2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$  |  $\epsilon^0 = 0.337 V$

*Risposta:* 0.0156 g.

### Problema III

0.2400 g di una miscela di  $KMnO_4$  (PM = 158.03 uma) e  $K_2CrO_4$  (PM = 194.19 uma) furono sciolti in acido solforico e trattati con un eccesso di ioduro di potassio. Lo iodio liberato nella soluzione fu titolato, fino a decolorazione della salda d'amido, con 60.00 ml di soluzione standard 0.100 M di sodio tiosolfato. Calcolare il peso di  $KMnO_4$  e  $K_2CrO_4$  nella miscela.

*Risposta:*  $K_2CrO_4 = 0.099 g$ ;  $KMnO_4 = 0.141 g$ .

### Problema IV

L'acido ascorbico (Vitamina C,  $C_6H_8O_6$ , PM = 176.12) viene ossidato a acido deidroascorbico,  $C_6H_6O_7$ , dallo iodio. Per dosare l'acido ascorbico in un preparato multivitaminico commerciale, vennero sciolte due pasticche del preparato in acido solforico e alla soluzione furono aggiunti 0.2222 g di  $KIO_3$  (PM = 214.00 uma) e un eccesso di KI. Lo iodio nella soluzione venne immediatamente titolato con 23.3 ml di soluzione standard 0.100 M di  $Na_2S_2O_3$ , fino a decolorazione della salda d'amido. Qual è il peso di Vitamina C contenuta in ogni pasticca del preparato analizzato?

*Risposta:* 0.172 g di Vitamina C per ogni pasticca.

### Problema V

25.00 g di un campione commerciale di candeggina furono diluiti a 250 ml in un matraccio tarato. 25.0 ml della soluzione diluita di candeggina, misurati con una pipetta tarata, furono trasferiti in una beuta per titolazione, acidificati con HCl e trattati con un eccesso di KI. Lo iodio liberato ( $3I^- + HClO + H^+ \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$  |  $\epsilon^0 = 0.94 V$ ) venne titolato con 29.9 ml di soluzione standard di tiosolfato 0.0955 M, fino a decolorazione della salda d'amido. Qual è la percentuale di  $ClO^-$  (PM = 51.45 uma) nel campione di candeggina analizzato?

*Risposta:* % $ClO^- = 2.94\%$ .

### Problema VI

Un campione di KI (PM = 166.0 uma) di 0.341 grammi venne dissolto in acido solforico 6 M e trattato con 0.1942 g di  $K_2CrO_4$  (PM = 194.2 uma). La soluzione fu bollita in modo da volatilizzare lo iodio liberato dalla reazione fra il cromato e lo ioduro. La soluzione fu quindi raffreddata e trattata con un eccesso di KI, e lo iodio liberato venne titolato con 10.20 ml di soluzione standard 0.1000 M di  $Na_2S_2O_3$ . Qual è la purezza percentuale dello ioduro di potassio impiegato in questo esperimento?

*Risposta:* 96.4% M.

### Problema VII

L'acido solforoso,  $H_2SO_3$ , riduce lo iodio a seguito della reazione  $H_2SO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons 3I^- + HSO_4^- + 3H^+$  |  $\log K = 13.4$ . Un campione di sodio solfito ( $Na_2SO_3$ , PM = 126.04 uma) che pesava 1.468 g fu sciolto in acido e trattato con 33.33 ml una soluzione che conteneva 0.1 moli/l di  $KIO_3$  e 0.6 moli/l di KI. Lo iodio sviluppato dalla reazione fra iodato e ioduro venne titolato con

42,40 ml di una soluzione 0.0948 M di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fino a decolorazione della salda d'amido. Qual è la percentuale di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nel campione analizzato?

*Risposta:* 68.5% M.

### Problema VIII

L'acido solfidrico,  $\text{H}_2\text{S}$ , riduce lo iodio a seguito della reazione  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- + \text{S} + 2\text{H}^+$  |  $\log K = 13.3$ . Un campione di acciaio, contenente una piccola percentuale di zolfo, del peso di 5.00 grammi fu trattato con HCl. Lo zolfo liberato come  $\text{H}_2\text{S}$  dalla soluzione acida venne raccolto in 50 ml di una soluzione contenente  $1.00 \times 10^{-3}$  moli/l di  $\text{KIO}_3$  e 0.060 moli/l di KI, acidificata a pH = 0 con HCl concentrato. Lo iodio rimasto in questa soluzione, dopo l'assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$ , venne titolato con 2.70 ml di soluzione standard 0.0500 M di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Qual è la percentuale di zolfo nell'acciaio?

*Risposta:* 0.053% M.

### Problema IX

Una polvere che consiste di una miscela di  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{NaAsO}_2$  e altre impurezze inerti è sciolta, tamponata a pH intorno a otto con sodio bicarbonato e titolata iodimetricamente con una soluzione di iodio 0.05 M. Furono consumati 19.50 ml. Alla soluzione titolata fu aggiunto HCl concentrato e KI. Per titolare il triioduro liberato furono impiegati 33.30 ml di soluzione standard di tiosolfato 0.100 M. Calcolare i mgrammi di arsenico presenti come Arsenico(+3) e Arsenico(+5) espressi come As (PA = 74.92 uma).

*Risposta:* 73.0 mg As(+3); 51.7 mg As(+5).

### Problema X

Una campione di un minerale contenente biossido di manganese fu macinato finemente e trattato con HCl. Il cloro liberato dalla reazione  $2\text{Cl}^- + \text{MnO}_2(\text{s}\downarrow) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$  fu convogliato attraverso una soluzione di KI in cui venne liberato triioduro. Il triioduro venne titolato con 21.21 ml di soluzione standard di tiosolfato 0.100 M. Calcolare i mgrammi di  $\text{MnO}_2(\text{s}\downarrow)$  (PM = 86.94 uma) nel campione analizzato.

*Risposta:* 92.2 mg  $\text{MnO}_2(\text{s}\downarrow)$ .

### Problema XI

Il cloro,  $\text{Cl}_2$ , è ridotto, in ambiente acido, dall'acido arsenioso,  $\text{HAsO}_2$ , secondo la reazione  $\text{HAsO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$  che è utilizzata per la titolazione del cloro attivo in campioni di acque disinfettate con prodotti a base di cloro. La soluzione titolante di  $\text{HAsO}_2$  usata nella pratica è 0.00635 M. Quanti ml di soluzione titolante vengono consumati per titolare un campione che contiene 1 mg di cloro?

*Risposta:* 2.22 ml ;

## 7.9 Altri Ossidanti e Riducenti

Il proposito di questo paragrafo è di menzionare diversi reagenti redox di minore importanza che possono essere usati o come titolanti, o per implementare metodi indiretti, o come reagenti ausiliari, per esempio, nella preriduzione o preossidazione del campione.

Il **Vanadio(+5)**, che esiste in soluzioni acide sotto forma di  $\text{VO}_2^+$ , è un ossidante, di forza paragonabile al dicromato, che è ridotto a  $\text{VO}^{2+}$  ( $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  |  $E^\circ = 0.99$  V). Le sue principali applicazioni sono la titolazione diretta del Ferro(+2), del molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , dopo riduzione a Molibdeno(+3), e dell'uranio dopo riduzione a Uranio(+4).

L'**ipoclorito di sodio, NaClO**, è un ossidante energetico anche in soluzioni alcaline ( $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$  |  $E^\circ = 0.81$  V). Le soluzioni standard di sodio ipoclorito, se pure, sono sufficientemente stabili da essere impiegate come titolanti. L'arsenito può essere titolato direttamente con la soluzione standard di sodio ipoclorito sulla base della reazione  $\text{AsO}_2^- + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$  |  $\log K = 52.9$ . Vari riducenti organici e inorganici che sono ossidati dall'ipoclorito quantitativamente possono essere determinati per sostituzione con arsenito. Nella procedura sono impiegate la soluzione standard di NaClO e una soluzione standard di  $\text{NaAsO}_2$ . L'analita target è trattato con un eccesso controllato di soluzione standard di ipoclorito e, quindi, con un eccesso controllato di soluzione standard di arsenito. L'arsenito residuo è, infine, titolato con la soluzione standard di ipoclorito. In alternativa, si può ridurre l'ipoclorito in eccesso con KI e titolare lo iodio liberato con tiosolfato.

La **Cloramina-T,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NCINa}$** , è un ossidante organico contenente cloro che ha un comportamento molto simile a quello dell'ipoclorito. Rispetto alle soluzioni standard di ipoclorito, le soluzioni standard di Cloramina-T si preparano più facilmente poiché il reagente è disponibile in un elevato grado di purezza e sono stabili se conservate in bottiglie ambrate. La Cloramina-T può essere usata sia in soluzioni acide che in soluzioni alcaline. Può essere impiegata per l'analisi del boridruro, dell'arsenico(+3), dell'antimonio(+3), dell'idrazina, del tiocianato e del Tallio(+1).

Il **Cromo (+2),  $\text{Cr}^{2+}$** , è il più potente riducente impiegato nelle titolazioni redox in riduzione ( $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$  |  $E^\circ = -0.41$  V). Una conseguenza di ciò è che le soluzioni di Cromo(+2) sono particolarmente suscettibili all'ossidazione da parte dell'ossigeno, per cui devono essere preparate, conservate e usate in assenza di aria. Anche la soluzione titolata deve essere completamente liberata dall'ossigeno prima della titolazione, il che si può ottenere passando azoto attraverso la soluzione. Il Cromo(+2) è anche in grado di liberare idrogeno dall'acqua, ma questa reazione è di norma molto lenta a meno che non siano presenti tracce di catalizzatori, come il platino. Le soluzioni di Cromo(+2) sono preparate per riduzione con amalgama di zinco di soluzioni di Cromo(+3) o di Cromo(+6) in acido cloridrico o acido solforico. La soluzione di Cromo(+2) viene di solito conservata in contatto con l'amalgama di zinco da cui è stata preparata, in mo-



do che il cromo, eventualmente ossidato, è di nuovo ridotto dall'amalgama allo stato di ossidazione +2. Le soluzioni di Cromo(+2) possono essere standardizzate verso solfato rameico pentaidrato ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) in presenza di un eccesso di ioni cloruro, o verso dicromato. Le soluzioni di Cromo(+2) sono state usate diffusamente per la titolazione di numerosi metalli (fra cui Ferro(+3), Rame(+2), Titanio(+4), Vanadio(+5), Cromo(+6), Molibdeno(+6), Tungsteno(+6) e molti altri), e di ossidanti comuni (come perossido di idrogeno e nitrato). I composti organici dotati di gruppi funzionali nitro, nitroso o azo sono ridotti completamente dal Cromo(+2) e possono essere determinati con una procedura indiretta in cui un eccesso controllato di Cromo(+2) è aggiunto alla soluzione degli analiti. L'eccesso è quindi retrotitolato con una soluzione standard di Ferro(+3).

Il **Vanadio(+2)** è un riducente di forza paragonabile a quella del Cromo(+2) ( $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$  |  $E^\circ = -0.255\text{V}$ ) che teme l'ossigeno e riduce lentamente l'acqua. Le soluzioni di Vanadio(+2) sono preparate, in genere immediatamente prima dell'uso, per riduzione del solfato di Vanadio(+4) ( $\text{VOSO}_4$ ) con un amalgama di zinco, analogamente alle soluzioni di Cromo(+2). La soluzione di Vanadio(+2) viene di solito standardizzata verso una soluzione standard di Ferro(+3) in presenza di tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) come indicatore. La titolazione è arrestata alla scomparsa del colore rosa dei complessi del Ferro(+3) con tiocianato. La soluzione standard di Vanadio(+2) può essere usata per la determinazione di Fe(+3), Rame(+2), Cromo(+6) e nitro composti organici. Analiti difficili da ridurre sono trattati con un eccesso controllato di soluzione standard di Vanadio(+2) e l'eccesso è retrotitolato con permanganato, iodio, Ferro(+3) o dicromato. Il Vanadio(+2) riduce il  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$ , i nitro composti organici alle corrispondenti ammine, e i chetoni agli alcoli corrispondenti. Se si usa come indicatore la fenosafrina l'arresto della retrotitolazione del Vanadio(+2) è in corrispondenza di Vanadio(+3); se si usa l'acido difenilamminosolfonico, l'arresto coincide con l'ossidazione a Vanadio(+4).

Il **Titanio(+3)**, è un riducente meno energico di Cromo(+2) e di Vanadio(+2) ( $\text{TiOH}^{3+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  |  $E^\circ \approx 0$ ), ma le sue soluzioni devono comunque essere conservate fuori dal contatto dell'aria. Una soluzione di Titanio(+3) si prepara diluendo un concentrato commerciale di cloruro titanoso al 15% con HCl 0.1 M, in assenza di ossigeno. In genere essa viene standardizzata verso Ferro(+3) e, dopo la standardizzazione, è conservata e utilizzata in atmosfera di idrogeno. Gli usi principali della soluzione standard di Titanio(+3) sono la titolazione diretta del Ferro(+3) e la riduzione di una varietà di composti organici.

L'**AcidoAscorbico** è il più recente reagente che è stato proposto come titolante per i metodi redox in riduzione, ma il numero delle sue applicazioni è cospicuo. L'ossidazione dell'AcidoAscorbico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , produce AcidoDeidroAscorbico,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  |  $E^\circ = 0.39\text{V}$ ). L'AcidoAscorbico è disponibile in un grado di purezza sufficientemente alto che le sue soluzioni sono facilmente preparate immediatamente prima dell'uso e, per la maggior parte degli scopi, non abbisognano

di standardizzazione. Le titolazioni con AcidoAscorbico sono di solito condotte in ambiente acido sebbene il suo potere riducente aumenti con il pH. In molti casi le reazioni di riduzione dell'AcidoAscorbico sono lente e vengono condotte a una temperatura più alta di quella ambiente. Le principali applicazioni dell'AcidoAscorbico sono la titolazione diretta di Ferro(+3), cromato, clorato, bromato, iodato, argento e mercurio. Miscele di Ferro(+3) con Rame(+2) e Vanadio(+5) possono anche essere convenientemente titolate con AcidoAscorbico. La determinazione indiretta dell'ossigeno nelle acque è un'altra interessante applicazione di questo reagente. In generale, molte delle determinazioni eseguite iodometricamente possono essere eseguite titolando direttamente con la soluzione standard di AcidoAscorbico.

**Arsenico(+5) e Arsenico(+3), Ferro(+2) e Ferro(+3), Ferricianuro( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) e Ferrocianuro( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ )**, le cui soluzioni standard sono facili da preparare in una varietà di modi da prodotti commerciali ultrapuri, sono stati diverse volte menzionati nel corso di questa trattazione, e svolgono un fondamentale ruolo di reagenti ausiliari per le determinazioni indirette e di supporto per la standardizzazione di altri titolanti.

////

## Indice Analitico

- [[...]], concentrazione analitica di una specie chimica, 55;  
 [...], concentrazione di equilibrio di una specie chimica, 55;  
 2, 6 -dicloroindofenolo, DCPIP, 265;  
 8 – idrossichinolina (o ossina), 288, 289, 311, 317;  
 acido DeidroAscorbico, 57, 328;  
 acido difenilamminosolfonico, 273, 308;  
 acido difenilbenzidinosolfonico, 273;  
 acido idrazoico, 21;  
 acido ipocloroso, 336, 337;  
 acido ipoiodoso, 319;  
 acido solfidrico (H<sub>2</sub>S), 283, 288, 289;  
 acido solforoso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 283;  
 AcidoAscorbico, 57, 328, 330, 331, 344;  
 amalgama di cadmio, 286;  
 amalgama di zinco, 283;  
 ambiente chimico, 56, 153, 217;  
 amido solubile, 324, 327;  
 analisi del manganese nella pirolusite, 298;  
 analita target, 215;  
 Andrews, L. W., 319, 323;  
 Argento(+2) ossido, 287;  
 arsenico, speciazione, 338;  
 arsina, 145, 195;  
 attività dell'elettrone, 61;  
 attività di solidi, 147, 172;  
 base della matrice GSO, 129;  
 bilanciare reazione redox, 17, 19, 36, 38;  
 blu di metilene, 273, 274, 276;  
 bromatometria, 309;  
 bromurazione, 311;  
 C<sub>0</sub>, 224, 260;  
 calcolo di equilibrio, 55;  
 carica elettrica formale, 15;  
 celle galvaniche, 60, 68;  
 Cerio(+4) solfato, 301, 304;  
 Cloramina-T, 343;  
 cloro residuo, 336;  
 cloruro stannoso (SnCl<sub>2</sub>), 283;  
 COD (Chemical Oxygen Demand), 308;  
 colonne riducenti, 283;  
 combinazione di semireazioni e reazioni, 131;  
 complesso Amido-Iodio, 324;  
 componenti, 169;  
 comproporzione, 20, 142;  
 concentrazione analitica, 55;  
 concentrazione analitica degli elettroni, 169;  
 concentrazione di equilibrio, 55, 62;  
 concentrazioni di gruppo, 147;  
 coppia redox., 27, 56;  
 costante di equilibrio, 62;  
 costante di equilibrio assoluta, 63;  
 costante di equilibrio convenzionale, 63;  
 Cromo(+2), 283, 343;  
 C<sub>t</sub>, 224, 252, 260;  
 curva di titolazione, 215, 217;  
 curva di titolazione: calcolo computerizzato, 246;  
 curve di titolazione omogenee, 219;  
 DCPIP, 265;  
 dell'errore sistematico percentuale (%ER), 257, 259;  
 diagramma di Latimer, 139;  
 diagramma di Latimer del bromo, 309;  
 diagramma di Latimer del cerio, 301;  
 diagramma di Latimer del cloro, 163;  
 diagramma di Latimer del cromo, 140, 141, 307  
 diagramma di Latimer del manganese, 291;  
 diagramma di Latimer del rame, 144;  
 diagramma di Latimer del vanadio, 142;  
 diagramma di Latimer dell'azoto, 145;  
 diagramma di Latimer dello iodio, 321;  
 diagramma di Latimer dell'ossigeno, 145;  
 dicloruro di iodio, 321;  
 difenilammina, 271, 274;  
 difenilbenzidina, DPB, 271, 274;  
 dimetilferroina, 303;  
 dipiridilferroina, 279, 303;  
 disproporzione, 20, 143;  
 E°, 68, 73;  
 eccesso analitico dei protoni, 169;  
 elettrodo indicatore, 217, 253, 254  
 elettronegatività, 12;  
 equazione del 2, 6 -dicloroindofenolo, DCPIP, 268, 271;  
 equazione dell'indicatore, 269;  
 equazione di Henderson-Hasselbalch, 71;  
 equazione di Nernst per una reazione redox, 96;  
 equazione di Nernst per una semireazione, 68, 72, 73  
 equilibrio metastabile, 183;  
 errore casuale percentuale, %ER, 255;  
 errore di titolazione come una variabile booleana, 260;  
 errore di titolazione sotto il controllo dell'indicatore, 255, 260;  
 errore di titolazione sotto il controllo della buretta, 255, 260;  
 estensione della matrice GSOM, 209;

- estrazione di reazioni e semireazioni dalla matrice GSO, 128;  
 ET, Errore di Titolazione, 261, 263;  
 Ferricianuro( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ), 344;  
 Ferro(+2), determinazione, 288;  
 Ferrocianuro( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ ), 344;  
 ferroina, 277, 278, 279;  
 forma primitiva dell'indicatore, 264;  
 generazione in situ di iodio, 327, 333;  
 grafico redox, 167, 175, 185;  
 grafico redox dei gruppi, 181, 213;  
 grafico redox del bromo, 204;  
 grafico redox del cromo, 194;  
 grafico redox del ferro, 176, 177;  
 grafico redox del manganese, 189, 190;  
 grafico redox del rame, 186;  
 grafico redox del tallio, 210, 212;  
 grafico redox dell'arsenico, 196;  
 grafico redox dello cloro, 202, 203;  
 grafico redox dello iodio, 206;  
 grafico redox dello zolfo, 198, 200;  
 gruppi di specie chimiche, 146, 264;  
 guadagno di idrogeno, 18;  
 guadagno di ossigeno, 18;  
 idrazina, determinazione con bromato, 311, 318;  
 idrossocomplessi, 127;  
 indicatore di OssidoRiduzione, 253, 263, 270;  
 indicatore redox, 217;  
 indicatori per bromatometria, 310;  
 indice di saturazione, IS, 172, 174, 175;  
 intervallo  $[\text{pE}_-, \text{pE}_+]$ , 260;  
 intervallo di stabilità termodinamica dell'acqua, 183;  
 intervallo di transizione dell'indicatore, 267;  
 iodatometria, 319;  
 iodimetria, 325;  
 iodimetria indiretta, 332, 340;  
 iodio,  $\text{I}_2$ , 325, 327, 333;  
 iodometria, 335, 340;  
 ioduro,  $\text{I}^-$ , ossidazione a iodio,  $\text{I}_2$  e  $\text{I}_3^-$ , 331, 333;  
 ipoclorito, 201, 336, 337, 343  
 Legge di Azione di Massa (LAM), 56, 62;  
 manganato ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ), 291, 294;  
 matraccio da iodio, 325;  
 Matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione, 127;  
 matrice dei Gruppi e degli Stati di Ossidazione Estesa, 209;  
 matrice GSO, 127;  
 matrice GSOE del tallio, 208;  
 matrice GSOM, 127;  
 matrice GSOM del bromo, 204;  
 matrice GSOM del cloro, 202;  
 matrice GSOM del cromo, 132, 192;  
 matrice GSOM del ferro, 126, 168;  
 matrice GSOM del manganese, 126, 188;  
 matrice GSOM del rame, 184;  
 matrice GSOM dell'arsenico, 148, 195;  
 matrice GSOM dello iodio, 207;  
 matrice GSOM dello zinco, 126;  
 matrice GSOM dello zolfo, 197;  
 matrice GSOM dell'uranio, 163;  
 metalli nobili, 81;  
 metastabile, 83;  
 metilarancio, 310;  
 metodo di Volhard, 298;  
 mezzo di reazione, 25;  
 nitroferroina, 279, 303;  
 intervallo  $\Delta\text{pE}_{\text{False}}$ , 260, 261, 267;  
 numero di ossidazione, 13, 16;  
 Operazioni fra frecce, 143;  
 ossalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), 288, 298;  
 ossidazione, 11;  
 ozono, 22, 145, 287, 340;  
 para-etossicrisoidina, 277, 311;  
 pE, 62;  
 $\text{pE}_-$ , 260;  
 pE di arresto,  $\text{pE}_{\text{arr}}$ , 257;  
 pE predeterminato, 255;  
 pE, valore massimo, 179;  
 pE, valore minimo, 179, 183;  
 $\text{pE}_+$ , 260;  
 $\text{pE}_{\text{eq}}$ , 256, 257, 260,  
 pendenza della curva di titolazione,  $\xi$ , 256, 257,  
 pendenza media della curva di titolazione,  $\xi'$ , 258;  
 perdita di idrogeno., 18;  
 perdita di ossigeno., 18;  
 permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , 291, 333;  
 perossido di idrogeno (acqua ossigenata), 42, 287, 298, 300, 340;  
 persolfato,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , 287;  
 potassio bromato,  $\text{KBrO}_3$ , 309;  
 potassio dicromato,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 307, 333;  
 potassio iodato,  $\text{KIO}_3$ , 319, 333;  
 potenziale di cella,  $\epsilon$ , 96;  
 potenziale di elettrodo, 77;  
 potenziale di elettrodo, 69;  
 potenziale di Nernst,  $U_N$ , 72;  
 potenziale standard di cella formale,  $\epsilon^0$ , 219, 337;  
 potenziale standard di cella,  $\epsilon^0$ , 90;  
 potenziale standard di elettrodo,  $E^0$ , 68, 73;  
 potenziale standard di riduzione, 68;  
 potenziale standard di semireazione.  $\text{pE}^0$ , 69;  
 potenziale standard di una reazione redox,  $\epsilon^0$ , 90;  
 potenziale standard formale  $\text{Cr}(+6)\rightarrow\text{Cr}(+3)$ , 307;  
 potenziale standard formale di un indicatore, 269;  
 potenziale standard formali di elettrodo, 150, 151;  
 potenziali standard formali  $\text{Ce}(+4)\rightarrow\text{Ce}(+3)$ , 301;  
 potenziali standard formali: calcolo e uso, 155, 159, 218, 220;  
 precipitazione di solidi, 172;  
 precisione della buretta,  $\Delta V_{\text{bur}}$ , 253, 255;  
 preossidazione, 287;  
 preriduzione, 283;  
 punti equivalenti, 215, 251;  
 punto di transizione dell'indicatore, 267;  
 reazione a favore dei prodotti., 66;  
 reazione a favore dei reagenti, 66;  
 reazione redox di riferimento, 78, 79;  
 reazione di OssidoRiduzione o redox, 11, 16, 17, 25  
 reazioni elettrochimiche, 25;  
 reazioni redox abbreviate, 40;  
 regole del numero di ossidazione., 14;  
 riduttore di Jones, 283;  
 riduttore di Walden, 286;  
 riduzione, 11;  
 riduzione dell'acqua, 59;  
 rosso metile, 310;  
 salda d'amido, 324, 339;  
 sale di Mohr, 113;  
 scan di pE, 167, 175;  
 scan di pE a pH costante, 175;  
 semireazione disomogenea, 57;  
 semireazione simbolica, 56;  
 semireazioni, 25, 26, 27, 37  
 semireazioni disomogenee, 218;  
 semireazioni fra gruppi di specie, 150, 265;  
 semireazioni omogenee, 218;  
 Serie Elettrochimica degli elementi (SE), 27, 33, 218;  
 semireazione di riferimento, 78;  
 solubilità dell'idrogeno a pressione atmosferica, 171;  
 solubilità dell'ossigeno a pressione atmosferica, 171;  
 soluzione di Zimmermann - Reinhardt, 295;  
 soluzione insatura, 172, 174;  
 soluzione sovrasatura, 172, 174, 175;  
 soluzione standard, 61;  
 soluzione titolante, 215, 251;  
 soluzione titolata, 215;  
 soluzioni di elettrodo, 62;  
 sostanze organiche insature, 311, 314, 315, 316  
 sostituzione con Ferro(+2), 288;  
 sovrapotenziale dell'idrogeno su mercurio, 283;  
 specie chimiche, 55, 169;  
 specie instabili o metastabili, 185, 201;  
 specie primitiva, 129, 169;  
 stato standard, 65, 67, 94;  
 stato standard per l'attività dell'elettrone, 61;  
 strategia dei gruppi, 151, 155;  
 struttura di Lewis, 13;  
 tampone AcidoBase, 153, 175, 217;  
 tetracloruro di carbonio, 323, 339;  
 tetrationato, 16, 199, 335;  
 tiosolfato di sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 199, 332, 334, 335  
 Titanio(+3), 344;  
 titolazione di Arsenico(+3) con soluzione standard di permanganato, 292;  
 titolazione di Ferro(+3) con soluzione standard di Stagno(+2), 224, 228;  
 titolazione di Uranio(+4) con soluzione standard permanganato, 191, 229, 232;  
 titolazione Arsenico(+3) con soluzione standard di iodio, 241, 244, 327;  
 titolazione con permanganato di ferro + vanadio + titanio, 296;  
 titolazione del Ferro(+2) con Cerio(+4), 302, 303;  
 titolazione del Ferro(+2) con permanganato, 295;  
 titolazione dell'Arsenico (+3) con Cerio(+4), 305;  
 titolazione dell'ossalato con permanganato, 298, 299;  
 titolazione di Ferro(+2) con soluzione standard di potassio dicromato, 233, 236, 308;  
 titolazione di Iodio con soluzione standard di tiosolfato di sodio, 238, 242;  
 titolazione  $\text{Fe}(+2) + \text{Ti}(+3)$  con soluzione standard di Cerio(+4), 275, 276;  
 titolazione redox potenziometrica, 253;  
 titolazione redox visuale, 254;  
 titolazioni con soluzioni standard di iodio,  $\text{I}_2$ , 325, 327;  
 titolazioni di OssidoRiduzione, 215;  
 titolazioni di Tallio(I), con soluzione standard di bromato, 248, 250;  
 titolazioni per sostituzione, 337;  
 titolazioni redox in ossidazione, 215;  
 titolazioni redox in riduzione, 215, 335;  
 titolazioni redox visuali, 217;  
 triioduro,  $\text{I}_3^-$ , 117, 205, 319, 333;  
 $U_N$ , 72;  
 $V_0$ , 215, 252, 260;  
 Vanadio(+2), 344;  
 Vanadio(+5), 343;

## 350 Indice Analitico

$V_{arr}$ , 253;  
 $V_{eq}$ , 251, 260;  
verso spontaneo di una reazione, 66;  
violetto di difenilbenzidina, DPBV, 271, 274;  
viraggio dell'indicatore, 253, 255, 264;  
Vitamina C, 328, 330, 331;  
volume di arresto,  $V_{arr}$ , 253;  
volume di titolante,  $V_t$ , 215;  
volume equivalente,  $V_{eq}$ , 217, 251;  
 $V_t$ , 215, 255;  
*WinRedox*, 167, 185, 224, 271  
zuccheri riducenti, 305, 340;  
 $\Delta pE_{ind}$ , 257, 258;  
 $\Delta V_{buf}$ , 255, 260;  
 $\Delta V_{ind}$ , 257, 258;  
 $\xi$  (csi segnato), 258, 259, 292, 302;  
 $\xi$  (csi), 257;



Questa opera è protetta dalla legge sul diritto d'autore.

Copyright CUES 2012  
Cooperativa Universitaria Editrice Studi  
via Ponte Don Melillo - Università di Salerno - Fisciano(SA)  
Tel. 089964500 pbs - Fax 089964360  
[www.cues.it](http://www.cues.it), E-mail: [info@cues.it](mailto:info@cues.it)

euro 19,00

ISBN 978-88-97821-00-7

CUES

Interpretazione e Uso Analitico  
delle Reazioni di OssidoRiduzione



Francesco Salvatore