

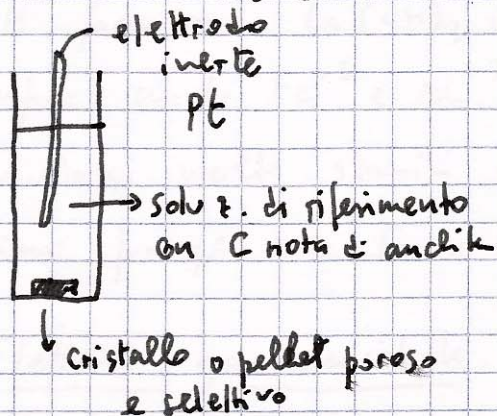
Attenzioni de  $Li^+$  e  $Na^+$  possono interferire, quindi pH di soluzioni di NaOH abbastanza concentrate fortemente influenzato.

Elettrodi selettivi  $Na^+$ :  $Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg Li^+, K^+, NH_4^+$   
 \* \*\*

quindi vanno bene in assenza di  $Ag^+$  e a pH alcalini \*\*

Ci sono anche quelli selettivi per TUTTI i cationi monovalenti. Sono tutti elettrodi a vetro.

Elettrodi: ione-selettivi a stato solido. Invece di vetro il materiale sensibile è cristallino o un "pellet" pressato omogeneo. Non è combinato va usato con un elettrodo di riferimento.



Collegando l'elettrodo ione-selettivo ad un altro di riferimento immerso nella soluzione del campione analita si misura  $E_{cella}$  la cui variabilità dipende solo da  $\Delta V$  alle

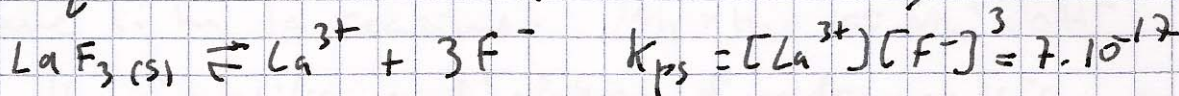
superficie del cristallo o pellet sensibile che funziona anche da ponte salino.

Determinazione dei  $F^-$  nell'acqua con questo elettrodo.

E' fatto con pellet di  $LaF_3$  "dopato" con tracce di  $EuF_2$

Superficie  $LaF_3$  è scambiatore ionico di  $F^-$   $[F^-] = x$   
 $\frac{4}{3} x \cdot x^3 = K_{ps}$

Se l' $H_2O$  non ha  $F^-$  si ha:

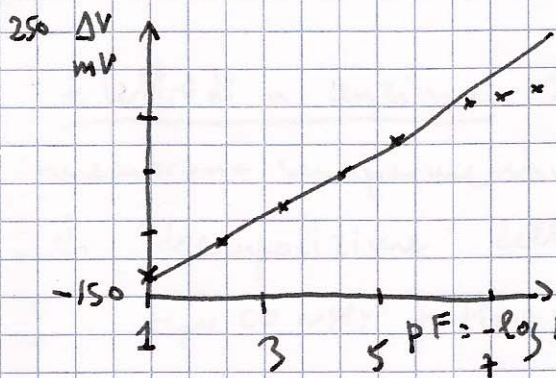


Quindi si ottiene  $[F^-] = \sqrt[4]{3 \cdot 7 \cdot 10^{-17}} = 1,2 \cdot 10^{-4} M$

Se quindi nell'acqua  $[F^-] \ll 1,2 \cdot 10^{-4} M$  lui non risponde!

Se invece  $[F^-] < 1.2 \cdot 10^{-4} M$   $[F^-] \approx 1.2 \cdot 10^{-4} M$  o 71

addirittura  $[F^-] > 1.2 \cdot 10^{-4}$  si ha risposta



Quando, appunto,  $[F^-]$  va molto sotto

$1.2 \cdot 10^{-4}$  la risposta perde la

linearità. a  $[F^-]_{comp.} = 1.2 \cdot 10^{-4} M$

ovviamente  $\Delta V = 0$

Attenzione a pH molto bassi!

Competizione con HF che ha  $pK_a = 3.17$  e quindi sotto

$pH = 3$   $F^-$  viene segregato con HF ma anche fino

a  $pH = 5,17$  il metodo non è affidabile perché comunque c'è

troppo  $F^-$  come HF. Attenti anche a pH troppo alcalini

$OH^-$  formano  $La(OH)_3$  insolubile alterando il tutto.

In più anche  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$  possono dare fastidio perché formano

complessi molto stabili con  $F^-$  impedendo pertanto la migra-

zione fra gli ioni  $F^-$  e la membrana di  $LaF_3$ .

Elettrodi gas-sensibili. E' un elettrodo a vetro per pH

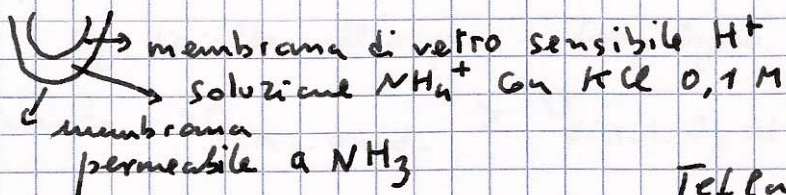
con un'ulteriore camera.

Membrana permea-

bile a  $NH_3$  è foglio

molto sottile di

Teflon o polietilene.



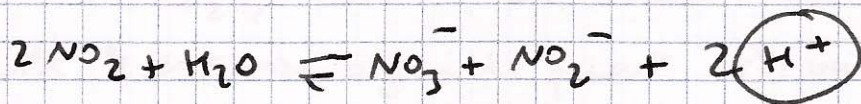
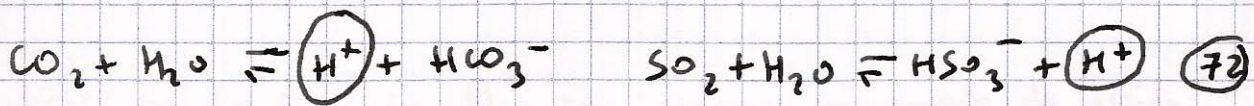
Quando entra  $NH_3$  nell'intercapedine fra le due mem-

brane si ha la reazione:  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

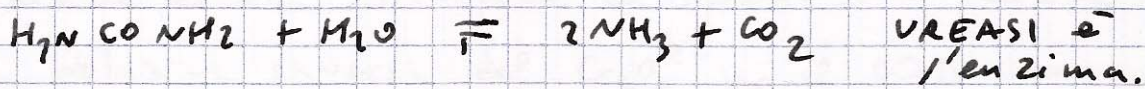
Il pH si modifica e l'elettrodo di vetro registra una

variazione proporzionale a  $a_{NH_3}$ . Simili elettrodi

si possono impiegare per  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ : vedi reazioni



Elettrodi a enzima. Si immobilizza un enzima su una membrana semipermeabile. L'enzima catalizza una reazione di "decomposizione" dell'anclita. Es. urea

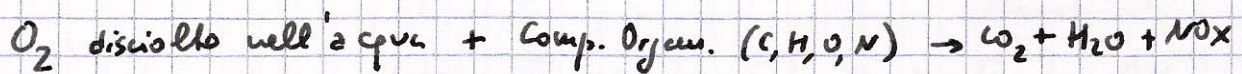


$\text{CO}_2$  gorgogliato per lo più fuori dalla soluzione mentre  $\text{NH}_3$  (molto più solubile in  $\text{H}_2\text{O}$  di  $\text{CO}_2$ ) fa incrementare il pH. Aumento pH = aumento  $[\text{OH}^-]$  proporzionale a quanto urea si è dissociata. Accoppiando un elettrodo cationo-selettivo a  $\text{NH}_4^+$  si fa la misurazione finale.

Molte sostanze si determinano analiticamente con questi elettrodi: glucosio, aminoacidi, alcoli, penicillina, colesterolo.

### TITOLAZIONI REDOX.

C'è una reazione di ossidazione che avviene sempre nelle acque di fiumi, laghi e mari, ossia:



Quando  $v_{\text{reaz. oxid.}} > v_{\text{dissol. O}_2 \text{ atmosferico}}$  allora

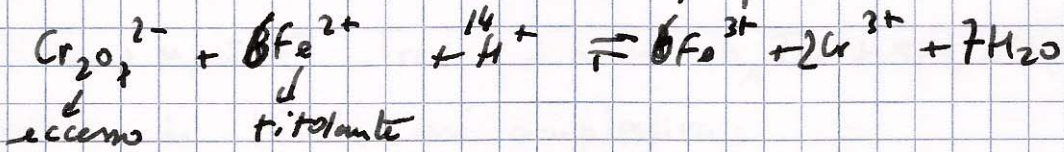
le acque si impoveriscono di  $\text{O}_2$  sciolto e le specie aerobiche muoiono.

Tasso di inquinanti = domanda chimica di ossigeno (COD) (Chemical Oxygen Demand), ossia quanto  $\text{O}_2$  sarebbe necessario impiegare per ~~ossidare~~ ossidare tutte le sostanze organiche presenti. Come si fa a determinare il  $\text{CO}_2$  di un'acqua? Tipico problema di chimica analitica.

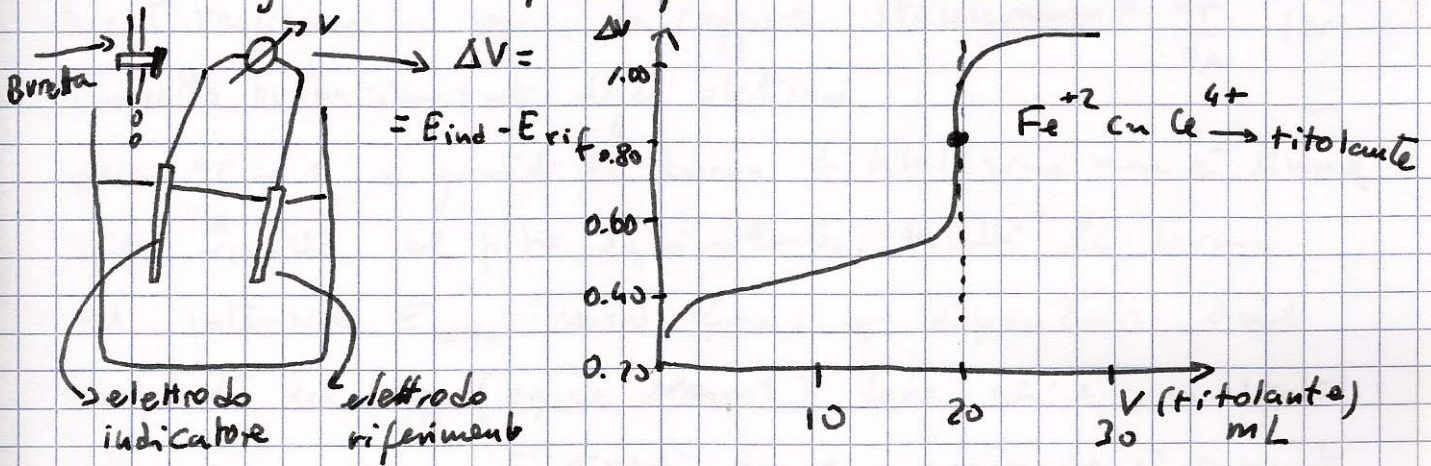
Titolo con  $Cr_2O_7^{2-}$  in  $H^+$  con eccesso in modo da ossidare tutte le sostanze organiche presenti. Poi con titolazione inversa titolo il  $Cr_2O_7^{2-}$  avanzato  $\rightarrow$  COD dalla differenza dei valori delle 2 titolazioni. Sono due titolazioni tipicamente REDOX.

Titolazione Redox: titolazione che sfrutta una reazione redox.

Nella titolazione inversa del  $Cr_2O_7^{2-}$  per il COD era:

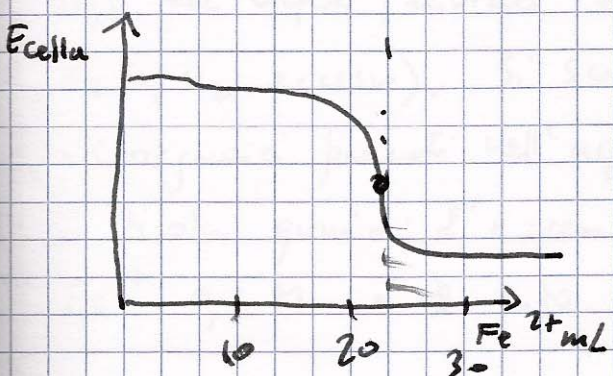


Come si segue? Esempio potenziometrica



Si ricordi che  $K_{eq}^0 = 10^{(nE_{net}/0,05916)}$   $n = n^0 e^-$  scambiati.

Quando si ossida (titolante ossidante) si parte da  $\Delta V$  bassi e si sale. Quando si riduce (titolante riducente, es.  $Fe^{2+}$  per l'eccesso di  $Cr_2O_7^{2-}$ ) si parte da  $E$  alti e si abbassano durante la titolazione.

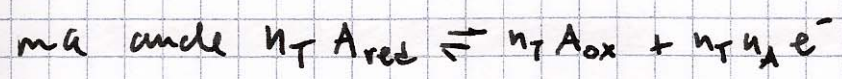
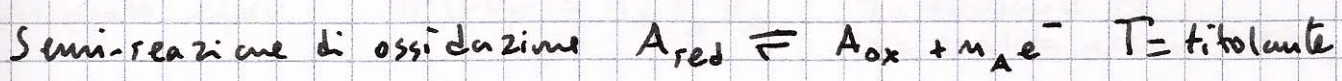


Perché COD con  $Cr_2O_7^{2-}$  eccesso e poi retro-titolazione?

Perché  $O_2$  + sost. organ. speso lentamente mentre  $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-}$  veloce e poi  $K^0 \sim 10^{5911}$ ...

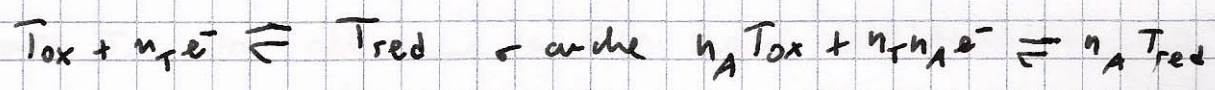
Problemi della stechiometria spesso non 1:1 delle titolazioni redox.

A = analita



$n_A = n^\circ e^-$  rilasciati nell'ossidazione

$n_T = n^\circ e^-$  consumati nelle riduzioni di cui alle semi-reazioni:



Reazione di titolazione complessiva:



A e T reagiscono fra loro in rapporto stechiometrico  $\frac{n_T}{n_A}$  per il corretto bilanciamento degli elettroni.

Spesso  $\frac{n_T}{n_A} \neq 1$  e quindi la curva di titolazione non è simmetrica rispetto al p.to equivalente. Infatti la forma del potenziale  $E_{cella}$  versus  $V_{TITOLANTE}$  dipenderà dal quoziente del log (eq. di Nernst) dove gli  $e^-$  scambiati determinano esponenti diversi da 1 e comunque il rapporto fra questi esponenti può essere molto  $\neq 1$ .

Al p.to equivalente si avrà  $n_T C_T V_T = n_A C_A V_A$  ovvero

$(\frac{n_T}{n_A}) \text{ mol T} = \text{mol A}$

Esercizio 15.1 pag. 387 determinazione COD acqua fluviale.

50,0 mL acqua fluviale + 10 mL  $K_2Cr_2O_7$  0,2 M a pH=0

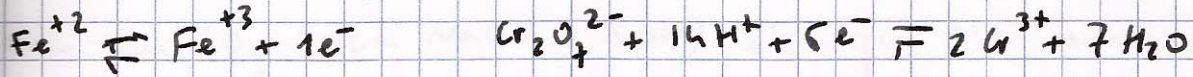
( $K_2Cr_2O_7$  eccesso). Si scalda e si fa reagire tutti i compo-

sti organici presenti nell'acqua fluviale. Poi si raffredda

Si titola quindi l'eccesso non reagito di  $K_2Cr_2O_7$  con

$Fe^{2+}$  0,3 M e il p.to finale è pari a  $V_T = 26,65$  mL.

n° moli  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  reagite con campione? COD? (75)



Al punto equiv.  $n_T C_T V_T = n_A C_A V_A$   $T = \text{titolante } \text{Fe}^{+2}$   
 $A = \text{analita eccetto } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

~~0,2 \cdot 0,01000 = 0,00200~~ ~~0,00200 = n° moli:~~

~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~ ~~0,00200~~  
Attenzione perché la descrizione precedente in termini di  $n_T$  e  $n_A$  riguardava OSSIDAZIONE dell'ANALITA A con il TITOLANTE T. Ora abbiamo la RIDUZIONE dell'ANALITA  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

con il TITOLANTE  $\text{Fe}^{2+}$  e quindi avremo che:

$$n^\circ \text{ moli } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = n^\circ \text{ moli } \text{Fe}^{+2} \cdot \frac{1}{6} \quad \text{quindi}$$

$$0,2 \cdot 0,02465 \cdot \frac{1}{6} = 0,0012325 \quad \text{eccetto } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

n° moli reagite con campione acqua fluviale:

$$0,2 \cdot 0,01000 - 0,0012325 = 0,007675 = 0,00768 \text{ mol}$$

Per calcolare il COD ora bisogna fare attenzione perché

2 moli  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  reagiscono ossidando tutti i composti organici

strappando loro  $12e^-$  ( $4\text{Cr}^{VI} \rightarrow 4\text{Cr}^{+3}$ ) e sono

equivalenti a 3 moli  $\text{O}_2$  che strappano  $12e^-$

( $3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{O}^{2-}$ ). Quindi:  $0,00768 \cdot \frac{3}{2} = 0,1152 \text{ mol } \text{O}_2$

$$\text{COD} = 0,1152 \text{ mol } \text{O}_2 \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{0,050 \text{ L}} = 736,6 =$$

$$= 737 \text{ mg } \text{O}_2/\text{L} \quad \text{COD a que fluviali fra 15 e 2000 mg/L}$$

Preparazione dei titolanti REDOX.

Alcuni sono standard primari e allora la procedura è

quella solita. Altri, tipo  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{KMnO}_4$  ossidante) e

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  riducente) non sono primari e vanno

quindi standardizzati.

Problema in più: al di là delle igrosopicità, reattività dei  $\text{Fe}$  solidi con  $\text{CO}_2$  (vedi  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ ), etc. qui c'è anche il problema della stabilità delle soluzioni (es.  $\text{KMnO}_4$  ossida l'acqua!). Quindi spesso i titolanti redox vanno preparati sul momento.

Standardizzazione del  $\text{KMnO}_4$ : con  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{As}_2\text{O}_3$  o  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  o fili di  $\text{Fe}$  puri tutti standard primari.

Standardizzazione del tiosolfato  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ : si usano soluzioni standard primario di  $\text{KI}_3$  (contiene  $\text{I}_3^-$ ) o  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Anche soluzioni di  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  vanno standardizzate in giornata.

### Pre-trattamenti del campione.

Se la titolazione è un'ossidazione bisogna essere certi di avere tutto l'analita nelle forma ridotta massimamente.

Ragion per cui si fa una PRE-RIDUZIONE con un forte riducente che però va rigorosamente allontanata alla fine della pre-riduzione, altrimenti titolerei anche lui!!

Riduttore di Jones: zinco finemente suddiviso o amalgama di zinco (poi bisogna filtrare).

Riduttore di Walden: argento finemente suddiviso o in granuli (vedi Tab. 15.1 pag. 390 per il confronto).

Anche ad amalgama di  $\text{Cd}$  e  $\text{Pb}$ .

Se si usano solidi sospesi  $\rightarrow$  FILTRAZIONE

Se si lavora in fase omogenea (es.  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_3$ )  $\rightarrow$  EBOLLIZIONE per far sviluppare tutto l'eccesso di riducente ( $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_2$ )

Anche  $\text{SnCl}_2$  funziona  $\rightarrow$  eccesso reagisce con  $\text{HgCl}_2$  per dare  $\text{Sn}^{4+}$  e un precipitato insolubile di  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$   $\rightarrow$  FILTRO

Si può fare anche la PRE-OSSIDAZIONE

PRE-OSSIDAZIONE:  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (con  $\text{Ag}^+$  come catalizzatore),  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Eccemi  $\text{NaBiO}_3$  e  $\text{PbO}_2 \rightarrow$  FILTRAZIONE

=  $\text{KIO}_4$  si precipita come  $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2 \rightarrow$  FILTRAZIONE

=  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebollizione decomponiamo acqua liberando  $\text{O}_2$ .

Come si segue una reazione di titolazione REDOX? Semplice misurando il potenziale ossia  $E_{\text{cella}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{rif}}$ .

Se A è l'analita allora  $E_{\text{ref}}^{\text{ind}} = E_A$

$$E_A = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{\gamma_{\text{Ared}}}{\gamma_{\text{Aox}}} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]}$$

Se A durante la titolazione viene ossidato si ha

$$\frac{[\text{Ared}]}{[\text{Aox}]} = \frac{C_A V_A - (n_A/n_T) C_T V_T}{(n_A/n_T) C_T V_T}$$

Ma  $E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{\gamma_{\text{Ared}}}{\gamma_{\text{Aox}}} = E_A^{\circ}$  (tiene conto dei coefficienti di attiv.)

$$E_{\text{ind}} = E_A = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{C_A V_A - (n_A/n_T) C_T V_T}{(n_A/n_T) C_T V_T}$$

Al p.lo equiv.  $C_A V_A = (n_A/n_T) C_T V_E$   $V_E = V_T$  al p.lo equiv.

$$E_{\text{ind}} = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{(n_A/n_T) C_T V_E - (n_A/n_T) C_T V_T}{(n_A/n_T) C_T V_T}$$

$$\text{ossia } E_{\text{ind}} = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{V_E - V_T}{V_T}$$

$$E_{\text{cella}} = (E_A^{\circ} - E_{\text{rif}}) - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{V_E - V_T}{V_T}$$

Si vede bene quindi che l'osservabile  $E_{\text{cella}}$  è legata al volume di titolante tramite una relazione logaritmica al pari di quella che soprattutto le titolazioni acido-base.



La forma delle curve di titolazione redox è dovuta alle forme dell'eq. di Nernst andate finalmente a  $-\log a_{H^+} = pH$ .

Anche le titolazioni redox possono essere seguite impiegando i diagrammi di Gran. Infatti ricordiamo la precedente equazione:

$$E_{cella} = (E_A^{0'} - E_{rif}) - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{V_E - V_T}{V_T}$$

$$\log \frac{V_E - V_T}{V_T} = - \left[ E_{cella} - (E_A^{0'} - E_{rif}) \right] \cdot \frac{n_A}{0,05916}$$

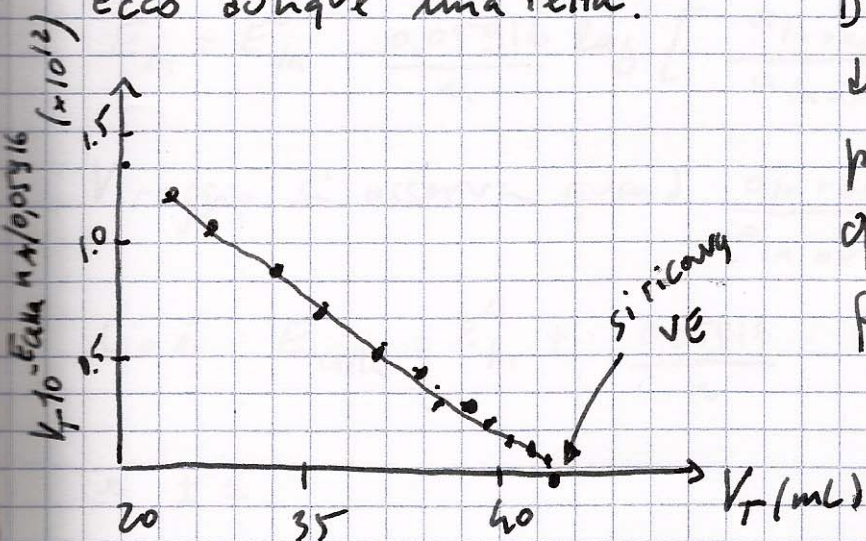
$$\frac{V_E - V_T}{V_T} = V_T^{-1} \cdot 10^{- \left[ E_{cella} - (E_A^{0'} - E_{rif}) \right] \cdot \frac{n_A}{0,05916}}$$

$$V_T \cdot 10^{- E_{cella} n_A / 0,05916} \cdot 10^{- n_A (E_A^{0'} - E_{rif}) / 0,05916} = V_E - V_T$$

$$V_T \cdot 10^{- E_{cella} n_A / 0,05916} = V_E \cdot 10^{n_A (E_A^{0'} - E_{rif}) / 0,05916} - V_T \cdot 10^{n_A (E_A^{0'} - E_{rif}) / 0,05916}$$

$$\underbrace{V_T \cdot 10^{- E_{cella} n_A / 0,05916}}_y = \underbrace{- 10^{- n_A (E_{rif} - E_A^{0'}) / 0,05916}}_m \cdot \underbrace{V_T}_x + \underbrace{10^{n_A (E_{rif} - E_A^{0'}) / 0,05916}}_b \cdot \underbrace{V_E}_E$$

Ecco dunque una retta:



Dalla retta dell'equazione di Gran si ricavano pendenza  $m$  e intercetta  $b$  quando  $y=0$  si può facilmente verificare che

$$b = m x \quad x = V_T$$

ma in queste condizioni

$$m = \frac{b}{V_E} \quad \text{e pertanto}$$

$$V_E = V_T.$$



da un complesso d'incrocio blu intenso.  $E^{\circ} = 0.54V$  (80)

che è poi  $E^{\circ}_{I_2/I_3^-}$ . Se  $I_2$  è titolante è OK perché al primo eccesso di  $I_2$  si forma il complesso blu. Se invece  $I_2$  è analita la questione è più complessa perché la dissociazione di  $I_2$  da solida d'amido è lenta.

Approccio ai calcoli per le titolazioni REDOX.

Es. titolazione  $Fe^{2+}$  con  $Ce^{4+}$  mono-elettronica, semplice.

La curva di titolazione è al solito divisibile in 4 parti (vedi Fig. 15.8 pag. 395)

I regime quasi tutto analita, poco titolante (primi punti)

$E_{ind} = E_A$  (titolante trascurabile)

$$E_{ind} = E_A = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \frac{[A]_{red}}{[A]_{oxid}} \quad \text{nel ns. es. } \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

↓ contiene  $\log$

Attenzione valore iniziale  $E_{ind}$  è un po' indeterminato perché è indeterminato ( $Fe^{3+}$ ).

II regime 1-99% titolazione. Ancora  $E_{ind} = E_A$  perché l'altra coppia è "monca" (c'è solo  $Ce^{+3}$  nel ns. caso perché  $Ce^{4+}$  viene totalmente ossidato da  $Fe^{2+}$ )

$$E_{ind} = E_A = E_A^{\circ} - \frac{0,05916}{n_A} \log \left( \frac{C_A V_A - \left(\frac{n_T}{n_A}\right) C_T V_T}{\left(\frac{n_T}{n_A}\right) C_T V_T} \right)$$

e così si arriva fino al p.to equivalente.

III regime il p.to equivalente.  $E_{ind} = E_A = E_T$

$$E_{ind} = \frac{n_A E_A^{\circ} + n_T E_T^{\circ}}{n_A + n_T} \quad (\text{dimostrazione a pag. 397})$$

IV regime: eccesso titolante  $E_{ind} = E_T =$

$$= E_T^{0'} - \frac{0,05916}{n_T} \log \left( \frac{(n_A \cdot I_{nT}) (C_A V_A)}{(I_{nT} - \frac{n_A}{n_T}) (A' V_A)} \right)$$

eccesso di titolanti  
 $Ce^{+4}$  nel ns. caso

Anche nel caso delle titolazioni REDOX si possono calcolare le frazioni di titolazione F.

$$F = \frac{n_A C_T V_T}{n_T C_A V_A} = \frac{1}{1 + 10^{-n_A} [E_{cella} + E_{rif} - E_A^{0'}] / 0,05916}$$

$$= \frac{10^{-n_T [E_{cella} + E_{rif} - E_T^{0'}] / 0,05916}}{1 + 10^{-n_T [E_{cella} + E_{rif} - E_T^{0'}] / 0,05916}}$$

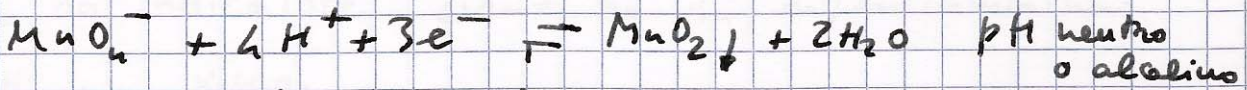
UNITA' DIDATTICA n.ro 24 (47<sup>a</sup> + 48<sup>a</sup> lezioni = fine VI cfr e FINE CORSO!!)

TITOLAZIONI con  $Ce^{4+}$ :  $(NH_4)_2 Ce(NO_3)_6$  standard

primario - pH  $\approx 0-1$  verde  $Ce^{IV}$  dà  $Ce(OH)_4$   
 $Ce^{IV}$  aranciani  $\rightarrow Ce^{III}$  giallo ma viraggio un efficace per p.to equivalente. Zinco indicatore ferroina.

Titolazioni con  $MnO_4^-$ :  $E^0 = 1,51 V$  (altissimo!)

Non c'è bisogno di indicatore perché prima goccia in eccesso fa restare viola la soluzione. Le semi-reazioni dipendono molto dal pH:



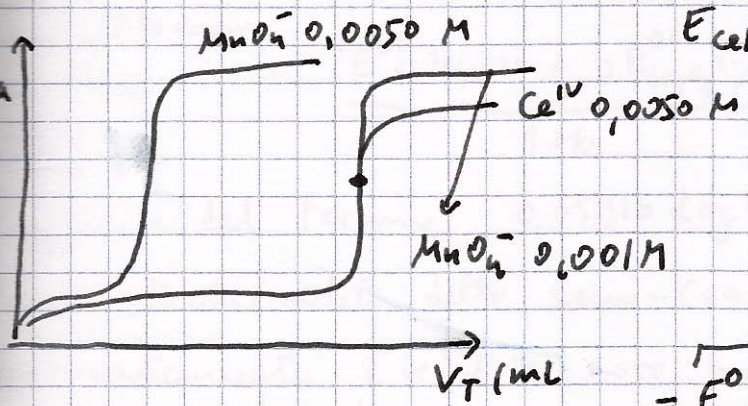
Lavorare in ambiente molto acido per evitare la precipitazione di  $MnO_2$ . Gufrontando la titolazione di  $Fe^{+2}$  con  $Ce^{IV}$  o con  $MnO_4^-$  si scoprono interessanti

differenze:

- (i) a parità di concentrazione del titolante ci vuole molto meno volume di  $KMnO_4$  perché sono  $5e^-$

Versus 1;

- (ii) la forma delle curve diverse per il diverso  $n \cdot e^-$  che influisce nell'espressione di E (Nernst)
- (iii) la forte dipendenza di  $E_{MnO_4^-}$  dal pH.



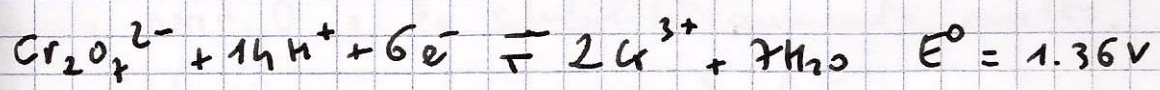
$E_{cella} = E_{ind} - E_{rif.}$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{-0,05916}{5} \log \left( \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8} \right)$$

$$= E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0,05916}{5} \log \frac{1}{a_{H^+}^8} +$$

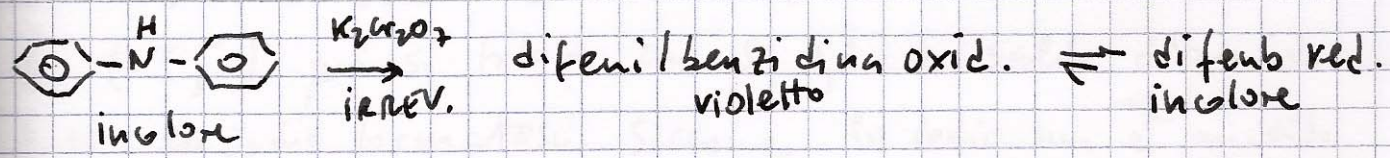
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{-0,05916}{5} \log \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{MnO_4^-}}$$

TITOLAZIONI CON  $Cr_2O_7^{2-}$



fortemente dipendente da pH; normalmente si lavora a pH=0 ( $H_2SO_4$  1M). Molto tossico per l'ambiente.

E' arancione ma viraggio a verde ( $Cr^{3+}$ ) non sufficiente da solo a fare da indicatore. Quindi si usa difenilammina:



Titolando con  $K_2Cr_2O_7$  si avrà

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{1}{a_{H^+}^{14}} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{a_{Cr^{3+}}^2}{a_{Cr_2O_7^{2-}}}$$

$E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$

Ma al p.to equivalente ricordiamo che:

(83)

$$E_{\text{ind.}}^{\text{p.to equiv.}} = \frac{n_A E_A^{\text{O1}} + n_T E_T^{\text{O1}}}{n_A + n_T} \quad \text{e quindi si trova}$$

$\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  avrò al punto equivalente:

$$E_{\text{ind.}}^{\text{p.to equiv.}} = \frac{(E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\text{O1}} + 6 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\text{O1}})}{1+6} - 0,05916 \log [\text{Cr}^{3+}]$$

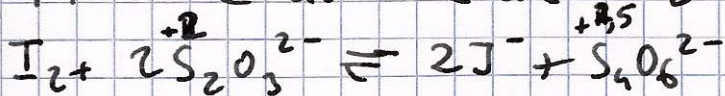
L'aggiunta del termine  $0,05916 \log [\text{Cr}^{3+}]$  dipende dal fatto che la stechiometria delle semi-reazioni  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  non è 1:1.

Fortunatamente  $[\text{Cr}^{3+}]$  è noto perché si può desumere da  $C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \sqrt[n_{\text{p.to equiv.}}]{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  e moltiplicando per 2 (altrimenti moli  $\text{Cr}^{3+}$ ) e poi dividendo per il volume totale.

### TITOLAZIONI con $\text{I}_2$ (in realtà con $\text{I}_3^-$ )

solub.  $\text{I}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bassa  $\sim 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  se puro è presente  $\text{I}^-$  si forma lo ione triioduro che contiene 2 atomi I a grado oxid. 0 e la solubilità aumenta molto.

La titolazione avviene con  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



S passa da +2 a +2,5, I da 0 a -1.

Servono in genere per titolazioni ossidanti. Si aggiunge all'anchita eccetto  $\text{I}^-$  che viene interamente ossidato a  $\text{I}_2$  ( $\text{I}_3^-$ ) poi si titola con  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  e salda d'arrivo tutto lo iodio formatosi. Siccome lo iodio non è anchita ridendosi si aggiunge la salda d'arrivo vicino al punto equivalente. In questo modo si evita la competizione tra la titolazione e la complessazione con la salda d'arrivo.

FINE del CORSO.