

TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX)

Analisi volumetrica basata su una reazione di ossido-riduzione

Ossidante

accettore di elettroni \longrightarrow si riduce

semi-reazione di riduzione



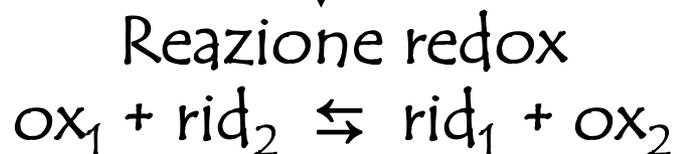
Riducente

donatore di elettroni \longrightarrow si ossida

semi-reazione di ossidazione

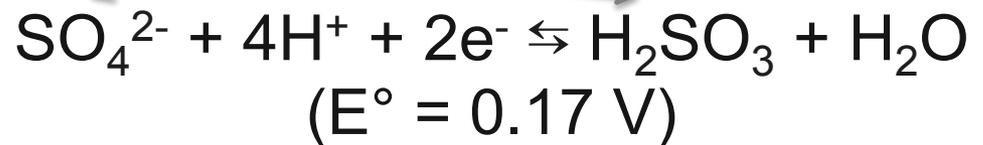
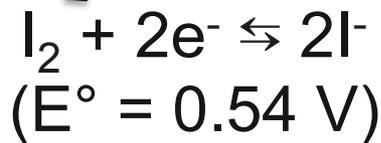
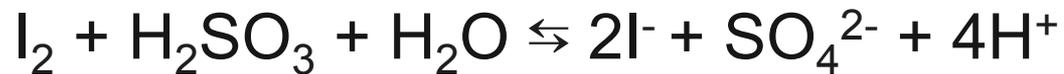


La "somma" delle due coppie coniugate ossido-riduttive

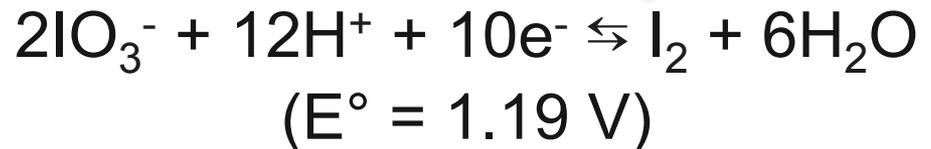
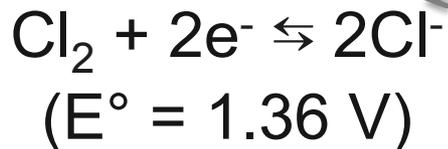


NOTA: per identificare la specie che si ossida e quella che si riduce conviene sempre scrivere le semi-reazioni come riduzione

TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX): ESEMPI



I_2 si riduce (I_2/I^- ha E° redox più alto) e SO_3^{2-} si ossida



In questo caso invece I_2 si ossida e Cl_2 si riduce (Cl_2/Cl^- ha E° redox più alto)

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX):

Una coppia ossido-riduttiva è caratterizzata da 2 elementi:



n = numero di elettroni scambiati (stechiometria della reazione)

E = potenziale (capacità ossidante)

Equazione di Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{rid}]}$$

E° = potenziale **normale** (o **standard**)

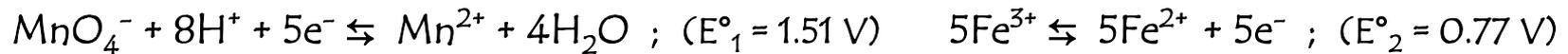
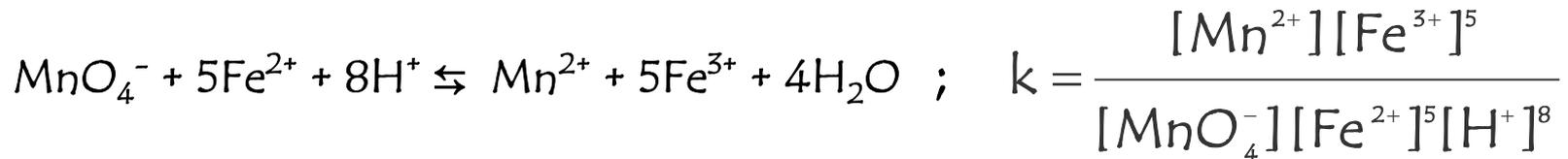
L'equazione di sopra è valida in condizioni "normali":

$T = 25^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; attività (ox e rid) = 1

(l'eq. di Nernst prevede attività al posto della concentrazione ma se coefficiente di attività costante può essere scritta nel modo di sopra inglobandolo nella costante 0.0591 se diverso da 1)

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE (REDOX):

La costante di equilibrio di una reazione è direttamente legata alla d.d.p. delle due coppie redox (il **log della K_{eq}** è la media "pesata" sul numero di **e^- scambiati dei potenziali delle due semicoppie**)



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

all'equilibrio $\longrightarrow E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$$

$$\log k = \frac{5(1.51 - 0.77)}{0.059} = 62.7$$

ALCUNI POTENZIALI STANDARD DI OSSIDORIDUZIONE

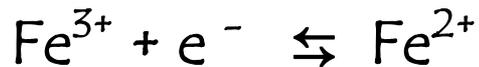
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.07	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.90	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.41
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.85	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.38
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	0.28	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.16	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04

La scala dei potenziali è “relativa” ($E^\circ \text{H}^+/\text{H}^0 = 0$)

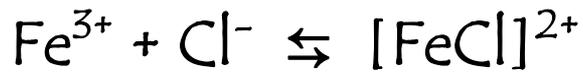
POTENZIALE REDOX "FORMALE"

Il potenziale "formale" E' è quello misurato a "concentrazione" unitaria delle specie ox e rid (in qualunque "forma" esse si trovino in soluzione) e tiene conto delle reazioni collaterali

Esempio (reazione di complessazione di Fe^{3+} con Cl^-)



$$E = E^\circ + 0.059 \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$



$$K_{\text{FeCl}} = [\text{FeCl}^{2+}] / ([\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-])$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] (1 + K_{\text{FeCl}} [\text{Cl}^-]) \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{1}{(1 + k[\text{Cl}^-])} + 0.059 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = E' + 0.059 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E^\circ = 0.77 \text{ V}$$

$$E' = 0.71 \text{ V (in HCl 0.5 M)}$$

↑
potenziale "formale"

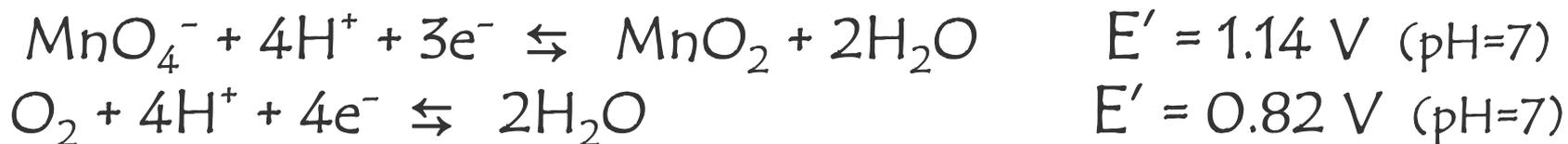
CINETICA DELLE REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

La cinetica è particolarmente importante nelle reazioni redox.

Il meccanismo delle reazioni è spesso complesso ed influenzato da fattori fisici (temperatura, luce) e chimici (catalizzatori)

Esempio

Il permanganato dovrebbe ossidare l'ossigeno dell'acqua
a O₂ molecolare (anche a pH neutro)
in base al solo potenziale standard e formale



Invece, dati gli “impedimenti” cinetici, la sua soluzione acquosa è “stabile” e la reazione di ossidazione dell'acqua non avviene se la soluzione è conservata al riparo della luce e priva di tracce di MnO₂

TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

Tra le tante sostanze ossidanti e riducenti solo poche possono essere utilizzate come “reattivi titolanti”

<u>Sostanze ossidanti</u>	<u>Sostanze riducenti</u>
Potassio permanganato	ferro(II) solfato
Potassio bicromato	Sodio tiosolfato
Cerio(IV) solfato	Arsenico(III) ossido
iodio	Mercurio(I) nitrato
Potassio iodato	Sodio ossalato
Potassio bromato	

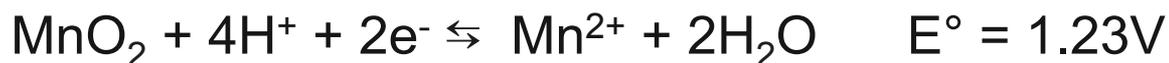
Altre sostanze (ossidanti e riducenti) sono utilizzate solo per reazioni redox preliminari

PERMANGANOMETRIA

Il manganese può avere tutti gli stati di ossidazione da 0 a 7 ma, in soluzione acquosa, quelli più stabili sono:

7 (MnO_4^-); 4 (MnO_2); 2 (Mn^{2+})

Le due coppie redox corrispondenti sono:

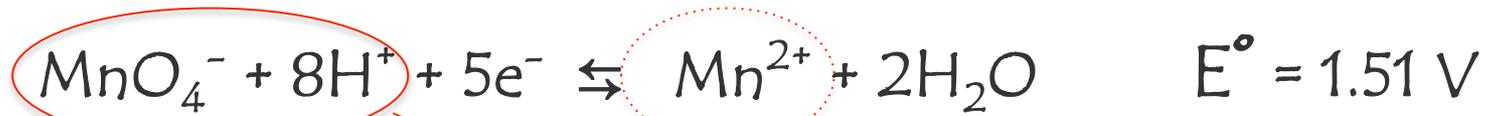


quella che trova maggiori applicazioni è la loro “somma”



Il potenziale formale di tutte queste coppie redox varia **linearmente con il pH** della soluzione (i.e. E° diminuisce all'aumentare del pH)

E° (POTENZIALE FORMALE) IN FUNZIONE DEL pH

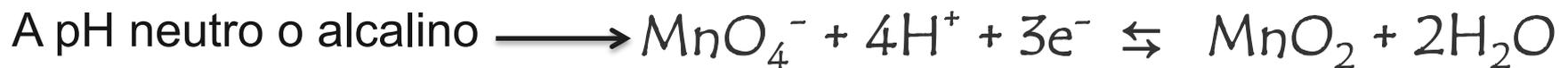


$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^{\circ} - \frac{0.059 \times 8}{5} \text{pH} + \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

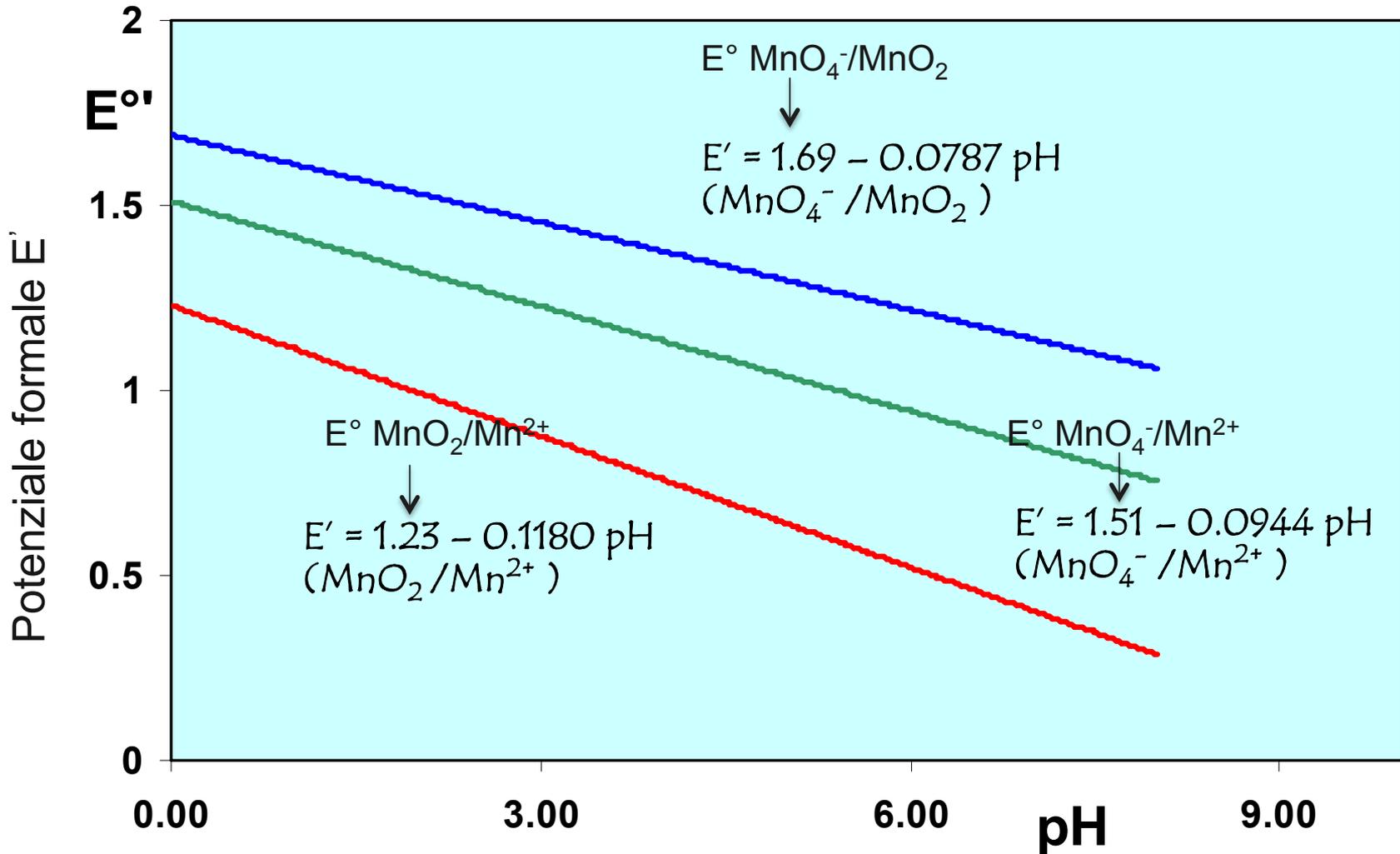
Potenziale "formale" $E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.0944 \cdot \text{pH}$

(in assenza di reazioni collaterali)

Analogamente, si può calcolare la dipendenza del potenziale normale dal pH anche per le altre due coppie redox di Mn (vedi grafico slide successiva)



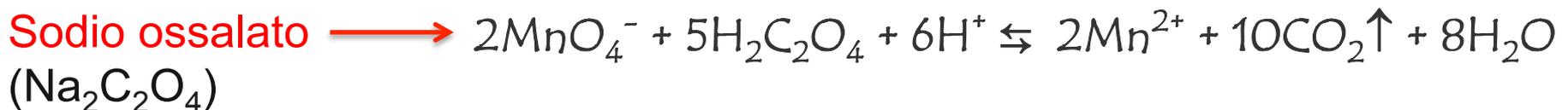
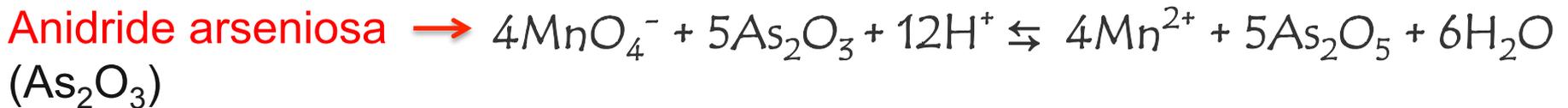
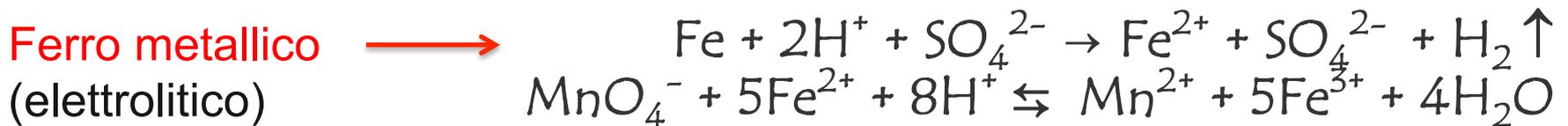
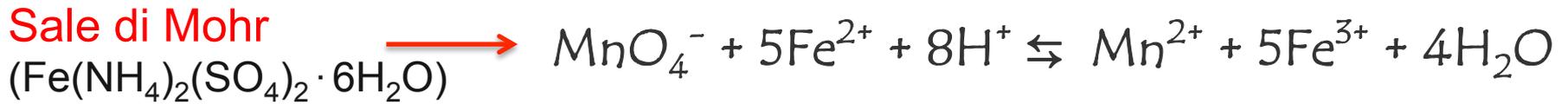
E° IN FUNZIONE DEL pH



PREPARAZIONE E STANDARDIZZAZIONE DI KMnO_4

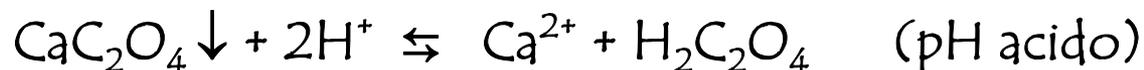
Il permanganato di potassio **non** è una sostanza madre. La sua soluzione acquosa potrebbe non essere stabile nel tempo (ossidazione di H_2O ad O_2 catalizzata da MnO_2 e luce) e per rendere stabile il suo titolo è necessario **eliminare MnO_2** (tracce) e **conservare al buio**

Standard primari



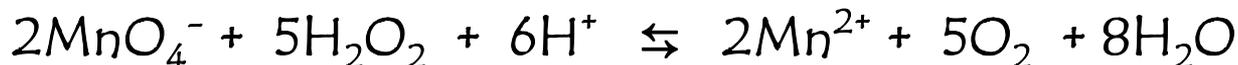
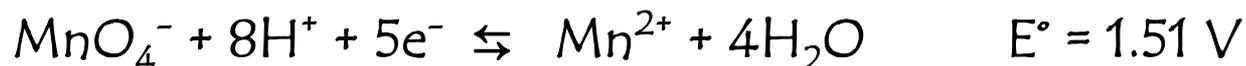
DOSAGGIO DI Ca²⁺

Il calcio(II) non è titolabile con il permanganato ma il suo dosaggio è possibile per via **indiretta**



DOSAGGIO DELL'ACQUA OSSIGENATA

Il titolo dell'acqua ossigenata può essere espresso in % (peso/peso) oppure in volume di O₂ sviluppabile dalla reazione di disproporzione:



1 mL MnO₄⁻ 0.1 N = 0.0017 g (H₂O₂) = 0.56 mL (O₂)

Interferenze: stabilizzanti organici (urea, ac. salicilico, ac. ossalico, etc.)

DOSAGGIO DEL FERRO (1)

Essendo titolabile solo il **ferro(II)**, per la determinazione del ferro totale è necessaria la **preventiva riduzione del ferro (III) a ferro(II)**.

Il riducente in eccesso deve essere eliminato prima della titolazione ed esistono vari metodi:

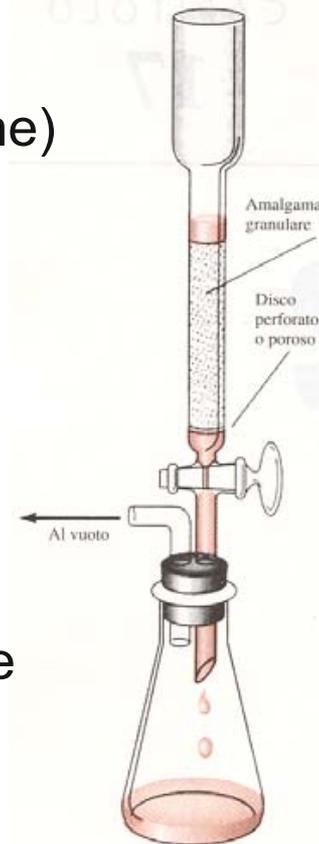
1. **Riduzione con SO₂** ambiente neutro (NH₃); alta T (ebollizione)



2. **Riduzione con Zn** ambiente acido (H₂SO₄); alta T (a caldo)

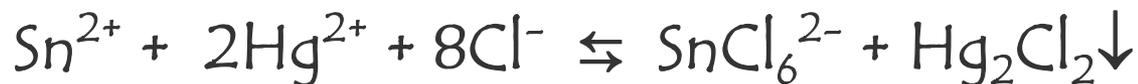
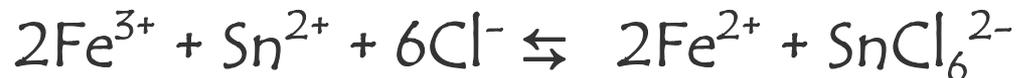


3. **Riduttore di Jones** ambiente acido (H₂SO₄); T ambiente



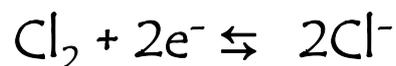
DOSAGGIO DEL FERRO (2)

4. Riduzione con SnCl_2 ambiente (HCl); T (ebollizione)



In questo caso, la successiva titolazione del ferro(II) deve avvenire secondo il procedimento di **Zimmermann-Reinhardt**: aggiunta reattivo per bloccare ossidazione Cl^- da parte di MnO_4^-

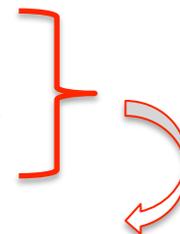
Infatti, la presenza di Cl^- nella titolazione di Fe^{2+} con MnO_4^- potrebbe essere causa di errore a causa dei potenziali che favoriscono ossidazione Cl^- da MnO_4^- :



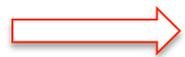
$$E^\circ = 1.36 \text{ V}$$



$$E^\circ = 1.51 \text{ V}$$



DOSAGGIO DEL FERRO (3)



Reattivo di Zimmermann-Reinhardt



Il reattivo impedisce l'ossidazione degli ioni cloruro presenti nella soluzione di Fe^{2+} perché i suoi componenti fanno **variare la concentrazione delle varie specie** e quindi influiscono sui **valori dei potenziali** delle varie coppie redox presenti in soluzione.

H_2SO_4 : assicura giusta acidità della soluzione

MnSO_4 : ha la funzione di **diminuire il potere ossidante del permanganato** perché, aumentando Mn^{2+} , il potenziale diminuisce fino a diventare inferiore a quello del cloro, impedendone l'ossidazione

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

H_3PO_4 : serve per sottrarre Fe^{3+} formando il **complesso incolore $[\text{FeHPO}_4]^-$** . L'abbassamento della concentrazione di Fe^{3+} , serve: a) a migliorare il viraggio togliendo il giallo tipico del ferro e b) diminuire il potenziale favorendo la reazione iniziale

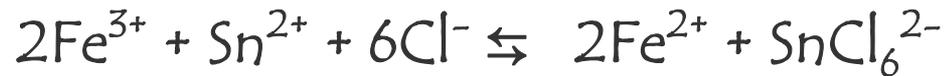
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ + 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

DICROMATOMETRIA: ancora DOSAGGIO DEL FERRO...

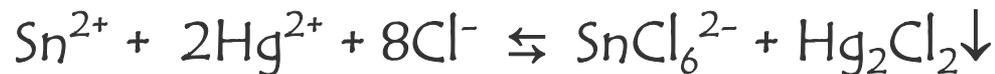
(vedi anche slide precedenti)

Per la determinazione del ferro totale è necessaria la preventiva riduzione del Fe(III) a Fe(II) (il riducente in eccesso deve essere eliminato prima della titolazione)

Riduzione con SnCl_2 - ambiente acido (HCl); alta T (ebollizione)



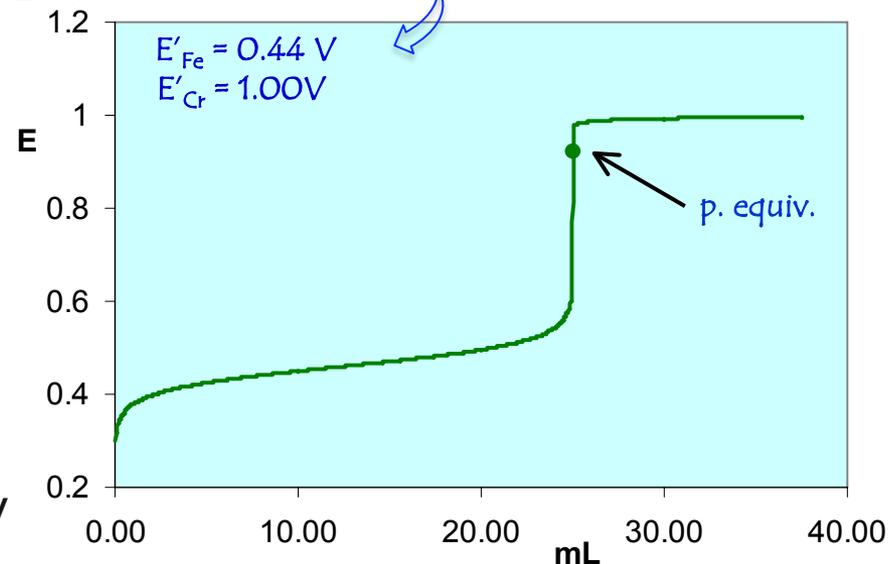
Sn(II) in eccesso è ossidato a Sn(IV) con Hg(II)



Curva di titolazione Fe^{2+} (0.1 N) con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (0.1 N)
in HCl + H_2SO_4 (0.5N) + H_3PO_4 (1M)

Si aggiunge H_3PO_4 per abbassare il potenziale formale della coppia del ferro ($E' = 0.44$ V) ed eliminare l'interferenza cromatica del cloro-complesso

È possibile usare un qualsiasi indicatore redox con $0.7 \text{ V} < E' < 0.9 \text{ V}$



DICROMATOMETRIA: ancora DOSAGGIO DEL FERRO... CALCOLO DEL PUNTO DI EQUIVALENZA

(I calcoli sono descritti in dettaglio nelle slide successive)

Nel caso della titolazione dicromatometrica del Fe^{2+} , il potenziale all'equivalenza si calcola a partire da:

$$(1) \quad 7E = \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^F + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^F \right) + 0.05916 \log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{C_{\text{Fe}^{2+}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2}$$

Siccome all'equivalenza: $C_{\text{Fe}^{3+}}^F = 3C_{\text{Cr}^{3+}}^F$ e $C_{\text{Fe}^{2+}}^F = 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F$

Si sostituisce nell'equaz. (1): $\log \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{C_{\text{Fe}^{2+}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2} = \log \frac{3C_{\text{Cr}^{3+}}^F C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F}{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^F (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)^2} = -\log 2 C_{\text{Cr}^{3+}}^F$

ottenendo: $E = \frac{1}{7} \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^F + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^F \right) - 0.05916 \cdot \frac{1}{7} \log 2 (C_{\text{Cr}^{3+}}^F)_{eq}$

A pH=0 e con C=0.1N $E_{eq} = 0.777V$

iodo/iodimetria

Una classe molto importante di titolazioni redox coinvolge la semicoppia:



Data la sua posizione intermedia nella scala dei potenziali, questa semireazione può essere utilizzata analiticamente sia nel senso dell'ossidazione che in quello della riduzione:

iodimetria – Titolazione diretta di specie riducenti con I_2 standard:

- $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0.17 \text{ V}$
- $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$ $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$
- $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.08 \text{ V}$

iodometria – Titolazione di I_2 formatosi per oxid. di I^- (con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ standard):

- $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$ $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61 \text{ V}$
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- $2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

iodo/iodimetria: influenza del pH

Sebbene lo ione H^+ non partecipi direttamente alle semireazioni, nelle titolazioni iodi- o iodometriche il controllo del pH è fondamentale.

Oltre a poter modificare il potenziale formale dell'analita, particolari valori di pH possono favorire reazioni indesiderate.

In ambiente troppo acido:

- ossidazione di I^- da O_2 disciolto (catalizzata da luce, Cu^+ , NO_2^-):



- disproporzione di $S_2O_3^{2-}$ (catalizzata da tiobatteri):



In ambiente troppo basico:

- disproporzione di I^- $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons I^- + IO^- + H_2O$



- non unicità nell'oxid. di $S_2O_3^{2-}$ $2 S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$

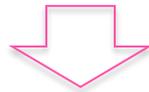


iodo/iodimetria: APPREZZAMENTO DEL VIRAGGIO

Il punto finale della titolazione può essere rilevato dalla **presenza (iodimetria)** o dalla **scomparsa (iodometria)** di tracce di iodio in soluzione:

Lo iodio in soluz. diluite è di colore giallo-chiaro; lo ioduro è incolore e quindi potrebbe agire da autoindicatore. Per aumentare la sensibilità del saggio si aggiunge quindi la “**salda d'amido**”

[soluzione acquosa di amido con una piccola quantità di battericida, per evitare la decomposizione che può interferire con le proprietà di indicatore. Il legame tra I_2 e la catena elicoidale del β -amilosio sviluppa una colorazione blu intensa].



- il complesso di assorbimento (**azzurro**) dello iodio sull'amido consente di rivelare tracce (0.01 mg) di I_2 in soluzione
- Poiché la reazione di assorbimento è reversibile Il saggio può essere utilizzato:
 - sia in **iodimetria** (comparsa colorazione azzurra)
 - sia in **iodometria** (scomparsa colorazione azzurra)

In caso di “incompatibilità” dell'amido con la matrice del campione la presenza di tracce di iodio in soluzione può essere evidenziata dalla colorazione (rosa) di un estratto cloroformico: – I_2 è 85 volte più solubile in $CHCl_3$ che in H_2O

IODOMETRIA: STANDARDIZZAZIONE DI $S_2O_3^{2-}$

La iodometria sfrutta la titolazione (generalmente con $S_2O_3^{2-}$) dell' I_2 che si forma per ossidazione di I^- da parte dell'analita:

- $Ox + 2I^- \rightleftharpoons Rid + I_2$
- $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Trattandosi di un metodo indiretto, è necessario:

- preparare una soluzione di tiosolfato
- stabilizzarla con aggiunta di $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (neutralizza l'acidità della soluzione dovuta alla CO_2 disciolta ed inibisce l'attività dei tio-batteri)
- standardizzala (Il sodio tiosolfato - $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ - non è sostanza madre)

Gli standard primari per la standardizzazione sono:

- I_2 (soluzione standard):
 - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- Rame metallico (elettrolitico):
 - $Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$
 - $Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI \downarrow + I_2$
 - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- Potassio iodato:
 - $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$
 - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- Potassio dicromato:
 - $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
 - $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

IODOMETRIA: DOSAGGIO Cu(II)

- Sulla base dei potenziali standard, il rame non sarebbe in grado di ossidare I⁻ a I₂:
 - $\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$ $E^{\circ}=0.15 \text{ V}$
 - $\text{I}_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$ $E^{\circ}=0.54 \text{ V}$
- In presenza di I⁻ in eccesso, in seguito alla riduzione del rame si forma CuI, scarsamente solubile (pK_s= 11.3):
 - $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^{-} + e^{-} \rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow$
- Il potenziale della semicoppia diventa, quindi:
 - $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^{-}]}{K_{s,\text{CuI}}}$
- Da cui si ha il potenziale formale:
 - $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^F = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} + 0.05916 \text{p}K_{s,\text{CuI}} = 0.82 \text{ V}$
- Pertanto, il rame(II) diventa in grado di ossidare I⁻ ad I₂, che viene a sua volta titolato da S₂O₃²⁻:
 - $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^{-} \rightleftharpoons 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$
 - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

IODOMETRIA: APPLICAZIONI

Dosaggio del cloro attivo nella candeggina

- Cloro attivo si riferisce alla quantità liberata per azione di acidi diluiti sull'ipoclorito:
 - $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $E^0=1.63 \text{ V}$
- La reazione può proseguire fino alla riduzione a cloruro ($E^0=1.36 \text{ V}$) e può essere utilizzata per il dosaggio iodometrico (in ambiente acetico):
 - $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Controllo del titolo dell'acqua ossigenata

- Il titolo dell'acqua ossigenata può essere verificato anche per via iodometrica:
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0=1.77 \text{ V}$
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Controllo del titolo di acidi forti diluiti

- L'ossidazione di I^- da parte di IO_3^- (usata anche per preparare soluzioni standard di I_2) può essere utilizzata per dosare acidi forti diluiti (se H^+ è la specie limitante, I_2 si forma stechiometricamente rispetto ad essa):
 - $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $E^0=1.19 \text{ V}$
 - $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

IODIMETRIA

Le titolazioni iodometriche sono titolazioni dirette in cui I_2 ossida l'analita:



È necessario preparare una soluzione standard di I_2 (sostanza madre):

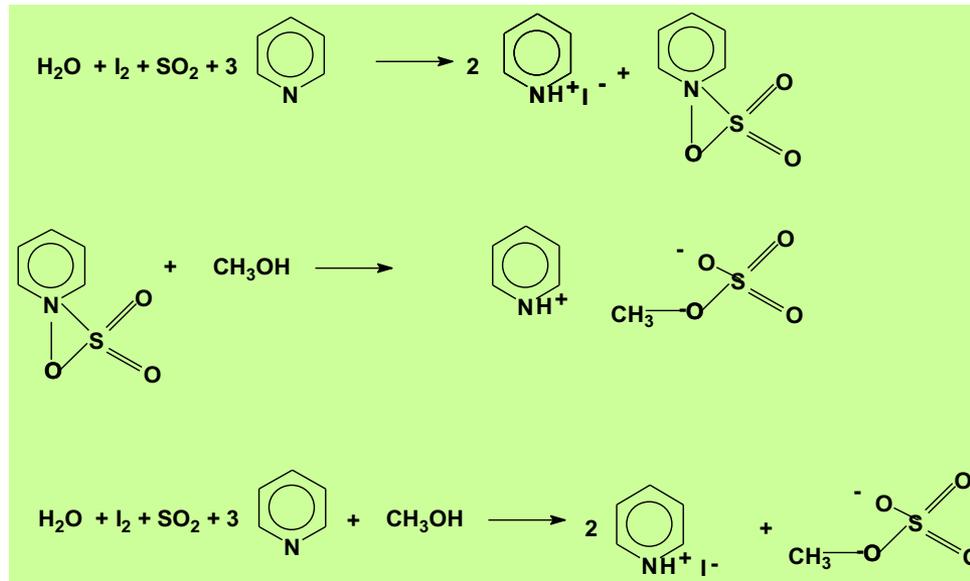
- Circa 20 g di KI sono portati in soluzione in circa 100 mL di H_2O ; si aggiungono circa 13 g di I_2 (bisublimato) e si porta a volume di 1 L: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$
- la soluzione va conservata in bottiglia di vetro scuro e non deve venire a contatto con materiale attaccabile da I_2 (gomma)
- i prelievi devono essere rapidi (volatilità di I_2)

Sebbene lo iodio (bisublimato) sia una sostanza madre, a causa della sua elevata volatilità è preferibile preparare soluzioni circa 0.1 N e poi standardizzarle:

- Anidride arseniosa (As_2O_3):
 - $2I_2 + As_2O_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2I^- + As_2O_5 + 4H^+$
 - La titolazione deve avvenire in ambiente neutro
- Sodio tiosolfato ($Na_2S_2O_3$):
 - La soluzione standard di tiosolfato viene titolata in ambiente debolmente acido
 - $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

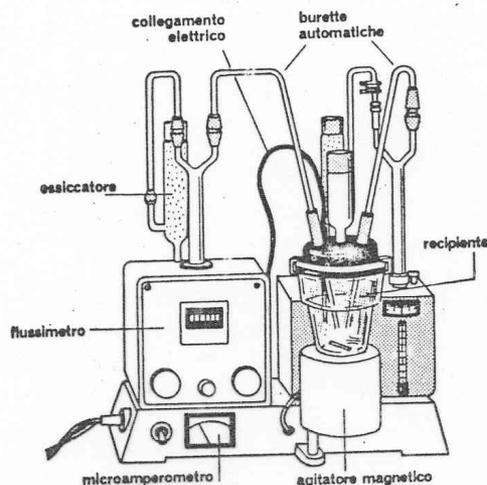
IODIMETRIA: METODO DI KARL FISHER (1)

- L'applicazione principale della iodimetria è il dosaggio di acqua in tracce (in solventi non acquosi o sali idrati) secondo il metodo di Karl Fisher
- Il metodo si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa (che **richiede H₂O**):
 - $I_2 + SO_2 + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 HI + H_2SO_4$
- La titolazione viene condotta:
 - in un solvente anidro, generalmente metanolo
 - in presenza di una base capace di neutralizzare l'acido solforico prodotto dalla reazione e regolare il pH su valori ottimali per lo svolgersi della reazione (5-7)
 - originariamente si usava la piridina, oggi sostituita da imidazolo o dietanolammina.



IODIMETRIA: METODO DI KARL FISHER (2)

- Praticamente, il procedimento consiste nel titolare un volume noto di una soluzione metanolica del campione incognito con il reagente di Karl Fisher (base, SO_2 , metanolo e I_2)
- L'ambiente di reazione, che deve essere anidro, porta qualche problema dal punto di vista del procedimento sperimentale dell'analisi:
 - solventi utilizzati assolutamente anidri
 - reagenti protetti dall'umidità (anche durante la titolazione)
 - non può essere usata la salda d'amido come indicatore
- Si usa una particolare apparecchiatura per la determinazione per via strumentale (elettrochimica)



CERIMETRIA

- Un'ulteriore classe di titolazioni redox si basa sulla semicoppia:
 - $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ $E^0 = 1.61 \text{ V}$
- Vantaggi:
 - è un forte ossidante
 - un suo sale $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2]$ è sostanza madre, anche se in genere si prepara una soluzione circa 0.1 N di $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, che viene poi standardizzata (standard primario: As_2O_3)
 - le sue soluzioni acquose sono stabili (anche a caldo)
 - la reazione di riduzione $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ è l'unica possibile
 - si può titolare (a freddo) anche in presenza di HCl (la cinetica di ossidazione dello ione Cl^- è molto lenta)
- Svantaggi:
 - è preferibile l'uso di un indicatore redox (il cerio potrebbe fungere da autoindicatore – giallo (Ce^{4+}) → incolore (Ce^{3+}) – ma il viraggio non è sufficientemente netto).
 - Lo ione è soggetto a reazioni di complessazione e di idrolisi (che possono far variare anche significativamente il E^F)
 - la reazione è generalmente lenta (in molte applicazioni si usa OsO_4 come catalizzatore)

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE

Durante la titolazione si ha la variazione del potenziale della soluzione



$$E = f(V_t)$$

Una semicoppia riducente con potenziale redox E_2 viene titolata con reattivo ossidante che in soluzione assumerà un potenziale E_1 .

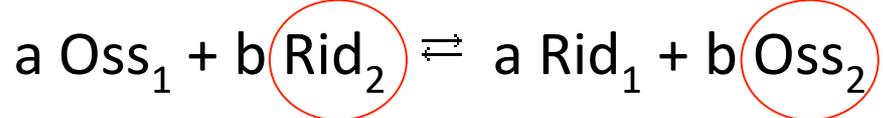
All'equilibrio:

$$E_1 = E_2$$

- Il potenziale del sistema **prima e dopo** il punto di equivalenza è calcolabile “facilmente” dalla coppia redox “**in eccesso**”
- Il potenziale **al punto di equivalenza** è calcolabile dalla **media “pesata”** dei potenziali formali delle due coppie redox

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE (1)

➔ prima del punto di equivalenza per una reazione in cui si titola con ossidante (Oss_1) un riducente (Rid_2)



si ha eccesso di **riducente** (specie da dosare, nella beuta) per cui si usa l'equazione di Nernst con il potenziale della semicoppia 2:

$$E_2 = E_{02} + \frac{0.06}{n} b \log \frac{[\text{Oss}_2]}{[\text{Rid}_2]}$$

➔ Al punto di equivalenza si ha: n eq. specie da dosare = n eq. reattivo

$$E_{\text{eq}} = E_1 = E_{01} - \frac{0.06}{n} a \log {}^{a+b}\sqrt{K} \text{ (dal sistema ossidante)}$$

$$E_{\text{eq}} = E_2 = E_{02} + \frac{0.06}{n} b \log {}^{a+b}\sqrt{K} \text{ (dal sistema riducente)}$$

$$o \quad E_{\text{eq}} = \frac{b E_{01} + a E_{02}}{a + b}$$

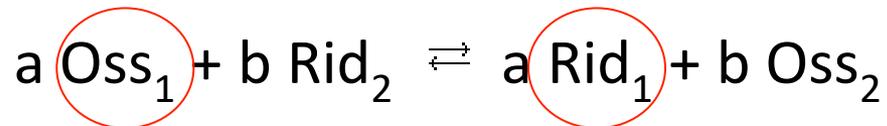
↑
Si può calcolare indifferentemente dai potenziali di ognuna delle due semicoppie

↑
Media "pesata" dei due potenziali

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE (2)

Calcoli per E_1 o E_2

➔ dopo il punto di equivalenza si ha un eccesso di reattivo ossidante aggiunto



per cui si utilizza l'equazione di Nernst con il potenziale della semicoppia 1:

$$E_1 = E_{01} + \frac{0.06}{n} a \log \frac{[\text{Oss}_1]}{[\text{Rid}_1]}$$

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE: ESEMPIO

Titolazione di Fe^{2+} (0.1 N) con MnO_4^- (0.1 N) a pH=0

$$E_1 = E_2$$

$$E = 0.771 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.510 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

% titolazione	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]$	E	
0	-	-	-	} Prima del p.e
9	$9/91 \approx 0.1$		0.712	
50	$50/50 = 1$		0.771	
91	$91/9 \approx 10$		0.830	
99	$99/1 \approx 100$		0.889	
99.9	$99.9/0.1 \approx 1000$		0.948	
100	?	?	?	← Al p.e.
100.1		$0.1/100 = 0.001$	1.475	} Dopo il p.e
101		$1/100 = 0.01$	1.486	
110		$10/100 = 0.1$	1.498	
200		$100/100 = 1$	1.510	

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE: ESEMPIO

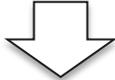
Titolazione di Fe^{2+} (0.1 N) con MnO_4^- (0.1 N) a $\text{pH}=0$

Calcolo del potenziale al punto di equivalenza



$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \qquad 5E = 5E_{\text{Mn}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Sommando membro a membro le due espressioni


$$6E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 5E_{\text{Mn}}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}$$

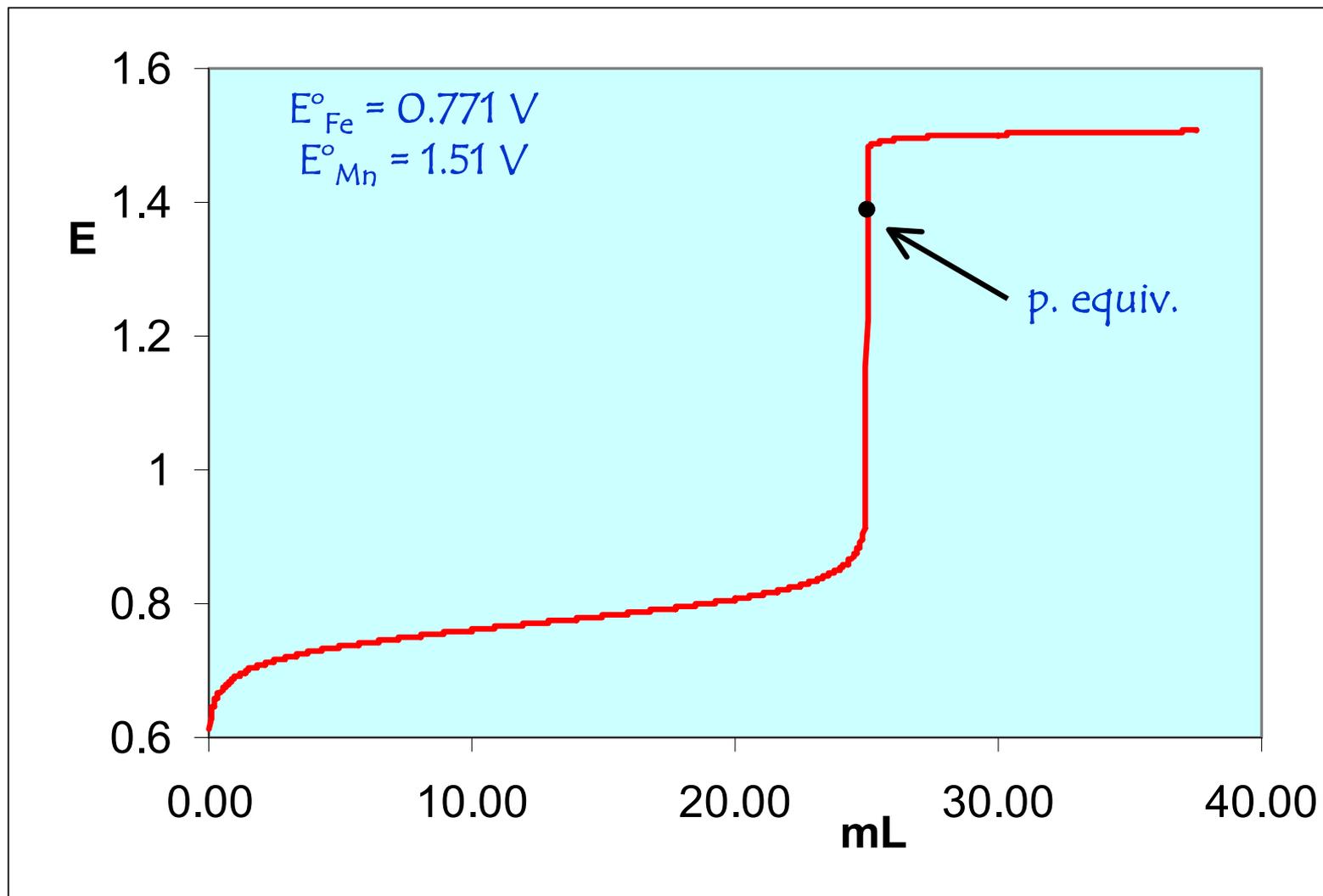
Al punto di equivalenza il rapporto

$([\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-]) / ([\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}])$ è uguale a 1

$$E = \frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} + 5E_{\text{Mn}}^{\circ}}{6} = \frac{0.771 + (5 \times 1.510)}{6} = 1.387\text{V}$$

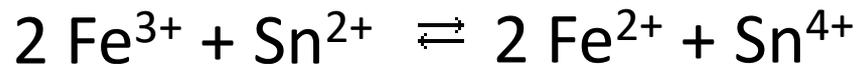

CALCOLO DELLA CURVA DI TITOLAZIONE: ESEMPIO

Titolazione di Fe^{2+} (0.1 N) con MnO_4^- (0.1 N) a pH=0



CALCOLO CURVA DI TITOLAZIONE: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (1)

Calcolo del potenziale nei punti notevoli della titolazione di 100 mL di Sn^{2+} 0.2 N (0.1 M) con una soluzione 0.2 N (0.2 M) di Fe^{3+}



All'inizio, per Fe^{3+} aggiunto = 0, il potenziale della soluzione è matematicamente indeterminato essendo sconosciuta la concentrazione dello Sn^{4+} in equilibrio con Sn^{2+} .

Dopo l'aggiunta del 10% di Fe^{3+} , (cioè 10 mL della soluzione 0.1 M di Sn^{2+} , il 10% dei 100 mL necessari per l'equivalenza; si ricordi infatti che titoliamo 0.2 N vs. 0.2 N quindi il volume equiv. sarà 100 mL), si avrà:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{10 \times 0,1}{110} ; [\text{Sn}^{2+}] = \frac{90 \times 0,1}{110}$$

in quanto Sn^{2+} aggiunto viene ossidato a Sn^{4+} .

Quindi la conc. di Sn^{4+} è 10 mL · 0.1 M (esattamente le mol di Sn^{2+} che è stato ossidato nel volume finale che è di 110 mL) mentre la conc. di Sn^{2+} è la rimanente.

CALCOLO CURVA DI TITOLAZIONE: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (2)

per cui, ricordando:
$$E_2 = E_{02} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Oss}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

E che il potenziale redox standard per $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ è 0.15 V, dopo l'aggiunta del 10% di Fe^{3+} si ha:

$$E_2 = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{10}{90} = 0,12\text{V}$$

Analogamente, **dopo l'aggiunta del 90% di Fe^{3+}** , (cioè 90 mL della soluzione 0.2 M), si avrà:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{90 \times 0,1}{190}; [\text{Sn}^{2+}] = \frac{10 \times 0,1}{190}$$

$$E_2 = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{90}{10} = 0,18\text{V}$$

CALCOLO CURVA DI TITOLAZIONE: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (3)

Dopo l'aggiunta del 99% di Fe^{3+} , (cioè 99 mL della soluzione 0.2 M), si avrà:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{99 \times 0,1}{199} ; [\text{Sn}]^{2+} = \frac{1 \times 0,1}{199}$$

$$E_2 = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{99}{1} = 0,21 \text{ V}$$

Dopo l'aggiunta del 99.9% di Fe^{3+} , (cioè 99.9 mL della soluzione 0.2 M), si avrà:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{99,9 \times 0,1}{199,9} ; [\text{Sn}^{2+}] = \frac{0,1 \times 0,1}{199,9}$$

$$E_2 = 0,15 + \frac{0,06}{2} \log \frac{99,9}{0,1} = 0,24 \text{ V}$$

CALCOLO CURVA DI TITOLAZIONE: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (4)

Dopo l'aggiunta del 100% di Fe^{3+} , (cioè 100 mL della soluzione 0.2 M), si applica ad es:

$$E_{\text{eq}} = \frac{b E_{01} + a E_{02}}{a + b}$$

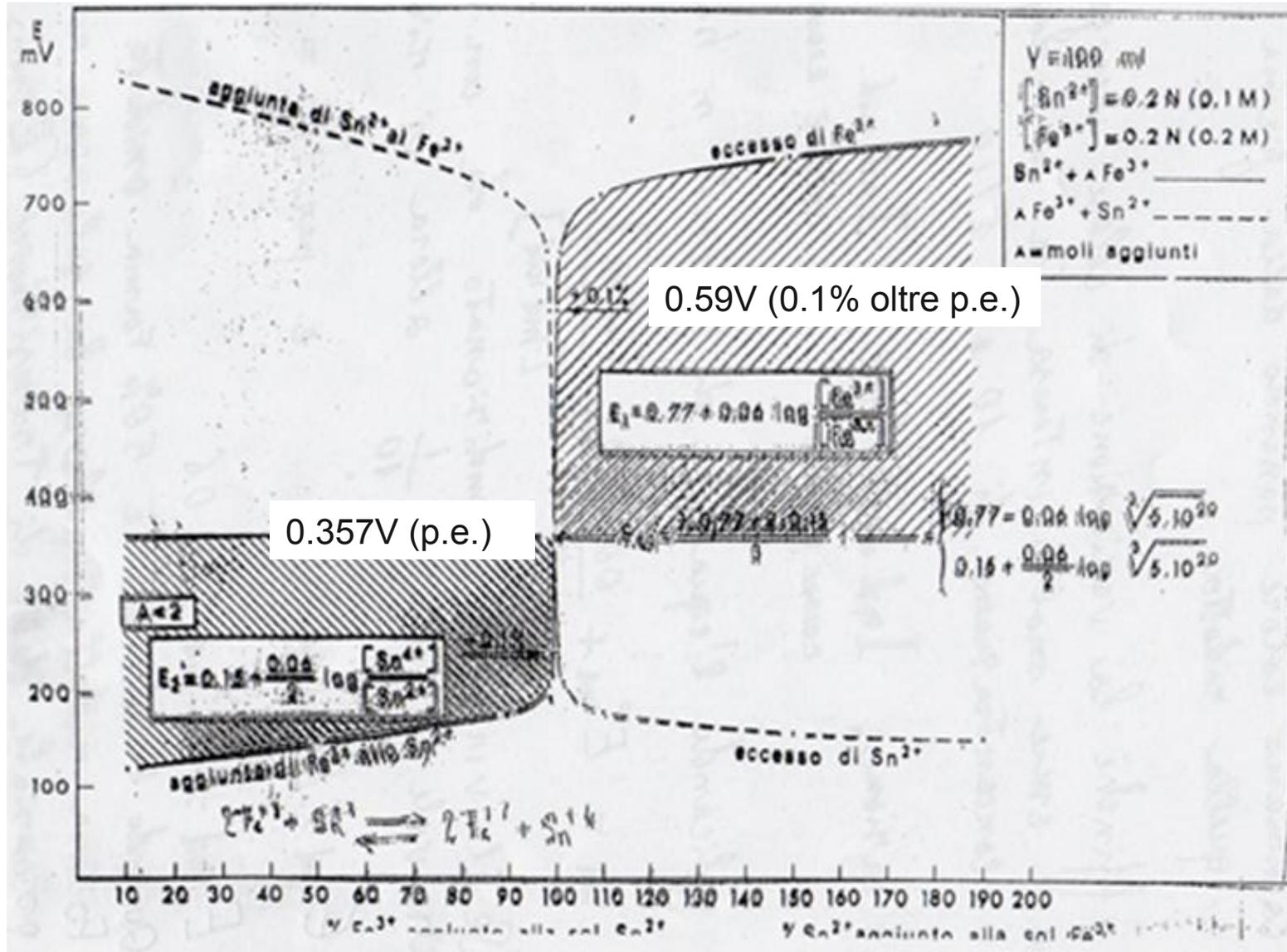
$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{01} + 2E_{02}}{3} = \frac{0,77 + 0,30}{3} = 0,357 \text{ V}$$

Dopo l'aggiunta del 0.1% di Fe^{3+} oltre il p.e., (cioè 110.1 mL della soluzione 0.2 M), si ha:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \times 0,2}{200,1}; [\text{Fe}^{2+}] = \frac{100 \times 0,2}{200,1}$$

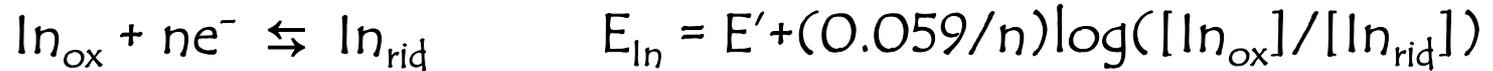
$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,1}{100} = 0,59 \text{ V}$$

CALCOLO CURVA DI TITOLAZIONE: $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (5)



INDICATORI REDOX

Coppie redox che cambiano “nettamente” colore passando dalla forma “ridotta” a quella “ossidata” (generalmente sostanze organiche)



Affinché la variazione di colore venga percepita deve essere molto intensa in un rapporto di concentrazione di 10 o di 1/10.

Applicando l'equazione di Nernst per un rapporto $\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{rid}}$ di 10 e di 1/10 si ha:

$$E_{\text{In}} = E'_{\text{In}} \pm 0.059/n$$

$$\text{per } n=1: E_{\text{In}} = E'_{\text{In}} \pm 0.059$$

Quando l'indicatore è 50% forma ossidata e 50% forma ridotta, allora la soluzione avrà un potenziale che viene detto “**potenziale di transizione**” (E_{trans}) e, dall'equazione di Nernst, corrisponde a E'_{In} .

INDICATORI REDOX

Quindi al punto di viraggio: $[In_{ox}] = [In_{rid}]$ e $E_{In} = E' = E_{trans}$

Da un punto di vista pratico (scelta dell'indicatore) si sceglierà un indicatore che abbia un $E_{trans} = E_{equiv}$ perché il viraggio avvenga vicino al punto di equivalenza e ridurre al minimo l'errore di titolazione.

Es. nella titolazione Sn^{2+} di con Fe^{3+} vista precedentemente, per -0.1% di Fe^{3+} il potenziale varia di -120 mV e per + 0.1% di Fe^{3+} varia di +230 mV (rispetto a E_{equiv}).

Il salto è di 350 mV e comprende quello necessario per avere il viraggio di un indicatore se $E_{trans} \approx E_{equiv}$ con un errore $< \pm 0.1\%$, qualunque sia il “verso” della titolazione.

Anche il **pH** della “titolazione” condiziona la scelta dell'indicatore se influisce sul valore del suo potenziale di transizione.

L'indicatore potrebbe essere distrutto durante la titolazione

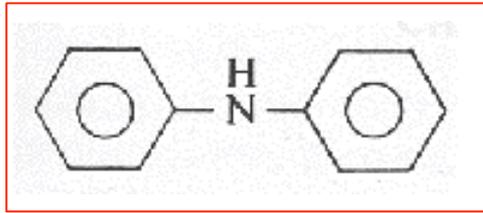
INDICATORI REDOX

Alcuni indicatori sono pH-dipendenti (il loro potenziale formale dipende dal pH), mentre altri no.

Alcuni indicatori potrebbero essere “distrutti” durante la titolazione → vanno aggiunti solo verso la fine della titolazione stessa

Indicatore	E^F_{trans} (pH=0)	E^F_{trans} (pH=7)	Forma Ox	Forma Red
Tris(2,2-bipiridina)Ru	1.33 V		azzurro	giallo
Tris(5-nitro-1,10-fenantrolina)Fe	1.25 V		azzurro	rosso/viola
Tris(1,10-fenantrolina)Fe (ferroina)	1.15 V		azzurro	rosso
difenilbenzidina	0.75 V		violetto	incolore
difenilammina	0.75 V		violetto	incolore
blu di metilene	0.53 V	0.01 V	blu	incolore
tionina	0.56 V	0.06 V	violetto	incolore
viologeno	-0.43 V		incolore	blu

INDICATORI REDOX: DIFENILAMMINA



incolore



ossidazione (- 2H⁺ - 2e⁻)

difenilbenzidina



incolore

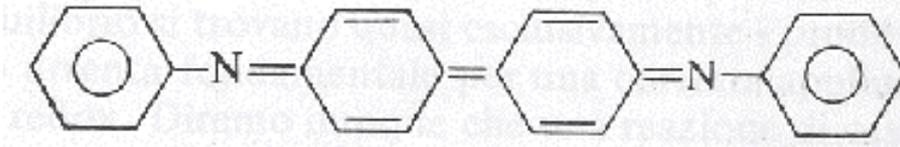
$E' = 0.76 \text{ V}$
(pH=0)

riduzione (- 2H⁺ + 2e⁻)



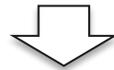
ossidazione (- 2H⁺ - 2e⁻)

violetto di
difenilbenzidina



viola

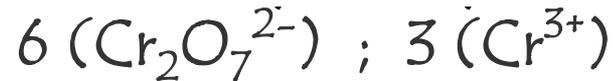
La difenilammina è poco solubile in acqua (si scioglie in H₂SO₄ conc.)



Spesso viene usato il sale sodico del suo acido solfonico che ha identico comportamento e viraggio (da incolore a rosso-viola) e il potenziale E' vicino alla difenilbenzidina (E' = 0.85 V a pH=0)

OSSIDIMETRIA CON POTASSIO DICROMATO ($K_2Cr_2O_7$)

Il cromo può avere tutti gli stati di ossidazione da 0 a 6 tuttavia, in soluzione acquosa, quelli più stabili sono



La coppia redox corrispondente è



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Il suo potenziale formale dovrebbe variare linearmente con il pH

$$E' = E^\circ - 0.14 \text{ pH}$$

ma altre reazioni collaterali di $Cr_2O_7^{2-}$ e di Cr^{3+} rendono difficile il calcolo esatto

$$E' = 1.0 \text{ V (in HCl 1 M)} ; E' = 1.1 \text{ V (in H}_2\text{SO}_4 \text{ 2 M)}$$

OSSIDIMETRIA CON POTASSIO DICROMATO ($K_2Cr_2O_7$)

VANTAGGI RISPETTO A PERMANGANATO

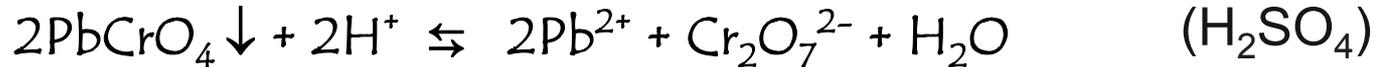
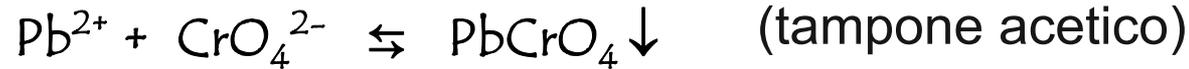
- Il dicromato di potassio (puro) è sostanza madre
- Le sue soluzioni acquose sono stabili (non è fotosensibile; non ossida l'acqua a ossigeno neanche a caldo e in ambiente acido)
- In ambiente neutro, non è ridotto da eventuali sostanze organiche presenti in soluzione (neanche a caldo)
- A freddo, non ossida il Cl^- (HCl 1-2 N) a Cl_2 , neanche in presenza di Fe(III)/Fe(II)
- La reazione di riduzione $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ è l'unica che avviene nelle normali condizioni di analisi

SVANTAGGI RISPETTO A PERMANGANATO

- è necessario l'uso di un indicatore redox
- la soluzione della sua forma ridotta (Cr^{3+}) è colorata (verde)

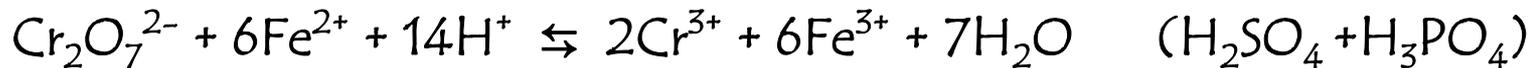
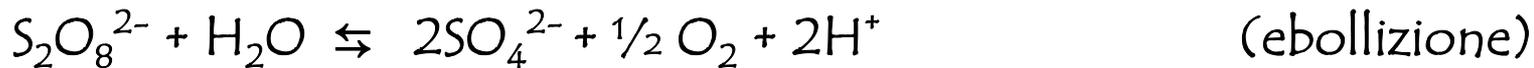
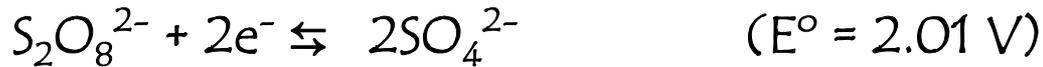
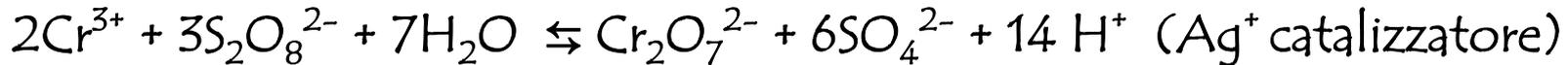
DOSAGGIO DEL Pb(II)

Il Pb(II) non è titolabile con il dicromato, ma il suo dosaggio è possibile per via indiretta



è conveniente aggiungere un eccesso di soluzione standard di Fe^{2+} e retrotitolare con soluzione standard di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (indicatore: difenilammina)

DOSAGGIO DEL Cr(III)



è conveniente aggiungere un eccesso di soluz. standard di Fe^{2+} e retrotitolare con soluz. standard di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (indicatore : difenilammina)

CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

Il Chemical Oxygen Demand (COD – Domanda o Richiesta Chimica di Ossigeno) è un parametro importante per i trattamenti delle acque reflue.

Viene svolta in molte applicazioni, dai sistemi comunali di **depurazione** ai flussi di scarico della **produzione alimentare**.

Eseguire il test del COD in modo corretto è importante per determinare l'efficacia del trattamento delle acque reflue e può servire a diagnosticare eventuali problemi.



Rappresenta un indicatore dell'inquinamento idrico: si esprime nella **quantità in mg di ossigeno necessaria per ossidare chimicamente le sostanze inquinanti (organiche e inorganiche) presenti in 1 L di acqua.**

L'unità di misura del COD è espressa in mg/L.

CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

E' quindi la misura della materia biologica (principalmente composti organici) disponibile all'ossidazione di un **agente ossidante forte in ambiente acido a caldo**.

Il COD si contrappone al **BOD (Biochemical Oxygen Demand)** che si basa sull'uso di microorganismi per decomporre la materia organica nel campione tramite respirazione aerobica, durante un tempo di incubazione prestabilito (di solito 5 giorni).

BOD e COD sono correlati tra loro praticamente in tutti i campioni ma BOD è sempre < COD poiché la disgregazione biochimica delle sostanze organiche spesso non è completa come il metodo chimico.

Mentre un'analisi del BOD richiede 5 giorni, per il COD bastano poche ore. Per questo, le strutture competenti per l'analisi delle acque di scarico generalmente stabiliscono un fattore di correlazione tra BOD e COD dopodiché eseguono **sistematicamente analisi del COD** e **solo occasionalmente del BOD** (per l'identificazione in tempi rapidi di eventuali valori fuori norma)

CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

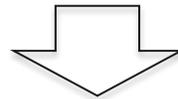
Il metodo classico per la misura della “richiesta chimica di ossigeno” è per titolazione (rif. Manuale **ARPAT-IRSA** N° 29/2003 “Metodi analitici per le acque” n.5130).

In presenza di **H₂SO₄ concentrato** e di **Ag₂SO₄ (come catalizzatore)**, le sostanze organiche e inorganiche presenti nel campione sono ossidate completamente da una soluzione di **K₂Cr₂O₇** (la reazione avviene a caldo)

L'eccesso di K₂Cr₂O₇ è titolato con solfato di ammonio e ferro (II)

La concentrazione del COD è proporzionale alla quantità di bicromato di potassio consumato

In queste condizioni anche gli ioni cloruro, se presenti nel campione, possono essere ossidati e interferire positivamente sul risultato finale



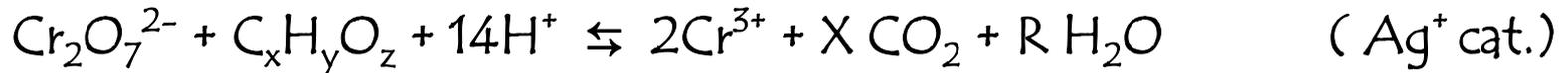
Il metodo si applica come tale ad acque potabili con una conc. di Cl⁻ < 1000 mg/L (altrimenti si maschera per complessazione aggiungendo Hg²⁺)

CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

Queste titolazioni sono in genere automatizzate con un indicatore potenziometrico (come un elettrodo, vedi slide "POTENZIOMETRIA")

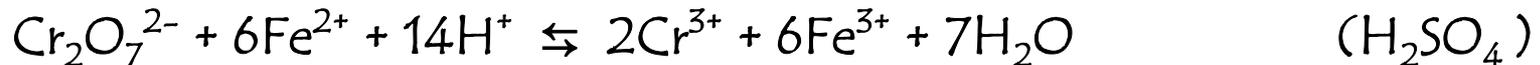


Al campione in esame, si aggiunge quindi un eccesso di soluzione standard di $K_2Cr_2O_7$



Il $K_2Cr_2O_7$ non ridotto viene retrotitolato con soluzione standard di Fe^{2+} (indicatore : ferroina)

ferroina: complesso del ferro(III)/(II) con l'o-fenantrolina



Il procedimento è piuttosto complesso e prevede diversi accorgimenti per eliminare possibili interferenze (dettagli sui metodi ufficiali per il controllo delle acque)