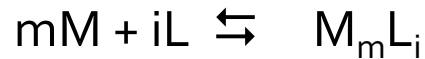


Chimica Analitica

Equilibri in soluzione

Metodo delle Variazioni Continue o Metodo di Job

Si consideri la formazione di un complesso metallo-legante:



Si può dimostrare che la concentrazione del complesso, riportata rispetto alla frazione molare del metallo, è una curva continua con un massimo per

$$x = m/(m+i)$$

perché questa condizione sia verificata occorre che la somma delle concentrazioni $[M]$ e $[L]$ sia costante.

Metodo delle Variazioni Continue o Metodo di Job

Una valutazione indiretta della concentrazione del complesso si può ottenere attraverso la misura di un qualsiasi osservabile direttamente proporzionale alla concentrazione del complesso

$$O = f(C_{\text{Complesso}})$$

Nel caso della spettroscopia UV-visibile

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C_{\text{complesso}}$$

Metodo delle Variazioni Continue

Si preparino due soluzioni equimolari di legante e di metallo

$$[M] = [L] = a$$

Verifichiamo come si può calcolare la concentrazione di complesso per il caso 1:1

mL Metallo	mL Legante	X_{Metallo}
0	10	0
1	9	0.1
2	8	0.2
3	7	0.3
4	6	0.4
....
....
7	3	0.7
8	2	0.8
9	1	0.9
10	0	1

Metodo delle Variazioni Continue

Consideriamo la reazione di formazione di un complesso 1:1 e la relativa costante di stabilità.



Sia $[M]_T$ la concentrazione totale del metallo e $[L]_T$ quella del legante, la costante di formazione risulta

$$K = \frac{[ML]}{([M]_T - [ML])([L]_T - [ML])}$$

Per semplicità indichiamo con x $[ML]$, con m $[M]_T$ e con l $[L]_T$

$$K = \frac{x}{(m - x)(l - x)} \qquad K(m - x)(l - x) = x$$

Metodo delle Variazioni Continue

$$K = \frac{x}{(m-x)(l-x)} \qquad K(m-x)(l-x) = x$$

$$K(ml - mx - lx + x^2) - x = 0$$

$$Kx^2 - x(Km + Kl + 1) + Kml = 0 \qquad x^2 - x\left(m + l + \frac{1}{K}\right) + ml = 0$$

$$x = \frac{m + l + \frac{1}{K} - \sqrt{\left(m + l + \frac{1}{K}\right)^2 - 4ml}}{2}$$

Metodo delle Variazioni Continue

Si preparino due soluzioni equimolari di legante e di metallo

$$[M] = [L] = a$$

La concentrazione deve essere scelta in modo tale che il valore dell'assorbanza massima del complesso sia tra 1 ed 1.5

Partendo da queste due soluzioni si preparino 11 soluzioni secondo lo schema

mL Metallo	mL Legante	X_{Metallo}
0	10	0
1	9	0.1
2	8	0.2
3	7	0.3
4	6	0.4
....
....
7	3	0.7
8	2	0.8
9	1	0.9
10	0	1

Metodo delle Variazioni Continue

Sostituendo [M] ed [L] nella equazione $x = m/(m+l)$

$$x_M = \frac{[M]}{[M] + [L]}$$

$$[M] = \frac{a \cdot V_M}{V_M + V_L} = \frac{a \cdot V_M}{10}$$

$$[L] = \frac{a \cdot V_L}{V_M + V_L} = \frac{a \cdot V_L}{10}$$

Qualunque sia il valore della concentrazione di partenza a , la frazione molare è sempre data dalla relazione

$$x_M = \frac{\frac{a \cdot V_M}{10}}{\frac{a \cdot V_M}{10} + \frac{a \cdot V_L}{10}} = \frac{V_M}{V_M + V_L} = \frac{V_M}{10}$$

Metodo di Job

ncolla

Calibri (Corpo) 12

f_x =D2*\$A\$2/(\$D2+\$E2)

A	B	C	D	E	F	G
$M]_{madre} = [L]_{madre}$			ml M	ml L	$[M]_T$	$[L]_T$
0.001			0	10	0	
			1	9	0.0001	
			2	8	0.0002	
			3	7	0.0003	
			4	6	0.0004	
			5	5	0.0005	
			6	4	0.0006	
			7	3	0.0007	
			8	2	0.0008	
			9	1	0.0009	
			10	0	0.001	

Metodo di Job

Calibri (Corpo) 12 A A

colla

G C S

f_x =F2/(F2+G2)

	B	C	D	E	F	G	H
[L] _{madre}			ml M	ml L	[M] _T	[L] _T	[M] _T /([M] _T + [L] _T)
0.001			0	10	0	0.001	0
			1	9	0.0001	0.0009	0.1
			2	8	0.0002	0.0008	0.2
			3	7	0.0003	0.0007	0.3
			4	6	0.0004	0.0006	0.4
			5	5	0.0005	0.0005	0.5
			6	4	0.0006	0.0004	0.6
			7	3	0.0007	0.0003	0.7
			8	2	0.0008	0.0002	0.8
			9	1	0.0009	0.0001	0.9
			10	0	0.001	0	1

Metodo di Job

Home Inserisci Layout di pagina Formule Dati Revisione Visualizza

Calibri (Corpo) 12 A A = = = ✂

Incolla G C S Unisci e centra Generale % 000

3 fx
$$=(F3+G3+(1/BS2)-((F3+G3+(1/BS2))^2-4*F3*G3)^{0.5})/2$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	[M] _{madre} = [L] _{madre}	K		ml M	ml L	[M] _T	[L] _T	[M] _T /([M] _T + [L] _T)	[ML]
	0.001	1000		0	10	0	0.001	0	
				1	9	0.0001	0.0009	0.1	4.60608E-05
				2	8	0.0002	0.0008	0.2	8.34849E-05
				3	7	0.0003	0.0007	0.3	0.000111181
				4	6	0.0004	0.0006	0.4	0.00012822
				5	5	0.0005	0.0005	0.5	0.000133975
				6	4	0.0006	0.0004	0.6	0.00012822
				7	3	0.0007	0.0003	0.7	0.000111181
				8	2	0.0008	0.0002	0.8	8.34849E-05
				9	1	0.0009	0.0001	0.9	4.60608E-05
				10	0	0.001	0	1	

Metodo di Job o delle Variazioni Continue

Condizione perché si abbia un massimo ben definito è che si formi un solo tipo di complesso

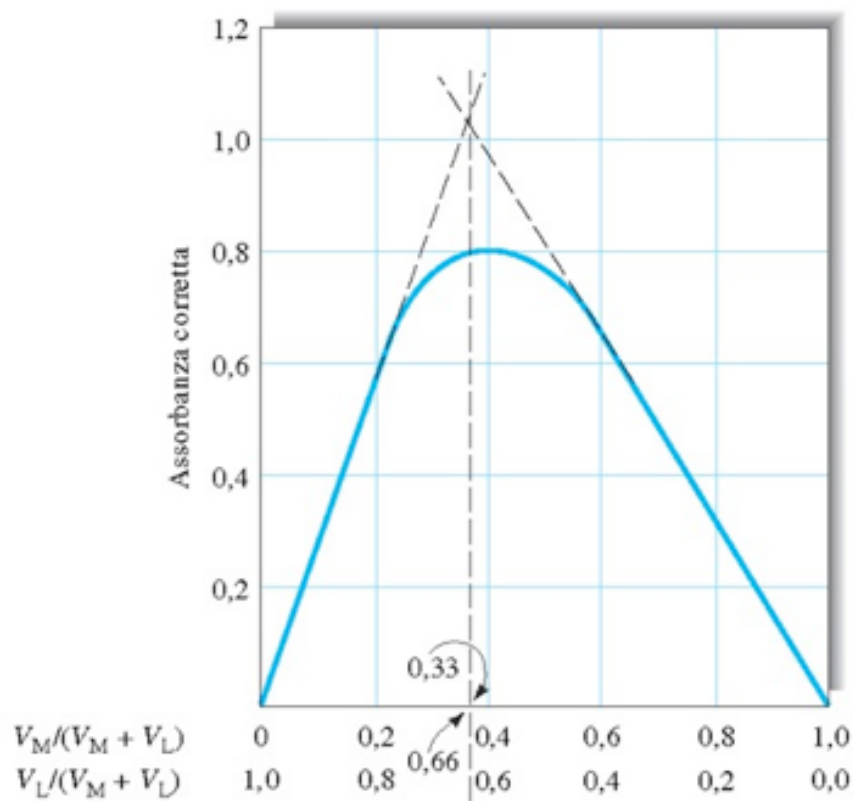
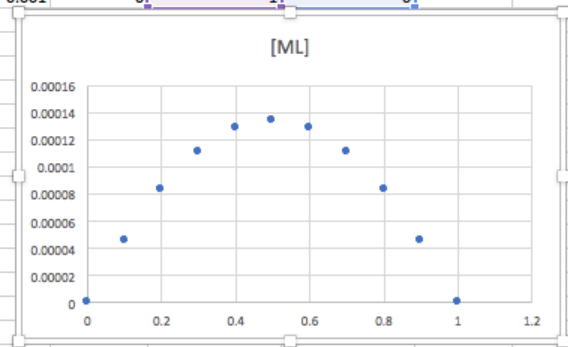


FIGURA 14-18 Grafico della "variazione continua" per il complesso 1:2 ML_2 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	$[M]_{madre} = [L]_{madre}$	K		ml M	ml L	$[M]_r$	$[L]_r$	$\frac{[M]_r}{([M]_r+[L]_r)}$	[ML]								
2	0.001	1000		0	10	0	0.001	0	0								
3				1	9	0.0001	0.0009	0.1	4.60608E-05								
4				2	8	0.0002	0.0008	0.2	8.34849E-05								
5				3	7	0.0003	0.0007	0.3	0.000111181								
6				4	6	0.0004	0.0006	0.4	0.00012822								
7				5	5	0.0005	0.0005	0.5	0.000133975								
8				6	4	0.0006	0.0004	0.6	0.00012822								
9				7	3	0.0007	0.0003	0.7	0.000111181								
10				8	2	0.0008	0.0002	0.8	8.34849E-05								
11				9	1	0.0009	0.0001	0.9	4.60608E-05								
12				10	0	0.001	0	1	0								



Metodo delle variazioni continue

La curvatura delle linee sperimentali è dovuto alla forza con cui si forma il complesso

La costante di formazione può essere valutata dalla misura delle deviazioni dalle rette teoriche che rappresentano la curva per un complesso formato completamente

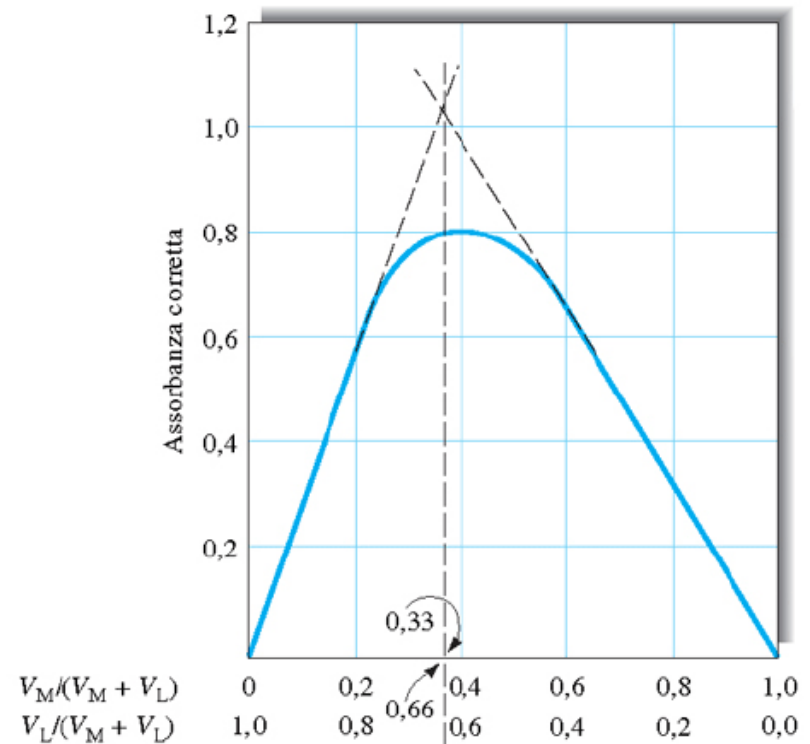
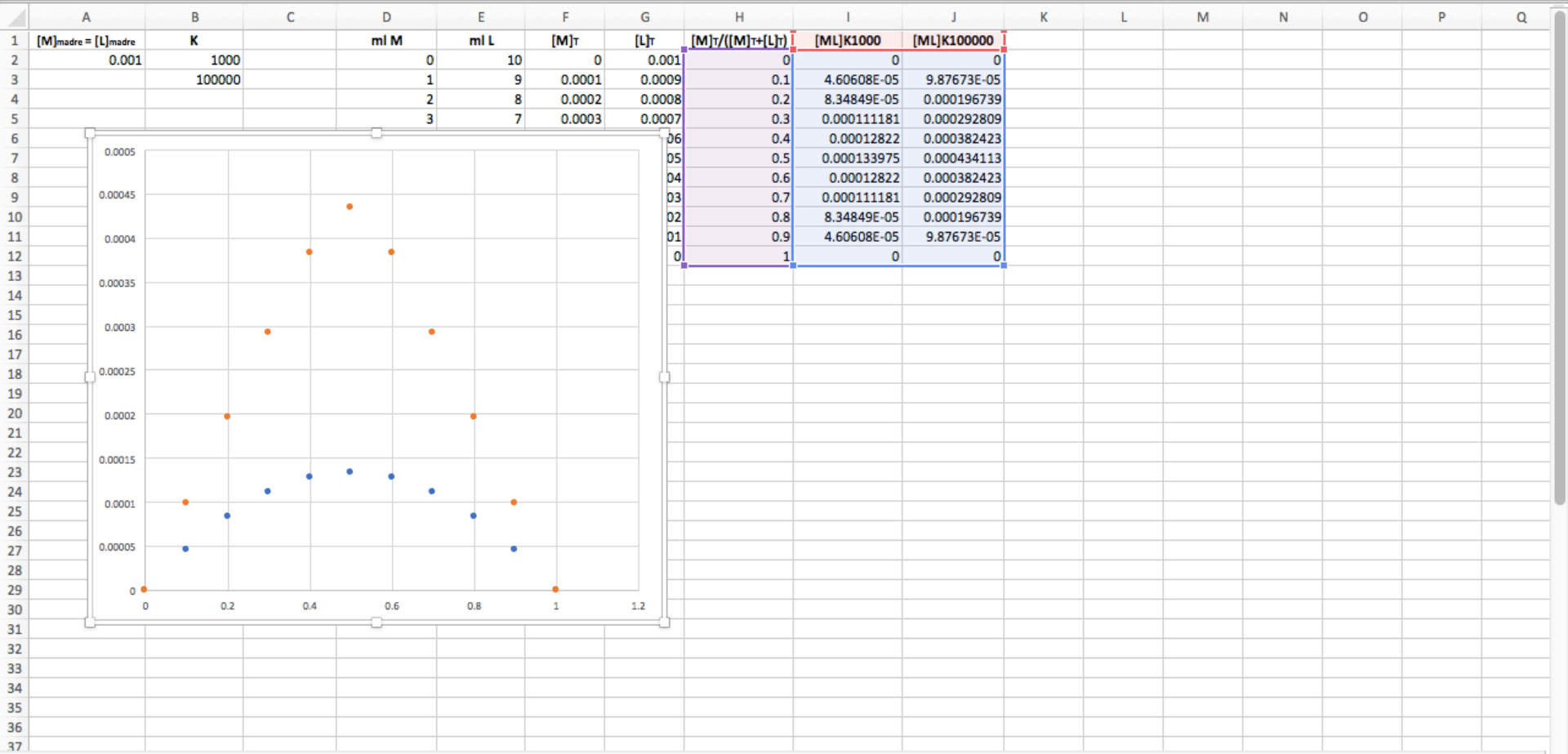


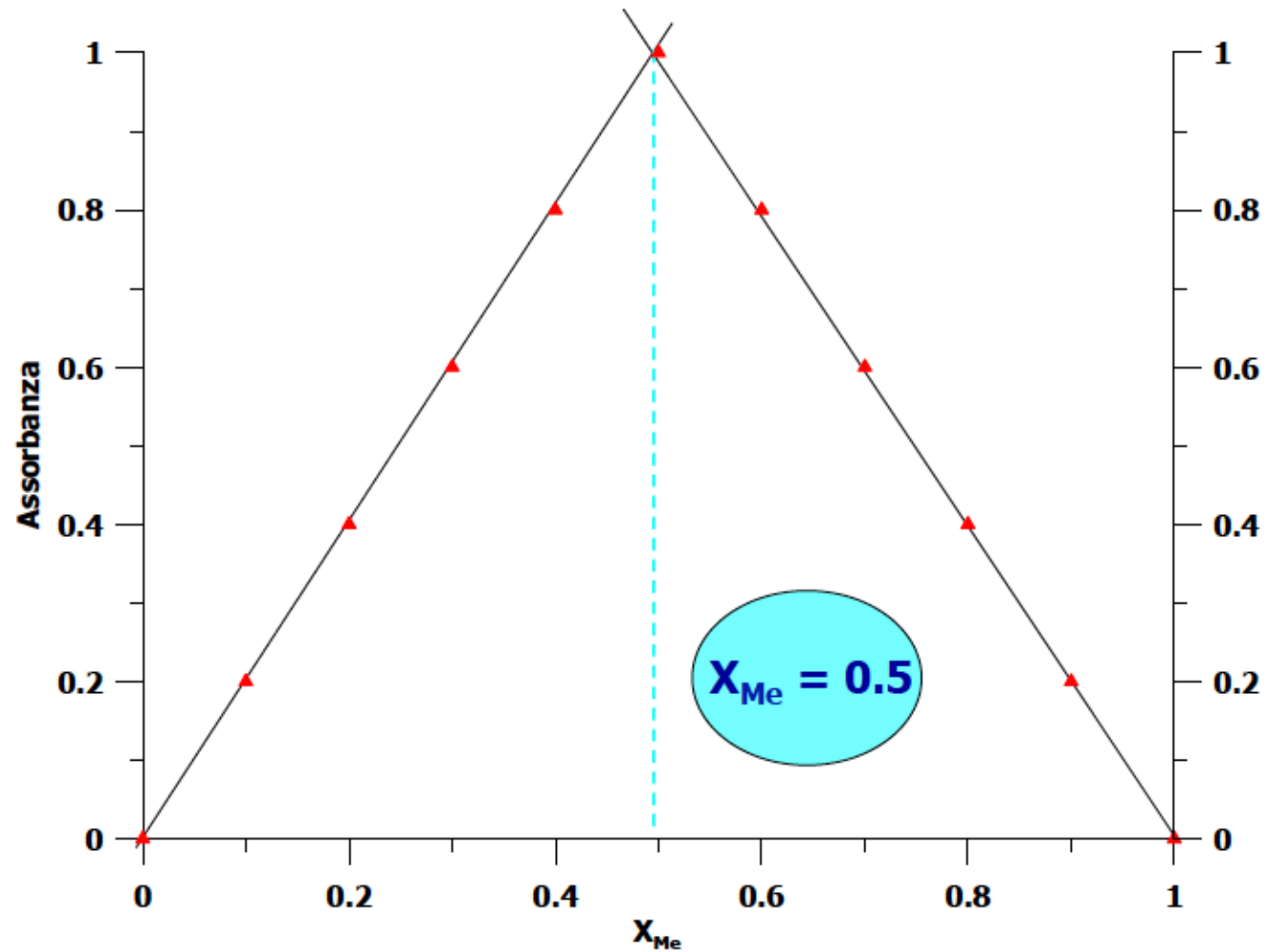
FIGURA 14-18 Grafico della "variazione continua" per il complesso 1:2 ML_2 .

Calibri (Corpo) 9
A A
Testo a capo
Generale
Formattazione condizionale
Formatta come tabella
Stili cella
Inserisci
Elimina
Formato
Ordina e filtra

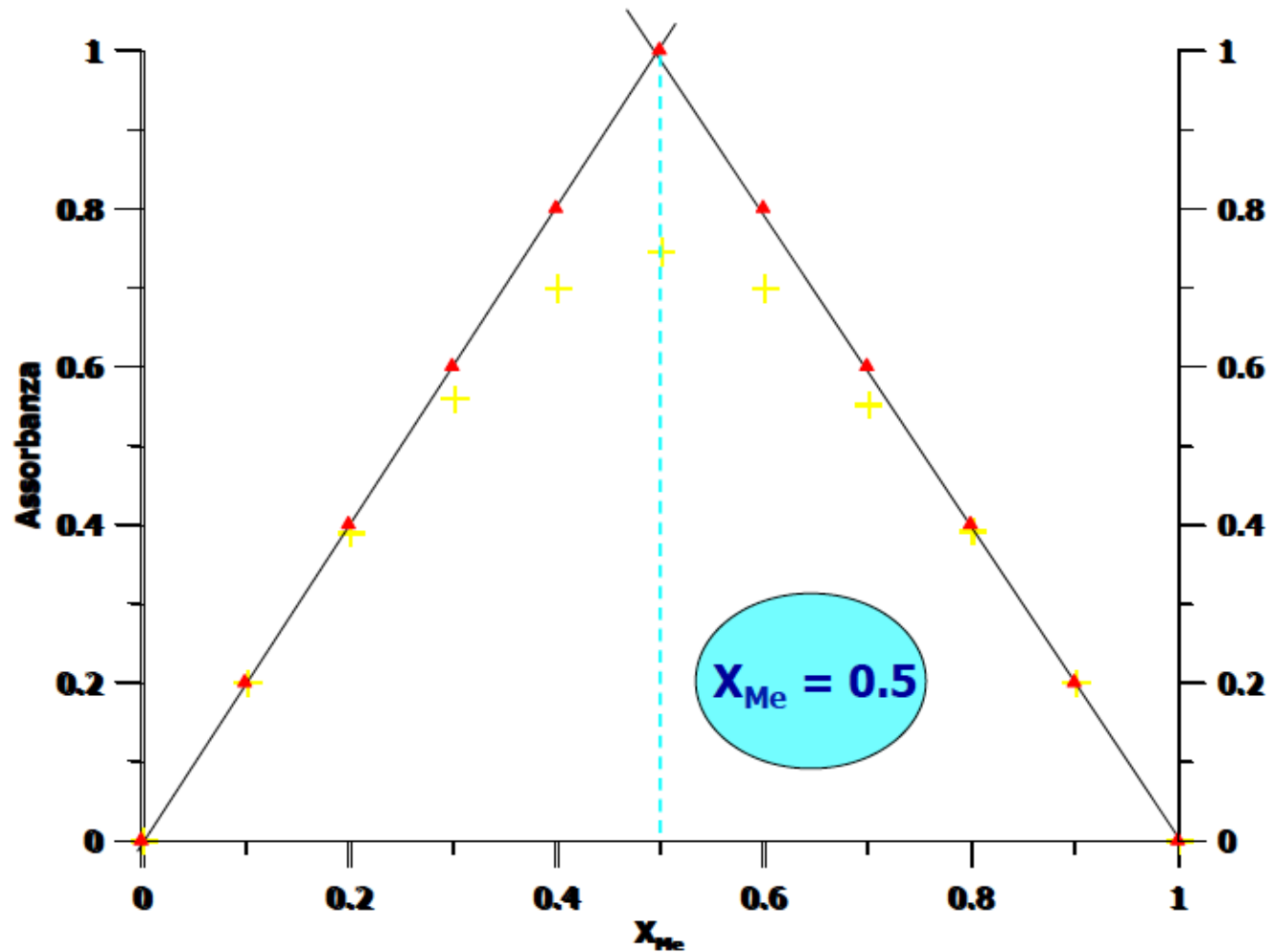
Grafico 2



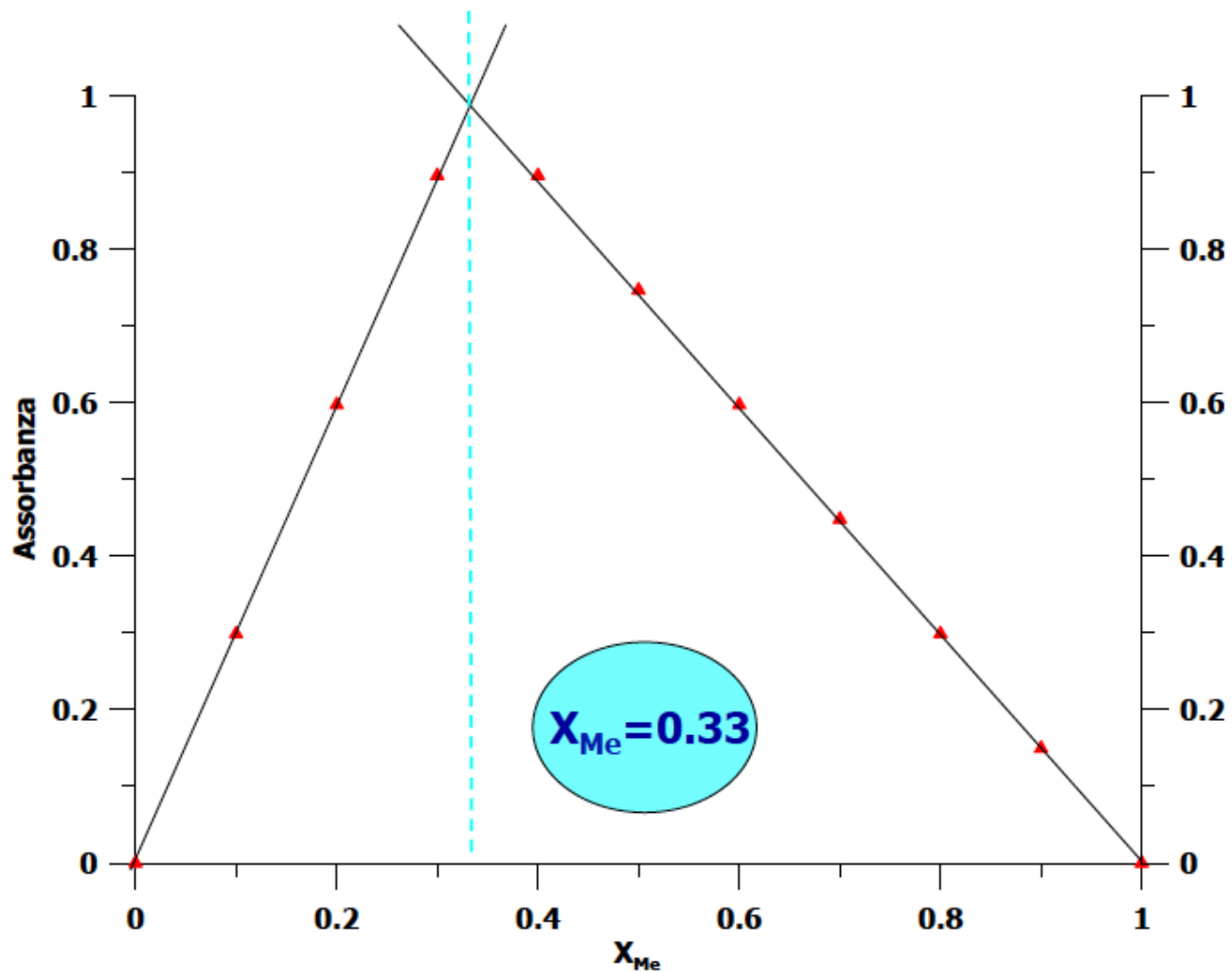
Stechiometria 1:1



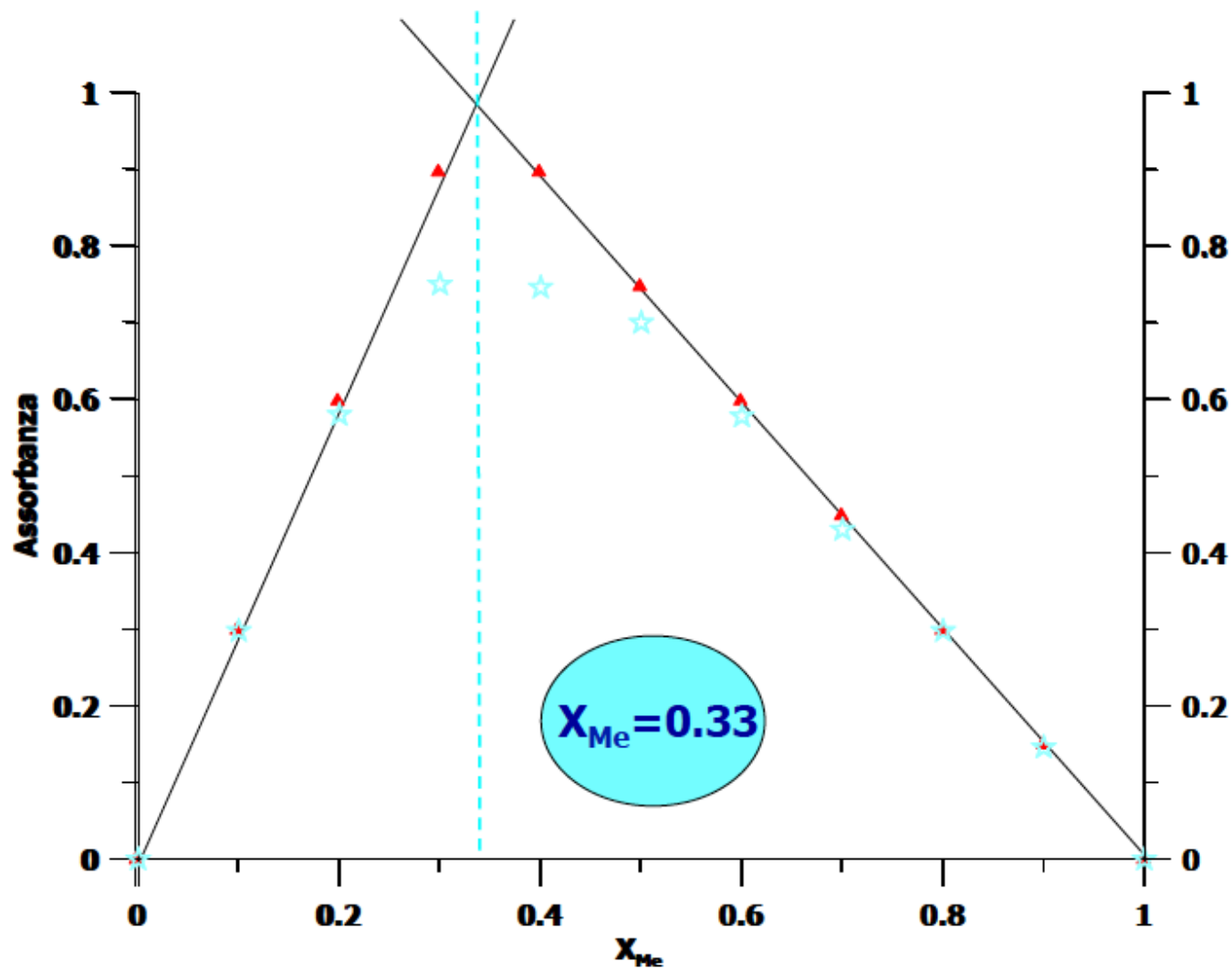
Stechiometria 1:1 complesso debole



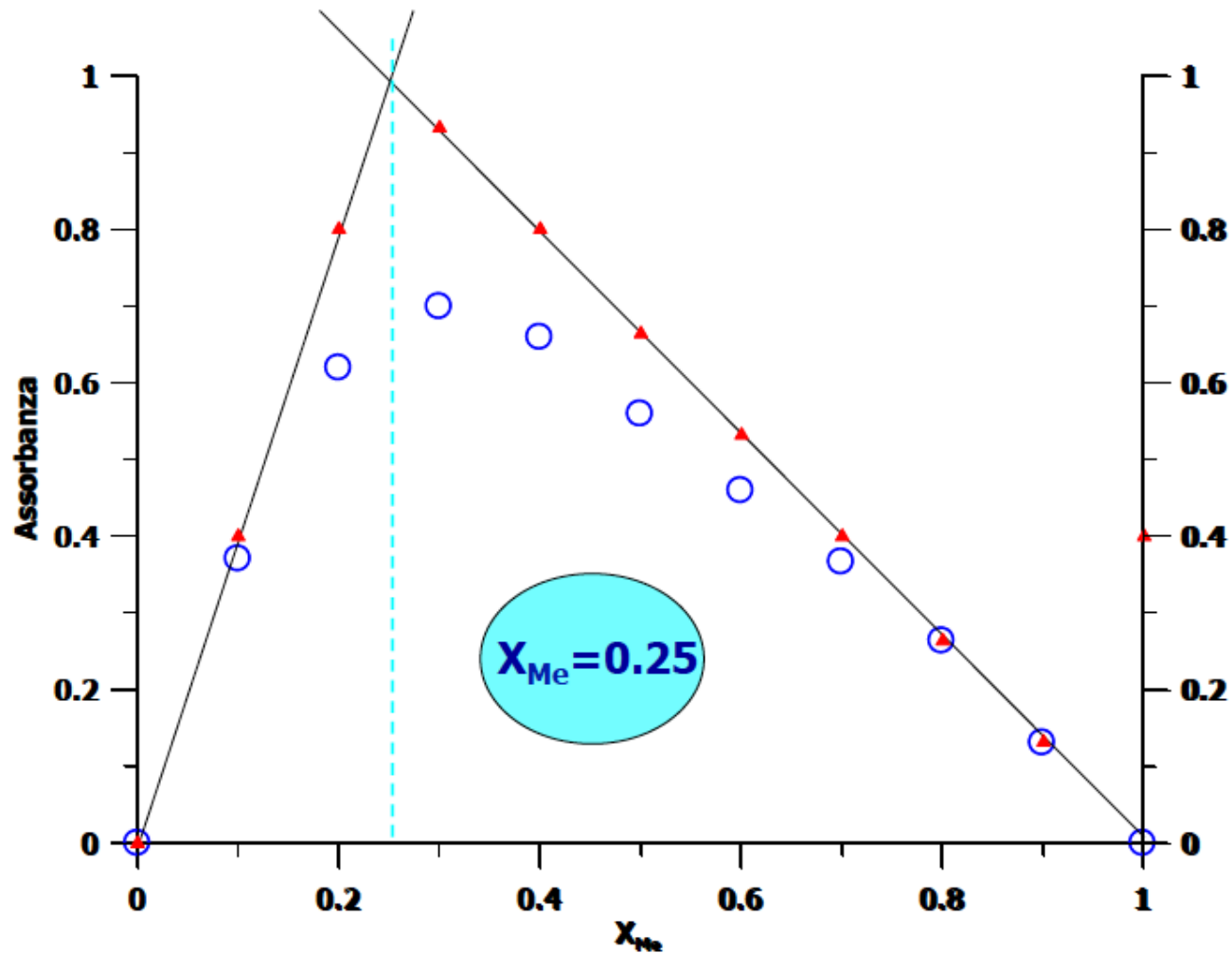
Stechiometria 1:2



Stechiometria 1:2 complesso debole

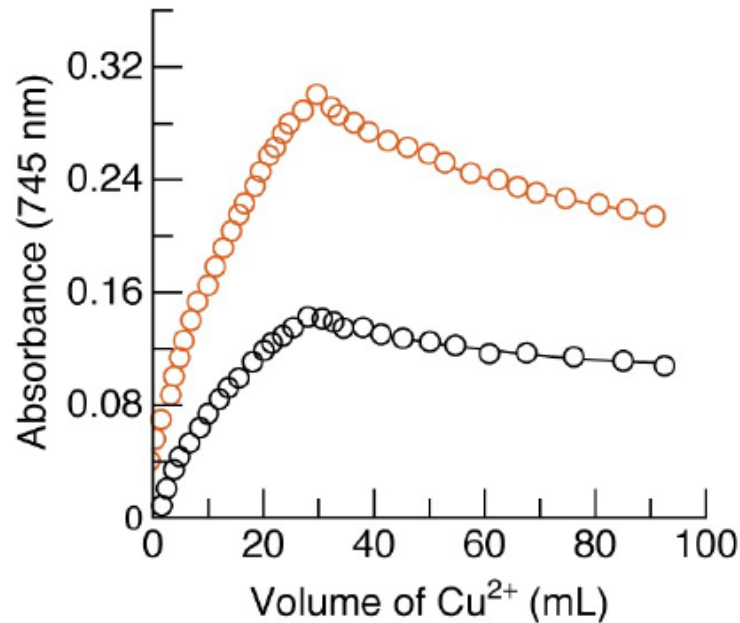


Stechiometria 1:3 complesso debole



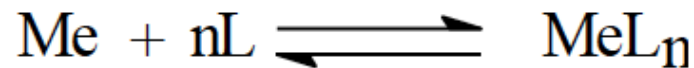
REAGENTI ASSORBENTI

- Prendiamo il caso che uno o entrambi i reagenti non siano trasparenti, cioè assorbano.
- Nel caso di un solo reagente assorbente il grafico di Job si presenta con un braccio che non passa per lo zero.



REAGENTI ASSORBENTI

Ricordando che l'assorbanza è una proprietà additiva, nel caso più generale,



alla lunghezza d'onda λ e con un cammino ottico b cm:

$$A_\lambda = b \cdot \left(\varepsilon_L C_L + \varepsilon_{\text{Me}} C_{\text{Me}} + \varepsilon_{\text{MeL}_n} C_{\text{MeL}_n} \right)_\lambda \quad [1]$$

REAGENTI ASSORBENTI

- Ricordando che

$$C_{Me} = C_{Me}^{Tot} - C_{MeL_n} \quad \text{e} \quad C_L = C_L^{Tot} - nC_{MeL_n}$$

- Sostituendo questi valori nella equazione [1]

$$A_\lambda = b \cdot (\varepsilon_L C_L + \varepsilon_{Me} C_{Me} + \varepsilon_{MeL_n} C_{MeL_n})_\lambda$$

$$A_\lambda = b \cdot \left[\varepsilon_L \cdot (C_L^{Tot} - nC_{MeL_n}) + \varepsilon_{Me} \cdot (C_{Me}^{Tot} - C_{MeL_n}) + \varepsilon_{MeL_n} C_{MeL_n} \right]_\lambda$$

Reagenti assorbenti

$$A_\lambda = b(\varepsilon_{L_\lambda}[L] + \varepsilon_{M_\lambda}[M] + \varepsilon_{LM_\lambda}[ML])$$

$$A_\lambda = b(\varepsilon_{L_\lambda}([L]_T - [LM]) + \varepsilon_{M_\lambda}([M]_T - [LM]) + \varepsilon_{ML_\lambda}[ML])$$

$$A_\lambda = b\varepsilon_{L_\lambda}[L]_T - b\varepsilon_{L_\lambda}[LM] + b\varepsilon_{M_\lambda}[M]_T - b\varepsilon_{M_\lambda}[LM] + b\varepsilon_{ML_\lambda}[ML]$$

$$A_\lambda - b\varepsilon_{L_\lambda}[L]_T - b\varepsilon_{M_\lambda}[M]_T = b[LM](\varepsilon_{ML_\lambda} - \varepsilon_{M_\lambda} - b\varepsilon_{L_\lambda})$$

Per ricavare il Job plot è necessario sottrarre all'assorbanza misurata, la componente relativa alle specie assorbenti oltre a quella del complesso

$$A^{\text{corretto}} = A_\lambda - b\varepsilon_{L_\lambda}[L]_T - b\varepsilon_{M_\lambda}[M]_T = b[LM](\varepsilon_{ML_\lambda} - \varepsilon_{M_\lambda} - b\varepsilon_{L_\lambda})$$

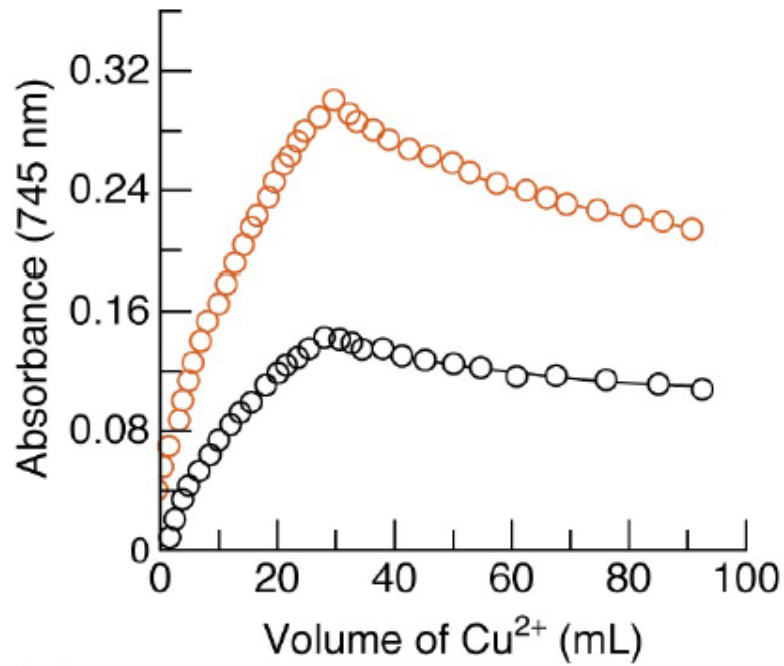
CORREZIONE

- Prendiamo il caso in cui il solo metallo assorba.
- L'assorbanza corretta sarà data dalla relazione:

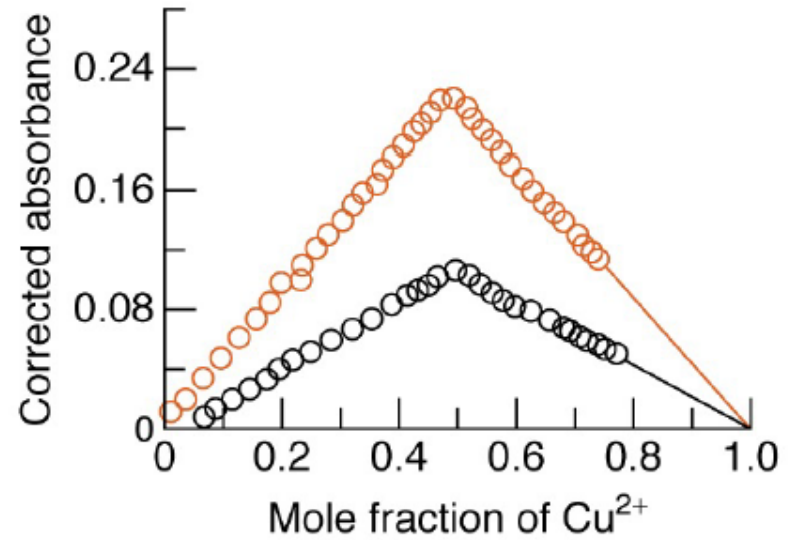
$$A_i^{Corretta} = A_i^{Sperimentale} - X_{Me} \cdot A_{10}^{Sperimentale}$$

L	Me	X_{Me}	A	A^C
10	0	0	A ₀	A ₀ -0 A ₁₀
9	1	0.1	A ₁	A ₁ -0.1 A ₁₀
8	2	0.2	A ₂	A ₂ -0.2 A ₁₀
7	3	0.3	.	.
6	4	0.4	.	.
5	5	0.5	.	.
4	6	0.6	.	.
3	7	0.7	.	.
2	8	0.8	.	.
1	9	0.9	A ₉	A ₉ -0.9 A ₁₀
0	10	1	A ₁₀	0

CORREZIONE



(a)



(b)

Job plot dopo la correzione del reagente assorbente.