Chimica Analitica

Equilibri in soluzione

Titolazione complessometrica

Perché un legante sia utilizzabile come titolante per uso analitico occorre che la reazione di titolazione

$$L + M \leftrightharpoons LM$$

sia completamente spostata a destra.

Quale deve essere il valore della costante di equilibri affinché all'equilibrio il rapporto $[LM]/[M]_{Tot} = f$ sia 99%, o, se vogliamo una maggiore precisione, 99.9% o 99.99%?

Titolazione complessometrica

La costante di equilibrio è espressa come

$$K = \frac{[LM]}{(L_{Tot} - [LM])(M_{Tot} - [LM])}$$

Al punto equivalente $L_{Tot} = M_{tot}$ ed il rapporto

$$f = [LM]/[M]_{Tot} = [LM]/L_{Tot}$$

Dividendo al numeratore ed al denominatore l'equazione dell'equilibrio per ${L_{Tot}}^2$

$$K = \frac{[ML]}{(L_{Tot} - [ML])(M_{Tot} - [ML])} = \frac{[ML]}{(L_{Tot} - [ML])(L_{Tot} - [ML])} = \frac{[ML]/L_{Tot}^2}{(L_{Tot} - [ML])(L_{Tot} - [ML])/L_{Tot}^2}$$

$$K = \frac{[ML]/L_{Tot}^2}{(L_{Tot} - [ML])(L_{Tot} - [ML])/L_{Tot}^2} = \frac{f}{L_{Tot}\,(1 - f)^2}$$

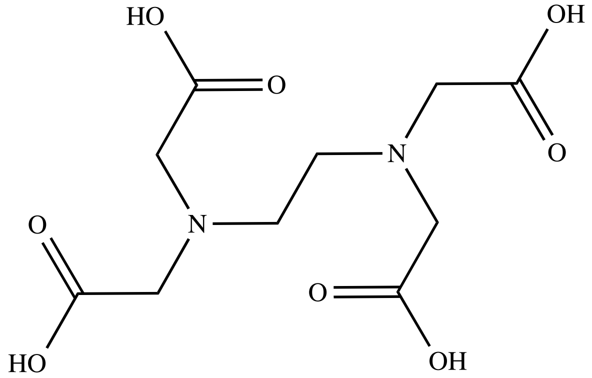
Titolazione complessometrica

Quale deve essere il valore della costante di equilibri affinché all'equilibrio il rapporto $[LM]/[M]_{Tot} = f$ sia 99%, o, se vogliamo una maggiore precisione, 99.9% o 99.99%?

$$K = \frac{f}{L_{Tot}\,(1-f)^2}$$

L_{Tot} (mol l^{-1})	K per f = 0.99	K per f = 0.999
0.1	10^5	10^7
0.01	10^6	10^8
0.001	10^7	10^9

Costanti condizionali



Consideriamo la costante di formazione del complesso tra il metallo M e l'EDTA, acido tetraprotico, H_4Y.

Consideriamo gli equilibri espressi come equilibri di protonazione anziché come equilibri di dissociazione:

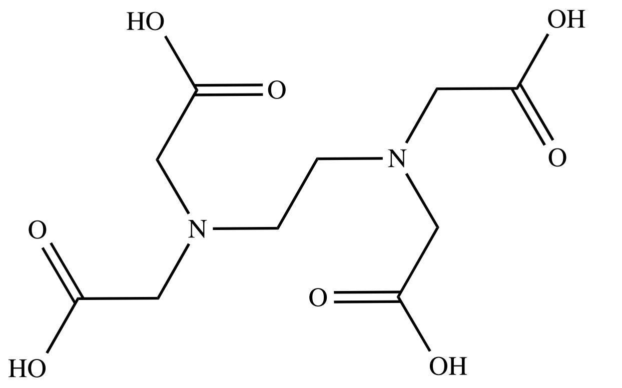
$$Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} \qquad \beta_1 = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]\,[H^+]}$$

$$Y^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} \qquad \beta_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]\,[H^+]^2}$$

$$Y^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3Y^{-} \qquad \beta_3 = \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}]\,[H^+]^3}$$

$$Y^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4Y \qquad \beta_4 = \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]\,[H^+]^4}$$

Costanti condizionali



$$Y^{4-} + H^{+} \rightleftharpoons HY^{3-} \qquad \beta_1 = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]\,[H^{+}]}$$

$$Y^{4-} + 2H^{+} \rightleftharpoons H_2Y^{2-} \qquad \beta_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]\,[H^{+}]^2}$$

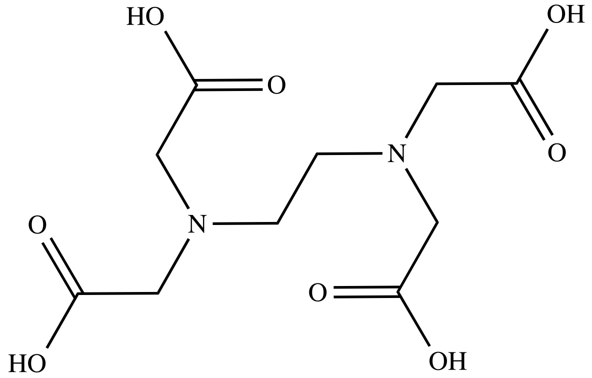
$$Y^{4-} + 3H^{+} \rightleftharpoons H_3Y^{-} \qquad \beta_3 = \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}]\,[H^{+}]^3}$$

$$Y^{4-} + 4H^{+} \rightleftharpoons H_4Y \qquad \beta_4 = \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]\,[H^{+}]^4}$$

Consideriamo inoltre l’equilibrio di complesso formazione

$$Y^{4-} + M^{n+} \rightleftharpoons MY^{(4-n)-} \qquad \beta_{MY} = \frac{[MY]}{[Y^{4-}]\,[M]}$$

Costanti condizionali



Il bilancio di massa per l'EDTA è

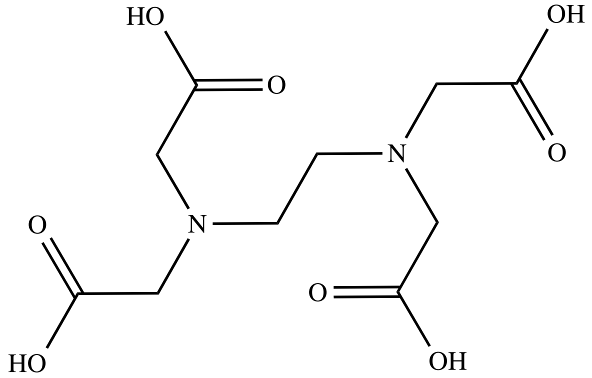
$$[Y_{Tot}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [MY]$$

$$[Y_{Tot}] = [Y^{4-}](1 + \beta_1[H] + \beta_2[H]^2 + \beta_3[H]^3 + \beta_4[H]^4) + [MY]$$

ponendo D(H) =

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[Y^{4-}]\ [M]} = \frac{[MY]}{\frac{[Y_{Tot}] - [MY]}{D(H)}([M_{Tot}] - [MY])}$$

Costanti condizionali



$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[Y^{4-}]\,[M]} = \frac{[MY]}{\frac{[Y_{Tot}] - [MY]}{D(H)}([M_{Tot}] - [MY])}$$

Definiamo una nuova costante,

$$\beta'_{MY} = \frac{\beta_{MY}}{D(H)} = \frac{[MY]}{([Y_{Tot}] - [MY])([M_{Tot}] - [MY])}$$

Costanti condizionali

Passando ai logaritmi, $\log\beta'_{MY} = \log\frac{\beta_{MY}}{D(H)} = \log\beta_{MY} - \log D(H)$

$$K = \frac{f}{L_{Tot}\,(1-f)^2}$$

L_{Tot} (mol l^{-1})	***K per f = 0.99***	***K per f = 0.999***
0.1	10^5	10^7
0.01	10^6	10^8
0.001	10^7	10^9

Grafico di Reilley