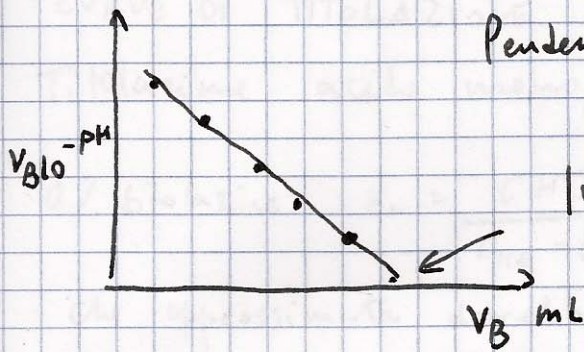


Diagramma di Gran

Monitorando il pH
e il volume di titolante

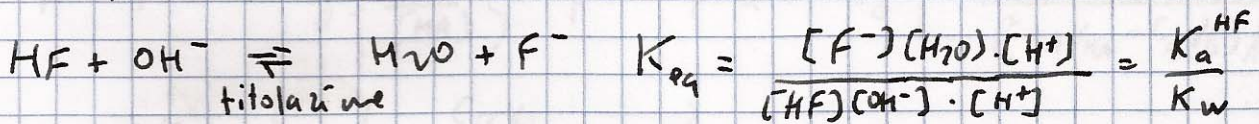


Pendenza = $K_a \frac{\delta HA}{\delta A^-}$

assunto è possibile prevedere V_E ossia p.to equiv.

Intercetta = $K_a \frac{HA}{A^-} \cdot V_E$ quindi ricavo V_E .

Attenzione alle titolazioni di acidi e basi deboli. Vediamo cosa può succedere. ES. HF $K_a = 6,8 \cdot 10^{-4}$



$K = \frac{6,8 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-14}} = 6,8 \cdot 10^{10}$ è abbastanza grande ma più piccola

di quanto avviene acido forte con base forte $\rightarrow H_2O$ $K = K_w = 10^{-14}$

Valore minimo di K per avere buon approssimamento di p.to equiv. è 10^4 che corrisponde a $K_a^{debole} = 10^{-10}$ $pK_a = 10$ (in realtà

questo punto si apprezza graficamente solo con la derivata (vedi fig. 12.7 pag. 308).

CURVE TITOLAZIONE ACIDO FORTE CON BASE FORTE e VICEVERSA

Durante la titolazione si ha:

a 0% di base aggiunta $[H^+] = C_{HA}$

fra 1% e 99% = = : $[H^+] = \frac{C_{HA} V_{HA} - C_B V_B}{V_{HA} + V_B}$

al p.to equiv. $[H^+] = [OH^-]$ $pH = 7$

Sopra p.to equiv. $[OH^-] = \frac{C_B V_B - C_{HA} V_{HA}}{V_{HA} + V_B}$

Analogo trattamento per titolazione base forte con acido forte (vedi anche figg. 12.12 pag. 316 e 12.13 pag. 318). (5h)

CURVE DI TITOLAZIONE PER ACIDI e BASI DEBOLI

Titolazione acido monoprotico debole HA con una base forte

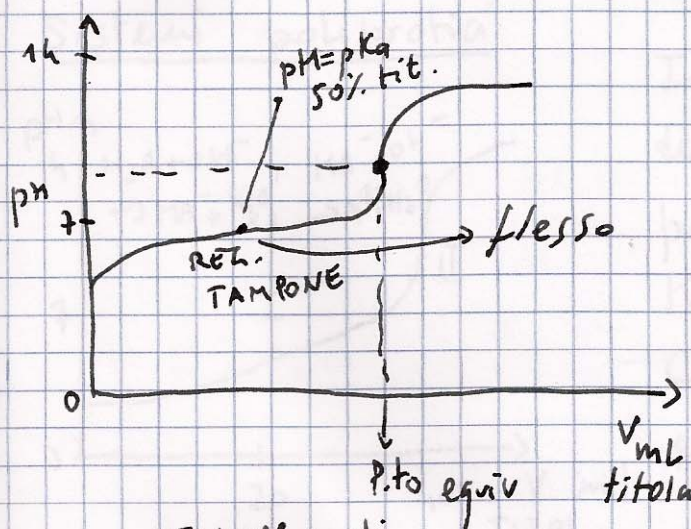
0% titolazione $K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$ ossia $0 = [H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_{HA}$

che approssimata dovrebbe $[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$ per $C_{HA} \gg [H^+]$

Ricordando l'eq. Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_a + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[HA]} \right\} \quad pH \approx pK_a + \log \left\{ \frac{C_B V_B / (V_B + V_{HA})}{(C_{HA} V_{HA} - C_B V_B) / (V_B + V_{HA})} \right\}$$

$$pH = pK_a + \log \left\{ \frac{C_B V_B}{C_{HA} V_{HA} - C_B V_B} \right\}$$



$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ al 50% della titolazione $[A^-] = [HA^+]$

allora $pH = pK_a$

Alla fine della titolazione pH equiv. il pH non potrà che essere alcalino dovuto

all'idrolisi del sale di A^-

$\rightarrow A^-$ base coniugata di HA
 $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_{A^-} - [OH^-]}$

Naturalmente $K_b \cdot K_a = K_w$ come già visto.

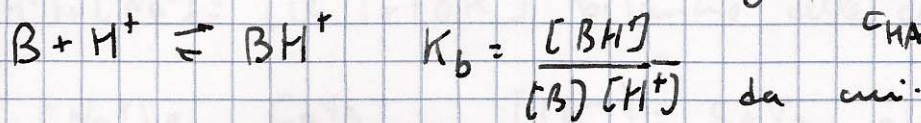
Dopo il punto di equivalenza $[OH^-] = \frac{C_B V_B - C_{HA} V_{HA}}{V_{HA} + V_B}$

Titolazione base monoossidrilica con acido forte.

0% titolazione $K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]} = \frac{\left[\frac{K_w}{[H^+]} \right]^2}{C_B - \frac{K_w}{[H^+]}}$ e quindi

$$0 = K_b c_b [H^+]^2 - K_b K_w [H^+] + K_w^2 \quad \text{oppure se base } \bar{B} \text{ che diventa } BH^+ \text{ (55)}$$

$$pH = pK_a^{BH^+} + \log \left\{ \frac{[B]}{[BH^+]} \right\} \quad pH = pK_a^{BH^+} + \log \frac{c_B v_B - c_{HA} v_{HA}}{c_{HA} v_{HA}} \quad \text{dal 51 al 55'}$$



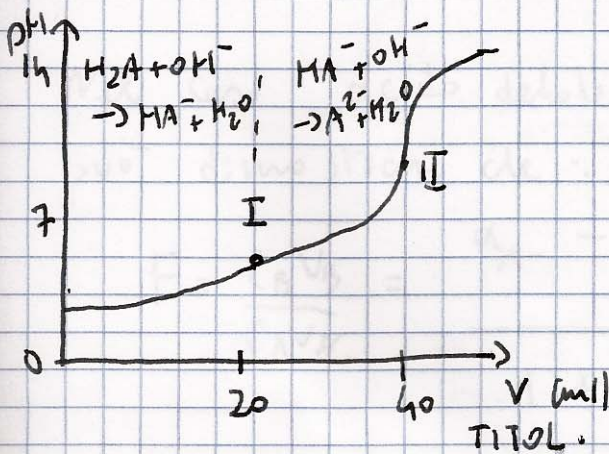
$$K_b [H^+] = \frac{[BH^+]}{[B]} \quad \text{passando ai log: } \log K_b = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log [H^+]$$

$$\log [H^+] = -\log K_b + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$-\log [H^+] = \log K_b + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad \text{quindi } pH = pK_{aBH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

$$\text{Pto equivalenza } K_{aBH^+} = \frac{[H^+]^2}{c_{BH^+} - [H^+]} \quad \text{e si risolve eq. II gr.}$$

Sistemi poliprotici



I parte delle curva come acido debole monoprotico K_{a1} ; seconda parte come acido deb. monoprot. K_{a2} . Ma nel mezzo attenzione! Coesistenza di HA^- che può agire sia da acido che da base allora come già visto:

Es Acido FTALICO



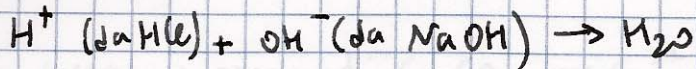
$H_2OOC-C_6H_4-COOH$ biprotico e bicarbossilico

$$pH \approx \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

CALCOLO DELLA FRAZIONE DI TITOLAZIONE di ACIDO FORTE HCl CON BASE FORTE NaOH.

$$F = \frac{\text{moli base aggiunte}}{\text{moli acido iniziale}} = \frac{C_B V_B}{C_A V_A}$$

(56)



$[H^+] + [Na^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ bilancio delle cariche

$$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad \text{effetto diluizione}$$

$$[H^+] + \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = [OH^-] + \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad C_B V_B = C_A V_A - \{ [H^+] - [OH^-] \} (V_A + V_B)$$

$$C_B V_B + V_B \{ [H^+] - [OH^-] \} = C_A V_A - V_A \{ [H^+] - [OH^-] \}$$

$$C_B V_B \left\{ 1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_B} \right\} = C_A V_A \left\{ 1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_A} \right\}$$

$$F = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} = \frac{1 - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_A}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_B}}$$

Nel caso acido debole titolato con base forte si può dimostrare che:

$$F = \frac{C_B V_B}{C_A V_A} = \frac{\alpha_{A^-} - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_A}}{1 + \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_B}}$$

Spiegazione dettagliata dell'esercizio 12.11 pag. 327

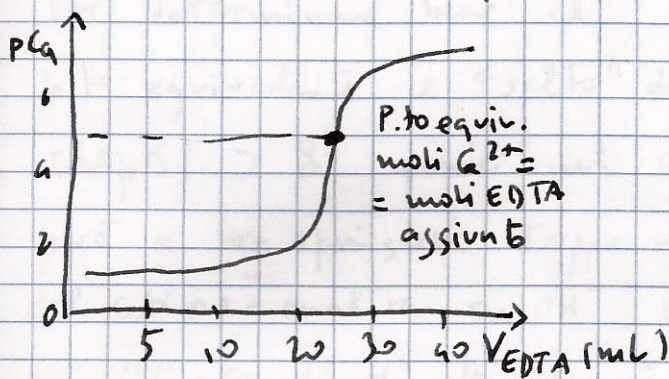
TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE o per PRECIPITAZIONE

Acqua dura \rightarrow ricca di $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ che da equilibrio

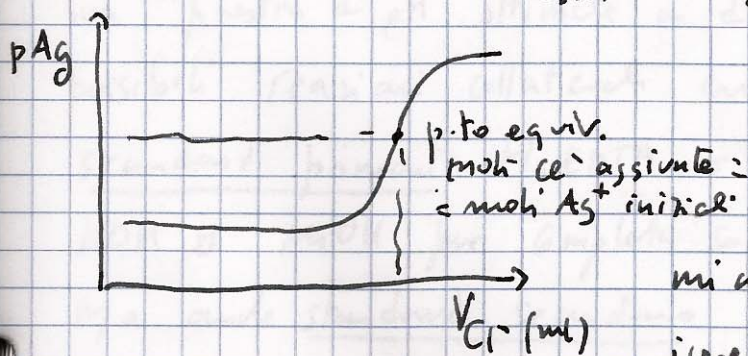


CaHCO_3^- è più solubile di CaCO_3 ma quando acqua evapora o per riscaldamento o per nebulizzazione (casate ad esempio) $\text{CaCO}_3 \downarrow$. (Es. stallattiti e stalagmiti).

Es. titolazione complessometrica Ca^{2+} con EDTA



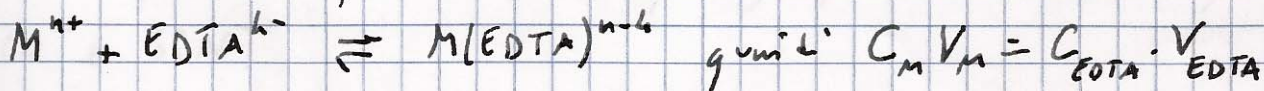
Analogamente posso titolare un anione (es. catione) che precipita con un anione precipitante (es. Ag^+ con Cl^-): vedi grafico sott.



Si ricordi che pM vuol dire $-\log[M^{n+}]$.

Servono entrambi per determinare la g.t. di uno specifico ione in soluzione.

EDTA è uno dei reagenti più usati perché ha $K_{\text{comp.}}$ altissime con molti cationi, cinchide veloci e stechiometria 1:1.

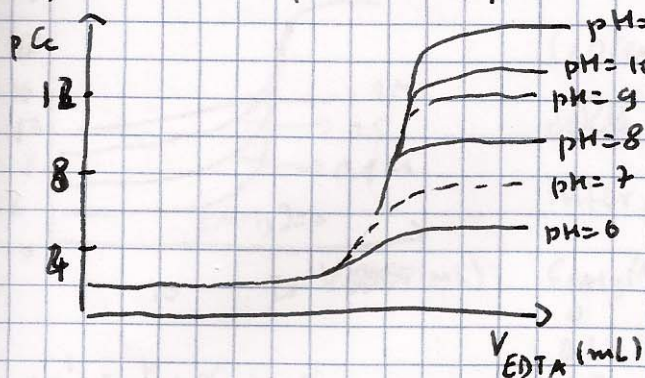


Talvolta si titolano 2 ioni insieme (es. Ca^{2+} e Mg^{2+} per durezza dell'acqua) e poi si converte il risultato in ppm di CaCO_3 anche se c'è il magnesio. Questo perché EDTA non discrimina fra Ca^{2+} e Mg^{2+} .

EDTA come titolante.

(58)

Le curve dipendono molto dal pH perché cambiano le frazioni di specie e pertanto anche le costanti di complessazione.



pH = 11	$\alpha_{EDTA^{4-}} = 0,866$	$\log K_f' = 10,59$
= 10	= 0,392	= 10,24
= 9	= $6,06 \cdot 10^{-2}$	= 9,43
= 8	= $6,33 \cdot 10^{-3}$	= 8,45
= 7	= $5,64 \cdot 10^{-4}$	= 7,40
= 6	= $2,66 \cdot 10^{-5}$	= 6,07

Per determinare bene il punto equivalente il "salto" dovrebbe essere elevato. Si stima che $pK_f' > 8$ quindi nel caso in oggetto $pH \geq 8$. Attenzione però a non spingersi troppo in alto per le reazioni collaterali del catione-analita con OH^- . Ogni analita (catione) ha la sua "finestra di pH" ottimale in dipendenza della K_f' e delle possibili reazioni collaterali con OH^- (vedi Tab. 13.1 pag. 343).
Standard primari H_4EDTA o Na_2H_2EDTA ma con aggiunta KOH o $NaOH$ per completa solubilizzazione.

Ma anche standard secondario titolato con soluzione a titolo noto di $CaCO_3$.

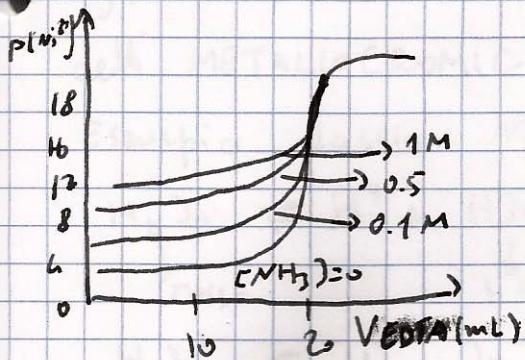
E per gli anioni? Esempi: Ag^+ per titolare CN^- sfruttando la complessazione ad $Ag(CN)_2^-$; Hg^{2+} per titolare Br^- , Cl^- , CN^- e SCN^- .

LEGANTE AUSILIARI.

Servono per eliminare eventuali reazioni collaterali.

Es. titolazione Ni^{2+} con EDTA a $pH \approx 8$ (potrebbe esserci competizione con la formazione di un precipitato $Ni(OH)_2$ che sottrarrebbe Ni^{2+} alle soluzioni). Allora si aggiunge il legante

ausiliario NH_3 che aumenta il $p[\text{Ni}^{2+}]$ iniziale, impedisce (59) la precipitazione di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e consente la titolazione.



Come si vede $p[\text{Ni}^{2+}]$ si sposta in alto (intendesi quello iniziale) a causa della presenza di NH_3 . Poi NH_3 viene interamente sostituita da EDTA.

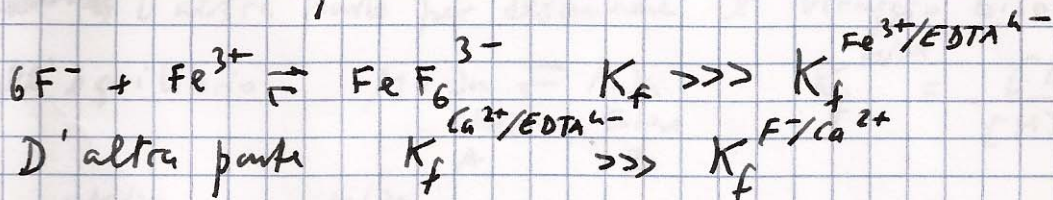
$$K'_f = K_f \alpha_{\text{Ni}^{2+}} \alpha_{\text{EDTA}^{4-}}$$

$[\text{NH}_3] (\text{M})$	$\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$	$\log K'_f (\text{EDTA})$
0	1.0	16.20
0.1	0.154	15.30
0.5	$6.23 \cdot 10^{-3}$	14.00
1.0	$8.08 \cdot 10^{-4}$	13.11

$\text{pH} = 8$
fisso

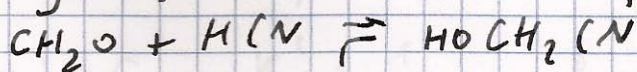
AGENTI MASCHERANTI

Sono reagenti selettivi nei confronti di un catione che interferirebbe naturalmente la loro K_f con l'interferente e quello più grande di quella col complessante titolante. Es. titolazione Ca^{2+} con EDTA in presenza di Fe^{3+} che darebbe noia.



AGENTI DEMASCHERANTI. Sono dei mascheranti che

poi vengono parzialmente "scassati". Es. si voglia titolare Zn^{2+} e Ca^{2+} in presenza di Ni^{2+} . Con EDTA complesserei tutti e 3. Allora aggiungo CN^- che maschera totalmente Ni^{2+} e Zn^{2+} e titolo Ca^{2+} con EDTA. Poi "de-maschero" Zn^{2+} aggiungendo formaldeide in q.ta opportuna:

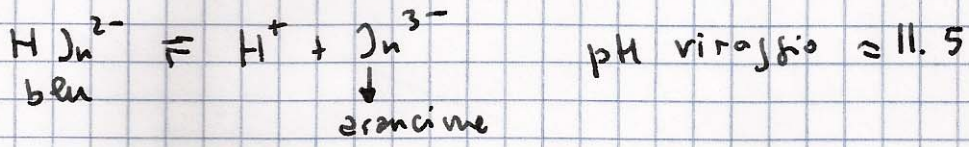
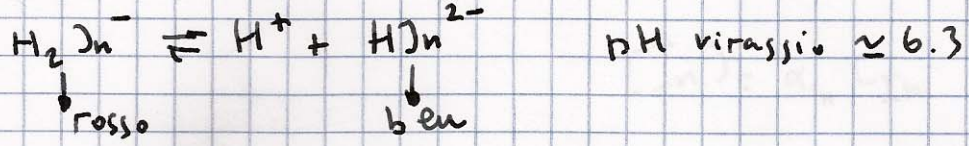


Riduco la $[\text{CN}^-]$ in soluzione e così che gli ioni CN^- che legano Zn^{2+} ma non Ni^{2+} (vedi K_f) si liberano, si libera quindi tutto Zn^{2+} che titolo con EDTA. Il rimanente

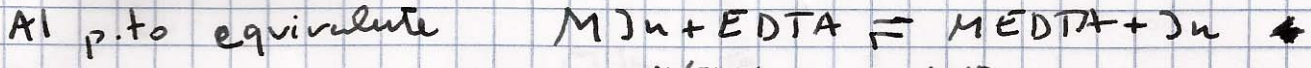
CN⁻ maschera lo ione Ni²⁺.

Gli INDICATORI di TITOLAZIONE COMPLESSOMETRICHE sono del tipo METALLOCROMICI.

Esempio classico Nero eriocromo T H₂In⁻

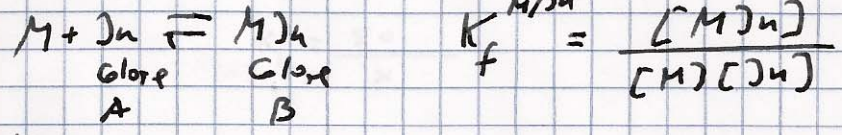


Questo indicatore al pH delle usueli titolazioni con EDTA è presente nella sua forma HIn²⁻. Nei passaggi che seguono torlieremo per comodità di scrittura protoni e cariche.



Condizione imprescindibile $K_f^{M/EDTA} \gg K_f^{M/In}$

~~Di~~ D'altra parte per descrivere il viraggio bisogna riferirsi all'equilibrio $M + In \rightleftharpoons MIn$



$$K_f^{M/In} = \alpha_{In} K_f^{M/EDTA} = \frac{[MIn]}{[M] C_{In}} \quad [In] = \alpha_{In} C_{In}$$

Per vedere meglio possibile il viraggio al p.to equiv. vorrei $[MIn] = [In]$ e quindi $K_f^{M/In} = \frac{1}{[M]}$. L'analogo di cosa

portato su K_f^I parte a $K_f^I = \frac{1}{[M]}$ quando $[MIn] = C_{In}$

~~Bisognerebbe~~ In queste condizioni $\alpha_{In} = 1$ e $K_f = K_f^I$

$[MIn] = C_{In}$ $K_f^I = \frac{1}{[M]}$ il pH va quindi regolato di

conseguenza. Esempio: p.to equivalente $[M] = 4,4 \cdot 10^{-4} M$

Valore ideale di $K_f' = \frac{1}{4.4 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^6$. Ma la K_f

di Nero erio cromo T con Ca^{2+} è $2,5 \cdot 10^5$ e quindi non va bene perché $K_f' < K_f$ e invece in questo caso sarebbe

maggiore! Con Mg^{2+} andrebbe bene perché $K_f^{ln/Mg^{2+}} = 1 \cdot 10^7$

Quindi per titolare Ca^{2+} con EDTA ed impiegare come indicatore metallo cromo Nero erio cromo T bisogna aggiungere una piccolissima quantità di G^{2+} . Appena EDTA ha complessato tutto G^{2+} , sposta quel pochissimo Mg^{2+} da Nero erio cromo T e vedo benissimo il viraggio.

Osservare con attenzione Tabelle 13.3 pag. 347: il viraggio è strettamente legato al pH!

Titolazione inversa. Cr^{3+} con EDTA troppo lenta. Allora Cr^{3+}

in eccesso di EDTA all'ebollizione per 10-15'. Si titola l'eccesso di EDTA con Bi^{3+} reazione velocissima con p.to equivalente netto.

Titolazione per spostamento. Titolazione di Ni^{2+} per spostamento di $MgEDTA^{2-} \rightarrow Mg^{2+}$. Si aggiunge $MgEDTA^{2-}$ in

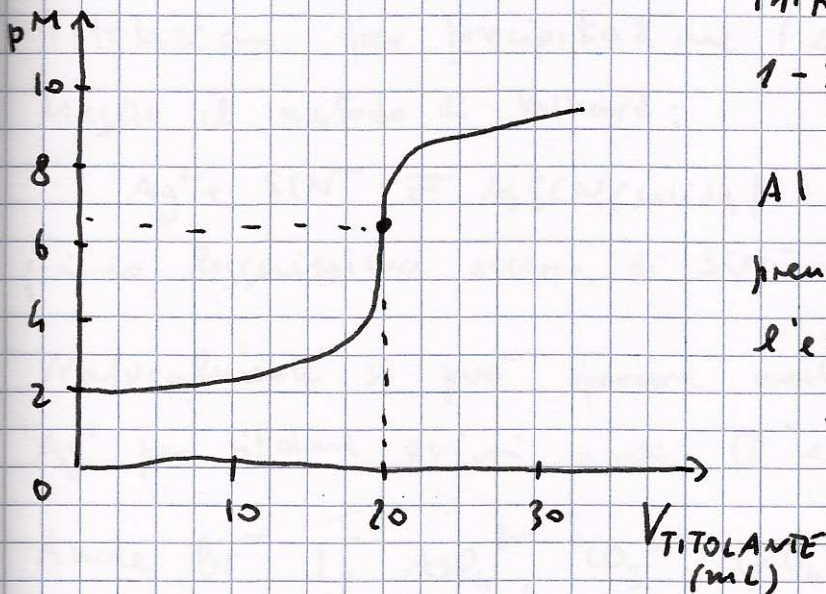
eccesso rispetto al contenuto atteso di Ni^{2+} . Siccome $K_f^{Ni^{2+}/EDTA} \gg K_f^{Mg^{2+}/EDTA}$ si avrà che tutto il Mg^{2+} corrispon-

dente a tutto il Ni^{2+} viene "spostato". A quel punto si titola

Mg^{2+} in soluzione direttamente con EDTA: moli Mg^{2+} spostato = moli Ni^{2+} da determinare.

Titolazione indiretta: voglio determinare $[SO_4^{2-}]$. Aggiungo ecceso $[Pb^{2+}]$, precipito $PbSO_4$, filtro e titolo ecceso Pb^{2+} con EDTA con opportuno indicatore.

Anche per queste titolazioni si hanno le varie regioni



Inizio $pM = -\log C_M$

1-99% $[M] = \frac{C_M V_M - C_L V_L}{V_M + V_L}$

Al p.to equivalente bisogna prendere in considerazione l'equilibrio $M + L \rightleftharpoons ML$ la cui costante sarà

$$K_{f,ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

al p.to equivalente $[L] = C_{L \text{ p.to equiv.}}$ $K_{f,ML} = \frac{[ML]}{[M]C_{L \text{ p.to eq.}}}$

$C_{[ML]} = \frac{C_M V_M}{V_M + V_L}$ e anche $[M] = C_{L \text{ p.to equiv.}}$

$$[M] = \sqrt{\frac{[ML]}{K_{f,ML}}} = \sqrt{\frac{C_M V_M}{K_{f,ML} (V_M + V_L)}}$$

Dopo il p.to equivalente

$$[M] = \frac{[ML]}{K_{f,ML} \cdot C_{L \text{ dopo p.to equiv.}}}$$

$$[M] = \frac{C_M V_M / (V_M + V_L)}{K_{f,ML} \frac{(C_L V_L - C_M V_M)}{V_M + V_L}} = \frac{C_M V_M}{K_{f,ML} (C_L V_L - C_M V_M)}$$

Anche per queste titolazioni può essere utile il grafico delle frazioni di titolazione in analogia a quanto visto

per le acido-base.

(63)

$$F = \frac{C_L V_L}{C_M V_M} = \frac{1 - \frac{[M]}{C_M}}{\frac{[M]}{C_L} + \frac{K_f [M]}{1 + K_f [M]}}$$

Conoscendo C_M (iniziale), C_L (iniziale), pM e K_f si può calcolare F .

Titolazioni per precipitazione (es. $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$)

Meglio il metodo di Volhard:

$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$ (solido) Indicator Fe^{3+} verde al primo leggerissimo eccesso di $SCN^- \rightarrow FeSCN^{2+}$ rosso sangue.

Naturalmente si può operare anche alla rovescia ed usare Ag^+ per titolare anioni quali Cl^- e SCN^- (argento metria)

Anche Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SO_3^{2-} e S^{2-} .

Determinazione del punto fine nelle titolazioni di precipitazione.

7. to chiaro poco affidabile \rightarrow cessazione dell'intorbidimento per formazione di fase solida.

Indicatori colorimetrici: es. SCN^- in eccesso reagisce in Fe^{3+} (rosso) Volhard. Oppure Mohr se titolante è Ag^+ , l'eccesso reagisce in CrO_4^{2-} a dare colore rosso. E se titolo Ag^+ un Cl^- ? Eccesso di Cl^- rispetto all'anione Ag^+ e poi titolazione inversa.

Indicatori di adsorbimento: es. fluoresceina rosa In^{2-} si adsorbe sulle particelle del precipitato quando quest'ultimo si avvicina + ossia subito dopo il p.to equivalente perché c'è leggero eccesso di Ag^+ (prima le particelle erano

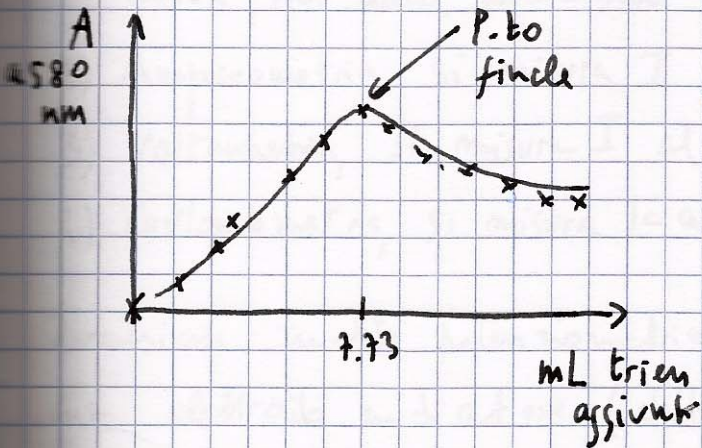
negative per l'eccesso di Ce^- .

(64)

Altri metodi: elettrodi selettivi a Ag^+ oppure rilevazione nefelometrica o turbidimetrica.

Nei conti per F in questo caso compariranno il K_{ps} .

Esempio di titolazione spettrofotometrica Cu^{2+} con trien



Perché cresce all'inizio?
Perché si forma il complesso colorato. Perché dopo il p.to equiv. diminuisce? Perché diminuisce la C del complesso.
 $A = \epsilon b C$
C → cammino ottico.
C → coeff. est. molare

ANALISI ELETTROCHIMICA

Alcuni richiami su elettricità: $Q =$ carica misurata in Coulomb.

1 mole e^- 96485 Coulomb $Q = neF$ $Q_{e^-} = \frac{96485}{6.02 \cdot 10^{23}}$
1 Faraday = F

$Q_{e^-} = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb $I = \frac{dQ}{dt}$ $Q = \int I dt$

$I =$ Ampère = Coulomb $\cdot s^{-1}$

V si misura in J/Coulomb ossia $J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$ ma

$W = \text{Watt} = J \cdot s^{-1}$ quindi $W A^{-1} = V$

In cella elettrochimica $V =$ f. e. m. forza elettromotrice all'origine del movimento degli e^- .

$R =$ Ohm Ω Potenziale $E = I \cdot R$ quindi $\Omega = V \cdot A^{-1}$

Conduttanza $\Omega^{-1} = A \cdot V^{-1} = \text{Siemen o } S$

Corrente diretta o continua, oppure alternata ad una data frequenza.

Metodi elettrochimici:

- 1) Potenziometria, la misura di V consente di seguire le titolazioni redox, ma anche acido-base perché pH è legato a E_{H^+/H_2}^0
- 2) Amperometria, si misura I a potenziale fisso
- 3) Voltammetria, si misura I al variare del potenziale nel tempo
- 4) Coulombmetria, si misura Q carica.

Zvalsiassi analisi potenziometrica implica cella elettrochimica con elettrodo indicatore (della titolazione, \rightarrow anclita) e nella altra cella elettrodo di riferimento (noto).

Le misure sono effettuate in condizioni di corrente pressoché nulla (trascurabile).

Riordinando $E_{\text{cella}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$ se catodo = ind.
e anodo = rif. abbiamo che $E_{\text{cella}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{rif}}$

Ma E_{rif} è noto e quindi misurando E_{cella} si risale a E_{ind} e quindi con eq. di Nernst a $\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{oxid}}}$ che è

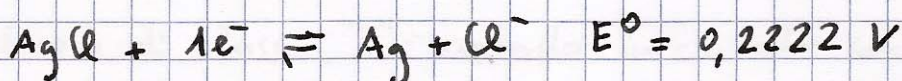
il dato analitico d'interesse. Se $E_{\text{cella}} = 0$ si ha equilibrio, se $E_{\text{cella}} < 0$ vuol dire che elettrodo indicatore funziona da anodo.

Con queste misure si determina direttamente l'attività dell'anclita.

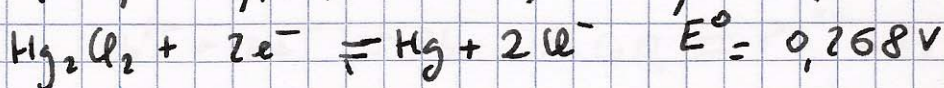
Elettrodi di referimento, forniscono un potenziale stabile e costante rispetto al quale si misura il potenziale dell'altro elettrodo, quello detto indicatore.

Elettrodo standard a idrogeno: poco usato sia perché lavorare con H₂ gassoso non è comodo, sia perché la platinatura "spugnosa" ad elevata superficie specifica adsorbe molte sostanze e l'elettrodo si avvelena presto.

Elettrodo Ag/AgCl: filo di Ag che al termine origina una placchetta di Ag sulla quale è depositato un sottile strato di AgCl. L'elettrodo è immerso in soluzione satura di AgCl e KCl (presenti in piccola q.tà come corpo di fondo). Il contenitore è dotato in fondo di chiusura a tappo poroso che funge da ponte salino.



Elettrodo al calomelano saturo: in questo caso l'elettrodo vero e proprio è un filo di Pt immerso in una pasta di Hg, Hg₂Cl₂ e KCl saturo e a sua volta immerso in una soluzione satura di KCl (sempre tappo poroso in fondo quale ponte salino).



ELETTRODI INDICATORI

Ve ne sono di 4 tipi.

1) Elettrodo indicatore metallico redox: Pt, Pb o Au (inerti) in soluzione di una coppia redox es. Fe²⁺/Fe³⁺.

$$E = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

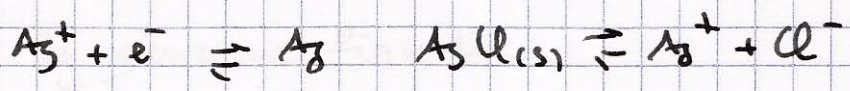
2) elettrodo di classe "1": metallo in contatto con ioni dello stesso metallo ^{di sale solubile}. ES. Ag con soluzione Ag⁺ (NO₃⁻)

$$E_{Ag^+/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{1}{a_{Ag^+}} \text{ infatti } a_{Ag} = 1$$

Zunidi dalle f.e.m. con opportuno elettrod. di riferimento si risale all'analita, ossia a Ag⁺.

3) elettrodo di classe "2": metallo in contatto con ioni dello stesso metallo, ma di sale poco solubile.

ES. Ag con Ag⁺ in presenza di Cl⁻ (AgCl sale poco solubile).

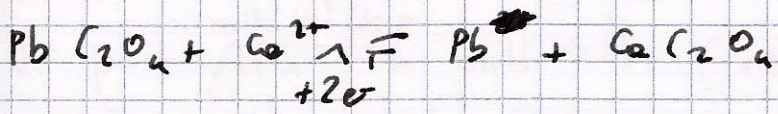
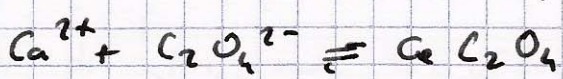
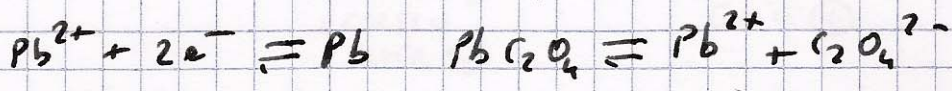


$$E_{AgCl/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{a_{Cl^-}}{K_{psAgCl}}$$

Zunidi l'analita diventa Cl⁻.

4) elettrodo di classe "3": metallo in contatto con un sale o complesso dello ione di questo metallo e una soluzione in cui ha luogo una seconda reazione accoppiata che coinvolge un sale o un complesso simile di un differente ione metallico (specie comune = anione o legante).

ES. Pb in contatto con PbC₂O₄ e Ca²⁺



$$E_{PbC_2O_4/Pb} = E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} - \frac{0,05916}{2} \log \frac{K_{psCaC_2O_4}}{K_{psPbC_2O_4} \cdot a_{Ca^{2+}}}$$

L'analita diventa Ca²⁺.

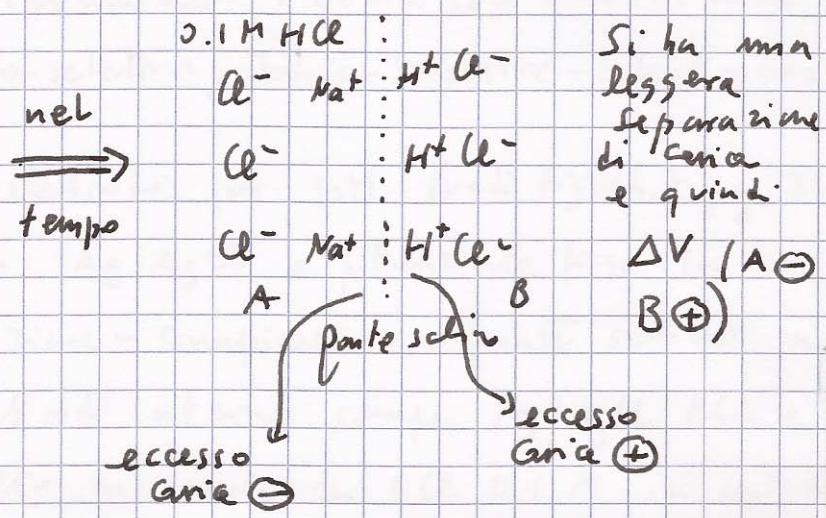
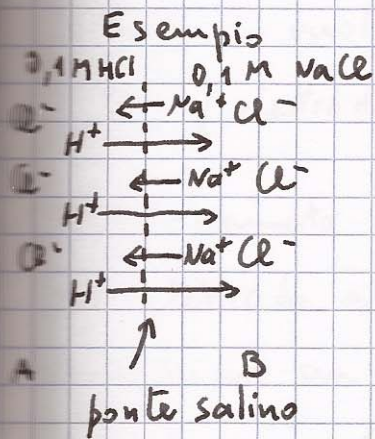
Gli elettrodi a membrana sono selettivi a dati ioni. (68)

Funzione del ponte salino: equilibrare cariche senza cambiare le 2 soluzioni per un alterno soprattutto il potenziale dell'elettrodo di riferimento. Infatti: esce da una parte K^+ e dall'altra Cl^- ma non entra niente nel ponte salino. Agar agar da gel che mantiene alta viscosità ma impedisce mescolamento. Perché KCl ? Perché mobilità ioniche $K^+ \approx$ mobilità ioniche Cl^- e se da una parte ci fosse Ag^+ ? Cambiare tipo di sale per ponte salino altrimenti $AgCl$ precipita.

Potenziale di giunzione liquida.

Fra 2 soluzioni aventi differente C_j (j vari ioni) e che siano in contatto elettrico fra loro via ponte salino c'è sempre

una ΔV $C_{Na^+} = C_{H^+}$ ma mobilità $H^+ >$ mobilità Na^+
 $C_{Cl^-} = C_{Cl^-}$



Questi ΔV di giunzione liquida sono dell'ordine di poche decime di millivolt (vedi Tab. 14, 4 pag 375). Difficilmente si va sopra 30 mV.

E' evidente allora che
 $E_{cella} = E_{cella}^{Nernst} + E_{giunzione\ liquida}$

Con KCl $\Delta V^{G.L.}$ piccolo perché mobilità K^+ = (69)
 mobilità Cl^- (circa). Il $\Delta V^{G.L.}$ c'è anche quando ai
 lati c'è la stessa soluzione ma con C diversa
 KCl 0,1 M versus KCl satura $\Delta V^{G.L.} = 1.8 \text{ mV}$
 KCl 4 M versus KCl satura $\Delta V^{G.L.} = 0.1 \text{ mV}$ ma..
 HCl 4 M versus KCl satura $\Delta V^{G.L.} = 14.1 \text{ mV}!!$
 I pH-metri, vedremo, sfruttano proprio $\Delta V^{G.L.}$.

APPLICAZIONI di POTENZIOMETRIA

Grande successo per la misura di pH. Misura diretta di anq
 tit: OK. Ma ottima anche per seguire titolazioni (misura
 di pH potenziometrica versus mL titolante aggiunto).

Problema delle selettività. Molti elettrodi indicatori non
 sono selettivi ossia registrano un potenziale che dipende
 dalla presenza di molte specie chimiche (ANALITI).

Quando si vuole determinare 1 ed un solo analita \rightarrow
 ISE (elettrodi iono-selettivi, Ionic-Selective-Electrodes).

Funzionamento dell'elettrodo per pH. (vedi Fig. 14.7 pg. 348).

Un elettrodo esterno Ag/AgCl a potenziale fisso in
 connessione con soluzione campione via ponte salino a
 "tappo poroso". 1 elettrodo interno sempre Ag/AgCl KCl e
 AgCl saturo come l'altro ma anche con HCl 0.1 M in contatto
 col campione via membrana di vetro molto sottile (vetro
 costituito da ossidi di Li, Ba, La e Si selettivi $H^+ \gg Li^+, Na^+, K^+$

$$\text{Ancora fine } \Delta V = \Delta V_{\text{elettrodo vetro}}^{G.L.} = K - \frac{0.05916}{1} \log a_{H^+}$$

$K =$ costante di elettrodo.