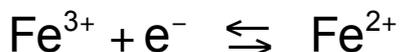


Una **reazione di ossidoriduzione** (reazione **redox**) comporta il **trasferimento di elettroni** fra due specie chimiche e può essere scomposta in una coppia di semireazioni di ossidazione e di riduzione.



Durante la reazione un elettrone viene trasferito da Cu^+ a Fe^{3+} . In generale, qualunque reazione di ossidoriduzione può essere scritta nella forma $\text{A}_{\text{red}} + \text{B}_{\text{ox}} \rightleftharpoons \text{A}_{\text{ox}} + \text{C}_{\text{red}}$, che ricorda quella delle reazioni acido-base. La direzione in cui la reazione avviene in pratica dipende da quale delle specie presenti è l'ossidante o il riducente più forte.

Semireazione di riduzione



Fe^{3+}

- è l'agente ossidante
- acquista elettroni
- si riduce

Semireazione di ossidazione

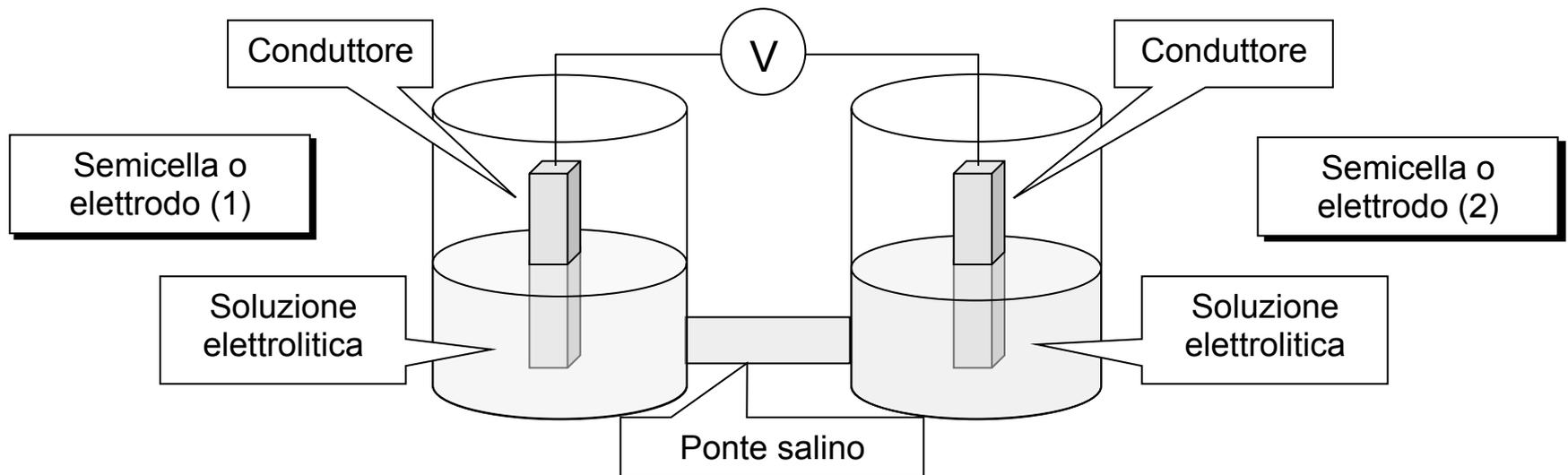


Cu^+

- è l'agente riducente
- cede elettroni
- si ossida

Per poter utilizzare una reazione di ossidoriduzione a scopi pratici (es. per produrre energia) i due reagenti non possono essere semplicemente miscelati fra di loro, poiché in questo caso la reazione non potrebbe essere né controllata né sfruttata.

Questa deve essere invece condotta in una **cella elettrochimica**, che impedisce il contatto diretto fra i reagenti ma permette il passaggio della corrente elettrica.



In ogni elettrodo (o semicella) avviene una **semireazione**: la somma bilanciata delle due semireazioni, nella quale non appaiono elettroni liberi, rappresenta la reazione di ossidoriduzione complessiva che avviene nella cella elettrochimica.

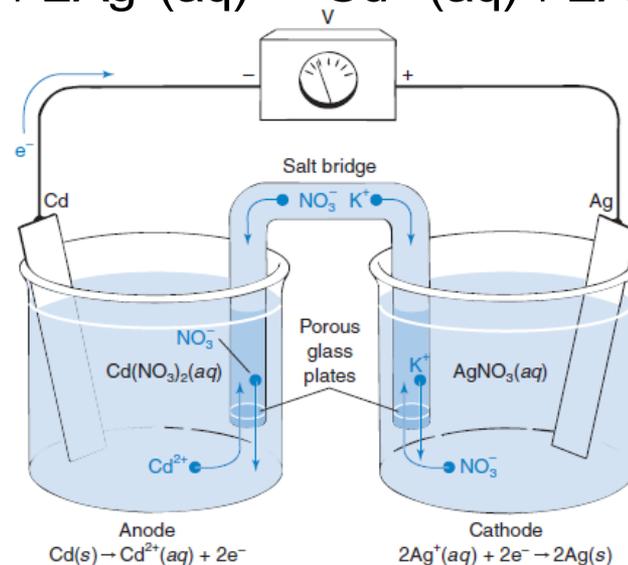
Semicella (1)



Semicella (2)



Somma bilanciata
(reazione complessiva)



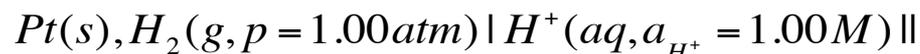
La differenza di potenziale in una cella elettrochimica è legata **principalmente** ai potenziali di riduzione (o potenziali) dei due elettrodi che la compongono (esistono comunque anche altri fattori, ad esempio dipendenti dalle caratteristiche del ponte salino).

In realtà **non è possibile misurare direttamente un potenziale di elettrodo**. La misura del potenziale di un elettrodo comporta infatti la necessità di mettere il secondo polo del voltmetro a contatto con la soluzione del compartimento dell'elettrodo. Questo produce una seconda interfase, alla quale sarà associata una reazione chimica con un determinato potenziale. Ciò che si misura è quindi la differenza fra il potenziale dell'elettrodo in esame ed il potenziale dell'elettrodo formato durante la misura.

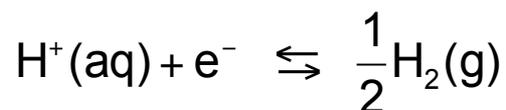
I potenziali di elettrodo (convenzionalmente nel senso della riduzione) vengono quindi definiti rispetto ad un **elettrodo di riferimento**, rappresentato dall'elettrodo standard ad idrogeno (S.H.E.).

ELETTRODO STANDARD AD IDROGENO (S.H.E.)

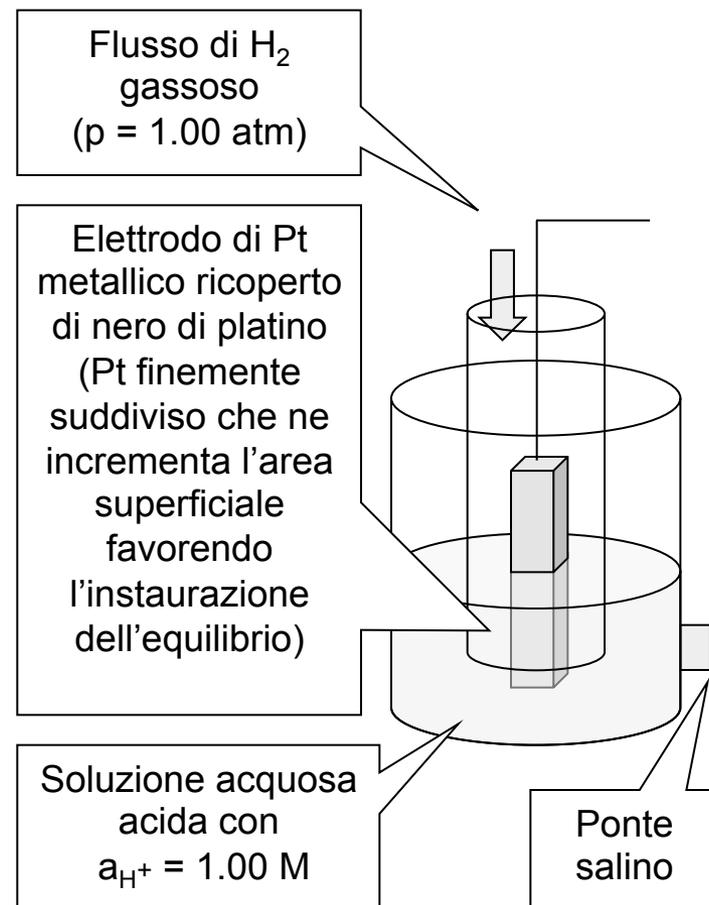
L' elettrodo **standard ad idrogeno (S.H.E.)** può essere schematizzato come segue:



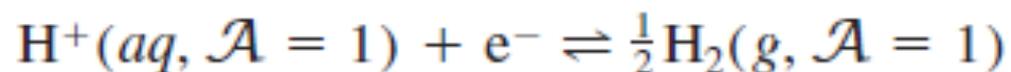
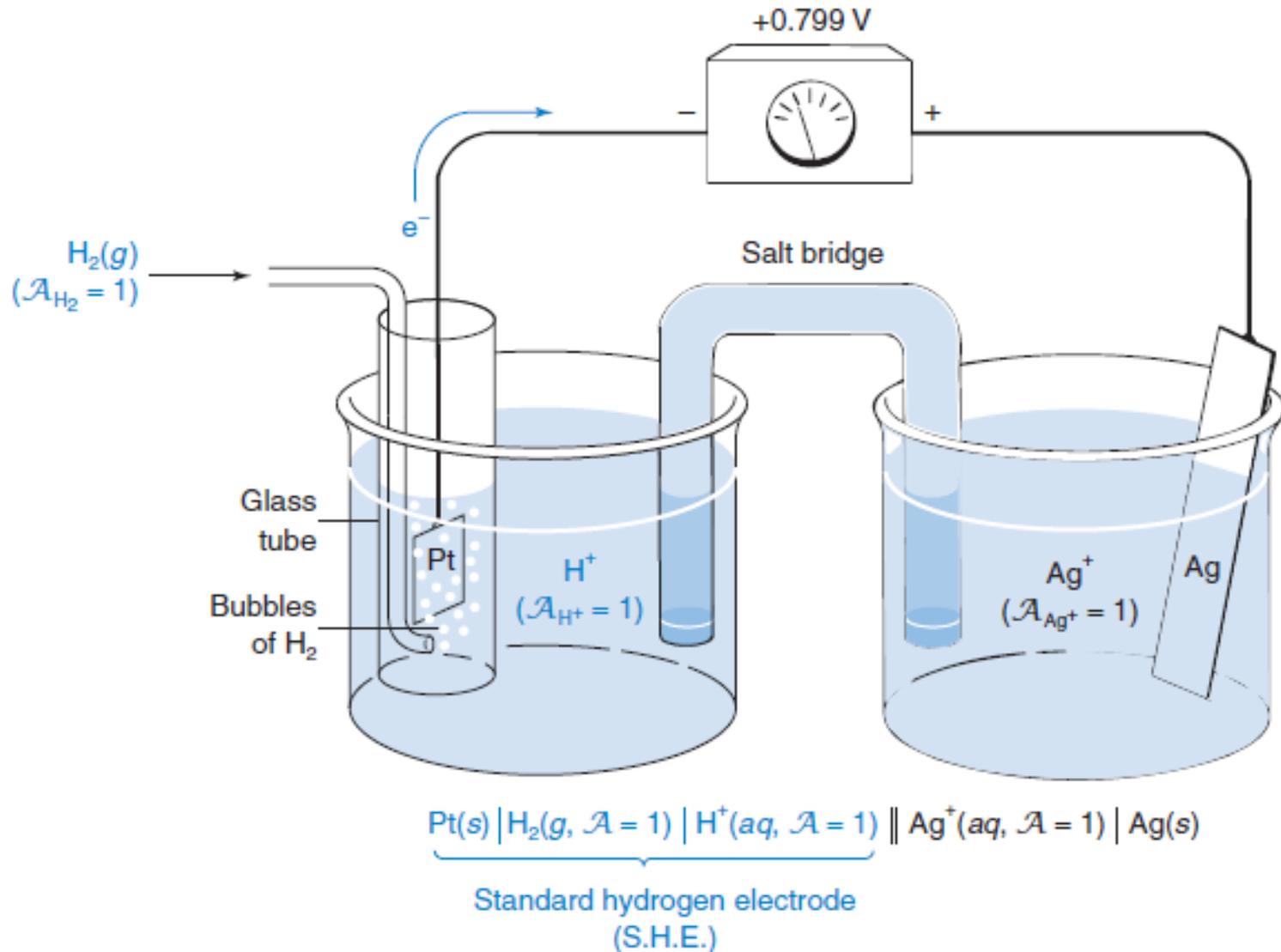
e la sua reazione elettrodica è:



Per convenzione, **il potenziale di riduzione dell'elettrodo S.H.E. vale 0.000 V a tutte le temperature.** Qualsiasi potenziale che si sviluppa in una cella voltaica contenente un elettrodo standard ad idrogeno è quindi attribuito (tenendo ovviamente conto del segno del potenziale di cella) interamente all'altro elettrodo che costituisce la cella.



ELETTRODO STANDARD AD IDROGENO (S.H.E.)



ELETTROCHIMICA – GENERALITA' **POTENZIALI DI RIDUZIONE STANDARD**

I valori dei potenziali di riduzione standard sono tabulati per le più comuni reazioni di ossidoriduzione (i valori per altre reazioni possono essere ottenuti combinando più reazioni con valori noti). Il valore del potenziale di riduzione standard indica il potere ossidante della specie in esame: **valori elevati** corrispondono ad agenti **fortemente ossidanti**, i **valori bassi** sono caratteristici di agenti **fortemente riducenti**.

Potenziali redox ordinati

	Agente ossidante	Agente riducente	E° (V)
 Aumento del potere ossidante	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		2,87
	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$		2,07
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		1,51
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$		0,799
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$		0,337
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$		0,000
	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$		-0,402
	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$		-2,925
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$		-3,045
			 Aumento del potere riducente

ELETTROCHIMICA – GENERALITA'

EQUAZIONE DI NERNST

In generale, il potenziale di riduzione per una semireazione dipende sia dalla reazione considerata che dalle concentrazioni delle specie coinvolte, attraverso l' **equazione di Nernst**. Per la reazione



il potenziale di riduzione E dipende dall'attività delle specie che prendono parte alla reazione secondo la

Nernst equation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

where E° = standard reduction potential ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)

R = gas constant (8.314 J/(K · mol) = 8.314 (V · C)/(K · mol))

T = temperature (K)

n = number of electrons in the half-reaction

F = Faraday constant (9.649×10^4 C/mol)

\mathcal{A}_i = activity of species i

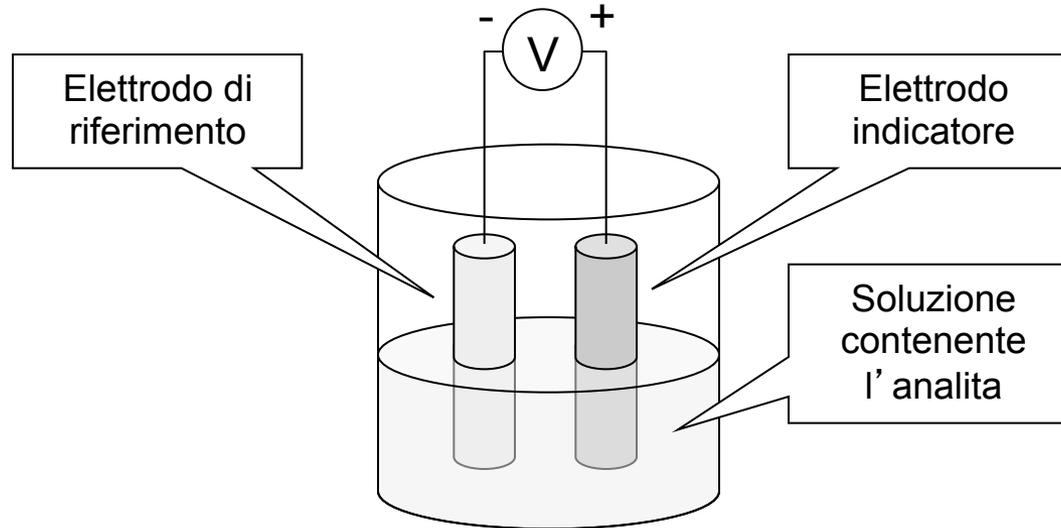
Il termine nel logaritmo è il **quoziente di reazione Q** , che ha la stessa forma della costante di equilibrio ma nel quale le attività non sono necessariamente i valori all'equilibrio. Quando tutte le attività sono unitarie, $Q = 1$ e quindi $E = E^\circ$. Il valore del potenziale di riduzione calcolato mediante l'equazione di Nernst non dipende da eventuali fattori moltiplicativi presenti nella reazione, che comunque non influenzano il valore di E° .

Un'altra forma molto utilizzata dell'equazione di Nernst è quella che utilizza il logaritmo decimale e nella quale la temperatura viene fissata a 298.15 K (25.00 °C):

$$E = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a}$$

In base a questa espressione il potenziale di riduzione E varia di 59.16/n mV per ogni variazione di un fattore 10 nel valore di Q.

Le tecniche analitiche che sfruttano la misura di una differenza di potenziale per ottenere informazioni sulla concentrazione di una specie chimica sono dette tecniche **potenziometriche**.



Per misurare la concentrazione (o meglio, in base all'equazione di Nernst, l'**attività**) di una specie elettroattiva con un metodo potenziometrico si utilizza una cella elettrochimica composta da una semicella (o elettrodo) il cui potenziale dipende dall'attività dell'analita (**elettrodo indicatore**) e da una semicella (o elettrodo) con un potenziale noto e costante (**elettrodo di riferimento**).

POTENZIALE DI UNA CELLA ELETTROCHIMICA

Il potenziale complessivo di una cella elettrochimica deriva da tre componenti distinte: il **potenziale dell'elettrodo indicatore** E_{ind} (che dipende dall'attività dell'analita), il **potenziale dell'elettrodo di riferimento** E_{rif} (per convenzione nelle misure potenziometriche l'elettrodo di riferimento è sempre posto a sinistra) e il **potenziale di giunzione liquida** E_j originato dalla presenza nel sistema di separazioni (interfasi) fra soluzioni a diversa composizione.

$$E = E_{ind} - E_{rif} + E_j$$

Il termine E_{ind} contiene tutte le informazioni necessarie per determinare la conc. dell'analita. Per effettuare la misura occorre quindi, almeno in linea di principio, ricavare il valore di E_{ind} dal potenziale di cella misurato E .

In genere il potenziale di giunzione liquida E_j è relativamente basso (pochi mV) e può essere trascurato. Tuttavia, l'incertezza sul suo valore pone un limite all'accuratezza delle misure potenziometriche (vedi dopo).

POTENZIOMETRIA

POTENZIOMETRI



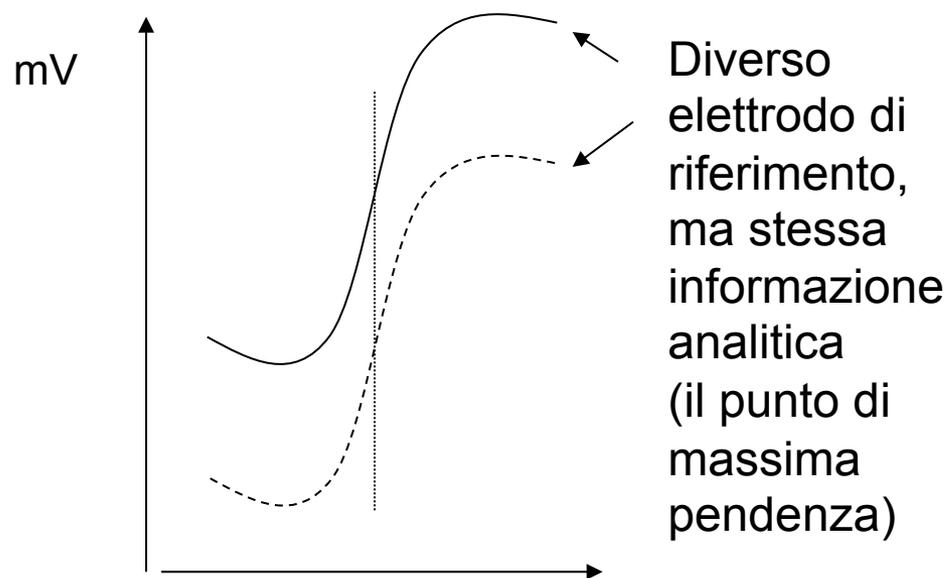
MISURE POTENZIOMETRICHE

Possiamo distinguere due tipi di misure potenziometriche:

- (a) Misure in cui ci interessa la variazione del potenziale dell'elettrodo indicatore (es. costruzione di una curva di titolazione)
- (b) Misure in cui interessa il valore effettivo del potenziale dell'elettrodo indicatore (es. misure di pH o della concentrazione di uno ione).

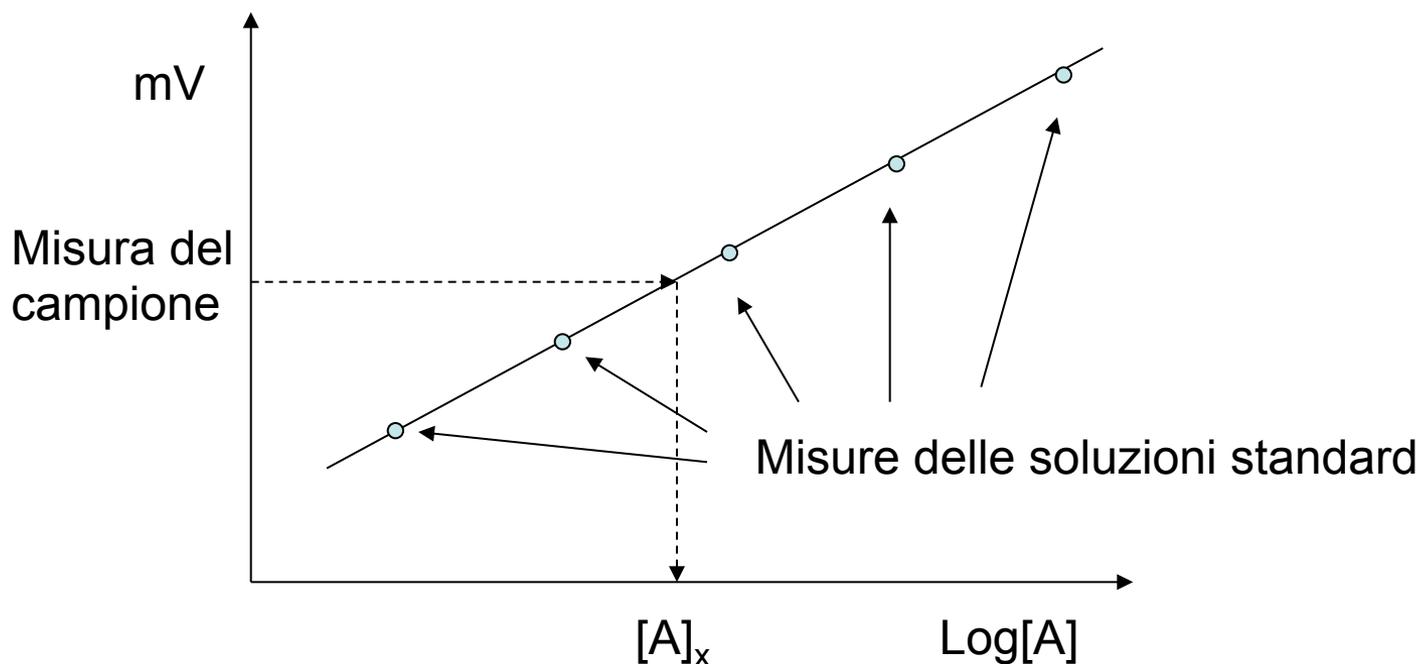
Nel caso (a) non importa conoscere il potenziale reale dell'elettrodo indicatore, ma soltanto la sua variazione.

L'unico accorgimento è quello di assicurarsi che il potenziale dell'elettrodo di riferimento sia effettivamente costante.



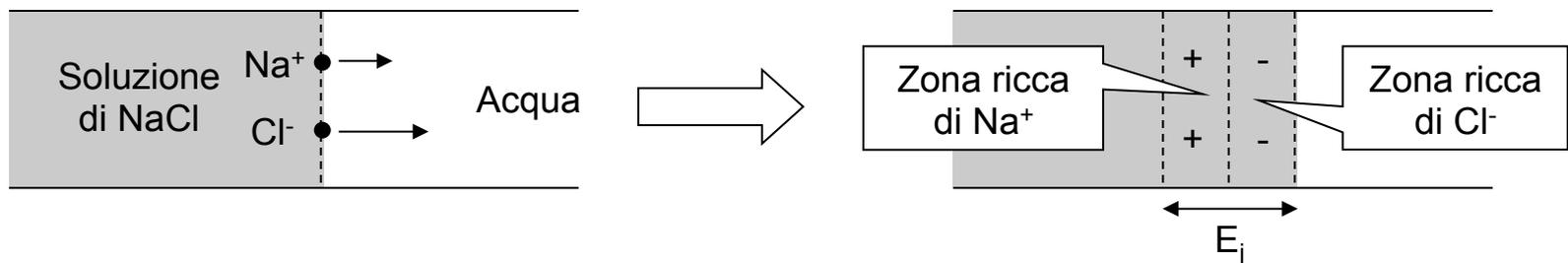
Nel caso (b) per conoscere la concentrazione dell'analita (attraverso la legge di Nernst) è necessario conoscere il potenziale effettivo dell'elettrodo indicatore.

In questo caso si può determinare sperimentalmente il potenziale dell'elettrodo di riferimento nelle condizioni di misura, sostituendo all'elettrodo indicatore un elettrodo a potenziale noto oppure, più comunemente, effettuare una calibrazione del sistema di misura con soluzioni a concentrazione nota di analita:



Il **potenziale di giunzione** è una piccola differenza di potenziale (tipicamente pochi mV) che si produce ogni volta che vengono a contatto soluzioni a differente composizione, come all'estremità di un ponte salino o in corrispondenza del setto poroso di un elettrodo. Poiché il valore del potenziale di giunzione non è noto con precisione, **pone un limite all'accuratezza** delle misure potenziometriche dirette.

Il potenziale di giunzione è originato dalla diversa **mobilità** degli ioni. Ad es., all'interfase tra una soluzione contenente NaCl ed acqua si crea una regione anteriore con un eccesso di carica negativa, ricca di ioni Cl⁻, seguita da una regione carica positivamente, impoverita di ioni Cl⁻. Questo perché lo ione Cl⁻ ha una mobilità maggiore dello ione Na⁺. Il risultato è una differenza di potenziale elettrico che contribuisce al potenziale complessivo della cella elettrochimica.



Il potenziale di giunzione può essere ridotto utilizzando nel ponte salino un elettrolita ad elevata concentrazione e nel quale catione ed anione hanno approssimativamente la **stessa mobilità** (KCl è spesso utilizzato nei ponti salini appunto perché K^+ e Cl^- hanno circa la stessa mobilità).

Potenziali di giunzione liquida a 25°C.

Giunzione	Potenziale (mV)
NaCl 0,1 M KCl 0,1 M	-6,4
NaCl 0,1 M KCl 3,5 M	-0,2
NaCl 1 M KCl 3,5 M	-1,9
HCl 0,1 M KCl 0,1 M	+27
HCl 0,1 M KCl 3,5 M	+3,1

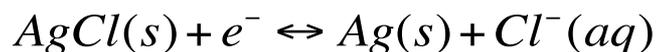
Mobilità degli ioni in acqua a 25°C.

Ione	Mobilità [$m^2/(s \cdot V)$]*	Ione	Mobilità [$m^2/(s \cdot V)$]*
H^+	$36,30 \cdot 10^{-8}$	OH^-	$20,50 \cdot 10^{-8}$
Rb^+	$7,92 \cdot 10^{-8}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$11,45 \cdot 10^{-8}$
K^+	$7,62 \cdot 10^{-8}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$10,47 \cdot 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \cdot 10^{-8}$	SO_4^{2-}	$8,27 \cdot 10^{-8}$
La^{3+}	$7,21 \cdot 10^{-8}$	Br^-	$8,13 \cdot 10^{-8}$
Ba^{2+}	$6,59 \cdot 10^{-8}$	I^-	$7,96 \cdot 10^{-8}$
Ag^+	$6,42 \cdot 10^{-8}$	Cl^-	$7,91 \cdot 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6,12 \cdot 10^{-8}$	NO_3^-	$7,40 \cdot 10^{-8}$
Cu^{2+}	$5,56 \cdot 10^{-8}$	ClO_4^-	$7,05 \cdot 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \cdot 10^{-8}$	F^-	$5,70 \cdot 10^{-8}$
Li^+	$4,01 \cdot 10^{-8}$	HCO_3^-	$4,61 \cdot 10^{-8}$
		$CH_3CO_2^-$	$4,24 \cdot 10^{-8}$

Un elettrodo di riferimento dovrebbe avere un **potenziale noto e costante**, indipendente dalla composizione della soluzione da analizzare.

L'elettrodo ad **argento/cloruro d'argento** è costituito da un elettrodo di argento rivestito di AgCl ed immerso in una soluzione acquosa satura di KCl e AgCl.

Nell'elettrodo avviene la semireazione:

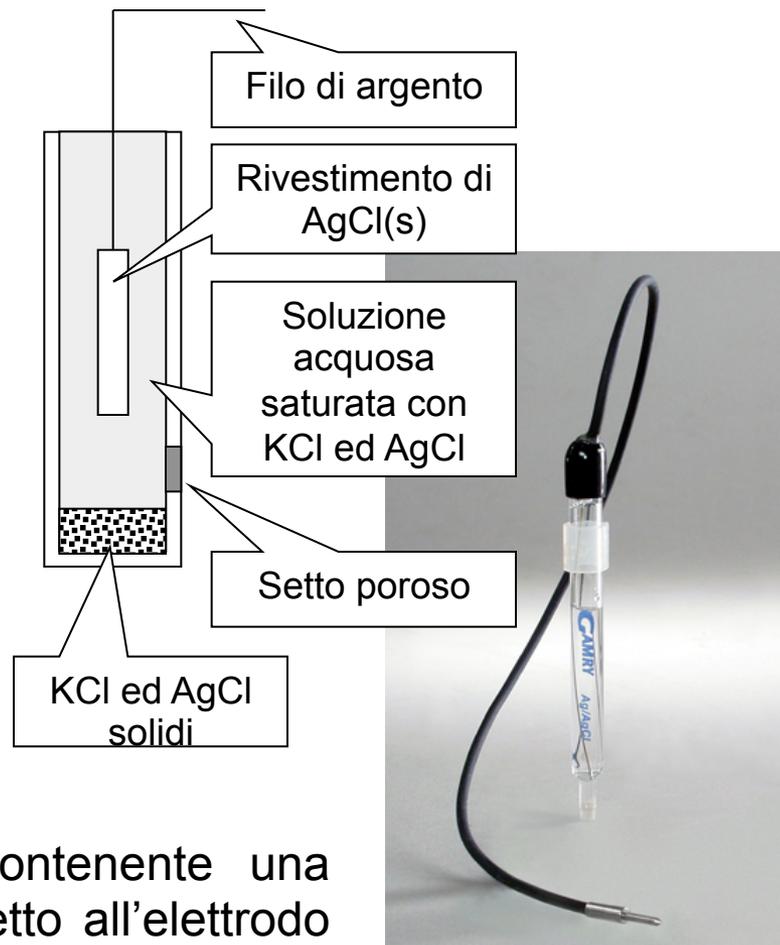


e il suo potenziale è dato dalla

$$E^\circ = 0.222V$$

$$E = E^\circ - 0.0592 \log[\text{Cl}^-]$$

Il potenziale di un elettrodo ad Ag/AgCl contenente una soluzione satura di KCl è pari a +0.197V rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.



L'elettrolita contenuto nell'elettrodo non deve venire a contatto con soluzioni contenenti reagenti che precipitano lo ione Ag^+ formando sali meno solubili di AgCl (es. Br^- , I^- , S^{2-}) o proteine (anch'esse formano precipitati insolubili). Questo potrebbe infatti portare all'ostruzione del setto poroso. Anche gli agenti complessanti (CN^- , SCN^-) modificano il comportamento dell'elettrodo.

Questo problema può venire evitato usando un elettrodo a **doppia giunzione**, nel quale una camera contenente una seconda soluzione elettrolitica impedisce il contatto diretto fra la soluzione interna dell'elettrodo e la soluzione in esame.

L'elettrolita contenuto in questa camera fluisce lentamente verso l'esterno, impedendo l'ostruzione del setto poroso.

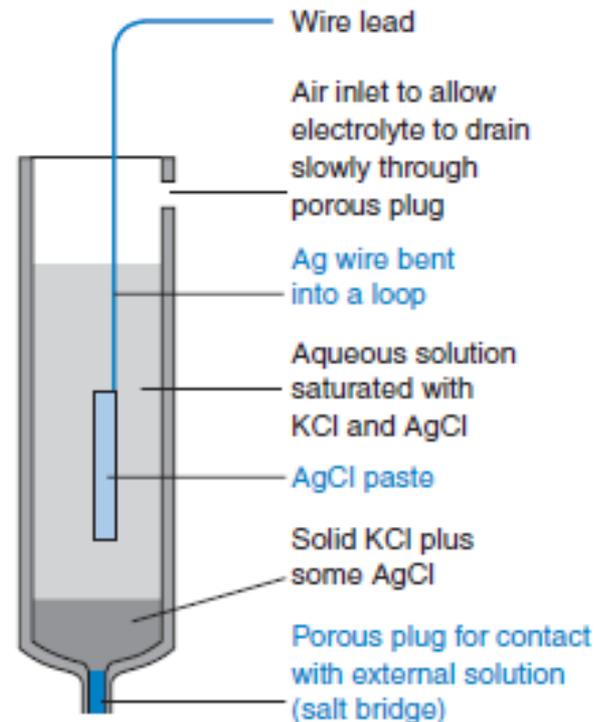
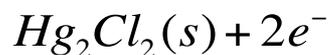


Figure 15-3 Silver-silver chloride reference electrode.

ELETTRODO DI RIFERIMENTO A CALOMELANO

L'elettrodo a **calomelano saturo (SCE)** consiste in un filo di platino immerso in mercurio liquido, a sua volta a contatto con una pasta di mercurio liquido, calomelano (Hg_2Cl_2) e KCl immersa in una soluzione satura di KCl.

Nell'elettrodo avviene la semireazione



ed il suo potenziale è dato dalla

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2$$

Il potenziale dell'elettrodo a calomelano saturo è pari a +0.241V rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.

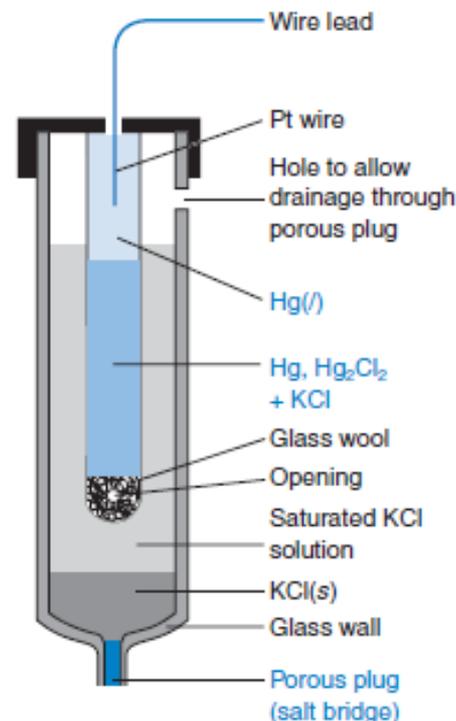
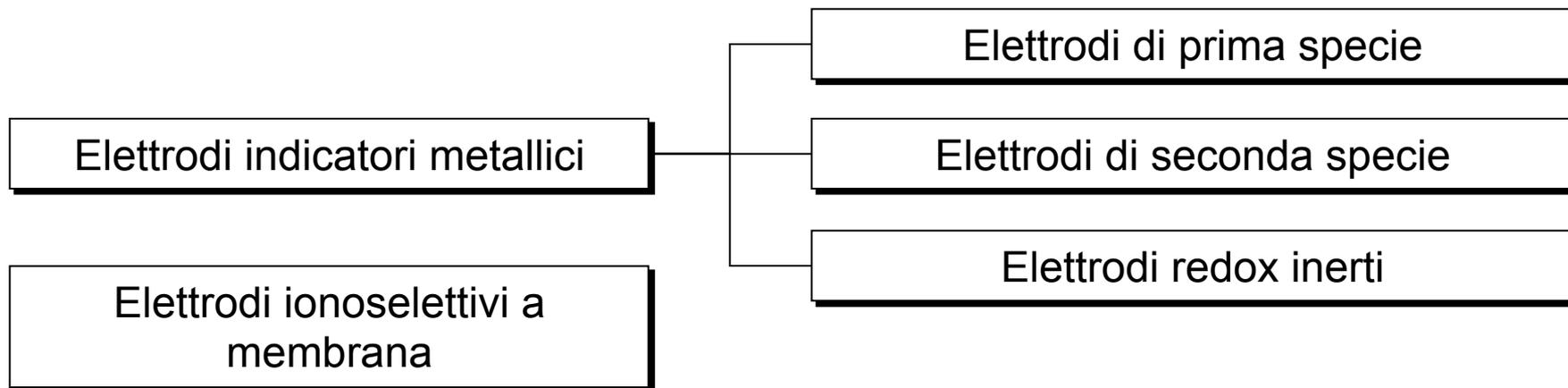


Figure 15-5 A saturated calomel electrode (S.C.E.).



Un elettrodo indicatore deve rispondere in modo **rapido e riproducibile** alle variazioni di concentrazione di un analita o di un gruppo di analiti. Un elettrodo indicatore dovrebbe inoltre essere **specifico** per l'analita in oggetto, od almeno dotato di una elevata **selettività**.



ELETTRODI DI PRIMA SPECIE

Un elettrodo indicatore di **prima specie** è costituito da un elettrodo di metallo puro immerso in una soluzione contenente un suo catione. Se l'equilibrio fra il metallo M ed il suo catione M^{n+} può essere scritto come



il potenziale dell'elettrodo indicatore E_{ind} vale

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log a_{M^{n+}}$$

dove $a_{M^{n+}}$ è l'attività dello ione nella soluzione (o, in prima approssimazione, la sua concentrazione molare $[M^{n+}]$). Spesso il potenziale dell'elettrodo viene espresso in termini della funzione p dello ione ($pM = -\log M$). In tal caso si ha:

$$E_{\text{ind}} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log a_{M^{n+}} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} pM$$

ELETTRODI DI SECONDA SPECIE

I metalli non solo servono come elettrodi indicatori per il loro rispettivo catione, ma possono essere utilizzati anche per misurare l'attività di anioni che formano precipitati poco solubili o complessi stabili con questo catione (elettrodo indicatore di **seconda specie**).

Se un metallo M forma un sale poco solubile MX_n con un anione monovalente, in una soluzione saturata con MX_n il potenziale di un elettrodo metallico dipenderà dall'attività dell'anione X^- . Sulla base della seguente reazione elettrodica



Il potenziale dell'elettrodo indicatore può essere scritto nella forma

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{MX}_n/\text{M}}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log a_{\text{X}^-}^n = E_{\text{MX}_n/\text{M}}^\circ - 0,0592 \log a_{\text{X}^-}$$

Se la concentrazione dello ione X^- viene espressa sotto forma di pX si ha

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{MX}_n/\text{M}}^\circ - 0,0592 \log a_{\text{X}^-} = E_{\text{MX}_n/\text{M}}^\circ + 0,0592 \text{pX}$$

Un **conduttore inerte** (costituito solitamente da un elettrodo di Pt, Pd, Au o carbone) immerso in una soluzione è in grado di rilevare il potenziale di un sistema redox contenuto nella soluzione stessa.

Se nel sistema si verifica la seguente reazione di ossidoriduzione

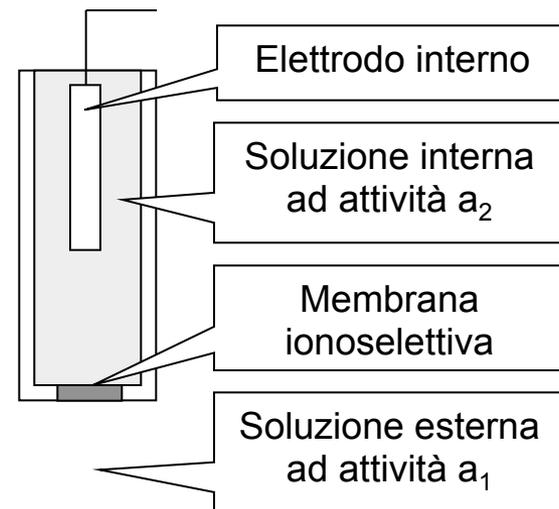


il potenziale di un elettrodo inerte immerso nella soluzione è dato dall'espressione

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

ELETTRODI IONOSELETTIVI A MEMBRANA

Un elettrodo ionoselettivo a membrana risponde selettivamente ad una specie in soluzione ed è costituito da un elettrodo interno immerso in una soluzione contenente lo ione in esame ad una attività definita e costante e da una **membrana ionoselettiva** in grado di legare selettivamente lo ione in esame. All'equilibrio, la differenza di potenziale attraverso la membrana dipende dalla **differenza di attività** dello ione fra la soluzione interna all'elettrodo ed il campione in esame.



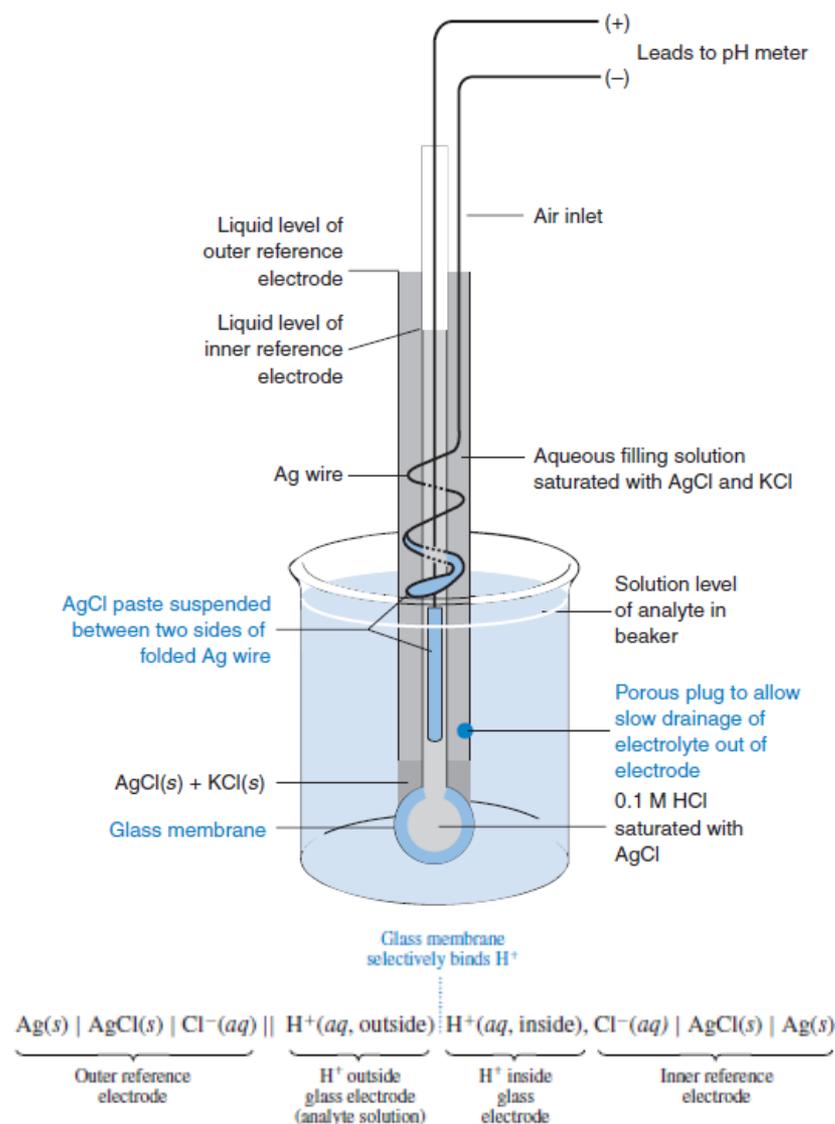
In generale, la differenza di potenziale attraverso la membrana è legata alle attività dello ione all'interno dell'elettrodo (a_2) ed all'esterno (a_1) dalla relazione

$$E_b = \frac{0.05916}{n} \log \frac{a_1}{a_2}$$

dove n è la carica dello ione. L'equazione è analoga all'equazione di Nernst, ma in questo caso **non è implicata alcuna reazione di ossidoriduzione**.

L'elettrodo a vetro per la misura del pH rappresenta l'elettrodo ionoselettivo di più vasto impiego.

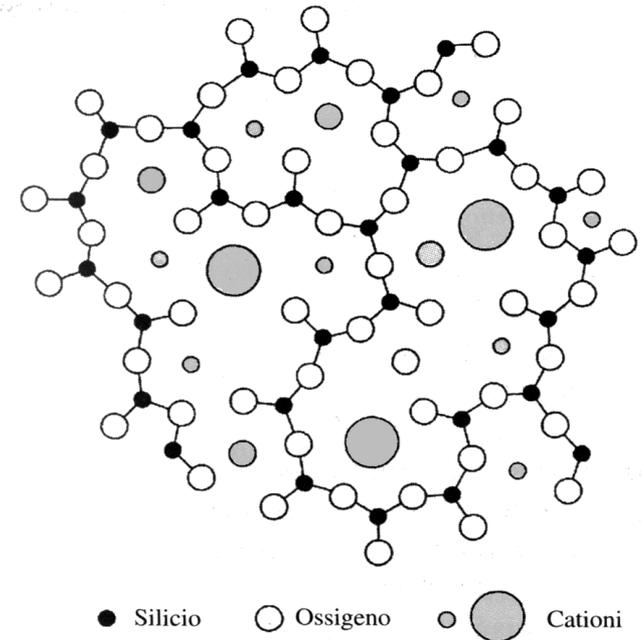
Esso consiste in una sottile membrana di **vetro speciale**, che è l'elemento dell'elettrodo effettivamente sensibile al pH, saldata all'estremità di un tubo resistente in plastica o vetro. Nel tubo è contenuta una soluzione con attività nota e costante di ione H^+ (soluzione diluita di HCl oppure un tampone) saturata con AgCl. Un filo di argento rivestito di AgCl immerso nella soluzione forma un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl, che viene utilizzato per collegare l'elettrodo ad uno dei terminali del potenziometro.

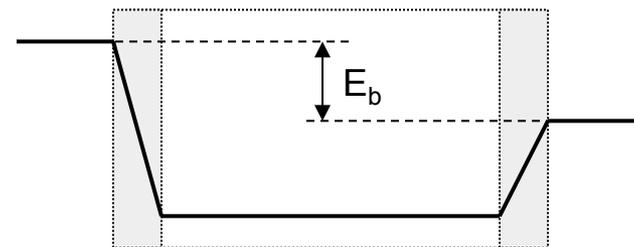
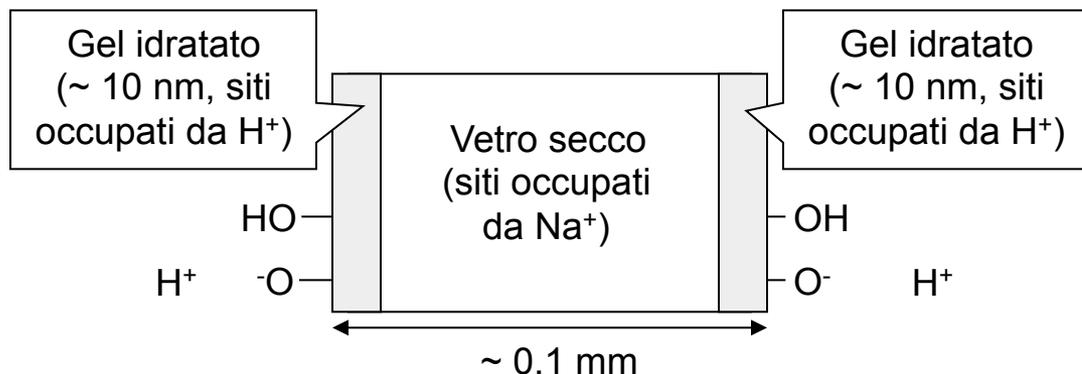


Il vetro silicato usato per le membrane è costituito da un insieme infinito tridimensionale di tetraedri SiO_4^{4-} , in cui ogni atomo di ossigeno è condiviso fra due atomi di silicio. Le cariche negative sono bilanciate da cationi (es. Na^+ e Li^+) che sono contenuti negli interstizi del reticolo. La membrana di vetro risponde al pH in quanto è in grado di scambiare ioni H^+ con le soluzioni con cui è a contatto.

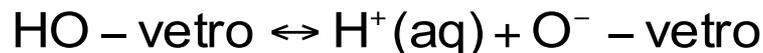
Per fare ciò il vetro deve essere *idratato*.

In questo processo i cationi Na^+ e Li^+ vengono scambiati con gli ioni H^+ della soluzione con la formazione di uno strato superficiale di “gel” contenente esclusivamente gruppi negativi O^- liberi oppure legati a ioni H^+ (in soluzioni fortemente alcaline si possono avere anche legami rilevanti con altri cationi come Na^+).





A contatto con una soluzione contenente ioni H⁺ si instaura un equilibrio fra i gruppi OH ed O⁻, ed a seguito di queste reazioni i due strati di gel idratato (quello interno e quello esterno) si caricano negativamente, con una carica determinata dalla concentrazione di ioni idrogeno delle soluzioni con cui sono a contatto.



Il potenziale di membrana originato dipende quindi dalla concentrazione (o meglio dall'attività) dello ione H⁺ nelle due soluzioni:

$$E_b = 0.05916 \log \frac{a(\text{H}^+)_1}{a(\text{H}^+)_2}$$

In questo caso $a(\text{H}^+)_1$ è relativo alla soluzione esterna, mentre $a(\text{H}^+)_2$ è relativo a quella interna

Il potenziale di una elettrodo a vetro contiene vari contributi, ma soltanto il potenziale di membrana (E_b) è **funzione del pH** della soluzione in esame. In particolare, esistono almeno tre contributi: il **potenziale di membrana** E_b , il **potenziale dell'elettrodo di riferimento interno ad Ag/AgCl** e il **potenziale di asimmetria** E_{asimm} :

$$E_{\text{vetro}} = E_b + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asimm}}$$

$$E_{\text{vetro}} = 0,05916 \log \frac{a(\text{H}^+)_1}{a(\text{H}^+)_2} + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asimm}}$$

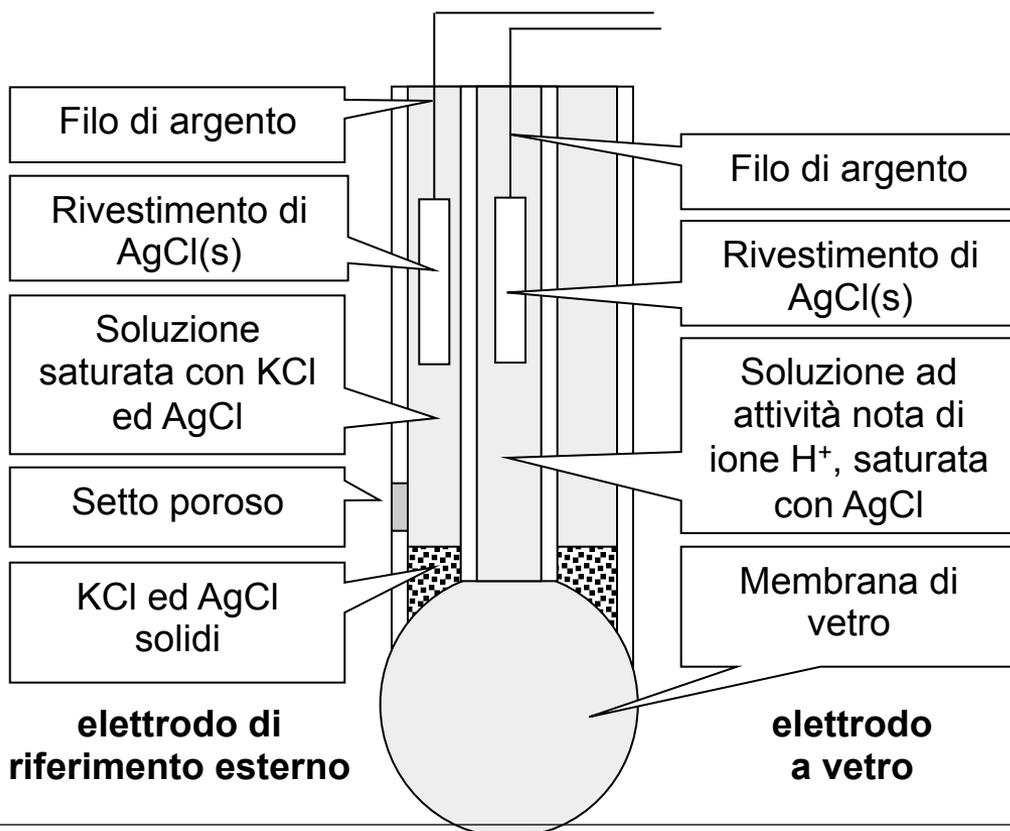
Raccogliendo i termini non dipendenti dall'attività dello ione idrogeno nella soluzione esterna si ottiene l'espressione

$$E_{\text{vetro}} = (0,05916 \log \frac{1}{a(\text{H}^+)_2} + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asimm}}) + 0,05916 \log a(\text{H}^+)_1$$

$$= L + 0,05916 \log a(\text{H}^+)_1 = L - 0,05916 \text{pH}$$

- L'introduzione del **potenziale di asimmetria** (E_{asimm}) deriva dalla osservazione sperimentale che in genere il potenziale di membrana non è nullo quando $a_1 = a_2$. Tale potenziale è in effetti determinato dalla non perfetta equivalenza delle due superfici della membrana.
- Siccome per un elettrodo a vetro a_2 è mantenuta costante, $0,05916 \log a_2$ può essere inglobato nella costante L.

Una **cella** per la misura del pH consiste in un elettrodo a vetro e un elettrodo di riferimento immersi nella soluzione di cui si vuole misurare il pH. Per praticità, vengono spesso inclusi in un unico dispositivo (**elettrodo a vetro combinato**), che è una cella elettrochimica vera e propria in quanto contiene sia l'elettrodo a vetro che l'elettrodo di riferimento esterno.



POTENZIOMETRIA **ELETTRODO A VETRO**

E' da notare che il parametro L in realtà non è costante ma **varia nel tempo**, in quanto il potenziale di asimmetria dipende dalle condizioni dell'elettrodo. Per eliminare l'errore nella misura del pH gli elettrodi a vetro vanno calibrati utilizzando uno o più standard a pH noto, scelti in modo che il pH del campione rientri nell'intervallo dei valori di pH degli standard (gli standard commerciali sono di solito soluzioni a pH 4, 7 e 10).

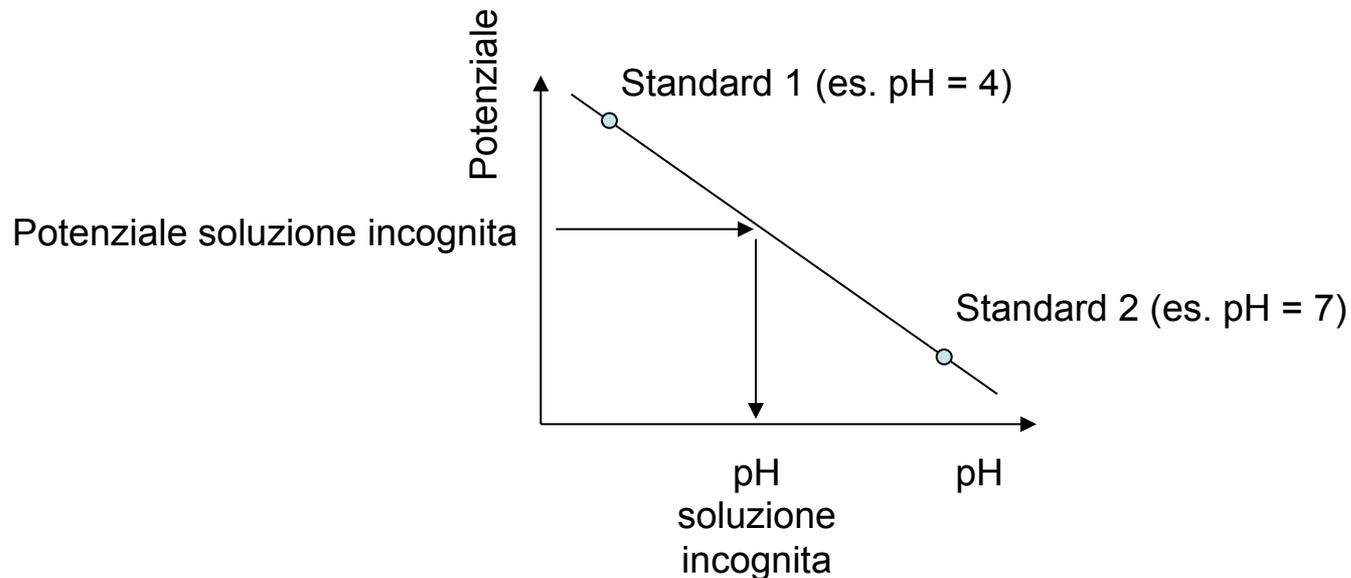
Valori di pH dei tamponi del National Bureau of Standards

Temperatura (°C)	Idrogeno tartrato di potassio saturo (25°C)	Diidrogeno citrato di potassio 0,05 m	Idrogeno ftalato di potassio 0,05 m	Diidrogeno fosfato di potassio 0,025 m Idrogeno fosfato disodico 0,025 m	Diidrogeno fosfato di potassio 0,008 695 m Idrogeno fosfato disodico 0,030 43 m	Borace 0,01 m	Idrogeno carbonato di sodio 0,025 m Carbonato di sodio 0,025 m
0	—	3,863	4,003	6,984	7,534	9,464	10,317
5	—	3,840	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245
10	—	3,820	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179
15	—	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118
20	—	3,788	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,015	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,024	6,844	7,389	9,102	9,925
38	3,548	—	4,030	6,840	7,384	9,081	—
40	3,547	3,753	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889
45	3,547	3,750	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856
50	3,549	3,749	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828
55	3,554	—	4,075	6,834	—	8,985	—
60	3,560	—	4,091	6,836	—	8,962	—
70	3,580	—	4,126	6,845	—	8,921	—
80	3,609	—	4,164	6,859	—	8,885	—
90	3,650	—	4,205	6,877	—	8,850	—
95	3,674	—	4,227	6,886	—	8,833	—

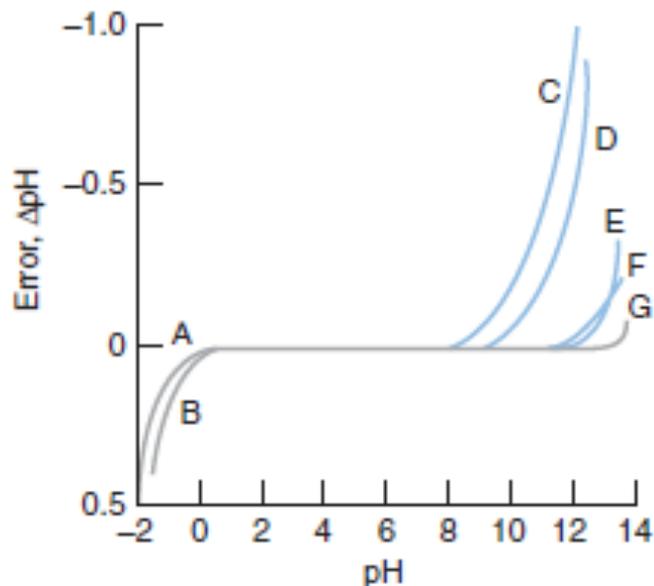
TARATURA DI UN ELETTRODO A VETRO

Un elettrodo a vetro viene tarato (la procedura è in genere svolta automaticamente) utilizzando due soluzioni standard a pH noto, scelte in modo che il pH da misurare ***sia compreso fra di esse***.

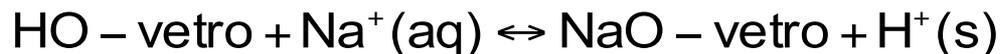
La curva di calibrazione è lineare in funzione del pH, quindi il pH della soluzione incognita si ottiene per semplice interpolazione (anch'essa in genere effettuata automaticamente).



- La precisione e l'accuratezza della misura di pH non possono essere maggiori di quelle con le quali sono noti i pH degli standard usati per la taratura (tipicamente ± 0.01 unità di pH)
- L'accuratezza della misura è limitata dalla presenza dei potenziali di giunzione: se la composizione ionica dell'analita è diversa da quella degli standard il potenziale di giunzione varierà. (incertezza aggiuntiva di almeno 0.01 unità di pH).
- In soluzioni fortemente basiche ad elevata concentrazione di ioni Na^+ l'elettrodo risponde anche allo ione sodio, dando un valore apparente di pH inferiore a quello reale (**errore alcalino**)
- Per ragioni non completamente chiarite, in soluzioni molto acide il pH misurato è superiore a quello reale (**errore acido**)
- Il raggiungimento dell'equilibrio fra la membrana di vetro e la soluzione non è istantaneo: il tempo richiesto può variare da pochi secondi per soluzioni ben tamponate ad alcuni minuti per soluzioni con bassa forza ionica
- Gli elettrodi non conservati in acqua si disidratano e richiedono alcune ore di immersione prima di rispondere correttamente allo ione H^+
- La taratura dell'elettrodo deve essere eseguita alla stessa **temperatura** alla quale si effettua la misura del pH

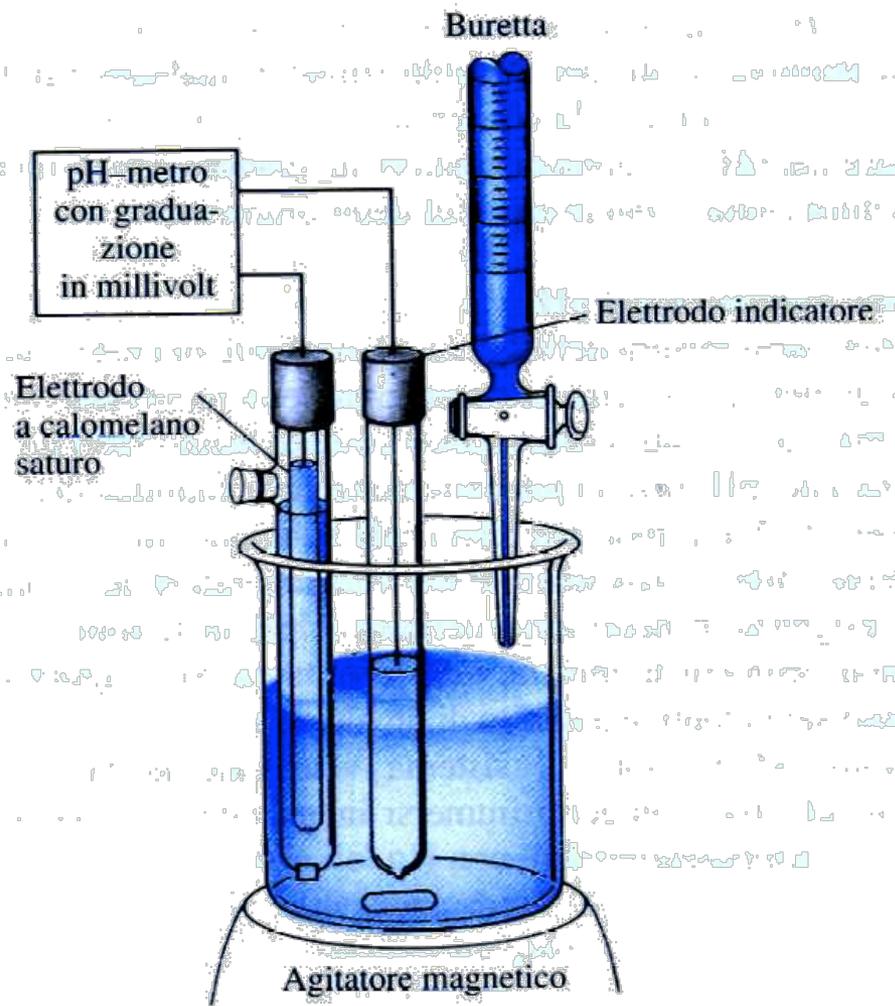


In soluzioni basiche un elettrodo a vetro è sensibile sia alla concentrazione dello ione idrogeno che a quella degli ioni dei metalli alcalini (**errore alcalino**). Questo errore può essere spiegato assumendo l'esistenza di un equilibrio di scambio fra lo ione idrogeno sul vetro ed i cationi in soluzione:



In genere non è un problema (i vetri utilizzati legano molto poco i cationi alcalini). In soluzioni fortemente basiche il rapporto $[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ è però talmente elevato (es. 10^{14} per una soluzione di NaOH 1.00 M) che lo ione Na^+ viene legato in modo paragonabile ad H^+ , determinando quindi un errore nella misura del pH.

- Potenziometria diretta
- Titolazioni potenziometriche



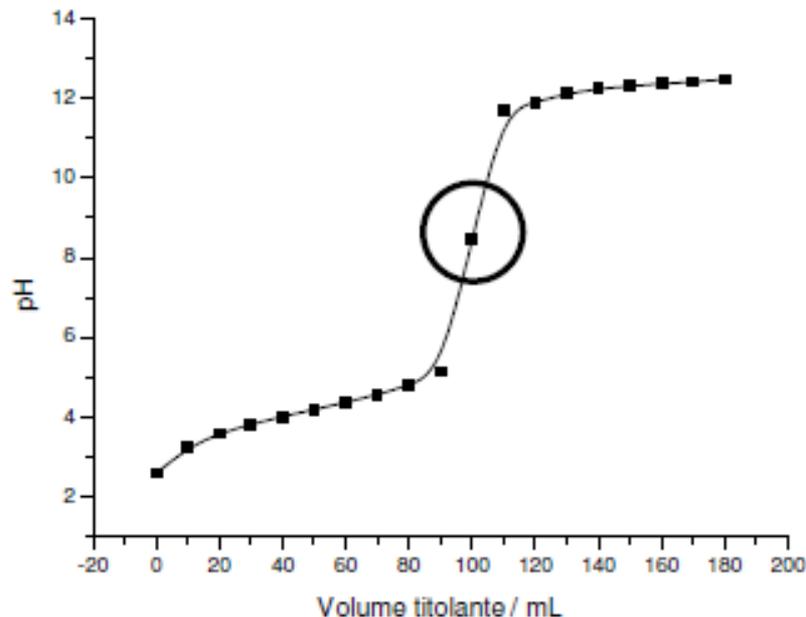
TITOLAZIONE ACIDO-BASE PER VIA POTENZIOMETRICA

- ❖ La variazione di pH *vs* V titolante viene seguita per via potenziometrica impiegando un elettrodo sensibile al pH - elettrodo a vetro -collegato ad un pHmetro.
- ❖ Si misura il potenziale dell' **elettrodo indicatore** rispetto ad un opportuno **elettrodo di riferimento**

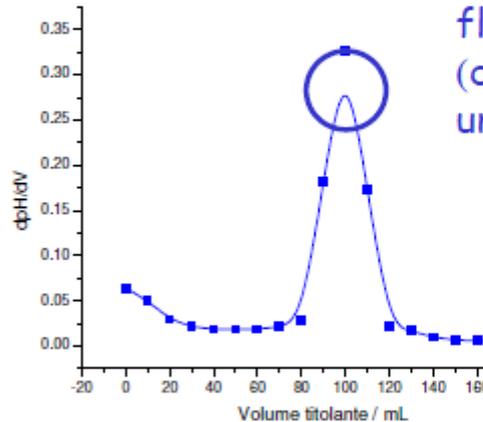
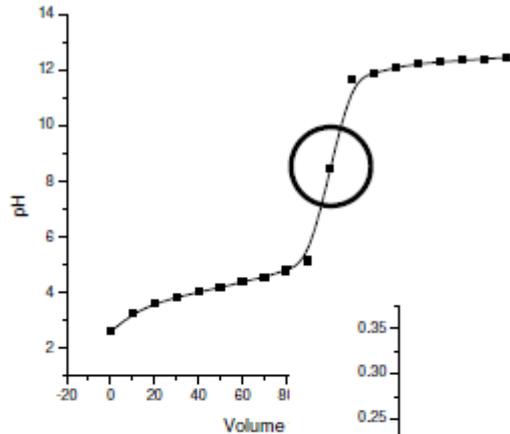
INDIVIDUAZIONE DEL PUNTO DI FINE TITOLAZIONE PER VIA POTENZIOMETRICA

- Si riporta in diagramma il pH misurato vs Volume di titolante

il Punto Finale corrisponde al punto di flesso del salto di pH al PE, cioè nella parte più ripida della curva

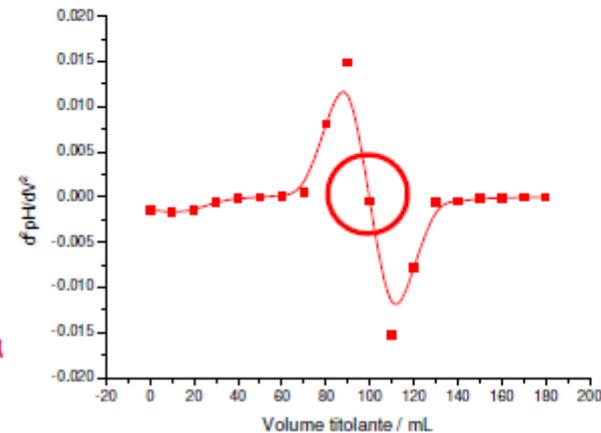


per individuare con accuratezza il PE:
metodi grafici alle derivate



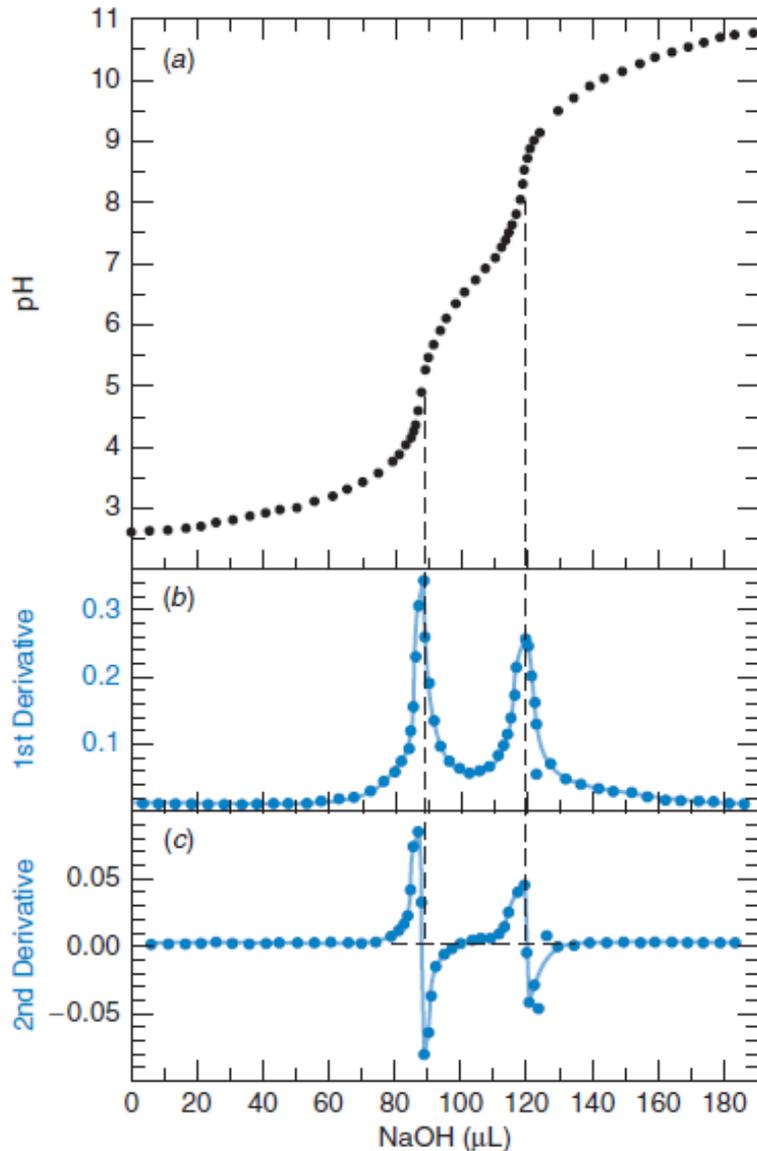
In corrispondenza del punto di flesso la curva della derivata prima (dpH/dV) in funzione di V presenta un massimo

In corrispondenza del punto di flesso la curva della derivata seconda la derivata seconda (d^2pH/dV^2) in funzione di V passa per lo zero.



Per ottenere con sufficiente accuratezza le curve di derivata prima e seconda, è necessario disporre di numerosi punti sperimentali ottenuti a piccoli intervalli nell'immediata vicinanza del punto di flesso

INDIVIDUAZIONE DEL PUNTO EQUIVALENTE



La lettura potenziometrica è più accurata e affidabile degli indicatori per la determinazione del punto finale.

Inoltre, la possibilità di determinare tutta la curva di titolazione, e non solo evidenziare il punto finale, permette di evitare errori dovuti a specie interferenti.

Le titolazioni potenziometriche hanno lo svantaggio di essere più lunghe se eseguite manualmente, ma possono essere facilmente automatizzate