

$$E_{net}^{\circ} = E^{\circ} \text{ della somma delle 2 semireazioni} = E_{riduzione}^{\circ} - E_{ossidazione}^{\circ}$$

Che cosa è  $E_{net}^{\circ}$ ? È il lavoro necessario per unità di carica per il trasferimento di  $e^{-}$  da una sostanza che viene ossidata ad una che viene ridotta. Attenzione è un lavoro che il sistema fa sull'ambiente per cui l'energia libera di Gibbs del sistema, se il lavoro elettrico è positivo, è negativo

$$\Delta G^{\circ} = -n F E_{net}^{\circ} \quad F = \text{FARADAY} \equiv 1 \text{ mole di } e^{-} = 96485 \text{ Coulomb}$$

$n$  = numero  $e^{-}$  scambiati nelle reazioni redox.

quindi  $E_{net}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF}$  come è correlato  $\Delta G^{\circ}$  a  $K_{eq}$ ?

C'è l'equazione di Van't Hoff che stabilisce  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$   
 $= -8,314 \cdot 298,15 \cdot 2,303 \log K_{eq} = -5708,72 \log K_{eq}$

$-5708,72 \log K_{eq} = -E_{net}^{\circ} \cdot n \cdot 96485$  quindi:

$$E_{net}^{\circ} = \frac{5708,72}{96485 n} \log K_{eq} \text{ Volts}$$

$$E_{net}^{\circ} = \frac{0,05916}{n} V \cdot \log K_{eq} \quad K_{eq} = 10 \quad (n E_{net}^{\circ} / 0,05916)$$

Riprendiamo reazione oxid. acciaio con  $Fe \rightarrow Fe^{2+}$  da parte di  $O_2$   
 $E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,44$       $E_{O_2/O_2^{-}}^{\circ} = +1,23$   
 (4 · 1,67 / 0,05916)

$$E_{net}^{\circ} = 1,23 - (-0,44) = 1,67 V \quad K_{eq} = 10$$

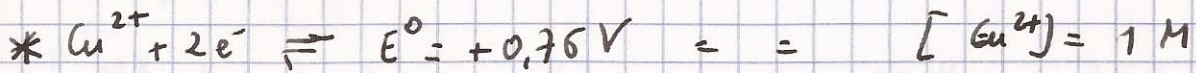
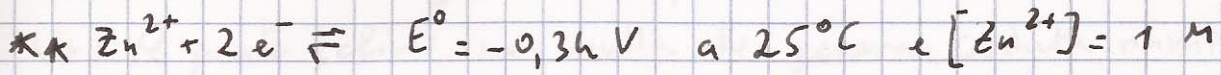
$$= 8,2 \cdot 10^{112} !! \quad 4 e^{-} \text{ il numero di } e^{-} \text{ del processo}$$

Combinato e bilanciato delle 2 semireazioni.



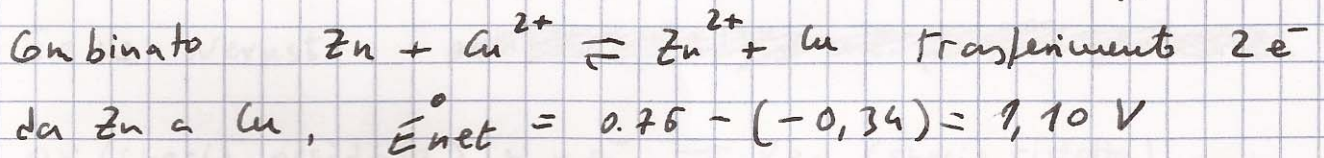
E' possibile separare il processo di ossidazione da quello di riduzione costruendo due semicelle, dette elettrochimiche

Schema della Pila Daniell Cu/Zn: vedi figura 10.5, pag. 253. Guardando gli E° scopriamo:



Quindi \* avverrà da sxt a dxt RIDUZIONE

\* \* avverrà da dxt. a sxt. OSSIDAZIONE. Effetto netto



Per chiudere circuito necessario ponte salino che espelle anioni in cella Zn/Zn<sup>2+</sup> e cationi in cella Cu/Cu<sup>2+</sup>.

Differenza fra celle galvaniche o voltaiche ≡ accoppiamento di 2 semicelle tipo pila Daniell a generare energia elettrica partendo da un processo redox spontaneo e celle elettrolitiche ≡ alimentatore esterno applica corrente per far avvenire un processo redox. (ELETTROLISI).

Placcature galvaniche: si dà corrente dall'ext. e si riducono "forzatamente" cationi metallici. ES. Ag<sup>+</sup> → Ag argentatura; Cr<sup>3+</sup> → Cr cromatura; Au<sup>3+</sup> → Au doratura.

In una pila CATODO è dove i cationi vanno a ridursi ANODO dove si generano CATIONI che lasciano carica negativa (e<sup>-</sup>) E°<sub>cella</sub> = E°<sub>catodo</sub> - E°<sub>anodo</sub> =

= E°<sub>RID.</sub> - E°<sub>OSSID.</sub> = E°<sub>OSSIDANTE</sub> - E°<sub>REDUCENTE</sub> = f.e.m.



Potenziale standard di celle  $E^{\circ}_{cella} = E^{\circ}_{catodo} - E^{\circ}_{anodo}$

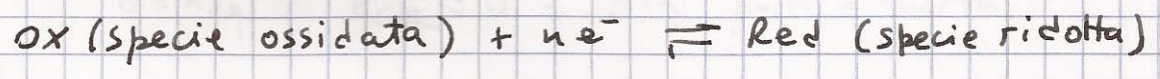
Il potenziale standard di cella coincide con la f.e.m. della pila associata. Differenza tra potenziale  $E^{\circ}_{cella}$  teorico (dalle tabelle degli  $E^{\circ}$ ) e quello reale dovuta a:

- (i) potenziale di giunzione ponte salino/soluzione (2 volte)
- (ii) R ponte salino non nulla che genera caduta ohmica.

L' elettrodo standard a idrogeno: fig. 10.8 pag. 257



Eq.ve Nernst: ~~ossidato/ridotto~~



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad \begin{matrix} 25^{\circ}C & R=8,314 & T=298,15 \\ & & F=96485 \text{ Coul.} \end{matrix}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Esempi su semi-reazioni semplici  $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$

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

Semi-reazioni più complesse tipo  $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons H_2O$

$$E = E^{\circ}_{O_2/H_2O} - \frac{0,05916}{4} \log \frac{a_{H_2O}}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} = E^{\circ}_{O_2/H_2O} - \frac{0,05916}{4} \log \frac{1}{a_{H^+}^4 \cdot a_{O_2}}$$

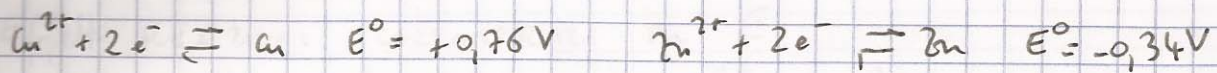
I potenziali delle reazioni complete REDOX si calcolano combinando 2 semi-reazioni e quindi 2 equazioni di Nernst.

$$E^{\circ}_{net} = E^{\circ}_{catodo} - E^{\circ}_{anodo} = E^{\circ}_{OSSIDATA} - E^{\circ}_{RIDOTTA} = E^{\circ}_{RIDOTTA} - E^{\circ}_{OSSID.}$$

Es. Pila Daniell Cu/Zn



$$E_{\text{cella}}^{\circ} = E_{\text{RIDUZ.}}^{\circ} - E_{\text{OSSID.}}^{\circ} = +1.10 \text{ V} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \quad (41)$$



$$E_{\text{cella}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.05916}{2} \log \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{cella}} = 0.76 + 0.34 + \frac{0.05916}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad \text{perch\u00e9 } a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{net}}^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log Q \quad Q = \text{quoziente di reazione}$$

$$\text{infatti } Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad E_{\text{net}}^{\circ} = \frac{0.05916}{n} \log K_{\text{eq}} \quad \text{quindi}$$

$$E_{\text{cella}} = \frac{0.05916}{2} \log K_{\text{eq}} - \frac{0.05916}{2} \log Q \quad \text{quando}$$

$$Q = K_{\text{eq}} \quad E_{\text{cella}} = 0! \quad \text{Pila finita o morta.}$$

Impiegare [ ] al posto di attivit\u00e0 fa sicuramente compiere errore, in particolare l'errore suona  $-\frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{Zn}^{2+}}}$ .

Effetto del pH sulle coppie  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$   $E^{\circ} = 1.23 \text{ V}$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1.23 \text{ V} \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V} - \frac{0.05916}{4} \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{O}_2}}$$

$$= 1.23 - \frac{0.05916}{4} 4 \text{ pH} - \frac{0.05916}{4} \log \frac{1}{a_{\text{O}_2}}$$

diminuzione 1 unita pH (pi\u00f9 acido)  $\rightarrow \Delta \text{pH} = -1$  e quindi  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2}$  incrementa di 0.05916.

Esempio es. 10.10 pag. 263 Coppia  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  con  $14 \text{H}^+$

$14$  va ad esponente  $\Delta \text{pH} = -1 \quad \Delta E \rightarrow 0.138 \text{ V.}$



Effetto REAZIONI COLLATERALI su E.

pH non è unico effetto. Es.  $Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons FeCO_3 \text{ solido}$

La precipitazione può influire sul potenziale

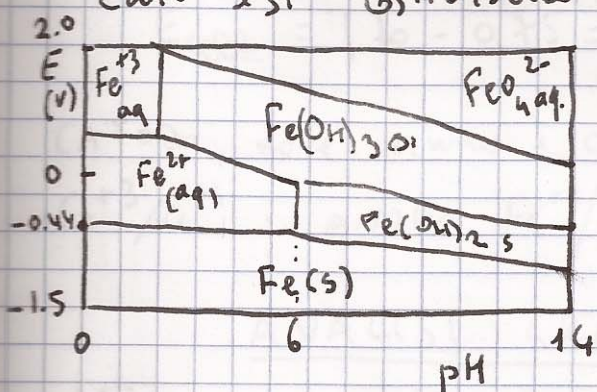
$$K_{ps} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = 3,13 \cdot 10^{-11} \text{ a } 25^\circ C$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}} \quad \text{ma } a_{Fe^{2+}} = \frac{K_{ps}}{a_{CO_3^{2-}}}$$

$$\text{quindi } E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{a_{CO_3^{2-}}}{K_{ps} \cdot a_{FeCO_3}}$$

Quando le reazioni sono molteplici diventa più compli-

cato e si costruiscono i diagrammi di Pourbaix E vs pH



A bassi pH prevale Fe(s) solo  $E = -0,44$  ( $E_{Fe^{2+}/Fe}^0$ ); poi da  $-0,44$  a  $+0,77$   $Fe^{2+}$  ( $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 V$ ); sopra  $0,77$  prevale  $Fe^{3+}$ . Il pH genera  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  in dipendenza di  $K_{ps}$  e E. Per  $Fe^{VI}$

ci vogliono alti pH e alti E.

Il potenziale formale è l'angolo delle costanti condizionali, ingloba l'effetto di pH o reazioni collaterali. Es. effetto pH su ossid. acqua (si inclina  $E_{O_2/H_2O}$ )

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{0,05916}{4} \log \frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} = +1,23$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O = 1,23 V - \frac{0,05916}{4} \cdot 4 pH - \frac{0,05916}{4} \log \frac{1}{a_{O_2}}$$

$E^0$       } pot. condizionale

Una volta fissato pH ho  $E^0$ .



Es. 86 pag. 270 parte (a). Cella con le coppie:  
 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  elettrodo Pt e  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  elettrodo Pt. Le concentrazioni  
 siano  $[Fe^{3+}] = 0,0765 M$   $[Fe^{2+}] = 0,176 M$   $[Ce^{4+}] = 0,0376 M$   
 $[Ce^{3+}] = 0,0987$   $E_{cella} = ?$  Catodo? Anodo?

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} =$$

$$= 0,77V - 0,05916 \log \frac{0,176}{0,0765} = 0,75$$

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - \frac{0,05916}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} =$$

$$= 1,72V - 0,05916 \log \frac{0,0987}{0,0376} = 1,70$$

REAZIONE RIDUT.  
PREVILEGIATA  
 $Ce^{3+} + e^{-} \rightarrow Ce^{4+}$

$$E_{cella} = 1,70 - 0,75 = 0,95 V = f.e.m. \text{ cella}$$

CATODO, dove vanno i cationi della specie che si riduce quindi  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ; ANODO  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

### ANALISI GRAVIMETRICA

Misurazioni di massa e stechiometria.

Es.  $Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl$  misurando esattamente la massa di  $AgCl$  che precipita, sapendo il peso formula di  $AgCl$  e conoscendo la stechiometria si risale a quale era la concentrazione incognita di  $Ag^{+}$  nelle soluzioni. Si pensi che T.W. Richards usò questo metodo conoscendo una g.l.e di  $Ag^{+}$  che aveva messo in soluzione determinò il PA dell' $Ag$  e nel 1914 prese il Nobel per la Chimica, primo Americano di una lunga serie!

ANALISI GRAVIMETRICA TRADIZIONALE: si misura la massa di un precipitato opportunamente filtrato e seccato e si



risolve così allo ione incognito in soluzione (ANALITA) (44)  
esempio appunto argentometria con precipitazione  $AgCl$ .

ANALISI PER COMBUSTIONE: misurazione sostanze gassose rilasciate da un campione per combustione (es. C, H, O, N in chimica organica; O evidentemente per differenza).

ANALISI TERMOGRAVIMETRICA: misura perdita peso % in relazione a decomposizione termica con stechiometria nota.

Analisi gravimetrica tradizionale: minimo 100 mg di precipitato per errore in finale a 0,2%.

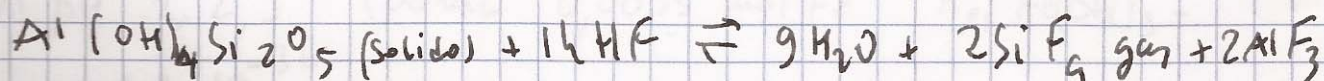
Cationi solubili in  $H_2O$  poi si precipita con opportuno ANIONE.

Pre-trattamento per ottenere ioni in soluzione: attacco acido o incenerimento e magari successivo attacco acido sulle ceneri.

Incenerimento a umido: acido + campione fino a ebollizione acido. Tutti organici decompongono e volatilizzano, ioni inorganici restano in soluzione. (es. ferro nella carne).

Incenerimento a secco: riscaldamento a  $800-1000^\circ C$  del campione secco fino a totale perdita di materiale organico come  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ . Tutto che resta sono ossidi di metalli che vengono poi attaccati con acido (es. emoglobina Fe).

Attacco con HF: es. per minerali silicatici. Tutto il silicio va via come  $SiF_4$  gassoso, l'Al resta come  $AlF_3$  che si scioglie in acido e poi si precipita e poi si fa la gravimetria.



Pretrattamento di fusione:  $Na_2CO_3$  + campione di roccia



A caldo  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$   $\text{Na}_2\text{O}$  è una 45  
 base IPER-FORTISSIMA scioglie la silice  $\text{SiO}_2$ !!  
 $\text{Na}_2\text{O}$  fusa +  $\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3$  solubile in HCl diluito.

FILTRAZIONE e CALCINAZIONE.

Filtri senza cenere con porosità  $> 20-25 \mu\text{m}$ ,  $> 8 \mu\text{m}$ ,  $> 7,7 \mu\text{m}$   
 $>$  vuol dire che trattengono particelle con dimensioni maggiori di.

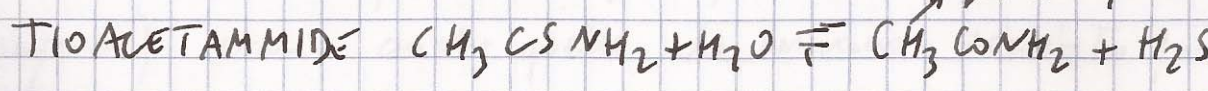
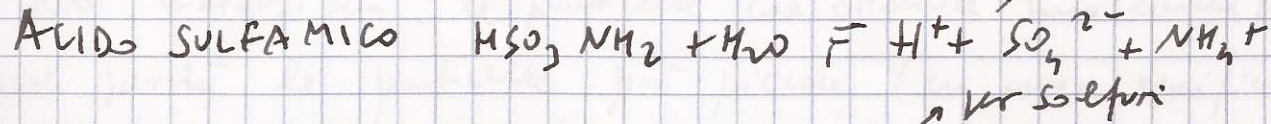
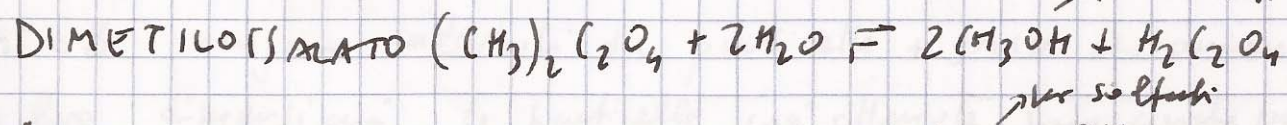
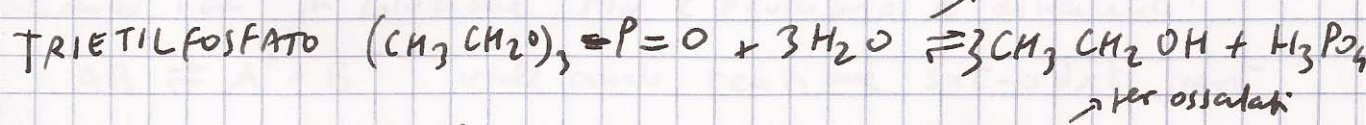
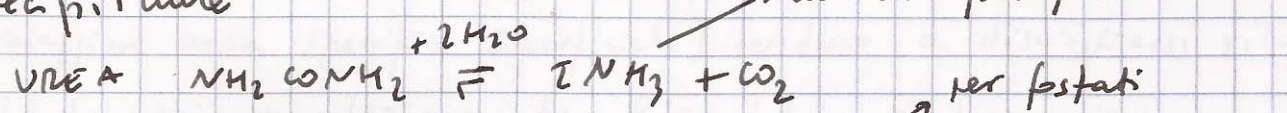
Calcinazione in un crogiolo preventivamente pulito anch'esso per calcinazione. PORTARE A PESO COSTANTE CROGIULO PRIMA e DOPO CALCINAZIONE USANDO ESSICCATORI a  $\text{CaCl}_2$ .

Al posto dei filtri si possono anche usare crogioli a fondo di setto poroso.

PRECIPITATI di BUONA QUALITA'

Precipitazione lenta  $\rightarrow$  qualità buona, particelle non finissime, molto pure e poco adsorbenti inquinanti e contaminanti.

Esempi: cationi + reattivo che lentamente libera l'anione precipitante

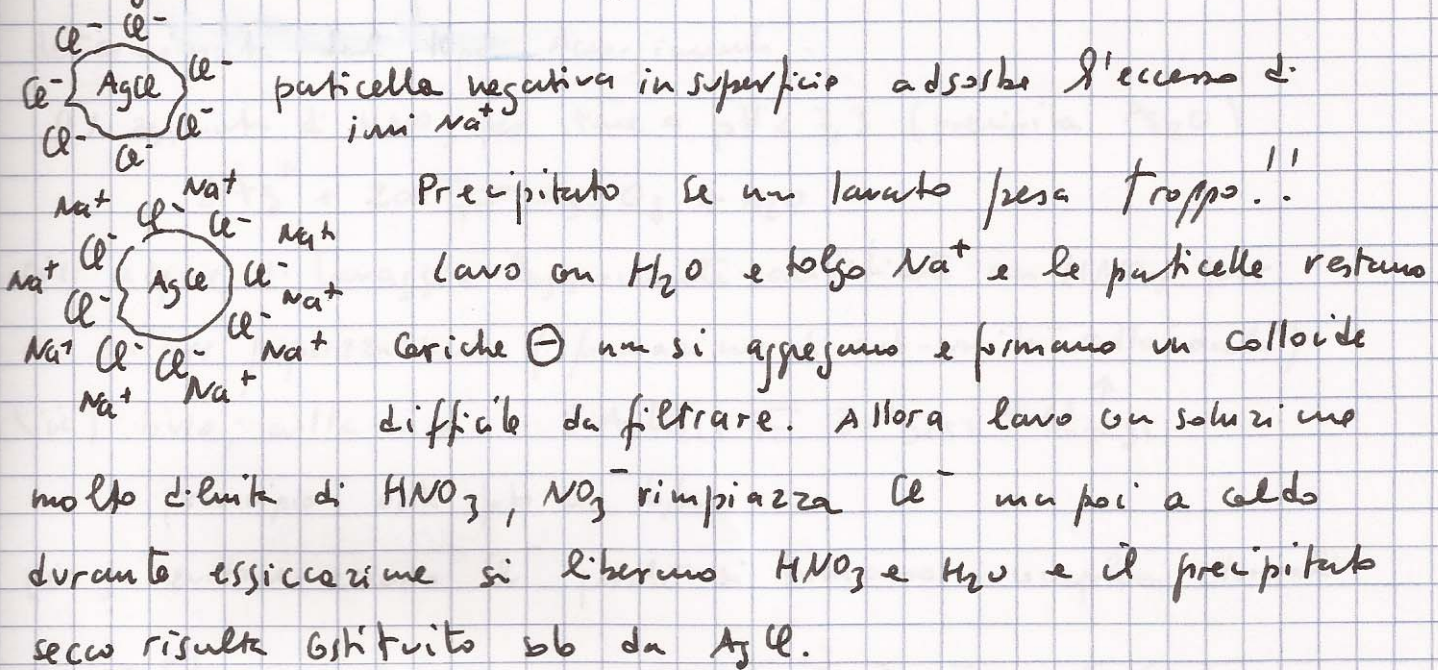


FRAZIONE DI PRECIPITAZIONE es. 11-2 pag. 284.

A pH 1, 2, 3 500 mL 0,0035 mol  $\text{Fe}^{+3}$   $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 1,1 \cdot 10^{-36}$



Problema del lavaggio dei precipitati. Es. precipitazione di  $\text{AgCl}$  da soluzione di  $\text{Ag}^+$  con  $\text{NaCl}$ .



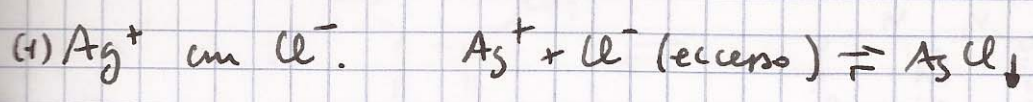
Maturazione di Ostwald: scaldo fino vicino alla  $T_{eb}$  delle soluzioni - dispersione,  $K_{ps}$  cresce (vale per quei solidi in cui  $K_{ps}$  cresce con  $T$ , la maggior parte) quindi le particelle + piccole (a maggiore area superficiale) tendono a dissolversi rilasciando ioni in soluzione. Ma l'equilibrio è dinamico:



$\text{A}^+$  e  $\text{B}^-$  vengono adsorbiti da particelle + grosse che aumentano le loro dimensioni. Le particelle così ottenute sono anche più pure perché le particelle più piccole (con aree superficiali maggiori) erano anche quelle che avevano adsorbito più impurità che vengono rilasciate in soluzione durante la maturazione di Ostwald. Effetto tensione superficiale: "il pesce grosso mangia il pesce piccolo"!

Esaminiamo 4 casi concreti di ANALISI GRAVIMETRICA.



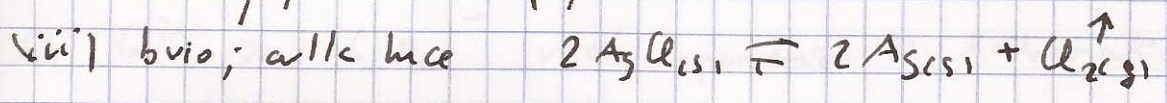


Requisiti: tutto  $Ag^+$  sia precipitato,  $AgCl$  sia purissimo.  
E' ovvio che una parte di  $Ag^+$  resterà in soluzione, quella determinata dal  $K_{ps}$ . Accorgimenti:

(i) aggiunta di  $HNO_3$  per stare a  $pH < 7,3$  (precipita  $As_2O_3$ )

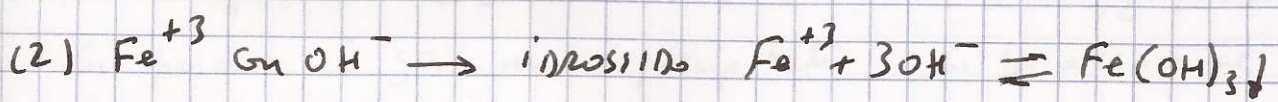


(ii) acque di lavaggio leggermente acidificate con  $HNO_3$  per evitare peptizzazione (formazione di sub-unità colloidali)



principio della pb in b/n

(iv) evitare eccesso  $Cl^-$  perché si formano i complessi clorurati.



Purtroppo  $Fe(OH)_3$  solatinoso - colloidale adsorbe un sacco di ioni e difficile da filtrare. Spesso presente anche molto  $Fe^{+2}$ .

(i) si ossida tutto il  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$  con  $HNO_3$  o acque di bromo

(ii) pH si aumenta gradualmente con  $NH_3$  in agitazione  $\rightarrow$  precipitato con particelle + grosse

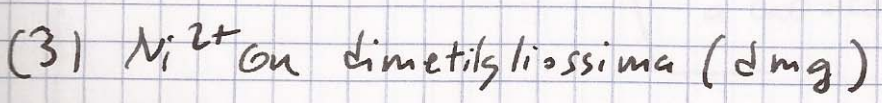
(iii) filtraggio su carta

(iv) ridisciolto in  $HCl$  per diluire le impurezze

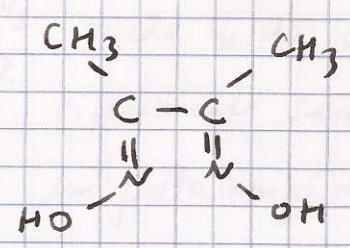
(v) di nuovo lenta aggiunta  $NH_3$  per riprecipitare  $Fe(OH)_3$

(vi) filtraggio su carta e lavaggio con  $NH_4NO_3$  soluzione 1%.

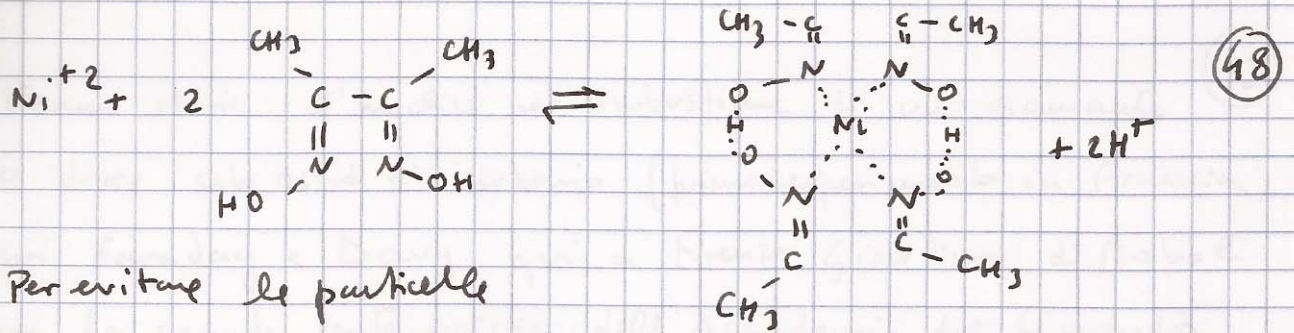
(vii) calcinazione elimina residui  $NH_3$  e  $NH_4NO_3$  e lascia tutto a  $Fe_2O_3$ .



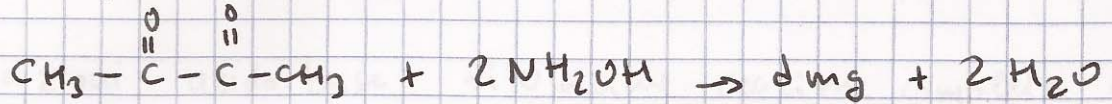
forma un complesso insolubile in  $H_2O$  ma finissimo e di difficile filtrazione.







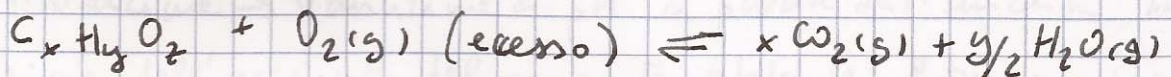
Per evitare le particelle fini si sceglie la strada della precipitazione lenta da fase omogenea:



Diacetile

(4)  $G^{2+}$  con  $C_2O_4^{2-}$  vedi esperienza di laboratorio.

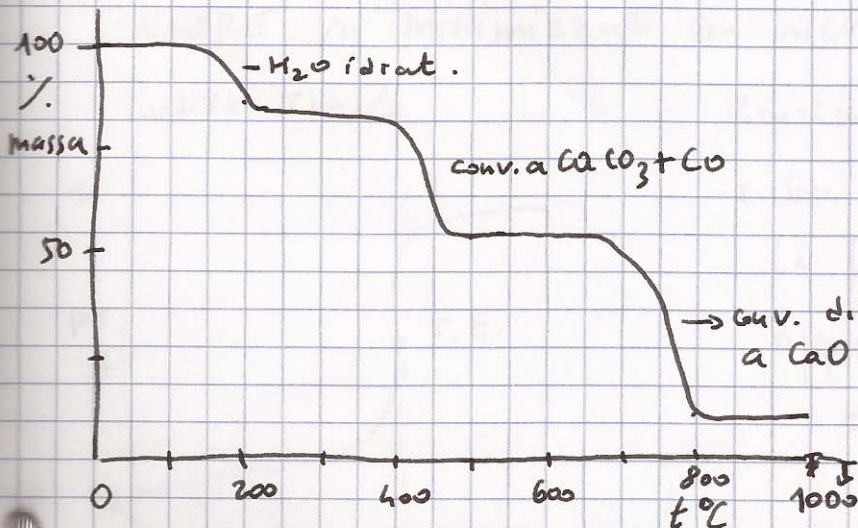
### ANALISI PER COMBUSTIONE



Si pesano i gas non i precipitati! Si fa adsorbire  $H_2O$  gas su cartuccia  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $CO_2$  su cartuccia di  $NaOH$  (si forma  $Na_2CO_3$ ). Si pesano le cartucce prima e dopo

### ANALISI TERMOGRAVIMETRA

Si segue la variazione di peso di un campione imponendo una rampa termica. Esempio  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  solido



Dalla stechiometria delle reazioni si ricavano i "salti" di % di massa.

Il sistema è diffeuziale perché c'è un riferimento sempre con un porta campioni vuoti.



Cenno storico: l'analisi per combustione di un diamante a dare solo ossidi di carbonio (primo esperimento in Francia) poi Faraday e Davy qui a Firenze Giardino di Boboli con la grande lente storica dell'Accademia del Cimento.

UNITA' DIDATTICA n.ro 16 (31<sup>a</sup> + 32<sup>a</sup> lezione: fine IV cfu)

Le titolazioni acido-base: titolazione reazione completa a stechiometria nota fra opportuno reagente ed analita.

Titolante = reagente di cui concentrazione perfettamente conosciuta.

Acido-base → uno è l'analita, l'altro il reagente. Curva di titolazione → variazione di pH a partire dall'analita in funzione dell'aggiunta del reagente titolante. P.to equivalenza = [reagente aggiunto] ≡ [analita].

Interessante fig. 12.1 pag. 300 Produzione acidi e basi annuo USA

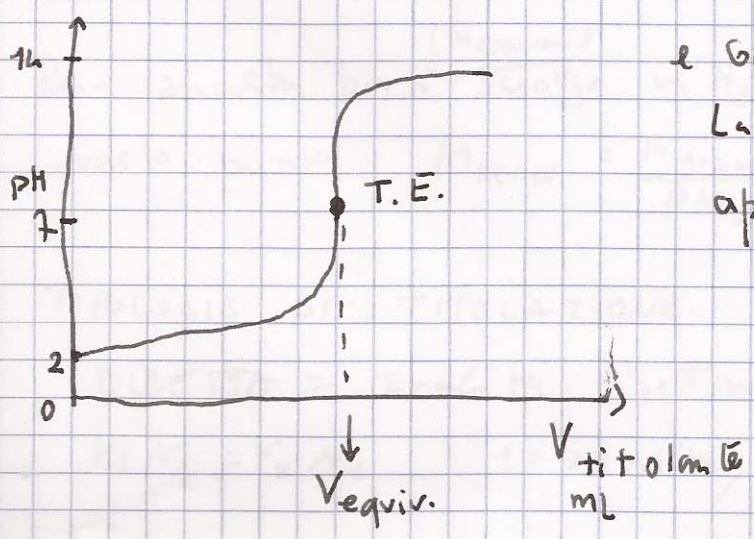
P.to equivalenza = quello REALE (T.E.)

P.to finale = quello vero che riusciamo ad apprezzare (T.F.)

$V_{T.F.} - V_E = \text{ERRORE DI TITOLAZIONE}$  (errore sistematico)

ERRORE va minimizzato con alcuni accorgimenti.

CURVA TIPICA



Reazioni acido-base molto veloci e con K<sub>eq.</sub> molto elevate.

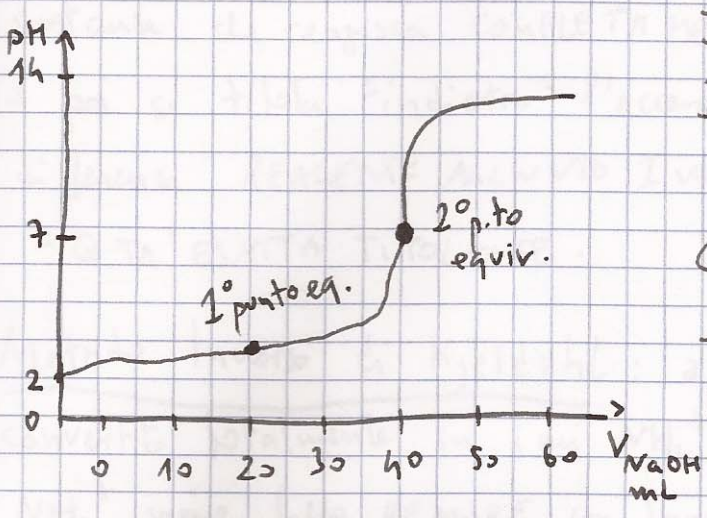
La formula fondamentale da applicare è  $C_{analita} V_{analita} = C_{titolante} \cdot V_{titolante}$

Attenzione ai biprotici e alle bibasiche



Esempio titolazione 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con titolante

NaOH 5,0 · 10<sup>-3</sup> M Supponiamo la curva sia quella sotto:



I punto  $H_2SO_4 + OH^- \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$   
 II punto  $HSO_4^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + SO_4^{2-}$   
 I non lo vedo perché  $K_a$  dell'acido coniugato di  $H_2SO_4$  ( $HSO_4^-$ ) troppo elevata.

La formula deve però essere:

$$2 [H_2SO_4] \cdot V_{H_2SO_4} = [NaOH] \cdot V_{NaOH}$$

Il "2" ci sta per la stechiometria. Se avessimo usato la normalità  $N$  no!  $V_1 N_1 = V_2 N_2$  dove  $N_{H_2SO_4} = 2 M_{H_2SO_4}$

$$[H_2SO_4] = \frac{[NaOH] \cdot V_{NaOH}}{2 V_{H_2SO_4}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = \frac{20}{2} \cdot 10^{-3} M = 10^{-2} M$$

### Altre applicazioni di titolazioni ACIDO-BASE.

Purezza di un campione acido o basico.

Analita  $x$  grammi sciolto in  $H_2O$  e trovo  $M_{fittizia}$   
 Faccio titolazione e trovo  $M_{reale} < M_{fittizia}$  dalla differenza  
 ricavo la purezza in %. **PURCHE' LE IMPUREZZE SIANO TUTTE INERTI RISPETTO AL TITOLANTE.**

Determinazione di masse molecolari di acidi o basi.

Peso analita puro <sup>(m grammi)</sup>  $V_{sciolto}$  in  $H_2O$  e trovo  $M_{REALE}$  a questo punto  
 $M_{REALE} = \frac{m \text{ grammi}}{PM_{andite}} \cdot \frac{1}{V(L)}$

### TIPOLOGIE DI TITOLAZIONE.

DIRETTA = analita direttamente con titolante e poi  
 $V_1 N_1 = V_2 N_2$  1 = analita; 2 = titolante



TITOLAZIONE INVERSA: quando la diretta è lenta o la

Sua  $K_{eq}$  non è troppo elevata  $\rightarrow$  si aggiunge un eccesso di una sostanza che reagisca **COMPLETEMENTE** e **VELOCEMENTE** con l'ANALITA e poi si titola "indietro" l'eccesso di reagente aggiunto e dalla differenza **REAGENTE AGGIUNTO I VOLTA - ECCESSO REAGENTE** = Q.TA' ESATTA TITOLANTE.

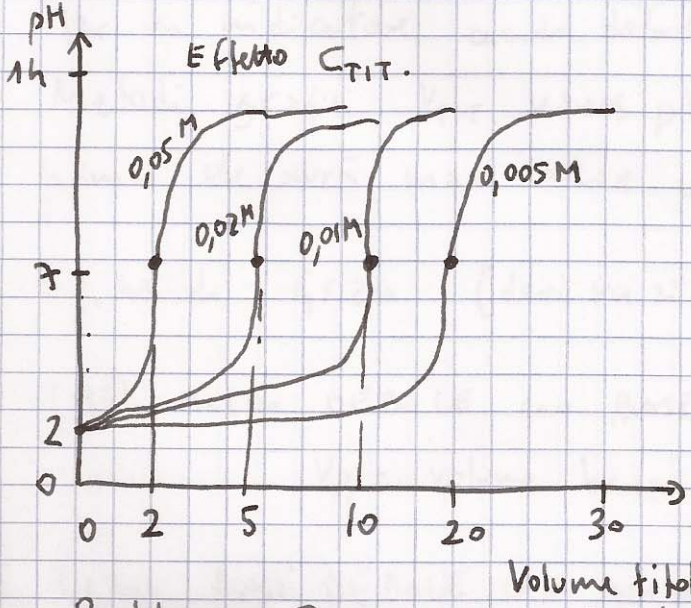
Metodo Inverso di Kjeldahl: azoto di campioni organici convertito totalmente in ioni  $NH_4^+$  per digestione con  $H_2SO_4$ .

$NH_4^+$  viene fatto REAGIRE con largo eccesso di NaOH concentrata e quindi  $NH_4^+ \rightarrow NH_3$  totale raccolta e convertita totalmente in  $NH_4Cl$  in eccesso di  $NH_4Cl$  si MISURA l'HCl avanzato!!

Creazione di soluzioni di standard non primari (es. HCl e NaOH non sono standard primari) mediante titolazione con STANDARD PRIMARI (es. idrogenoftalato di  $K^+$  per NaOH e  $Na_2CO_3$  per HCl).

Tab 12.1 Standard primari per titolazioni acido-base in  $H_2O$

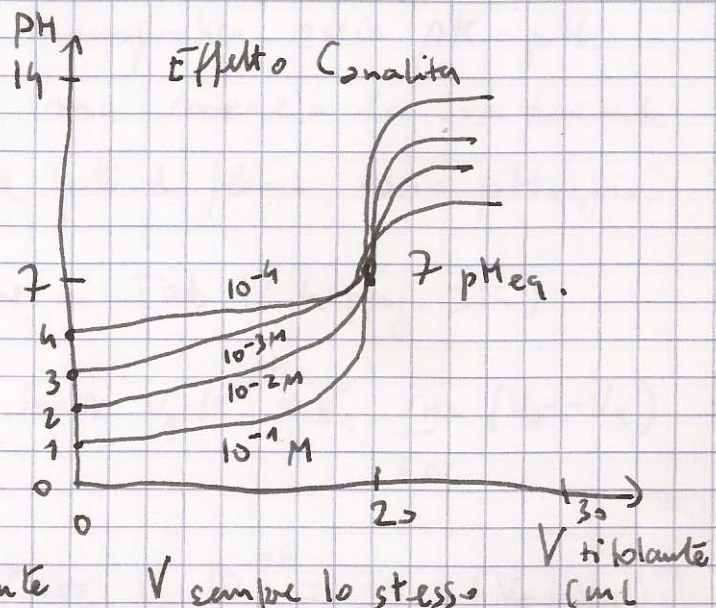
Effetti concentrazione del titolante e dell'analita



Raddoppio  $C_{TIT.}$  dimezza  $V_{TIT.}$

Volume titolante (mL)

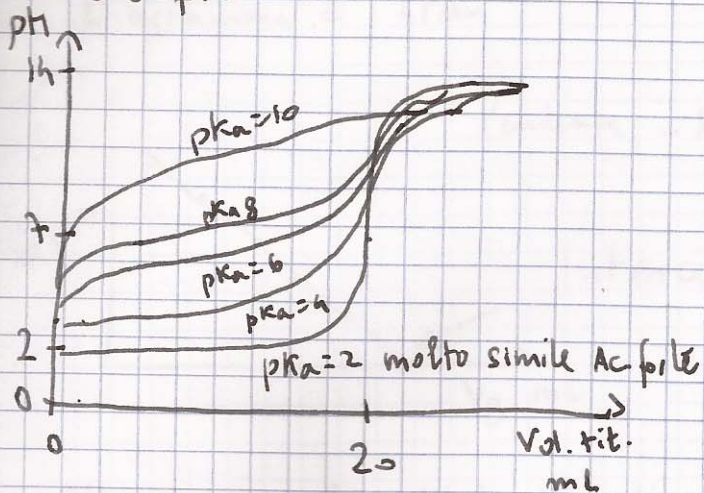
ES ACIDO CANBASE



V sempre lo stesso Cambia pH partenza e arrivo

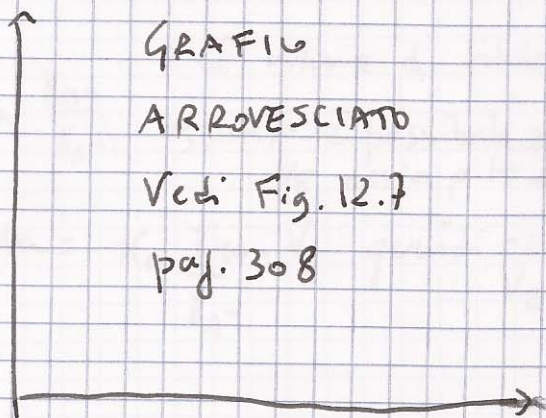


Effetto del  $pK_a$  su titolazione  
HA debole monoprotico con  
base forte



Effetto del  $pK_b$  su titolazione  
BOH debole monobasica  
con acido forte

(52)



Determinazione p. to finale.

Con un pH-metro facendo attenzione che in prossimità del punto finale la pendenza della curva cresce molto e quindi aggiunte piccole. Più comuni indicatori colorimetrici acido-base  $H_2In \rightleftharpoons 2H^+ + In^{2-}$  fenolftalina es.  
incol. rosso

Tab. 12.3 pag. 311 molti indicatori.

Scelta dell' indicatore  $pK_a$  molto vicino a pH equiv.

In fatti viraggio  $\rightarrow [H_2In] = [In^{2-}]$  ossia  $K_{eq} = [H^+]^2$

Per un indicatore acido debole monoprotico ossia  $pK = pH$ .

Metodi grafici  $V_{TIT.}$  versus pH ma meglio la sua derivata prima che avrà max valore nel p.to di flesso, ossia pHequiv.

Eq. di Gren (derivazione in Tab. 12.4 pag. 314)

TITOL. ACIDO DEBOLE con BASE FORTE  $V_B \cdot 10^{-pH} = K_a \cdot \frac{V_{HA}}{\delta_{A^-}} (V_E - V_B)$   
 $V_B =$  volume base

TITOL. BASE DEBOLE con ACIDO FORTE  $V_A \cdot 10^{pH} = \frac{\delta_B}{K_a \delta_{BH^+}} (V_E - V_A)$