

METODI POTENZIOMETRICI

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELETTRODI

Gli elettrodi impiegati per la misura dell'attività di un certo analita sono chiamati **elettrodi indicatori**. *Un elettrodo indicatore ideale dovrebbe rispondere rapidamente e in modo riproducibile ad ogni variazione di attività dell'analita in esame.* In pratica è spesso possibile che un elettrodo di misura risponda anche a variazioni di attività di altre specie, che non sia cioè perfettamente specifico, o che risponda solo lentamente.

Per misurarne il potenziale, gli elettrodi indicatori devono essere accoppiati ad un **elettrodo di riferimento**, cioè ad un elettrodo a potenziale noto, E_{rif} , in modo che dal valore sperimentale della differenza di potenziale misurata ai capi della cella elettrochimica così realizzata, DE , si possa risalire per differenza al potenziale dell'elettrodo indicatore. *Gli elettrodi di riferimento ideali dovrebbero avere un potenziale noto e costante (anche qualora la cella sia attraversata da una corrente elettrica di bassa intensità) oltre che indipendente dalla composizione della soluzione in cui deve essere immerso.*

Entrambi i tipi di elettrodi dovrebbero essere di facile costruzione e robusti. Non tutte queste condizioni possono essere rispettate rigorosamente.

ELETTRODI: CLASSIFICAZIONE

Gli elettrodi sono classificabili come:

- elettrodi di I^a e II^a specie,
- elettrodi di ossidoriduzione,
- elettrodi a membrana.

Gli elettrodi di I^a specie M / M^{n+}

sono costituiti da un metallo immerso in una soluzione di suoi ioni. La corrispondente reazione elettrodica è la seguente



L'elettrodo di zinco e quello di rame usati nella pila Daniell sono di I^a specie.

L'equazione di Nernst per questi elettrodi è del tipo:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log(a_{M^{n+}})$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log[M^{n+}]$$

Il potenziale degli elettrodi di I^a specie dipende quindi dall'attività dei cationi del metallo che costituisce l'elettrodo.

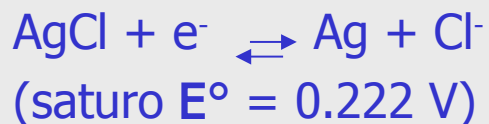
Ad esempio, un elettrodo di I^a specie ad Ag/Ag^{+} può essere utilizzato per misurare il pAg nel corso di una titolazione di precipitazione dei cloruri.

Gli elettrodi di II^a specie $M/M_xA_y(s)/A^{x-}$

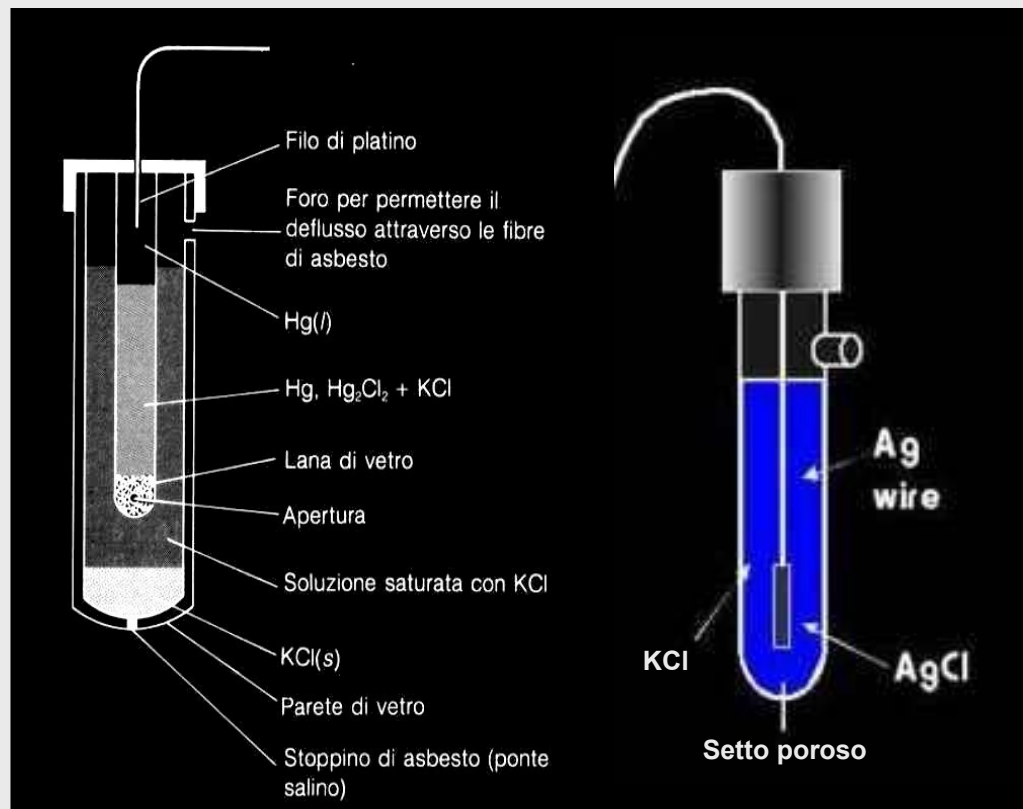
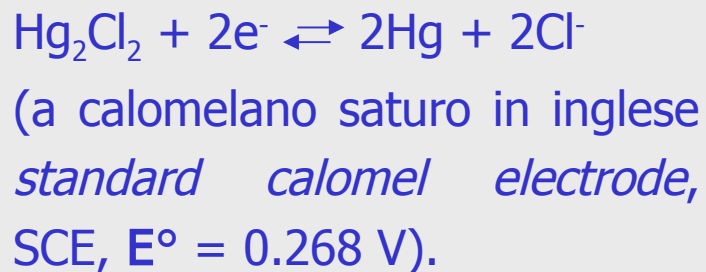
sono costituiti da un metallo ricoperto da un suo sale poco solubile e immerso in una soluzione contenente l'anione del sale poco solubile.

Due esempi importanti sono:

Ag/AgCl/Cl⁻



Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻



Dalle reazioni elettrodiche è facile ricavare le equazioni di Nernst

$$E_{(\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-)} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Cl}^-)} = E^\circ_{(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\text{Cl}^-)} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

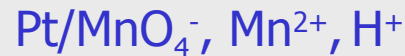
Il potenziale degli elettrodi di II^a specie dipende quindi dall'attività degli anioni del sale poco solubile.

Gli elettrodi di II^a specie sono usati spesso come elettrodi di riferimento.

Si pensi ad un elettrodo ad Ag/AgCl/Cl⁻ immerso in una soluzione satura di KCl: dato che la concentrazione di cloruro è costante in quanto determinata dal prodotto di solubilità del KCl, il potenziale elettrodico è costante (e tale rimane ammesso che l'elettrodo non venga attraversato da una quantità di corrente così elevata da modificare significativamente la concentrazione del cloruro).

Alla temperatura di 25°C, il potenziale degli elettrodi a Ag/AgCl/Cl⁻ in KCl saturo, 1,0 M e 0,1 M è uguale a 0.1989 V, 0.2272 V e 0.2901 V, rispettivamente, mentre quello degli elettrodi a calomelano in KCl saturo, 1,0 M e 0,1 M è uguale a 0.2444 V, 0.2824 V e 0.3358 V, rispettivamente.

Gli elettrodi metallici inerti per sistemi redox sono costituiti da un conduttore metallico inerte (Pt, Au) immerso in una soluzione contenente entrambe le specie di una coppia di ossidoriduzione. Due elettrodi di ossidoriduzione sono i seguenti:



Le corrispondenti reazioni elettrodiche sono:



e le equazioni di Nernst sono

$$E_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Mn}} = E^\circ_{\text{Mn}} + \frac{0.059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Gli *elettrodi a gas* sono elettrodi di ossidoriduzione nei quali uno dei componenti della coppia di ossidoriduzione è presente allo stato gassoso a pressione e temperatura ambiente. L'*elettrodo a idrogeno* è il più noto tra quelli a gas.

Gli **elettrodi a membrana** sono elettrodi strutturalmente diversi da tutti quelli finora descritti. In questo contesto è sufficiente sapere che una cella per misure di pH mediante elettrodo a vetro può essere schematizzata come segue

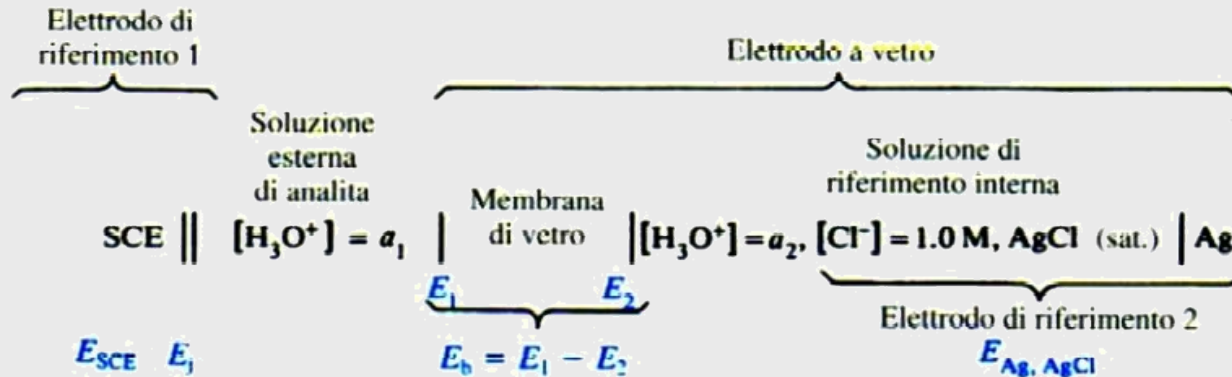


Diagramma di una cella elettrodo a vetro/calomelano per la misura del pH.

All'interno dell'elettrodo a vetro è contenuto un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl/Cl⁻, che pesca nella soluzione di riferimento di HCl 0,1 M saturata con KCl. La membrana di vetro separa la soluzione interna da quella esterna. Il circuito viene chiuso da un secondo elettrodo di riferimento a calomelano o ad Ag/AgCl/Cl⁻, immerso nella stessa soluzione a pH incognito tramite un ponte salino. La differenza di potenziale misurata è quella tra l'elettrodo di riferimento interno e quello esterno. Tale ddp dipenderà principalmente dalla differente concentrazione degli ioni H⁺ fra la soluzione interna di HCl e la soluzione in cui si immerge l'elettrodo.

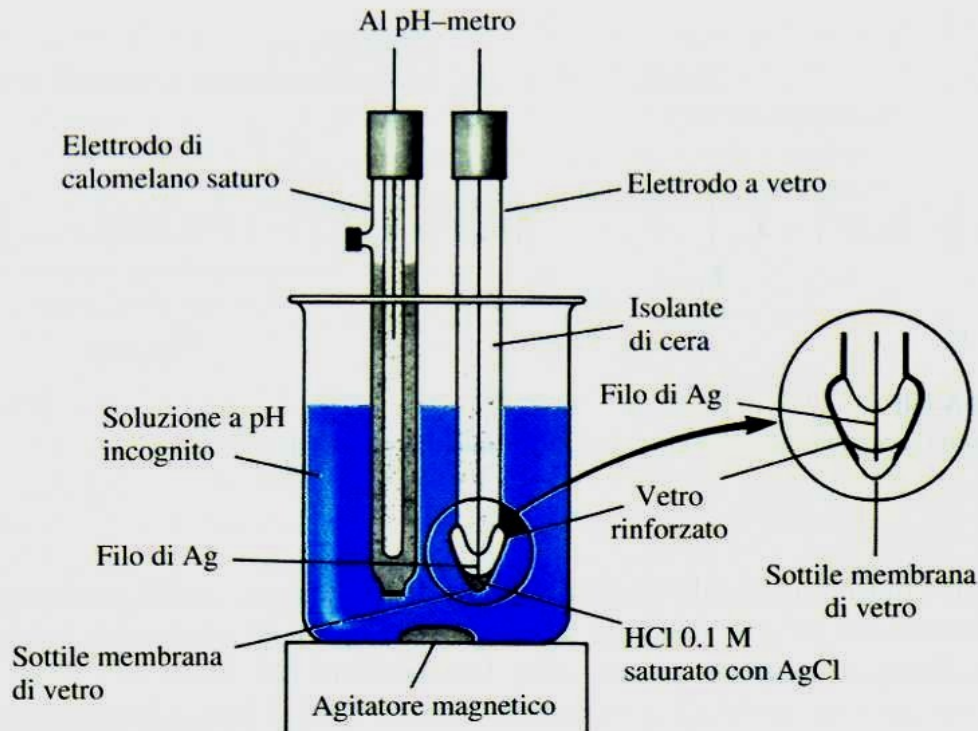


Figura 18-9

Tipico sistema di elettrodi per la misura del pH.

La cella di misurazione può essere congegnata in modo tale che il secondo elettrodo di riferimento sia contenuto nello stesso corpo dell'elettrodo a vetro: in tal caso l'elettrodo a vetro risultante si dice combinato e, in effetti, è una cella elettrochimica, non un semplice elettrodo (la misurazione avviene immergendo nella soluzione il solo elettrodo combinato).



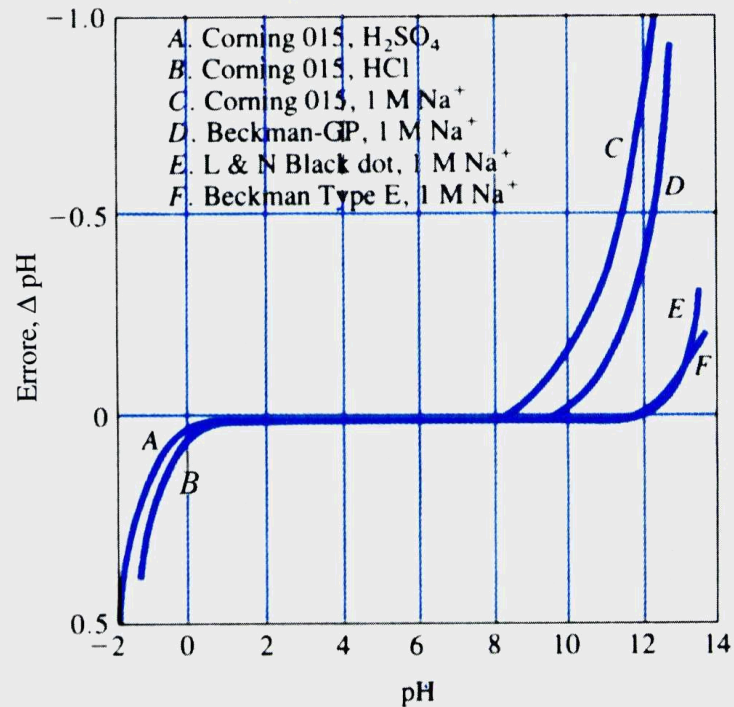
Errore alcalino ed errore acido

In soluzione basica l'elettrodo a vetro risponde sia agli ioni idrogeno che agli ioni dei metalli alcalini. Quindi a pH elevati, diversi a seconda della composizione della membrana di vetro, l'elettrodo a vetro tende a misurare un'attività di ioni idrogeno maggiore di quella vera (un pH minore di quello vero),

Un errore opposto viene osservato a pH molto bassi, anche se la spiegazione è piuttosto complessa.

L'errore acido è dovuto allo scambio di anioni e, in parte, a fenomeni di disidratazione della membrana.

Gli errori alcalino e acido sono evidenziati nella Figura qui a lato.



MISURE POTENZIOMETRICHE DEL pH CON ELETTRODO A VETRO

Gli elettrodi a vetro sono uno strumento notevolmente versatile per la misura del pH nelle condizioni più diverse:

- possono essere usati in soluzioni contenenti ossidanti forti, riducenti forti, proteine e gas;
- possono essere usati per determinare il pH di fluidi viscosi o anche semisolidi;
- per applicazioni speciali sono disponibili microelettrodi per la misura del pH in una goccia (o meno) di soluzione, nella cavità di un dente, o nel sudore sulla pelle, o che permettono la misura del pH all'interno di una cellula vivente, elettrodi robusti da inserire in un flusso di liquido corrente per garantire un monitoraggio continuo del pH (on-line);
- elettrodi miniaturizzati possono essere ingeriti per misurare l'acidità del contenuto dello stomaco (l'elettrodo di calomelano viene tenuto in bocca).

Recentemente è apparso sul mercato un nuovo tipo di elettrodo per pH a stato solido. I vantaggi di questo tipo di elettrodo rispetto all'elettrodo a vetro sono la piccola dimensione, la robustezza, la rapidità di risposta ed una bassa impedenza di uscita.

Nonostante la misurazione del pH sia forse la più comune in campo chimico, essa è soggetta a numerosi tipi di errore.

- **L'errore alcalino.** L'elettrodo a vetro ordinario diventa sensibile agli ioni di metalli alcalini e dà letture basse a valori di pH maggiori di 9.
- **L'errore acido.** I valori registrati dall'elettrodo a vetro tendono ad essere un po' alti quando il pH è inferiore a circa 0.5. Disidratazione.
- **La disidratazione.** Una membrana disidratata può provocare una irregolare prestazione dell'elettrodo.
- **La forza ionica insufficiente.** Si è trovato che errori significativi (di 1 o 2 unità di pH) si hanno per misure di pH di campioni a bassa forza ionica, come l'acqua di lago o di torrente. È stato dimostrato che la fonte primaria di tali errori è l'irriproducibilità dei potenziali di giunzione.
- Una importante fonte di incertezza che non si può correggere è la **variazione nel potenziale di giunzione** risultante da differenze di composizione tra lo standard e la soluzione incognita.
- **Il pH dei tamponi standard.** Qualsiasi imprecisione nella preparazione del tampone usato per la calibrazione o qualsiasi cambiamento nella sua composizione durante la conservazione provoca un errore nelle successive misure del pH. L'azione dei batteri sui componenti di un tampone organico costituisce una comune causa di deterioramento.

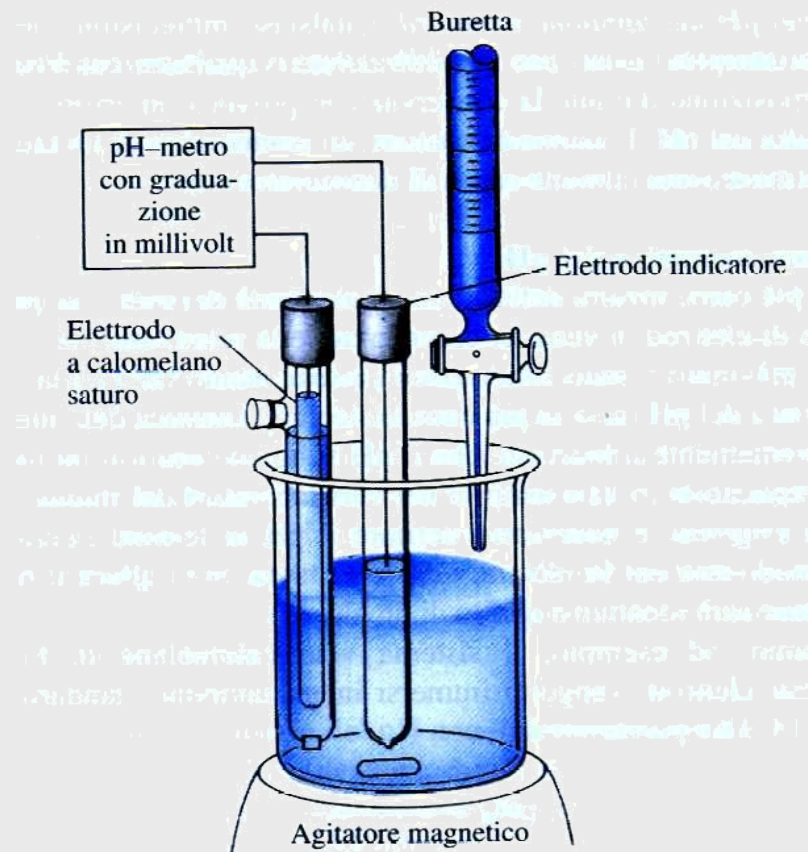
TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE

Le titolazioni potenziometriche sono eseguite misurando il potenziale di un elettrodo reversibile ad un certo analita durante la sua titolazione con un opportuno reagente. Si può quindi costruire direttamente la curva Potenziale/Volume di titolante.

Le titolazioni potenziometriche forniscono dati più attendibili di quelli forniti dalle titolazioni che usano indicatori chimici, e sono inevitabili quando si devono eseguire in soluzioni colorate o torbide e per ricercare la presenza di specie insospettate.

Queste titolazioni sono anche facilmente automatizzabili.

Le titolazioni potenziometriche manuali, d'altro canto, hanno lo svantaggio di essere più lunghe di quelle che coinvolgono gli indicatori.





Un titolatore automatico altro non è che una pompa, capace di erogare volumi controllati di liquido (titolante), accoppiata con un voltmetro elettronico che permette di misurare il potenziale di un elettrodo indicatore dopo ogni aggiunta automatica di titolante.

Nel caso di una titolazione acido-base, l'elettrodo indicatore è un normale elettrodo a vetro, per una di precipitazione degli alogenuri si usa un elettrodo ad Ag/AgCl.

Il titolante viene aggiunto automaticamente in grandi incrementi all'inizio della titolazione ed in incrementi via via più piccoli quando ci si avvicina al punto finale (come indicato da maggiori cambiamenti nella risposta per unità di volume).

I metodi per determinare il punto finale di una titolazione potenziometrica sono diversi.

Il più semplice implica la costruzione del diagramma del potenziale in funzione del volume di reagente, come nella figura sotto a sinistra: il punto di mezzo del salto di potenziale viene stimato ad occhio e preso come punto finale.

Alternativamente si può calcolare (anche automaticamente) la derivata I^a (figura al centro) o II^a (figura a destra) della curva di titolazione, rendendo più precisa la rilevazione del punto di arresto.

