

Natura dei segnali/dati utilizzati nei principali metodi di analisi

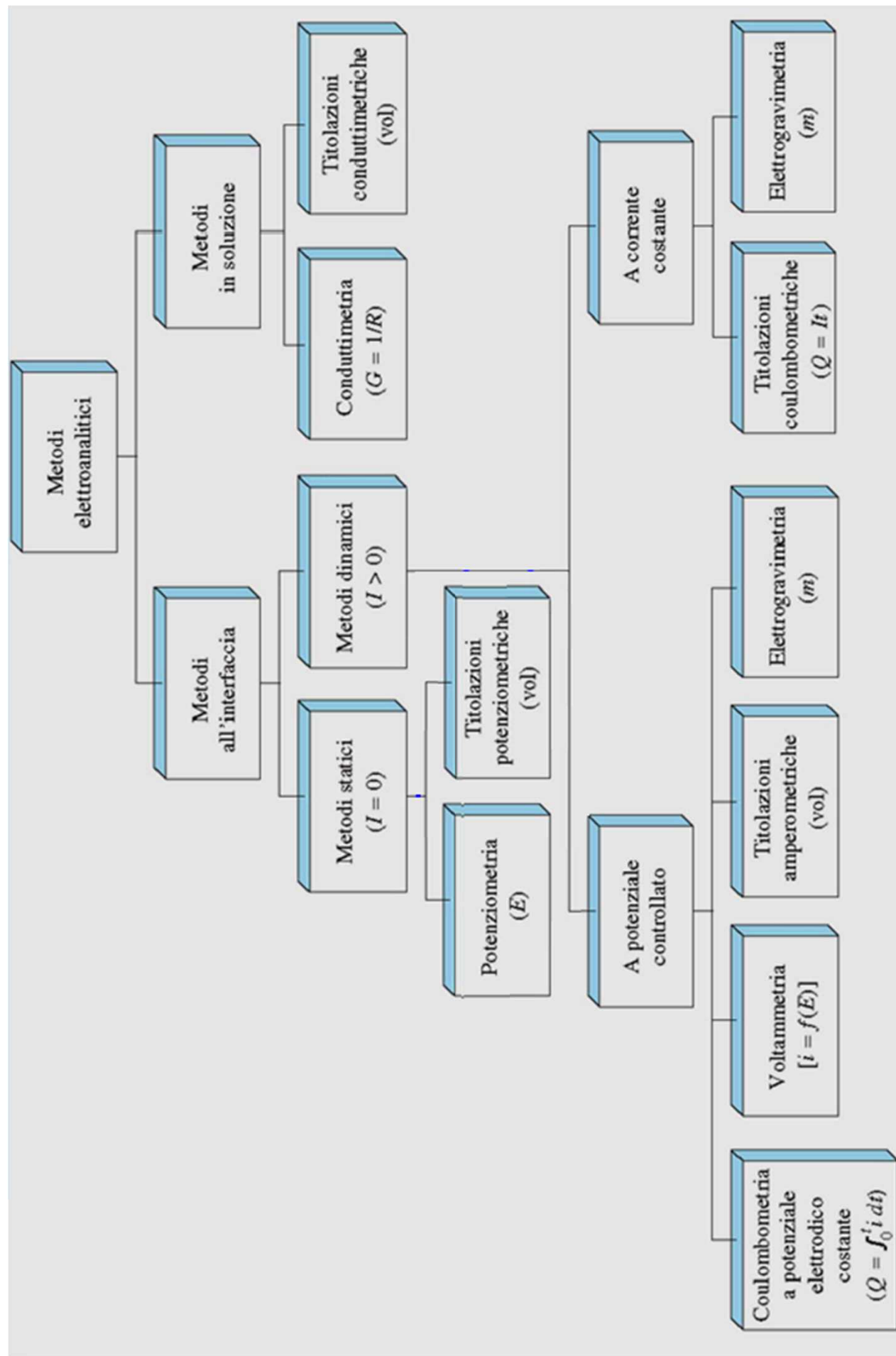
Segnale/dato	Metodo
Volume	Volumetria (titolazioni)
Massa	Gravimetria
Emissione di radiazione	Spettroscopia di emissione (di radiazione X, UV, visibile, di elettroni Auger, di fotoelettroni); fluorescenza, fosforescenza,
Assorbimento di radiazione	(Spettro)fotometria (raggi X, UV, visibile, IR); spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)
Diffrazione di radiazione	Diffrazione di raggi X e di elettroni
Rapporto massa/carica	Spettrometria di massa (MS)
Grandezze elettriche	Potenziometria (potenziale), coulombometria (carica), polarografia/voltammetria/amperometria (corrente), conduttimetria (conducibilità)



Principi fondamentali, la strumentazione e le principali applicazioni dei più importanti metodi della **Chimica Elettroanalitica**, branca della Chimica Analitica che sfrutta la misura di grandezze elettriche (potenziale, carica, corrente) per ottenere informazioni qualitative e quantitative su specie chimiche

Materiale tratto da Prof. Nicola Cioffi – Università di Bari
<http://www.chimica2.uniba.it/index7e40.html?q=docenti&from=10>

Wiki: tecniche analitiche elettrochimiche presentano il vantaggio di esser spesso specifiche nei confronti di particolari stati di ossidazione di un elemento, Nelle tecniche elettroanalitiche di norma ciò che si misura è l'attività (concentrazioni attive, o efficaci) piuttosto che la concentrazione



La **potenziometria** è generalmente l'insieme dei [metodi analitici](#) che si basano sulla misura della [differenza di potenziale](#) di una [cella galvanica](#) in condizione di assenza di [corrente](#). La tipica strumentazione utilizzata in potenziometria comprende un [elettrodo di riferimento](#), il cui potenziale deve essere noto, costante nel tempo e indipendente dalla composizione della [soluzione](#) contenente l'analita in cui è immerso, un [elettrodo di lavoro](#) (o indicatore), la cui risposta dipende dalla [concentrazione](#) dell'analita, e infine un dispositivo per la misura del potenziale che può essere rappresentato da un [potenziometro](#) di Poggendorf o un moderno [voltmetro](#) elettronico.

La **voltammetria** è una categoria di metodi [elettroanalitici](#) usati in [chimica analitica](#) e in vari processi industriali; in voltammetria viene misurata l'intensità di [corrente elettrica](#) che scorre all'interno di una [cella elettrochimica](#) al variare della [differenza di potenziale](#) imposta ai capi della cella.^[1] Da tali misurazioni è possibile determinare la natura e la quantità dell'[analita](#) posto all'interno della cella elettrochimica.^[1]

La **polarografia** è una tecnica [elettroanalitica](#) che permette di condurre delle analisi qualitative e quantitative tramite la misurazione della [corrente](#) che fluisce in una [cella elettrochimica](#) durante un'[elettrolisi](#) a [voltaggio](#) controllato. Rappresenta una variante della [voltammetria](#), dalla quale si differenzia per l'utilizzo di un [elettrodo di lavoro](#) a mercurio.

L'**amperometria** è una particolare misura [voltammetrica](#) effettuata a [potenziale](#) imposto, in cui la [corrente](#) misurata è proporzionale alla [concentrazione](#) dell'[analita](#) elettroattivo. La principale applicazione di questa tecnica è quella di rivelazione del punto finale nelle [titolazioni](#), si parla quindi di [titolazione amperometrica](#). Altri usi sono rappresentati dai [sensori](#) amperometrici e dai rivelatori [cromatografici](#). La misura della corrente senza imporre una differenza di potenziale dall'esterno è detta invece [galvanometria](#).

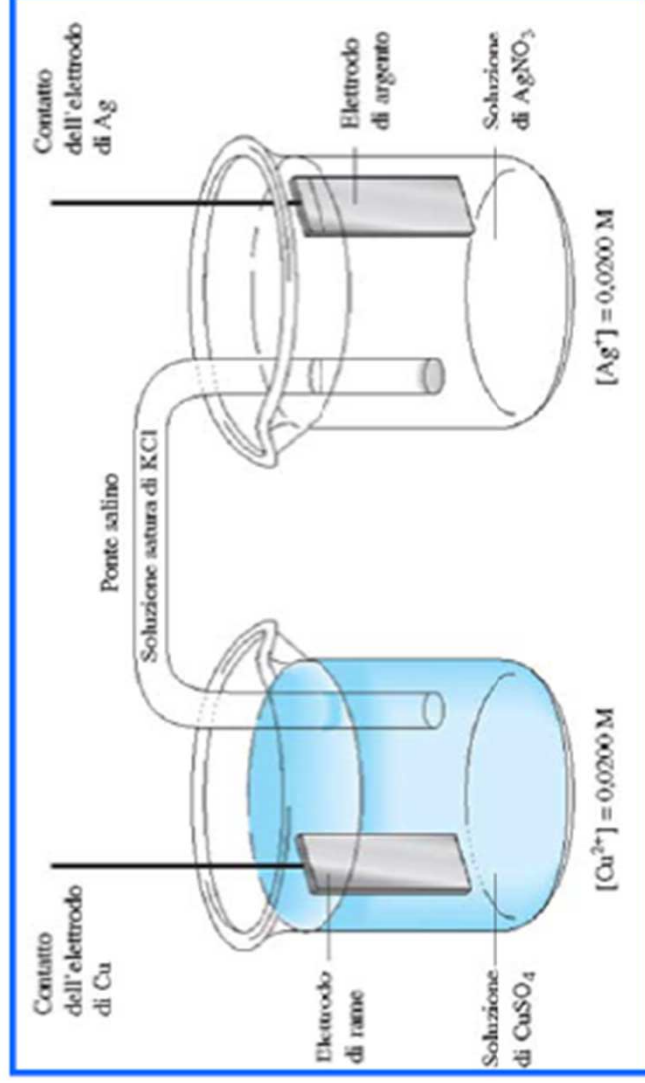
La **conduttimetria** è una tecnica di [analisi elettrochimica](#) che misura la [conducibilità](#) degli [ioni](#) presenti in [soluzione](#).

La **coulombometria**, nota anche come **coulometria**, è una tecnica [elettroanalitica](#) che consiste in una [elettrolisi](#) completa dell'[analita](#), si tratta quindi di un metodo distruttivo del campione. La determinazione quantitativa avviene misurando la quantità di [carica elettrica](#) che è proporzionale alla quantità di sostanza elettroattiva, l'analisi può essere effettuata in due modi: tenendo fisso il potenziale di lavoro oppure la corrente. Se l'elettrolisi produce un solido si può misurarne la [massa](#), si parla in questo caso di [elettrogravimetria](#).

L'**elettrogravimetria** è una metodica [elettroanalitica](#) che permette di determinare quantitativamente, in modo molto [accurato](#), il contenuto in [metallo](#) di un campione portato in [soluzione](#) acquosa. In termini pratici si tratta di una [elettrolisi](#) effettuata a *potenziale catodico controllato*, ovvero a *corrente costante*, collegando al [catodo](#) un terzo [elettrodo](#) che funge da [elettrodo di riferimento](#). In questo modo è possibile aumentare il [potenziale](#) del catodo per compensare la diminuzione di [corrente](#) dovuta alla minore [concentrazione](#) della soluzione in seguito all'avanzamento del processo elettrolitico. Un accurato controllo del potenziale applicato al catodo permette di effettuare l'analisi elettrogravimetrica di una miscela di [cationi](#) metallici. La quantità di metallo solido ottenuto viene determinata dalla differenza tra il peso del catodo, lavato con [etanolo](#) e seccato in stufa, dopo elettrogravimetria e il peso iniziale dello stesso elettrodo.

L'**elettroforesi** è una tecnica analitica e separativa basata sul movimento di [particelle elettricamente cariche](#) immerse in un [fluido](#) per effetto di un [campo elettrico](#) applicato mediante una coppia di [elettrodi](#) al fluido stesso.

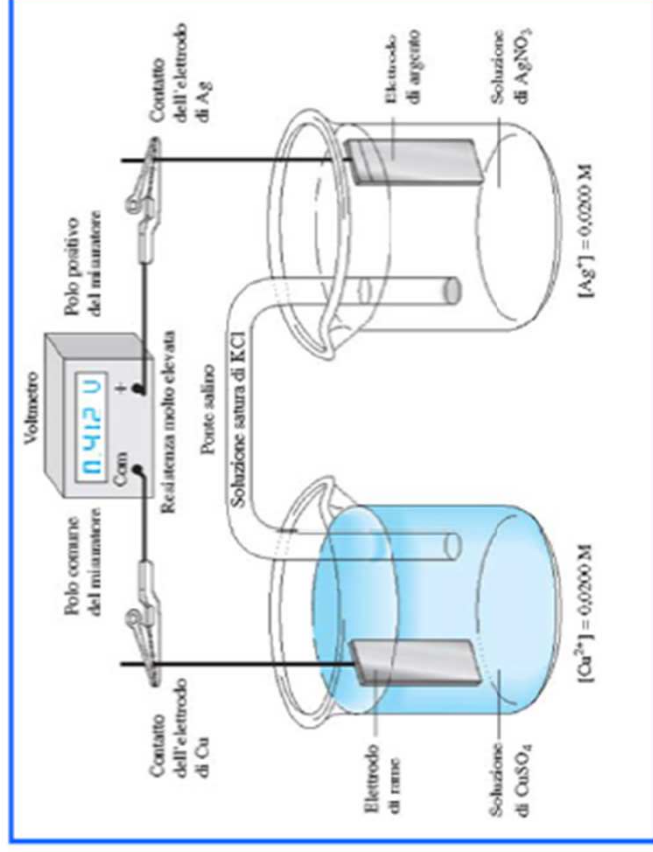
Celle elettrochimiche



Una cella elettrochimica (a corrente continua) è costituita da **2 elettrodi** (rappresentati da lamine, barre, fili realizzati in materiale conduttore), ciascuno dei quali è immerso in una **opportuna soluzione di elettrolita**.

Requisiti per il **funzionamento della cella (passaggio di corrente)** sono:

- 1) connessione dei contatti dei due elettrodi attraverso un conduttore esterno;
- 2) connessione fra le due soluzioni elettrolitiche (ponte salino) per consentire il movimento di ioni;
- 3) possibilità di un trasferimento di elettroni da/verso i due elettrodi

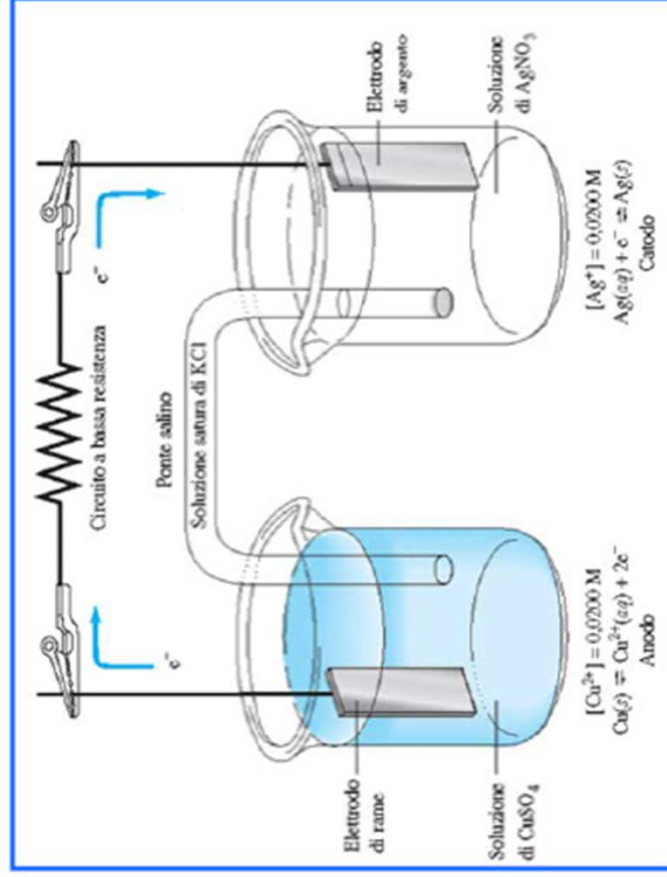


Se si collegano i contatti della cella precedente ai due poli di un voltmetro ad alta resistenza (in modo che l'intensità di corrente che circola al suo interno sia trascurabile) sarà possibile osservare una differenza di potenziale:

la cella elettrochimica in questione può comportarsi da **pila o cella galvanica**

Celle galvaniche

In una **cella galvanica** (pila) una reazione redox può essere sfruttata per generare una corrente elettrica:



riduzione

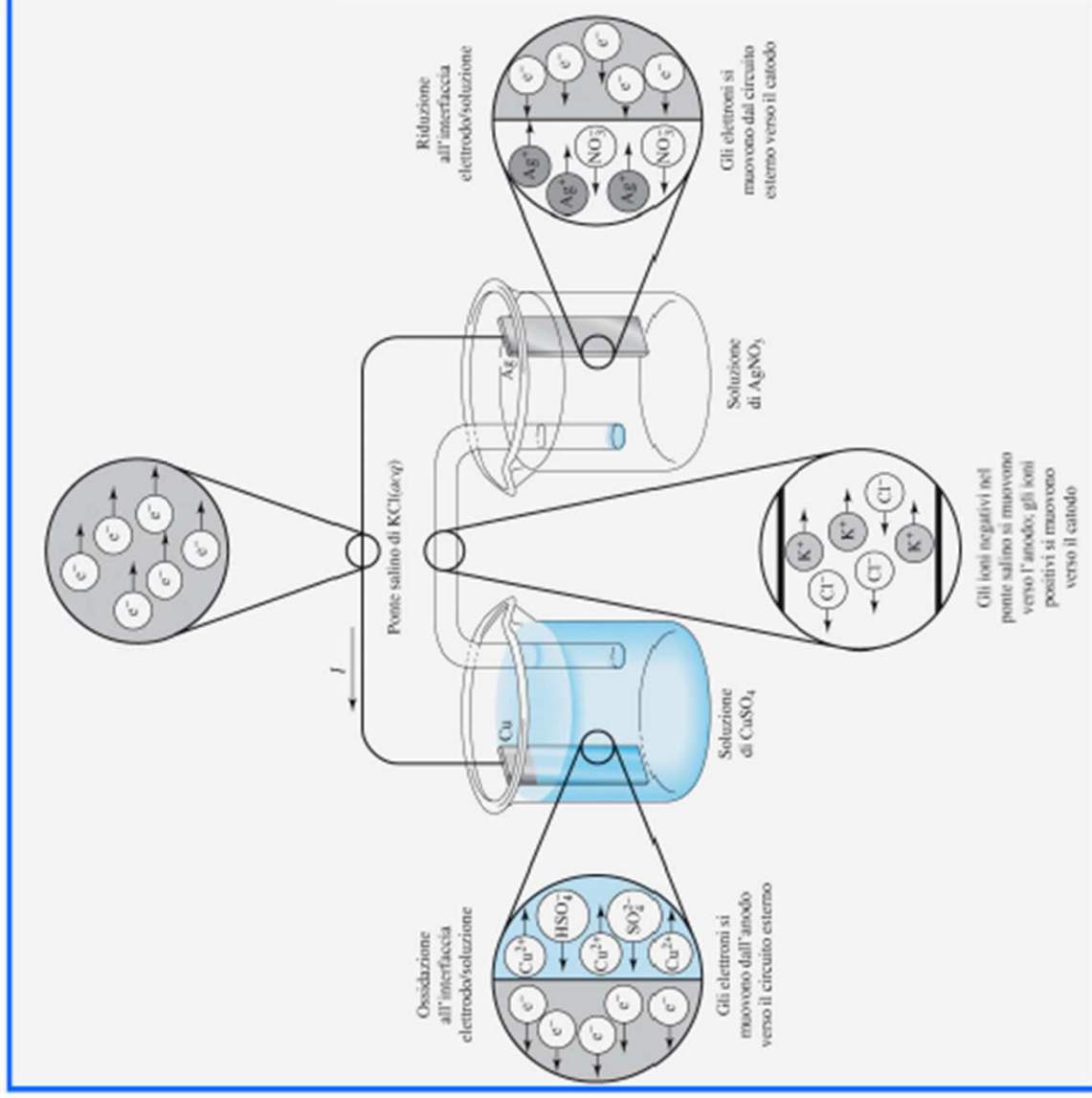
ossidazione

Conduzione nelle celle galvaniche

La conduzione nella cella è assicurata dagli elettroni nel circuito esterno e dagli ioni nelle due soluzioni e nel ponte salino.

Si noti che, per convenzione, il verso della corrente elettrica, I , è opposto a quello degli elettroni.

Gli ioni presenti nel ponte salino si spostano anche per compensare gli sbilanciamenti ionici nelle due semicelle.



La forza elettromotrice della pila, ΔE , ossia la tensione misurabile a circuito aperto, è correlata al ΔG della reazione redox:



dove F è la costante di Faraday (96485 Coulomb) mentre n è il numero di elettroni coinvolti nel processo redox (2 nell'esempio mostrato)

$$\text{D'altra parte } \Delta G = RT \ln Q - RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{dove } Q = \frac{(a_{\text{Ag(s)}})^2 (a_{\text{Cu}^{2+}})}{(a_{\text{Ag}^+})^2 (a_{\text{Cu(s)}})}$$

mentre K_{eq} è la costante di equilibrio.

Eguagliando le due equazioni si può esprimere in modo alternativo ΔE :

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Il termine $\frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$ si definisce forza elettromotrice (f.e.m.) standard della cella galvanica, ΔE_0 .

La forza elettromotrice della cella galvanica si può quindi esprimere con la relazione:

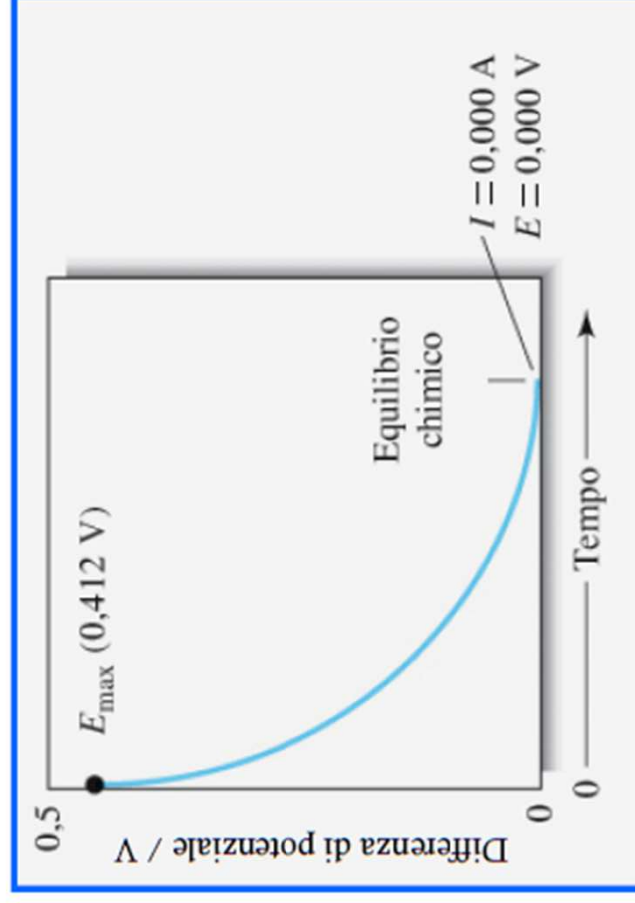
$$\Delta E = \Delta E_0 - (RT/nF) \ln \frac{(a_{\text{Ag}(s)})^2 (a_{\text{Cu}^{2+}})}{(a_{\text{Ag}^+})^2 (a_{\text{Cu}(s)})}$$

Se si consente il passaggio di elettroni fra i due elettrodi la reazione redox potrà proseguire.

Nel caso specifico l'attività degli ioni Ag^+ diminuisce, mentre quella degli ioni Cu^{2+} aumenta.

Nel complesso il termine che si sottrae da ΔE_0 aumenta in valore assoluto fino a portare alla condizione in cui $\Delta E = 0$.

La reazione redox giunge così all'equilibrio e la pila "si scarica".



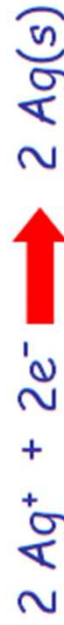
Semicelle e potenziali elettrodi

La reazione redox in una cella elettrochimica si può considerare anche come somma delle due semireazioni associate alle due semicelle e la forza elettromotrice si può considerare derivante dalla differenza di due potenziali elettrodi.

Per convenzione stabilita dalla IUPAC (Riunione del 1953 a Stoccolma),

$$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$$

Nel caso specifico, quindi, risulta:



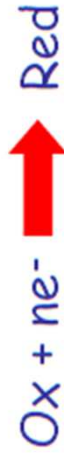
$$E_{\text{cat}} = E_0^{\text{cat}} - (RT/nF) \ln (a_{\text{Ag}(s)})^2 / (a_{\text{Ag}^+})^2$$

$$E_{\text{an}} = E_0^{\text{an}} - (RT/nF) \ln (a_{\text{Cu}(s)}) / (a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$\Delta E_0 = E_0^{\text{cat}} - E_0^{\text{an}}$$

E_0 rappresenta il potenziale elettrodo standard della coppia redox

Per la generica semireazione redox:



si può esprimere il potenziale (di riduzione) elettrodico con l'equazione:

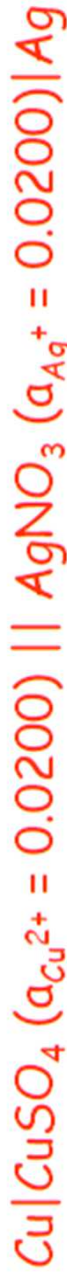
$$E = E_0 - (RT/nF) \ln a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}}$$

Equazione di Nerst

La cella elettrochimica può dunque essere considerata come accoppiamento fra due **semicelle**, ciascuna caratterizzata da un suo potenziale elettrodico.

La **notazione convenzionale delle celle elettrochimiche** prevede l'indicazione delle specie redox presenti, con le relative attività (per le fasi solide omogenee $a = 1$), separate da barre verticali, una per ogni interfaccia (ossia separazione fra fasi diverse) presente. L'eventuale ponte salino è rappresentato da una doppia barra.

Nel caso della cella descritta si ha:



In base alla definizione IUPAC, il potenziale elettrodico di una coppia redox misura la tendenza a ridursi della specie ossidata della coppia stessa.

In altri termini, il potenziale misura la tendenza degli elettroni a passare dall'elettrodo ad una specie in soluzione in corrispondenza delle semicella a cui il potenziale si riferisce.

Poiché esistono soltanto dispositivi in grado di misurare differenze di potenziale, un potenziale elettrodico non può essere noto in assoluto ma può essere espresso soltanto in termini relativi rispetto ad un'opportuna semicella (o elettrodo) di riferimento.

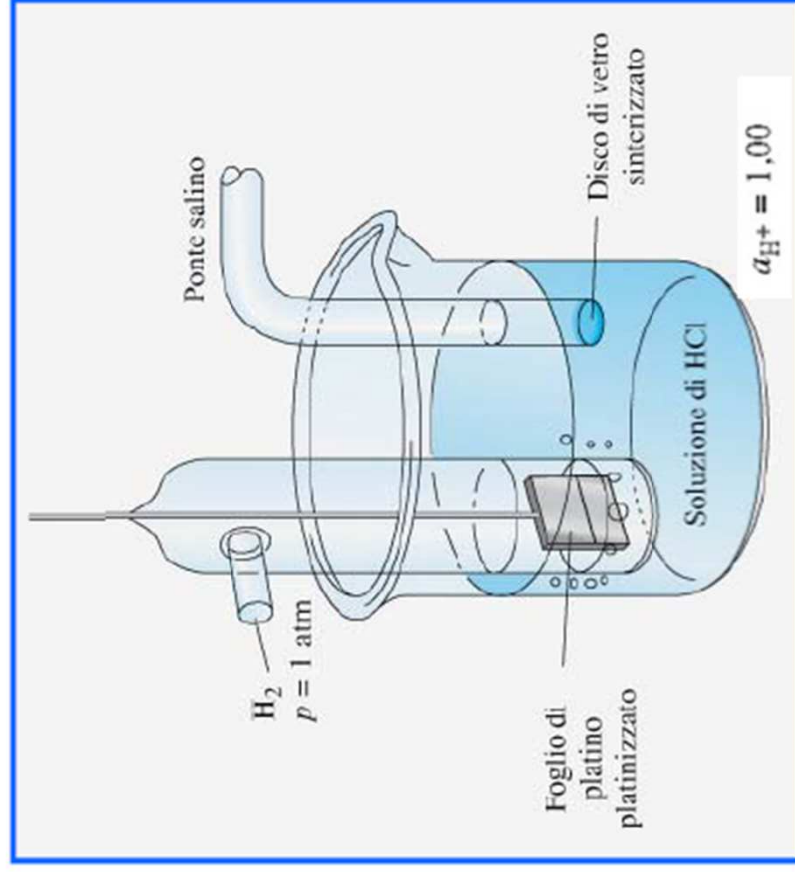
La IUPAC ha stabilito che una particolare semicella definita Elettrodo Standard ad Idrogeno (Standard Hydrogen Electrode, SHE) funga da riferimento per la misura dei potenziali elettrodici delle altre coppie.

Per convenzione, infatti, all'SHE si attribuisce un potenziale elettrodico pari a 0.

Elettrodo standard ad idrogeno (SHE)

L'elettrodo SHE è costituito da:

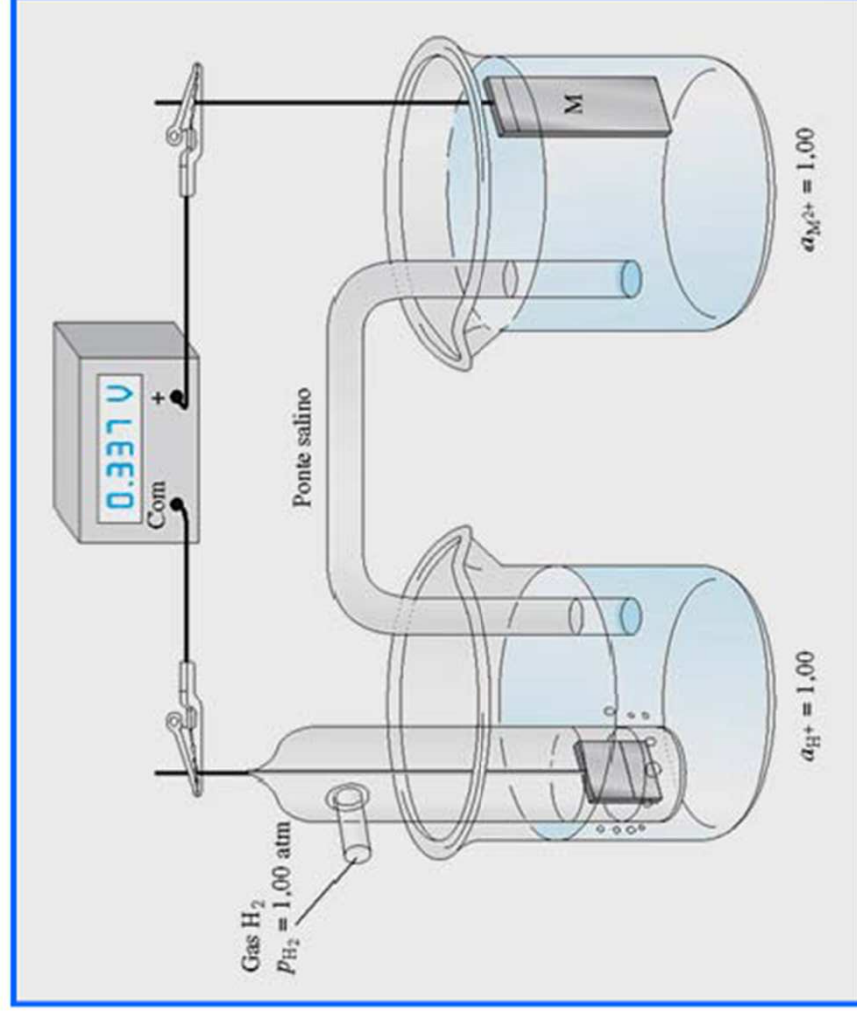
- ❖ un foglio di Pt platinizzato, ossia ricoperto di platino finemente suddiviso, ottenuto per via elettrolitica (necessario per aumentare la superficie elettrochimicamente attiva);
- ❖ un gorgogliatore di idrogeno alla pressione di 1 atm, che ingloba l'elettrodo
- ❖ una soluzione elettrolitica contenente ioni H^+ ad attività unitaria



La reazione e la notazione per la semicella descritta sono:



Per determinare il potenziale elettrodo di riduzione di una generica coppia redox, si pone la semicella relativa a quest'ultima a destra e un SHE a sinistra, dopo si effettua un collegamento con un ponte salino:



Tipicamente si misura il valore di E_0 (potenziale elettrodo standard) per la coppia redox, quindi il rapporto delle attività fra specie ossidata e ridotta per tale coppia dev'essere unitario.

Il contatto della semicella su cui si effettua la determinazione va collegato al polo positivo del voltmetro.

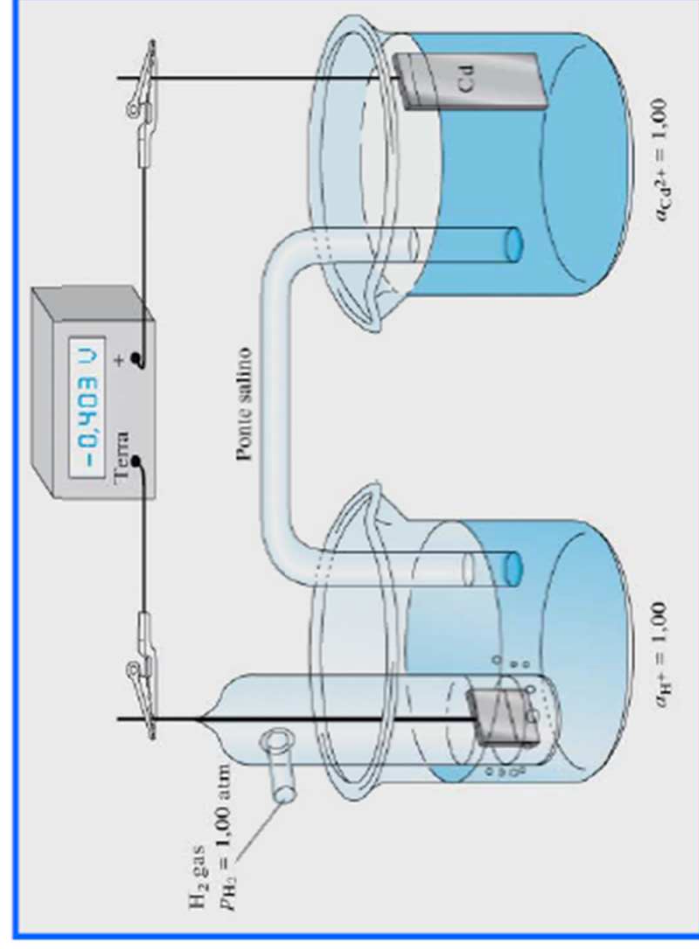
Il valore positivo determinato nel caso specifico per la coppia generica M/M^{2+} rispetto alla coppia dell'SHE indica che, se si mettesse in contatto le due semicelle con un conduttore a bassa resistenza, avverrebbe nella cella la seguente reazione redox:



La reazione proseguirebbe fino ad annullare la forza elettromotrice iniziale.

Ci sono tuttavia dei casi in cui il potenziale E_0 della coppia redox sottoposta alla determinazione è negativo rispetto all'SHE:

In questo caso la reazione procederebbe in tal modo:



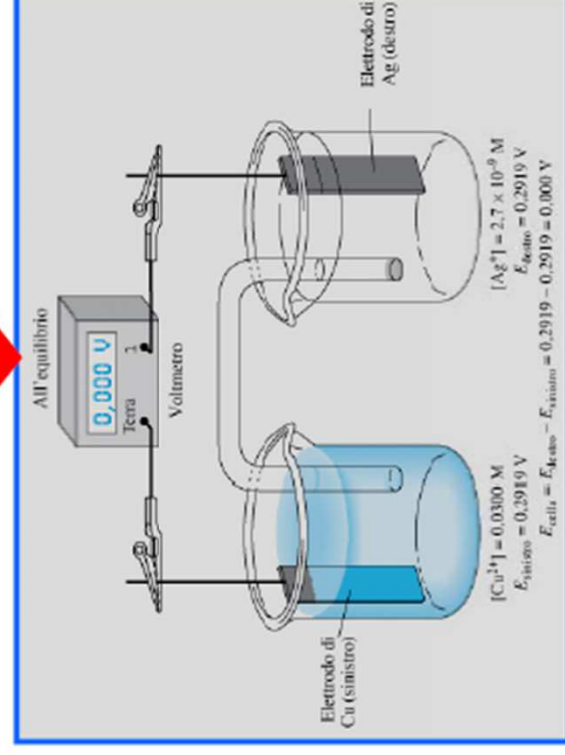
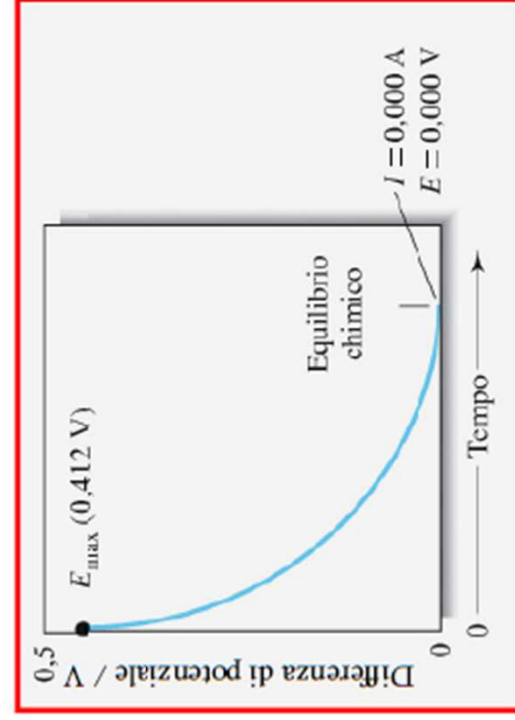
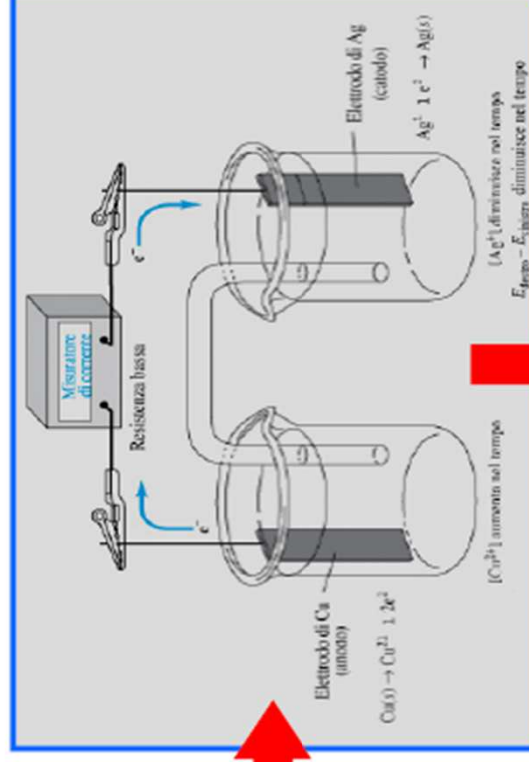
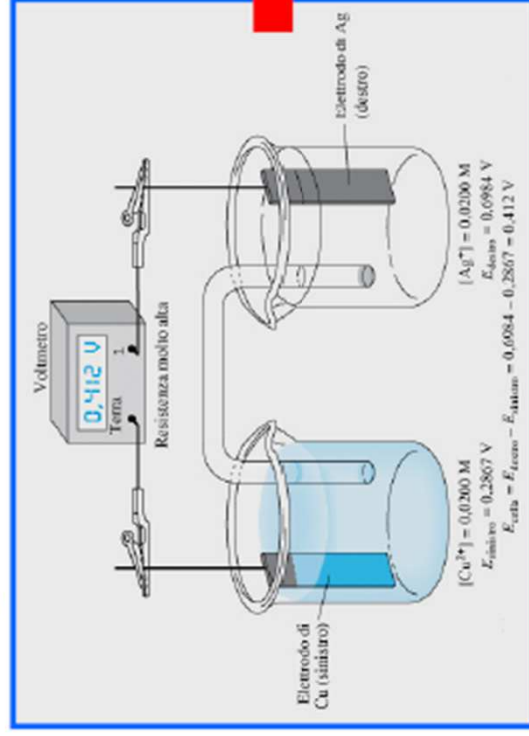
I valori dei potenziali elettrodi standard sono tabulati in letteratura. Quelli delle coppie redox più importanti, misurati a 25 °C, sono:

Reazione	E^0 a 25°C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0,337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}_2$	+0,268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}_2$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,010
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}_2$	-0,151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,763

Le coppie con potenziale standard positivo sono ossidanti nei confronti della coppia H^+/H_2 (e di tutte quelle con valori di E inferiori).

Le coppie con potenziale standard negativo sono riducenti nei confronti della coppia H^+/H_2 (e di tutte quelle con valori di E superiori).

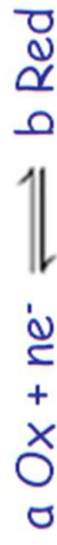
Il calcolo dei potenziali elettrodi consente di prevedere l'evoluzione di una cella galvanica:



Sostituzione delle attività nell'Equazione di Nerst

Quando le specie in soluzione coinvolte in una coppia redox hanno concentrazioni relativamente basse (non superiori a 10^{-1} M) nell'Equazione di Nerst si possono sostituire le concentrazioni alle attività.

Poiché $a_X = \gamma_X [X]$, con $\gamma_X =$ coefficiente di attività della specie X, in tali condizioni si può ammettere che $\gamma_X \approx 1$



$$E = E_0 - (RT/nF) \ln \{ [\text{Red}]^b / [\text{Ox}]^a \}$$

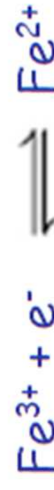
Per specie solide omogenee si utilizza sempre un'attività unitaria, per quelle gassose l'attività viene sostituita dalla pressione parziale del gas.

NOTA IMPORTANTE: se l'equazione della semireazione redox contiene altre specie queste devono comparire nella relativa Equazione di Nerst anche se non subiscono variazioni di stato di ossidazione.

Esempi



$$E = E_0 - (RT/2F) \ln \{1 / [\text{Zn}^{2+}]\}$$



$$E = E_0 - (RT/F) \ln \{[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]\}$$



$$E = E_0 - (RT/2F) \ln \{p_{\text{H}_2} / [\text{H}^{+}]^2\}$$



$$E = E_0 - (RT/5F) \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}^{+}]^8}$$



$$E = E_0 - (RT/F) \ln [\text{Cl}^{-}]$$

Se si opera a 25°C e si converte il ln in log, il termine $(RT/nF) \ln$ può essere sostituito da $(0.059/n) \log$, misurando il potenziale in V.

Potenziali elettrodi formali

Quando la concentrazione delle specie coinvolte in una coppia redox diventa relativamente elevata (prossima a 1 M) non è possibile approssimare all'unità i coefficienti di attività.

In tal caso si può adottare l'approccio dei **potenziali elettrodi formali o condizionali**, E_0' , definiti come i potenziali riferiti alla coppia redox quando le concentrazioni (o le pressioni parziali) delle specie coinvolte sono tutti unitari.

Per la generica semireazione $a \text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons b \text{Red}$

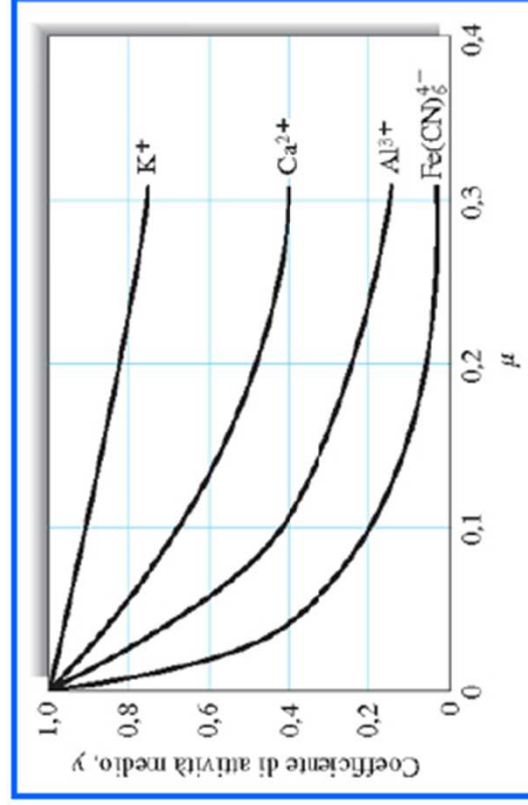
si può scrivere:

$$\begin{aligned} E &= E_0 - (RT/nF) \ln \frac{a_{\text{Red}}^b / a_{\text{Ox}}^a}{\{\gamma_{\text{Red}}^b [\text{Red}]^b\} / \{\gamma_{\text{Ox}}^a [\text{Ox}]^a\}} \\ &= E_0 - (RT/nF) \ln (\gamma_{\text{Red}}^b / \gamma_{\text{Ox}}^a) - (RT/nF) \ln [\text{Red}]^b / [\text{Ox}]^a \end{aligned}$$

per definizione risulta, quindi:

$$E_0' = E_0 - (RT/nF) \ln (\gamma_{\text{Red}}^b / \gamma_{\text{Ox}}^a)$$

I coefficienti di attività, nel caso delle specie ioniche, sono fortemente dipendenti dalla **forza ionica μ** della soluzione in cui si trovano:



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i Z_i^2)$$

dove:

c_i e Z_i rappresentano concentrazione e carica della specie ionica i -esima

Essi si possono calcolare anche su base teorica, mediante **l'Equazione di Debye-Huckel (1923)**, che a 25 °C assume la forma:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.509 Z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + 3.28 \alpha_i \mu^{1/2}}$$

dove:

α_i rappresenta il **diametro in nm dello ione idratato**

Coefficienti di attività per gli ioni a 25 °C

Ione	Coefficiente di attività ai valori di forza ionica indicati									
	α_x , m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1				
H ₃ O ⁺	0,9	0,967	0,934	0,913	0,85	0,83				
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0,6	0,966	0,930	0,907	0,83	0,80				
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	0,4-0,45	0,965	0,927	0,902	0,82	0,77				
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,35	0,965	0,926	0,900	0,81	0,76				
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0,3	0,965	0,925	0,899	0,81	0,75				
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	0,25	0,965	0,925	0,897	0,80	0,75				
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,8	0,872	0,756	0,690	0,52	0,44				
Ca ²⁺ , Cr ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ftalato ²⁻	0,6	0,870	0,748	0,676	0,48	0,40				
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0,5	0,869	0,743	0,668	0,46	0,38				
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	0,45	0,868	0,741	0,665	0,45	0,36				
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cr ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,40	0,867	0,738	0,661	0,44	0,35				
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0,9	0,737	0,540	0,443	0,24	0,18				
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0,4	0,726	0,505	0,394	0,16	0,095				
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1,1	0,587	0,348	0,252	0,10	0,063				
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,5	0,569	0,305	0,200	0,047	0,020				

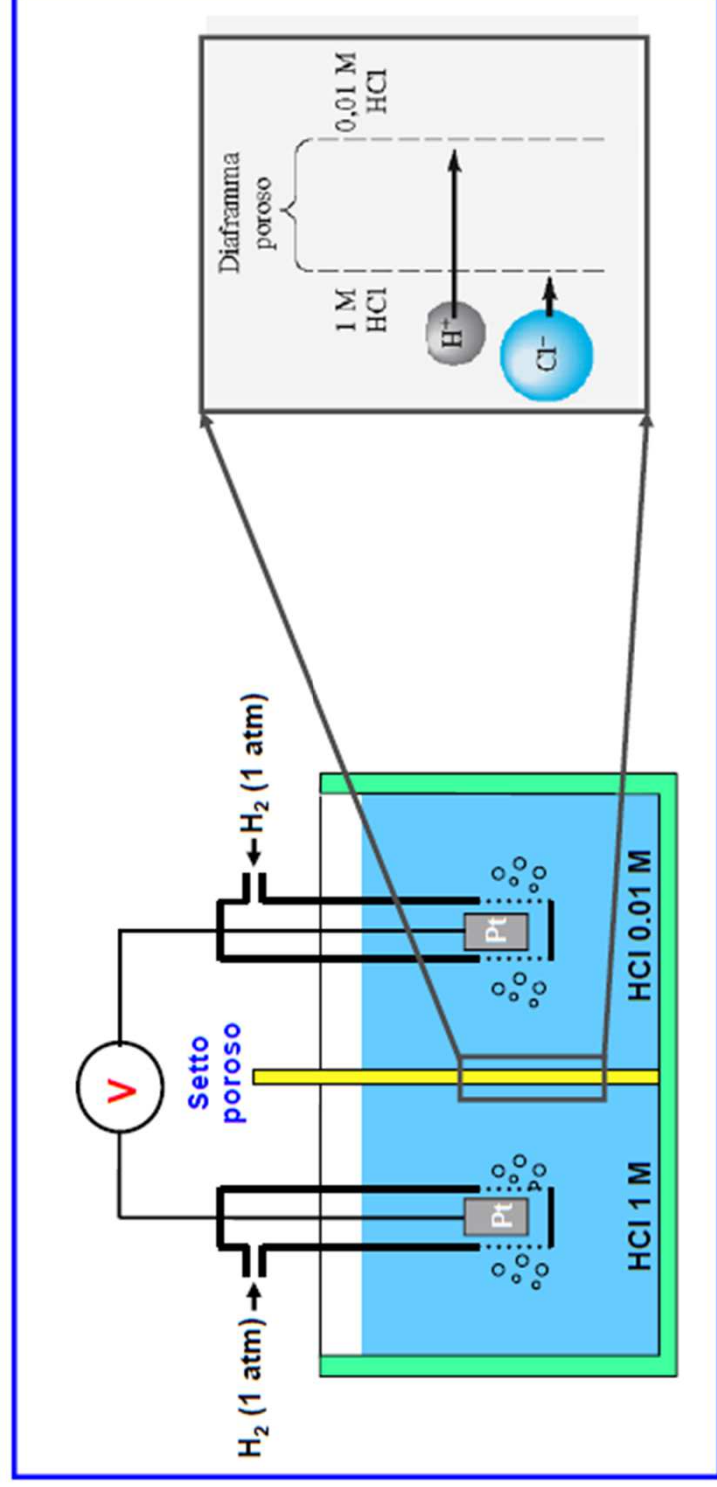
Ne consegue che il potenziale formale di una coppia redox cambia in relazione alla concentrazione delle altre specie elettrolitiche eventualmente presenti nella soluzione.

Spesso il potenziale formale può cambiare anche con la natura delle specie presenti (a parità di forza ionica), in virtù di effetti di complessazione/solvatazione che esse possono esercitare sulle specie della coppia redox.

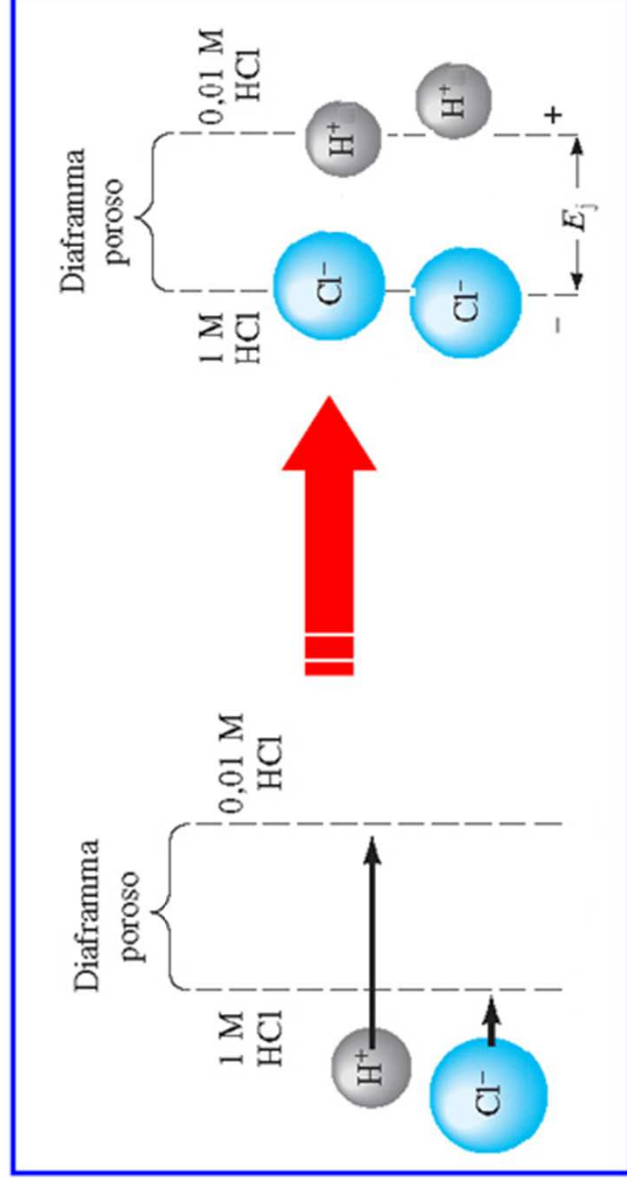
Potenziale di giunzione liquida

La realizzazione di una cella elettrochimica implica solitamente la presenza di due celle contenenti elettroliti diversi.

Per evitarne il mescolamento le due celle potrebbero essere separate semplicemente mediante un **setto poroso**, tuttavia anche nel caso più semplice, ossia quello di **soluzioni elettrolitiche analoghe ma a concentrazione diversa**, si genera un **potenziale di giunzione liquida** in corrispondenza del setto:



La diversa mobilità degli ioni H^+ e Cl^- , ossia la diversa velocità con cui essi si spostano nella soluzione, in questo caso a causa del gradiente di concentrazione, crea una separazione di cariche e, conseguentemente, una differenza di potenziale:



La carica positiva che via via si forma a destra ostacola progressivamente l'ulteriore avanzamento degli ioni H^+ . Analogamente la carica negativa a sinistra facilita l'avanzamento degli ioni Cl^- : si determina una condizione di equilibrio dinamico, in cui il potenziale di giunzione si stabilizza.

Nel caso specifico si può stimare un valore di circa 30 mV per esso.

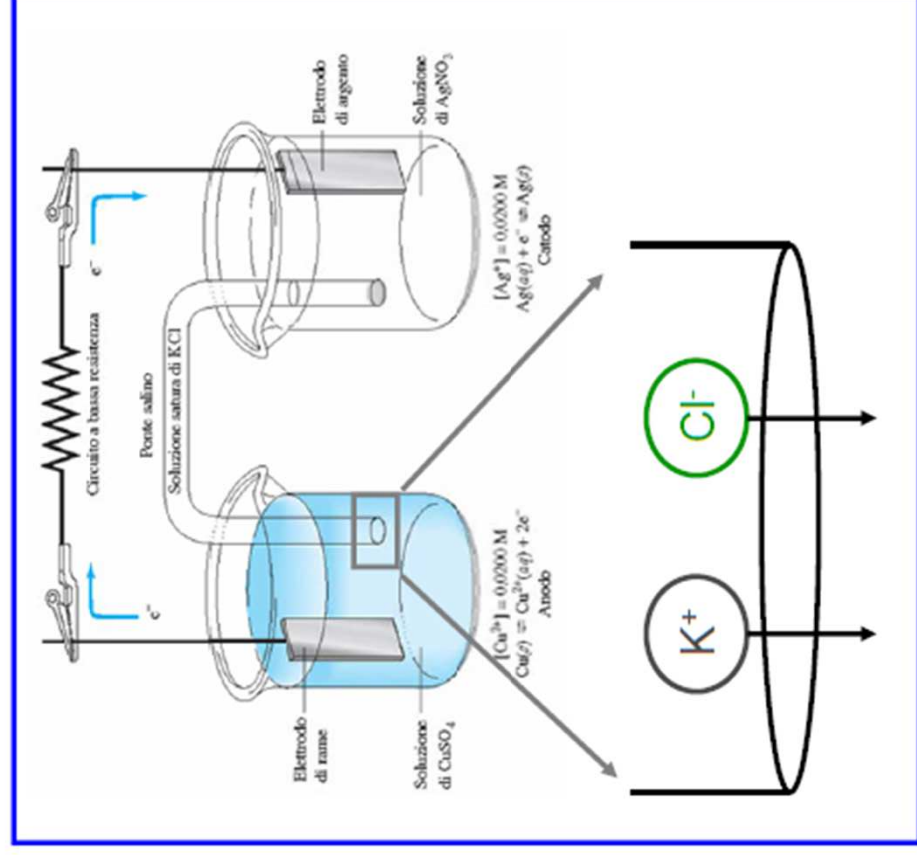
Quando vengono messe a contatto soluzioni elettrolitiche diverse il calcolo del potenziale di giunzione liquida diventa molto complesso, spesso non effettuabile.

Poiché esso influenza la differenza di potenziale erogata dalla cella, si preferisce minimizzarlo, usando il ponte salino.

Nel ponte si introduce un elettrolita i cui ioni abbiano mobilità paragonabili e ad una concentrazione elevata (1-10 M).
Il KCl è un ottimo elettrolita in questo senso.

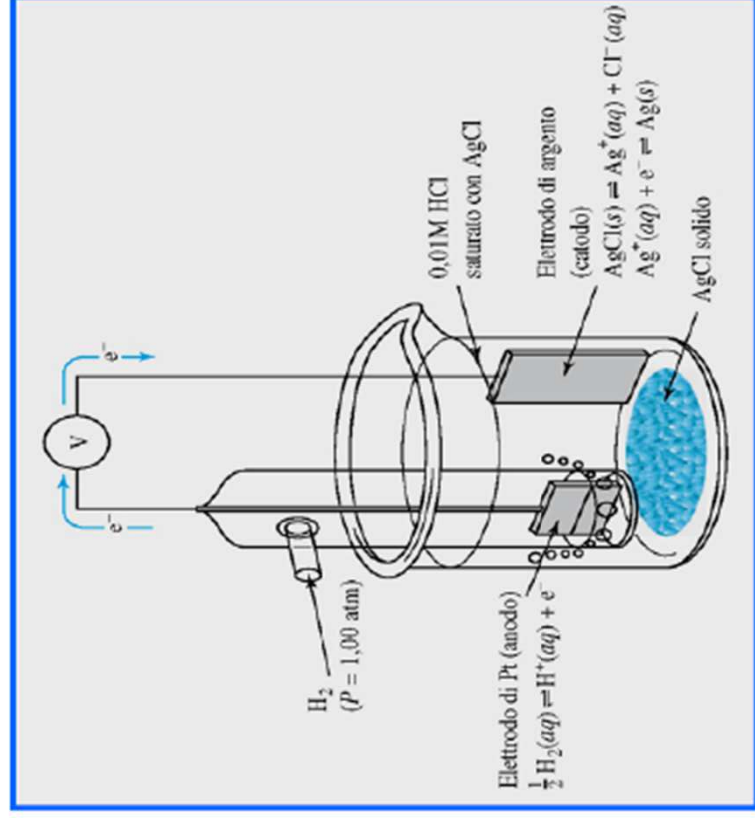


La diffusione degli ioni K^+ e Cl^- verso le soluzioni contenute nelle due semicelle non genera un potenziale di giunzione liquida significativo.



Celle senza giunzione liquida

E' possibile realizzare celle in cui non vi sia alcuna giunzione liquida perché **non c'è una separazione fra le due semicelle:**



In questo caso le due semireazioni sono:

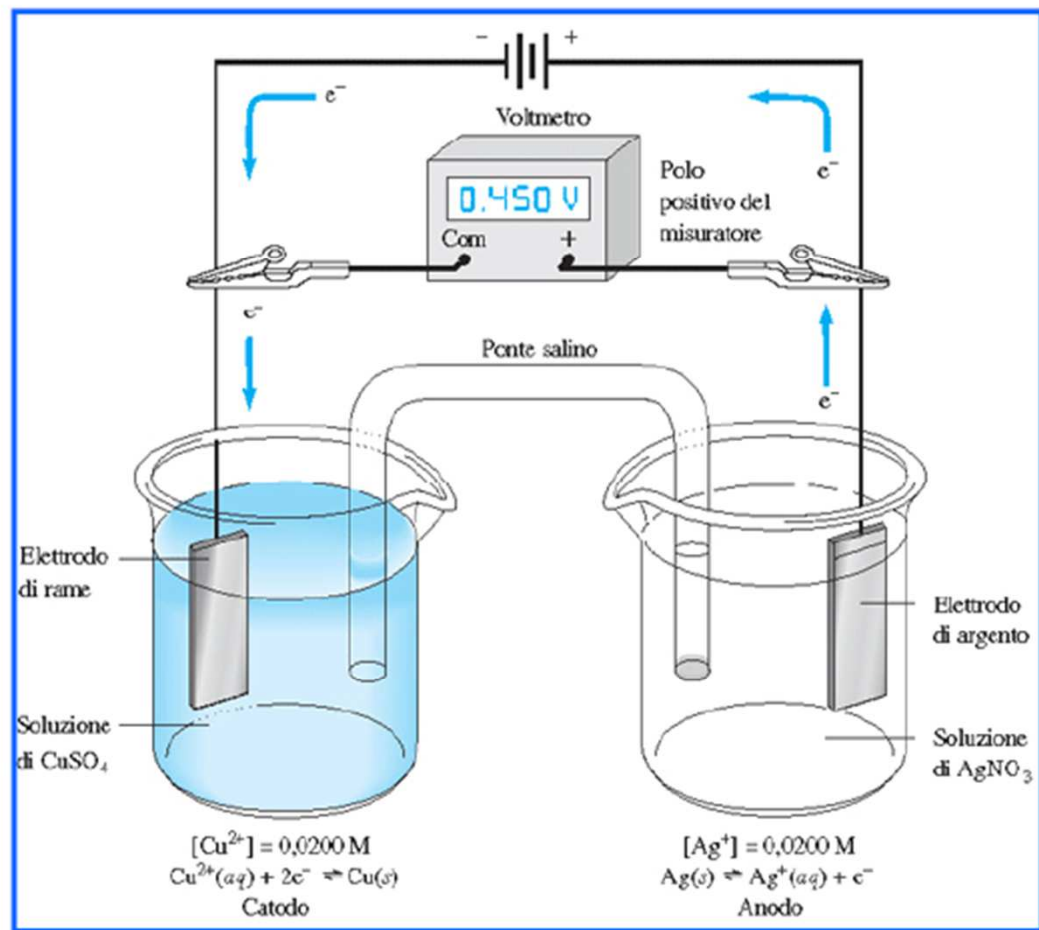


La reazione totale è:

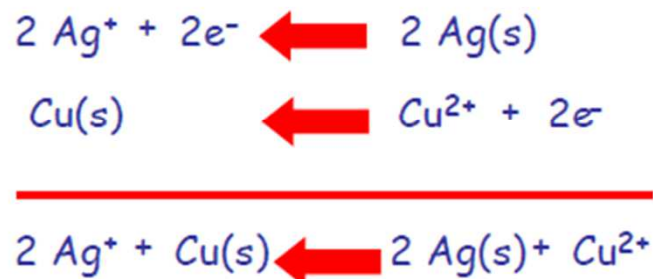


In base ai calcoli dei potenziali nerstiani per le due coppie redox presenti, si può calcolare che questa cella galvanica possa erogare inizialmente una **differenza di potenziale pari a 0.46 V.**

Celle elettrolitiche



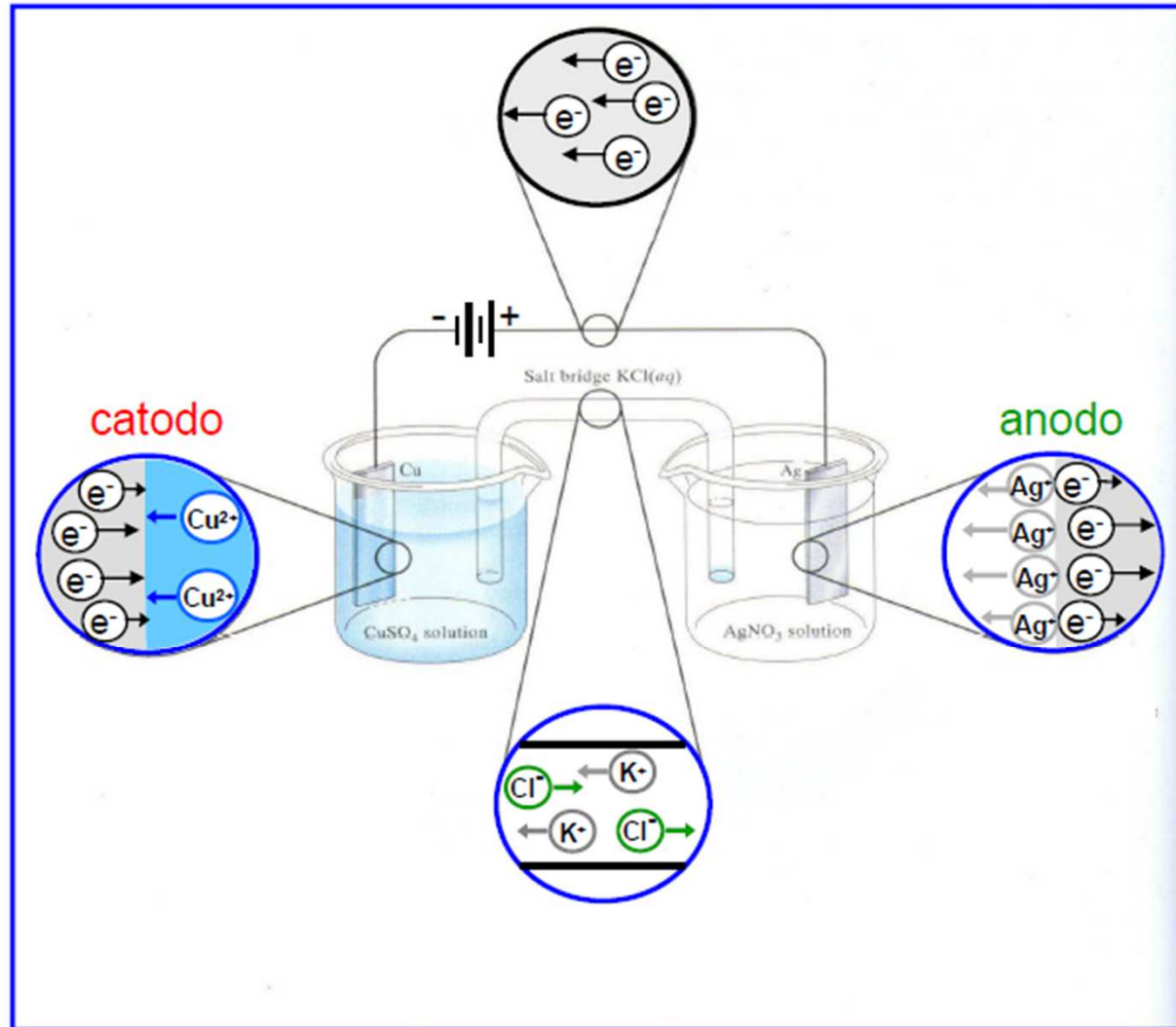
In una cella elettrochimica l'applicazione di una opportuna differenza di potenziale, contrapposta a quella naturalmente erogata dalla cella, fa avvenire agli elettrodi reazioni redox inverse rispetto a quelle della corrispondente cella galvanica:



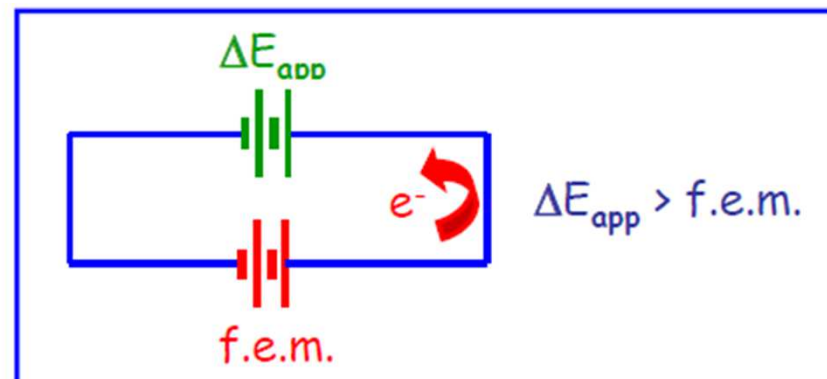
Si ottiene così una cella elettrolitica

Conduzione nelle celle elettrolitiche

L'intensità di corrente correlata ad uno dei processi redox elettrochimici in una cella elettrolitica può essere sfruttata per determinare la concentrazione di una specie in soluzione.



La contrapposizione fra la differenza di potenziale applicata dall'esterno e la forza elettromotrice (f.e.m.) naturale della cella si può schematizzare così:



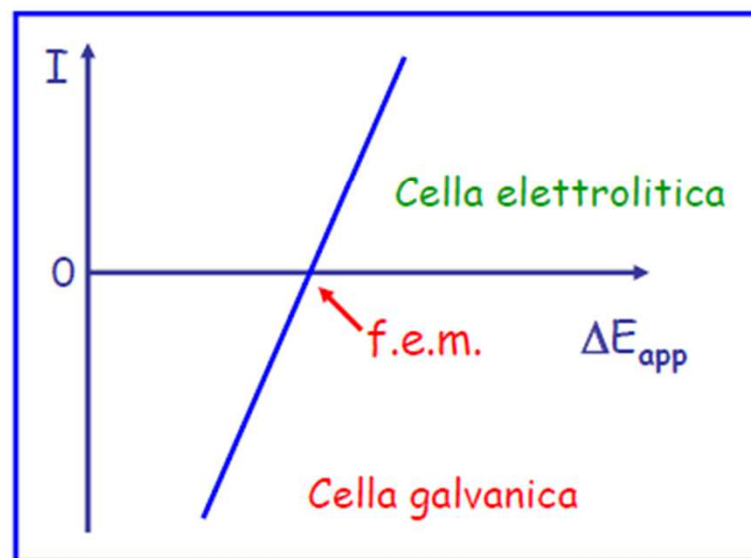
Se $\Delta E_{app} > f.e.m.$ la cella funziona come **cella elettrolitica**;

se $\Delta E_{app} < f.e.m.$ la cella funziona come **cella galvanica**

In **condizioni ideali**, detta R la resistenza della cella elettrolitica, la relazione fra differenza di potenziale applicata dall'esterno, potenziali elettrodi e intensità di corrente I è:

$$I = (\Delta E_{app} - f.e.m.) / R =$$

$$[\Delta E_{app} - (E_{cat} - E_{an})] / R$$

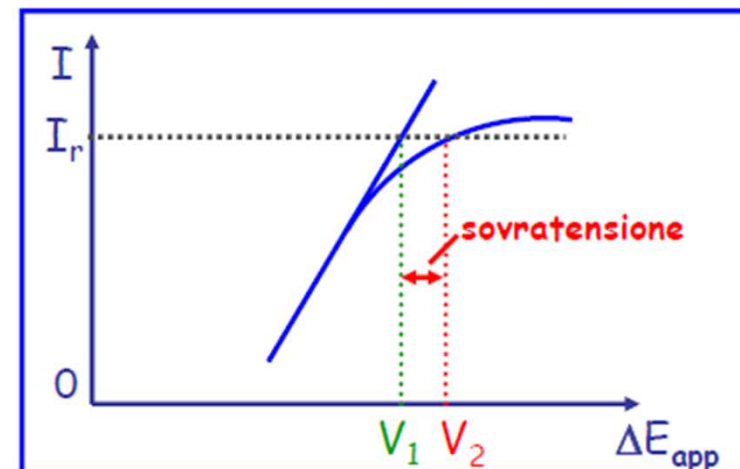
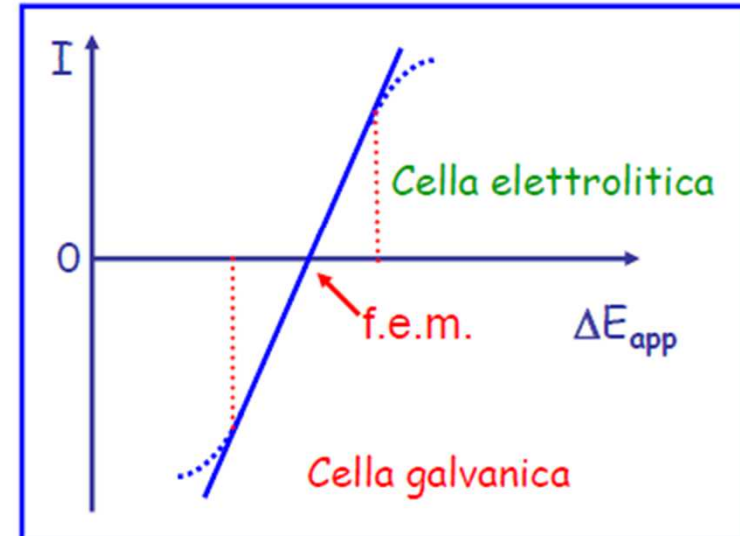


Polarizzazione

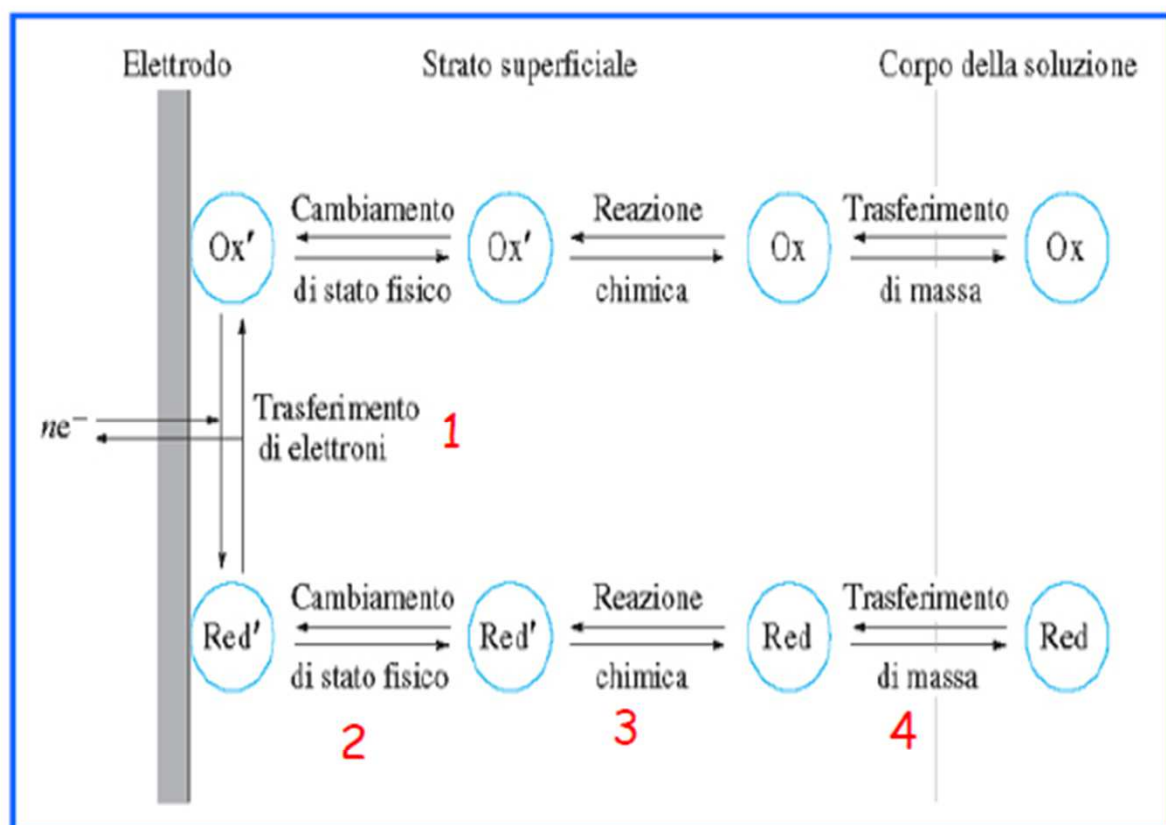
In **condizioni reali** l'andamento di I in funzione di ΔE_{app} può deviare dalla linearità a causa del fenomeno detto **polarizzazione**.

In una cella elettrolitica la polarizzazione rende necessaria, per ottenere una certa intensità di corrente (I_r), l'applicazione di una **differenza di potenziale maggiore (V_2)** rispetto a quella applicabile in condizioni ideali (V_1).

Tale aumento della differenza di potenziale necessaria viene definito **sovratensione**.



La polarizzazione deriva dal fatto che i molteplici **fenomeni concomitanti con le reazioni redox** che avvengono su ciascuno dei due elettrodi in una cella elettrolitica possono non essere istantanei:



La polarizzazione prende il nome dal **processo cineticamente determinante** (quello più lento):

1. Polarizzazione di **trasferimento di carica**
2. Polarizzazione legata ad un **cambiamento di stato fisico** (adsorbimento/desorbimento)

3. Polarizzazione di **reazione**

4. Polarizzazione di **concentrazione** (o di trasferimento di massa).

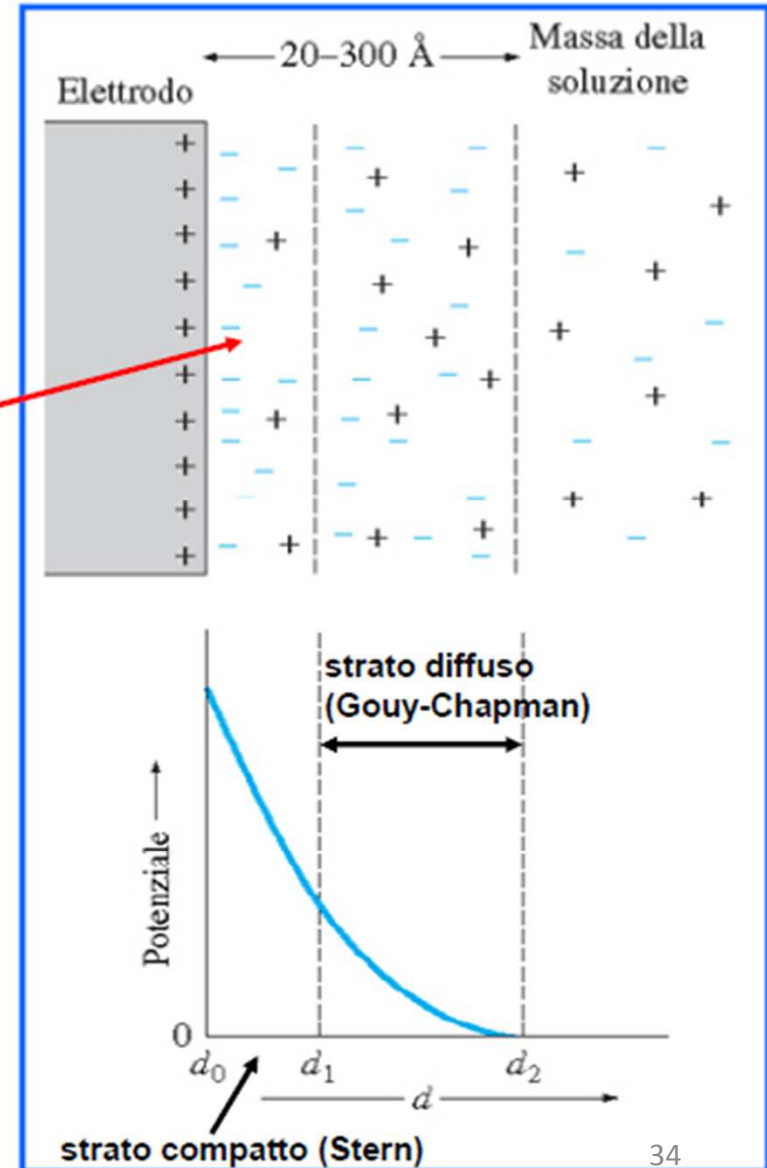
Doppio strato elettrico

L'applicazione di un potenziale elettrico su uno degli elettrodi di una cella elettrolitica genera solitamente un'alterazione della distribuzione degli ioni nella soluzione adiacente.

Ad esempio se l'elettrodo è dotato di una carica positiva si osserverà un'addensamento di anioni in prossimità della superficie:

Il modello più accreditato attualmente per il doppio strato elettrico prevede la presenza di uno strato prossimo all'elettrodo, quiescente, detto strato compatto (Stern layer) e di un'altro più lontano, detto strato diffuso (Gouy-Chapman layer)

Il potenziale varia linearmente nello strato compatto ed esponenzialmente in quello diffuso:



Guardando più in dettaglio il modello, ossia considerando ioni nudi o solvatati (in tal caso per un **elettrodo dotato di carica negativa**) si nota che lo strato di Stern è limitato da due piani, detti **piani di Helmholtz**:

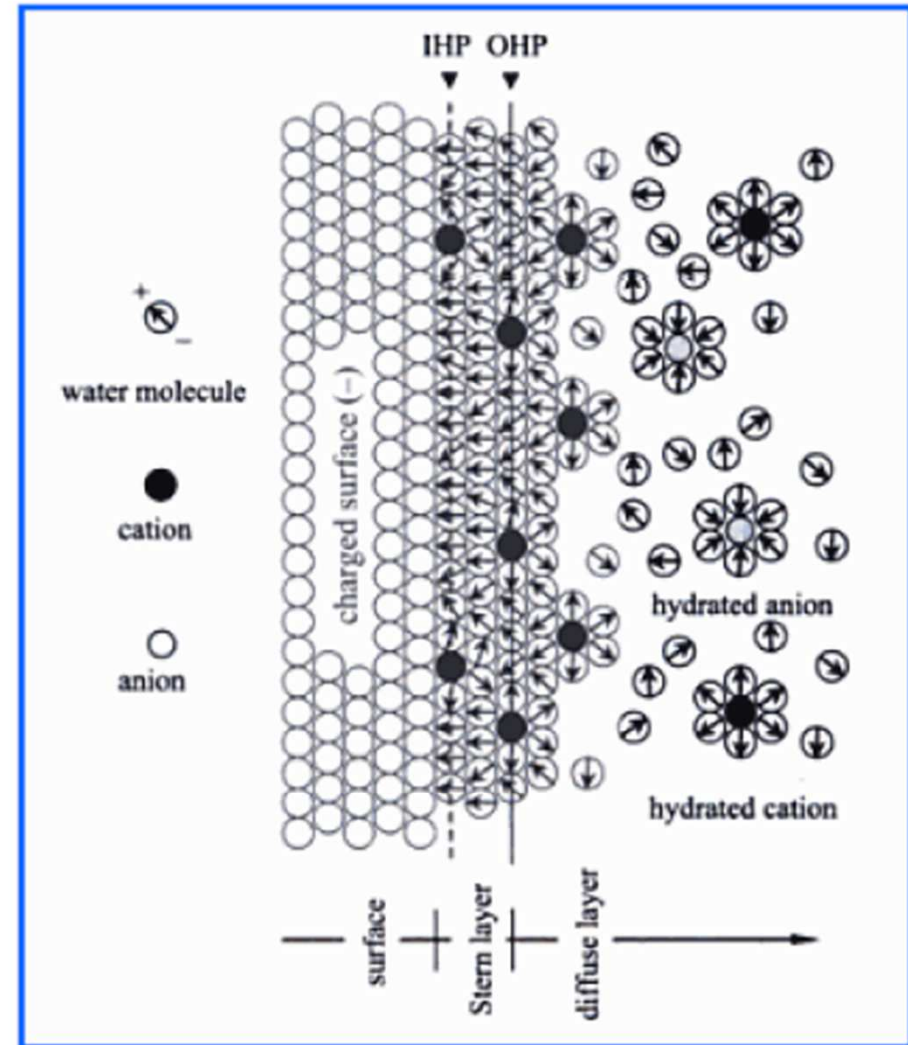
IHP: Inner Helmholtz Plane

OHP: Outer Helmholtz Plane

Essi si riferiscono rispettivamente a:

IHP) ioni nudi direttamente adsorbiti sulla superficie elettrodica

OHP) ioni solvatati, posti alla minima distanza possibile dalla superficie



L'equivalente elettrico del doppio strato elettrico è un condensatore, con una capacità indicata da C_{dl} .

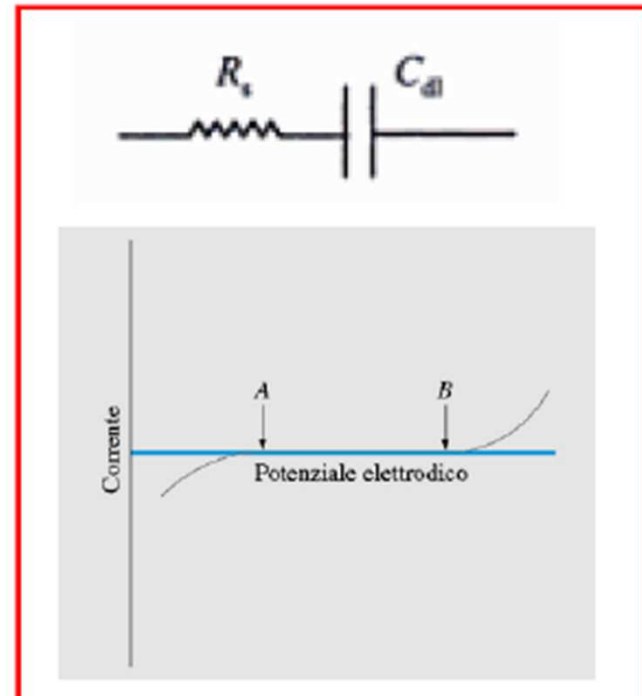
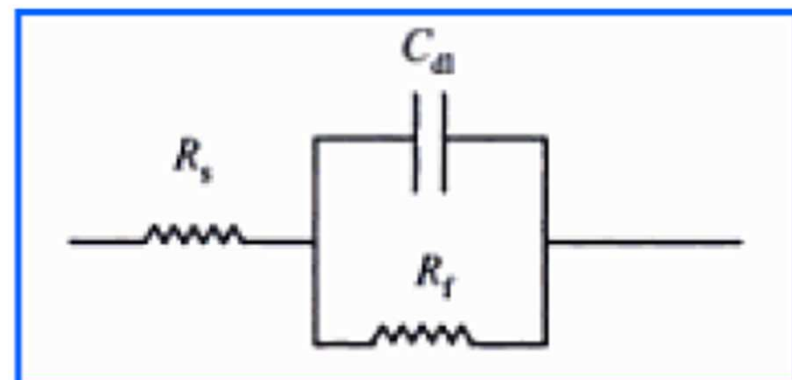
Nel complesso l'interfaccia elettrodo-soluzione è modellizzabile con il seguente circuito:

R_s : resistenza della soluzione

R_f : resistenza faradica (ossia relativa al passaggio di elettroni da specie in soluzione all'elettrodo, o viceversa).

Se R_f è grande, ad esempio alle interfacce metallo-soluzione in condizioni di assenza di reazione redox, il circuito diventa:

Si dice che l'elettrodo (o meglio, la sua interfaccia) è idealmente polarizzabile:

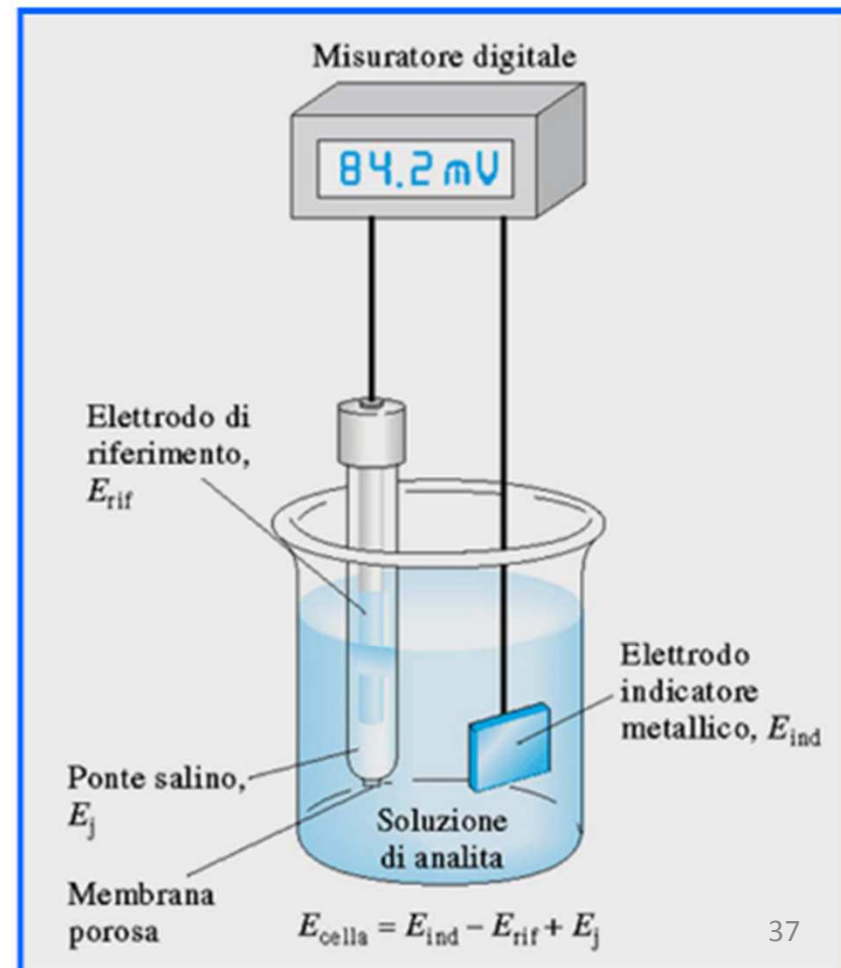


Potenziometria

La potenziometria racchiude i metodi elettroanalitici in cui le determinazioni quali-quantitative su specie chimiche si basano su **misure di potenziale in celle elettrochimiche in cui non vi sia passaggio di corrente.**

Una cella per misure potenziometriche richiede la presenza di:

- 1) un elettrodo indicatore
- 2) un elettrodo di riferimento
- 3) un ponte salino
- 4) un misuratore di potenziale in assenza di corrente (voltmetro digitale ad alta resistenza interna, potenziometro)



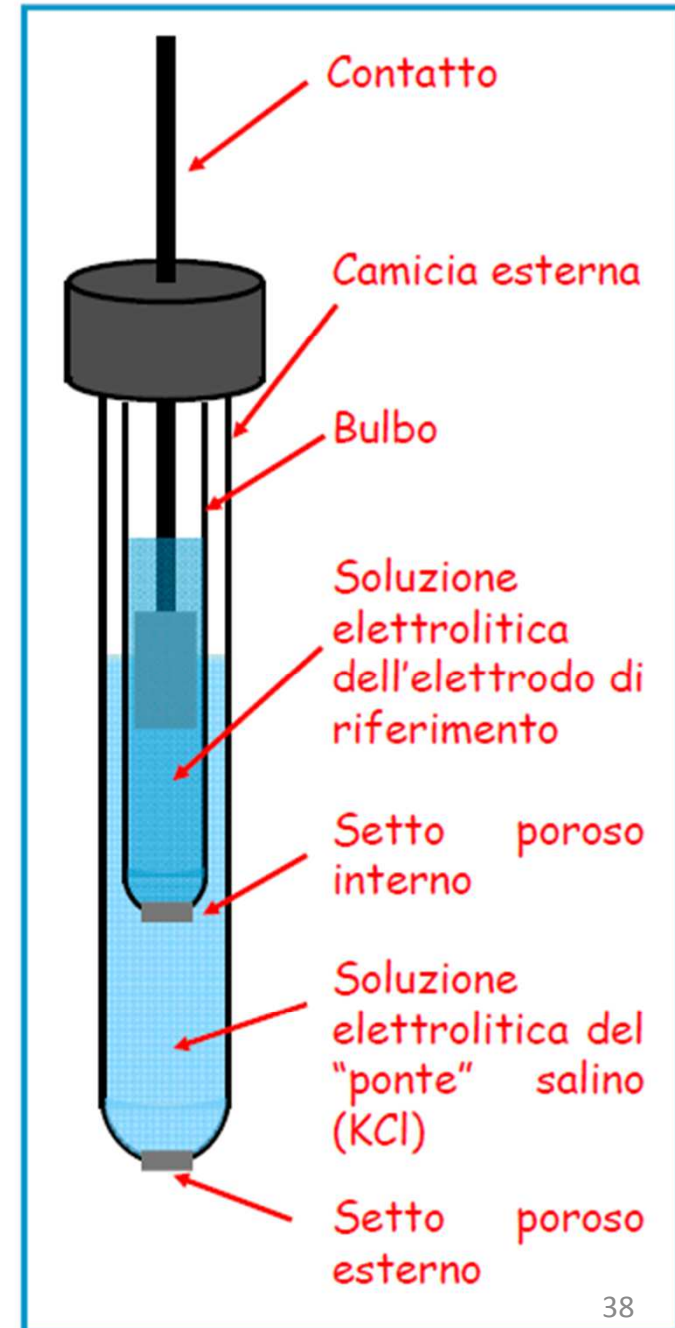
La cella potenziometrica è una cella elettrochimica compatta in cui l'elettrodo di riferimento rappresenta, di fatto, una delle due semicelle, essendo costituito da un bulbo contenente l'elettrodo vero e proprio e la relativa soluzione elettrolitica.

Il bulbo di tale elettrodo è dotato di un setto poroso (interno), che evita il mescolamento della soluzione interna con quella contenuta nella camicia esterna all'elettrodo, pur mantenendo il contatto elettrico fra le due.

La soluzione presente nella camicia esterna, tipicamente KCl ad elevata concentrazione, rappresenta il "ponte" salino.

La camicia esterna è dotata a sua volta di un'altra membrana porosa, che evita il mescolamento con la soluzione esterna.

In pratica la soluzione esterna e l'elettrodo indicatore rappresentano la seconda semicella.



Elettrodi di riferimento

I requisiti essenziali per un elettrodo di riferimento sono:

- 1) avere un **potenziale noto e costante**, indipendente dalla composizione della soluzione in cui viene immerso;
- 2) essere robusto;
- 3) essere di facile realizzazione.

L'elettrodo standard ad idrogeno **non soddisfa** tali requisiti, pertanto gli elettrodi di riferimento più usati in potenziometria sono:

Elettrodo a calomelano

Elettrodo ad argento-cloruro di argento

Elettrodi di riferimento a calomelano

Il calomelano, Hg_2Cl_2 , è un sale di Hg(I) a bassissima solubilità ($K_{ps} = 1.8 \cdot 10^{-18}$ a 25°C), contenente cationi dimerici Hg_2^{2+} .

Nel corrispondente elettrodo di riferimento si sfruttano l'equilibrio redox per la coppia $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ e quello di solubilità del calomelano:



L'Equazione di Nerst si può esprimere nella forma:

$$E_{\text{cal}} = E_{0,\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} - RT/2F \ln \frac{a_{\text{Hg}}}{a_{\text{Hg}_2^{2+}}} = E_0 - RT/2F \ln \frac{a_{\text{Hg}}}{K_{ps,\text{Hg}_2\text{Cl}_2} a_{\text{Cl}^-}^2}$$

$$= E_{0,\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} + RT/2F \ln K_{ps,\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - RT/2F \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

L'equazione implica che il potenziale dell'elettrodo cambierà sia con la temperatura che con l'attività degli ioni Cl^- (e dunque con la concentrazione del KCl):

Temperatura, °C	Potenziale elettrodo (V), rispetto a SHE		
	Calomelano 0,1 M	Calomelano 3,5 M	Calomelano saturo
10	—	0,256	—
12	0,3362	—	0,2528
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,3344	0,246	0,2376
38	0,3338	—	0,2355
40	—	0,244	—

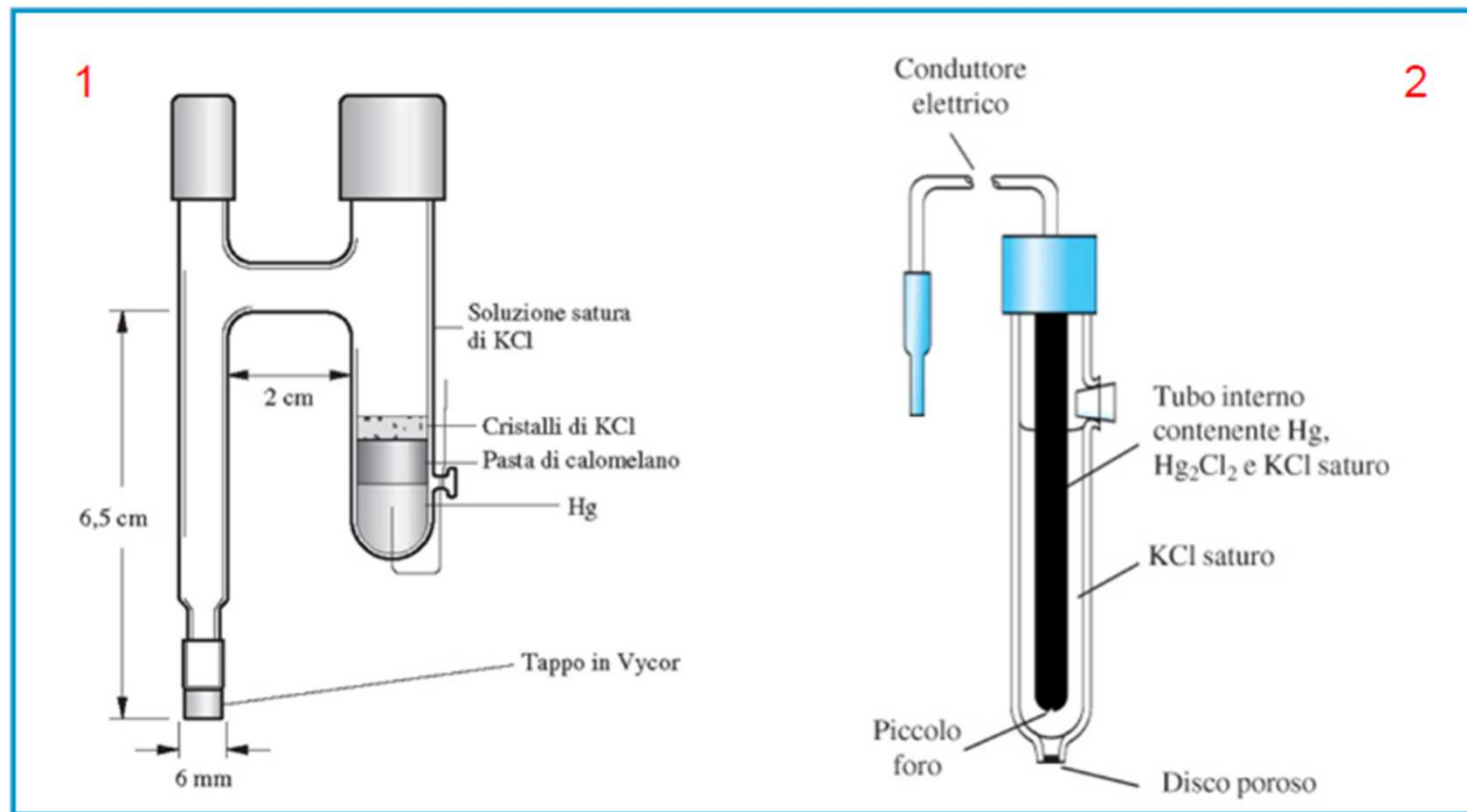
Concentrazioni di KCl

Per comodità di preparazione si impiega molto spesso l'elettrodo a calomelano saturo (Saturated Calomel Electrode), tuttavia in questo caso il potenziale varia in modo più marcato con la temperatura, a causa della variazione del prodotto di solubilità del KCl con essa.

Esistono **diverse configurazioni** per l'elettrodo a calomelano, saturo o meno, ma tutte fanno capo alla **stessa notazione di semicella**:



Esempi di **elettrodi a calomelano standard commerciali (SCE)** sono:

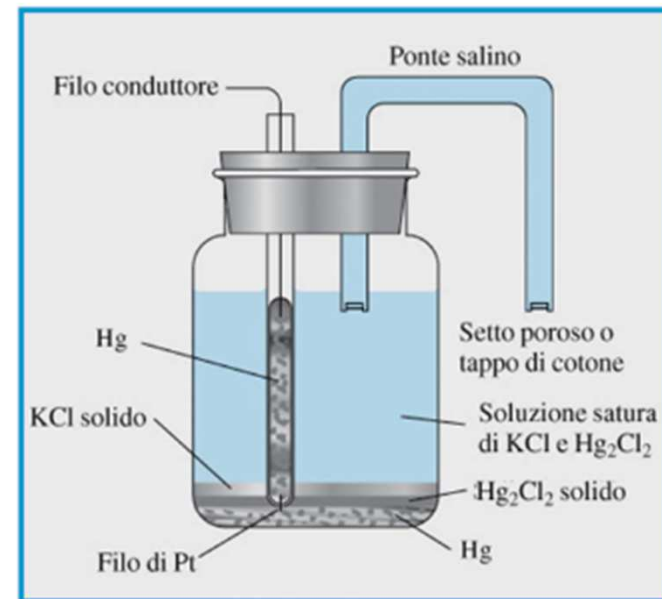


Negli elettrodi a calomelano con KCl saturo, quindi, il mercurio liquido, il calomelano e il KCl solido possono essere:

- 1) stratificati e posti sul fondo di un tubo contenente una soluzione satura sia in Hg_2Cl_2 che in KCl;
- 2) confinati in un tubicino interno, messo a contatto, attraverso un piccolo foro, con una soluzione satura in Hg_2Cl_2 e in KCl.

Il contatto elettrico con la soluzione esterna viene assicurato da setti ceramici porosi (elettrodo 2) o da setti di Vycor (elettrodo 1), un vetro poroso speciale prodotto dalla Corning.

Elettrodi di riferimento a calomelano possono essere comunque **realizzati anche "artigianalmente"**, con materiali facilmente reperibili in laboratorio:



Elettrodi di riferimento ad argento-cloruro di argento

Anche in tali elettrodi si sfrutta la semireazione derivante dalla combinazione di un equilibrio redox e uno di solubilità:



Per analogia con quanto visto nel caso degli elettrodi a calomelano, l'Equazione di Nerst si può esprimere nella forma:

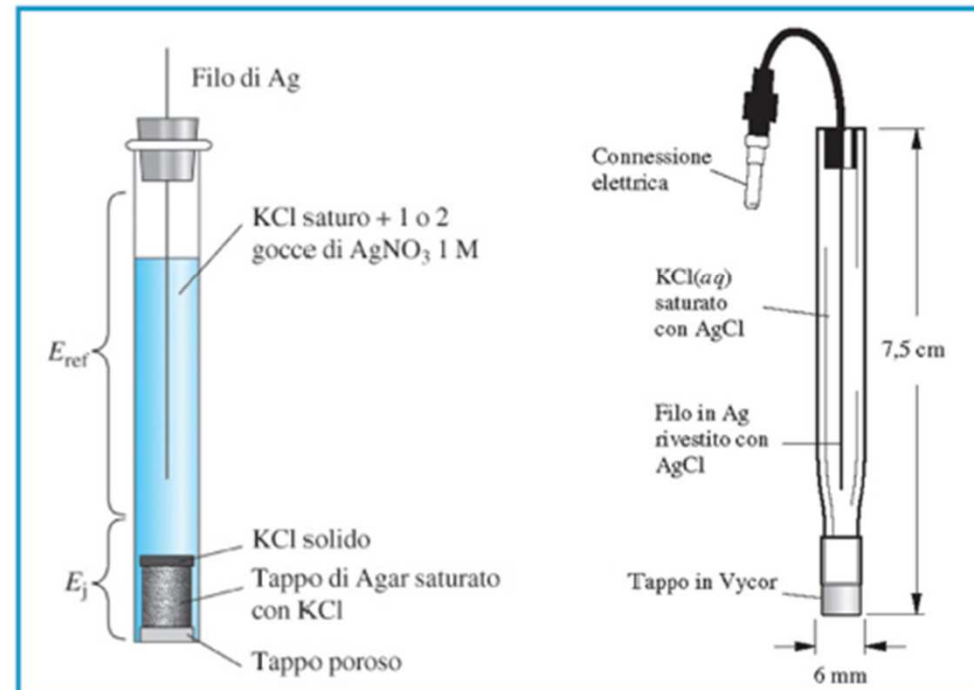
$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{0,\text{Ag}/\text{Ag}^+} - RT/F \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} = E_0 - RT/F \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{ps,AgCl}}}$$

$$= E_{0,\text{Ag}/\text{Ag}^+} + RT/F \ln K_{\text{ps,AgCl}} - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Variando la temperatura e/o la concentrazione di Cl^- , che deriva sempre da una soluzione di KCl , varia il potenziale dell'elettrodo:

Potenziale elettrodico (V), rispetto a SHE		
Temperatura, °C	Ag-AgCl 3,5 M	Ag-AgCl saturo
10	0,215	0,214
12	—	—
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189
38	—	0,184
40	0,193	—

In molti casi si utilizzano **elettrodi Ag/AgCl con KCl saturo**:



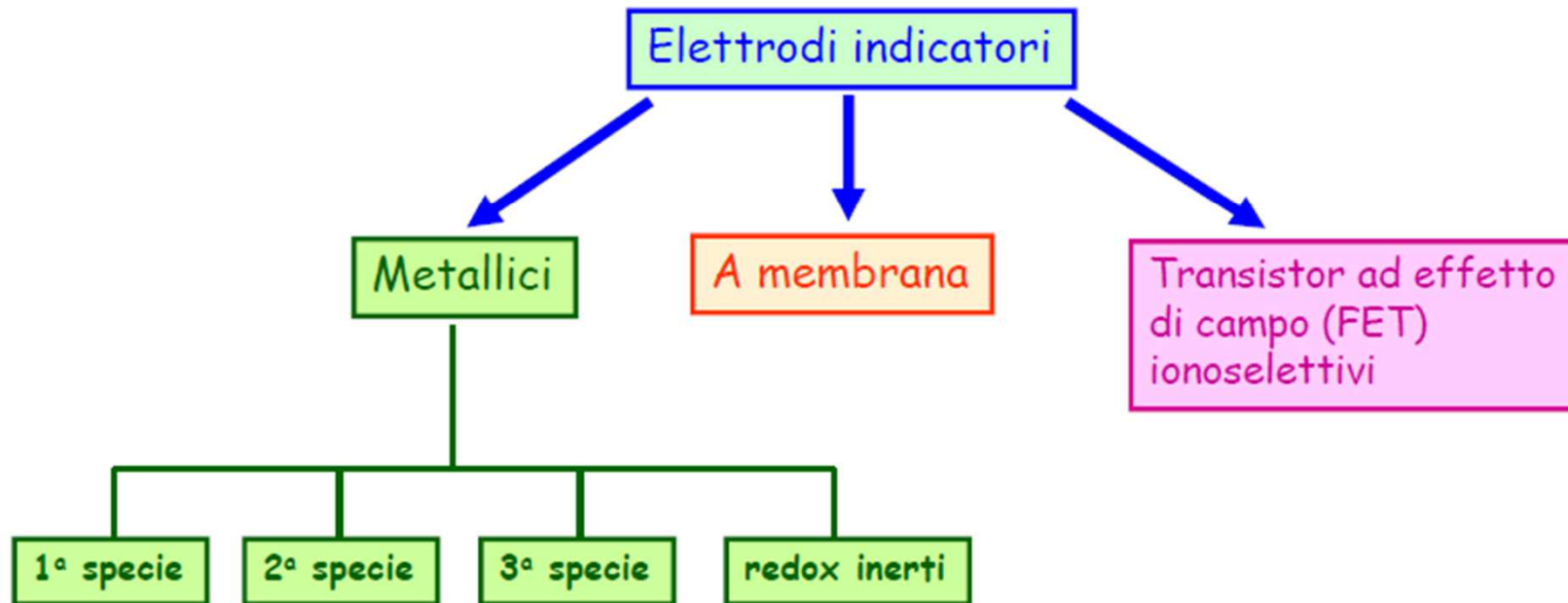
Problematiche e precauzioni nell'uso degli elettrodi di riferimento

- ☹ Attraverso i setti porosi può avvenire una **contaminazione della soluzione esterna** da parte di ioni presenti all'interno dell'elettrodo di riferimento ma anche la **contaminazione della soluzione interna** da parte di specie presenti nel campione;
- ☹ Specie presenti nel campione possono reagire con gli ioni Hg_2^{2+} o Ag^+ all'interno del setto, provocandone l'**occlusione**;
- ❖ La contaminazione della soluzione interna dell'elettrodo di riferimento e le eventuali interazioni con specie presenti nel campione possono essere evitate **mantenendo il livello del liquido interno all'elettrodo al di sopra di quello della soluzione del campione**;
- ❖ L'impiego di setti in **Vycor** riduce il rischio di **occlusione**, pur a prezzo di una resistenza elettrica elevata (2000-3000 Ohm);
- ❖ Per evitare le contaminazioni incrociate si può **alloggiare l'elettrodo di riferimento in una camicia esterna (con setto poroso) contenente una soluzione di KNO_3 o Na_2SO_4 , elettroliti con ioni meno "pericolosi"**.

Elettrodi indicatori

Gli elettrodi indicatori rappresentano il componente fondamentale di un dispositivo potenziometrico, in quanto consentono di valutare, attraverso il loro potenziale (espresso rispetto ad un elettrodo di riferimento), la concentrazione, e, in alcuni casi, la natura, della specie chimica di interesse, coinvolta in una coppia redox.

In modo schematico gli elettrodi indicatori attualmente impiegati in potenziometria si possono così classificare:



Elettrodi indicatori metallici di prima specie

Sono rappresentati da un metallo puro immerso in una soluzione acquosa del suo catione.

La **semireazione di riduzione** e l'**Equazione di Nerst** sono:



$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - RT/nF \ln [1/a_{M^{n+}}]$$

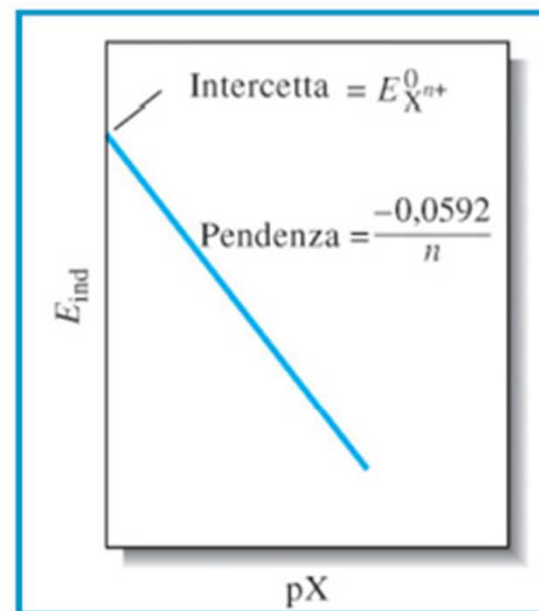
A 25 °C risulta:

$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - 0.059/n \log [1/a_{M^{n+}}] = E_{0, M^{n+}/M} + 0.059/n \log [a_{M^{n+}}]$$

Introducendo la funzione **pX = -log a_X** si può scrivere:

$$E_{\text{ind}} = E_{0, M^{n+}/M} - (0.059/n) pM^{n+}$$

Il potenziale di un elettrodo indicatore metallico di prima specie consente di risalire, dunque, all'attività (assimilabile alla concentrazione ad elevate diluizioni) di un catione in soluzione acquosa:



Problematiche che limitano l'impiego degli elettrodi di prima specie

✎ Non sono, in genere, selettivi perché la presenza di altri cationi può influenzare il potenziale elettrodico

✎ Alcuni metalli (ad es. Zn e Cd) si sciolgono in soluzione acida, altri (Zn, Cd, Cu, Bi, Tl, Pb) tendono ad ossidarsi se la soluzione non viene de-ossigenata, altri ancora (Fe, Cr, Co, Ni) non danno risultati riproducibili.

Coppie più usate: Ag^+/Ag ; $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ in soluzione neutra e Cu^{2+}/Cu ; Zn^{2+}/Zn ; Cd^{2+}/Cd ; Bi^{3+}/Bi ; Tl^+/Tl , Pb^{2+}/Pb , in soluzione de-ossigenata:

Elettrodi indicatori metallici di seconda specie

In tali elettrodi il metallo è immerso in una soluzione di un sale poco solubile del suo catione, in presenza di un precipitato del sale.

Un esempio tipico è l'elettrodo **argento/cloruro di argento**:

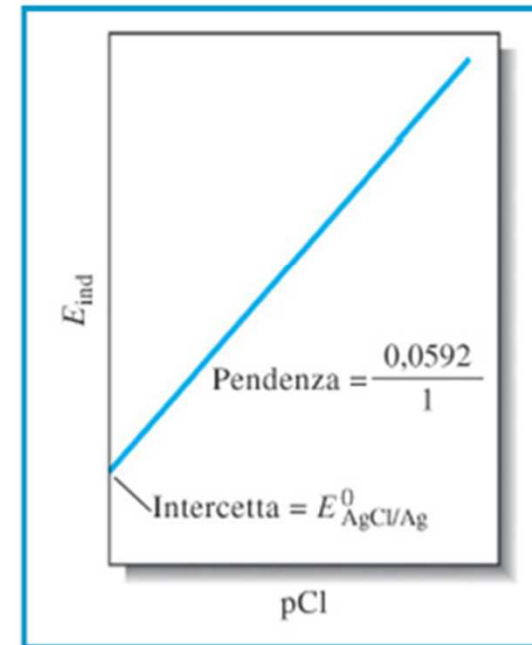


$$E_{\text{ind}} = E_{0, \text{Ag}^+/\text{Ag}} + RT/F \ln K_{\text{ps, AgCl}} - RT/F \ln a_{\text{Cl}^-}$$

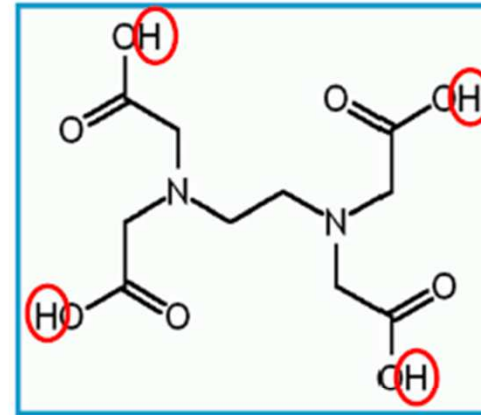
A 25 °C si ottiene:

$$E_{\text{ind}} = 0.222 + 0.059 \text{ pCl}^-$$

Gli elettrodi di seconda specie consentono dunque di misurare **l'attività di anioni**:

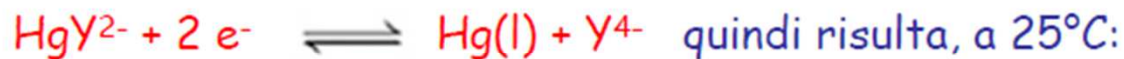


Un particolare elettrodo di seconda specie è quello che consente di misurare l'attività dell'acido etilen-diammino-tetracetico (EDTA) tetra-deprotonato, indicato genericamente con Y^{4-} :



Si ottiene mettendo a contatto un elettrodo di mercurio con la soluzione di Y^{4-} a concentrazione incognita e aggiungendo una piccola quantità di complesso HgY^{2-} .

La semireazione redox è:



$$E_{ind} = 0.21 - 0.059/2 \log [a_{Y^{4-}} / a_{HgY^{2-}}]$$

Poiché il complesso HgY^{2-} è estremamente stabile (la costante di formazione è pari a $6.3 \cdot 10^{21}$) si può ritenere $a_{HgY^{2-}} \approx \text{costante}$ e quindi:

$$E_{ind} = K + 0.059/2 \text{ p}Y^{4-}$$

Elettrodi indicatori metallici di terza specie

Gli elettrodi di terza specie consentono, come quelli di prima specie, la determinazione dell'attività di cationi, ma in questo caso si tratta di **cationi non correlati al metallo che costituisce l'elettrodo**.

Un esempio tipico è l'**elettrodo a mercurio per la determinazione del Ca^{2+}** : alla soluzione elettrolitica in cui è immerso l'elettrodo, già contenente una piccola quantità di complesso HgY^{2-} , **si aggiunge anche una certa quantità di complesso CaY^{2-}** .

Entra in gioco l'equilibrio di dissociazione del complesso:



Poiché in questo caso risulta anche: $E_{\text{ind}} = K - 0.059/2 \log a_{\text{Y}^{4-}}$ si ottiene:

$$E_{\text{ind}} = K - 0.059/2 \log \frac{K_f a_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad \text{se la quantità di } \text{CaY}^{2-} \text{ aggiunto è costante:}$$

$$E_{\text{ind}} = K' - 0.059/2 \log 1/a_{\text{Ca}^{2+}} = K' - 0.059/2 \text{ pCa}$$

Elettrodi indicatori metallici redox inerti

In questo caso il metallo non partecipa in alcun modo ai processi redox che coinvolgono le specie da analizzare ma funge "semplicemente" da trasportatore di elettroni da/verso il circuito esterno.

Tipicamente l'elettrodo è realizzato in tal caso con un metallo nobile, ad esempio platino, oro o palladio.

Entrambi i partner delle coppie redox in esame, infatti, sono specie in soluzione. Un esempio tipico è la coppia Ce^{4+}/Ce^{3+} :

$$E_{ind} = E_{0,Ce^{4+}/Ce^{3+}} - RT/F \ln [a_{Ce^{3+}}/a_{Ce^{4+}}]$$

Fissata l'attività di una delle due specie, è possibile risalire all'attività dell'altra dalla misura del potenziale.

La misura è tuttavia affidabile solo in casi in cui non vi sia una significativa sovratensione da trasferimento di carica, che si avverte, ad esempio, in coppie come: $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.

Elettrodi indicatori a membrana

In questi dispositivi, detti anche **elettrodi iono-selettivi**, la misura dell'attività di uno ione si basa sulla determinazione del **potenziale che si stabilisce fra le due pareti di una membrana, realizzata in materiale speciale, che separa la soluzione incognita dello ione di interesse da una soluzione ad attività nota dello stesso.**

I materiali con cui vengono realizzate le membrane sono molteplici, di **natura cristallina o amorfa** o anche **liquidi**:

- A. Elettrodi a membrana cristallina
 - 1. Cristallo singolo
Esempio: LaF_3 per F^-
 - 2. Policristalli o cristalli misti
Esempio: Ag_2S per S^{2-} e Ag^+
- B. Elettrodi a membrana non cristallina
 - 1. Vetro
Esempi: vetri silicatici per Na^+ e H^+
 - 2. Liquida
Esempi: scambiatori ionici liquidi per Ca^{2+} e trasportatori neutri per K^+
 - 3. Liquidi immobilizzati in un polimero rigido
Esempi: matrice di polivinilcloruro per Ca^{2+} e NO_3^-

Tutti sono caratterizzati da:

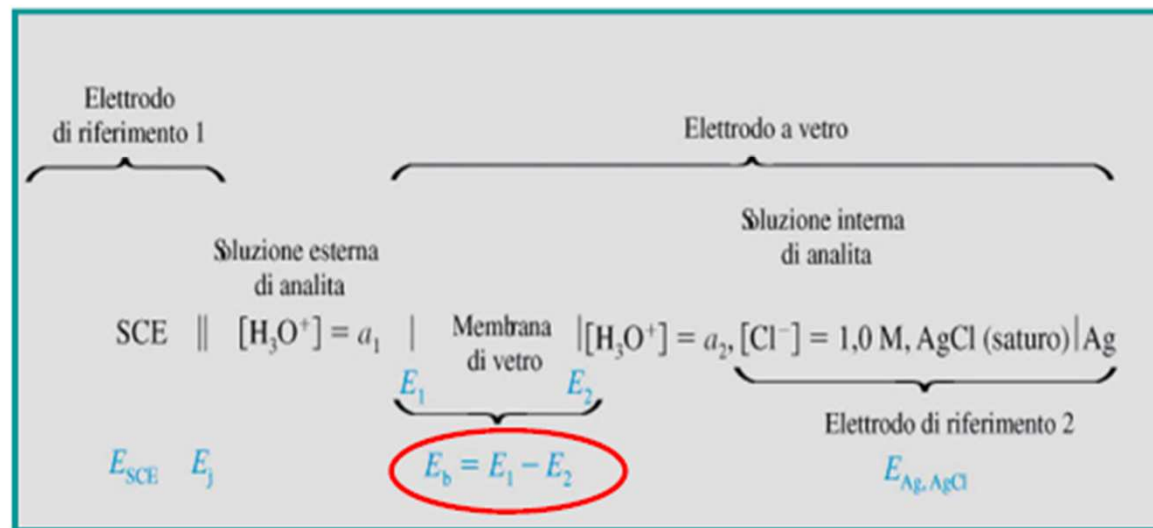
- ✓ **Minima solubilità nei mezzi circostanti;**
- ✓ **discreta conducibilità elettrica (per migrazione ionica all'interno);**
- ✓ **reattività selettiva verso lo ione di interesse.**

Elettrodi a vetro sensibili al pH

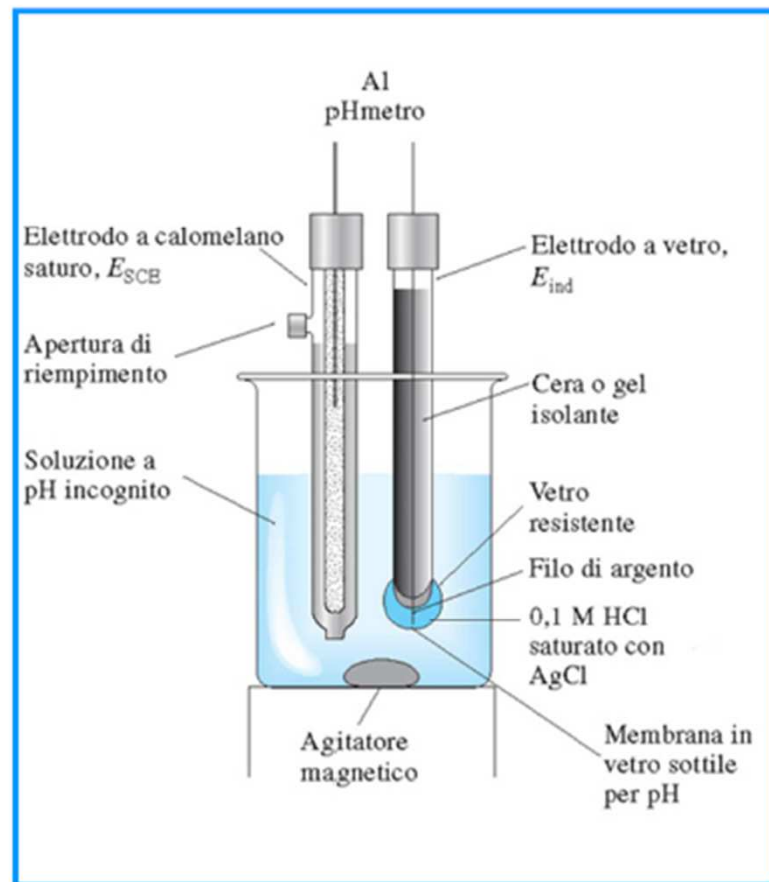
Rappresentano il primo esempio di dispositivo potenziometrico iono-selettivo messo a punto: il principio su cui si basano fu scoperto da **Cremer nel 1906**.

Nel caso specifico si misura la differenza di potenziale che si stabilisce fra le due superfici di uno speciale bulbo in vetro, che separa una soluzione a pH noto e costante, interna, da quella di cui si vuole misurare il pH, esterna.

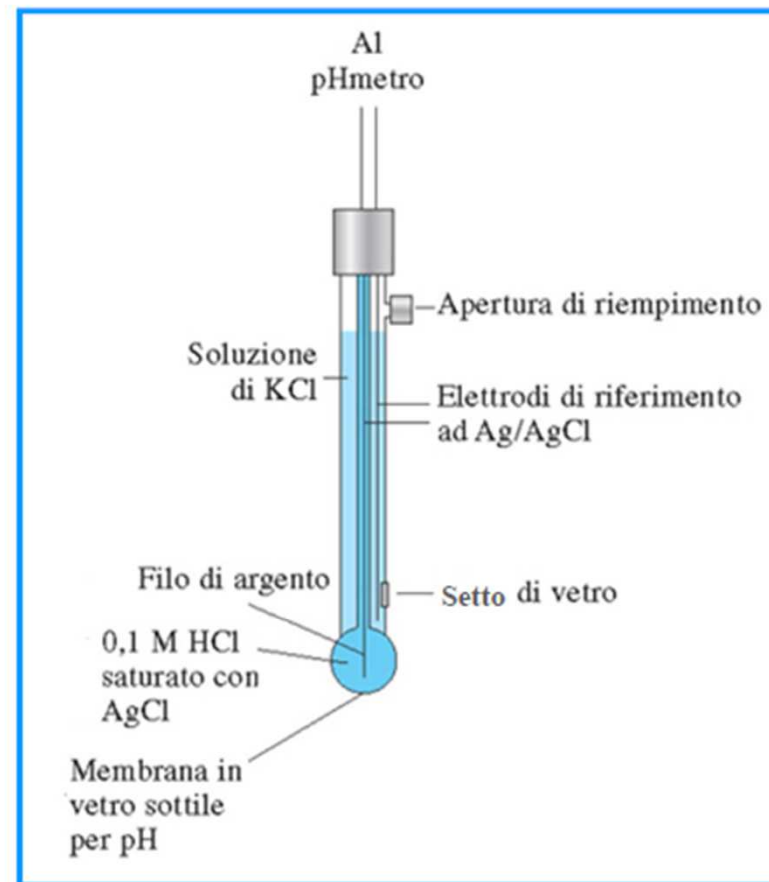
In realtà tale d.d.p. può essere misurata soltanto utilizzando altri due elettrodi, secondo uno **schema generale** del tipo (l'elettrodo di riferimento 1 può essere anch'esso uno di tipo Ag/AgCl):



Vi sono in realtà **due configurazioni generali** per la predisposizione dei due elettrodi di riferimento e della membrana sensibile al pH:

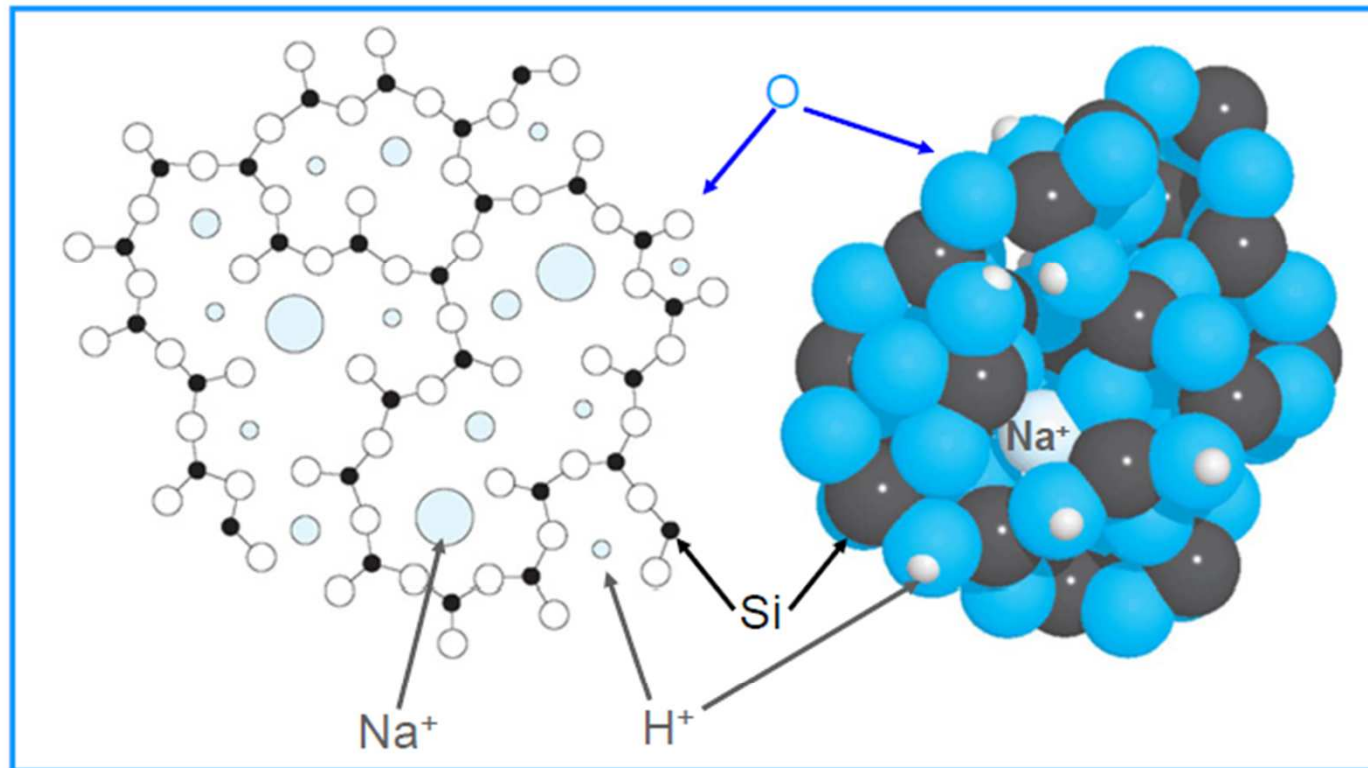


Configurazione espansa



Configurazione compatta

La **composizione del vetro** con cui è realizzata la membrana sensibile al pH è determinante per il funzionamento del dispositivo:

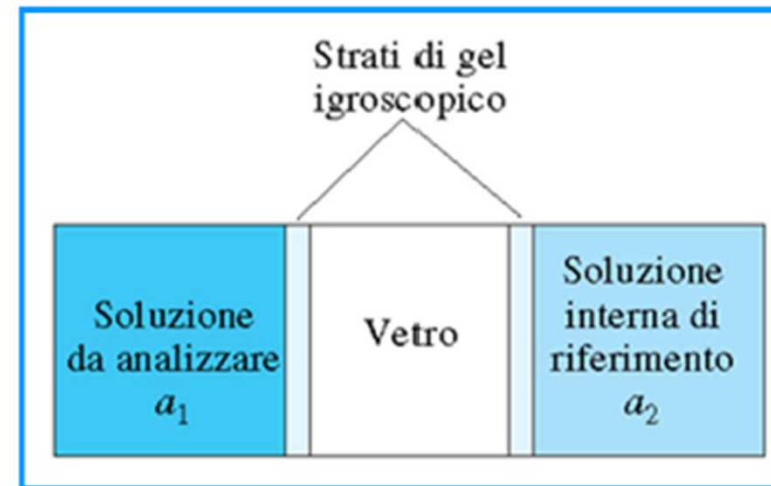


Si tratta di un **silicato** formato da SiO_2 (circa 70%), Na_2O (22%) e CaO (6%): nel **reticolo** formato da atomi di Silicio uniti da ponti Si-O-Si gli ioni H^+ (H_3O^+), più piccoli, sono relativamente liberi di muoversi, invece gli ioni Na^+ (e altri cationi di dimensioni intermedie) sono maggiormente vincolati nelle cavità. Essi neutralizzano la carica dei **gruppi silicato** presenti.

Affinché il dispositivo possa funzionare:

- ✓ il vetro dev'essere igroscopico, ossia favorire l'ingresso nel reticolo di molecole di acqua che consentano lo spostamento degli ioni all'interno.
- ✓ la parte sensibile dell'elettrodo a vetro (ossia le superfici interna ed esterna del bulbo) dev'essere quindi costantemente idratata; nel caso sia stata lasciata a secco per lungo tempo è possibile recuperarne la funzionalità lasciandola in una soluzione elettrolitica per un certo tempo.

Quando le due superfici del vetro sensibile al pH vengono esposte a soluzioni di ioni H^+ (quella di riferimento, interna, e quella da analizzare, esterna) si verifica dapprima la **formazione di strati di gel igroscopico alle due interfacce:**

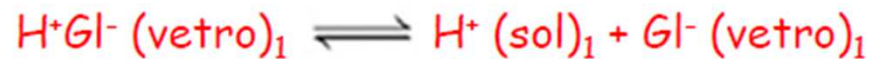


La regione più interna della membrana resta invece non idratata.

Nei due strati di gel, salvo che le soluzioni in esame non abbiano pH molto alcalino, avviene una **sostituzione degli ioni sodio con ioni H⁺ sui siti silicato** carichi negativamente (Gl⁻):



Successivamente ad entrambe le superfici protonate si verificano degli equilibri di dissociazione/associazione:



L'entità della dissociazione dipenderà dall'attività di ioni H⁺ nelle due soluzioni: la dissociazione sarà favorita all'interfaccia con la soluzione ad attività di ioni H⁺ più bassa ⇔ tale interfaccia assumerà un potenziale più negativo rispetto all'altra.

I potenziali E_1 ed E_2 alle due interfacce sono espressi dalle equazioni di Eisenmann, che sono formalmente simili ad equazioni di Nerst:

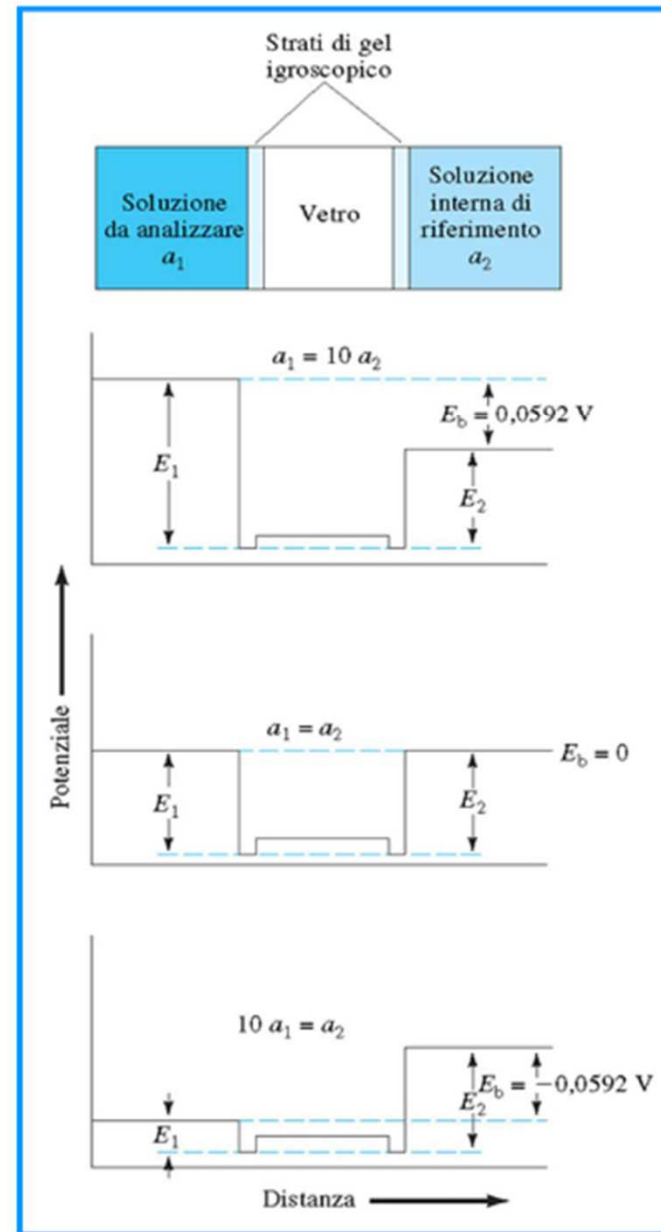
$$E_1 = j_1 - 0.059/n \log [a_1'/a_1]$$

$$E_2 = j_2 - 0.059/n \log [a_2'/a_2]$$

in cui:

le attività indicate con l'apice si riferiscono ai due strati di gel igroscopico;

j_1 e j_2 sono costanti correlate al numero di siti di silicato disponibili alle due interfacce.



Poiché, con buona approssimazione, si può affermare che $j_1 = j_2$ e dunque anche $a_1' = a_2'$ è possibile ricavare l'espressione per la differenza di potenziale fra le due interfacce:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.059 \log [a_1/a_2]$$

Poiché a_2 (l'attività di ioni H^+ nella soluzione interna) è fissata, si può porre $0.059 \log [1/a_2] = \text{costante} = L'$ e ricavare:

$$E_b = L' + 0.059 \log a_1 = L' - 0.059 \text{ pH}$$

In definitiva, la differenza dei potenziali interfacciali del bulbo di vetro è correlata linearmente, con pendenza -1, al pH della soluzione esterna.

Sperimentalmente si osserva spesso una differenza di potenziale $E_b \neq 0$ anche in presenza di attività identiche ai due lati della membrana di vetro. Tale d.d.p. si definisce **potenziale di asimmetria** e dipende da differenze morfologiche fra le due superfici, indotte durante la realizzazione stessa o dall'usura.

Il potenziale di asimmetria richiede la taratura del pH-metro con soluzioni a pH noto.

Potenziale effettivamente misurato nei pH-metri

Poiché non è possibile misurare direttamente la d.d.p. E_b , il suo valore risulta inglobato in un potenziale, E_{ind} , che include anche il potenziale di uno degli elettrodi di riferimento Ag/AgCl e quello di asimmetria:

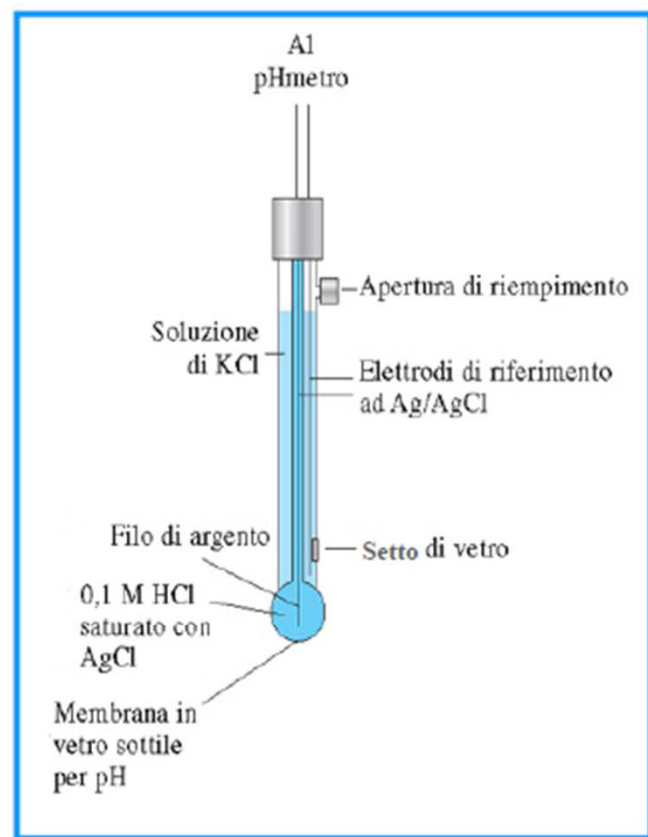
$$E_{ind} = E_b + E_{rif2} + E_{asim}$$

sostituendo il valore di E_b si ricava:

$$E_{ind} = L' - 0.059 \text{ pH} + E_{rif2} + E_{asim} =$$

ponendo $L = L' + E_{rif2} + E_{asim}$ si ottiene:

$$E_{ind} = L - 0.059 \text{ pH}$$

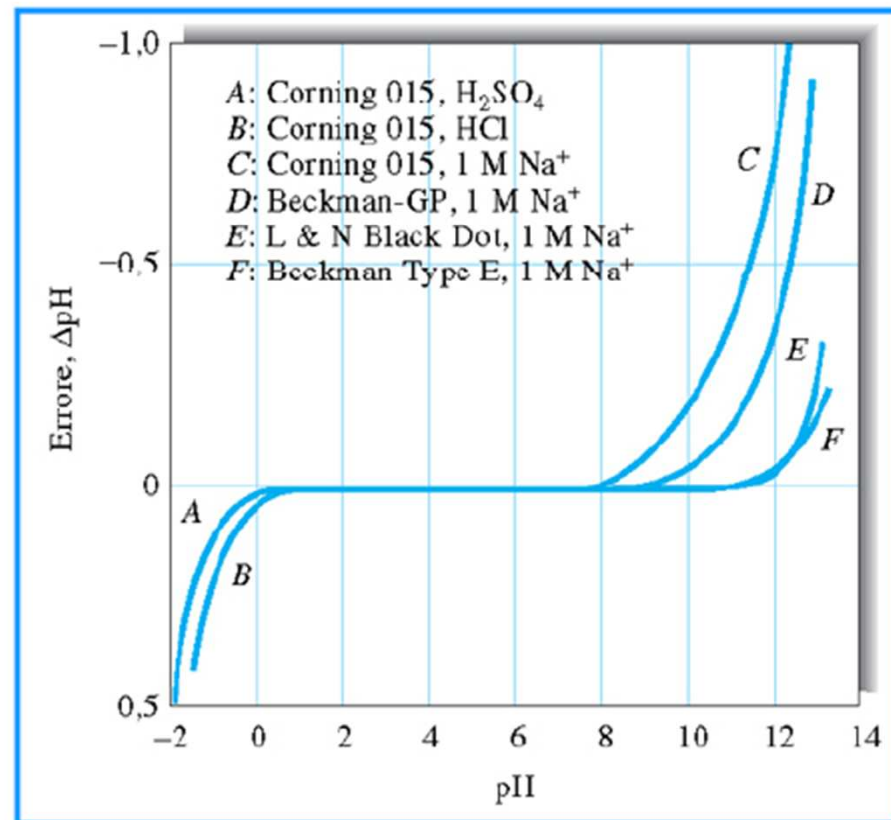


Errori alcalino e acido

Sperimentalmente si osserva che le misure di pH fornite da un elettrodo a vetro si discostano dai valori effettivi di pH in due intervalli, dando origine agli errori:

☞ **alcalino**, verificato a $\text{pH} > 8$ e che si traduce in uno scostamento negativo (il pH appare più acido di quello effettivo)

☞ **acido**, verificato a $\text{pH} < 0$ e che si traduce in uno scostamento positivo.



L'errore alcalino dipende dalla tipologia di elettrodo a vetro (dunque dalla composizione del vetro stesso) ma a parità di composizione è tanto più marcato quando maggiore è la concentrazione di cationi alcalini.

Tale osservazione suggerisce che la **causa dell'errore alcalino** sia da attribuire alla presenza del seguente equilibrio di scambio ionico:



in cui B^+ , un catione alcalino presente nella soluzione in cui si effettua la misura, viene anch'esso scambiato con il catione pre-esistente sui siti silicato di cui è dotata la membrana in vetro.

Di fatto in questo caso il potenziale fra le due interfacce è dato da:

$$E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + k_{H,B} b_1), \text{ o meglio: } E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + \sum_j k_{H,B_j} b_{1,j})$$

in cui $b_{1,j}$ è l'**attività dello ione B_j^+** nella soluzione in cui si vuole misurare il pH e k_{H,B_j} si definisce **coefficiente di selettività**, una misura di quanto un catione alcalino può interferire nella misura del pH.

Normalmente gli elettrodi a vetro hanno **valori di k_{H,B_j} piccolissimi**, tuttavia quando il pH è superiore a 9 a_1 diventa sufficientemente piccolo da rendere il contributo del termine $k_{H,B} b_1$ non più trascurabile.

Le cause dell'**errore acido** non sono completamente chiare.

L'ipotesi più accreditata è che l'equilibrio di scambio ionico determinante al funzionamento dell'elettrodo a vetro sia ormai completamente spostato a destra quando si opera a pH molto bassi:



Se tutti i siti silicato sulla superficie esterna del bulbo in vetro del pH-metro sono ormai occupati da ioni H^+ , qualunque aumento dell'attività di questi ultimi non verrà percepito.

Il pH misurato apparirà maggiore di quello effettivo.

Elettrodi a vetro sensibili ad altri cationi

Partendo dall'equazione:

$$E_b = L' + 0.059 \log (a_1 + \sum_j k_{H,B_i} b_{1,j})$$

si deduce che se si potesse aumentare notevolmente il coefficiente di selettività per un particolare catione B_i si otterrebbe:

$$E_b = L' + 0.059 \log k_{H,B_i} + 0.059 \log b_{1,i} = L'' - 0.059 pB_i$$

L'elettrodo diventerebbe quindi sensibile unicamente allo ione B_i .

L'incorporamento di ossidi come Al_2O_3 o B_2O_3 nella matrice di silicato dei vetri da pHmetro ha consentito di realizzare elettrodi a vetro sensibili ai vari cationi alcalini, all' NH_4^+ e all' Ag^+ .

Elettrodi iono-selettivi a membrana cristallina

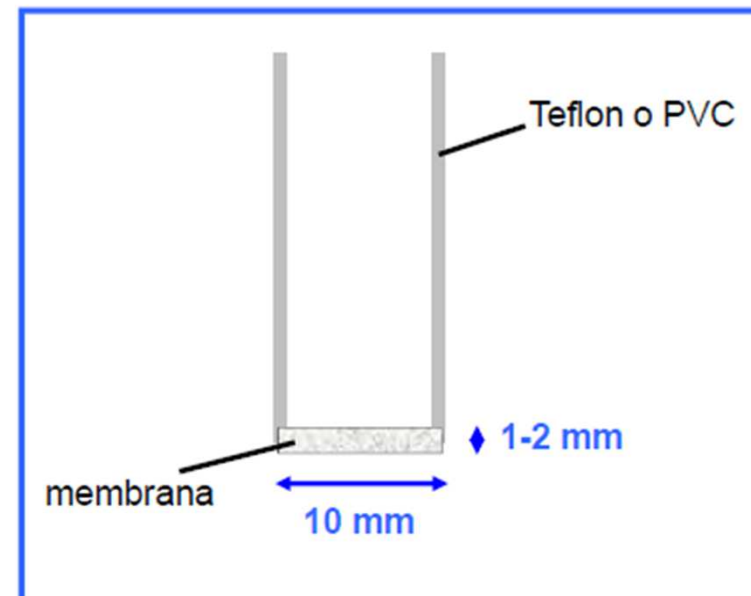
Negli elettrodi a membrana cristallina la membrana sensibile è realizzata a partire da un composto ionico (o una miscela di composti ionici).

E' possibile:

- ✓ ricavare la membrana da un **singolo cristallo** opportunamente lavorato;
- ✓ **comprimere particelle di solido cristallino** sotto elevata pressione;
- ✓ **fondere il solido ionico** e colarlo in uno stampo per la membrana.

La membrana viene fissata all'estremità di un tubo in materiale inerte come Teflon o polivinilcloruro (PVC):

E' fondamentale che uno degli ioni del solido abbia una sufficiente mobilità, per garantire alla membrana una certa conducibilità elettrica



elettrodi a membrana sensibili allo ione F-

Elettrodi a membrana di sali di argento

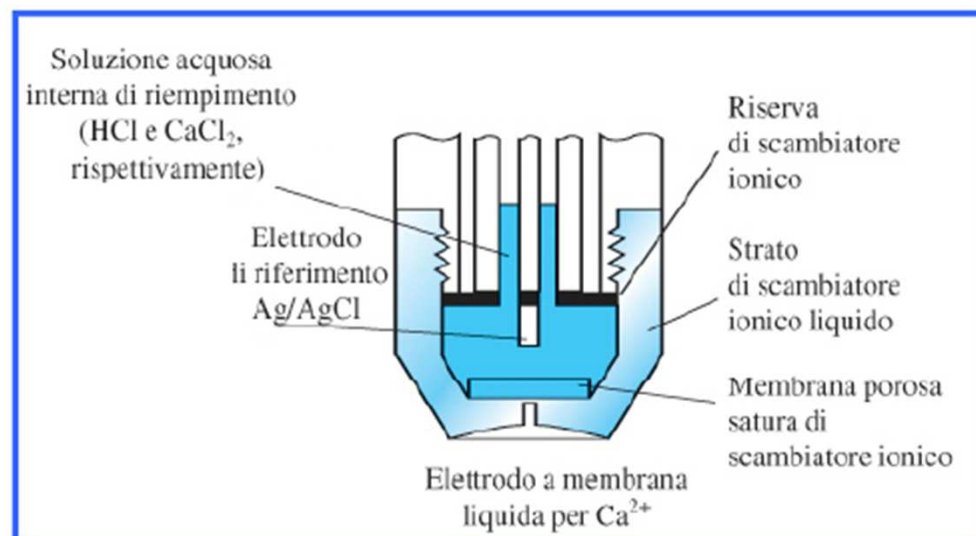
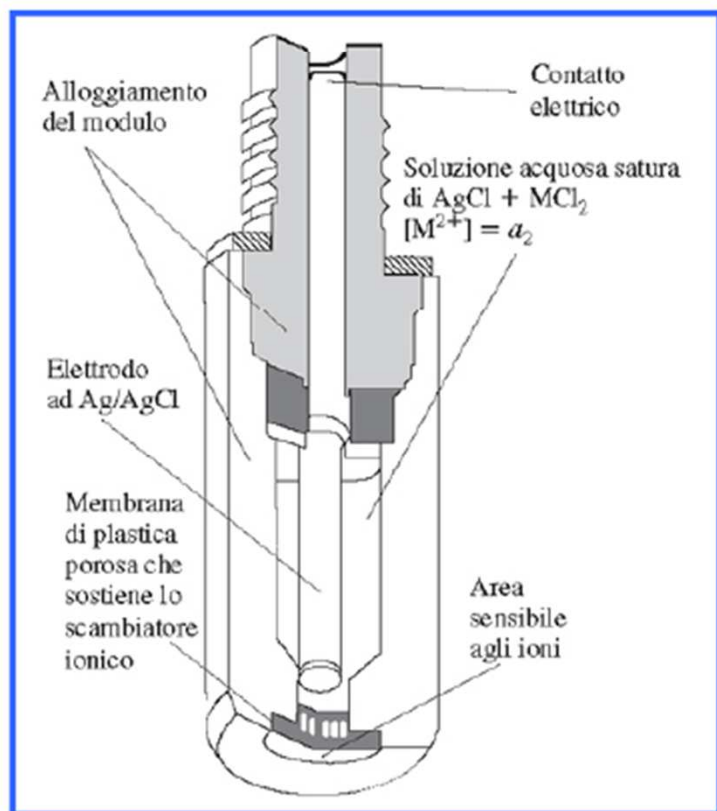
Gli elettrodi a membrana cristallina consentono la determinazione di numerosi cationi e anioni in grandi intervalli di concentrazione.

Soffrono, tuttavia, facilmente dell'interferenza da parte di ioni affini a quelli da determinare:

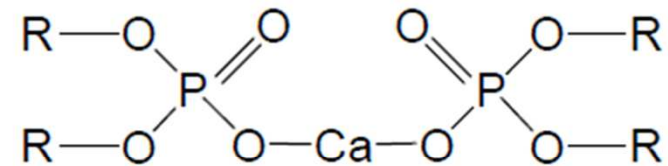
Ione da analizzare	Intervallo di concentrazione, M	Interferenze principali
Br ⁻	da 10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁶	CN ⁻ , I ⁻ , S ²⁻
Cd ²⁺	da 10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁷	Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cl ⁻	da 10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁵	CN ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , OH ⁻ , NH ₃
Cu ²⁺	da 10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁸	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
CN ⁻	da 10 ⁻² a 1 × 10 ⁻⁶	S ²⁻ , I ⁻
F ⁻	da sat a 1 × 10 ⁻⁶	OH ⁻
I ⁻	da 10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁸	CN ⁻
Pb ²⁺	da 10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁶	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Ag ⁺ /S ²⁻	Ag ⁺ : da 10 ⁰ a 1 × 10 ⁻⁷ S ²⁻ : da 10 ⁰ a 1 × 10 ⁻⁷	Hg ²⁺
SCN ⁻	da 10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻

Elettrodi a membrana liquida

In questo caso la membrana cristallina è sostituita da un liquido in grado di scambiare ioni, alloggiato in un supporto solido inerte (membrana porosa in plastica idrofoba, tipicamente di diametro 3 mm e spessore 0.15 mm).



Uno degli elettrodi a membrana liquida più comuni è quello impiegato per la quantificazione del Ca^{2+} , in cui lo scambiatore è un dialchil-fosfato di calcio:



con R che rappresenta una catena a 9 atomi di carbonio.

Alle due interfacce dell'elettrodo si stabilisce un equilibrio di scambio:

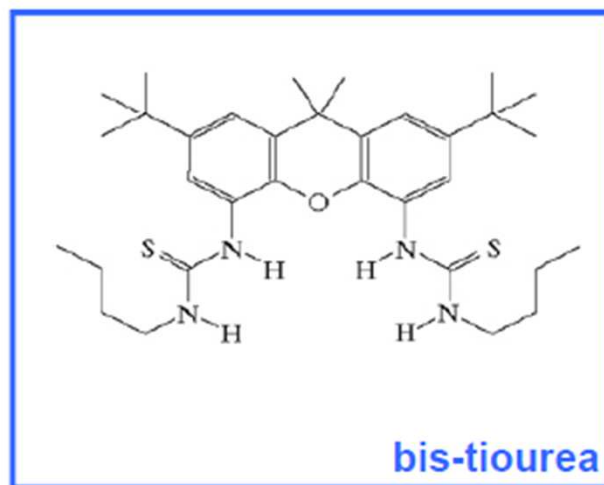
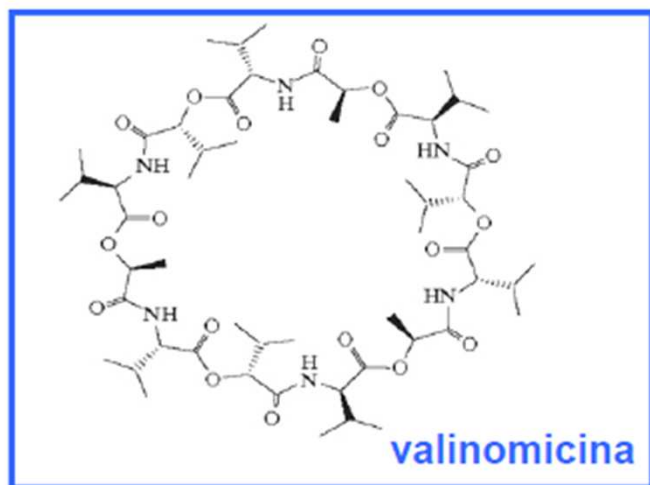


Il potenziale dell'elettrodo è dato dalla relazione:

$$E_{\text{ind}} = L_{\text{Ca}} + 0.059/2 \log a_{\text{Ca}^{2+}} = L_{\text{Ca}} - 0.059/2 \text{pCa}$$

In una variante degli elettrodi a membrana liquida si fa uso di particolari molecole organiche, dette **ionofori**, inglobate nella membrana, che hanno particolare affinità per alcuni ioni.

La **valinomicina** (un antibiotico) e una speciale **bis-tiourea** si usano come ionofori in **elettrodi a membrana liquida sensibili a ioni K^+ e Cl^-** , rispettivamente:



La valinomicina, dotata di una **sensibilità al K^+ 10^4 volte superiore a quella al Na^+ e 10^7 volte superiore a quella al Ca^{2+} e Mg^{2+}** è stata impiegata anche in **microelettrodi per la determinazione intra-cellulare del K^+** :



Sensori a stato solido:

Transistor a effetto di campo basati su
semiconduttori a ossido di metallo (*Metal Oxide
Semiconductor Field-Effect Transistor* -MOSFET)

MOSFET iono-selettivi (ISFET)

Tipologie di membrana gas-permeabile

Sonde
potenziometriche
sensibili ai gas

1) **Membrane idrofobe microporose:** sono realizzate in **polimeri idrofobi** come **teflon o polipropilene** e caratterizzate da un'elevata percentuale di volume interno vuoto.

Il gas in questo caso passa per **effusione** attraverso i pori (di dimensioni tipicamente inferiori ad 1 μm) della membrana, spesso al massimo 0.1 mm.

2) **Membrane omogenee:** sono realizzate con polimeri solidi non porosi, tipicamente **gomma siliconica**. Il meccanismo di passaggio del gas è più complesso, prevedendo la **ripartizione fra soluzione esterna e polimero**, la **diffusione nella membrana** e la **ripartizione fra polimero e soluzione interna**.

Per non rendere tale processo (e con esso la risposta della sonda) troppo lento lo **spessore della membrana è più piccolo rispetto alle membrane porose (0.01-0.03 mm)**.

Modulando la permeabilità della membrana ed eventualmente variando l'elettrodo iono-sensibile interno alla sonda, è possibile cambiare il gas determinabile:

Gas	Equilibrio nella soluzione interna	Elettrodo
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	A vetro, pH
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	A vetro, pH
HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	Ag ₂ S, pCN
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	LaF ₃ , pF
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	Ag ₂ S, pS
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	A vetro, pH
NO ₂	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+$	Membrana immobilizzata a scambio ionico, pNO ₃

pIonometri commerciali

Esistono attualmente centinaia di modelli diversi di pIonometri commerciali, che possono essere classificati in **quattro grandi categorie**:

Strumenti portatili a basso costo (< 500 euro)	Precisione 0.5 unità pI, alimentazione a batteria, piccole dimensioni
Strumenti di uso generale (500 -1000 euro)	Precisione 0.05 unità pI, alimentazione da rete, compensazione automatica della temperature (ATC), espansione di scala fino a 1.4 unità di pI
Strumenti ad espansione di scala (1000 - 2000 euro)	Precisione 0.01 unità pI, alimentazione da rete, ATC, espansione di scala da 0.5 a 2 unità di pI lettore digitale a 4 cifre, scala in mV
Strumenti per ricerca (> 2000 euro)	Precisione 0.001 unità pI, alimentazione da rete, ATC, lettore digitale a 5 cifre, scala in mV

Approfondimenti

[http://www.chimica2.uniba.it/files/Elettroanalitica%2004 Potenziometria 3a%20parte.pdf](http://www.chimica2.uniba.it/files/Elettroanalitica%2004%20Potenziometria%203a%20parte.pdf)

struttura elettronica a bande (o più semplicemente **struttura a bande**) di un solido descrive la gamma di energie che ad un elettrone di un certo materiale è "consentito" o "proibito" possedere

possono verificarsi diverse possibilità:

Vi è una banda, o più di una fra le ultime riempite da elettroni, che è parzialmente riempita e restano degli stati vuoti. In tal caso si ha a che fare con un metallo, cioè un sistema in cui gli ultimi elettroni hanno la possibilità di spostarsi in livelli energetici molto vicini, infinitesimalmente più alti in energia, e dunque hanno la possibilità di una mobilità elevata che porta il sistema a essere un buon conduttore di elettricità.

L'ultima banda è stata riempita completamente in modo tale che il prossimo stato elettronico consentito si trova sulla banda successiva e fra questa banda e la banda completamente riempita c'è una banda proibita (band gap) di energie. In tal caso il solido è un isolante.

Si parla infine di semiconduttore nel caso di un isolante in cui la banda proibita è talmente piccola che a temperatura ambiente c'è una certa probabilità che gli elettroni si trovino a saltare la banda proibita per agitazione termica, e dunque il sistema si trovi in una situazione prossima a quella di un metallo, con valori di conducibilità elettrica non nulli.

