

# Metodi elettrochimici:

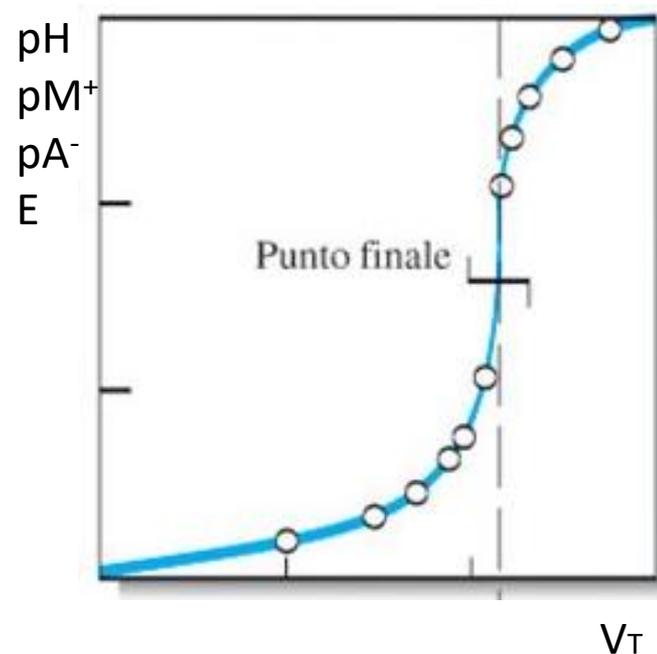
## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

In una titolazione redox, il potenziale del sistema varia durante il corso della titolazione.

È possibile quindi misurare continuamente questo potenziale sfruttando la potenziometria, ossia misurando la ddp tra un elettrodo indicatore e uno di riferimento.

Inoltre abbiamo visto che anche la concentrazione di  $H^+$  può essere determinata, per cui si può usare la potenziometria anche per le titolazioni acido-base.



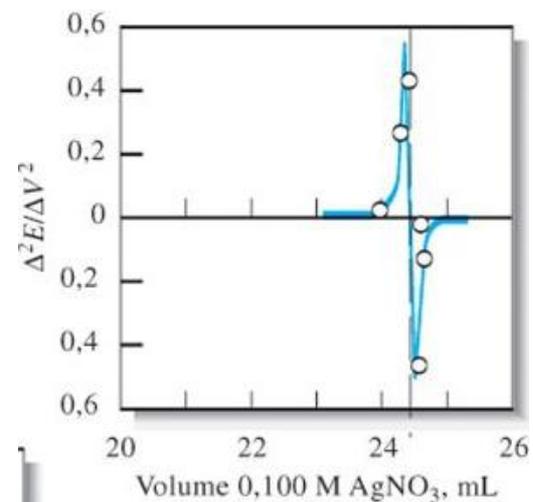
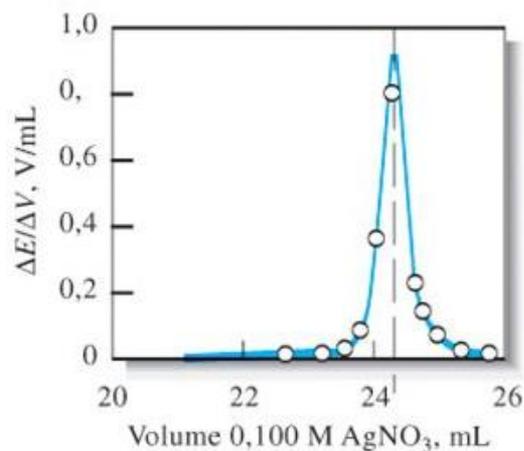
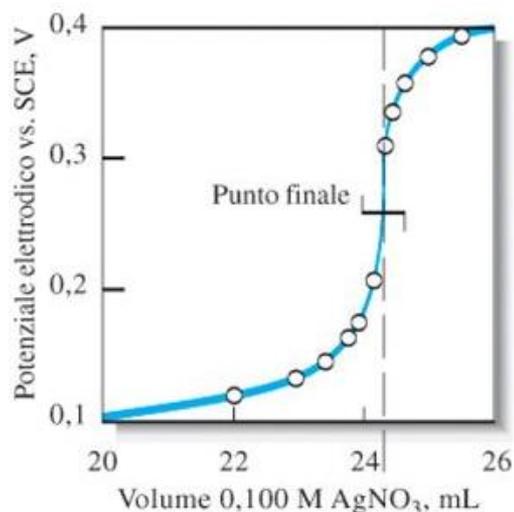
# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

Esistono due metodi di elaborazione dei dati quando si ha la curva completa:

1. Primo metodo: viene considerato solo l'intorno del PE che è un flesso ascendente che può essere rappresentato da una funzione la cui derivata prima ha un massimo in corrispondenza del flesso (PE). La derivata seconda invece si annulla dove nella derivata prima vi era un massimo.



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### Metodi grafici per l'analisi della curva di titolazione:

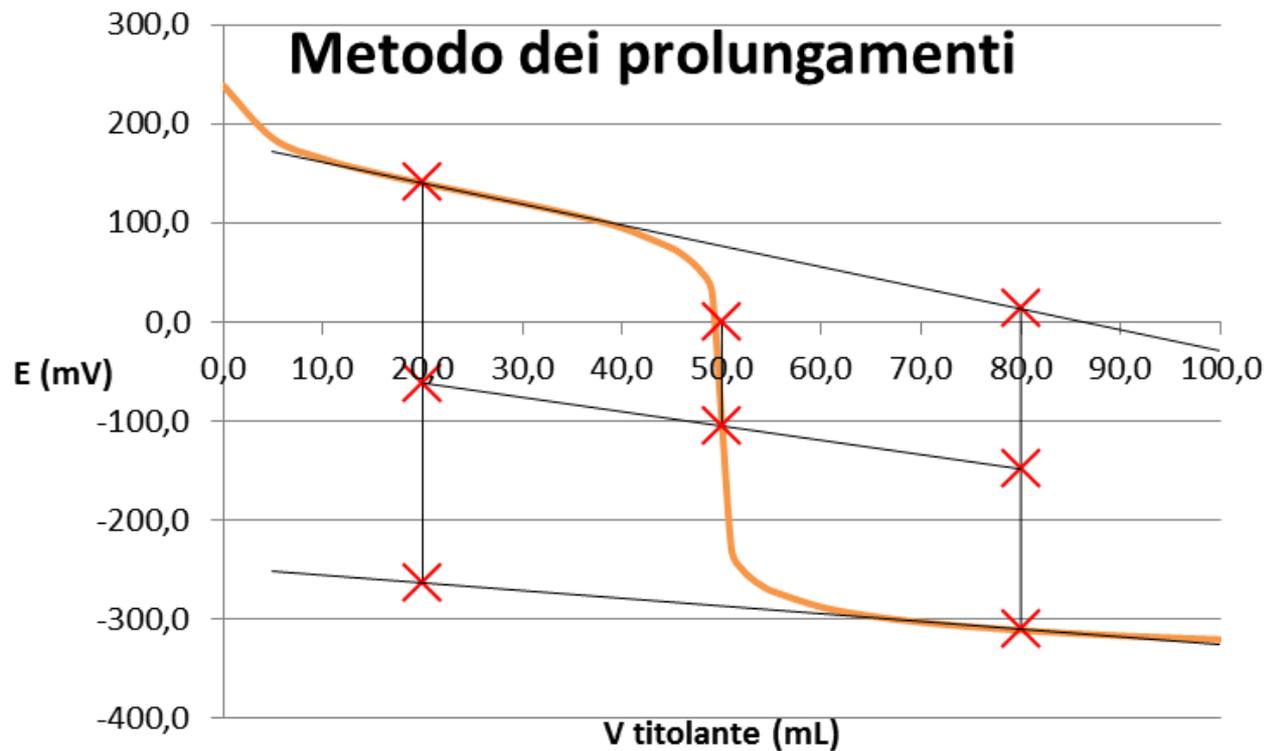
Questi metodi permettono di localizzare con precisione maggiore i punti di flesso della curva e quindi i punti equivalenti durante la titolazione.

**Metodo dei prolungamenti:** si effettua tracciando 2 rette che prolungano i tratti lineari che si trovano prima e dopo il flesso; successivamente si tracciano 2 segmenti, sufficientemente distanti tra loro, perpendicolari all'asse y, che tagliano le rette. Dopo aver determinato i punti medi di tali segmenti si traccia una retta passante per essi che tagli il flesso. Il punto in cui la retta taglia il flesso è il PE, la perpendicolare all'asse passante per il punto di equivalenza identifica il VPE.

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### Metodi grafici per l'analisi della curva di titolazione:

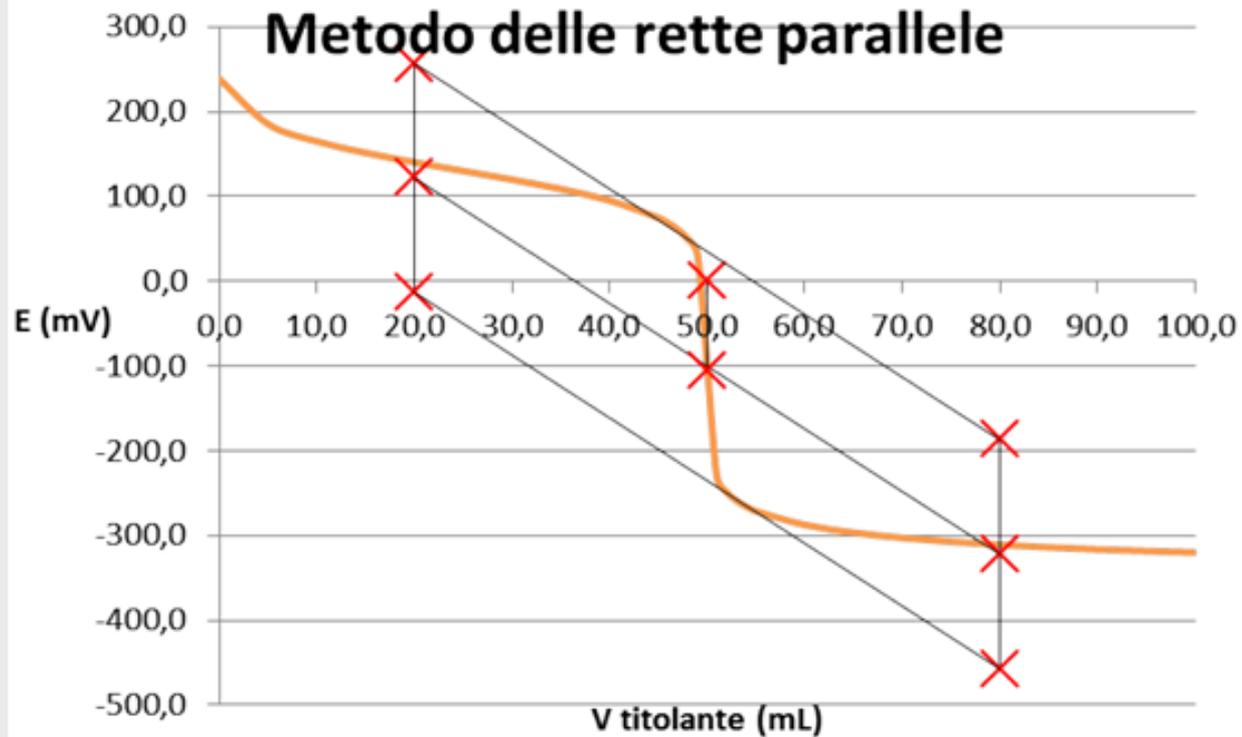
Questi metodi permettono di localizzare con precisione maggiore i punti di flesso della curva e quindi i punti equivalenti durante la titolazione.

**Metodo delle rette tangenti parallele:** si esegue tracciando 2 rette parallele tangenti ai punti del “ginocchio” immediatamente precedenti e seguenti il flesso; successivamente si tracciano 2 segmenti, sufficientemente distanti tra loro, perpendicolari all'asse y che tagliano le rette. Dopo aver determinato i punti medi di tali segmenti, si traccia una retta passante per essi che tagli il flesso. Il punto in cui la retta taglia il flesso è il PE, la perpendicolare all'asse passante per il punto di equivalenza identifica il VPE

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

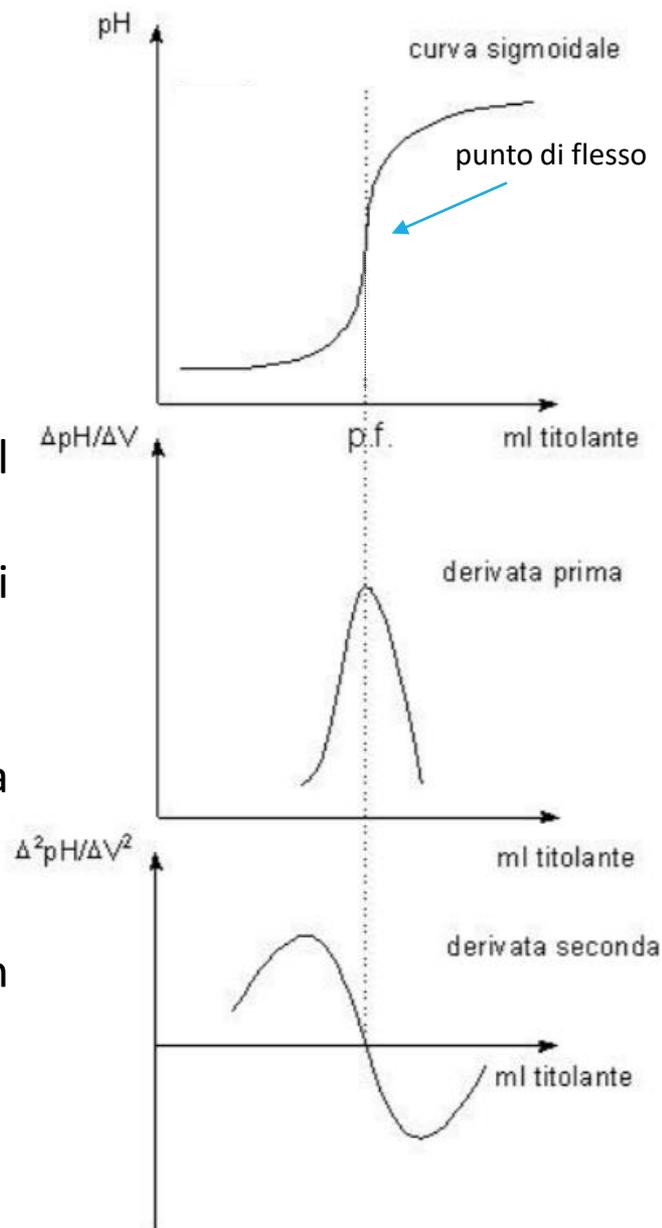
### Titolazioni potenziometriche

1. Primo metodo: viene considerato solo l'intorno del PE ...

Per la derivata seconda idealmente bastano due/tre punti perché è una retta

Basta quindi prendere solo una parte della retta assimilabile al flesso

Si va ad allargare la scala dell'ascissa per ottenere un punto preciso del PE

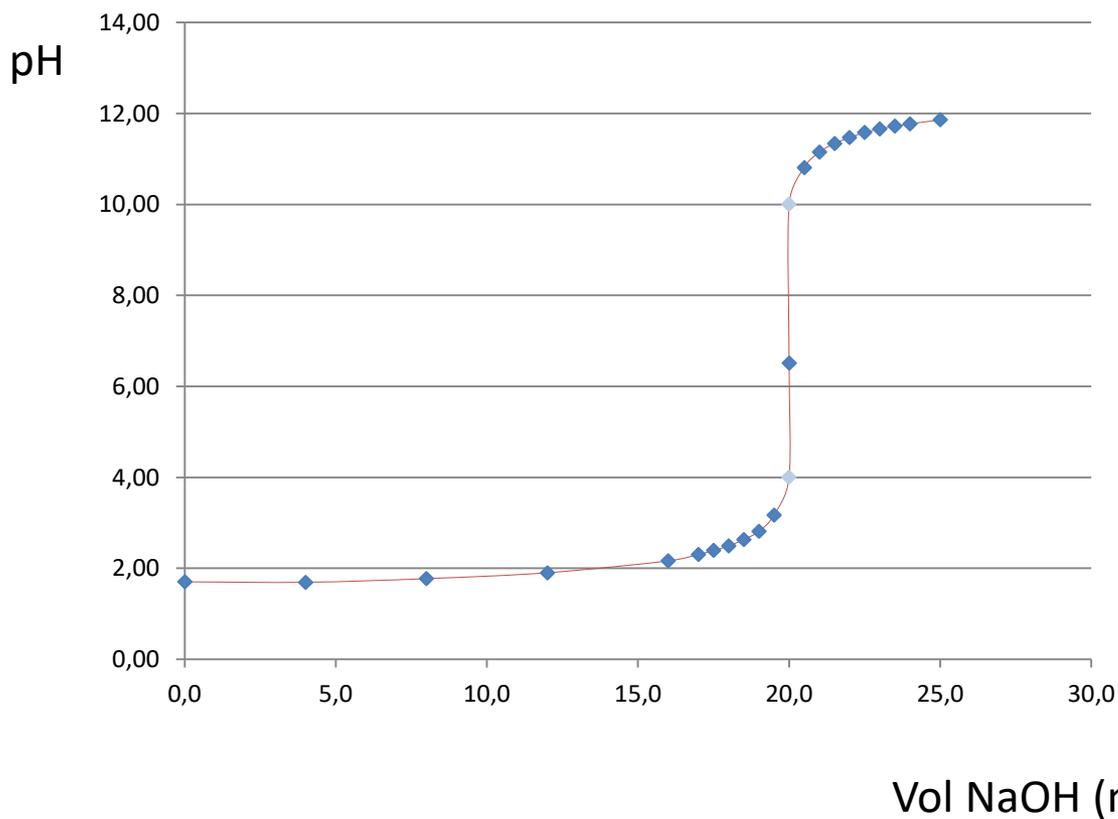


# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Determinazione della concentrazione di una soluzione di HCl

Curva potenziometrica



V (NaOH)	pH
0,0	1,70
4,0	1,69
8,0	1,77
12,0	1,90
16,0	2,16
17,0	2,30
17,5	2,39
18,0	2,49
18,5	2,63
19,0	2,81
19,5	3,17
20,0	4,00
20,0	6,51
20,0	10,00
20,5	10,81
21,0	11,15
21,5	11,34
22,0	11,47
22,5	11,58
23,0	11,66
23,5	11,72
24,0	11,77
25,0	11,86

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Determinazione della concentrazione di una soluzione di HCl

Elaborazione dati

V1	18,0	2,49	pH1	0,32	A	18,5	D	Y1	2,566667	X1	19,25
V2	19,0	2,81	pH2	4,17	B	20,0	E	Y2	-2,566667	X2	20,75
V3	21,0	11,15	pH3	0,32	C	21,5	F				
V4	22,0	11,47	pH4								

V (NaOH)	pH
0,0	1,70
4,0	1,69
8,0	1,77
12,0	1,90
16,0	2,16
17,0	2,30
17,5	2,39
18,0	2,49
18,5	2,63
19,0	2,81
19,5	3,17
20,0	4,00
20,0	6,51
20,0	10,00
20,5	10,81
21,0	11,15
21,5	11,34
22,0	11,47
22,5	11,58
23,0	11,66
23,5	11,72
24,0	11,77
25,0	11,86

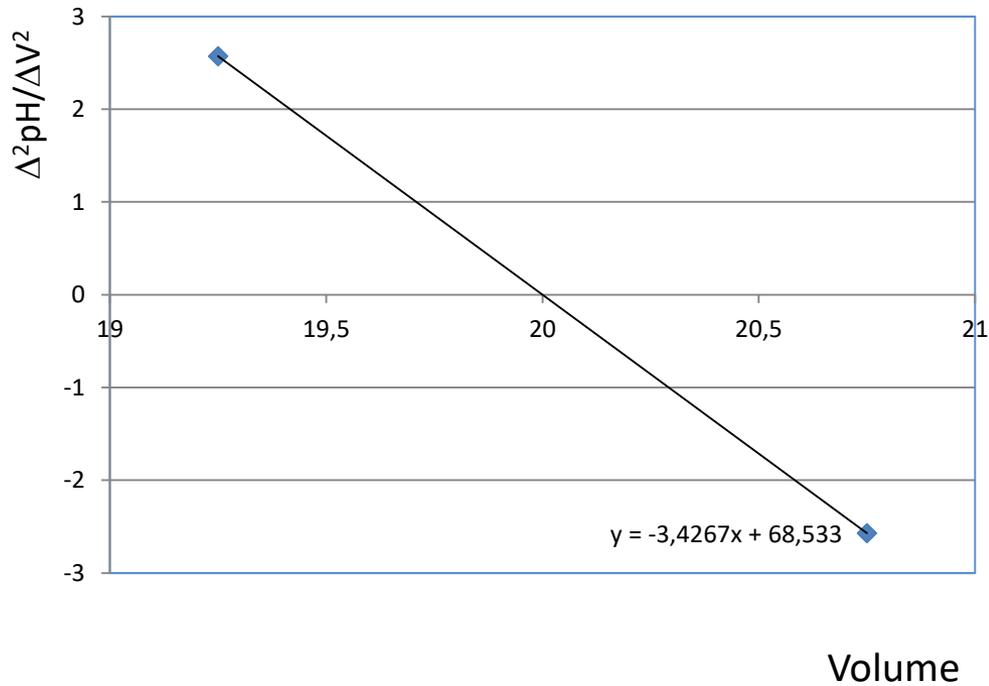
$\Delta pH / \Delta V$	V (medio)	$\Delta^2 pH / \Delta V^2$	V (medio)
$\frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1} = A$	$\frac{V_1 + V_2}{2} = D$		
		$\frac{B - A}{E - D} = Y_1$	$\frac{D + E}{2} = X_1$
$\frac{pH_3 - pH_2}{V_3 - V_2} = B$	$\frac{V_2 + V_3}{2} = E$		
		$\frac{C - B}{F - E} = Y_2$	$\frac{E + F}{2} = X_2$
$\frac{pH_4 - pH_3}{V_4 - V_3} = C$	$\frac{V_3 + V_4}{2} = F$		

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Determinazione della concentrazione di una soluzione di HCl

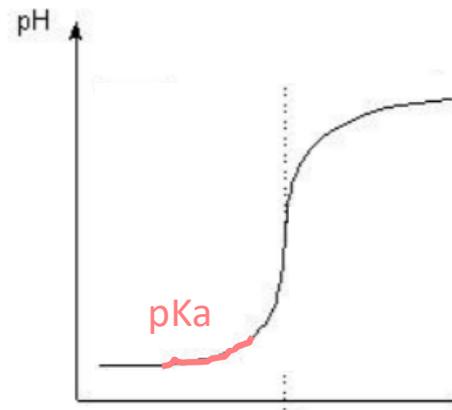
X	Y
19,25	2,57
20,75	-2,57



# Metodi elettrochimici:

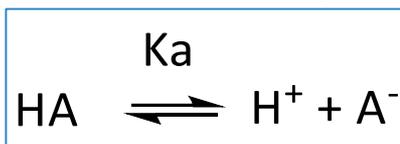
## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche



#### 1a. Calcolo della pKa

Utile perché molti principi attivi sono acidi deboli e a seconda della loro  $K_a$  possono essere più o meno dissociati nei vari distretti e questo inciderà sulla loro attività



$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

$$\text{Quando } [\text{A}^-] = [\text{HA}] \rightarrow \text{pH} = \text{pKa}$$

In una titolazione con base forte (NaOH) le concentrazioni si possono esprimere:

$$[\text{A}^-] = \text{quantità di titolante aggiunto} = N_T \cdot V_T / V_{\text{TOT}}$$

$$[\text{HA}] = \text{quantità iniziale} - \text{quantità di titolante aggiunto} = (N_A \cdot V_A - N_T \cdot V_T) / V_{\text{TOT}}$$

# Metodi elettrochimici:

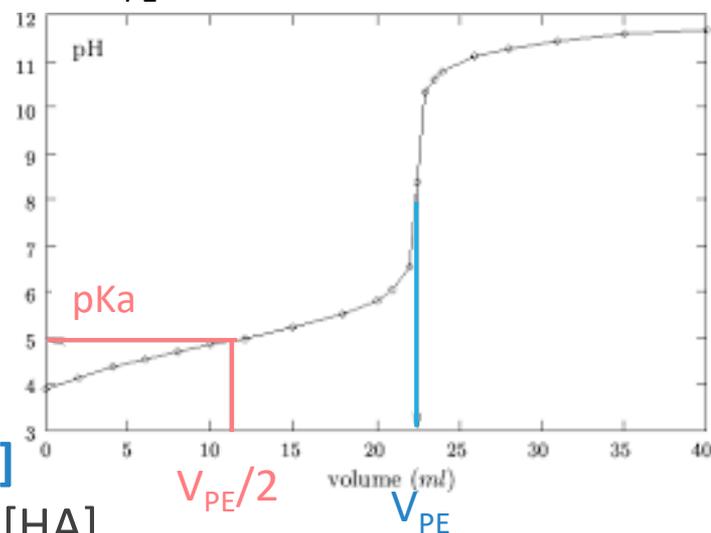
## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 1a. Calcolo della pKa

Un metodo è quello di ricavare la pKa utilizzando il valore di  $V_{PE}/2$

	HA	OH <sup>-</sup>	→	A <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
equiv. iniziali	$C_0$	0		0	trasc
equiv. aggiunti	--	x		--	trasc
equiv. finali	$C_0 - x$	0		x	trasc



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left[ \frac{A^-}{[HA]} \right]$$

Per avere  $\text{pH} = \text{pKa} \rightarrow [A^-] = [HA]$

per cui

$$x = C_0 - x = C_0/2$$

che corrisponde a x equiv. aggiunti di OH<sup>-</sup> a cui corrisponde un volume di  $V_{PE}/2$

Metodo che usa un solo punto ( $V_0$ ) per cui poco accurato

# Metodi elettrochimici:

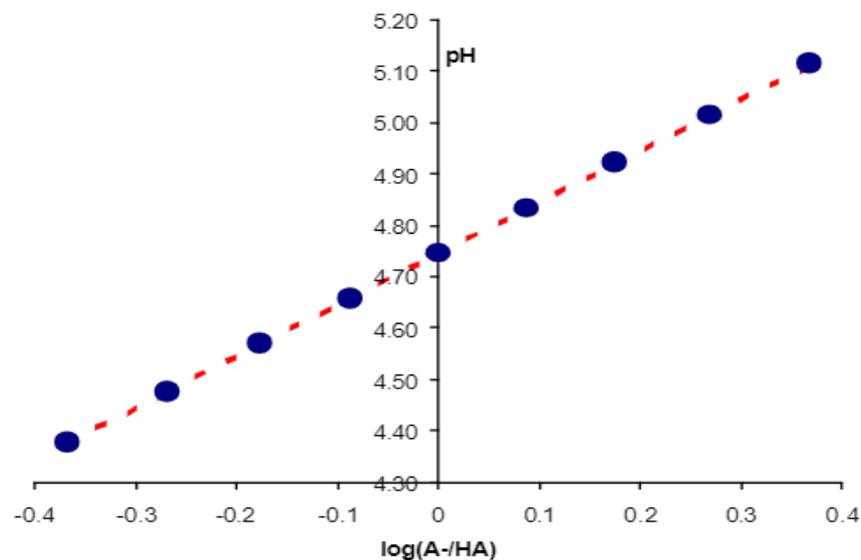
## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 1a. Calcolo della pKa

$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  → retta con intercetta pKa !!!

mL NaOH	mequiv A <sup>-</sup>	mequiv HA	A <sup>-</sup> /HA	log(A <sup>-</sup> /HA)	pH
3.0	0.30	0.70	0.4285	-0.367	4.38
3.5	0.35	0.65	0.5384	-0.268	4.48
4.0	0.40	0.60	0.6666	-0.176	4.57
4.5	0.45	0.55	0.8181	-0.087	4.66
5.0	0.50	0.50	1	0	4.75
5.5	0.55	0.45	1.2222	0.085	4.83
6.0	0.60	0.40	1.5	0.176	4.92
6.5	0.65	0.35	1.8571	0.268	5.01
7.0	0.70	0.30	2.3333	0.367	5.11



↓  
 $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$  per cui  $\log 1 = 0$

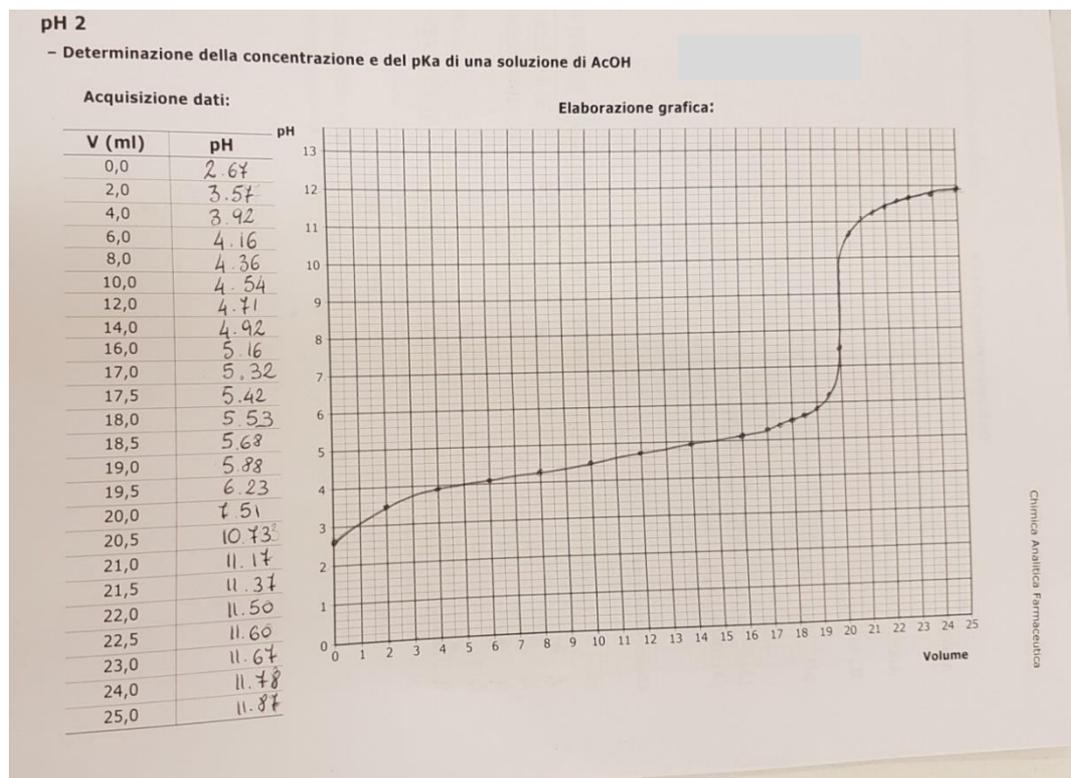
# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

Acido acetico: determinazione della concentrazione e del pKa

Curva potenziometrica



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 1a. Calcolo della pKa



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}$$

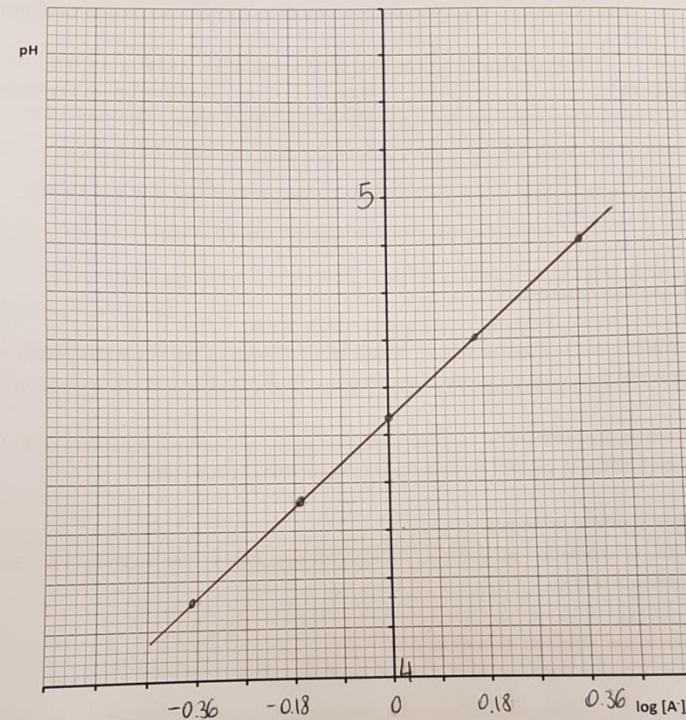
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}$$

$$[\text{AcO}^-] = (\text{N}_T \text{V}_T) / (\text{V}_A + \text{V}_T) = \text{N}_T \text{V}_T$$

$$[\text{AcOH}] = (\text{N}_A \text{V}_A - \text{N}_T \text{V}_T) / (\text{V}_A + \text{V}_T) = \text{N}_T (\text{V}_{\text{PE}} - \text{V}_T)$$

pH = Y	V <sub>NaOH</sub> (suggerito)	[AcO <sup>-</sup> ]	[AcOH]	[AcO <sup>-</sup> ]/[AcOH]	log[AcO <sup>-</sup> ]/[AcOH] = X
4.16	6.0	0.6	1.4	0.428571428	-0.367976735
4.36	8.0	0.8	1.2	0.66666	-0.1760912599
4.54	10.0	1	1	1	0
4.71	12.0	1.2	0.8	1.5	0.176091259
4.92	14.0	1.4	0.6	2.33333	0.367976735

Elaborazione grafica:

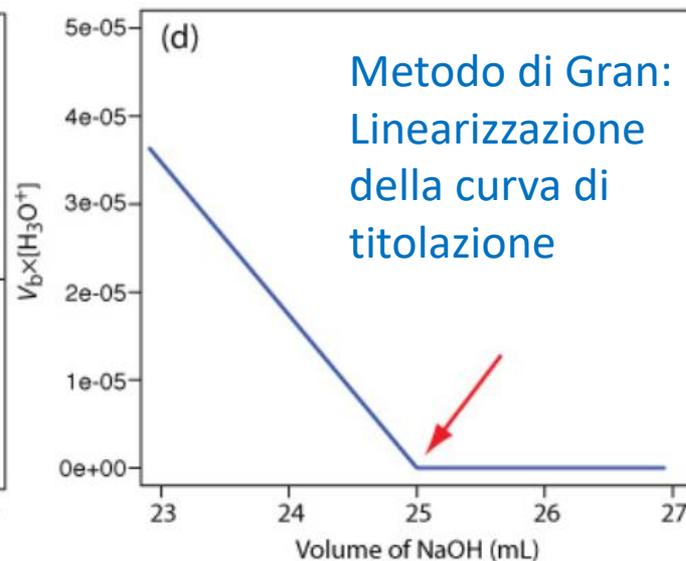
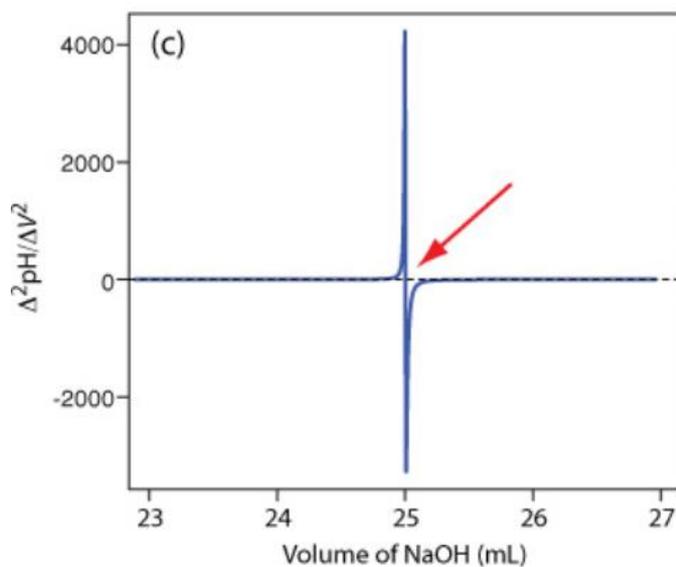
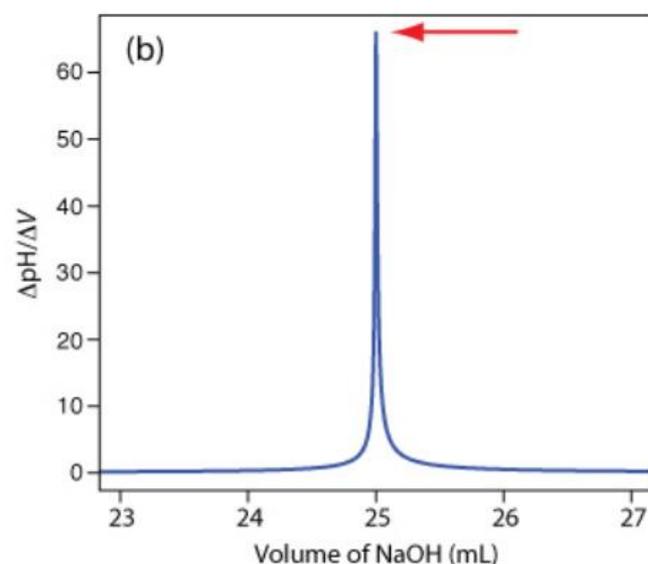
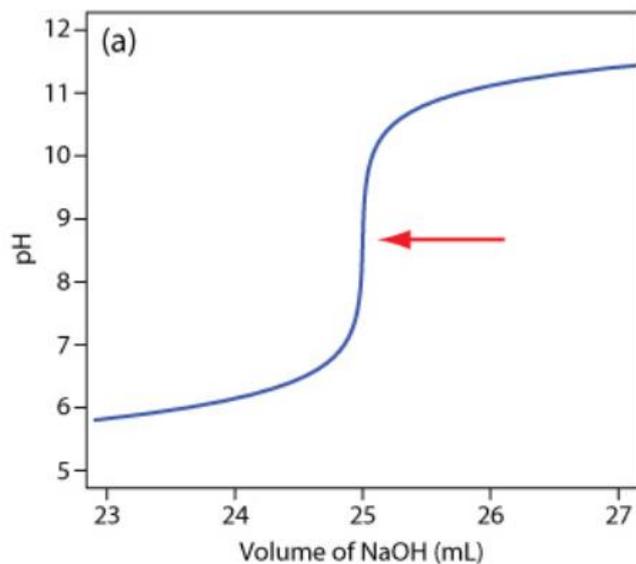


Intercetta: pKa

Pendenza:  $\approx 1$  → bisogna verificarlo

4.54

Titolazione di 50,0 ml di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,050 N (Analita) con  $\text{NaOH}$  0,100 N (Titolante)



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 2. Metodo di GRAN

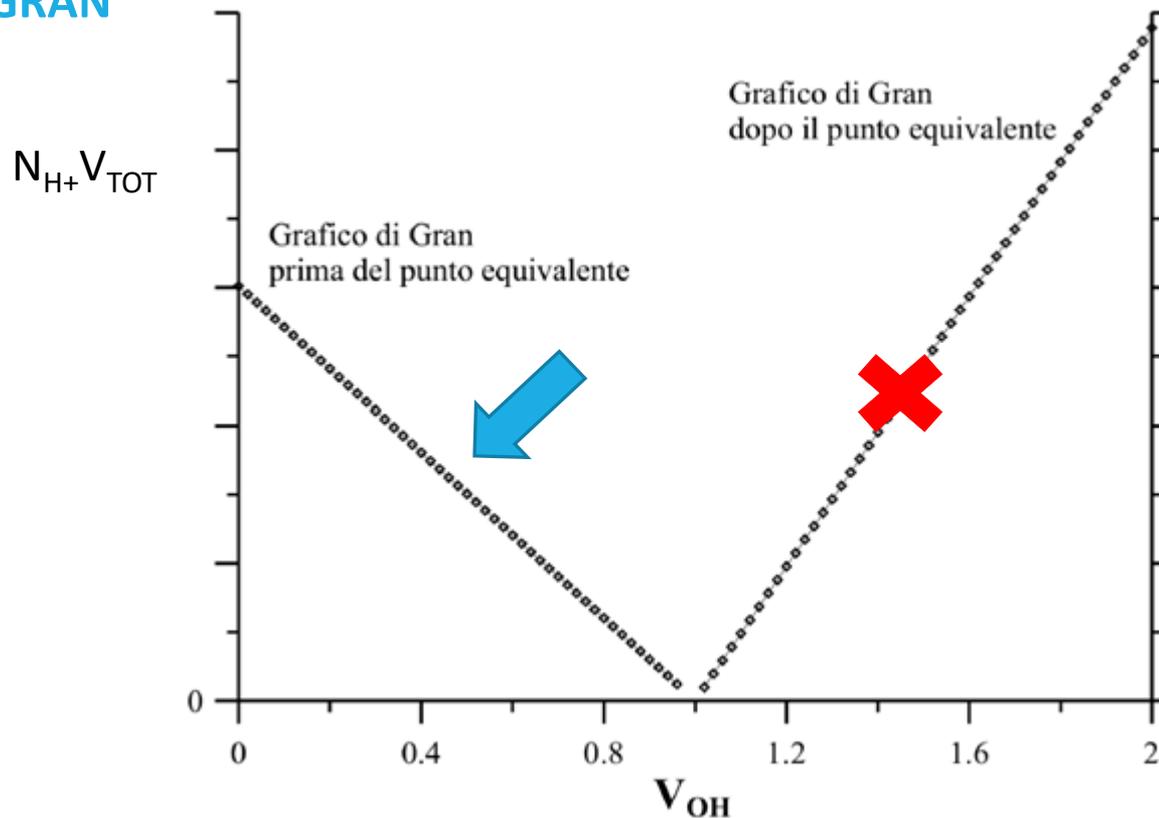
- Invece del pH in ascissa si pone il numero di equivalenti dell'analita (A), che non dipende dal volume
- Man mano che si aggiunge il titolante (T), il n equivalenti di A diminuisce perché reagisce con T
- Quindi si ottiene una retta dove il PE si ottiene quando il n equiv. di A = 0
- Lo stesso ragionamento si può fare mettendo in grafico il n equivalenti di T

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 2. Metodo di GRAN



# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 2. Metodo di GRAN

Per una titolazione acido forte/base forte

$$n \text{ equiv. H}^+ (\text{analita rimasto}) = N_{\text{H}^+} * V_{\text{TOT}}$$

$N_{\text{H}^+}$  non è altro che  $10^{-\text{pH}}$  ed il pH si ricava sperimentalmente

$$V_{\text{TOT}} = V_{\text{H}^+} + V_{\text{OH}^-}$$

$V_{\text{OH}^-}$  viene ricavato sperimentalmente

$V_{\text{H}^+}$  è il volume di analita iniziale

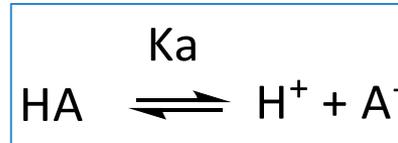
- Per disegnare una retta bastano pochi punti, non serve arrivare al PE: utile quando la solubilità limita la titolazione:
  - ppt sale
  - acido insolubile

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

2a. Calcolo della pKa con GRAN



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{A}^-] = \text{quantità di titolante aggiunto} = N_T \cdot V_T / V_A + V_T$$

$$[\text{HA}] = \text{quantità iniziale} - \text{quantità di titolante aggiunto} = (N_A \cdot V_A - N_T \cdot V_T) / V_A + V_T$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] N_T \cdot V_T}{(N_A \cdot V_A - N_T \cdot V_T)}$$

$$[\text{H}^+] V_T = K_a \frac{(N_A \cdot V_A - N_T \cdot V_T)}{N_T}$$

$$\text{al PE: } n \text{ equiv. A} = n \text{ equiv. T} \rightarrow N_A \cdot V_A = N_T \cdot V_{PE} \rightarrow V_{PE} = (N_A \cdot V_A) / N_T$$

per cui sostituendo sopra

$$[\text{H}^+] V_T = K_a V_{PE} - K_a V_T$$

↓                    ↓                    ↓  
y                    intercetta                    pendenza

# Metodi elettrochimici:

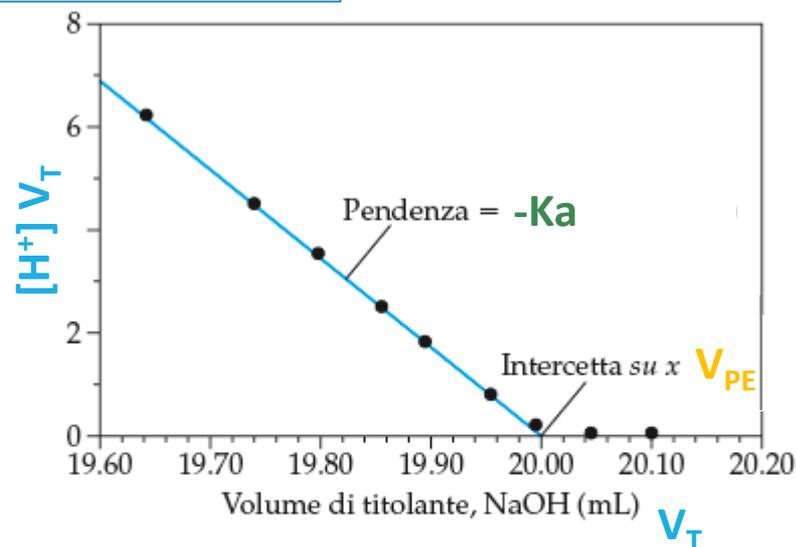
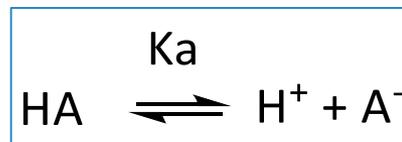
## POTENZIOMETRIA

### Titolazioni potenziometriche

#### 2a. Calcolo della pKa con GRAN

$$[H^+] V_T = K_a V_{PE} - K_a V_T$$

↓                      ↓                      ↓  
y                      intercetta                      pendenza

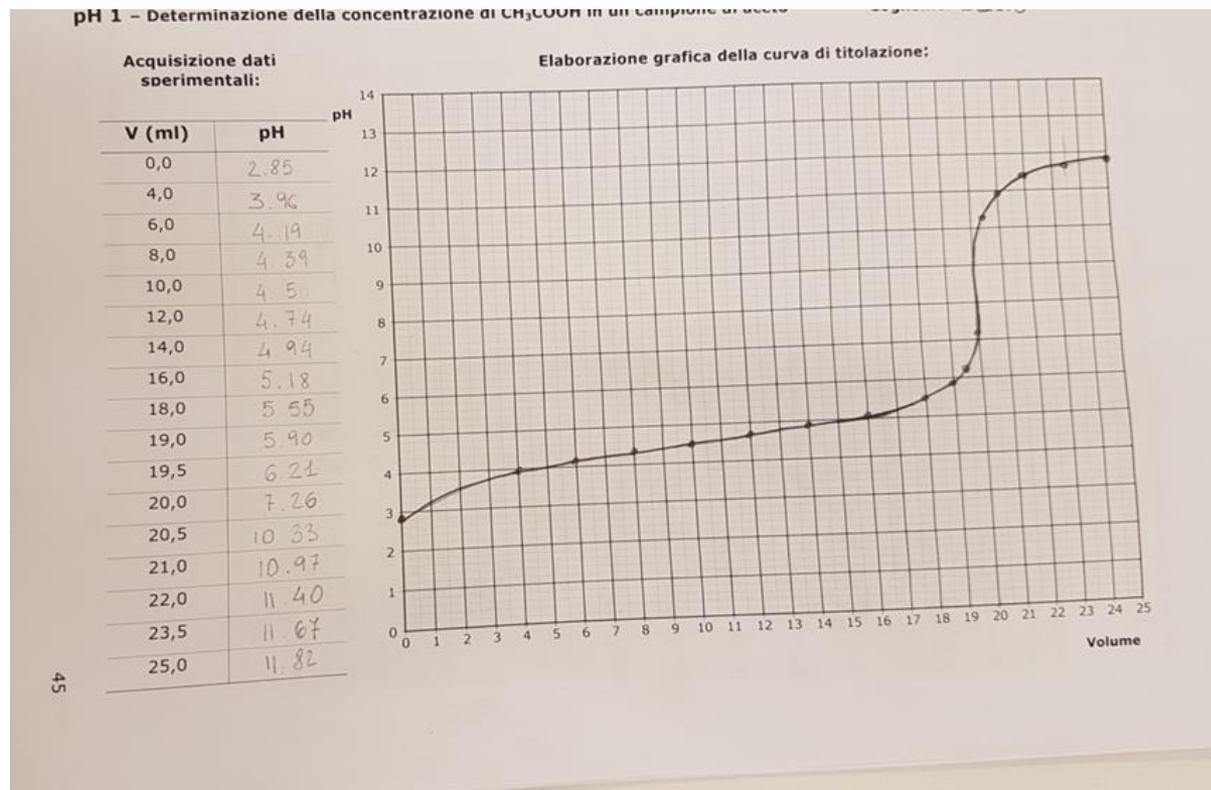


**FIGURA 12.11** Esempio di diagramma di Gran per la titolazione di un acido debole con una base forte. Questo particolare esempio si riferisce alla titolazione di 10.00 mL di acido acetico 0.01000 M con NaOH 0.005000 M. L'intercetta sull'asse delle x della retta di regressione lineare fornisce una stima del valore di  $V_E$ , il volume di titolante necessario per raggiungere il punto di equivalenza.

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Acido acetico: punto di equivalenza e  $K_a$  con il metodo di Gran  
Curva potenziometrica

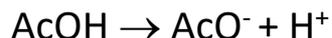


# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Acido acetico: punto di equivalenza e  $K_a$  con il metodo di Gran

### ASPETTI TEORICI



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]}$$

$$[\text{AcO}^-] = (N_T V_T) / (V_A + V_T)$$

$$[\text{AcOH}] = (N_A V_A - N_T V_T) / (V_A + V_T)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] N_T V_T}{N_A V_A - N_T V_T}$$

$$V_{PE} = N_A V_A / N_T$$

$$[\text{H}^+] V_T = K_a (N_A V_A - N_T V_T) / N_T$$

$$[\text{H}^+] V_T = K_a V_{PE} - K_a V_T$$

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Acido acetico: punto di equivalenza e  $K_a$  con il metodo di Gran

$$[H^+]V_T = K_aV_{PE} - K_aV_T$$

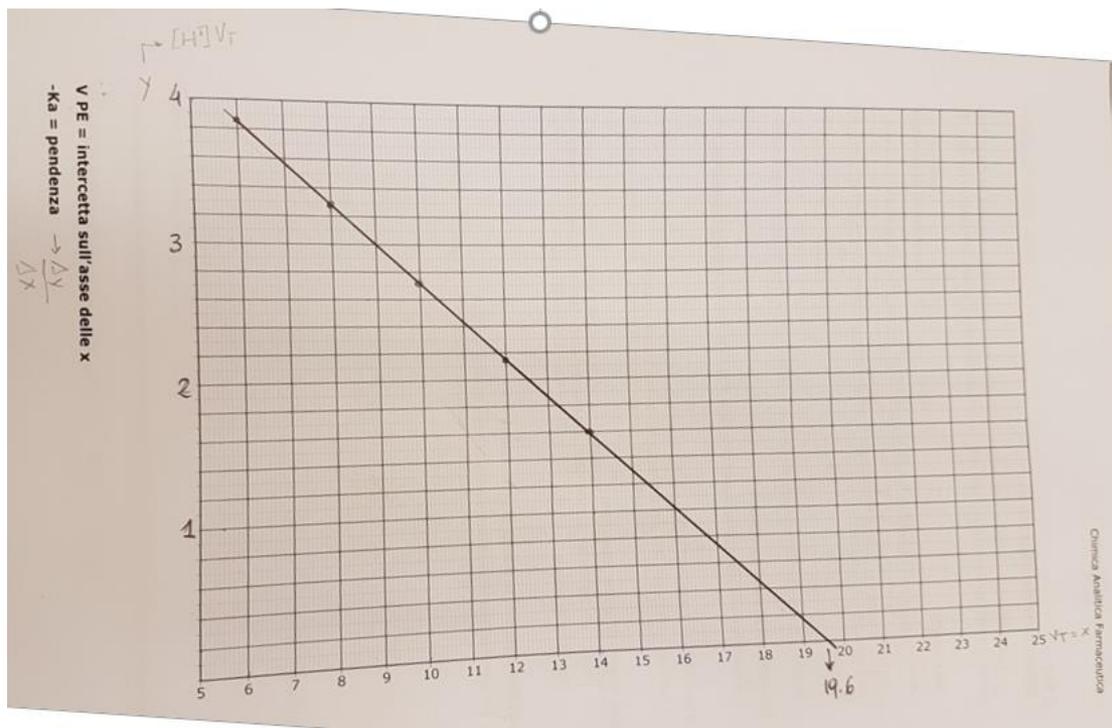
### ACQUISIZIONE DATI

$V_T (= X)$	pH	$[H^+] = 10^{-pH}$	$[H^+] V_T (= Y)$
6.0	4.19	$6.45654229 \cdot 10^{-5}$	$3.873925374 \cdot 10^{-4}$
8.0	4.39	$4.073802778 \cdot 10^{-5}$	$3.259042222 \cdot 10^{-4}$
10.0	4.56	$2.754228703 \cdot 10^{-5}$	$2.754228703 \cdot 10^{-4}$
12.0	4.74	$1.819700859 \cdot 10^{-5}$	$2.18364103 \cdot 10^{-4}$
14.0	4.94	$1.148153621 \cdot 10^{-5}$	$1.60741507 \cdot 10^{-4}$

# Metodi elettrochimici:

## POTENZIOMETRIA

Acido acetico: punto di equivalenza e  $K_a$  con il metodo di Gran



$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = -2.8811298 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 2.8811298 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = \underline{4.54}$$