

Appunti per il corso di Laboratorio di Chimica Analitica I

Gabriele Balducci

Ultimo aggiornamento: 23 maggio 2006 ¹

¹La versione HTML di questo documento puo' essere consultata al seguente URL:
<http://www.dsch.univ.trieste.it/~balducci/lca1/appunti/>
Le slides delle lezioni in fomato HTML possono essere consultate al seguente URL:
<http://www.dsch.univ.trieste.it/~balducci/lca1/slides/000slides.html>

Indice

1	POTENZIOMETRIA	2
1.1	Elettrodi	2
1.2	Il potenziale elettrodico	4
1.3	La legge di Nernst	9
1.4	Misura dei potenziali elettrodici ed elettrodi di riferimento	12
1.5	Il potenziale di giunto	19
1.6	La potenziometria come tecnica analitica	24
1.6.1	Potenziometria diretta	24
1.6.2	Elettrodi combinati	27
1.6.3	Titolazioni potenziometriche	27
1.6.4	Analisi delle curve di titolazione	32
2	CONDUTTIMETRIA	40
2.1	La conducibilita' delle soluzioni elettrolitiche	40
2.2	La conducibilita' specifica	42
2.3	La dipendenza della conducibilita' specifica dalla concentrazione ionica	44
2.4	Tecniche di analisi conduttimetrica	52
2.4.1	Conduttimetria diretta	52
2.4.2	Conduttimetria indiretta	53
2.4.3	Le curve di titolazione conduttimetrica	53
A	Il raggiungimento dell'equilibrio in un sistema elettrodico	62
	Il raggiungimento dell'equilibrio in un sistema elettrodico	62
B	Il grado di dissociazione a diluizione infinita	68
	Il grado di dissociazione a diluizione infinita	68

Capitolo 1

POTENZIOMETRIA

1. La potenziometria è una tecnica analitica che si basa sulla misura della differenza di potenziale in una **cella elettrochimica** in condizioni di equilibrio. Nel seguito vedremo come tale differenza di potenziale possa essere messa in relazione con la concentrazione dell'analita di interesse. Specificheremo fra breve cosa significhi “condizioni di equilibrio”: per il momento è sufficiente dire che in una cella elettrochimica all'equilibrio *non circola corrente elettrica*. Questo è essenziale: la circolazione di corrente elettrica sarebbe infatti inevitabilmente accompagnata da **reazioni elettrodiche**, che farebbero variare la concentrazione della specie al cui dosaggio si è interessati.

Per cominciare, svilupperemo alcuni concetti fondamentali che useremo in seguito per la discussione degli aspetti più propriamente analitici di questa tecnica sperimentale.

1.1 Elettrodi

2. Per gli scopi presenti, possiamo definire **elettrodo** (o **sistema elettrodico** o **semicella**) un sistema costituito da un conduttore elettronico in contatto con un conduttore elettrolitico. I conduttori elettronici sono quelli in cui la corrente elettrica è dovuta al movimento di elettroni: tipici conduttori elettronici sono tutti i metalli. Nei conduttori elettrolitici, invece, la corrente elettrica è trasportata da ioni: l'esempio immediato è quello di una soluzione salina.

Nel seguito considereremo sempre sistemi elettrodici costituiti da un metallo immerso in una soluzione che contiene una o più specie ioniche.

Un aspetto fondamentale dei sistemi elettrodici è la presenza di una o più **coppie redox**: una coppia redox è costituita da due specie chimiche che si interconvertono per acquisto o perdita di elettroni.

Ad esempio, le due specie chimiche Cu^{2+} e Cu possono trasformarsi l'una nell'altra per acquisto o perdita di due elettroni:



Diciamo quindi che Cu^{2+} e Cu costituiscono una coppia redox: Cu^{2+} si trasforma in Cu per acquisto di due elettroni e, viceversa, Cu si trasforma in Cu^{2+} per perdita di due elettroni. In una coppia redox, la specie più povera

di elettroni (lo ione Cu^{2+} nell'esempio) si chiama **forma ossidata** e la specie piu' ricca di elettroni (il rame metallico nel nostro esempio) si chiama **forma ridotta**. Una coppia redox si indica generalmente specificando la forma ossidata e quella ridotta (in questo ordine), separate da un segno di frazione: la coppia redox appena vista viene percio' indicata con Cu^{2+}/Cu . La reazione che interconverte i due membri di una coppia redox si chiama generalmente **semireazione redox** (o **reazione elettrodica**).

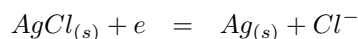
Altri esempi di coppie redox sono:

coppia redox	reazione elettrodica
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$
I_2/I^-	$I_2 + 2e = 2I^-$
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Come si vede, una stessa specie puo' far parte di piu' di una coppia redox (lo ione Fe^{2+} e' la forma ossidata della coppia Fe^{2+}/Fe e la forma ridotta della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+}); inoltre, ad una semireazione possono partecipare altre specie oltre ai due membri della coppia redox implicata (nella semireazione che interconverte i due membri della coppia redox MnO_4^-/Mn^{2+} compaiono anche H_2O e H^+).

3. I piu' comuni sistemi elettrodici possono essere classificati sulla base dello stato di aggregazione della coppia redox che li caratterizza:

- Elettrodi costituiti da un metallo in contatto con una soluzione che contiene un suo ione, come ad esempio un filo di Ag immerso in una soluzione di $AgNO_3$ (figura 1.1A) oppure una sbarretta di Cu immersa in una soluzione di $CuSO_4$: in questo caso, un membro della coppia redox (generalmente la forma ridotta della coppia) costituisce il conduttore elettronico del sistema elettrodico, mentre l'altra forma si trova in soluzione.
- Elettrodi costituiti da un metallo inerte immerso in una soluzione che contiene sia la forma ossidata che quella ridotta di una coppia redox; un esempio potrebbe essere quello di una sbarretta di Pt o Au immersa in una soluzione che contiene ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} (figura 1.1B). In questo caso, come vedremo, il metallo funge solo da "serbatoio" di elettroni, cedendoli alla forma ossidata o acquistandoli dalla forma ridotta della coppia redox.
- Elettrodi in cui una o entrambe le forme della coppia redox si trovano sotto forma di un sale insolubile. Un esempio di questo tipo e' il cosiddetto elettrodo ad $AgCl/Ag$ (figura 1.1C), in cui la reazione elettrodica e':



Come si vede, $AgCl$ (la forma ossidata) e' un sale insolubile, che si trova depositato su un filo di Ag (la forma ridotta). Osserviamo comunque che e' necessaria la presenza di ioni Cl^- in soluzione affinche' la semireazione elettrodica possa avvenire.

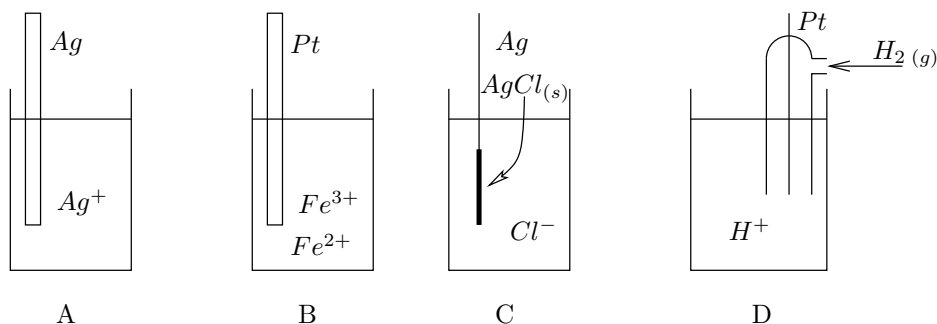
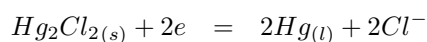


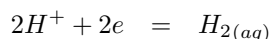
Figura 1.1: Diversi tipi di sistemi elettrodi.

Un altro esempio di questo tipo di sistema elettrodico e' l'elettrodo a calomelano. "Calomelano" e' il nome tradizionale del cloruro di mercurio (I), Hg_2Cl_2 , un sale poco solubile. La semireazione che caratterizza questo elettrodo e':



In questo caso, la forma ridotta della coppia redox (Hg), si trova allo stato liquido. Da un punto di vista pratico, l'elettrodo a calomelano e' costituito da un filo di Pt posto in intimo contatto con una pasta ottenuta amalgamando $Hg_2Cl_{2(s)}$ e $Hg_{(l)}$, il tutto immerso in una soluzione contenente ioni Cl^- .

- Elettrodi in cui un membro della coppia redox si trova allo stato gassoso. Un esempio e' rappresentato da un filo di Pt immerso in una soluzione satura di H_2 e contenente una certa concentrazione di ioni H^+ (figura 1.1D); la coppia redox e' H^+/H_2 :



La concentrazione di H_2 in soluzione e' mantenuta al valore di saturazione mediante una campana di vetro contenente il filo di Pt e all'interno della quale si trova $H_{2(g)}$ ad una pressione parziale definita. La concentrazione di H_2 in soluzione e' direttamente legata alla pressione parziale dell'idrogeno gassoso nella campana.

1.2 Il potenziale elettrodico

4. Quando un sistema elettrodico raggiunge l'equilibrio, si crea una separazione di carica elettrica fra metallo e soluzione: sul metallo si accumula un eccesso di carica (positiva o negativa), controbilanciato da una quantita' di carica uguale ma di segno opposto nella soluzione; si puo' dire equivalentemente che in tali

condizioni esiste una **differenza di potenziale elettrostatico** fra metallo e soluzione. Questa differenza di potenziale, che per convenzione è sempre misurata come differenza fra il potenziale *del metallo* e quello *della soluzione* (e non viceversa), si chiama **potenziale elettrodoico** e si indica generalmente con il simbolo E .

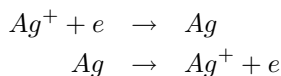
Lo scopo della discussione che segue è quello di giustificare in modo semplice ciò che abbiamo appena enunciato.

5. Tanto per fissare le idee, consideriamo un sistema elettrodoico particolarmente semplice: un filo di Ag immerso in una soluzione di $AgNO_3$.

Prima di venire immerso nella soluzione, il filo di argento è elettricamente neutro, cioè la sua carica elettrica risultante è nulla. A questo proposito, conviene pensare il filo di Ag come costituito da un reticolo fisso di ioni Ag^+ permeato dal “gas” degli elettroni di valenza (ogni atomo di argento contribuisce un elettrone di valenza): il fatto che inizialmente il filo sia elettricamente neutro significa semplicemente che ogni ione Ag^+ del reticolo è neutralizzato dal suo elettrone di valenza.

Inizialmente, la neutralità elettrica vale anche per la soluzione, dove ogni ione Ag^+ è neutralizzato da un corrispondente controione NO_3^- .

Appena si immerge il filo di argento nella soluzione, la semireazione elettrodoica relativa alla coppia redox Ag^+/Ag comincia ad avvenire. Tale reazione consiste di due processi che sono uno l'inverso dell'altro:



6. Ciascuno di questi due processi provoca dei cambiamenti nella concentrazione e nella distribuzione della carica elettrica fra metallo e soluzione.

La **riduzione** tende a produrre un eccesso di carica positiva nel filo metallico e un corrispondente eccesso di carica negativa nella soluzione: infatti, man mano che ioni argento (cioè particelle con carica elettrica positiva) abbandonano la soluzione per depositarsi sul metallo, questo si carica positivamente (ogni ione Ag^+ “nuovo arrivato” non ha un elettrone di valenza che lo neutralizzi); d'altro canto, nella soluzione rimangono ioni NO_3^- (cioè particelle con carica elettrica negativa) in eccesso.

È chiaro, inoltre, che la riduzione provoca altresì una diminuzione della concentrazione di ioni Ag^+ nella soluzione.

La **ossidazione** tende a produrre effetti contrari a quelli della riduzione. Ogni atomo di argento che abbandona il metallo passando in soluzione come ione monopositivo, lascia sul filo di argento il suo elettrone di valenza, cioè una carica negativa; inoltre, gli ioni Ag^+ che passano in soluzione non sono neutralizzati da alcun controione e quindi determinano un accumulo di carica positiva nella soluzione.

Per quanto riguarda i cambiamenti di concentrazione, è ovvio che l'ossidazione tende a produrre un aumento della concentrazione di ioni Ag^+ nella soluzione.

7. La cosa importante è che la riduzione e l'ossidazione avvengono *contemporaneamente* e quindi i cambiamenti *netti* nella distribuzione della carica elettrica e nella concentrazione dipenderanno dalla velocità relativa dei due processi.

Se inizialmente la riduzione è più veloce dell'ossidazione, ciò significa che, nell'unità di tempo, sono più gli ioni Ag^+ che dalla soluzione si depositano sul metallo che non quelli che dal metallo passano in soluzione; conseguentemente, il metallo assumerà una carica netta positiva (e la soluzione una corrispondente carica netta negativa) e la concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione diminuirà. Ad esempio, se in 1 s 10 ioni Ag^+ si depositano sul metallo e solo 7 atomi di Ag lo abbandonano per andare in soluzione, si è avuto un passaggio *netto* di 3 ioni Ag^+ dalla soluzione al metallo; conseguentemente, sul metallo si è accumulata una carica positiva *netta* pari a +3 e nella soluzione si è accumulata una carica *netta* negativa pari a -3 (cioè ci sono 3 ioni NO_3^- non neutralizzati da corrispondenti ioni Ag^+); inoltre, la concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione ha avuto un calo *netto* corrispondente alla scomparsa di 3 ioni Ag^+ .

Se l'ossidazione è inizialmente più veloce della riduzione, ciò vuol dire che, nell'unità di tempo, sono più gli ioni Ag^+ che dal metallo vanno in soluzione che non quelli che dalla soluzione si depositano sul metallo; la conseguenza è che, in questo caso, il metallo assumerà una carica netta negativa (e la soluzione una corrispondente carica netta positiva) e la concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione aumenterà.

8. I cambiamenti dovuti al fatto che le velocità iniziali della riduzione e dell'ossidazione sono (in generale) diverse non continuano però all'infinito. Infatti vedremo fra un momento che, proprio a causa di questi cambiamenti, il processo inizialmente più veloce viene progressivamente rallentato e quello inizialmente più lento viene progressivamente accelerato finché, inevitabilmente, si raggiunge la situazione in cui le due velocità *diventano uguali*.

È questa la condizione di equilibrio dinamico, che caratterizza tutte le reazioni chimiche: da questo momento in poi la separazione di carica e la concentrazione in soluzione rimangono costanti nel tempo.

9. Per comprendere bene come mai le velocità della riduzione e della ossidazione, inizialmente diverse, inevitabilmente finiscano per uguagliarsi, facciamo riferimento alla figura 1.2 dove è schematizzato un elettrodo ad Ag^+/Ag a diversi istanti di tempo: la freccia diretta verso destra rappresenta la velocità di ossidazione mentre quella diretta verso sinistra rappresenta la velocità di riduzione (il verso delle frecce è stato fatto arbitrariamente coincidere con la direzione di movimento degli ioni Ag^+ : cioè, l'ossidazione produce un flusso di ioni Ag^+ dalla sbarretta metallica alla soluzione, mentre la riduzione causa il movimento degli ioni Ag^+ dalla soluzione al metallo).

Come si vede, abbiamo assunto che a $t = 0$ l'ossidazione sia più veloce della riduzione (cioè la freccia verso destra è più lunga della freccia verso sinistra). In base a quanto già detto al punto 7, ciò implica che il metallo inizierà a caricarsi negativamente e la concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione aumenterà. Vediamo però cosa succede dopo che è trascorso un piccolo intervallo di tempo (figura 1.2, $t = t_1$).

Sul metallo si è accumulato un eccesso di carica negativa e nella soluzione si trova un corrispondente eccesso di carica positiva. Tutti sappiamo che cariche elettriche dello stesso segno si respingono e cariche di segno opposto si attraggono. Sulla base di questa semplice considerazione, giungiamo alla conclusione che la separazione di carica venutasi a creare *ostacolerà* la reazione di ossidazione e *faciliterà* quella di riduzione. Infatti per uno ione Ag^+ sarà ora più difficile lasciare un elettrone (negativo) sul metallo che contiene un eccesso di carica negativa e andare in soluzione dove si trova un eccesso di carica positiva

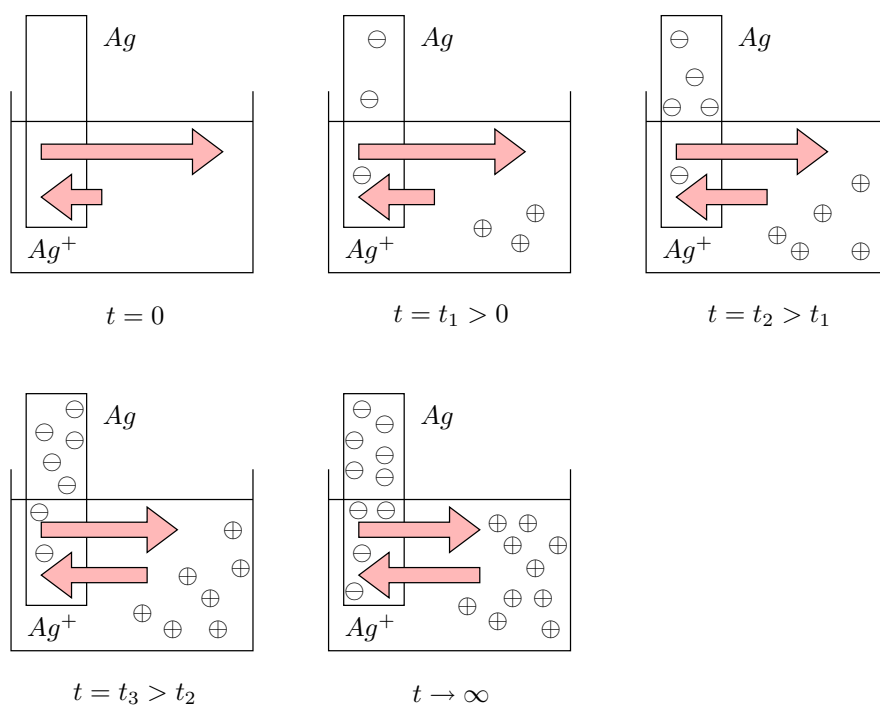


Figura 1.2: Il raggiungimento dell'equilibrio in un elettrodo Ag^+/Ag : la freccia verso destra rappresenta l'ossidazione mentre quella verso sinistra rappresenta la riduzione. La lunghezza delle frecce e' proporzionale alla velocita' dei due processi.

(che lo “respinge”). Viceversa, sarà *piu’ facile* per uno ione Ag^+ abbandonare la soluzione (esso sarà “spinto” dall’eccesso di carica positiva) e depositarsi sul metallo (che lo “attirerà” grazie all’eccesso di carica negativa). Vediamo quindi che la separazione di carica prodotta inizialmente provoca proprio un rallentamento del processo piu’ veloce (l’ossidazione) e un’accelerazione del processo piu’ lento (la riduzione), come avevamo preannunciato.

Oltre all’effetto della separazione di carica, c’è da considerare anche quello dell’aumento di concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione (l’effetto della concentrazione non è rappresentato nella figura per non appesantirla troppo). In generale, la velocità di un processo chimico cresce al crescere della concentrazione dei reagenti. Nel caso dell’ossidazione, il reagente è l’argento metallico, la cui concentrazione rimane costante (sapreste dimostrarlo?). Nel caso della riduzione, invece, il reagente è lo ione Ag^+ , la cui concentrazione in soluzione è *aumentata* (nell’ipotesi che stiamo considerando): ciò provocherà, per quanto appena detto, un corrispondente aumento della velocità della riduzione (il processo inizialmente piu’ lento). La velocità dell’ossidazione non risente invece di effetti di concentrazione (perché la concentrazione dell’argento metallico non varia): anche i cambiamenti di concentrazione tendono quindi a “livellare” le velocità della riduzione e dell’ossidazione.

Col trascorrere del tempo, la sbarretta di argento continua a caricarsi negativamente rispetto alla soluzione e la concentrazione di ioni Ag^+ continua a crescere, ma proprio perciò la velocità dell’ossidazione continua a diminuire mentre quella della riduzione continua ad aumentare (figura 1.2, $t = t_2$, $t = t_3$): è inevitabile che queste due velocità finiscano per diventare uguali (figura 1.2, $t \rightarrow \infty$). In tali condizioni il numero di ioni Ag^+ che abbandonano il metallo nell’unità di tempo a causa dell’ossidazione è uguale a quello degli ioni Ag^+ che dalla soluzione si depositano sul metallo a causa della riduzione: ne segue che l’eccesso di carica negativa sul filo di argento e la concentrazione di ioni Ag^+ in soluzione smettono di aumentare e la differenza di potenziale fra metallo e soluzione (in questo esempio negativa) non varia piu’ nel tempo. Il sistema elettrodo ha raggiunto l’equilibrio e la differenza di potenziale che si è così stabilita fra il filo di argento e la soluzione è ciò che si definisce potenziale elettrodo.

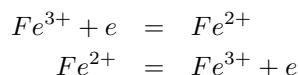
È importante osservare che, in condizioni di equilibrio, l’ossidazione e la riduzione *non si sono fermate*, ma continuano ad avvenire entrambe *alla stessa velocità* (con riferimento alla figura, le frecce non sono scomparse, ma sono diventate della stessa lunghezza).

10. Nell’esempio considerato, abbiamo fatto l’ipotesi che, inizialmente, l’ossidazione fosse piu’ veloce della riduzione: provate a ripetere il ragionamento nel caso opposto in cui la riduzione sia inizialmente piu’ veloce dell’ossidazione.

Per inciso: e se le due velocità iniziali sono identiche? Nulla di nuovo: significa semplicemente che il sistema si trova *già* all’equilibrio; non si avrà alcun accumulo di carica né variazioni di concentrazione: il potenziale elettrodo in questo caso sarà pari a 0.00 V.

Abbiamo discusso il caso di un elettrodo ad Ag^+/Ag , ma gli stessi argomenti si applicano in modo identico a qualsiasi altro sistema elettrodo. Provate a descrivere da soli ciò che accade quando si immerge un filo di Pt in una soluzione contenente concentrazioni date di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} . L’unica variante, in questo caso, è che nessuno dei due membri della coppia redox si deposita sull’elettrodo,

il cui unico scopo e' quello di fornire elettroni alla forma ossidata o accettarne dalla forma ridotta:



Analogamente all'esempio precedente, la riduzione tende ad accumulare carica positiva sul metallo (carica negativa in soluzione), a diminuire la concentrazione di ioni Fe^{3+} e ad aumentare quella degli ioni Fe^{2+} ; l'ossidazione tende invece a fare esattamente il contrario. Inizialmente la velocita' dei due processi sara' diversa e quindi...

A beneficio di coloro che si trovano a proprio agio piu' con i numeri che con le parole, nell'appendice A e' sviluppato un semplicissimo modello che descrive matematicamente il raggiungimento dell'equilibrio di una semireazione e il concomitante instaurarsi del potenziale elettrodico.

1.3 La legge di Nernst

11. Dovrebbe a questo punto essere chiaro che il potenziale elettrodico e' determinato dall'equilibrio della reazione elettrodica. Siccome per ogni reazione chimica in condizioni di equilibrio esiste una relazione fra le concentrazioni di reagenti e prodotti, e' logico aspettarsi una relazione fra il potenziale elettrodico e le concentrazioni delle specie partecipanti alla semireazione elettrodica: tale relazione si chiama **legge di Nernst**. Per una generica semireazione:



essa assume la forma:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}{[X]^x [Y]^y [Z]^z \dots}$$

E e' il potenziale elettrodico, cioe', ripetiamolo, la differenza di potenziale elettrico che si e' instaurata fra il metallo e la soluzione che costituiscono il sistema elettrodico quando la reazione elettrodica ha raggiunto l'equilibrio, R e' la costante universale dei gas, F e' la costante di Faraday (la carica in Coulomb posseduta da una mole di elettroni), T e' la temperatura assoluta e il termine logaritmico contiene le concentrazioni (rigorosamente: le attivita') delle specie partecipanti, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico: al numeratore compaiono le specie che stanno dalla parte della forma ossidata, al denominatore quelle che stanno dalla parte della forma ridotta nella semireazione.

E° si chiama **potenziale standard** e dall'espressione su scritta si vede che rappresenta la differenza di potenziale fra metallo e soluzione quando la concentrazione di tutte le specie che partecipano alla semireazione e' unitaria. E° non dipende quindi dalla concentrazione, ma solo dalla particolare coppia redox considerata.

Vale la pena di sottolineare che la legge di Nernst e' una relazione termodinamica che vale esclusivamente in condizioni di equilibrio e quindi le concentrazioni

che in essa compaiono devono essere quelle corrispondenti a una condizione di equilibrio.

L'equazione di Nernst rappresenta il fondamento delle applicazioni analitiche della potenziometria: in ultima analisi, *essa consente di risalire dal potenziale elettrodo alla concentrazione in soluzione.*

12. A titolo di esempio, scriviamo la legge di Nernst per alcuni sistemi elettrodi.

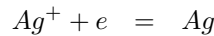
- In un sistema elettrodo all'equilibrio costituito da un filo di Pt immerso in una soluzione di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} la semireazione:



e' all'equilibrio. In tali condizioni, il potenziale elettrodo e' legato alla concentrazione dei due ioni in soluzione da:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- Come per la legge dell'azione di massa, anche nell'equazione di Nernst non compaiono le concentrazioni di solidi, liquidi puri o la concentrazione del solvente. Il motivo di cio' e' che questi termini sono costanti e quindi, per comodita', sono stati inclusi nel termine E° . Un esempio di questo tipo e' costituito dall'elettrodo Ag^{+}/Ag , in cui la reazione elettrodo e':



In condizioni di equilibrio, il potenziale elettrodo e' dato da:

$$E = E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^{+}]}{[Ag]}$$

Siccome la concentrazione dell'argento metallico e' costante , si puo' scrivere:

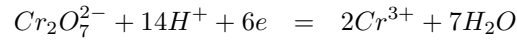
$$\begin{aligned} E &= E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^{+}]}{[Ag]} \\ &= E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln[Ag^{+}] - \frac{RT}{F} \ln[Ag] \\ &= \overbrace{E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ'}}^{\substack{E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ}}} - \frac{RT}{F} \ln[Ag] + \frac{RT}{F} \ln[Ag^{+}] \\ &= E_{Ag^{+}/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[Ag^{+}] \end{aligned}$$

Nell'ultima espressione e' "sparito" il termine $[Ag]$ che si trovava inizialmente al denominatore; in realta', come si vede, abbiamo semplicemente definito un nuovo potenziale standard che contiene tale termine:

$$E_{Ag^+/Ag}^{\circ} = E_{Ag^+/Ag}^{\circ'} - \frac{RT}{F} \ln[Ag]$$

Da notare che $E_{Ag^+/Ag}^{\circ}$ ha le stesse caratteristiche di $E_{Ag^+/Ag}^{\circ'}$: entrambi sono indipendenti dalla concentrazione in soluzione e sono una caratteristica intrinseca della coppia Ag^+/Ag ; l'unica differenza e' il loro valore numerico.

- Per un elettrodo costituito da un filo di Pt immerso in una soluzione contenente la coppia redox $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ in condizioni di equilibrio:

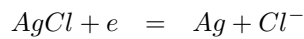


la legge di Nernst si scrive nel modo seguente:

$$E = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

In questo caso si puo' assumere che la concentrazione dell'acqua (che e' il solvente e quindi e' presente in largo eccesso) vari di poco a causa della reazione elettrodica: il termine ad essa relativo e' stato cosi' incluso nel termine $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ}$.

- Per un elettrodo ad $AgCl/Ag$, caratterizzato, come abbiamo gia' visto, dalla semireazione:

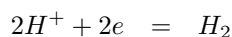


la legge di Nernst si scrive cosi':

$$\begin{aligned} E &= E_{AgCl/Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[Cl^-]} \\ &= E_{AgCl/Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-] \end{aligned}$$

Osserviamo che, siccome $AgCl$ e Ag sono solidi, il potenziale elettrodico viene a dipendere unicamente dalla concentrazione di ioni Cl^- in soluzione.

- Analogamente alla legge dell'azione di massa, anche nella legge di Nernst se una specie in soluzione si trova in equilibrio con una fase gassosa, la sua concentrazione è sostituita dalla pressione parziale nella fase gassosa. È questo il caso dell'elettrodo a idrogeno, in cui si ha:



e quindi:

$$E = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

1.4 Misura dei potenziali elettrodi ed elettrodi di riferimento

13. Consideriamo un elettrodo ad Ag^+/Ag , il cui potenziale elettrodico di equilibrio è dato da:

$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$$

Questa espressione può essere facilmente posta nella forma:

$$[Ag^+] = \frac{F}{RT} \exp(E_{Ag^+/Ag}^\circ - E)$$

il che suggerirebbe un impiego immediato di questo elettrodo per la determinazione della concentrazione di ioni Ag^+ in una soluzione: immergiamo nella soluzione da analizzare un filo di Ag , misuriamo E e T , i valori di $E_{Ag^+/Ag}^\circ$, R e F sono tabulati e quindi ricaviamo la concentrazione incognita di ioni argento.

Purtroppo, la semplice procedura descritta non è possibile perché la misura diretta del potenziale elettrodico di un singolo elettrodo *non è sperimentalmente accessibile*.

Esistono argomenti rigorosi che dimostrano quanto detto, ma questi vanno oltre il livello a cui vogliamo mantenerci. Tuttavia, possiamo convincerci ugualmente bene dell'impossibilità di misurare un singolo potenziale elettrodico immaginando un semplice esperimento.

14. Una differenza di potenziale elettrico si misura con uno strumento detto **voltmetro** (o **potenziometro**). Esso è costituito da una "scatola nera" (il cui funzionamento non ci interessa) da cui escono due cavi che terminano con dei puntali metallici contrassegnati generalmente con i simboli \oplus e \ominus (generalmente, il cavo del puntale \oplus è di colore rosso, mentre quello del puntale \ominus è di colore nero). Ponendo in contatto i puntali con due punti di un circuito elettrico, lo

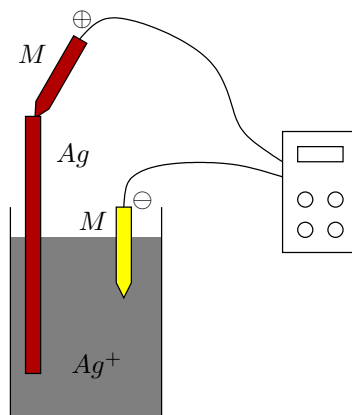


Figura 1.3: Il tentativo di misurare un singolo potenziale elettrodo con un voltmetro: i diversi toni di grigio indicano le parti del circuito in cui il potenziale elettrico e' costante.

strumento fornisce la differenza di potenziale fra i due punti. Tale differenza e' letta dallo strumento come:

$$ddp = \boxed{\text{potenziale del punto in contatto col puntale } \oplus} - \boxed{\text{potenziale del punto in contatto col puntale } \ominus}$$

(quindi, scambiando i due puntali, si ottiene lo stesso valore della differenza di potenziale, ma cambiato di segno)

Immaginiamo allora di voler misurare il potenziale elettrodo di una semicella ad Ag^+/Ag con un voltmetro (figura 1.3). Ricordiamo che, per definizione, il potenziale elettrodo di questa semicella e' la differenza di potenziale fra il filo di argento e la soluzione. Quindi, per misurare questa differenza di potenziale con il voltmetro, dovremmo toccare il filo metallico con il puntale \oplus e la soluzione con quello \ominus .

Ma, quando immergiamo il puntale \ominus del voltmetro nella soluzione, si realizza inevitabilmente una seconda semicella, in cui la parte metallica (il conduttore elettronico) e' il puntale del voltmetro e la soluzione e' la stessa della semicella Ag^+/Ag . Ne segue che il voltmetro non misurerà il potenziale elettrodo della semicella Ag^+/Ag , ma quello della **cella elettrochimica** costituita dall'accoppiamento della semicella Ag^+/Ag con la semicella ottenuta all'atto dell'immersione del puntale \ominus del voltmetro nella soluzione.

E' importante comprendere bene *che cosa* misura il voltmetro in questo esperimento. A tale scopo dobbiamo conoscere alcune semplici proprietà del potenziale elettrico. La prima e' che il potenziale elettrico in tutti i punti di un conduttore metallico o di una soluzione si puo' considerare con buona approssimazione costante; la seconda e' che la differenza di potenziale fra due punti di un qualsiasi circuito elettrico e' sempre esprimibile come somma algebrica delle differenze di potenziale "parziali" incontrate lungo il percorso fra i due punti in questione (una differenza di potenziale e' come il dislivello totale di una montagna, che puo' essere espresso come somma algebrica di tutti i dislivelli parziali che si incontrano lungo il percorso per raggiungere la vetta).

Il puntale \oplus del voltmetro in contatto con il filo di argento rappresenta un unico conduttore metallico il cui potenziale elettrico avr  lo stesso valore in tutti i punti (diciamo che il volume di questo conduttore   *equipotenziale*): chiamiamo $E(\text{Ag})$ tale potenziale elettrico; il puntale \ominus del voltmetro costituisce un secondo conduttore metallico equipotenziale: indichiamo con $E(M)$ il valore del suo potenziale (M sta ad indicare il metallo di cui   fatto il puntale); chiaramente, $E(\text{Ag})$ ed $E(M)$ sono diversi e il display del voltmetro fornisce proprio la loro differenza: $E(\text{Ag}) - E(M)$. Il significato di questa differenza si pu  comprendere se la decomponiamo nei contributi parziali che si incontrano andando dal puntale \oplus al puntale \ominus . Con riferimento alla figura 1.3, se partiamo dal puntale \oplus e ci muoviamo all'interno di esso o del filo di argento, il potenziale   sempre lo stesso; quando passiamo dal filo di argento alla soluzione, incontriamo una prima differenza di potenziale: indicando con $E(S)$ il potenziale (comune a tutti i punti) della soluzione, questa prima differenza di potenziale   $\Delta E_1 = E(\text{Ag}) - E(S)$. Una volta nella soluzione, il potenziale rimane costante finch  passiamo nel puntale \ominus : in questo passaggio registreremo una differenza di potenziale data da $\Delta E_2 = E(S) - E(M)$. Il puntale \ominus   equipotenziale e quindi non ci sono altri contributi alla differenza di potenziale totale che il voltmetro misura.

In sostanza, indicando con ddp la differenza di potenziale totale misurata dal voltmetro, si ha (in base alla seconda propriet  del potenziale elettrico prima accennata):

$$\begin{aligned} ddp &= \Delta E_1 + \Delta E_2 \\ &= E(\text{Ag}) - E(S) + E(S) - E(M) \\ &= E(\text{Ag}) - E(S) - [E(M) - E(S)] \end{aligned}$$

Vediamo quindi che il voltmetro misura la differenza fra i due termini ($E(\text{Ag}) - E(S)$) e ($E(M) - E(S)$). In base alla definizione che abbiamo dato di potenziale elettrodico (punto 4), riconosciamo nel termine ($E(\text{Ag}) - E(S)$) il potenziale elettrodico del sistema Ag^+/Ag ; analogamente, il termine ($E(M) - E(S)$) rappresenta il potenziale elettrodico dell'elettrodo costituito dal metallo M immerso in una soluzione contenente ioni Ag^+ (non   banale, ne' importante ai fini della discussione, sapere qual'  la reazione elettrodica che caratterizza questo secondo elettrodo). Se indichiamo questi due potenziali elettrodici con la notazione usuale $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ e E_{M/Ag^+} , otteniamo:

$$ddp = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{M/\text{Ag}^+}$$

Questo risultato   molto importante perch  ci mostra che, mentre un singolo potenziale elettrodico non si pu  misurare,   *possibile misurare la differenza fra due potenziali elettrodici di due semicelle accoppiate a formare una cella elettrochimica*.

15. In generale, una cella elettrochimica   costituita da due semicelle, ciascuna caratterizzata da una coppia redox ben definita (figura 1.4). Ad esempio, potremmo accoppiare una semicella ad Ag^+/Ag con una semicella a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, oppure un elettrodo a Cu^{2+}/Cu con uno a Zn^{2+}/Zn . In ogni caso, la differenza

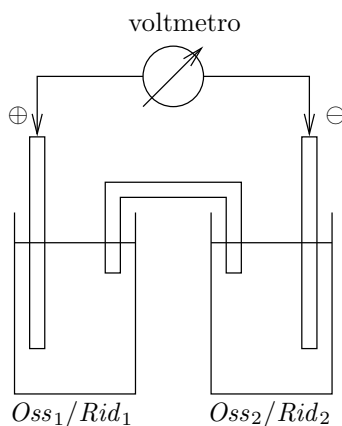


Figura 1.4: Una generica cella elettrochimica.

di potenziale che si misura con un voltmetro toccando con i puntali i due metalli delle semicelle e' uguale (a meno di una piccola complicazione che tratteremo fra breve) alla differenza fra i due potenziali elettrodici (potenziale elettrodico della semicella in contatto col puntale \oplus *meno* potenziale elettrodico della semicella in contatto col puntale \ominus).

Se indichiamo con $E_{Oss1/Rid1}$ il potenziale elettrodico della semicella collegata al puntale \oplus del voltmetro (e caratterizzata dalla coppia redox $Oss1/Rid1$) e con $E_{Oss2/Rid2}$ quello della seconda semicella (in cui reagisce la coppia redox $Oss2/Rid2$) (figura 1.4), allora si ha:

$$ddp = E_{Oss1/Rid1} - E_{Oss2/Rid2}$$

16. Siccome un singolo potenziale elettrodico non e' misurabile, si e' convenuto di assegnare arbitrariamente il valore di 0.00 V al potenziale standard di una semicella di riferimento e di esprimere poi il potenziale di qualsiasi altro elettrodo *relativamente* al riferimento. La semicella al cui potenziale standard e' stato assegnato il valore nullo e' l'elettrodo standard a idrogeno (SHE: Standard Hydrogen Electrode). Abbiamo gia' visto come e' costituito un elettrodo a idrogeno (punto 12): nell'elettrodo standard a idrogeno la concentrazione di ioni idrogeno nella soluzione e la pressione parziale di idrogeno su di essa sono unitarie. In tal modo, dall'equazione di Nernst, il potenziale elettrodico di questa semicella coincide con il suo potenziale standard (punto 11). Il fatto essenziale, al di la' del valore numerico assegnato al potenziale dell'SHE, e' che esso e' *costante* (una volta fissata la concentrazione degli ioni idrogeno e la pressione parziale dell'idrogeno gassoso sopra la soluzione). Per assegnare il potenziale a qualsiasi altro elettrodo relativamente all'SHE, si costruisce una cella in cui l'elettrodo in questione viene accoppiato con un SHE (figura 1.5): con un voltmetro si misura la differenza di potenziale fra l'elettrodo di cui si vuole conoscere il potenziale relativo e il filo di Pt dell'SHE; come abbiamo appena visto, la differenza di potenziale misurata e':

$$ddp = E_{Oss1/Rid1} - E_{SHE}$$

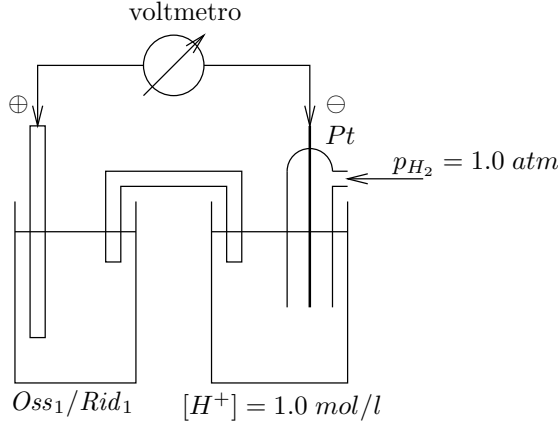


Figura 1.5:

Avendo posto $E_{SHE} = 0.00 \text{ V}$, segue che la differenza di potenziale misurata dal voltmetro coincide con il potenziale elettrodo relativo della semicella considerata (l'aggettivo *relativo* significa quindi che questo valore dipende dal fatto che abbiamo scelto di assegnare il valore 0.00 V all'SHE, ovvero, identicamente, che viene espresso come *differenza* fra il potenziale elettrodo "assoluto" della semicella e il potenziale elettrodo "assoluto" dell'SHE). Chiaramente, se nella semicella accoppiata con l'SHE la concentrazione di tutte le specie partecipanti alla semireazione redox è unitaria, la differenza di potenziale misurata con il voltmetro coincide con il potenziale standard relativo della semicella.

17. Il fatto di poter definire solo potenziali elettrodoici relativi non rappresenta un problema. Infatti, in primo luogo, la differenza fra due potenziali elettrodoici relativi è uguale alla differenza fra i loro valori "assoluti". Ciò segue immediatamente dalla definizione di potenziale relativo che abbiamo dato: se indichiamo con $E_{Oss1/Rid1}$ e $E_{Oss2/Rid2}$ i potenziali elettrodoici "assoluti" di due coppie redox qualsiasi, allora si ha:

$$\begin{aligned}
 \overbrace{E_{Oss1/Rid1} - E_{Oss2/Rid2}}^{\text{potenziali "assoluti"}} &= E_{Oss1/Rid1} - E_{Oss2/Rid2} + E_{SHE} - E_{SHE} \\
 &= \underbrace{(E_{Oss1/Rid1} - E_{SHE}) - (E_{Oss2/Rid2} - E_{SHE})}_{\text{potenziali relativi}}
 \end{aligned}$$

Inoltre l'equazione di Nernst mantiene inalterata la sua forma se invece del potenziale "assoluto" si usa quello relativo. Se indichiamo con l'indice *ass* i valori "assoluti" e con l'indice *rel* quelli relativi, allora, prendendo l'esempio della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} , si ha:

$$\begin{aligned}
 E_{ass} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+},ass}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \\
 E_{ass} - E_{SHE} &= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+},ass}^{\circ} - E_{SHE} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}
 \end{aligned}$$

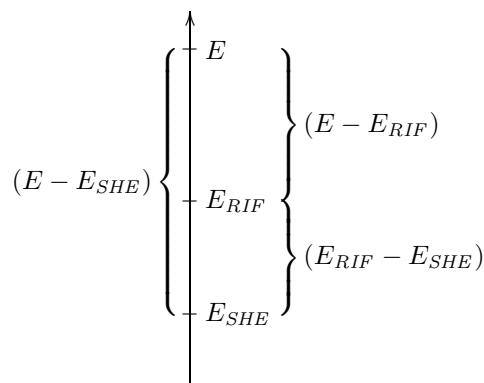


Figura 1.6: Un potenziale relativo a un riferimento qualsiasi puo' essere espresso relativamente all'SHE conoscendo il potenziale del riferimento qualsiasi rispetto all'SHE

$$E_{rel} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+},rel}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Apparentemente, quindi, il potenziale elettrodico che compare nella legge di Nernst puo' essere pensato indifferentemente come relativo (definito rispetto all'SHE) o "assoluto" (non misurabile).

18. La scelta dell'SHE come elettrodo di riferimento, pur essendo quella internazionalmente riconosciuta, non e' sicuramente l'unica possibile ne' la piu' conveniente: qualsiasi semicella il cui potenziale elettrodico sia costante e riproducibile puo' servire da riferimento. Naturalmente, il valore *numerico* di un potenziale relativo cambia al variare dell'elettrodo di riferimento: tuttavia, e' sempre possibile convertire un potenziale elettrodico misurato rispetto ad un riferimento diverso dall'SHE nel corrispondente valore rispetto all'SHE. Infatti, se indichiamo con E il potenziale "assoluto" di una data semicella, con E_{RIF} il potenziale "assoluto" di una semicella di riferimento (diversa dall'SHE) e con E_{SHE} il potenziale "assoluto" dell'SHE, allora si puo' scrivere:

$$\begin{aligned} E - E_{SHE} &= E - E_{SHE} + E_{RIF} - E_{RIF} \\ &= (E - E_{RIF}) + (E_{RIF} - E_{SHE}) \end{aligned}$$

il che mostra che il potenziale di una semicella riferito all'SHE ($E - E_{SHE}$) si ottiene sommando il suo potenziale riferito a un qualsiasi altro riferimento ($E - E_{RIF}$) al potenziale relativo all'SHE della semicella usata come riferimento ($E_{RIF} - E_{SHE}$).

Questo risultato e' espresso graficamente nella figura 1.6, dove, sull'asse dei potenziali "assoluti", sono indicati E , E_{RIF} ed E_{SHE} e viene mostrata la relazione fra essi.

19. Nel concetto di potenziale relativo che abbiamo introdotto non c'e' nulla di "esoterico". Potremmo definire in modo assolutamente identico una statura relativa in una classe di studenti. Prendiamo uno studente di riferimento e definiamo la statura relativa di uno studente qualsiasi come la differenza fra la sua

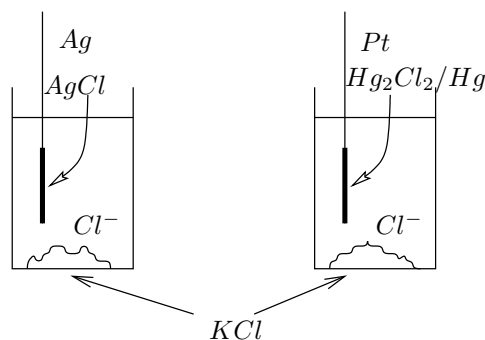


Figura 1.7: Due elettrodi di riferimento molto usati: l'elettrodo ad $AgCl/Ag$ e l'elettrodo a calomelano

statura “assoluta” e quella dello studente di riferimento. In tal modo, se uno studente ha una statura relativa di 10 cm cio' significa semplicemente che egli e' piu' alto dello studente di riferimento di 10 cm ; analogamente, uno studente che abbia una statura relativa di -8 cm sara' piu' basso dello studente di riferimento di 8 cm . Appare evidente che definire la statura relativa in questo modo e' *equivalente* ad assegnare allo studente di riferimento una statura nulla (esattamente come abbiamo fatto per il potenziale dell'SHE). E' chiaro inoltre che la statura relativa di uno studente sara' diversa per diverse scelte dello studente di riferimento. Infine, e' sempre possibile convertire una statura relativa riferita ad un certo studente nella statura relativa riferita ad uno studente diverso: se la statura relativa di Marco rispetto a Ottavia e' 23 cm e la statura relativa di Ottavia rispetto ad Andrea e' 4 cm , allora la statura relativa di Marco rispetto al “riferimento” Andrea sara' $(23 + 4) = 27\text{ cm}$ (vi appare chiaro il parallelo con la figura 1.6?)

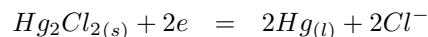
20. L'elettrodo standard a idrogeno non e' molto comodo da usare in pratica. Per questo motivo, vengono usati come riferimenti altri elettrodi piu' semplici da costruire e utilizzare. Due elettrodi di riferimento molto usati sono l'elettrodo ad $AgCl/Ag$ e quello a calomelano, che abbiamo gia' visto al punto 3. Essi sono schematicamente illustrati nella figura 1.7.

Come abbiamo visto a pagina 11, il potenziale dell'elettrodo ad $AgCl/Ag$ e' dato da:

$$E = E_{AgCl/Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^{-}]$$

da cui si vede che, una volta fissata la concentrazione di ioni Cl^{-} in soluzione, il potenziale elettrodico e' costante (questa e' la condizione per poter usare l'elettrodo come riferimento). Il modo piu' banale di fissare la concentrazione di ioni Cl^{-} e' quello di saturare la soluzione con un sale come KCl : in presenza di un corpo di fondo di KCl indissolto siamo certi che la soluzione e' satura e che, pertanto, la concentrazione di ioni Cl^{-} al suo interno e' costante (a temperatura costante).

L'elettrodo a calomelano e' basato sulla semireazione (punto 3):



e quindi il suo potenziale e' dato da:

$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln [Cl^-]^2$$

(Hg_2Cl_2 e' solido e Hg e' un liquido puro, quindi le loro concentrazioni sono incluse nel termine $E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ$)

Anche in questo caso il potenziale dipende dalla sola concentrazione di ioni Cl^- , che puo' essere facilmente mantenuta costante operando con una soluzione satura di KCl .

Da quanto detto dovrebbe essere evidente la praticita' di costruzione e uso di questi due elettrodi rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.

21. Facciamo il punto della situazione.

- Un elettrodo (per cio' che ci riguarda) e' costituito da un metallo immerso in una soluzione ed e' caratterizzato dalla presenza di (almeno) una coppia redox.
- La semireazione che interconverte i due membri della coppia redox produce una differenza di potenziale elettrico fra il metallo e la soluzione che si chiama potenziale elettrodico.
- Il segno e l'entita' del potenziale elettrodico dipendono dalla posizione raggiunta dall'equilibrio della semireazione elettrodica e sono legati alle concentrazioni (di equilibrio) delle specie implicate nella semireazione dalla legge di Nernst.
- Un singolo potenziale elettrodico non e' sperimentalmente misurabile: cio' che si puo' misurare e' la differenza fra i potenziali elettrodici di due semicelle accoppiate.
- Per questo motivo, i potenziali elettrodici sono numericamente definiti rispetto ad un elettrodo scelto come riferimento; cio' vuol dire che il potenziale elettrodico relativo di una semicella e' definito come la differenza fra il potenziale elettrodico "assoluto" della semicella e il potenziale elettrodico "assoluto" della semicella di riferimento.
- L'elettrodo di riferimento deve avere un potenziale costante; l'elettrodo di riferimento primario e' l'SHE; in pratica, pero', si usano elettrodi di riferimento piu' funzionali.

1.5 Il potenziale di giunto

22. Abbiamo visto finora che la misura di un potenziale elettrodico implica necessariamente la presenza di un elettrodo di riferimento. E' essenziale che il potenziale di quest'ultimo sia sempre costante e riproducibile e quindi la soluzione dell'elettrodo di riferimento deve essere tenuta separata da quella dell'elettrodo

di cui si vuole misurare il potenziale relativo (da qui in poi non useremo piu' l'aggettivo "relativo"). Provate ad immaginare di voler misurare il potenziale di un elettrodo ad Ag^+/Ag rispetto ad un riferimento a calomelano senza che le soluzioni delle due semicelle siano separate: gli ioni Ag^+ del sistema elettrodico Ag^+/Ag reagirebbero con gli ioni Cl^- del riferimento precipitando come $AgCl$ e cio', *come minimo*, farebbe variare la concentrazione di ioni Cl^- e quindi il potenziale del riferimento. Se da un lato le soluzioni dei due elettrodi di una cella devono in generale essere separate per i motivi appena detti, dall'altro, tuttavia, esse devono essere in *contatto elettrico*, perche' altrimenti non e' possibile misurare la differenza di potenziale fra i due metalli. Infatti, affinche' un voltmetro possa misurare una differenza di potenziale fra due punti, bisogna che essi siano elettricamente connessi. "Contatto elettrico" significa per noi che deve esserci la possibilita' che una corrente elettrica fluisca da una cella all'altra.

23. L'obiettivo di separare le due semicelle mantenendole pero' in contatto elettrico puo' essere realizzato in vari modi. Quello classico e' l'uso di un cosiddetto **ponte salino** (figura 1.4): si tratta di un tubo ad "U" contenente una soluzione elettrolitica (ad esempio KNO_3) molto concentrata (la soluzione si trova generalmente in forma di gelatina, per evitare che fuoriesca dal tubo). Il ponte salino viene sistemato capovolto con le due estremita' ciascuna immersa in una delle due soluzioni delle semicelle da accoppiare. In questo modo, le due soluzioni elettrodiche non si mescolano, pur tuttavia esse sono elettricamente connesse grazie al movimento degli ioni presenti nel gel.

Un altro mezzo di separazione molto usato e' un **setto poroso**, cioe', in pratica, una parete divisoria dotata di pori aventi dimensioni molecolari: in questo caso gli ioni e le molecole di solvente delle due semicelle attraversano effettivamente la separazione (che quindi consente il contatto elettrico), ma lo fanno talmente lentamente che il mescolamento delle due soluzioni per la durata della misura e' del tutto trascurabile. A questo proposito e' opportuno accennare alla realizzazione commerciale di moltissimi elettrodi di riferimento. Per evidenti questioni di praticita' di impiego, gli elettrodi di riferimento sono costruiti come illustrato nella figura 1.8: l'elettrodo e' contenuto in una provetta sul fondo della quale si trova un setto poroso avente un diametro di circa 1 mm. In pratica, immergendo la provetta nella soluzione test che contiene il secondo elettrodo si realizza una cella elettrochimica completa (figura 1.8) in cui il contatto elettrico fra le due semicelle e' costituito dal setto poroso sul fondo della provetta contenente l'elettrodo di riferimento. La provetta e' chiusa alla sommita' con un coperchio da cui esce un cavo connesso al metallo di cui e' fatto l'elettrodo: a questo cavo viene connesso il puntale \ominus del voltmetro quando si effettua la misura della differenza di potenziale nella cella. Generalmente, la provetta contiene anche un foro laterale (chiuso con un tappo) che si puo' utilizzare per rinnovare saltuariamente la soluzione in cui e' immerso l'elettrodo di riferimento.

Simili ai setti porosi sono le **membrane semipermeabili**: si tratta di materiali che macroscopicamente assomigliano a fogli di carta o naylon, ma la cui struttura microscopica e' tale per cui solo certi ioni o certe molecole possono passarvi attraverso.

24. La necessaria separazione fra le due soluzioni comporta una complicazione nella misura della differenza di potenziale di una cella: il cosiddetto **potenziale di giunto**. Esso consiste in una differenza di potenziale che si viene a creare in corrispondenza ad ogni "confine" che separi due soluzioni diverse. Per com-

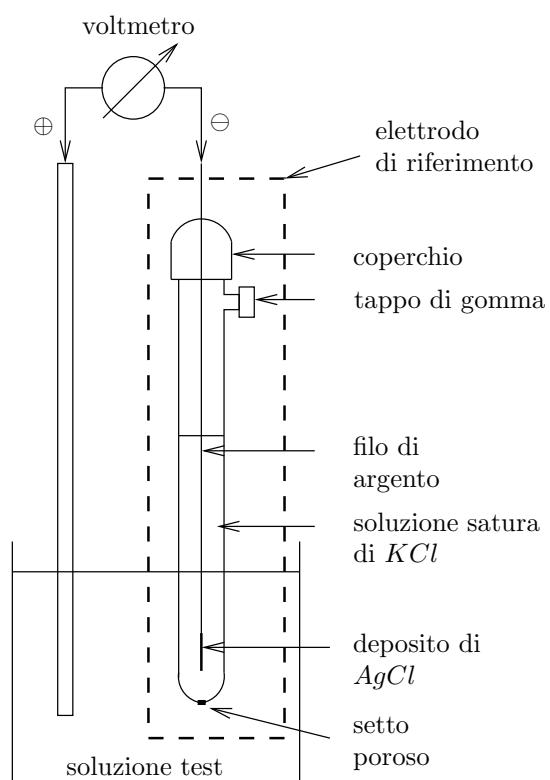


Figura 1.8: Un tipico elettrodo di riferimento commerciale ad $AgCl/Ag$.

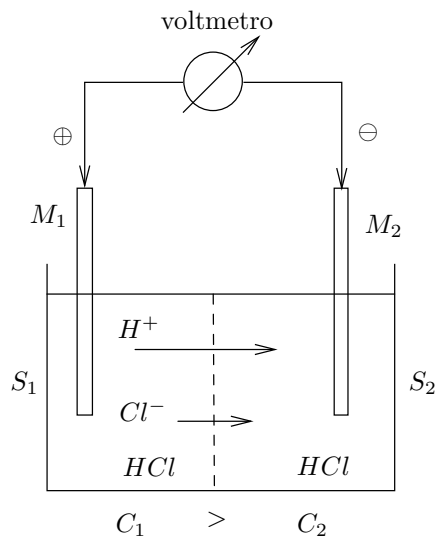


Figura 1.9: La creazione di un potenziale di giunto.

prendere qualitativamente l'origine del potenziale di giunto e i suoi effetti sulla misura della differenza di potenziale in una cella elettrochimica consideriamo la cella mostrata nella figura 1.9.

Le due semicelle sono separate da un setto poroso e contengono due soluzioni di HCl a diversa concentrazione. Ignoriamo per il momento tutto il resto (le sbarrette metalliche e il voltmetro). Se $C_1 > C_2$, come mostrato, allora ioni H^+ e Cl^- tenderanno a diffondere attraverso il setto dalla soluzione S_1 alla soluzione S_2 . Tuttavia, e questo e' il motivo ultimo per cui si stabilisce il potenziale di giunto, le velocita' di diffusione dei due tipi di ioni *sono diverse*. Nel caso specifico, gli ioni idrogeno migrano da S_1 a S_2 molto piu' velocemente degli ioni Cl^- . Se riguardate quanto abbiamo detto a proposito del meccanismo di formazione del potenziale elettrodico, potete facilmente prevedere la conseguenza di cio'. Inizialmente le due soluzioni sono elettricamente neutre, cioe' in ciascuna il numero di ioni H^+ e' esattamente uguale al numero di ioni Cl^- . Dopo che e' trascorso un piccolo intervallo di tempo, tuttavia, il numero di ioni H^+ che e' passato da S_1 ad S_2 e' *maggiore* del numero di ioni Cl^- che hanno compiuto lo stesso percorso (proprio a causa delle diverse velocita' di migrazione). Ma questo significa che in S_1 si e' creato un eccesso di carica negativa (ci sono piu' ioni Cl^- che H^+) mentre in S_2 si e' creato un eccesso di carica positiva di uguale entita' (in S_2 ci sono ora piu' ioni H^+ che Cl^-): in definitiva, tra S_1 ed S_2 si e' venuta a creare una differenza di potenziale elettrico che e' cio' che abbiamo chiamato potenziale di giunto. Cosa accade man mano che il tempo passa? L'eccesso di carica negativa in S_1 e l'eccesso di carica positiva in S_2 concordemente *rallentano* l'ulteriore migrazione di ioni H^+ (S_1 li "trattiene" ed S_2 li "respinge"); la migrazione degli ioni Cl^- e' invece *accelerata* per gli stessi motivi (gli ioni Cl^- , negativi, sono "sospinti" da S_1 e "attirati" da S_2). Quindi, il processo inizialmente piu' veloce viene rallentato e quello inizialmente piu' lento viene accelerato (dove avete gia' sentito questa storia?): *inevitabilmente*

si arriverà ad una situazione in cui le velocità di migrazione degli ioni H^+ e Cl^- diventano uguali. Da questo momento in poi, la differenza di potenziale fra S_1 ed S_2 smette di aumentare: è tale differenza di potenziale che viene definita potenziale di giunto.

25. Se ci riflettete un istante, vi renderete conto che il meccanismo con cui si instaura il potenziale elettrodico e quello con cui si stabilisce il potenziale di giunto sono pressoché identici: in entrambi i casi ci sono due processi che avvengono inizialmente a velocità diversa; a causa di ciò si crea una separazione di carica fra due fasi; ma proprio questa separazione di carica opera nel senso di rallentare il processo inizialmente più veloce ed accelerare quello che all'inizio era più lento; l'epilogo ineluttabile è che le velocità dei due processi finiscono per diventare identiche. Da questo punto in poi la separazione di carica smette di aumentare (anche se i due processi responsabili della sua creazione continuano ad avvenire).

C'è tuttavia una differenza sostanziale fra lo stato finale di un sistema elettrodico e quello di due soluzioni separate da un setto poroso: mentre in un elettrodo si raggiunge uno stato di vero e proprio equilibrio (inteso in senso chimico), nel caso del potenziale di giunto lo stato in cui si viene a trovare il sistema è approssimabile ad uno stato stazionario. Per apprezzare la differenza pensate a questo: un elettrodo che abbia raggiunto l'equilibrio rimarrà in quello stato indefinitamente (se non intervengono perturbazioni esterne); nel caso delle due soluzioni di HCl a diversa concentrazione poste in contatto con un setto poroso, invece, il potenziale di giunto si instaura dopo un tempo brevissimo, ma se avessimo la pazienza di aspettare per un tempo molto lungo (tanto più lungo quanto più stretti sono i pori del setto), vedremmo che lo stato delle due soluzioni in realtà cambia lentamente: la concentrazione in S_1 diminuisce e quella in S_2 aumenta. Uno stato di equilibrio vero e proprio si raggiunge anche in questo caso, ma dopo un tempo lunghissimo: lo stato di equilibrio finale consiste, chiaramente, nel fatto che le due soluzioni raggiungono il medesimo valore di concentrazione. Siccome in genere la durata di una misura potenziometrica è molto minore del tempo che impiegherebbero le due soluzioni a mescolarsi completamente, tutto funziona come se la migrazione ionica attraverso il setto si trovasse in condizioni effettivamente stazionarie.

26. Ora che abbiamo visto come si stabilisce il potenziale di giunto, torniamo alla figura 1.9 e consideriamo la cella elettrochimica completa: non ci interessa la natura dei due metalli M_1 ed M_2 (potrebbero essere due fili di argento ricoperti di $AgCl$, cosicché avremmo a che fare con due semicelle ad $AgCl/Ag$). Ciò che vogliamo capire è che cosa misura il voltmetro in questa cella. Ripetendo il ragionamento fatto al punto 14, possiamo decomporre la differenza di potenziale totale letta dallo strumento nei vari contributi parziali che si incontrano andando dal puntale \oplus al puntale \ominus .

Con ovvio significato dei simboli si ha:

$$\begin{aligned} ddp &= E(M_1) - E(S_1) + E(S_1) - E(S_2) + E(S_2) - E(M_2) \\ &= [E(M_1) - E(S_1)] - [E(M_2) - E(S_2)] + [E(S_1) - E(S_2)] \end{aligned}$$

Vediamo dunque che, come era logico aspettarsi, la differenza di potenziale misurata dal voltmetro contiene la differenza fra i potenziali elettrodici

$(E(M_1) - E(S_1)) - (E(M_2) - E(S_2))$. Tuttavia, a causa del fatto che le due soluzioni non hanno lo stesso potenziale, la differenza di potenziale misurata contiene anche il termine $(E(S_1) - E(S_2))$, cioè il potenziale di giunto.

In generale, dunque, quando una cella elettrochimica contiene membrane o setti porosi che separano soluzioni diverse, si generano dei corrispondenti potenziali di giunto che rappresentano in generale una fonte di errore se lo scopo è quello di misurare *solo* la differenza dei potenziali elettrodici.

1.6 La potenziometria come tecnica analitica

27. I concetti fondamentali che abbiamo introdotto fino a questo punto sono quello che serve per discutere le applicazioni analitiche della potenziometria. Come abbiamo già accennato (punto 11) la chiave di volta è l'equazione di Nernst, che fornisce il legame fra il potenziale elettrodico e la concentrazione in soluzione di un dato analita.

Abbiamo però imparato che ciò che si può misurare è in realtà solo una differenza fra potenziali elettrodici e quindi una determinazione analitica per via potenziometrica richiede invariabilmente l'allestimento di una cella elettrochimica completa: uno dei due elettrodi sarà un elettrodo di riferimento, mentre l'altro, il cui potenziale è utilizzato ai fini analitici, viene detto **elettrodo indicatore**.

1.6.1 Potenziometria diretta

28. La potenziometria diretta consiste nella determinazione della concentrazione di un analita da una *singola* misura di differenza di potenziale in una cella.

29. Un esempio di questo tipo di applicazione è la determinazione dello ione Ag^+ . Abbiamo una soluzione test che contiene una concentrazione incognita di ioni Ag^+ ; se immergiamo un filo di argento in questa soluzione otteniamo un elettrodo ad Ag^+/Ag , il cui potenziale è legato proprio alla concentrazione che dobbiamo determinare dalla relazione (punto 13):

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$$

Il potenziale di questo elettrodo, che rappresenta quindi il nostro elettrodo indicatore, può essere misurato solo relativamente ad un elettrodo di riferimento e quindi dovremo allestire una cella come quella mostrata nella figura 1.10.

La differenza di potenziale che si può misurare con il voltmetro è data da:

$$ddp = E_{Ag^+/Ag} - E_{rif} + E_{giunto}$$

dove $E_{Ag^+/Ag}$ è il potenziale elettrodico dell'elettrodo indicatore, E_{rif} quello dell'elettrodo di riferimento (non ha importanza specificare di che tipo; potrebbe essere un calomelano o un $AgCl/Ag$) e E_{giunto} è la somma di tutti i contributi dovuti ai potenziali di giunto (dalla figura si vede che ci sono due potenziali di giunto in corrispondenza al contatto delle due estremità del ponte salino con le

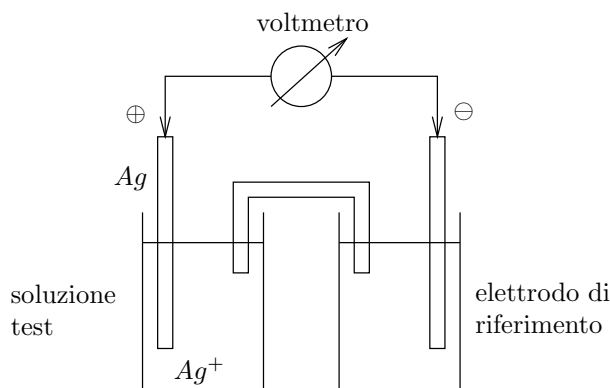


Figura 1.10: Cella per la determinazione potenziometrica dello ione Ag^+ .

due soluzioni elettrodiche). Se scriviamo la forma esplicita di $E_{Ag^+/Ag}$ con la legge di Nernst ed isoliamo la concentrazione di ioni argento otteniamo:

$$\begin{aligned}
 ddp &= E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] - E_{rif} + E_{giunto} \\
 \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] &= ddp - E_{Ag^+/Ag}^\circ + E_{rif} - E_{giunto} \\
 \ln [Ag^+] &= \frac{F}{RT} \left(ddp - E_{Ag^+/Ag}^\circ + E_{rif} - E_{giunto} \right) \\
 [Ag^+] &= \exp \left(\frac{F}{RT} \left(ddp - E_{Ag^+/Ag}^\circ + E_{rif} - E_{giunto} \right) \right)
 \end{aligned}$$

da cui si vede che, misurando ddp con il voltmetro e T con un termometro e conoscendo il resto, possiamo ottenere la concentrazione cercata. Va notato che, mentre i potenziali standard e i potenziali elettrodici degli elettrodi di riferimento più comuni sono tabulati con buona precisione, la misura o il calcolo dei potenziali di giunto presentano notevoli difficoltà. Quindi, in questo caso, il termine E_{giunto} rappresenta sicuramente una possibile fonte di errore, tanto più in quanto compare in un termine esponenziale. D'altro canto, per la cella mostrata, c'è da aspettarsi che i potenziali di giunto che si originano alle due estremità del ponte salino siano di segno contrario e tendano quindi a cancellarsi.

30. La cella di figura 1.10 può essere adoperata per la determinazione analitica di moltissimi ioni metallici: basta semplicemente cambiare il metallo dell'elettrodo indicatore. Ad esempio, se invece di un filo di argento utilizziamo un filo di rame, possiamo dosare gli ioni Cu^{2+} . In questo caso il potenziale elettrodico dell'elettrodo indicatore è dato da:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}]$$

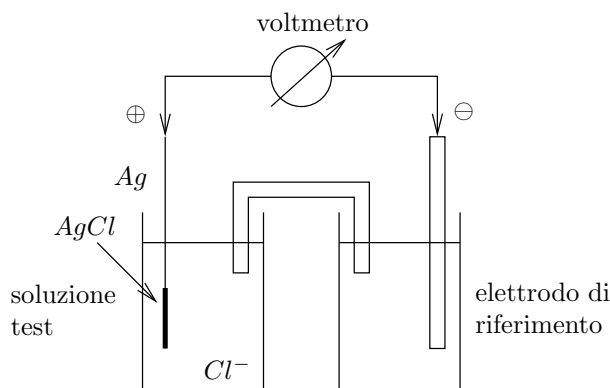


Figura 1.11: Cella per la determinazione potenziometrica dello ione Cl^- .

e la differenza di potenziale che si può misurare con il voltmetro è data da:

$$ddp = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{rif} + E_{giunto}$$

da cui, identicamente a quanto visto prima, si può ricavare la concentrazione incognita di ioni Cu^{2+} .

31. Le possibilità dei metodi potenziometrici non sono certo limitate ai cationi metallici: esistono elettrodi indicatori per la determinazione di moltissime specie. Un esempio di elettrodo indicatore utilizzabile per gli ioni Cl^- è l'elettrodo ad $AgCl/Ag$. Ne abbiamo parlato a più riprese (punto 3, pagina 11, punto 20) e lo abbiamo citato come esempio di elettrodo di riferimento molto usato.

Riscriviamo la legge di Nernst per questo elettrodo:

$$E = E_{AgCl/Ag}^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

Questa relazione dice che, se la concentrazione di ioni Cl^- è mantenuta costante, allora il potenziale elettrodico rimarrà costante e su questo si basa l'impiego dell'elettrodo ad $AgCl/Ag$ come riferimento. Tuttavia, la relazione su scritta può essere intesa anche in senso "analitico" considerando la concentrazione di ioni Cl^- come un'incognita da trovare misurando il potenziale elettrodico.

Al solito, si dovrà allestire una cella come quella mostrata in figura 1.11 e misurare la differenza di potenziale fra l'elettrodo indicatore e quello di riferimento (che potrebbe essere anch'esso un elettrodo ad $AgCl/Ag$):

$$ddp = E_{AgCl/Ag} - E_{rif} + E_{giunto}$$

Da questa relazione si ricava, analogamente a quanto abbiamo già visto, la concentrazione incognita di ioni Cl^- .

1.6.2 Elettrodi combinati

32. L'allestimento di una cella elettrochimica completa per effettuare una misura potenziometrica può essere di gran lunga semplificato utilizzando un cosiddetto **elettrodo combinato**. Si tratta di un sistema compatto che contiene l'elettrodo indicatore *insieme* all'elettrodo di riferimento in un unico assemblaggio: immergendo l'elettrodo combinato nella soluzione test si realizza una cella elettrochimica completa. È importante rendersi conto che un elettrodo combinato immerso nella soluzione test è perfettamente equivalente ad una cella elettrochimica “convenzionale”, cioè del tipo che abbiamo illustrato finora. La figura 1.12 mostra la “metamorfosi” che porta da una cella usuale ad un elettrodo combinato.

Nello stadio 1 si vede la cella elettrochimica “convenzionale”: “I” sta ad indicare la semicella dell'elettrodo indicatore (ad esempio il solito filo di Ag) contenente la soluzione test; “R” indica la semicella dell'elettrodo di riferimento (ad esempio un elettrodo ad $AgCl/Ag$ con una soluzione satura di KCl). Le due semicelle sono separate da un setto poroso indicato dalla linea tratteggiata. Infine, è mostrato un voltmetro che misura la differenza di potenziale della cella.

Il primo passo per arrivare all'assemblaggio combinato consiste nel prendere (idealmente) la semicella di riferimento e immergerla nella semicella dell'elettrodo indicatore: si arriva così allo stadio 2. Naturalmente, per mantenere il contatto elettrico fra le due semicelle, nella semicella di riferimento è presente una “finestra” costituita dal setto poroso (indicata con la linea tratteggiata nella figura). Notate che, *nella sostanza*, non è cambiato nulla; solo la *forma* della cella è cambiata.

Nello stadio successivo, il numero 3, abbiamo preso il metallo dell'elettrodo indicatore e lo abbiamo messo in contatto con la soluzione test, ma *facendolo passare attraverso la semicella di riferimento*. Ovviamente, siccome il metallo dell'elettrodo indicatore deve stare in contatto solo con la soluzione test (e *non* con la soluzione dell'elettrodo di riferimento) la parte di metallo che passa attraverso la soluzione dell'elettrodo di riferimento è stata opportunamente isolata inserendola all'interno di uno stretto tubo in vetro (indicato in grigio nella figura). Un altro cambiamento che si è verificato nel passaggio da 2 a 3 riguarda il setto poroso, che si ridotta ad una finestrella avente le dimensioni di $1 - 2\text{ mm}$. Di nuovo: solo la forma sta cambiando, ma le varie parti e la loro connessione rimangono inalterate.

Nello stadio 4 la metamorfosi si è conclusa: l'elettrodo combinato è completato da un coperchio superiore da cui escono i cavi collegati al riferimento e all'elettrodo indicatore. Inoltre, è stato aggiunto un piccolo raccordo in vetro con tappo che serve per aggiungere soluzione (all'occorrenza) nella semicella di riferimento.

A questo punto, dovrebbe esservi chiaro che l'elettrodo combinato immerso nella soluzione test dello stadio numero 4 è perfettamente equivalente alla cella “convenzionale” dello stadio numero 1 da cui siamo partiti.

1.6.3 Titolazioni potenziometriche

33. Immaginiamo di compiere una titolazione di ioni Cl^- con una soluzione standard di $AgNO_3$. Nel corso della titolazione la concentrazione di ioni Ag^+ in

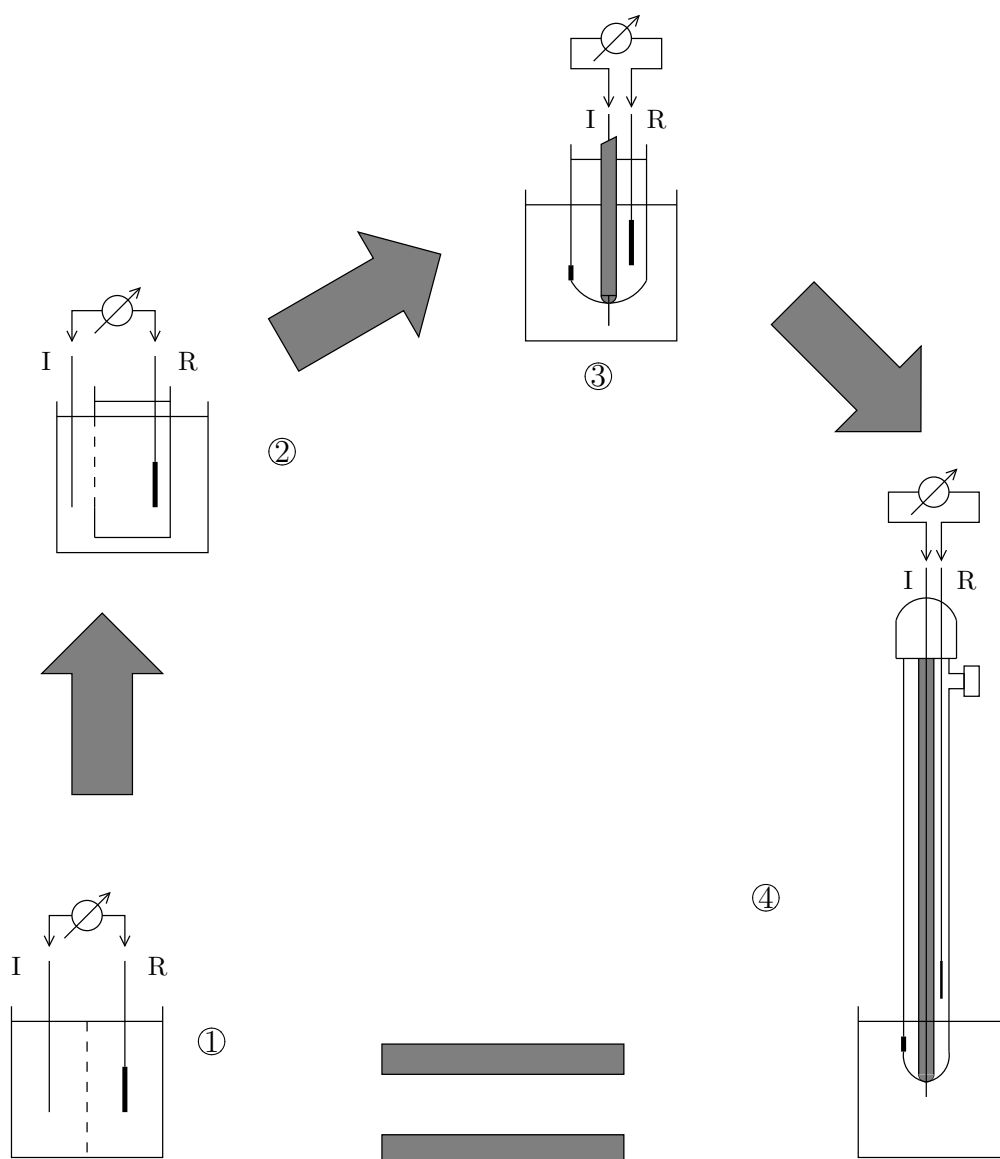


Figura 1.12: “Metamorfosi” di una cella usuale in elettrodo combinato.

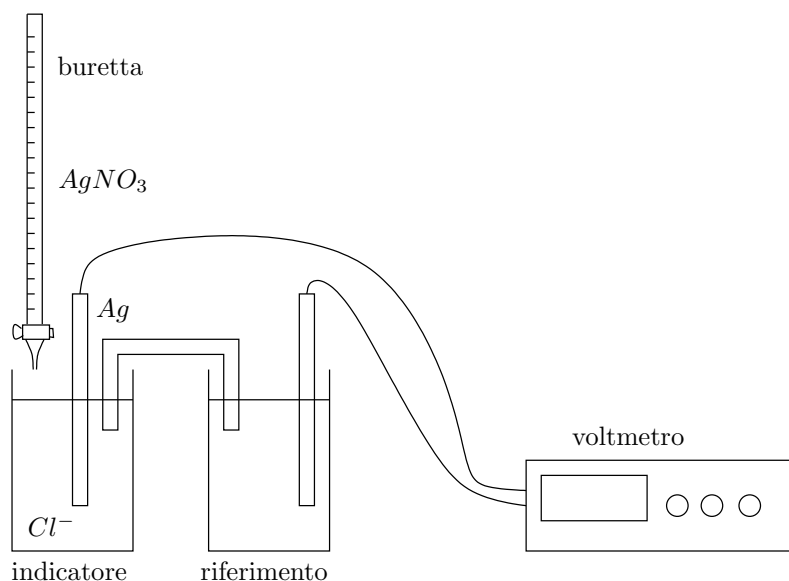


Figura 1.13: Titolazione di ioni Cl^- con $AgNO_3$ seguita per via potenziometrica.

soluzione varia: prima del punto di equivalenza essa sarà molto piccola poiché gli ioni Cl^- sono in eccesso; al punto di equivalenza la concentrazione degli ioni Ag^+ subisce un brusco incremento poiché gli ioni Cl^- “finiscono”; dopo il punto di equivalenza, la concentrazione di ioni Ag^+ aumenta all’aumentare del volume di soluzione titolante aggiunto.

Sulla base di quello che abbiamo appreso finora, possiamo comprendere facilmente che, se immergiamo un filo di argento nel beaker in cui stiamo conducendo la titolazione, realizziamo un elettrodo ad Ag^+/Ag il cui potenziale *seguirà le variazioni di concentrazione degli ioni argento nel corso della titolazione*.

Una **titolazione potenziometrica**, dunque, consiste in una titolazione ordinaria in cui la misura potenziometrica viene utilizzata per monitorare il corso della titolazione.

Se vogliamo seguire la titolazione di Cl^- con $AgNO_3$ per via potenziometrica non è sufficiente immergere un filo d’argento nel beaker contenente la soluzione da titolare: sappiamo che oltre all’elettrodo indicatore abbiamo bisogno di un elettrodo di riferimento rispetto al quale misurare il potenziale del primo. Dovremo perciò allestire una cella (figura 1.13) o, più comodamente, usare un elettrodo combinato (figura 1.14).

Come abbiamo già visto più volte, la differenza di potenziale misurata dal voltmetro è data da:

$$\begin{aligned} ddp &= E_{Ag^+/Ag} - E_{rif} + E_{giunto} \\ &= E_{Ag^+/Ag}^\circ + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+] - E_{rif} + E_{giunto} \end{aligned}$$

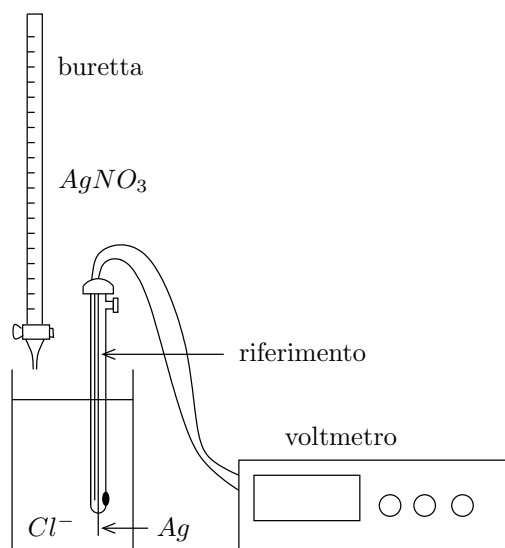


Figura 1.14: Titolazione di ioni Cl^- con $AgNO_3$ seguita per via potenziometrica con un elettrodo combinato.

Come abbiamo detto prima, la concentrazione di ioni Ag^+ cambia in funzione del volume di soluzione titolante aggiunto: la relazione su scritta mostra che la differenza di potenziale della cella rifletterà questo cambiamento. Possiamo allora costruire una tabella in cui, per ogni valore del volume di titolante aggiunto, riportiamo il corrispondente valore di differenza di potenziale letto dal voltmetro. Diagrammando i dati così raccolti otterremo una tipica **curva di titolazione** di forma sigmoide: il flesso di tale curva, facilmente determinabile, come vedremo, individua ciò che rappresenta lo scopo della titolazione, e cioè il volume di equivalenza (figura 1.15).

34. Le titolazioni potenziometriche presentano dei vantaggi rispetto alle misure potenziometriche dirette. Siccome il punto finale viene determinato dal flesso della curva di titolazione, non è necessario conoscere con esattezza il potenziale dell'elettrodo di riferimento (diversamente da quanto avviene invece in una misura potenziometrica diretta). Infatti, dall'espressione della differenza di potenziale prima scritta, si vede che il termine E_{rif} interviene come un semplice addendo: ciò vuol dire che il suo effetto è semplicemente quello di traslare *verticalmente* la curva di titolazione. Ma questo non ha alcuna influenza sulla posizione del flesso lungo l'asse delle ascisse. Un altro vantaggio delle titolazioni potenziometriche rispetto alle misure dirette riguarda il potenziale di giunto (E_{giunto} nell'espressione più sopra). Questo, come sappiamo, è difficile da misurare o calcolare e quindi rappresenta una fonte di errore ineliminabile. Tuttavia, la *variazione* del potenziale di giunto durante una titolazione è sicuramente molto piccola: in altre parole, i valori di differenza di potenziale che leggiamo nel corso di una titolazione sono affetti da un errore *uguale per tutti*. Come per il termine E_{rif} , ciò determina solo una traslazione verticale della curva di titolazione, senza alcuna conseguenza nella determinazione del punto finale.

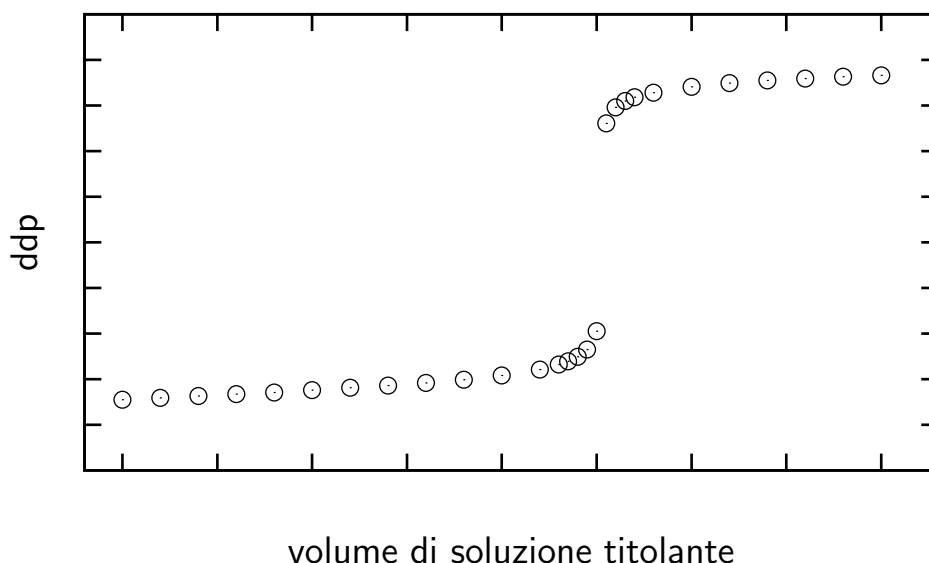
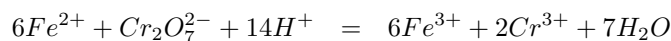


Figura 1.15: Una tipica curva di titolazione potenziometrica.

35. Qualsiasi titolazione può essere seguita per via potenziometrica: è sufficiente disporre di un elettrodo indicatore il cui potenziale dipenda dalla concentrazione di una delle specie chimiche che partecipano alla reazione su cui la titolazione è basata. Citiamo qualche ulteriore esempio.

- È ovvio che, come la titolazione degli ioni Cl^- con $AgNO_3$, anche quella degli altri alogenuri può essere seguita per via potenziometrica utilizzando lo stesso elettrodo indicatore. È inoltre possibile dosare miscele di alogenuri: ad esempio, per una miscela di ioni Cl^- e I^- titolata con $AgNO_3$ si ottiene una curva di titolazione potenziometrica con due punti di flesso corrispondenti al punto di equivalenza per ciascun alogenuro.
- Tutte le titolazioni acido base possono essere seguite per via potenziometrica. In linea di principio, un elettrodo indicatore appropriato potrebbe essere l'elettrodo a H^+/H_2 (andate a riverderlo nella figura 1.1): come mostrato a pagina 12, il suo potenziale dipende dalla concentrazione di ioni idrogeno in soluzione. In pratica, tuttavia, le titolazioni di neutralizzazione vengono seguite con l'**elettrodo a vetro**, di gran lunga più comodo da utilizzare e universalmente adoperato per misurare il pH delle soluzioni.
- Molte titolazioni complessometriche possono essere convenientemente seguite per via potenziometrica. In queste titolazioni un catione metallico viene fatto reagire con un opportuno agente complessante (l'EDTA è un complessante molto usato). Il modo più banale di seguire la titolazione per via potenziometrica è quindi quello di introdurre nella soluzione una sbarretta del metallo il cui catione viene titolato.

- Un'altra classe di titolazioni che può essere seguita per via potenziometrica è quella delle titolazioni redox. Prendiamo ad esempio la titolazione di ioni Fe^{2+} con soluzione standard di $Cr_2O_7^{2-}$. La reazione analitica è l'ossidazione del Fe^{2+} a Fe^{3+} ad opera dello ione $Cr_2O_7^{2-}$ in ambiente acido:



Nel corso della titolazione il rapporto fra la concentrazione dello ione Fe^{3+} e quella dello ione Fe^{2+} passa da un valore iniziale molto piccolo ad un valore molto grande dopo il punto di equivalenza (quando praticamente tutti gli ioni Fe^{2+} sono stati ossidati). Se immergiamo un filo di platino nella soluzione, otteniamo un sistema elettrodico il cui potenziale dipende proprio dal rapporto delle concentrazioni dei due ioni ferro (pagina 10) e che quindi può essere sfruttato per seguire la titolazione:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

1.6.4 Analisi delle curve di titolazione

36. Come abbiamo detto, al termine di una titolazione potenziometrica ci ritroviamo con una tabella in cui, per ogni valore del volume di soluzione titolante, abbiamo riportato la corrispondente differenza di potenziale letta sul voltmetro. La prima cosa da fare è costruire un grafico in cui si riporta la differenza di potenziale in funzione del volume di titolante.

Una volta costruita la curva di titolazione, si pone il problema della determinazione del punto finale, corrispondente al flesso della curva.

La cosa più semplice è quella di stimare ad occhio la posizione del flesso. Quando il salto della curva in corrispondenza al punto finale è sufficientemente netto, la precisione del risultato ottenibile con questo sistema è sicuramente comparabile con quella fornita da metodi più sofisticati.

Fra i tanti metodi grafici sviluppati a questo scopo, citiamo i seguenti due.

- Metodo grafico mostrato nella figura 1.16:
 1. tracciare la retta 1 estrapolando il tratto finale della curva
 2. tracciare la retta 2 estrapolando il tratto iniziale della curva
 3. tracciare le due rette 3 e 4 parallele all'asse verticale in modo che la loro intersezione con la curva di titolazione sia più vicina possibile al flesso, pur restando nella zona in cui la curva non si è ancora discostata dal tratto lineare estrapolato
 4. determinare il punto medio dei segmenti individuati dall'intersezione di ciascuna delle due rette 3 e 4 con le rette 1 e 2
 5. l'intersezione della congiungente i due punti medi così trovati con la curva di titolazione individua il punto finale

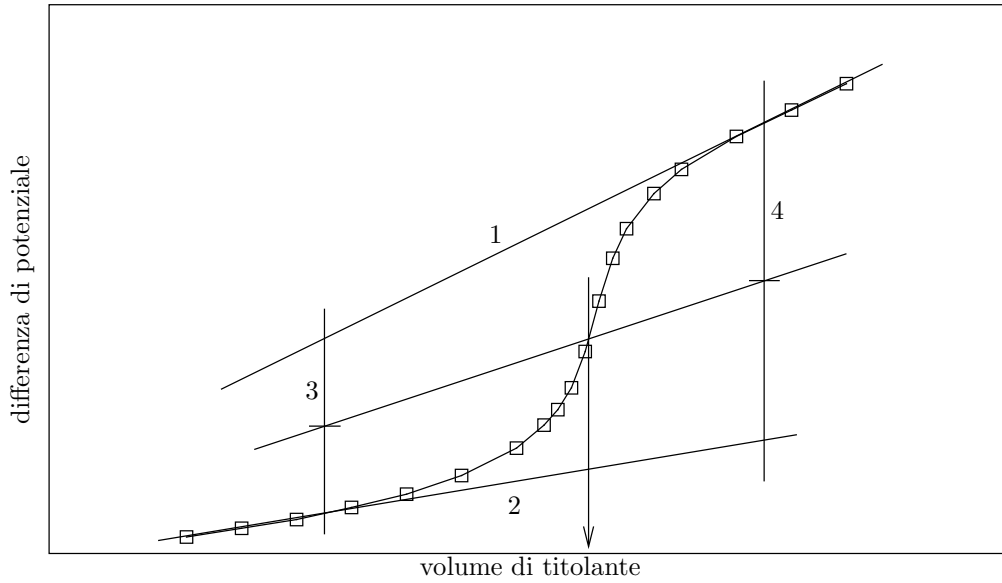


Figura 1.16: Metodo grafico per la determinazione del punto finale in una titolazione potenziometrica

- Metodo grafico mostrato nella figura 1.17:

1. tracciare la tangente 1 al flesso della curva
2. tracciare la retta 2 estrapolando il tratto finale della curva
3. tracciare la retta 3 estrapolando il tratto iniziale della curva
4. per il punto di intersezione fra 1 e 2 tracciare la parallela 4 all'asse orizzontale e la parallela 5 all'asse verticale
5. per il punto di intersezione fra 1 e 3 tracciare la parallela 6 all'asse orizzontale e la parallela 7 all'asse verticale
6. tracciare la diagonale 8 del rettangolo delimitato dalle rette 4 5 6 7: l'intersezione di tale diagonale con la retta 1 individua il punto finale

37. Allo scopo di aumentare la precisione (ad esempio quando il salto in corrispondenza del punto finale non e' molto netto) si possono elaborare numericamente i dati ottenuti ricavando la derivata prima e seconda della curva di titolazione. Al termine dell'esperienza si e' in possesso di una sequenza di N coppie di valori (V_i, ddp_i) . Allora e' possibile costruire una sequenza di $(N - 1)$ coppie di valori $(V'_i, (\Delta ddp / \Delta V)_i)$, con:

$$\begin{aligned}
 V'_i &= \frac{V_i + V_{i+1}}{2} \\
 \left(\frac{\Delta ddp}{\Delta V} \right)_i &= \frac{ddp_{i+1} - ddp_i}{V_{i+1} - V_i} \\
 i &= 1 \cdots (N - 1)
 \end{aligned}$$

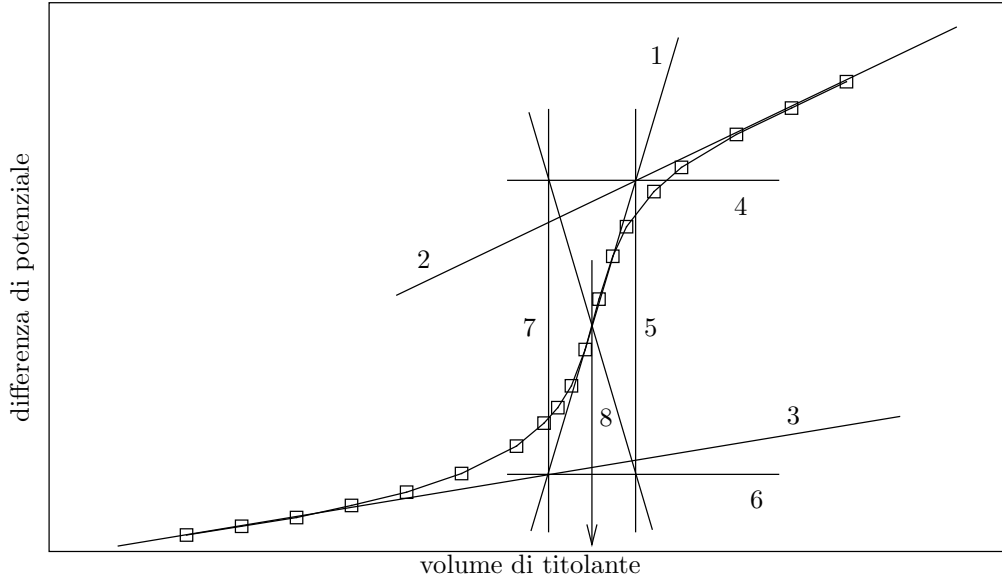


Figura 1.17: Metodo grafico per la determinazione del punto finale in una titolazione potenziometrica

Notate che $(\Delta ddp/\Delta V)_i$ e' la pendenza della retta che passa per i punti di coordinate (V_i, ddp_i) e (V_{i+1}, ddp_{i+1}) , e quindi rappresenta un'approssimazione alla derivata prima della curva di titolazione nel punto medio fra V_i e V_{i+1} , cioe' $(V_i + V_{i+1})/2$. La cosa e' illustrata nella figura 1.18.

Siccome la curva di titolazione ha un andamento sigmoide, la sua derivata prima mostrera' un picco pronunciato in corrispondenza al punto finale, che ne consente una piu' facile determinazione. (Per rendervi conto di come la derivata prima di una sigmoide sia una funzione a picco, considerate come varia la pendenza di una retta tangente alla curva $y(x)$ in figura 1.19 al variare di x)

Il procedimento puo' essere ripetuto per ottenere la derivata seconda. A partire dalle $(N - 1)$ coppie di valori $(V'_i, (\Delta ddp/\Delta V)_i)$ e' possibile ricavare $(N - 2)$ coppie di dati $(V''_i, (\Delta^2 ddp/\Delta V^2)_i)$, con:

$$V''_i = \frac{V'_i + V'_{i+1}}{2}$$

$$\left(\frac{\Delta^2 ddp}{\Delta V^2}\right)_i = \frac{\left(\frac{\Delta ddp}{\Delta V}\right)_{i+1} - \left(\frac{\Delta ddp}{\Delta V}\right)_i}{V'_{i+1} - V'_i}$$

$$i = 1 \dots (N - 2)$$

Siccome la derivata prima della curva di titolazione e' una funzione a picco, la sua derivata (cioe' la derivata *seconda* della curva di titolazione) sara' una funzione che presenta una brusca oscillazione che taglia l'asse delle ascisse in corrispondenza al punto finale (figura 1.19).

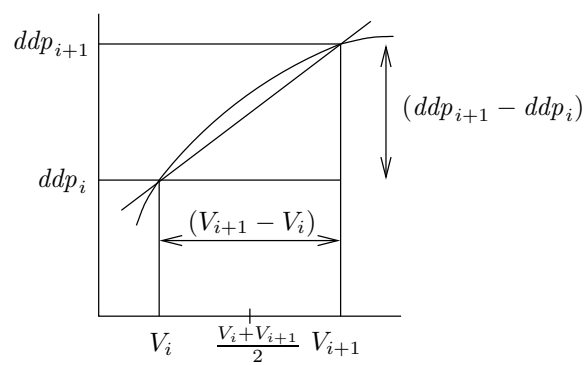


Figura 1.18: L'approssimazione della derivata della curva di titolazione

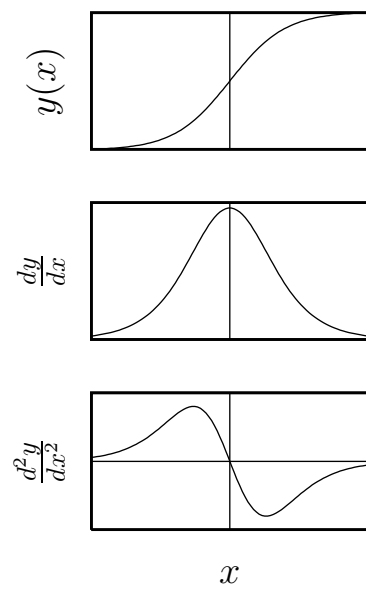


Figura 1.19: Le derivate prima e seconda di una funzione sigmoide

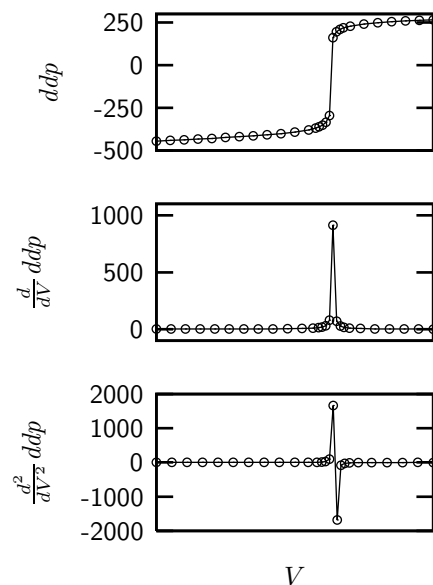


Figura 1.20: Le derivate prima e seconda di una curva di titolazione reale

Nonostante questi metodi possano risultare accattivanti, va comunque tenuto presente che essi sono limitati dal livello di “rumore” associato ai dati sperimentali raccolti: l’operazione di derivazione comporta infatti un’inevitabile amplificazione degli errori sempre presenti nelle misure sperimentali, portandoli in molti casi a livelli inaccettabili.

Un esempio di applicazione di questo metodo a un caso reale e’ mostrato nella figura 1.20.

38. Un approccio numerico completamente diverso all’analisi della curva di titolazione consiste nell’approssimazione della curva stessa con una opportuna funzione analitica.

L’idea si basa sulla seguente considerazione: siccome il nostro interesse e’ quello di trovare il flesso della curva di titolazione, e’ sufficiente scovare una funzione *qualsiasi* che segua bene l’andamento dei punti sperimentali in un intervallo non molto ampio e centrato intorno al punto di flesso. Una volta trovata una funzione simile, e’ sufficiente farne la derivata seconda e porla uguale a zero: e’ questa la ben nota (mi auguro!) condizione per un punto di flesso.

Uno fra i possibili modelli analitici in grado di riprodurre il tipico andamento di una curva di titolazione e’ quello che segue:

$$ddp(V) = \frac{p_1}{1 + \exp(p_2(V - p_3))} + p_4V^3 + p_5V^2 + p_6V + p_7$$

Questa relazione esprime la differenza di potenziale misurata ddp come funzione del volume di titolante V . I termini $p_1 \dots p_7$ sono dei *parametri*: mentre le caratteristiche generali della funzione sono determinate dalla sua forma analitica, il suo aspetto *particolare* e’ determinato dal valore numerico dei parame-

tri. Per comprendere cosa significhi cio', facciamo un semplicissimo parallelo. Sappiamo tutti che la funzione:

$$y(x) = mx + q$$

rappresenta una retta nel piano cartesiano. Questa (cioe' quella di essere una retta) e' una caratteristica insita nel modello analitico, *indipendente* dal particolare valore dei parametri, che in questo caso sono m , la pendenza, e q , l'intercetta. La forma che abbiamo scritto sopra rappresenta una (doppia) infinita' di rette: possiamo individuare una particolare retta di questo insieme assegnando due particolari valori a m e q .

Cerchiamo di comprendere in modo qualitativo come e' fatto il modello proposto per approssimare le curve di titolazione. A questo scopo, e' utile riscriverlo come somma di due parti:

$$\begin{aligned} y_1(V) &= \frac{p_1}{1 + \exp(p_2(V - p_3))} \\ y_2(V) &= p_4V^3 + p_5V^2 + p_6V + p_7 \\ ddp(V) &= y_1(V) + y_2(V) \end{aligned}$$

Il termine $y_1(V)$ e' la parte piu' significativa del modello: esso rappresenta una funzione sigmoide le cui caratteristiche dipendono dai tre parametri p_1, p_2, p_3 . L'andamento di $y_1(V)$ e' mostrato nella figura 1.21: in pratica la funzione e' contenuta in una "striscia" delimitata dall'asse V e dalla retta orizzontale $y = p_1$; presenta un punto di flesso la cui posizione lungo l'asse V coincide con il parametro p_3 ; restringendoci ai soli valori positivi del parametro p_1 , la funzione e' crescente se $p_2 < 0$ e decrescente se $p_2 > 0$; infine, la "ripidezza" del salto compiuto dalla funzione in corrispondenza al punto di flesso e' proporzionale al valore assoluto di p_2 (dovreste essere in grado di verificare tutto cio' con le tecniche di analisi che avete appreso alla scuola media superiore).

Il termine $y_2(V)$, che non e' altro che un polinomio di terzo grado, e' stato introdotto per due motivi. Il primo e' che le curve di titolazione sperimentali possono essere traslate arbitrariamente lungo l'asse verticale mentre la funzione $y_1(V)$ tende inevitabilmente a 0, per $V \rightarrow +\infty$ o $V \rightarrow -\infty$ (a seconda del segno di p_1 e p_2): $y_2(V)$ ha quindi il compito di traslare opportunamente la sigmoide affinche' possa seguire la curva sperimentale. Il secondo scopo del termine polinomiale e' quello di aumentare le "possibilita' di adattamento" della sigmoide all'andamento dei punti sperimentali.

Come si procede in pratica? Alla fine dell'esperimento di titolazione potenziometrica abbiamo un grafico della differenza di potenziale misurata in funzione del volume di titolante aggiunto. A questo punto il problema e' quello di determinare i valori dei parametri $p_1 \dots p_7$ per i quali il modello analitico segue l'andamento dei dati sperimentali nel *modo migliore possibile*. Problemi di questo tipo sono detti di "modellizzazione" o "best fit" ed esistono numerosissimi metodi per la loro soluzione (saro' lieto di dare maggiori dettagli a chi sia interessato). In definitiva, i dati sperimentali vengono immessi in un programma che realizza un algoritmo tramite il quale i valori dei parametri vengono iterativamente affinati finche' l'accordo fra modello e dati sperimentali risulta il migliore possibile; a questo punto, il programma risolve l'equazione:

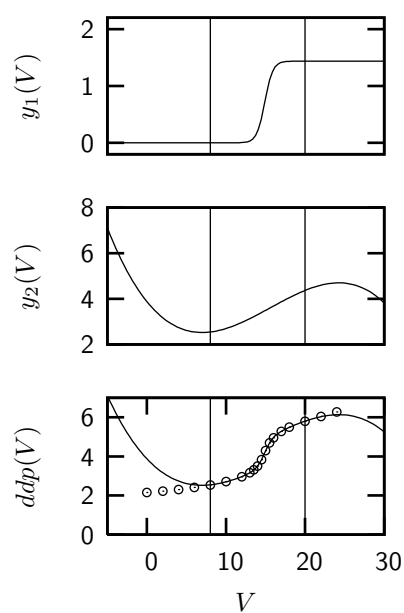


Figura 1.21: L'approssimazione di una curva di titolazione potenziometrica con la funzione descritta nel testo: i due tratti verticali indicano la regione dell'asse V selezionata per la procedura di ottimizzazione. I valori ottimizzati dei parametri sono: $p_1 = 1.436$, $p_2 = -1.977$, $p_3 = 14.898$, $p_4 = -8.45 \times 10^{-4}$, $p_5 = 0.040$, $p_6 = -0.429$, $p_7 = 3.877$

$$\frac{d^2}{dV^2}ddp(V) = 0$$

forrendo così il valore del volume finale.

Nella figura 1.21 è illustrato il procedimento di ottimizzazione di cui stiamo parlando applicato ad un caso reale. Per maggior chiarezza, i termini ottimizzati $y_1(V)$ e $y_2(V)$ sono mostrati separatamente nei primi due grafici; nel terzo grafico i circoletti sono i punti sperimentali mentre la linea continua è il grafico della funzione $ddp(V) = y_1(V) + y_2(V)$ con i valori ottimizzati dei parametri. Osservate come i dati sperimentali descrivano una sigmoide compresa all'incirca fra 2 e 6, mentre la funzione $y_1(V)$, come detto prima, è compresa fra 0 e ≈ 1.5 : il termine $y_2(V)$ trasla la sigmoide portandola sui punti sperimentali. Osservate ancora che l'accordo del modello con i dati sperimentali è piuttosto buono solo in un intervallo limitato e centrato intorno al punto finale: al di fuori di questo intervallo (si vede particolarmente bene per $V \rightarrow 0$) la funzione analitica non segue affatto i dati sperimentali. Questo non è un problema, visto che siamo interessati solo al punto di flesso della curva di titolazione e quindi ci basta che la funzione coincida il più possibile con la curva di titolazione solo in un intorno del flesso.

Capitolo 2

CONDUTTIMETRIA

39. La conduttimetria studia la conducibilita' delle soluzioni. Le applicazioni analitiche della conduttimetria si basano sul fatto che la conducibilita' di una soluzione elettrolitica dipende dalla concentrazione delle specie ioniche in essa presenti.

Come abbiamo fatto per la potenziometria, cominciamo a trattare i concetti fondamentali che ci serviranno come base per la comprensione delle esperienze di laboratorio.

2.1 La conducibilita' delle soluzioni elettrolitiche

40. Per un qualsiasi conduttore (sia esso un metallo o una soluzione elettrolitica), la **conducibilita'** o **conduttanza** (simbolo Λ) e' definita come l'inverso della sua resistenza R :

$$\Lambda = \frac{1}{R}$$

Il significato fisico di questa grandezza e' chiaro: la conducibilita' di un conduttore e' una misura della sua capacita' di farsi attraversare da una corrente elettrica.

L'unita' di misura della conducibilita' e' il Siemens (simbolo S): dalla definizione su scritta si deduce che $1 S = 1 \Omega^{-1}$.

La resistenza di un conduttore dipende sia dalla sua natura (cioe' se si tratta di rame o alluminio o di una soluzione di $NaCl$) che dalle sue caratteristiche geometriche, cioe' in ultima analisi, dalla sua forma e dimensione. Questa duplice dipendenza puo' essere espressa in forma esplicita; se indichiamo con S la sezione e con l la lunghezza di un conduttore, allora la sua resistenza R e' esprimibile con:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

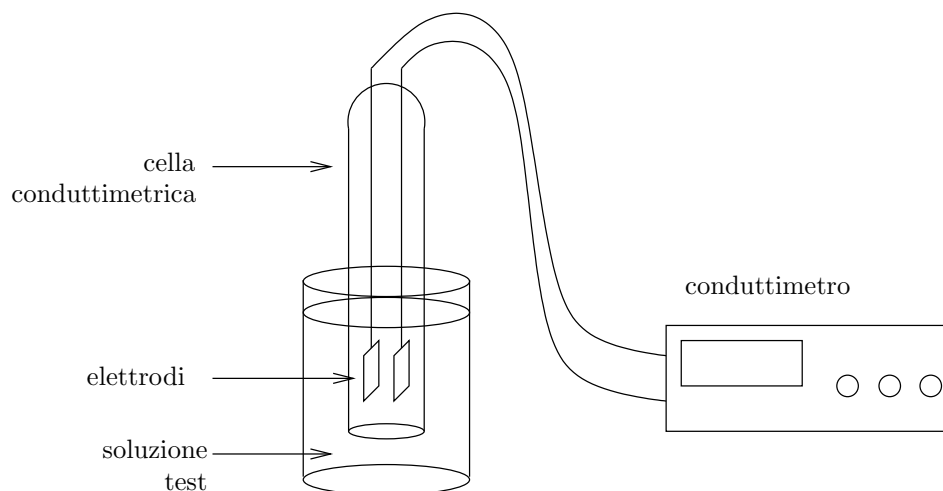


Figura 2.1: Cella conduttimetrica ad immersione

In questa relazione, il termine l/S tiene conto della geometria, mentre il termine ρ dipende *solo* dalla natura del conduttore e si chiama **resistenza specifica** o **resistività**.

Se sostituiamo l'espressione per R nella definizione di Λ otteniamo:

$$\begin{aligned}
 \Lambda &= \frac{1}{R} \\
 &= \frac{1}{\rho \frac{l}{S}} \\
 &= \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} \\
 &= \chi \frac{S}{l}
 \end{aligned}$$

dove abbiamo posto $\chi = 1/\rho$. In analogia con quanto detto per la resistenza, questa relazione mette in evidenza che la conducibilità di un conduttore dipende dalla sua natura (χ) e dalla sua geometria (S/l). χ viene detta **conducibilità specifica** e, come ρ , dipende *solo* dalla natura del conduttore. Le dimensioni di χ si deducono dall'espressione appena scritta: se S è espressa in cm^2 e l in cm , allora χ risulta espressa in S/cm .

Nel caso in cui il conduttore sia una soluzione elettrolitica, la sua conducibilità si misura con una **cella conduttimetrica** (figura 2.1).

In pratica, una porzione di soluzione viene confinata tra due elettrodi (generalmente di platino). Uno strumento (**conduttimetro**) fa circolare una corrente alternata di elevata frequenza fra gli elettrodi e misura la resistenza della soluzione compresa fra essi. L'inverso di tale resistenza è naturalmente la conducibilità cercata.

L'impiego della corrente alternata invece che continua è essenziale. Invertendo rapidamente e continuamente la polarità degli elettrodi si impediscono

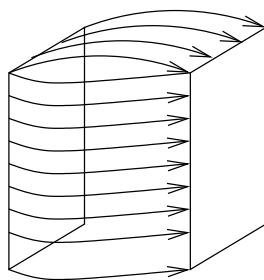


Figura 2.2: Le linee di corrente fra i due elettrodi di una cella conduttimetrica si incurvano verso l'esterno. Le linee di corrente che stanno all'interno del parallelepipedo definito dai due elettrodi non sono mostrate per non appesantire la figura.

infatti fenomeni di elettrolisi che cambierebbero la concentrazione delle specie ioniche in soluzione.

41. Mentre la definizione della geometria di un conduttore metallico e' semplice, le dimensioni del conduttore elettrolitico compreso fra gli elettrodi di una cella conduttimetrica non coincidono esattamente con il parallelepipedo ideale definito dagli elettrodi: infatti, la corrente circola anche nella soluzione che sta al di fuori di tale parallelepipedo (figura 2.2). Cio' fa si' che il rapporto S/l che compare nell'espressione di Λ su scritta venga generalmente indicato con K e chiamato **costante di cella**:

$$\Lambda = \chi K$$

Anche se K e' difficile da determinare sulla base della geometria "apparente" degli elettrodi, tuttavia, una volta fissata la cella conduttimetrica, esso rimane sicuramente costante e puo' quindi essere determinato una volta per tutte misurando la conducibilita' di una soluzione avente conducibilita' specifica nota:

$$K = \frac{\Lambda}{\chi}$$

A questo scopo si usano generalmente soluzioni di KCl , la cui conducibilita' specifica e' nota con grande accuratezza per diversi valori di concentrazione e temperatura.

La relazione $\Lambda = \chi K$ ci dice che la conducibilita' di una soluzione dipende dalla geometria della cella impiegata per la sua misura (K) e da un parametro "intrinseco" (χ), indipendente da fattori strumentali e dipendente unicamente dalla natura della soluzione. Come vedremo, χ e' in relazione con la concentrazione delle specie ioniche presenti in soluzione e cio' rappresenta la base per le applicazioni analitiche della conduttimetria.

2.2 La conducibilita' specifica

42. In questa sezione ci occuperemo piu' in dettaglio del termine χ . Come abbiamo detto, esso dipende dalla natura della soluzione elettrolitica: cerchere-

mo quindi di comprendere i fattori che determinano la conducibilità specifica di una soluzione.

Una corrente elettrica è dovuta al movimento di cariche elettriche. In un conduttore metallico queste cariche sono gli elettroni, che in un metallo sono liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico: i metalli e tutti i conduttori in cui la corrente è dovuta al movimento degli elettroni si dicono perciò **conduttori elettronici**.

In una soluzione contenente uno o più elettroliti disciolti (ad esempio sali come $NaCl$, $MgSO_4$ etc.) sono presenti ioni. Se alla soluzione viene applicato un campo elettrico, gli ioni si muovono sotto l'azione della forza coulombiana dovuta a tale campo. Il modulo di questa forza è proporzionale al prodotto del modulo del campo elettrico E e della carica dello ione Z : $F \propto ZE$. Il verso della forza (cioè in pratica la direzione in cui uno ione si muove) è determinato dal segno della carica ionica: gli ioni positivi si muovono nello stesso verso del vettore campo elettrico mentre quelli negativi si muovono in verso contrario. Essendo gli ioni particelle cariche, il loro movimento determina una corrente elettrica. Tutti i conduttori elettrici in cui la corrente è dovuta al movimento di ioni (e non di elettroni) vengono detti **conduttori ionici o elettrolitici**.

43. Abbiamo detto in precedenza che la conducibilità è una misura di quanto facilmente un conduttore si fa attraversare da una corrente elettrica. Visto che il passaggio di corrente elettrica in una soluzione è possibile grazie al movimento degli ioni in essa contenuti, appare chiaro che la conducibilità specifica di una soluzione sarà tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione di specie ioniche presenti. Inoltre, a parità di concentrazione, la conducibilità specifica sarà tanto maggiore quanto più facile è il movimento degli ioni nella soluzione. Prima di occuparci in dettaglio della dipendenza della conducibilità dalla concentrazione (che è l'aspetto per noi più interessante), accenniamo brevemente ad alcuni degli altri fattori che la influenzano.

Uno ione in soluzione acquosa è circondato da un numero variabile di molecole di acqua con cui interagisce tramite forze deboli ione-dipolo: si dice che lo ione è **idratato**. La gabbia di solvente che circonda uno ione in soluzione influisce sulla sua **velocità di migrazione** sotto l'azione di un campo elettrico. Ciò a sua volta si riflette sulla conducibilità specifica della soluzione. C'è da aspettarsi che la conducibilità specifica diminuisca all'aumentare delle interazioni ione-solvente. Queste dipendono a loro volta da svariati fattori, quali il rapporto carica/raggio degli ioni o la loro eventuale capacità di instaurare legami idrogeno con l'acqua.

Un altro fattore fisico che influisce sulla conducibilità di una soluzione modificando la mobilità ionica è la viscosità: è intuitivo che un'elevata viscosità implica una bassa mobilità ionica e quindi una bassa conducibilità specifica della soluzione.

Infine, pressione e temperatura sono altri due fattori da cui la conducibilità specifica dipende. L'influenza della pressione è di solito molto piccola (una soluzione è una fase condensata!). La temperatura influisce sulla velocità di migrazione in ragione di 1 – 3% per ogni grado Kelvin.

2.3 La dipendenza della conducibilita' specifica dalla concentrazione ionica

44. Da quanto detto al punto 43, ci aspettiamo che la conducibilita' sia approssimativamente proporzionale alla concentrazione ionica in soluzione.

Per evidenziare cio' possiamo *tentativamente* scrivere:

$$\chi = cost \times C$$

dove *cost* e' una costante e *C* e' la concentrazione molare dell'elettrolita.

La relazione su scritta fa prevedere che una soluzione 1.0 mol/l di *NaCl* abbia una conducibilita' specifica doppia di una soluzione 0.5 mol/l dello stesso sale; effettivamente, cio' e' quanto piu' o meno si verifica in pratica.

Tuttavia, ci sono fondamentalmente due tipi di complicazioni per cui la relazione che abbiamo ottimisticamente scritto sopra va un po' modificata.

45. La prima complicazione si evidenzia se confrontiamo elettroliti diversi alla stessa concentrazione molare. Ad esempio, si trova che una soluzione 1.0 mol/l di *MgSO₄* ha una conducibilita' circa doppia di una soluzione *equimolare* di *NaCl*. Questo potrebbe essere spiegato semplicemente dicendo che la costante di proporzionalita' per *MgSO₄* e' doppia di quella relativa a *NaCl*. In realta' il motivo e' un altro: la conducibilita' e' legata alla corrente elettrica e quest'ultima e' dovuta al flusso di *cariche elettriche*. Il fatto che le cariche elettriche siano in realta' situate su degli ioni non ha alcuna importanza. Lo ione *Mg²⁺* ha una carica positiva doppia rispetto allo ione *Na⁺*: se *n* ioni *Mg²⁺* si spostano da un punto all'altro della soluzione, cio' equivale ad una corrente elettrica di *2n* cariche positive; se *n* ioni *Na⁺* fanno la stessa cosa, la corrente sara' di sole *n* cariche positive. Lo stesso vale ovviamente per gli ioni *Cl⁻* e *SO₄²⁻*.

In altre parole, la concentrazione da cui dipende la conducibilita' specifica di una soluzione non e' quella formale degli ioni, ma e' piuttosto la concentrazione totale di cariche positive (o negative) presenti nella soluzione: il fatto che queste cariche siano "raggruppate" a due a due (come nello ione *Mg²⁺*), a tre a tre (come nello ione *Al³⁺*) o in qualsiasi altro modo non ha importanza. La relazione fra conducibilita' specifica e concentrazione va allora riscritta nel modo seguente:

$$\chi = \Lambda_{eq} N$$

dove *N* viene chiamata **concentrazione equivalente** dell'elettrolita ed e' la concentrazione totale di cariche di un dato segno (non importa specificare se positivo o negativo, visto che il principio di conservazione della carica elettrica ci assicura che in una soluzione la concentrazione totale di cariche positive e' sempre uguale alla concentrazione totale di cariche negative). Ad esempio, per una soluzione di *NaCl*, *N* coincide con la concentrazione molare del sale; ma per una soluzione di *MgSO₄*, *N* e' pari a *due volte* la concentrazione molare del sale (se abbiamo sciolto *MgSO₄* fino ad avere una concentrazione molare di 0.1 mol/l, la concentrazione di cariche positive (o negative, e' lo stesso) in soluzione e' pari a 0.2 mol/l poiche' ogni ione *Mg²⁺* porta 2 cariche positive).

Λ_{eq} si chiama **conducibilita' equivalente** e occupa il posto del termine che avevamo genericamente indicato con *cost* nella relazione precedente (quella in cui usavamo la concentrazione molare dell'elettrolita).

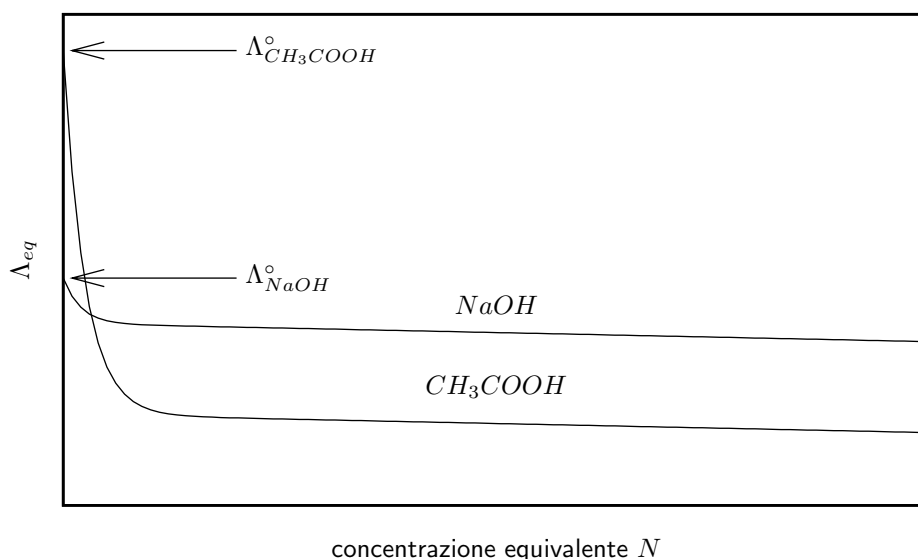


Figura 2.3: Andamento della conducibilita' equivalente in funzione della concentrazione: osservate come, a grande diluizione ($N \rightarrow 0$), la conducibilita' equivalente di un elettrolita debole come CH_3COOH possa essere *maggiore* di quella di un elettrolita forte come $NaOH$

46. Veniamo ora alla seconda complicazione, che riguarda proprio il termine Λ_{eq} . Se χ fosse rigorosamente proporzionale alla concentrazione equivalente di elettrolita N , Λ_{eq} sarebbe *indipendente* da quest'ultima (per la definizione stessa di proporzionalita' diretta fra due grandezze). Cio' che si trova in realta' e' che Λ_{eq} *dipende* dalla concentrazione (cioe' da N): in particolare, si trova che Λ_{eq} diminuisce al crescere della concentrazione equivalente. Tipici andamenti di Λ_{eq} in funzione della concentrazione sono mostrati nella figura 2.3.

Attenti a non fare confusione: stiamo dicendo che Λ_{eq} diminuisce al crescere della concentrazione. Per quanto riguarda la conducibilita' specifica χ , essa generalmente *cresce* al crescere della concentrazione, come abbiamo gia' detto in precedenza e come e' logico aspettarsi alla luce di cio' che abbiamo imparato sul meccanismo di conduzione dell'elettricita' nelle soluzioni elettrolitiche (piu' ioni \rightarrow piu' portatori di carica \rightarrow piu' corrente). Ricordate che χ e' legata alla concentrazione da:

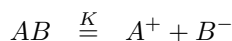
$$\chi = \Lambda_{eq}N$$

per cui, ad esempio, se N raddoppia, Λ_{eq} diminuisce, ma la sua diminuzione e' assai minore dell'aumento di N e quindi, nel complesso, χ *aumenta*.

La dipendenza di Λ_{eq} dalla concentrazione si puo' spiegare in modo semplice sulla base di due effetti: il primo e' costituito dalle interazioni inter-ioniche. Tali interazioni aumentano all'aumentare della concentrazione perche' gli ioni

si incontrano piu' di frequente e possono associarsi per brevi periodi di tempo: e' intuitivo che queste associazioni temporanee diminuiscono la velocita' di migrazione degli ioni e tendono quindi ad ostacolare la conduzione elettrica.

Il secondo effetto riguarda gli elettroliti deboli, cioe' quelle sostanze che si dissociano solo parzialmente. Consideriamo per semplicita' il caso seguente:



Se AB e' un elettrolita debole, cio' significa che la costante di dissociazione K e' piccola: quindi la concentrazione ionica *effettiva* in soluzione e' *minore* di quello che ci si potrebbe aspettare sulla base della concentrazione formale dell'elettrolita; una prima (e ovvia) conseguenza di cio' e' che generalmente la conducibilita' di un elettrolita debole e' minore di quella di un elettrolita forte, a parita' di concentrazione. Il grado di dissociazione α e' definito come la frazione di sostanza inizialmente presente che si dissocia. E' facile (spero) verificare che per l'equilibrio su scritto, detta C° la concentrazione iniziale di AB e supponendo che K sia abbastanza piccola, il grado di dissociazione e' dato da:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C^\circ}}$$

Questa relazione dice che α *diminuisce* al crescere della concentrazione. Siccome il grado di dissociazione e' una misura diretta di quanti ioni si formano in soluzione a partire da una certa concentrazione formale di elettrolita, si deduce che la conducibilita' di una soluzione contenente un elettrolita debole aumenta con la concentrazione *meno* di quanto ci si potrebbe aspettare. Tenendo presente la relazione $\chi = \Lambda_{eq}N$, cio' si manifesta in una diminuzione di Λ_{eq} con la concentrazione. Di nuovo: fate attenzione; se la concentrazione aumenta, e' Λ_{eq} che diminuisce, mentre χ aumenta, come ci aspettiamo che debba essere. Possiamo dire semmai che la diminuzione di Λ_{eq} fa si' che l'aumento di χ sia inferiore alle previsioni.

47. Per capire meglio consideriamo un caso estremamente semplificato. Per l'elettrolita debole generico visto sopra, supponiamo che l'unico effetto non lineare nella relazione fra χ ed N sia la non completa dissociazione (questa assunzione e' molto semplicistica). In altre parole, ammettiamo (ma questo non e' vero) che χ sia *veramente* proporzionale alla concentrazione *effettiva* di cariche positive (o negative) in soluzione, cioe':

$$\chi = \text{costante} \times N_{eff}$$

N_{eff} e' legato alla concentrazione iniziale C° tramite il grado di dissociazione:

$$N_{eff} = \alpha C^\circ = C^\circ \sqrt{\frac{K}{C^\circ}} = \sqrt{K} \sqrt{C^\circ} = \sqrt{K} \sqrt{N}$$

dove N e' la concentrazione equivalente *formale*, cioe' quella che si calcolerebbe in base alla quantita' di sale introdotta in soluzione. Sostituendo piu' sopra e facendo in modo che compaia un termine N alla prima potenza si ottiene:

$$\begin{aligned}\chi &= \text{costante} \times \sqrt{K} \sqrt{N} \\ &= \frac{\text{costante} \times \sqrt{K}}{\sqrt{N}} N\end{aligned}$$

Se confrontiamo questa relazione con la $\chi = \Lambda_{eq} N$, ci rendiamo conto che per questo elettrolita debole la conducibilit  equivalente   data da:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\text{costante} \times \sqrt{K}}{\sqrt{N}}$$

cio  Λ_{eq} dipende dalla concentrazione e diminuisce all'aumentare di essa. Notate che, comunque, χ *aumenta* con N . Verificate da soli che:

$$\frac{\chi(2N)}{\chi(N)} = \sqrt{2} > 1$$

48. Abbiamo dunque visto che Λ_{eq} dipende dalla concentrazione essendo una sua funzione decrescente. Ovviamente, cio'   equivalente a dire che Λ_{eq} aumenta al diminuire della concentrazione ionica in soluzione: infatti, le interazioni ione-ione si riducono e il grado di dissociazione aumenta man mano che la concentrazione diminuisce. Per tutti gli elettroliti si trova sperimentalmente che al diminuire della concentrazione la conducibilit  equivalente tende ad un valore limite Λ° detto **conducibilit  equivalente a diluizione infinita** (figura 2.3).

Diversamente da Λ_{eq} , Λ° *non dipende* dalla concentrazione: infatti, *a diluizione infinita* (che vuol dire concentrazione estremamente bassa), le forze ione-ione sono praticamente assenti perche' gli incontri fra ioni diventano eventi "rari". Inoltre anche gli effetti della dissociazione parziale per gli elettroliti deboli scompaiono perche' a concentrazioni sufficientemente basse, la dissociazione di un elettrolita debole   praticamente completa (trovate la dimostrazione di cio' nell'appendice B). A quest'ultimo proposito osservate la figura 2.3: a concentrazioni finite un elettrolita forte come $NaOH$ ha una conducibilit  maggiore di quella di un elettrolita debole come CH_3COOH , tuttavia, a concentrazioni sufficientemente basse, la situazione puo' essere addirittura invertita.

49. Dato che la conducibilit  equivalente a diluizione infinita Λ° dipende solamente dalle caratteristiche del catione e dell'anione di cui   composto un elettrolita (e dalle loro interazioni con il solvente, ma *non* dalle loro interazioni reciproche) non stupisce che per essa esista una relazione di addittivit  nota come **legge di Kohlrausch**. Per una soluzione di un solo elettrolita essa assume la forma seguente:

$$\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$$

Nell'espressione appena scritta, λ_+°   la conducibilit  equivalente a diluizione infinita del catione e λ_-° quella dell'anione dell'elettrolita. Tanto per fare un esempio concreto, la conducibilit  equivalente per una soluzione di $NaCl$ infinitamente diluita   data da:

$$\Lambda_{NaCl}^{\circ} = \lambda_{Na^{+}}^{\circ} + \lambda_{Cl^{-}}^{\circ}$$

La conducibilita' equivalente a diluizione infinita individuale esprime la capacita' di un dato ione di muoversi sotto l'effetto di un campo elettrico in assenza di interazioni con altre specie ioniche.

La cosa importante della legge di Kohlrausch e' che essa permette di esprimere Λ° come somma di due contributi *indipendenti* l'uno dall'altro e caratteristici *solamente* del catione e dell'anione di cui e' fatto l'elettrolita. Per soluzioni contenenti piu' di un elettrolita, la legge si generalizza in:

$$\Lambda^{\circ} = \sum_i \lambda_i^{\circ}$$

dove la sommatoria e' estesa a *tutte* le specie ioniche presenti in soluzione. Ad esempio, per una soluzione infinitamente diluita contenente $NaCl$, $MgSO_4$ e $CaCl_2$, si ha:

$$\Lambda^{\circ} = \lambda_{Na^{+}}^{\circ} + \lambda_{Cl^{-}}^{\circ} + \lambda_{Mg^{2+}}^{\circ} + \lambda_{SO_4^{2-}}^{\circ} + \lambda_{Ca^{2+}}^{\circ}$$

I valori delle conducibilita' equivalenti individuali a diluizione infinita sono sperimentalmente misurabili ed alcuni di essi sono riportati nella tabella 2.1.

Possiamo osservare che la maggior parte degli ioni possiede valori di λ° abbastanza simili: cio' viene generalmente spiegato col fatto che, a causa dell'idratazione, le dimensioni ioniche sono in ogni caso simili e questo fa si' che ioni apparentemente molto diversi abbiano mobilita' simili e quindi capacita' simili di condurre una corrente elettrica in soluzione. Fanno eccezione gli ioni H^{+} ed OH^{-} che hanno conducibilita' equivalenti a diluizione infinita molto maggiori degli altri. Cio' e' dovuto al particolare meccanismo di migrazione di questi ioni, che si realizza tramite una sorta di "staffetta" illustrata nella figura 2.4: in pratica, grazie alla formazione e rottura di legami idrogeno, si ha una velocissima migrazione della carica senza che ci sia un corrispondente movimento effettivo degli ioni.

50. La legge di Kohlrausch vale rigorosamente solo a diluizione infinita. Tuttavia, se riguardate la figura 2.3, osserverete che le variazioni di Λ_{eq} a concentrazioni finite non sono molto grandi. In altre parole, possiamo assumere che una relazione di additivita' sia *approssimativamente* valida anche in condizioni "ordinarie" (cioe' per concentrazioni non piccolissime). Nei limiti di questa assunzione possiamo quindi scrivere:

$$\Lambda_{eq} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

per un solo elettrolita e:

$$\Lambda_{eq} = \sum_i \lambda_i$$

Cationi	λ_+° ($Seq^{-1}cm^2$)	Anioni	λ_-° ($Seq^{-1}cm^2$)
H^+	350	OH^-	198.6
Rb^+	77.5	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	110.5
Cs^+	76.8	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	101.0
NH_4^+	73.5	PO_4^{3-}	80
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ce^{3+}	70.0	I^-	76.8
Pb^{2+}	69.5	Cl^-	76.3
Ba^{2+}	63.6	NO_3^-	71.4
Al^{3+}	63.0	CO_3^{2-}	69.3
Ag^+	61.9	ClO_4^-	67.3
$CH_3NH_3^+$	59	BrO_3^-	55.7
Co^{2+}	55	F^-	55.4
Cu^{2+}	53.6	IO_4^-	54.5
Ni^{2+}	54.0	CH_3COO^-	40.9
Mn^{2+}	53.1	IO_3^-	40.5
Mg^{2+}	53.1	$HC_2O_4^-$	40.2
$(CH_3)_2NH_2^+$	51.8	butirrato	32.6
Na^+	50.1	$C_6H_5COO^-$	32.4
$(CH_3)_3NH^+$	47.2	picrato	30.4

Tabella 2.1: Conducibilita' equivalente a diluizione infinita (λ°) di alcuni ioni in soluzione acquosa a 25 C

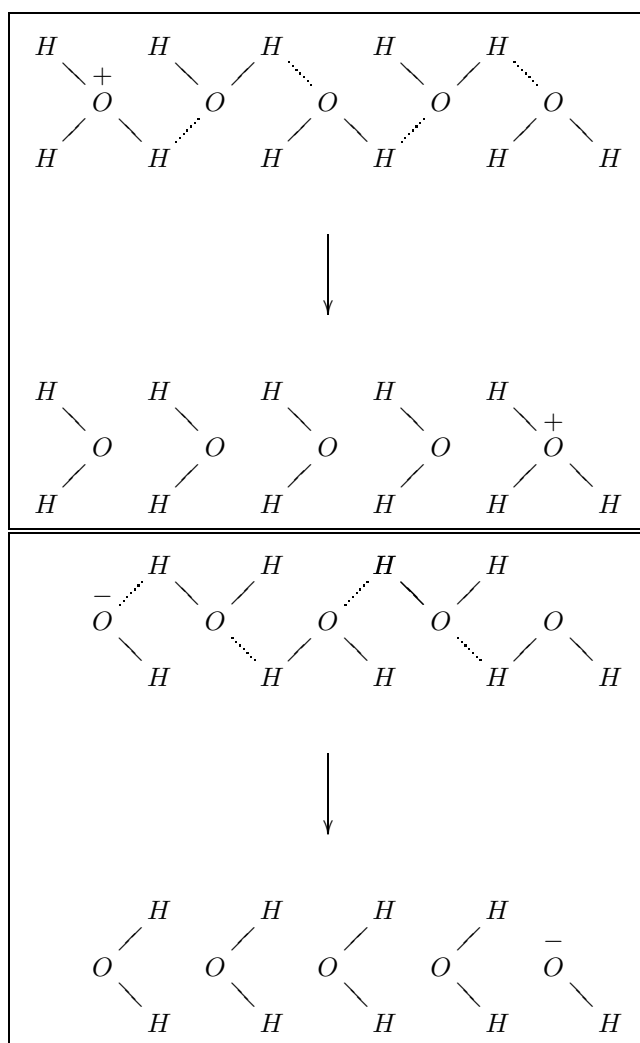


Figura 2.4: Schematica rappresentazione del meccanismo di conduzione degli ioni H^+ (pannello superiore) e OH^- (pannello inferiore)

per il caso di una soluzione contenente piu' elettroliti. L'assenza degli apici "°" segnala che le condizioni non sono di diluizione infinita.

Deve essere chiaro che, mentre la legge di Kohlrausch (quella con gli apici "°") e' rigorosamente valida, quella su scritta e' solo un'approssimazione. Si trova tuttavia che tale approssimazione e' ampiamente valida in moltissime applicazioni analitiche della conduttimetria, come vedremo fra breve.

51. Possiamo finalmente tirare le somme di quanto detto finora e giungere alla relazione fondamentale che lega la conducibilita' misurabile di una soluzione alla concentrazione delle specie ioniche in essa presenti.

Consideriamo prima il caso di un solo elettrolita. Abbiamo visto che la conducibilita' di una sua soluzione e' data da:

$$\Lambda = K\chi$$

Tenete presente che Λ e' cio' che possiamo misurare sperimentalmente e K si puo' ricavare come detto a pagina 42.

Abbiamo espresso χ come:

$$\chi = \Lambda_{eq}N$$

dove N e' la concentrazione equivalente dell'elettrolita. Ricordate che questa concentrazione e' uguale alla concentrazione *totale* delle cariche positive o equivalentemente delle cariche negative. Infine, abbiamo appena visto che, anche se solo approssimativamente, possiamo esprimere Λ_{eq} come:

$$\Lambda_{eq} = \lambda_+ + \lambda_-$$

Se combiniamo queste tre relazioni otteniamo:

$$\begin{aligned}\Lambda &= K(\lambda_+ + \lambda_-)N \\ &= K(N\lambda_+ + N\lambda_-) \\ &= K(N_+\lambda_+ + N_-\lambda_-)\end{aligned}$$

Nell'ultima uguaglianza il termine N_+ sta ad indicare la concentrazione totale di cariche positive dovute al catione e il termine N_- sta ad indicare la concentrazione totale di cariche negative dovute all'anione. Per una soluzione contenente un solo elettrolita, vale chiaramente:

$$N_+ = N_- = N$$

Ad esempio, per una soluzione 0.3 mol/l di $Al_2(SO_4)_3$ si ha (siatene ben convinti):

$$\begin{aligned}N_+ &= 0.3 \times 2 \times 3 = 1.8 \\ N_- &= 0.3 \times 3 \times 2 = 1.8\end{aligned}$$

Il motivo per cui abbiamo introdotto le concentrazioni individuali e' che, per il caso generale di una soluzione contenente piu' elettroliti disciolti, la relazione si generalizza in:

$$\begin{aligned}\Lambda &= K \left(\overbrace{N_+ \lambda_+ + N_- \lambda_-}^{\text{elettrolita 1}} + \overbrace{N_+ \lambda_+ + N_- \lambda_-}^{\text{elettrolita 2}} + \dots \right) \\ &= K \sum_i N_i \lambda_i\end{aligned}$$

Questa espressione e' l'analogo della legge di Nernst vista in potenziometria: essa dice che la conducibilita' di una soluzione elettrolitica e' direttamente proporzionale (entro i limiti dell'approssimazione che abbiamo discusso al punto 50) alle concentrazioni ioniche e costituisce il cardine di tutte le applicazioni analitiche della conduttimetria.

λ_i e' la conducibilita' ionica individuale dello ione i -esimo (positivo o negativo) ed N_i e' la concentrazione totale di cariche di un dato segno ad esso dovute. Ad esempio, per una soluzione 0.2 mol/l in $MgCl_2$ e 0.3 mol/l in Na_2SO_4 si avrebbe:

$$\begin{aligned}N_{Mg^{2+}} &= 0.2 \times 2 = 0.4 \\ N_{Cl^-} &= 0.2 \times 2 = 0.4 \\ N_{Na^+} &= 0.3 \times 2 = 0.6 \\ N_{SO_4^{2-}} &= 0.3 \times 2 = 0.6\end{aligned}$$

e:

$$\Lambda = K \left(N_{Mg^{2+}} \lambda_{Mg^{2+}} + N_{Cl^-} \lambda_{Cl^-} + N_{Na^+} \lambda_{Na^+} + N_{SO_4^{2-}} \lambda_{SO_4^{2-}} \right)$$

2.4 Tecniche di analisi conduttimetrica

52. Siamo ora equipaggiati del bagaglio necessario a discutere le applicazioni analitiche della conduttimetria. In analogia a quanto visto per le analisi potenziometriche, si distingue fra conduttimetria diretta e indiretta.

2.4.1 Conduttimetria diretta

53. Nelle misure conduttimetriche dirette si effettua una *singola* misura di conducibilita' e si ricava la concentrazione incognita dell'analita di interesse dall'applicazione diretta della relazione:

$$\begin{aligned}\Lambda &= K \Lambda_{eq} N \\ &= K (\lambda_+ + \lambda_-) N \\ N &= \frac{\Lambda}{K (\lambda_+ + \lambda_-)}\end{aligned}$$

Come si vede, le misure dirette richiedono, oltre alla misura di Λ con un conduttimetro, la conoscenza piu' accurata possibile di K (punto 41) e delle conducibilita' equivalenti individuali degli ioni da cui e' costituito l'elettrolita da dosare. Ricordate che, mentre i valori delle conducibilita' ioniche individuali *a diluizione infinita* non dipendono dalla concentrazione, quelle a diluizione *finita* dipendono (anche se poco) dalla concentrazione e questa dipendenza puo' rappresentare una possibile fonte di errore.

Fra le applicazioni della conduttimetria diretta possiamo ricordare il controllo della purezza dell'acqua, inteso come verifica dell'assenza di elettroliti disciolti. La conducibilita' specifica di un'acqua viene confrontata con quella dell'acqua ultrapura, che e' pari a $6 \times 10^{-2} \mu S cm^{-1}$: il confronto fra il valore misurato e quello "teorico" fornisce un'indicazione del grado di purezza dell'acqua.

2.4.2 Conduttimetria indiretta

54. Nelle misure conduttimetriche indirette, cio' che conta e' la *variazione* di conducibilita', piu' che il suo valore effettivo: l'esempio piu' tipico e' quello delle titolazioni conduttimetriche. In completa analogia con quanto visto per la potenziometria, possiamo dire che una titolazione conduttimetrica e' una titolazione ordinaria il cui progresso viene monitorato misurando la conducibilita' della soluzione che si sta titolando in funzione del volume di titolante aggiunto.

Ovviamente, affinche' una titolazione possa essere seguita per via conduttimetrica, e' necessario che l'aggiunta della soluzione titolante provochi una variazione (piu' grande e', meglio e') della conducibilita'.

Un tipico allestimento per una titolazione conduttimetrica e' mostrato nella figura 2.5.

In pratica, la titolazione viene condotta normalmente, salvo che nella soluzione da titolare viene introdotta una cella conduttimetrica: dopo ogni aggiunta di soluzione titolante, si riporta in una tabella il corrispondente valore di conducibilita' letto sul conduttimetro. Al termine della misura, si costruisce una curva di titolazione riportando in grafico la conducibilita' in funzione del volume di titolante. Dal grafico si determina il punto finale.

Cosi' come in una titolazione potenziometrica non ha importanza conoscere il potenziale dell'elettrodo di riferimento, in una titolazione conduttimetrica non serve conoscere la costante di cella K : l'effetto di K (considerate la relazione $\Lambda = K \sum_i N_i \lambda_i$) e' solo quello di "amplificare" o "attenuare" *tutti* i valori di conducibilita' misurati *dello stesso fattore*; ma questo, come apparira' chiaro fra breve, non ha alcuna influenza sulla determinazione del punto finale della titolazione.

2.4.3 Le curve di titolazione conduttimetrica

55. Le curve di titolazione conduttimetrica sono generalmente diverse dalle tipiche curve di titolazione sigmoidi come quelle viste in potenziometria. Cio' e' dovuto alla relazione che lega la conducibilita' alla concentrazione:

$$\Lambda = K \sum_i N_i \lambda_i$$

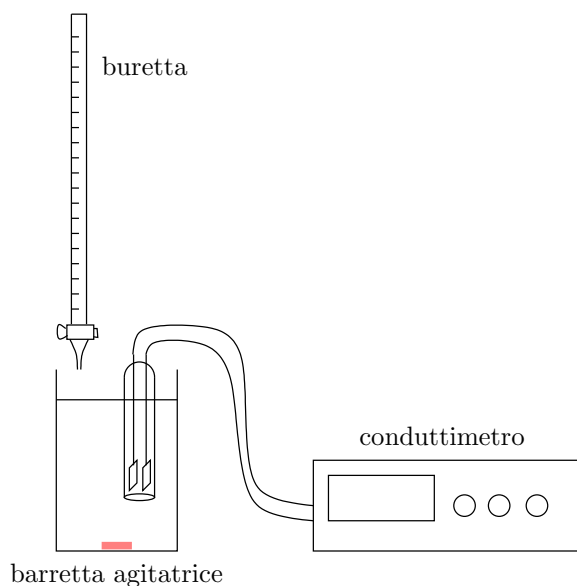


Figura 2.5: L'allestimento sperimentale per una titolazione conduttimetrica.

Questa relazione e' *lineare* rispetto alla concentrazione; la relazione che lega il potenziale elettrodoico alla concentrazione (la legge di Nernst) e' invece di tipo logaritmico.

Per comprendere qualitativamente le caratteristiche delle curve di titolazione conduttimetrica, consideriamo qualche esempio specifico.

Titolazioni acido base

56. Abbiamo visto (tabella 2.1) che la conducibilita' individuale degli ioni H^+ e OH^- sono molto maggiori di quelle degli altri ioni. In una titolazione acido base la concentrazione di questi ioni subisce grosse variazioni. Ne segue che anche la conducibilita' della soluzione variera' di molto lungo il corso della titolazione e sara' percio' adatta a monitorarne il progresso.

Tanto per fissare le idee, consideriamo la titolazione di HCl con $NaOH$. La tipica curva di titolazione conduttimetrica per questo sistema e' mostrata nella figura 2.6.

L'interpretazione dell'andamento e' semplice.

In qualsiasi punto della titolazione, la conducibilita' della soluzione e' data dalla somma dei contributi dovuti a *tutti* gli ioni presenti:

$$\begin{aligned}\Lambda &= K \sum_i N_i \lambda_i \\ &= K (N_{Cl^-} \lambda_{Cl^-} + N_{H^+} \lambda_{H^+} + N_{OH^-} \lambda_{OH^-} + N_{Na^+} \lambda_{Na^+})\end{aligned}$$

Chiediamoci ora: cosa accade man mano che aggiungiamo il titolante? Dovreste sapere molto bene che HCl e $NaOH$ sono elettroliti forti e percio' com-

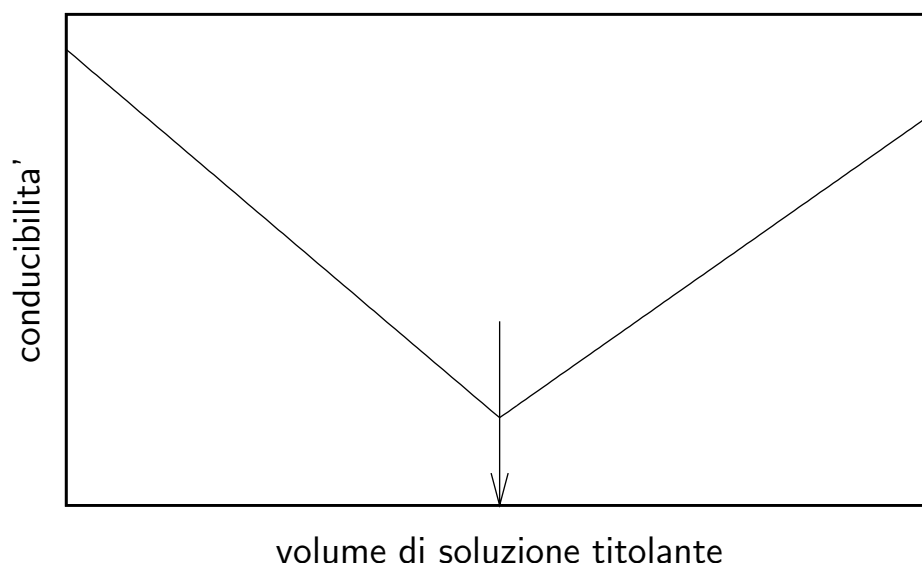
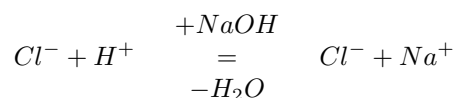


Figura 2.6: Una tipica curva di titolazione conduttimetrica di HCl con $NaOH$

pletamente dissociati. *Prima del punto di equivalenza*, ad ogni aggiunta di soluzione titolante, gli ioni OH^- della base neutralizzano una quantità corrispondente di ioni H^+ della soluzione di HCl . La reazione può essere descritta con la seguente equazione:



Questa equazione mette bene in evidenza i cambiamenti di concentrazione delle specie *ioniche* (in definitiva, è questo ciò che interessa per comprendere come la conducibilità vari in funzione del volume di titolante aggiunto): in pratica, l'aggiunta di $NaOH$ produce la sostituzione di ioni H^+ ad elevata conducibilità ($\lambda_{H^+} = 350 \text{ Seq}^{-1}\text{cm}^2$) con ioni Na^+ a conducibilità inferiore ($\lambda_{Na^+} = 50.1 \text{ Seq}^{-1}\text{cm}^2$). In altre parole, N_{H^+} diminuisce e N_{Na^+} aumenta. Però, siccome λ_{H^+} è maggiore di λ_{Na^+} , la diminuzione del contributo degli ioni H^+ alla conducibilità totale della soluzione non è compensata dall'aumento del contributo dovuto agli ioni Na^+ e quindi si osserva un *calo* di conducibilità. Questo calo è proporzionale (a parte una piccola complicazione che vedremo fra un momento) al volume di soluzione titolante aggiunto e quindi l'andamento della curva di titolazione prima del punto finale sarà una retta con pendenza negativa.

Dopo il punto finale, l'idrossido di sodio che si aggiunge non viene più neutralizzato da HCl , per cui in soluzione si ha un aumento della concentrazione di ioni Na^+ e OH^- . Se guardate l'espressione che abbiamo scritto sopra per

la conducibilita' vi rendete conto facilmente che cio' comporta un *aumento* di conducibilita', che sara' di nuovo proporzionale al volume di soluzione titolante aggiunto. L'andamento della curva di titolazione dopo il punto finale sara' pertanto quello di una retta con pendenza positiva.

Il punto finale della titolazione viene determinato semplicemente dall'intersezione dei due tratti rettilinei ottenuti.

57. Prima di analizzare qualche altro esempio, facciamo alcune considerazioni generali sulle condizioni che devono essere verificate affinche' i due rami di curva che si ottengono siano effettivamente rettilinei.

- La conducibilita' della soluzione dipende linearmente dalla *concentrazione* delle specie ioniche. Se, a sua volta, la concentrazione dipende linearmente dal volume di titolante, allora otteniamo una relazione lineare anche fra conducibilita' e volume di titolante. In generale, pero', la concentrazione delle specie ioniche in soluzione *non e'* una funzione lineare del volume di titolante. Ad esempio, se indichiamo con C_{HCl}° la concentrazione iniziale di acido, con V° il volume iniziale della soluzione da titolare, con C_{NaOH}° la concentrazione di idrossido di sodio nella soluzione titolante e con V il volume generico di soluzione titolante aggiunto, allora potete facilmente verificare che, prima del punto finale, la concentrazione di ioni idrogeno in soluzione, assumendo che la reazione di neutralizzazione sia completa, e' data da:

$$[H^+] = f(V) = C_{HCl}^{\circ} - \frac{VC_{NaOH}^{\circ}}{V^{\circ} + V}$$

e questa *non e'* affatto una relazione lineare!

Tuttavia, la relazione tende a diventare lineare se $V \ll V^{\circ}$. In tal caso, infatti, V si puo' trascurare al denominatore ottenendo:

$$[H^+] = f(V) \approx C_{HCl}^{\circ} - \frac{VC_{NaOH}^{\circ}}{V^{\circ}}$$

che e' una funzione lineare di V .

Da quanto detto concludiamo che si otterra' una relazione lineare fra la conducibilita' misurata e il volume di soluzione titolante aggiunto solo se tale volume risulta sempre trascurabile rispetto al volume iniziale della soluzione da titolare. In altri termini, bisogna fare in modo che la diluizione della soluzione da titolare prodotta dall'aggiunta della soluzione titolante sia trascurabile. Questo requisito si realizza facilmente utilizzando una soluzione titolante molto concentrata e diluendo la soluzione da titolare ad un volume piu' grande possibile. Per esempio, se titoliamo 0.5 l di HCl $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ con una soluzione di $NaOH$ 1 mol/l , il volume al punto finale e' solo di 1 ml, il che significa che l'aggiunta del titolante provoca una diluizione di $1/500 = 0.2 \%$.

- Un'altro fattore che puo' avere effetti di non linearita' nella curva di titolazione e' "il grado di completezza" della reazione analitica, misurato dalla

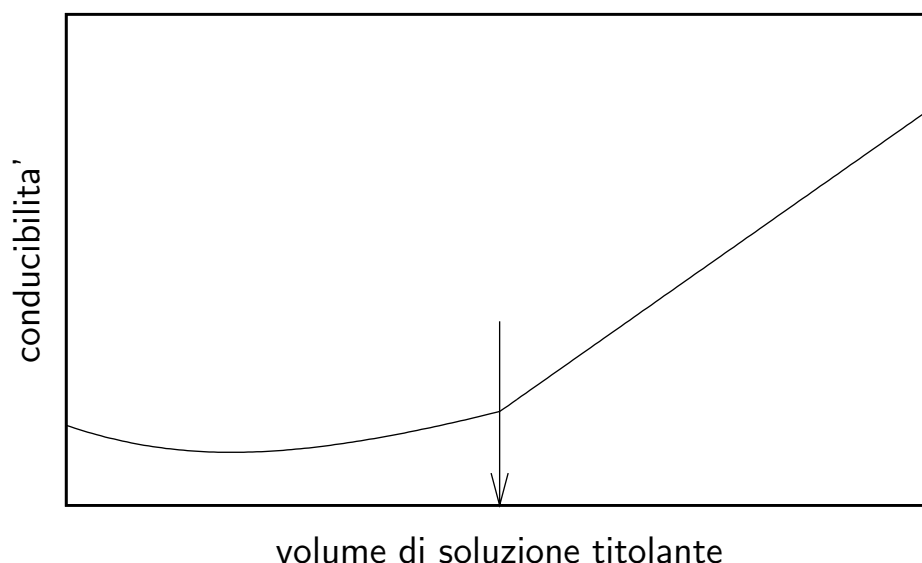


Figura 2.7: Una tipica curva di titolazione conduttimetrica di un acido debole con NaOH

costante di equilibrio. Se la costante di equilibrio non è sufficientemente elevata, allora *non tutto* il titolante aggiunto reagisce. La conseguenza è che la relazione fra concentrazioni e volume di titolante non è lineare e quindi lo stesso vale per la relazione fra conducibilità e volume di titolante. (Attenti a non fare confusione; in questo caso e nel precedente i problemi nascono non perché Λ non sia proporzionale alle concentrazioni, ma per il fatto che le concentrazioni non sono sempre proporzionali al volume di titolante aggiunto).

Gli effetti di non linearità dovuti all'incompletezza della reazione analitica sono spesso molto evidenti. Ad esempio, nella titolazione di un acido *debole* con una base forte, il primo tratto di curva, quello precedente il punto finale, appare incurvato proprio a causa del minor spostamento dell'equilibrio a favore dei prodotti (figura 2.7).

Per le stesse ragioni, molto spesso si osserva un caratteristico “arrotondamento” della curva di titolazione in un intorno del punto finale. Possiamo spiegarci questo effetto nel modo seguente: molto prima del punto finale la concentrazione della specie da titolare è in largo eccesso rispetto a quella del titolante; molto dopo il punto finale la situazione è invertita. In ogni caso, l'eccesso di uno dei due reagenti spinge verso destra l'equilibrio della reazione. Ciò non è più vero in vicinanza del punto finale, in cui nessuno dei due reagenti si trova in eccesso rispetto all'altro.

Per questo motivo, per la determinazione del punto finale, solitamente conviene estrapolare i tratti lineari della curva di titolazione *più lontani*

dal punto finale.

- C'è infine un terzo fattore da considerare. Non dobbiamo dimenticare che la relazione:

$$\Lambda = K \sum_i N_i \lambda_i$$

è rigorosamente valida *solo* a diluizione infinita (punto 48). A concentrazioni ordinarie, le conducibilità ioniche individuali λ_i *dipendono* dalla concentrazione (in modo non semplice). Questa potrebbe essere un'ulteriore causa di non linearità (in un certo senso diversa dai due fattori visti prima: in questo caso è la linearità fra Λ e le concentrazioni che viene minacciata). Fortunatamente, nell'intervallo di concentrazioni generalmente impiegate per le titolazioni conduttimetriche, la dipendenza dei λ_i dalla concentrazione è quasi sempre trascurabile.

Titolazioni di precipitazione

58. Anche le titolazioni in cui si forma un sale poco solubile possono essere seguite convenientemente per via conduttimetrica.

Consideriamo come esempio la titolazione di $AgNO_3$ con una soluzione standard di $NaCl$.

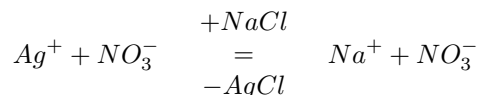
Sappiamo che sia $AgNO_3$ che $NaCl$ sono completamente dissociati; ad ogni aggiunta di $NaCl$, gli ioni Cl^- reagiscono con gli ioni Ag^+ presenti in soluzione per dare $AgCl$ insolubile, che precipita.

La conducibilità della soluzione è data da:

$$\begin{aligned} \Lambda &= K \sum_i N_i \lambda_i \\ &= K (N_{Ag^+} \lambda_{Ag^+} + N_{NO_3^-} \lambda_{NO_3^-} + N_{Na^+} \lambda_{Na^+} + N_{Cl^-} \lambda_{Cl^-} + \\ &\quad N_{H^+} \lambda_{H^+} + N_{OH^-} \lambda_{OH^-}) \end{aligned}$$

Notate che, anche se gli ioni H^+ e OH^- non partecipano alla reazione analitica, la conducibilità della soluzione risente del loro contributo. Possiamo tuttavia assumere che la loro concentrazione rimanga costante lungo tutta la titolazione, e che pertanto lo stesso valga per i termini $N_{H^+} \lambda_{H^+}$ e $N_{OH^-} \lambda_{OH^-}$.

Analogamente a quanto visto prima per la titolazione acido base, la reazione analitica viene convenientemente descritta con:



L'equazione su scritta mette in evidenza che l'effetto dell'aggiunta del titolante è quello di sostituire ioni Ag^+ ($\lambda_{Ag^+} = 61.9 \text{ Seq}^{-1} \text{cm}^2$) con ioni Na^+ ($\lambda_{Na^+} = 50.1 \text{ Seq}^{-1} \text{cm}^2$). Ormai dovrebbe essere chiaro che la conseguenza

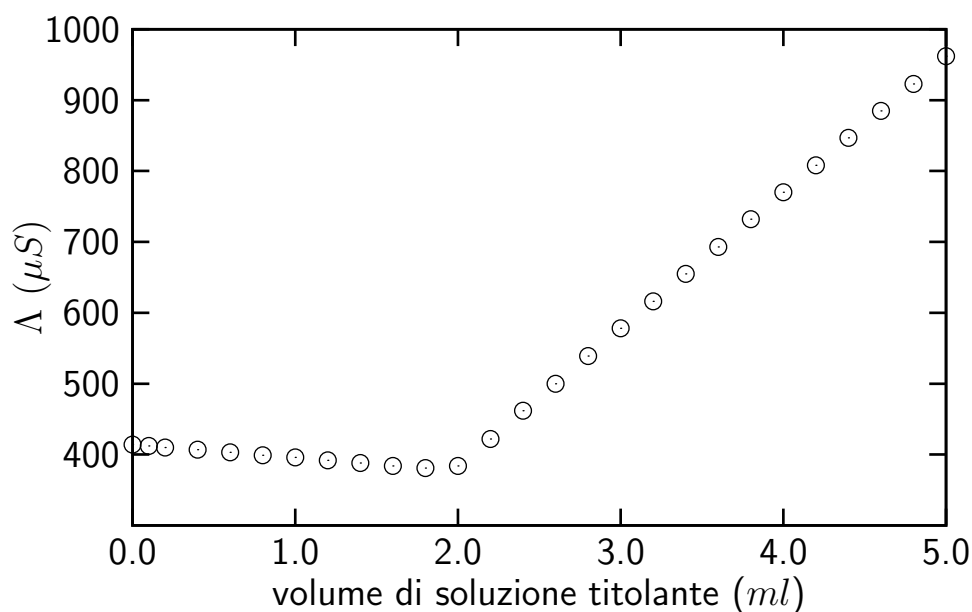


Figura 2.8: Curva di titolazione di $AgNO_3$ con $NaCl$. Notate come il volume corrispondente al punto finale sia di soli 2 ml: cio' riduce i problemi di non linearita' dovuti alla diluizione.

di cio' e' un *calo* di conducibilita' proporzionale al volume di titolante (entro i limiti discussi al punto 57) *prima* del punto finale.

Dopo il punto finale, il $NaCl$ aggiunto non reagisce ulteriormente, ma rimane in soluzione come tale. Si avra' percio' un aumento regolare di N_{Na+} e N_{Cl-} che determinera' un corrispondente *aumento* della conducibilita' proporzionale al volume di titolante. Una curva di titolazione "reale" per questo sistema e' mostrata nella figura 2.8.

Titolazioni complessometriche

59. In generale, si puo' seguire una titolazione per via conduttimetrica in tutti i casi in cui la reazione analitica provoca un cambiamento significativo della conducibilita' della soluzione. E' questo il caso anche di alcune titolazioni complessometriche.

Ad esempio, alcuni ioni trivalenti della serie dei lantanidi possono essere determinati mediante una retro titolazione con EDTA (dovreste sapere gia' *tutto* sulle titolazioni con EDTA!). Alla soluzione di partenza contenente il catione da determinare, che deve essere tenuta ad un pH sufficientemente basso per impedire la precipitazione del relativo idrossido, viene aggiunto un eccesso *noto* di complessante: una parte di esso si lega con il catione trivalente e il resto rimane libero in soluzione. Successivamente il pH viene portato a 10 (ora non c'e' piu' pericolo che precipiti l'idrossido poiche' il complesso EDTA-catione e' piu' stabile) e l'*eccesso* di EDTA viene titolato con una soluzione standard di $Ca(NO_3)_2$: dal punto finale della titolazione si ricava l'eccesso di EDTA

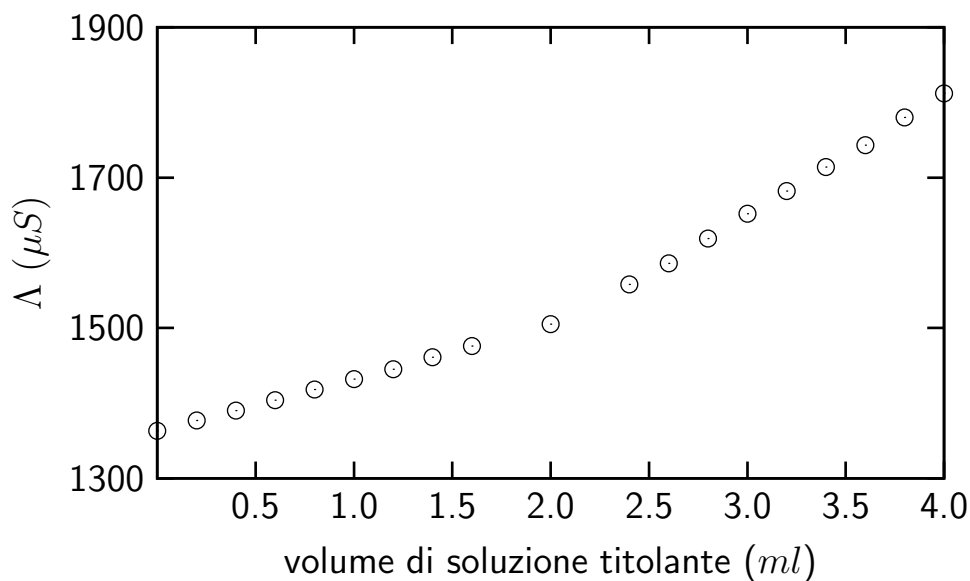


Figura 2.9: Curva di titolazione conduttimetrica per la determinazione di La^{3+} mediante retro titolazione con EDTA

e quindi, per differenza rispetto alla quantità totale aggiunta inizialmente, si risale alla quantità del catione trivalente.

Un esempio reale di questa titolazione è mostrato nella figura 2.9.

Per cercare di comprendere come varia la conducibilità della soluzione durante la titolazione facciamo l'inventario delle specie ioniche presenti. Siccome siamo in acqua, ci sono gli ioni H^+ e OH^- , la cui concentrazione può essere assunta costante lungo tutta la titolazione. Abbiamo poi il complesso fra il catione trivalente (supponiamo sia La^{3+} , tanto per fissare le idee) e l'EDTA: $[LaY]^-$; anche questo termine rimane costante (ricordate che titoliamo l'eccesso di EDTA). Al pH a cui si effettua la titolazione, possiamo assumere con buona approssimazione che l'EDTA libero (cioè quello in eccesso, non legato al catione trivalente), si trovi praticamente tutto sotto forma di anione tetraivalente Y^{4-} . Ci sono poi gli ioni provenienti dal titolante: Ca^{2+} e NO_3^- . Infine, ad ogni aggiunta di titolante, ioni Y^{4-} si legano a ioni Ca^{2+} per formare corrispondenti ioni $[CaY]^{2-}$.

La conducibilità del sistema è la somma dei contributi dovuti a tutte queste specie ioniche:

$$\Lambda = K \left(N_{H^+} \lambda_{H^+} + N_{OH^-} \lambda_{OH^-} + N_{[LaY]^-} \lambda_{[LaY]^-} + N_{Y^{4-}} \lambda_{Y^{4-}} + N_{[CaY]^{2-}} \lambda_{[CaY]^{2-}} + N_{Ca^{2+}} \lambda_{Ca^{2+}} + N_{NO_3^-} \lambda_{NO_3^-} \right)$$

Allora, prima del punto di equivalenza, l'aggiunta di $Ca(NO_3)_2$ è convenientemente descritta dalla seguente equazione:



Ci sono due effetti: ioni Y^{4-} vengono sostituiti da specie complesse $[CaY]^{2-}$, e questo porta un contributo *negativo* alla conducibilit  (cio  da solo tenderebbe a farla diminuire poich  riduce il numero di cariche sullo ione Y^{4-}); tuttavia, il secondo effetto   un aumento netto della concentrazione di ioni NO_3^- . Siccome si ha $\lambda_{NO_3^-} > \lambda_{[CaY]^{2-}}$, l'effetto globale   quello di un *aumento* della conducibilit  (notate la differenza coi casi precedenti, in cui prima del punto finale si aveva un calo di conducibilit ).

Dopo il punto finale, il $Ca(NO_3)_2$ aggiunto si accumula in soluzione perch  l'EDTA libero   terminato (naturalmente il complesso $[LaY]^-$   pi  stabile del complesso $[CaY]^{2-}$ e quindi non si ha la reazione di spostamento: $[LaY]^- + Ca^{2+} = [CaY]^{2-} + La^{3+}$, altrimenti questa titolazione non si potrebbe fare!). Se ne deduce che la conducibilit  *continua ad aumentare*. Tuttavia, a causa del contributo addizionale dovuto agli ioni Ca^{2+} , l'aumento della conducibilit  avr  ora una pendenza maggiore (guardate la figura 2.9).

Estrapolando i due tratti lineari ottenuti   possibile determinare abbastanza agevolmente il punto finale.

Appendice A

Il raggiungimento dell'equilibrio in un sistema elettrodico

60. In questa sezione useremo un semplicissimo modello matematico della reazione elettrodica per comprendere piu' a fondo il modo in cui un sistema elettrodico raggiunge l'equilibrio e come in tale stato di equilibrio esista una differenza di potenziale fra metallo e soluzione.

Sappiamo che la semireazione redox che interconverte i due membri della coppia redox presente nel sistema elettrodico e' la "risultante" di due processi che sono uno l'inverso dell'altro: l'ossidazione e la riduzione.

Indichiamo con v_{oss} e v_{rid} le velocita' di questi due processi. Se consideriamo il semplice sistema Ag^+/Ag , allora v_{oss} e' il numero di moli di atomi di Ag che abbandonano il metallo per andare in soluzione come ioni Ag^+ nell'unita' di tempo. Analogamente, v_{rid} rappresenta il numero di moli di ioni Ag^+ che si depositano dalla soluzione sul filo metallico nell'unita' di tempo.

Se in automobile stiamo viaggiando ad una velocita' v , in un intervallo di tempo Δt percorreremo uno spazio pari $v\Delta t$. In modo identico, il numero di moli di atomi di Ag che abbandonano il metallo e il numero di moli di ioni Ag^+ che vi si depositano in un intervallo di tempo Δt sono dati, rispettivamente, da $v_{oss}\Delta t$ e $v_{rid}\Delta t$.

Il punto essenziale per cui il sistema elettrodico raggiunge l'equilibrio e' che v_{oss} e v_{rid} *cambiano nel tempo* a causa della separazione di carica che si instaura fra metallo e soluzione.

La dipendenza delle velocita' dei due processi (ossidazione e riduzione) dalla separazione di carica fra metallo e soluzione puo' essere espressa in modo molto semplice come segue:

$$v_{oss} = v_{oss}^0 + k_{oss}q \quad (A.1)$$

$$v_{rid} = v_{rid}^0 - k_{rid}q \quad (A.2)$$

Nelle due espressioni su scritte, k_{oss} e k_{rid} sono delle costanti positive e q e' la carica elettrica in eccesso presente sul metallo (chiaramente, ad ogni istante

di tempo, la carica q sul metallo e' bilanciata da una carica di uguale entita' ma di segno opposto presente in soluzione). Inizialmente, a $t = 0$, non c'e' separazione di carica fra metallo e soluzione; in tale condizione si ha $q = 0$ e quindi $v_{oss} = v_{oss}^0$ e $v_{rid} = v_{rid}^0$: v_{oss}^0 e v_{rid}^0 sono cioe' i valori *iniziali* di v_{oss} e v_{rid} , rispettivamente. Col trascorrere del tempo, sul metallo si accumula un eccesso di carica elettrica: se $q > 0$, allora v_{oss} viene aumentata di $(k_{oss}q)$ rispetto al suo valore iniziale e v_{rid} viene diminuita di $(k_{rid}q)$ rispetto al suo valore iniziale; si ha il viceversa, se $q < 0$. Le due espressioni dicono quindi matematicamente cio' che abbiamo gia' illustrato a parole (punto 9): un eccesso di carica elettrica positiva sul metallo *accelera* l'ossidazione e *rallenta* la riduzione; il viceversa vale se sul metallo e' presente un eccesso di carica negativa. Le costanti moltiplicative k_{oss} e k_{rid} esprimono la *sensibilita'* di ciascuna velocita' ad un determinato eccesso di carica sul metallo: maggiore e' il loro valore, e maggiore sara' l'effetto di accelerazione o rallentamento sulla corrispondente velocita' per un dato valore di q .

Chiaramente, le equazioni (A.1) e (A.2) sono ben lungi dal rappresentare anche solo lontanamente la complessita' di un sistema elettrodico (ad esempio, abbiamo volutamente tralasciato di rappresentare la dipendenza dalla concentrazione); cio' non di meno, esse possiedono le caratteristiche minime che servono ad illustrare l'evoluzione del sistema.

Assegniamo ora dei valori numerici ai vari parametri e proviamo a seguire l'evoluzione del sistema nel tempo.

Poniamo, ad esempio:

$$\begin{aligned} v_{oss}^0 &= 10 \\ v_{rid}^0 &= 5 \\ k_{oss} &= 2 \\ k_{rid} &= 2 \end{aligned}$$

Questa scelta corrisponde alla situazione che abbiamo prima descritto (punto 9), in cui a $t = 0$ l'ossidazione e' piu' veloce della riduzione.

Per seguire l'evoluzione temporale del sistema elettrodico, consideriamo un intervallo di tempo $\Delta t = 0.1$ e calcoliamo i valori che assumono v_{oss} , v_{rid} e q dopo un tempo pari a Δt , $2\Delta t$, $3\Delta t \dots$

A $t = 0$, come abbiamo gia' visto, si ha: $v_{oss} = v_{oss}^0$, $v_{rid} = v_{rid}^0$ e $q = 0$.

Quando e' trascorso un tempo pari a $\Delta t = 0.1$, un numero di moli di atomi di Ag pari a $v_{oss}\Delta t = v_{oss}^0\Delta t = 10 \times 0.1 = 1$ hanno abbandonato il metallo sotto forma di ioni Ag^+ : per effetto dell'ossidazione, quindi, sul metallo si e' creata una carica *negativa* pari a 1 mole di elettroni; chiamiamo q_{oss} tale carica, per sottolineare che e' l'eccesso di carica dovuto al solo processo di ossidazione. *Nello stesso tempo*, un numero di moli di ioni Ag^+ dato da $v_{rid}\Delta t = v_{rid}^0\Delta t = 5 \times 0.1 = 0.5$ si e' depositato sul metallo dalla soluzione: questo processo crea quindi sul metallo una carica *positiva* $q_{rid} = +0.5$. L'eccesso di carica risultante sul metallo e' dato dalla somma algebrica di q_{oss} e q_{rid} , cioe': $q = q_{oss} + q_{rid} = -1 + 0.5 = -0.5$. Vediamo quindi che, *siccome abbiamo supposto che l'ossidazione sia inizialmente piu' veloce della riduzione*, sul metallo si accumula carica negativa (e nella soluzione si crea una corrispondente carica positiva). La

carica q accumulatasi sul metallo determina a sua volta un cambiamento di v_{oss} e v_{rid} secondo le equazioni (A.1) e (A.2): $v_{oss} = v_{oss}^0 + k_{oss}q = 10 + 2 \times (-0.5) = 9$ e $v_{rid} = v_{rid}^0 - k_{rid}q = 5 - 2 \times (-0.5) = 6$. Troviamo cosi' che, dopo un tempo pari a $\Delta t = 0.1$, il processo inizialmente piu' veloce (l'ossidazione) e' rallentato, mentre quello piu' lento (la riduzione) e' accelerato, come avevamo gia' detto in precedenza.

A questo punto siamo pronti per calcolare i valori di v_{oss} , v_{rid} e q dopo un tempo pari a $2\Delta t$, a partire dai valori che abbiamo appena calcolato al tempo Δt . Durante questo secondo intervallo di tempo, l'ossidazione produce sul metallo una carica negativa data da: $q_{oss} = -v_{oss}\Delta t = -9 \times 0.1 = -0.9$ e la riduzione crea nel filo metallico una carica positiva pari a $q_{rid} = v_{rid}\Delta t = 6 \times 0.1 = 0.6$. La carica risultante sul metallo sara' data ora dalla somma algebrica di tre termini: la carica che si era gia' accumulata durante il primo intervallo di tempo (chiamiamola $q_{(t=\Delta t)}$), il contributo negativo dell'ossidazione relativo al secondo intervallo di tempo e il contributo positivo della riduzione nello stesso intervallo di tempo. In simboli: $q = q_{(t=\Delta t)} + q_{oss} + q_{rid} = -0.5 - 0.9 + 0.6 = -0.8$.

I valori di v_{oss} e v_{rid} al tempo $t = 2\Delta t$ si ricavano sempre dalle espressioni (A.1) e (A.2):

$$\begin{aligned} v_{oss} &= v_{oss}^0 + k_{oss}q = 10 + 2 \times (-0.8) = 8.4 \\ v_{rid} &= v_{rid}^0 - k_{rid}q = 5 - 2 \times (-0.8) = 6.6 \end{aligned}$$

Come si vede, dopo un tempo pari a $2\Delta t$, sul filo di Ag continua ad accumularsi carica negativa; contemporaneamente, v_{oss} continua a diminuire e v_{rid} continua ad aumentare.

Sulla base di quanto appena visto, possiamo ora generalizzare le formule per il calcolo di q , v_{oss} e v_{rid} . A un dato tempo, si calcolano q_{oss} e q_{rid} utilizzando i valori di v_{oss} e v_{rid} , rispettivamente, calcolati nello step precedente. Poi si calcola q sommando i valori correnti di q_{oss} e q_{rid} e il valore di q allo step precedente. Infine, si aggiornano i valori di v_{oss} e v_{rid} con il valore di q appena ottenuto.

Indicando con l'indice n lo step "corrente", corrispondente percio' al tempo $t = n\Delta t$, il calcolo puo' venire cosi' illustrato:

$$\begin{aligned} v_{oss}^{(n=0)} &= v_{oss}^0 \\ v_{rid}^{(n=0)} &= v_{rid}^0 \\ q_{oss}^{(n=0)} &= 0 \\ q_{rid}^{(n=0)} &= 0 \\ q^{(n=0)} &= 0 \\ q_{oss}^n &= -v_{oss}^{n-1}\Delta t \\ &= -(v_{oss}^0 + k_{oss}q^{n-1})\Delta t \\ q_{rid}^n &= v_{rid}^{n-1}\Delta t \\ &= (v_{rid}^0 - k_{rid}q^{n-1})\Delta t \\ q^n &= q^{n-1} + q_{oss}^n + q_{rid}^n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
v_{oss}^n &= v_{oss}^0 + k_{oss}q^n \\
v_{rid}^n &= v_{rid}^0 - k_{rid}q^n \\
n &= 1, 2, 3 \dots
\end{aligned}$$

Con una calcolatrice da tavolo (piu' comodamente con un computer, se si conosce un linguaggio di programmazione qualsiasi) e' possibile costruire la tabella che segue:

n	t	q_{oss}	q_{rid}	q	v_{oss}	v_{rid}
0	0.000	0.000	0.000	0.000	10.000	5.000
1	0.100	-1.000	0.500	-0.500	9.000	6.000
2	0.200	-0.900	0.600	-0.800	8.400	6.600
3	0.300	-0.840	0.660	-0.980	8.040	6.960
4	0.400	-0.804	0.696	-1.088	7.824	7.176
5	0.500	-0.782	0.718	-1.153	7.694	7.306
6	0.600	-0.769	0.731	-1.192	7.617	7.383
7	0.700	-0.762	0.738	-1.215	7.570	7.430
8	0.800	-0.757	0.743	-1.229	7.542	7.458
9	0.900	-0.754	0.746	-1.237	7.525	7.475
10	1.000	-0.753	0.747	-1.242	7.515	7.485
11	1.100	-0.752	0.748	-1.245	7.509	7.491
12	1.200	-0.751	0.749	-1.247	7.505	7.495
13	1.300	-0.751	0.749	-1.248	7.503	7.497
14	1.400	-0.750	0.750	-1.249	7.502	7.498
15	1.500	-0.750	0.750	-1.249	7.501	7.499
16	1.600	-0.750	0.750	-1.250	7.501	7.499
17	1.700	-0.750	0.750	-1.250	7.500	7.500
18	1.800	-0.750	0.750	-1.250	7.500	7.500
19	1.900	-0.750	0.750	-1.250	7.500	7.500
20	2.000	-0.750	0.750	-1.250	7.500	7.500

Commentiamo i dati riportati nella tabella (per comodita', l'andamento di q , v_{oss} e v_{rid} in funzione del tempo e' stato diagrammato nelle figure (A.1) e (A.2)). Siccome siamo nell'ipotesi che l'ossidazione sia inizialmente piu' veloce della riduzione, nel periodo iniziale la carica negativa creata dalla ossidazione sul metallo e' maggiore (in modulo) della carica positiva prodotta dalla riduzione; cio' fa si' che il metallo acquisti una *carica netta* negativa che cresce nel tempo (la colonna q nella tabella e la figura (A.1)). Tuttavia, la presenza di questa carica netta negativa sul filo di Ag provoca una diminuzione di v_{oss} e un aumento di v_{rid} ; la conseguenza e' che il caricamento negativo del metallo rispetto alla soluzione avviene a velocita' via via minore. Si arriva cosi', inevitabilmente, al momento in cui, nell'intervallo Δt , si ha $|q_{oss}| = q_{rid}$ (step numero 16 nella tabella): da questo punto in poi, q , v_{oss} e v_{rid} smettono di cambiare e il sistema elettrodico ha raggiunto l'equilibrio.

E' importante realizzare che, all'equilibrio, l'ossidazione e la riduzione non si sono fermate: i due processi stanno continuando ad avvenire, ma *alla stessa velocita'* (7.5 (moli di Ag o Ag^+)/(unita' di tempo), nella tabella).

Osserviamo ancora che, quando si e' raggiunto l'equilibrio, sul filo di Ag e' presente un eccesso di carica negativa pari a -1.25 moli di elettroni. Chiaramente

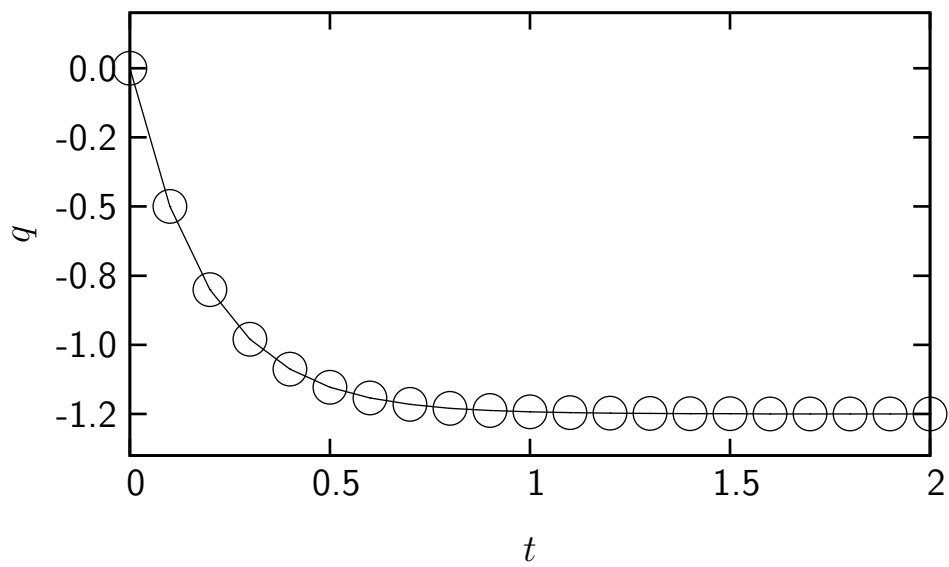


Figura A.1:

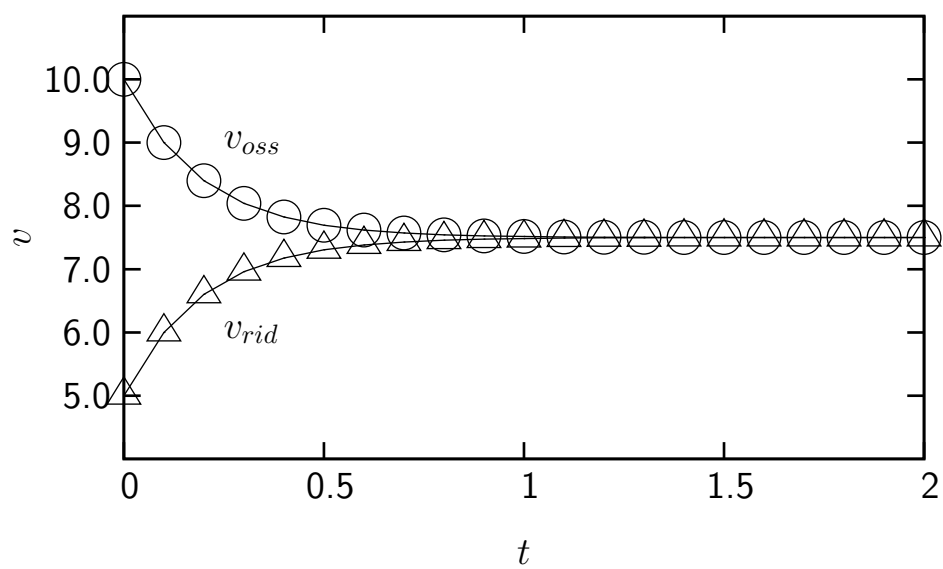


Figura A.2:

la soluzione conterra' un eccesso di carica positiva di uguale valore. A causa di questa separazione di carica, fra metallo e soluzione esiste una differenza di potenziale elettrico che abbiamo chiamato potenziale elettrodico.

Provate a ripetere i calcoli cambiando i parametri: ad esempio, costruite una tabella analoga per il caso in cui la riduzione sia inizialmente piu' veloce dell'ossidazione. Una scelta opportuna dei parametri potrebbe essere:

$$v_{oss}^0 = 4$$

$$v_{rid}^0 = 9$$

$$k_{oss} = 3$$

$$k_{rid} = 2$$

$$\Delta t = 0.1$$

Appendice B

Il grado di dissociazione a diluizione infinita

61. In questa sezione vogliamo dimostrare che, detti α , K e C° rispettivamente il grado di dissociazione, la costante di dissociazione e la concentrazione iniziale di un elettrolita debole, si ha:

$$\lim_{C^\circ \rightarrow 0} \alpha = 1$$

Consideriamo l'equilibrio di dissociazione per l'elettrolita debole AB e scriviamo le concentrazioni di equilibrio in funzione del grado di dissociazione:

	AB	$\overset{K}{\rightleftharpoons}$	A^+	$+B^-$
<i>all'inizio</i>	C°		0	0
<i>all'equilibrio</i>	$C^\circ(1 - \alpha)$		αC°	αC°

La legge dell'azione di massa per l'equilibrio su scritto recita:

$$\begin{aligned} K &= \frac{\alpha^2 C^{\circ 2}}{C^\circ(1 - \alpha)} \\ &= \frac{\alpha^2 C^\circ}{(1 - \alpha)} \end{aligned}$$

Generalmente, a questo punto, se C° e' abbastanza grande e K e' abbastanza piccola, si puo' assumere che la frazione di elettrolita dissociato (α) sia trascurabile rispetto a 1 e quindi si ottiene il risultato valido a concentrazioni *finite* che abbiamo visto a pagina 46:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{\alpha^2 C^\circ}{(1-\alpha)} \\
&\approx \alpha^2 C^\circ \\
\alpha &\approx \sqrt{\frac{K}{C^\circ}}
\end{aligned}$$

Se pero' supponiamo che $C^\circ \rightarrow 0$, questa approssimazione non e' piu' lecita. Allora, riarrangiando la legge dell'azione di massa si ottiene:

$$\alpha^2 C^\circ + \alpha K - K = 0$$

da cui, scartando ovviamente la soluzione con il segno meno davanti al radicale, si ottiene:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC^\circ}}{2C^\circ}$$

Per dimostrare la tesi, osserviamo che il termine sotto radice quadrata si puo' riscrivere come:

$$K^2 + 4KC^\circ = (K + 2C^\circ)^2 - 4C^{\circ 2}$$

e quindi:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{(K + 2C^\circ)^2 - 4C^{\circ 2}}}{2C^\circ}$$

Ora, se $C^\circ \rightarrow 0$, nel radicale il termine $4C^{\circ 2}$ diventa trascurabile rispetto al termine $(K + 2C^\circ)^2$ e quindi $\sqrt{(K + 2C^\circ)^2 - 4C^{\circ 2}} \rightarrow \sqrt{(K + 2C^\circ)^2} = (K + 2C^\circ)$. Di conseguenza, per α si ha:

$$\begin{aligned}
\lim_{C^\circ \rightarrow 0} \alpha &= \frac{-K + (K + 2C^\circ)}{2C^\circ} \\
&= \frac{-K + K + 2C^\circ}{2C^\circ} \\
&= \frac{2C^\circ}{2C^\circ} = 1
\end{aligned}$$

che e' cio' che volevamo dimostrare.