

Problemi analitici quantitativi

I metodi chimico-analitici strumentali hanno lo scopo di quantificare o di determinare proprietà chimico-fisiche di uno o più *analiti* contenuti in una *matrice*.

Tali metodi consistono nel mettere in relazione un *segnale analitico* con la quantità (massa o concentrazione) o con la proprietà cercata per l'analita di interesse.

la risposta analitica va
corredata di una informazione
numerica che quantifica
l'affidabilità della risposta
stessa.

I passaggi comuni nelle analisi chimiche

<u>Formulare la domanda</u>	Tradurre le domande generiche in domande specifiche che possano trovare risposta mediante misure chimiche.
<u>Scegliere le procedure analitiche</u>	Cercare in letteratura (o se necessario idearne nuove) procedure appropriate per le misurazioni richieste.
<u>Campionare</u>	Il <i>campionamento</i> è il processo mediante il quale si sceglie il materiale rappresentativo da analizzare.
<u>Preparare il campione</u>	La <i>preparazione del campione</i> è il processo mediante il quale un campione rappresentativo viene trasformato nella forma più opportuna per l'analisi. (es. dissoluzione di solidi, acidificazione di liquidi, attacchi di filtri per analisi di particolato atmosferico).
<u>Analizzare il campione</u>	In questa fase si misura la concentrazione dell'analita <u>in più aliquote del campione</u> . Lo scopo di effettuare repliche delle misurazioni è quello di stabilire la variabilità (incertezza) dell'analisi e di mettersi al riparo da eventuali errori grossolani che possono scaturire dall'analisi di una singola aliquota.
<u>Riportare e interpretare i dati</u>	Si produce un resoconto scritto, completo e chiaro dei dati ottenuti, riportando la metodologia seguita e i risultati con la relativa incertezza e unità di misura.
<u>Trarre conclusioni</u>	Una volta redatto il resoconto l'analista potrebbe (ma non necessariamente) venire ulteriormente coinvolto nell'utilizzo delle informazioni fornite dalle sue analisi. (es. in un'industria potrebbe essere deciso di cambiare le forniture di materie prime, mentre a livello governativo si potrebbe decidere di imporre nuovi limiti normativi). Tanto più un rapporto sarà redatto chiaramente, tanto meno facilmente esso verrà interpretato in maniera equivoca da coloro che ne faranno uso.

Errori nell'analisi quantitativa

Nessun risultato analitico ha senso se non corredato di:

- *errore*
- *livello di confidenza* = probabilità di dare una risposta vera
- *livello di significatività* = probabilità di dare una risposta falsa.

livello di confidenza + livello di significatività=100%

Test statistici per la verifica di un'ipotesi

È bene aver presente che non è possibile valutare la qualità statistica di una misurazione senza eseguire una serie di test.

Escludendo a priori il caso in cui si esegue una sola misura, se si hanno più repliche è decisamente improbabile che due risultati siano esattamente identici.

Quale dato riportare come risultato finale di una serie di misure ?

Tipi di errore



Gli errori nell'analisi quantitativa si possono classificare in:

errori grossolani

errori casuali

errori sistematici

Errori grossolani

- Sono dovuti a sviste macroscopiche.
- Determinano la presenza di *outliers*

Errori sistematici

- • Fanno sì che le singole misure siano tutte in eccesso o tutte in difetto rispetto al *valore vero*.
- • Sono dovuti a non calibrazione degli strumenti o a pregiudizi dell'operatore (es: errore di parallasse)
- • Determinano l'*esattezza* di una misura.

Errori sistematici

- • Fanno sì che le singole misure siano tutte in eccesso o tutte in difetto rispetto al *valore vero*.
- • Sono dovuti a non calibrazione degli strumenti o a pregiudizi dell'operatore (es: errore di parallasse)
- • Determinano l'*esattezza* di una misura.

Sorgenti di Errori sistematici

- *Errori strumentali (imperfezione degli strumenti di misura, utilizzo della vetreria a temperature differenti dalla calibrazione, instabilità delle sorgenti di energia, autoconsumo degli strumenti impiegati e cioè conseguenti agli assorbimenti di corrente degli strumenti collegati in derivazione ed alle cadute di tensione provocate dagli strumenti collegati in serie.)*
- *Errori di metodo (comportamento chimico fisico non ideale, non completezza della reazione, reazioni secondarie)*
- *Errori personali (operatore inesperto o poco accurato).*

Come correggere gli Errori sistematici

- • Strumentali: calibrazione periodica.
- • Personali: attenzione ed autodisciplina
- • Metodo. Analisi di standard, analisi indipendenti, determinazione del bianco.

Errori casuali.

- Fanno sì che le singole misure siano casualmente in eccesso o in difetto rispetto al *valore vero*.
- Sono dovuti a fluttuazioni incontrollabili delle condizioni sperimentali.
- Determinano la *precisione* della misura ed incidono sulla *ripetibilità* e *riproducibilità*.

In genere sono conseguenza dell'incertezza con cui sono poste determinate condizioni di misura che vengono invece considerate come se fossero attuate esattamente

piccole oscillazioni della temperatura ambiente, piccole variazioni della resistenza di contatto di morsetti o commutatori possono influenzare i risultati di una misura introducendo errori rispetto al valore vero della grandezza misurata

Gli errori accidentali hanno la proprietà di essere variabili sia in valore che in segno e si individuano ripetendo una misura diverse volte con gli stessi strumenti e in condizioni che, per quanto sta nelle facoltà dell'operatore, possono essere ritenute costanti.

Il trattamento dei dati analitici

La discordanza tra i dati ottenuti ripetendo una certa determinazione sperimentale (ad esempio una misura di lunghezza in cui è necessaria una buona approssimazione) è dovuta a :

1^ fattore = strumento usato

2^ fattore = modalità d'uso (sperimentatore)

Il risultato di una misura va espresso dunque in modo che esso esprima attendibilità:

Tipi di errori

L'**errore assoluto** è la differenza fra il valore sperimentale R e quello vero τ :

$$E = R - \tau$$

Ha un segno definito, positivo o negativo, e non deve essere inteso come sbaglio. È infatti legato alle fluttuazioni dei dati ottenuti mediante misurazioni sperimentali.

Si può tentare di minimizzarlo ma non sarà mai =0.

$$E = G + \Delta + \delta$$

G errore grossolano

Δ errore sistematico totale, detto anche *bias*, legato all'accuratezza

δ errore casuale (governato dalle leggi della probabilità), legato alla precisione

1. CONTROLLO DI QUALITÀ

Parametri di qualità nelle misure ripetute

Accuratezza: esattezza e precisione

Si definisce ACCURATEZZA la contemporanea sussistenza di ESATTEZZA e PRECISIONE.

Si definisce ESATTEZZA l'accordo tra il valor medio ottenuto da un ampio set di misure e un valore di riferimento accettato.

La mancanza di esattezza è in relazione con gli *errori sistematici*

Si definisce PRECISIONE l'accordo, ovvero la vicinanza reciproca, tra i risultati di più misure replicate.

La mancanza di precisione è in relazione con gli *errori casuali*.

1. CONTROLLO DI QUALITÀ

Parametri di qualità nelle misure ripetute

Ripetibilità e riproducibilità

Ripetibilità ristretta: precisione ottenuta con lo stesso operatore, la stessa strumentazione, in un breve lasso di tempo

Ripetibilità intermedia: precisione ottenuta con diversi operatori, la stessa strumentazione, in un breve lasso di tempo

Riproducibilità: precisione ottenuta con diversi operatori, strumentazioni diverse e/o in un lungo lasso di tempo

Accuratezza (errore) = vicinanza della misura al valore vero

differenza valore osservato - valore vero ($V_{oss} - V_{vero}$)

Dipende sia dal metodo che dall'esecuzione

Precisione (deviazione) = descrive la riproducibilità delle misure

differenze fra le varie misure ottenute (ΔV_{oss} di tutte le misure)

(grado di dispersione del valore vero)

Non dipende dal metodo ma dall'esecuzione

Esempio

**Se la concentrazione di una sostanza in
soluzione è 1.70%**

1[^] sperimentatore

1.63:1.62:1.63

$x_1 = (1.63 + 1.62 + 1.63) / 3 = 1.626 \Rightarrow$ **preciso**
dove x è il valore medio statistico

2[^] sperimentatore

1.51:1.90:1.69

$x_2 = (1.51 + 1.90 + 1.69) / 3 = 1.70 \Rightarrow$ **accurato**

La precisione di una determinazione si valuta calcolando la deviazione dei vari dati sperimentali.

deviazione $d_i = x_i - \bar{x}$
(deviazione) _{media}

$$d = (|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|) / N$$

(deviazione) _{standard}

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_N^2}{N - 1}}$$

$$\frac{S}{\bar{x}} = \frac{\text{deviazione standard}}{\text{valore medio}}$$

L'accuratezza di una determinazione si valuta calcolando l'errore commesso a tale determinazione

$$(\text{Errore})_{\text{ass.}} = (\text{Valore medio}) - (\text{valore vero})$$

$$(\text{Errore})_{\text{relativo}} = \frac{(\text{Errore})_{\text{ass.}}}{(\text{Valore})_{\text{vero}}}$$

$$(\text{Errore})_{\text{percentuale}} = \frac{(\text{Errore})_{\text{ass.}}}{(\text{Valore})_{\text{vero}}} \times 100$$

Esempio: Valore vero di una determinazione : **67.36**

misura accurata = piccolo errore

misura precisa = piccolo valore di deviazione
media o di deviazione standard

$$\bar{x} = \frac{404.34}{6} = 67.39$$

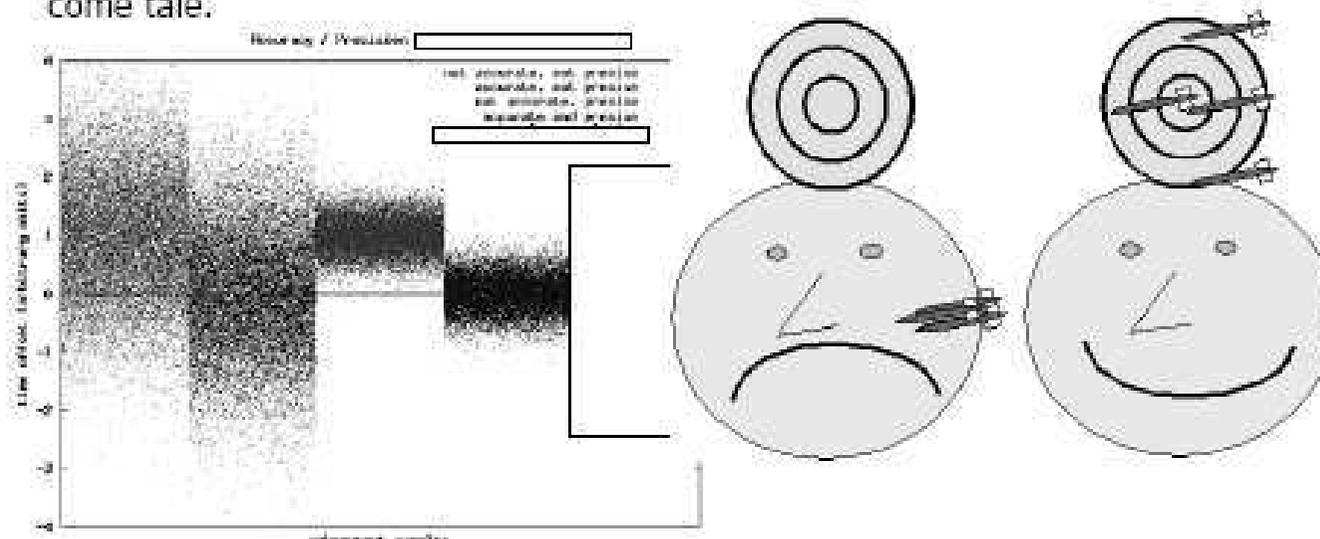
set di valori sperimentali	$ d $ $ x-\bar{x} $	d^2
67.37	0.02	0.0004
67.43	0.04	0.0016
67.35	0.04	0.0016
67.38	0.01	0.0001
67.41	0.02	0.0004
67.40	0.01	0.0001
404.34	0.14 $\Sigma(d)$	0.0042 Σd^2

Precisione e accuratezza

Quando i dati sperimentali sono vicini tra loro, si dice che le misure hanno un'elevata PRECISIONE, che è definita quantitativamente attraverso la deviazione standard assoluta (più è bassa la deviazione standard e maggiore sarà la precisione).

È comunque altrettanto importante sapere se la media dei risultati sperimentali ottenuti è vicina alla quantità di analita effettivamente presente nel campione in esame. La precisione NON è in grado di quantificare la vicinanza tra il valore medio dell'analisi ed il valore vero.

L'ACCURATEZZA esprime la vicinanza del risultato al valore vero o accettato come tale.



Trattamento statistico dell'errore casuale

Chiamasi "*trattamento dati*" l'insieme di quei procedimenti per cui da uno o più gruppi di dati numerosi si estraggono pochi valori (o *descrittori*) che caratterizzano immediatamente ciascun gruppo di dati e permettono di fare un confronto fra essi. Descrivono la situazione esistente, non aggiungono informazione, quella è già contenuta nel set di dati in sé.

❖ Campione di dati, un numero finito di osservazioni sperimentali (attenzione: in laboratorio è l'insieme delle repliche effettuate su uno stesso "campione analitico")

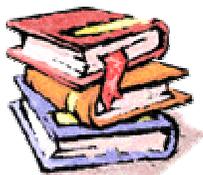
Un campione è una frazione di un numero infinito di osservazioni che potrebbero essere fatte se si avesse a disposizione un tempo infinito.

❖ Popolazione o universo di dati è un numero infinito di dati.

Le leggi statistiche sono state derivate trattando popolazioni di dati. Quando si applicano a pochi dati, non necessariamente significativi dell'intera popolazione cui appartengono, bisogna necessariamente modificare ed adattare quelle leggi.

STATISTICA DELLE MISURE RIPETUTE

Indici di posizione



Media

Supponiamo di avere effettuato n misure *ripetute* della grandezza X .

Indichiamo i risultati di tali misure con x_i con $i=1, \dots, n$.

Si definisce *media* delle misure ripetute la quantità:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

MISURE DI POSIZIONE

La **mediana** è quella misura di posizione il cui valore è inferiore al valore del 50% dei dati, e superiore al valore dell'altro 50%.

Divide i dati in due metà numericamente uguali.

Non è precisa come la media perché valori estremi molto grandi o molto piccoli non ne modificano il valore. Il valore è determinato solo dai valori centrali.

Se il numero delle osservazioni è dispari, il valore della mediana coincide con il valore del dato $(n+1)/2$.

Se il numero delle osservazioni è pari, viene assunto come valore la media aritmetica dei valori dei dati $n/2$ e $(n+2)/2$ (coppia centrale).

MISURE DI POSIZIONE

Se il campione è più numeroso (es. 3500):

Vogliamo trovare il valore della 1750esima osservazione.

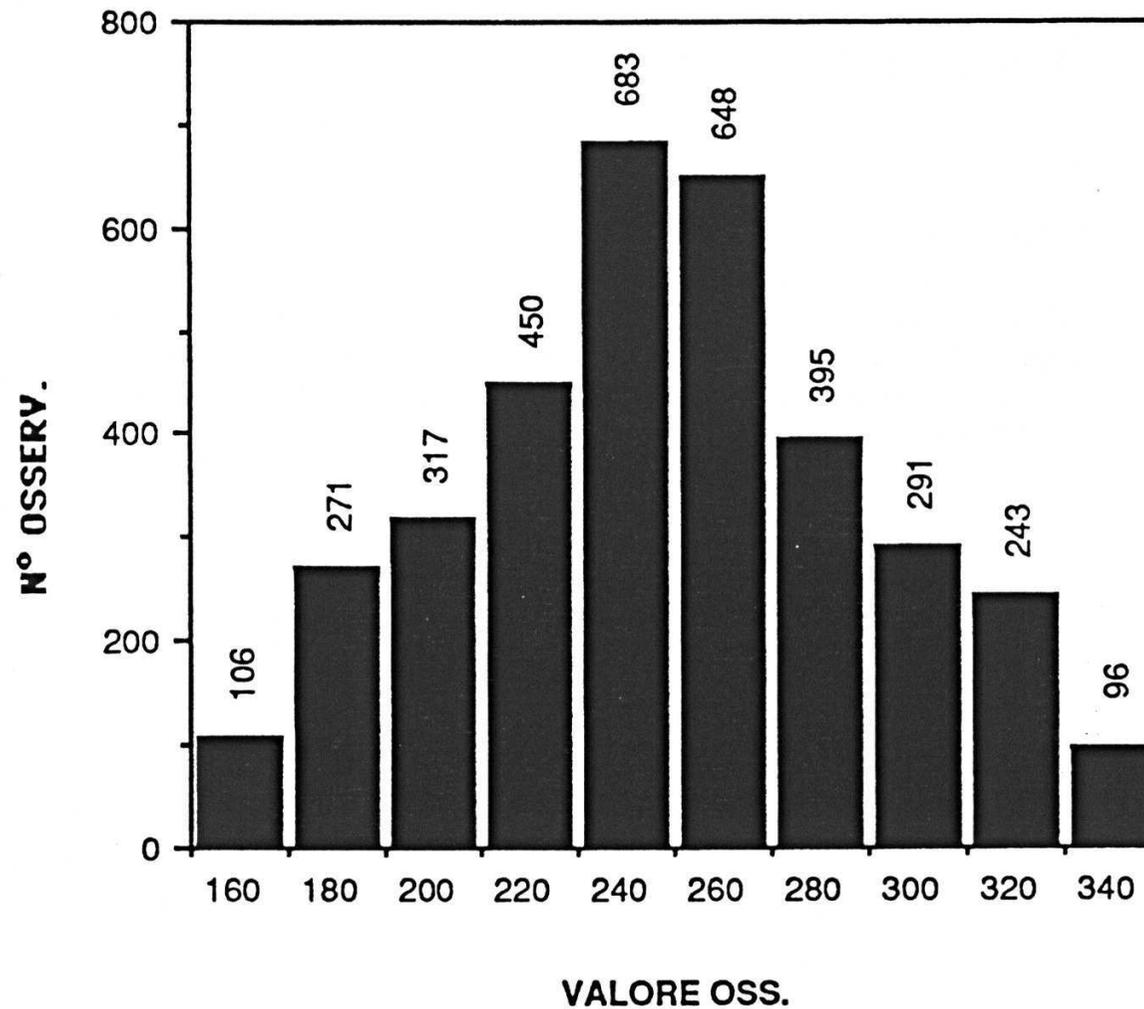
Costruiamo una tabella che riporti frequenze e frequenze cumulative delle varie classi (somma della frequenza di una classe e delle frequenze di tutte le classi precedenti):

Frequenza: numero dei risultati raggruppati nelle classi

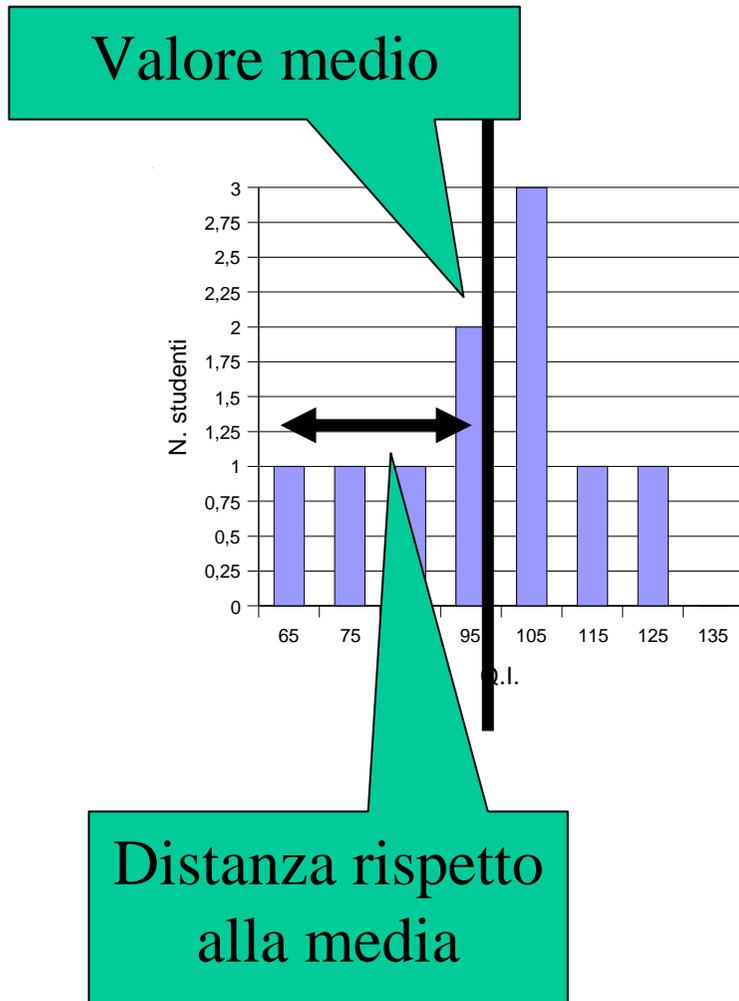
Classe: insieme dei risultati compresi in un intervallo prefissato

MISURE DI POSIZIONE

Se il campione è più numeroso (es. 3500):



Varianza e deviazione standard



- Definizione intuitiva della variabilità: la variabilità come *distanza media* di un'osservazione tipo rispetto al valore medio per la popolazione
- Alcune distanze sono negative, alcune positive
- La somma di tutte le distanze è pari a zero
- La media delle distanze è pari a zero
- Non possiamo utilizzare la somma delle distanze come misura di dispersione

Una prima misura...

- La somma dei quadrati della distanza fra la media (μ) e il valore dell'osservazione
- L'utilizzo del quadrato
 - Elimina i valori negativi
 - Da maggior peso alle osservazioni lontane dalla media
- Il valore della somma dei quadrati aumenta con il numero delle osservazioni

	X	$1/4$	$X - 1/4$	$(X - 1/4)^2$
Osservazione 1	14	15,6	-1,6	2,56
2	17	15,6	1,4	1,96
3	18	15,6	2,4	5,76
4	22	15,6	6,4	40,96
5	12	15,6	-3,6	12,96
6	4	15,6	-11,6	134,56
7	6	15,6	-9,6	92,16
8	30	15,6	14,4	207,36
9	33	15,6	17,4	302,76
10	0	15,6	-15,6	243,36

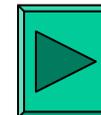
$$\sum (X - \mu)^2$$

La varianza di una popolazione

- La varianza si calcola come la *media* del quadrato della distanza fra il valore della singola osservazione e il valore medio per l'insieme delle osservazioni
- La *varianza* è una misura finalizzata alla *standardizzazione* delle misure di variabilità
- Il valore della varianza è indipendente rispetto al numero delle osservazioni

$$\frac{\sum (X - \mu)^2}{N}$$

	X	\bar{X}	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
Osservazione 1	14	15,6	-1,6	2,56
2	17	15,6	1,4	1,96
3	18	15,6	2,4	5,76
4	22	15,6	6,4	40,96
5	12	15,6	-3,6	12,96
6	4	15,6	-11,6	134,56
7	6	15,6	-9,6	92,16
8	30	15,6	14,4	207,36
9	33	15,6	17,4	302,76
10	0	15,6	-15,6	243,36
Somma				1044,4
N				10
Varianza				104,44



La deviazione standard

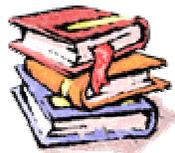
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \mu)^2}{N}}$$

Osservazione	X	?	X-?	(X-?)^2
1	14	15,6	-1,6	2,56
2	17	15,6	1,4	1,96
3	18	15,6	2,4	5,76
4	22	15,6	6,4	40,96
5	12	15,6	-3,6	12,96
6	4	15,6	-11,6	134,56
7	6	15,6	-9,6	92,16
8	30	15,6	14,4	207,36
9	33	15,6	17,4	302,76
10	0	15,6	-15,6	243,36
Somma				1044,4
N				10
Varianza				104,44
Dev. St.				10,22

- La varianza non costituisce una misura “intuitiva” dalla distanza fra una “osservazione tipica” e il valore medio
 - [V. lucido precedente](#)
- Tale distanza è rappresentata dalla *deviazione standard* (♦)
- La *deviazione standard* di una popolazione è rappresentata dal *radice quadrata della varianza della popolazione*



Si definisce *coefficiente di variazione (CV)* o *deviazione standard relativa (RSD)* la quantità, espressa in %:



$$CV = RSD = \frac{s}{\bar{x}} 100$$

Deviazione Standard dei dati calcolati

Spesso ci si trova nelle condizioni di stimare la deviazione standard di un risultato calcolato a partire da uno o più dati sperimentali, ognuno dei quali ha una sua deviazione standard nota.

PROPAGAZIONE DELL'INCERTEZZA NEI CALCOLI ARITMETICI

Addizione	$Y = a + b + c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
Moltiplicazione o Divisione	$Y = a b / c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
Esponenziale	$Y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \frac{s_a}{a}$
Log	$Y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a}$
Antilog	$Y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a$

Esercitazione

1. Calcolare la varianza e la deviazione standard del seguente insieme di dati
 - 10,10,10,10,10
2. Calcolare la varianza e la deviazione standard del seguente insieme di dati
 - 1,3,3,4,9

Prima esercitazione

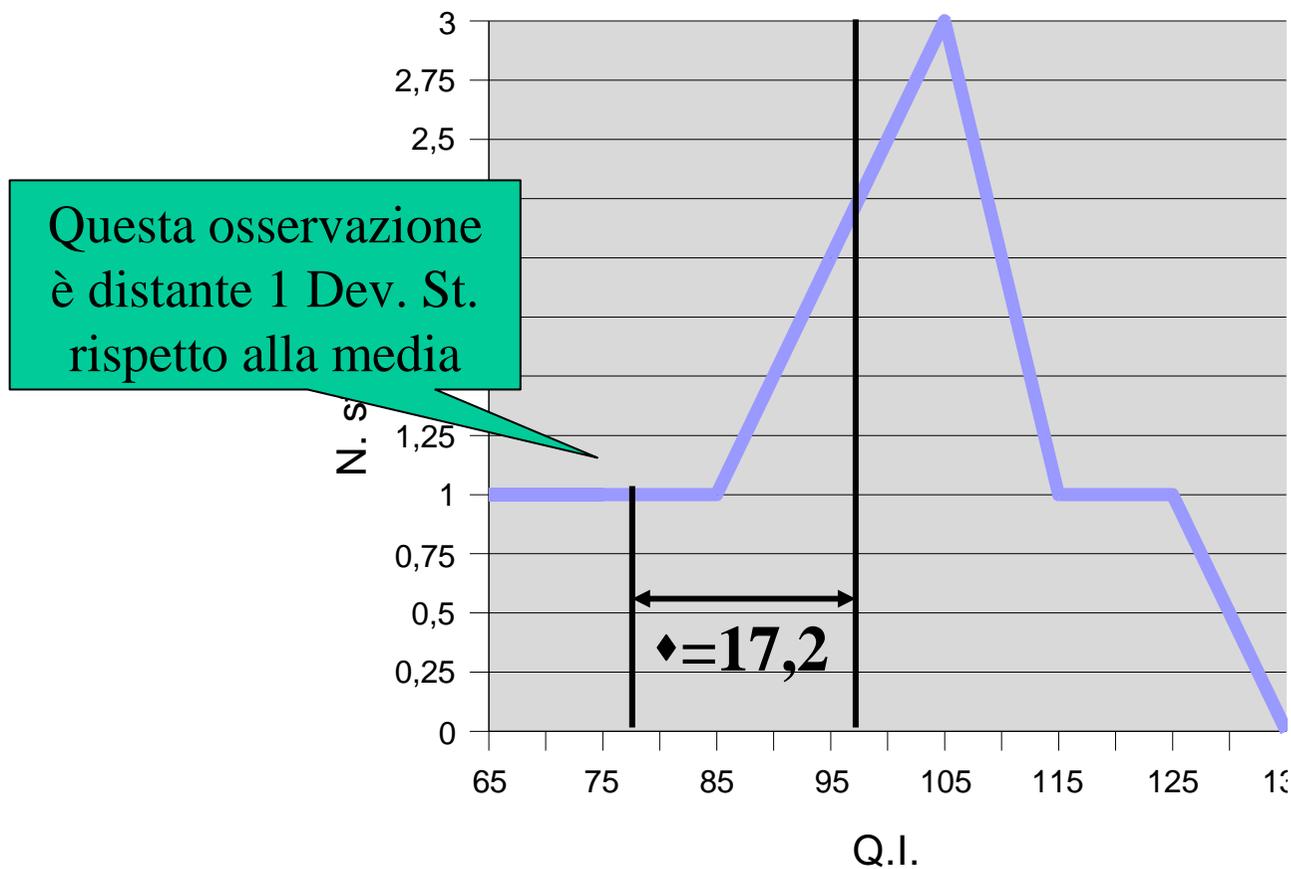
	X	$1/4$	$X-1/4$	$(X-1/4)^2$	
<i>Osservazione</i>	1	10	10	0	0
	2	10	10	0	0
	3	10	10	0	0
	4	10	10	0	0
	5	10	10	0	0
Media=		10			
Somma distanze^2		0			
N		5			
Varianza		0			
Dev. St.		0			

Completa assenza di variabilità

Seconda esercitazione

	X	$1/4$	$X-1/4$	$(X-1/4)^2$	
<i>Osservazione</i>					
	1	1	4	-3	9
	2	3	4	-1	1
	3	3	4	-1	1
	4	4	4	0	0
	5	9	4	5	25
Media=		4			
Somma distanze^2		36			
N		5			
Varianza		7,2			
Dev. St.		2,68			

Visualizzare la deviazione standard



Varianza e dev. st. di un campione

- Varianza di un campione
- Deviazione standard di un campione

- ***La correzione è importante soprattutto per i campioni di piccole dimensioni***
- ***Per i campioni molto numerosi la deviazione standard del campione si avvicina a quella della popolazione***

$$s^2 = \frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Motivazione della correzione

- La dispersione si misura in base alla distanza fra il valore delle osservazioni e il valore medio per *la popolazione* (μ)
- Il valore medio per la popolazione (μ) è ignoto
- Utilizziamo pertanto il valore medio del campione
- L'utilizzazione di questo valore *restringe* la variabilità del campione
- *Se la media è nota non tutti i valori del campione possono variare liberamente*
 - *Almeno un valore è predeterminato*
- I valori che possono variare liberamente sono *i gradi di libertà del campione* ($n-1$)

Distribuzione dei risultati di una misura



Supponiamo di avere effettuato n misure *ripetute* della grandezza X .



Supponiamo che il risultato j -esimo x_j si presenti m_j volte.

I risultati di tali misure ($x_i, i=1, \dots, n$) sono un *campione* appartenente ad una *popolazione* = l'insieme di tutti i possibili risultati che verrebbero da infinite misure di X .

Si definisce *frequenza* del risultato j -esimo la quantità m_j .



Si definisce *frazione* di misure che hanno dato risultato x_j la quantità:

$$(2.2.2)$$

$$f_j = \frac{m_j}{n}$$

Si dimostra che:

$$\sum_{j=1}^k f_j = 1$$



Si definisce *media pesata* delle misure ripetute la quantità:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^k m_j x_j}{n}$$

Ovviamente:

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{\sum_{j=1}^k m_j x_j}{n} = \bar{x}$$

intervalli di confidenza

- un *intervallo di confidenza del N%* per un parametro p è un intervallo $[LB, UB]$ che include p con probabilità $N\%$
- È complicato stimare questi intervalli per una distribuzione binomiale
- Viceversa, e molto più facile farlo per una distribuzione Normale o Gaussiana

Livelli di fiducia (confidenza)

La media di un piccolo campione statistico di misure fornisce \bar{x} .

È poco probabile che \bar{x} coincida con μ (μ è nota se $N \rightarrow \infty$)

È però possibile stabilire un intervallo di valori entro il quale μ ha un'elevata probabilità di collocarsi. L'ampiezza dell'intervallo è piccola, se le misure sono tante e se la precisione è buona. L'intervallo scelto è detto *intervallo di fiducia* e gli estremi sono i *limiti di fiducia*.

Se s è una buona approssimazione di σ .

Si può stabilire un intervallo intorno a una misura entro cui ho una certa probabilità di trovare μ .

Per la media di n misure

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Se s NON è una buona approssimazione di σ .

Quando praticamente calcolo la deviazione standard in un set di pochi dati, calcolo s e non è dato sapere se sia una buona approssimazione di σ , è probabile sia $s \gg \sigma$. È intuitivo quindi che, essendo l'incertezza maggiore, i limiti di fiducia siano più ampi.

Per tenere in considerazione la variabilità di s , si utilizza t , definito analogamente a z , ma il cui valore dipenderà dal livello di fiducia e dai gradi di libertà.

La distribuzione t tenderà a z al tendere di $n \rightarrow \infty$.

Per la media di n misure

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}}$$

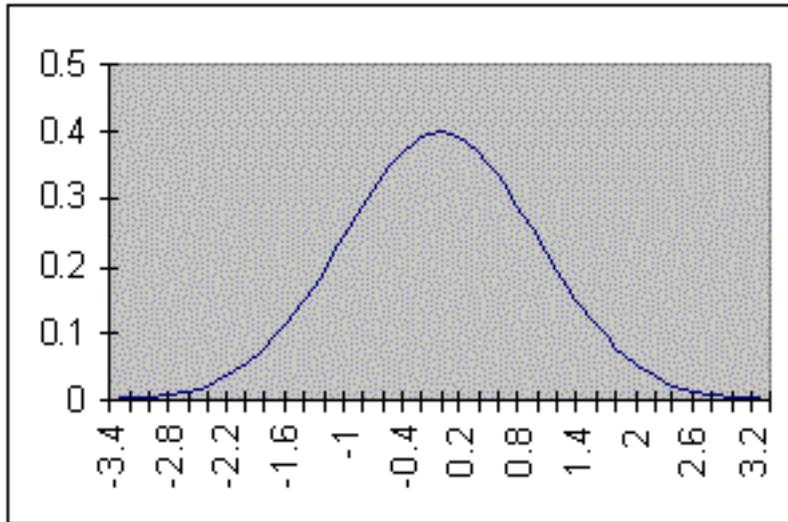
Distribuzioni

Nella misura di una grandezza X , si definisce *distribuzione* dei risultati *la curva che descrive la frequenza dei possibili risultati in funzione del valore dei risultati stessi*. La *distribuzione* dei risultati di una misura è una proprietà della *popolazione*

Il modello matematico che descrive la *distribuzione* dei risultati di una misura è la *distribuzione Gaussiana* o *distribuzione normale*:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.2.5)$$

Distribuzione Normale (Gaussiana)



$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{(x-\mu)}{\sigma}\right)^2}$$

$$\Pr(a \leq X \leq b) = \int_a^b p(x) dx$$

$$E[X] = \mu \quad \text{Var}(X) = \sigma^2 \quad \sigma_X = \sigma$$

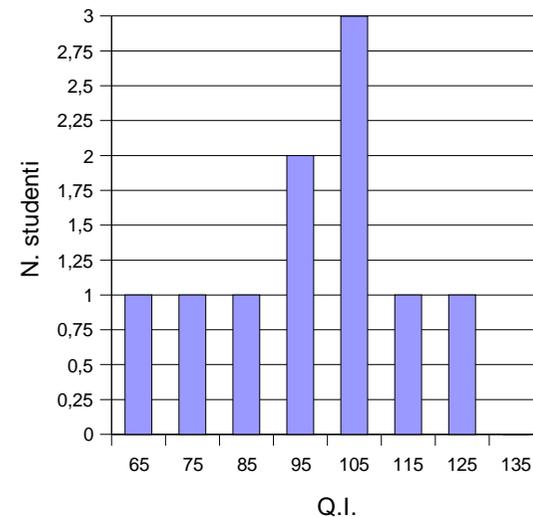
La probabilità

- La probabilità è un modo per valutare il grado di incertezza di un determinato risultato
- La probabilità si esprime su una scala da 0 a 1
 - $p = 0$ (il risultato è impossibile)
 - $p=0,5$ (il risultato si avverrà nel 50% dei casi)
 - $p=1$ (il risultato è sicuro)

Probabilità e distribuzioni di frequenza

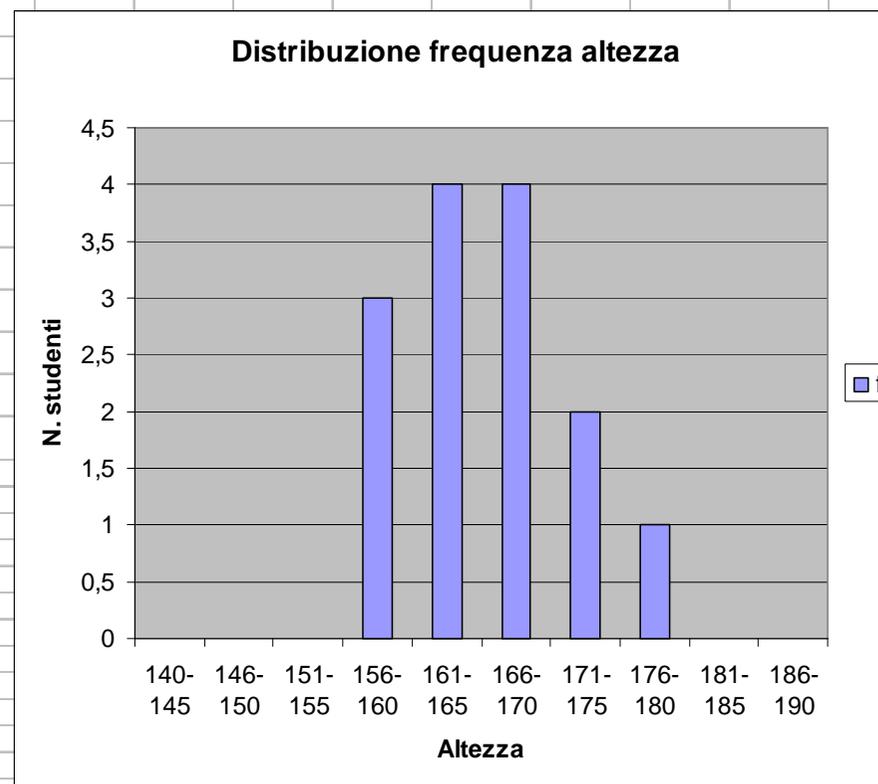
- La distribuzione di frequenza di una popolazione descrive tutti i possibili esiti di un processo di campionamento casuale
- Dalla distribuzione di frequenza è possibile calcolare la probabilità di selezionare un individuo caratterizzato da un determinato valore
- $p(X=95)$

QI	f
65	1
75	1
85	1
95	2
105	3
115	1
125	1
135	0



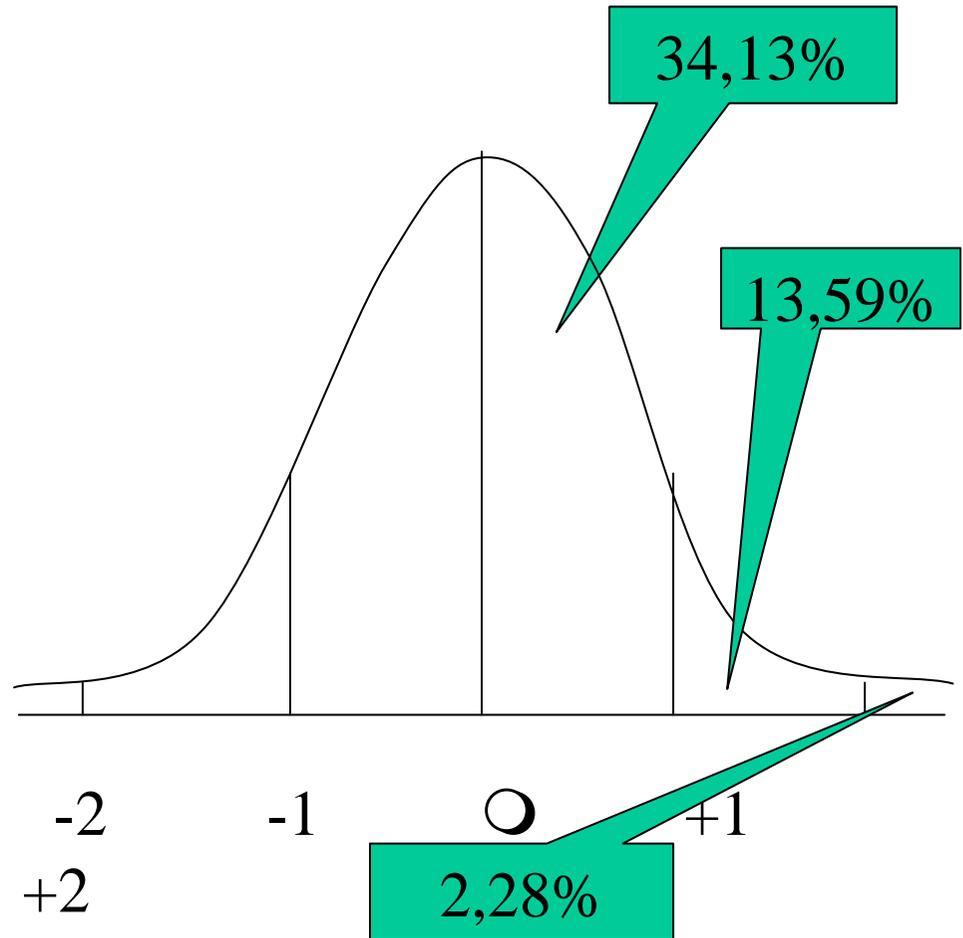
La distribuzione normale (misurazione delle altezze)

Altezza (cm)	f
140-145	0
146-150	0
151-155	0
156-160	3
161-165	4
166-170	4
171-175	2
176-180	1
181-185	0
186-190	0



z e la distribuzione normale

- In una distribuzione normale esiste un rapporto ben determinato fra il valore di z e il numero di osservazioni con X entro una determinata distanza dalla media
- Tabella dei valori
- Utilizzando la distribuzione normale è possibile calcolare la probabilità che un'osservazione abbia un valore superiore (o inferiore) ad una determinata soglia.



Esempio SAT

- *Scholastic Aptitude Test*
- *Risultati normalmente distribuiti*
- $\mu=500$, $\sigma=100$
- Qual è la probabilità di selezionare un individuo con $X > 650$

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma} = \frac{650 - 500}{100} = \frac{150}{100} = 1,5$$

$$p(X > 650) = p(z > 1,5) = 0,0668$$

Campioni e errori di campionamento

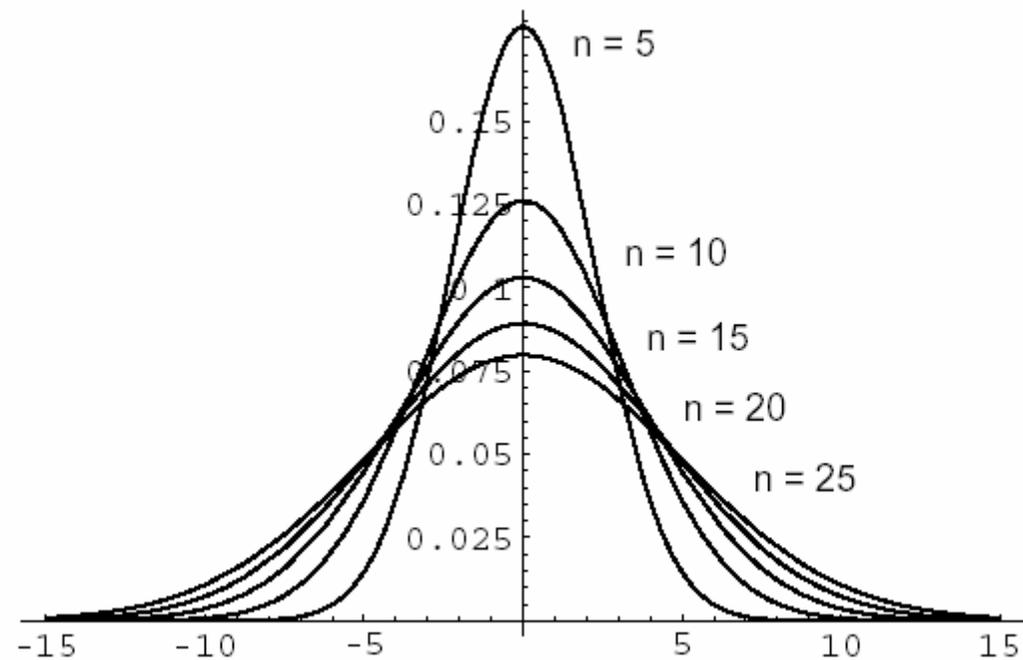
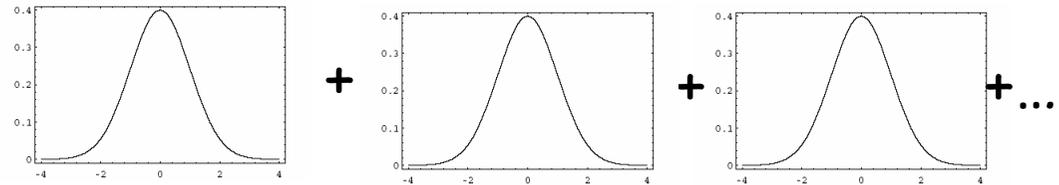
- Un campione non è mai perfettamente rappresentativo della popolazione
- La non rappresentatività di un campione genera un “errore di campionamento”
- Necessità di stimare l’errore di campionamento

La media del campione

- La media del campione è determinata dalla somma di un certo numero di misure indipendenti
- La distribuzione di frequenza di tutti i possibili campioni è normale
- Possibilità di stimare la probabilità di un determinato errore di campionamento

Somma di variabili casuali normali:

La somma di
variabili casuali
normali sembra
non cambiare
forma
funzionale:



Il teorema del limite centrale

- Per una qualsiasi popolazione con media μ e dev. st. σ e con n che tende all'infinito la distribuzione delle medie dei campioni tenderà ad una distribuzione normale con media μ e una deviazione standard di

$$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Teorema del limite centrale (Gauss)

Date n variabili casuali X_1, X_2, \dots, X_n , ognuna con valore atteso $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$, e varianza $\sigma^2_1, \sigma^2_2, \dots, \sigma^2_n$, se i valori attesi e le varianze sono finite, la somma delle variabili casuali

$$X = \sum_i X_i$$

tende ad essere Gaussiana per $N \rightarrow \infty$, qualunque sia la distribuzione delle X_i con valore medio:

$$E[X] = \sum_i E[X_i]$$

e varianza

$$\text{Var}[X] = \sum_i \text{Var}[X_i]$$

Alcune importanti precisazioni sul teorema del limite centrale

1. Il teorema è vero nel limite di infinite variabili, quindi si può applicare anche alle distribuzioni discrete;
2. Per distribuzioni gaussiane la somma di variabili gaussiane è esattamente gaussiana, con valore atteso la somma dei valori attesi e varianza la somma delle varianze;
3. Il teorema non dice (in questa forma) quale sia la “velocità” della convergenza, cioè per quale valore finito del numero di variabili si ottiene l’approssimazione gaussiana entro una tolleranza predeterminata.

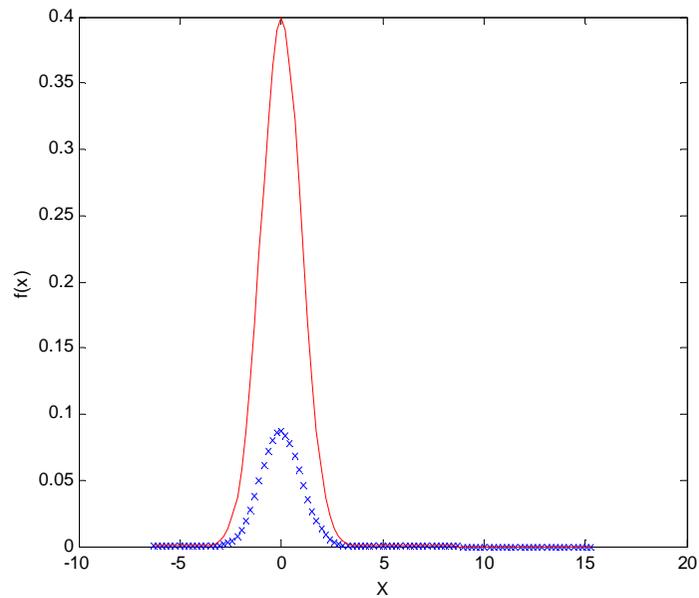
Limite gaussiano della distribuzione binomiale

La distribuzione normale può essere concepita
come il limite a cui tende la distribuzione
binomiale per un valore fisso di p e $N \rightarrow \infty$.

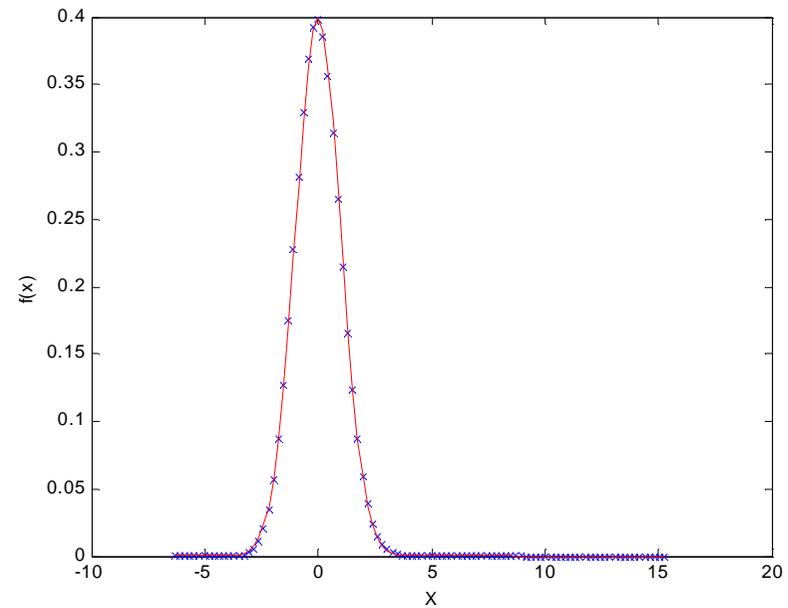
Bisogna però stare attenti a come trasformare una
variabile discreta in una variabile continua

Gaussiana e Binomiale

Mera sostituzione dei
valori



Formula corretta di
trasformazione



Formula per l'approssimazione di una distribuzione binomiale in una distribuzione gaussiana:

Si può immaginare che la somma S_n di n variabili gaussiane sia approssimabile ad una funzione gaussiana per il teorema del limite centrale, quindi:

$$\forall a \text{ e } b, -\infty < a < b < +\infty,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left(a < \frac{S_n - np}{\sqrt{np(1-p)}} \leq b \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-z^2/2} dx$$

Il teorema del limite centrale /2

- L'errore di campionamento diminuisce in rapporto alla radice quadrata di n
- Per dimezzare l'errore di campionamento di un campione di 1.000 persone occorrerebbe un campione di 1.000.000 persone

L'errore standard

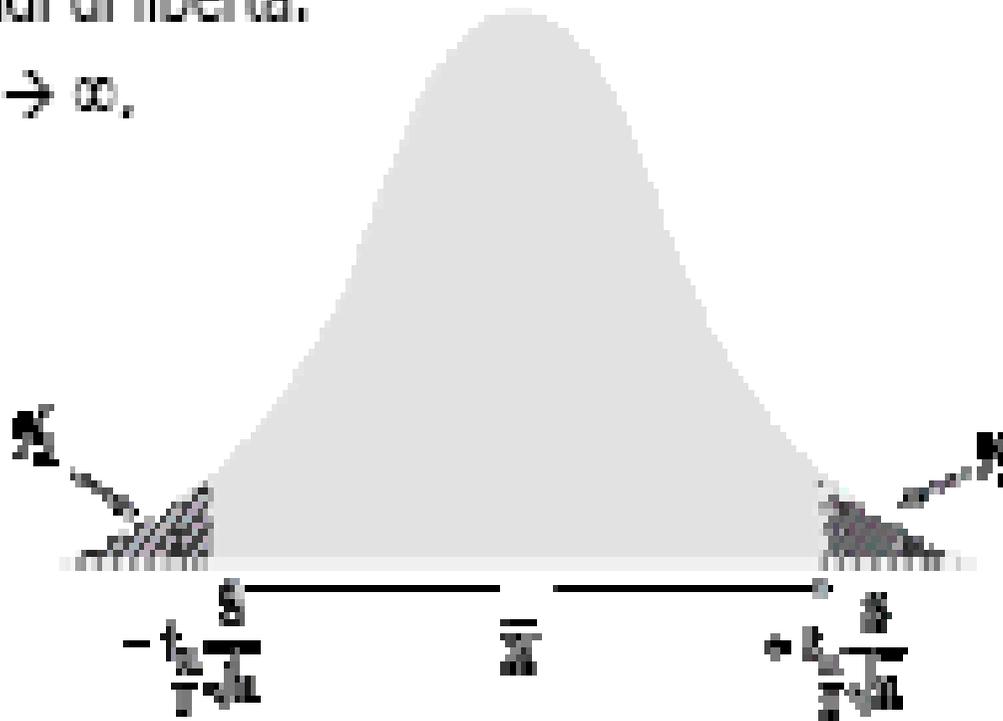
- La deviazione standard della distribuzione delle medie dei campioni è nota come *errore standard*

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Graficamente

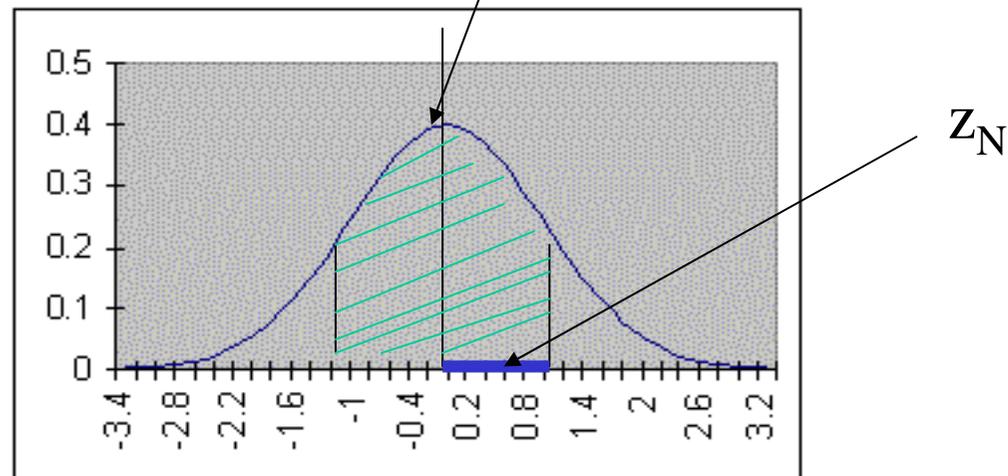
3df di libertà.

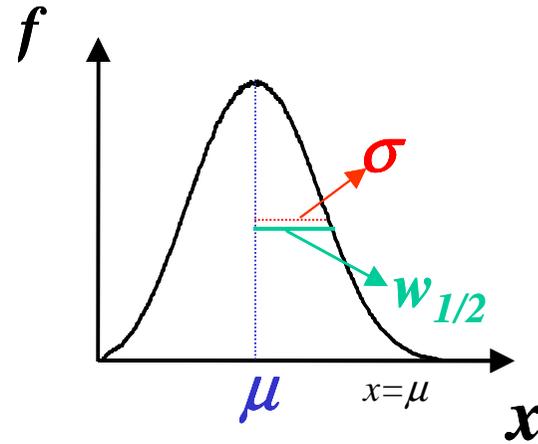
$\rightarrow \infty$.



Combiniamo i risultati

- Se $e_T(h)$ obbedisce approssimativamente ad una Normale con media μ e varianza σ (il che è vero per un campione $n > 30$) allora il valore misurato per $e_T(h)$, r/n , cadrà nel seguente intervallo con probabilità $N\%$: $\mu \pm z_N \sigma$
- z_N definisce la (metà della) larghezza del più piccolo intervallo attorno alla media, che include l' $N\%$ della massa totale di probabilità





$\mu = \text{valore vero}$

(1) Punto di massimo:

(2) Massimo:
$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}}$$

(3) Punti di flesso:

$x = \mu \pm \sigma$

$\sigma = \text{deviazione standard}$

(4) Semi-larghezza a metà altezza

(5) Larghezza a metà altezza

Probabilità che una misura cada tra $x=a$ e $x=b$

$w_{1/2} = \sigma \sqrt{2 \ln 2}$

$W_{1/2} = \sigma \sqrt{8 \ln 2} \Rightarrow W_{1/2}^2 = 5.54 \sigma^2$

Dimostrazione delle proprietà (1)-(5)

⇒ Punto di massimo: $x = \mu$

Immediata, sostituendo μ al posto di x nell'equazione 2.2.5

$$f'(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \left[-\frac{1}{\sigma^2} (x-\mu) \right]$$

$$f''(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \left[-\frac{1}{\sigma^2} (x-\mu) \right]^2 + \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \left[-\frac{1}{\sigma^2} \right]$$

$$f''(x) = \frac{1}{\sigma^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \left[\frac{1}{\sigma^2} (x-\mu)^2 - 1 \right]$$

$$f''(x) = 0 \quad \frac{1}{\sigma^2} (x-\mu)^2 - 1 = 0 \quad (x-\mu)^2 = \sigma^2 \quad \text{punti di flesso: } x \pm \mu$$

(1) Metà altezza è pari alla metà del massimo (v. (2))

⇒

⇒

⇒ Semi-larghezza a metà altezza =

$$\sigma \sqrt{2 \ln 2}$$

$$f(x)_{1/2} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \Rightarrow -\ln 2 = -\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}$$

$$\Rightarrow 2\sigma^2 \ln 2 = (x-\mu)^2 \Rightarrow x = \mu \pm \sigma \sqrt{2 \ln 2}$$

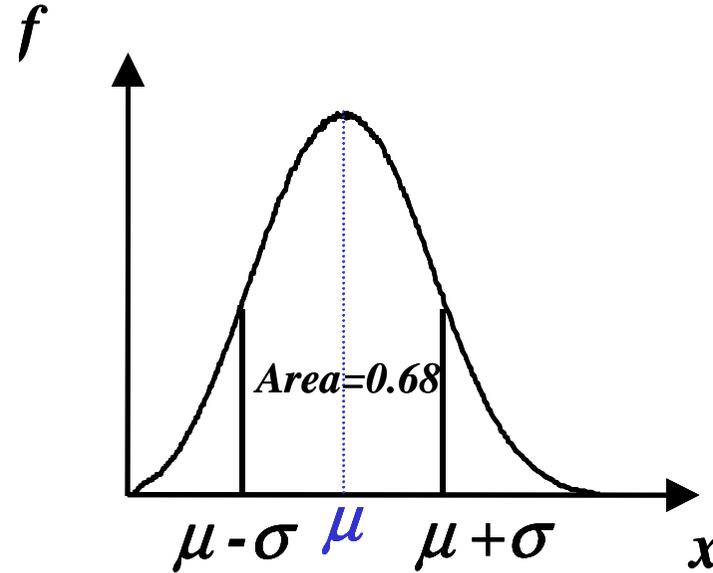
Immediata, ponendo

$$W_{1/2} = 2 w_{1/2}$$

Distribuzione gaussiana: normalizzazione e probabilità

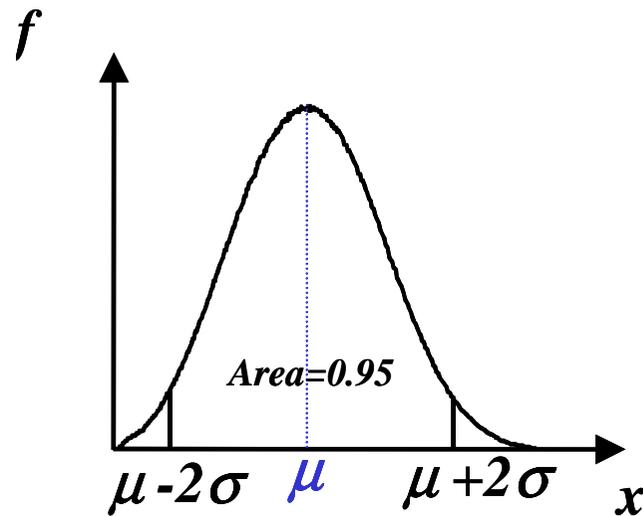
Condizione di normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$$



Probabilità che una misura cada tra $x = \mu - \sigma$ e $x = \mu + \sigma$:

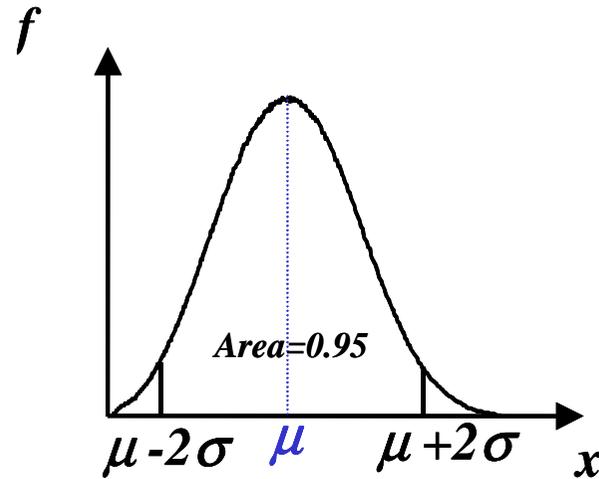
68%



Probabilità che una misura cada tra $x=\mu-2\sigma$ e $x=\mu+2\sigma$

95%

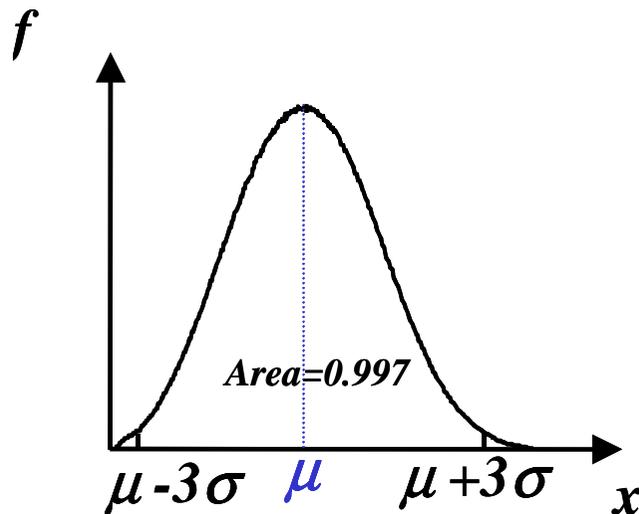
:



Probabilità che una misura cada tra $x=\mu-3\sigma$ e $x=\mu+3\sigma$

99.7%

:



Intervallo di confidenza: caso ideale

Definisce un intervallo intorno a x entro i cui limiti (limiti di confidenza) deve trovarsi con una data probabilità il valore vero

Consideriamo il caso ideale in cui riusciamo ad eseguire infinite misure di X . Possiamo dire che:

il 95% dei risultati è compreso tra $x = \mu - 2\sigma$ e $x = \mu + 2\sigma$

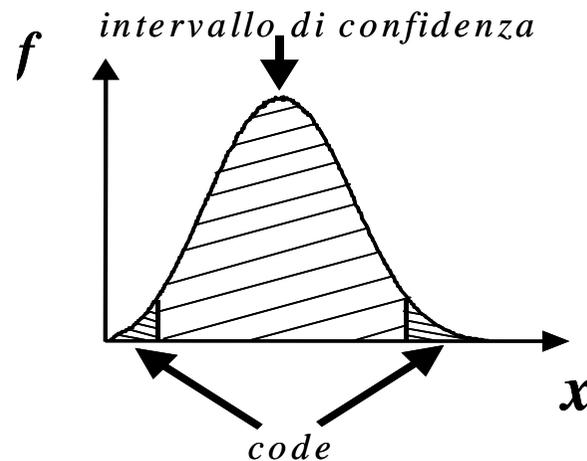
una ulteriore misura di X cadrà nell'intervallo $x = \mu \pm 2\sigma$
con una *probabilità* P del 95%.

all'*intervallo di confidenza* $x = \mu \pm 2\sigma$ associamo un
livello di confidenza del 95%.

Definizione: livello di significatività = 100% - livello di confidenza

livello di confidenza P = probabilità di cadere nell' intervallo di confidenza

livello di significatività α = probabilità di cadere nelle *code* della distribuzione



Intervallo di confidenza: caso reale

Consideriamo il caso reale in cui eseguiamo un numero finito n di misure di X , cioè abbiamo un *campione* appartenente ad una certa *popolazione*.

- La migliore stima di μ è la *media*:

$$\mu \approx \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

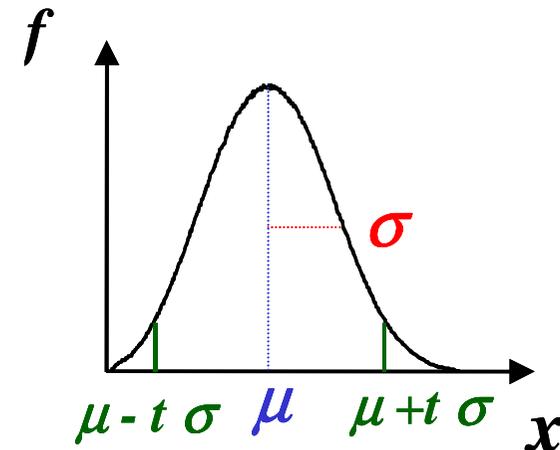
- La migliore stima di σ è la *deviazione standard* s :

$$\sigma \approx s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

- La migliore stima dell'*intervallo di confidenza* è:

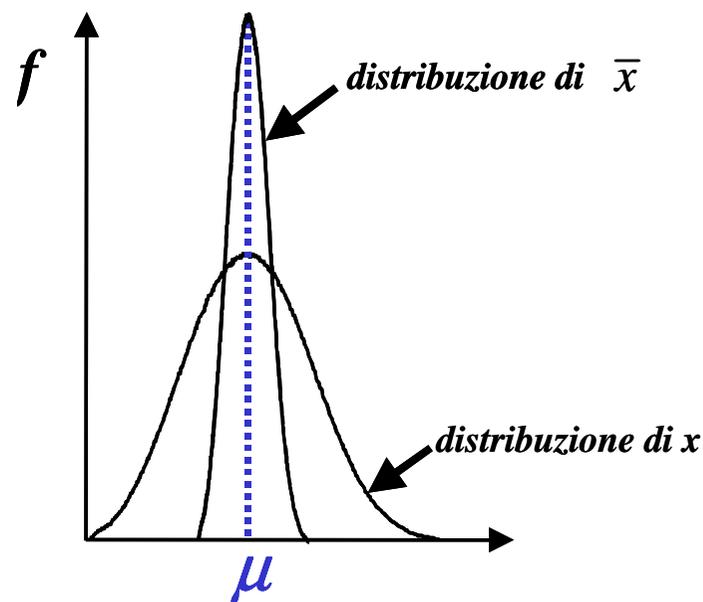
$$\bar{x} \pm t_{\alpha, n-1} S$$

dove t è un parametro statistico chiamato *t di Student*



Distribuzione delle medie

Supponiamo di eseguire infiniti esperimenti in ciascuno dei quali misuriamo la *media* con n misure. Si dimostra che vale il *teorema del limite centrale*: **la distribuzione delle medie ha lo stesso *valore vero* ma la sua *deviazione standard* è pari alla deviazione standard delle misure singole, divisa per la radice quadrata di n .**



$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Cifre significative ed arrotondamenti

Nell'esprimere il risultato di una misura per mezzo del corrispondente valore numerico occorre tenere presente che, a causa della imprecisione della misura, tale valore numerico potrebbe contenere una o più cifre prive di significato.

In linea generale i risultati di una misura debbono essere rappresentati in modo da limitare il numero di cifre significative a quelle che sono prive di incertezza, fatta eccezione per l'ultima che deve essere arrotondata in relazione alle cifre seguenti. Una regola pratica che può essere adottata è la seguente: nel riportare il risultato di una misura possono essere trascurate tutte quelle cifre che comportano una variazione minore di un decimo dell'errore assoluto della misura stessa.

sulla scala di un voltmetro l'indicazione $V_m = 156,4$ [V]. Se l'incertezza della misura, espressa in valore assoluto, vale $DV = 5$ [V] risulta evidente che non ha nessun senso trascrivere anche l'ultima cifra del valore misurato e cioè i 4 decimi di [V].

le cifre significative sono quelle che si incontrano nel numero a partire dalla **prima cifra di sinistra diversa dallo zero**. Ad esempio il valore **0,00201** ha tre cifre significative, il valore **0,002010** ha quattro cifre significative.

arrotondare a due cifre significative alcuni valori:

0,1245 = 0,12 , **0,12501 = 0,13** , **0,1205 = 0,12** , **0,125 = 0,12** , **0,135 = 0,14**

Presentazione dei risultati

- *Cifre significative* = tutte le cifre certe più la prima su cui cade l'errore. La prima cifra incerta è determinata dal numero che dà l'errore, espresso con una sola cifra significativa.

Es: $0.0137995 \pm 0.0003 = 0.0138 \pm 0.0003$

- Esprimendo il risultato numerico in forma esponenziale, le cifre significative sono quelle del fattore pre-esponenziale.

Esempi:

0.00017368 (errore su 8) = $1.7368 \cdot 10^{-4}$ ha 5 cifre significative

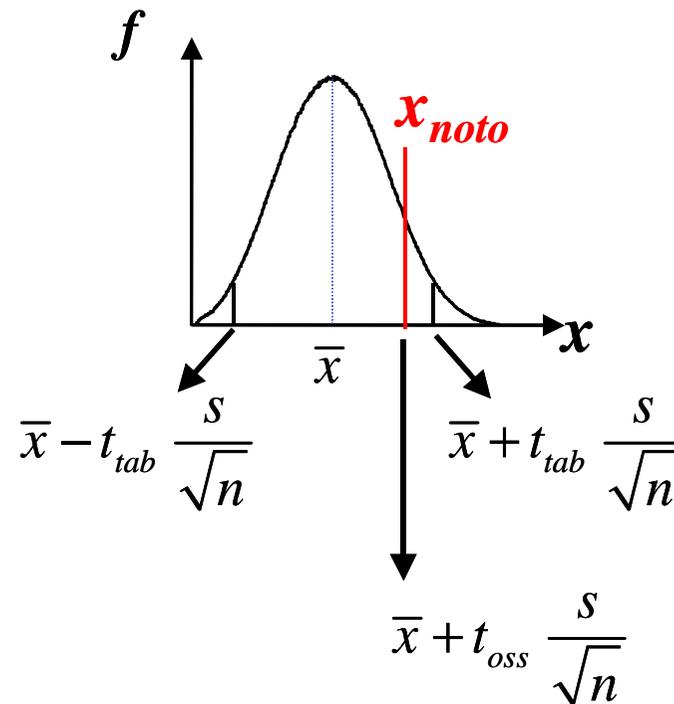
1349000 (errore sul 9) = $1.349 \cdot 10^6$ ha 4 cifre significative

In definitiva, la cifra da approssimare si lascia inalterata (arrotondamento per difetto) se quella che segue è minore di **5**, si aggiunge una unità (arrotondamento per eccesso) se quella che segue è maggiore di **5** (oppure **5** seguito da altre cifre non tutte nulle), è indifferente come si approssima se quella che segue è **5** seguito eventualmente da tutti zeri anche se è in uso lasciare la cifra inalterata se è pari e aggiungere una unità se è dispari.

TESTS DI SIGNIFICATIVITÀ

- Un *test di significatività* è un metodo statistico che consente di stabilire se più risultati siano o meno significativamente diversi.
- Si parte sempre da una *ipotesi nulla* H_0 , che è l'ipotesi che *non* ci sia differenza significativa tra i risultati confrontati. Si stabilisce quindi se l'*ipotesi nulla* è vera o falsa al livello di confidenza scelto.
- **Principali test di significatività:**
 - ✓ *t-test* per la verifica dell'*esattezza*.
 - ✓ *F-test* per la verifica della *precisione*.
 - ✓ *Q-test* per la verifica di *dati anomali*.
 - ✓ *Test* χ^2 per la verifica della *normalità* di una distribuzione
- Definizione: *accuratezza* = *esattezza* & *precisione*
- Definizione: *validazione* = *verifica di accuratezza*

t-test per il confronto di una media con un valore noto



$$t_{oss} = \frac{|x_{noto} - \bar{x}|}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

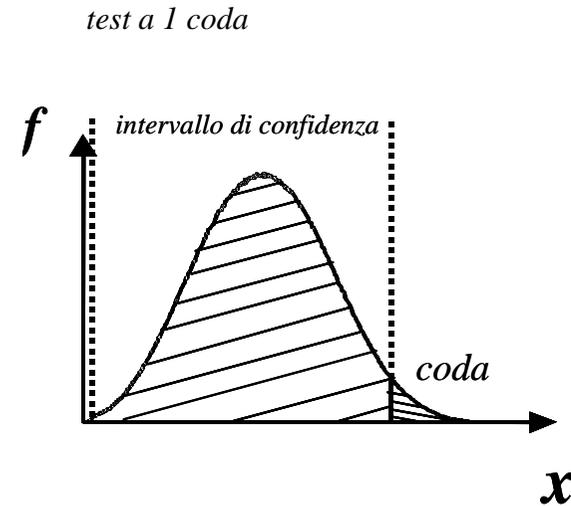
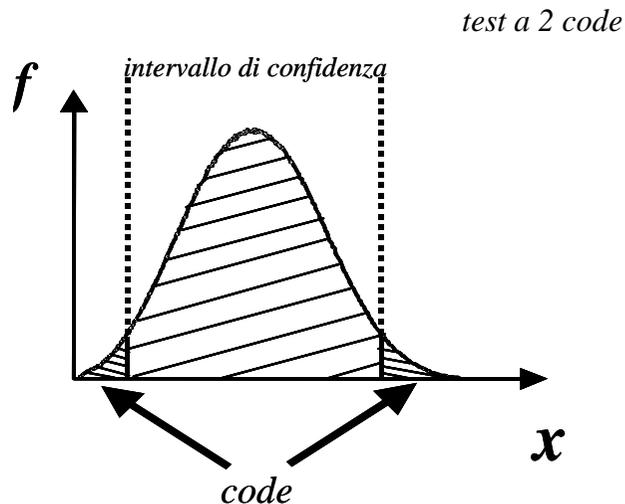
$t_{oss} < t_{tab} \Rightarrow \bar{x}$ l'ipotesi nulla è accettata,
cioè non c'è differenza significativa tra \bar{x} e x_{noto}
al livello di confidenza scelto.

$t_{oss} > t_{tab} \Rightarrow \bar{x}$ l'ipotesi nulla è rigettata,
cioè c'è differenza significativa tra \bar{x} e x_{noto}
al livello di confidenza scelto.

Il livello di confidenza P scelto, ovvero il livello di significatività α scelto, e il valore di n determinano il valore numerico di t_{tab} .

Il *t*-test è un test di esattezza.

3.1. Test a una coda, test a due code



I *t-test a due code* : si considera l'eventualità più generale che i dati di confronto rispetto ad una media possano cadere sia *al di sopra* (*coda* di destra) che *al di sotto* (*coda* di sinistra) rispetto all'*intervallo di confidenza*.

Quando c'è una motivazione sperimentale al fatto che il dato di confronto possa essere solo più grande o solo più piccolo rispetto ai dati trovati allora si applica un *test a 1 coda*.

Fissati un *livello di significatività* α e v gradi di libertà, si ha:

$$t_{\alpha,v}^{1coda} < t_{\alpha,v}^{2code} \qquad t_{\alpha,v}^{1coda} = t_{2\alpha,v}^{2code}$$

Tabella dei valori di *t* di student

<i>v</i>	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
..
10	1.37	1.81	2.23	3.18	4.59
..
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

Esempio Nella determinazione dell'alcoemia in un dato campione di siero si eseguono 3 repliche e si ottengono i valori: 0.084%, 0.089%, 0.079%.

Calcolare i limiti di fiducia al 95% assumendo che:

1. non si abbia alcuna conoscenza della precisione
2. si sappia che $s = \sigma = 0.005\%$

$$\bar{x} = 0.084\% \quad s = 0.005\% \quad v = 2 \quad t_{95\%} = 4.30 \quad z_{95\%} = 1.96$$

1. non si conosce σ :
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}} = 0.084 \pm 0.012 \%$$

ho 95 probabilità su 100 che il valore vero cada nell'intervallo 0.096% e 0.072%, che corrisponde a un intervallo di 0.024%.

2. si conosce σ :
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z \sigma}{\sqrt{n}} = 0.084 \pm 0.006 \%$$

ho 95 probabilità su 100 che il valore vero cada nell'intervallo 0.090% e 0.078%, che corrisponde a un intervallo di 0.012%.

ESEMPIO

Sono state effettuate 11 pesate di una sostanza per stimare il suo vero peso. Il numero di pesate è piccolo, ma è noto che i pesi di questa sostanza seguono una distribuzione normale. I risultati ottenuti sono:

3.57, 3.575, 3.599, 3.581, 3.551, 3.533, 3.529, 3.588, 3.57, 3.586, 3.573

Calcolare: media e deviazione standard (campionaria) e l'intervallo in cui si può trovare la media (al 95%).

$$\text{media} = \bar{x} = 3.57$$

$$\text{dev std} = s = 0.02$$

$$n = 11$$

$$t_{(95\%, 10 \text{ gdl})} = 2.228$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = 3.57 \pm \frac{2.228 \cdot 0.02}{\sqrt{11}} = 3.57 \pm 0.01$$

Grado di libertà (gdl)

In un insieme di osservazioni, i gradi di libertà rappresentano il numero di possibilità, che hanno i dati che compongono un campione, di variare liberamente.

Ad esempio si considerino n numeri, ciascuno dei quali può assumere un valore qualsiasi (positivo e negativo) ed un vincolo, ad esempio la somma deve essere 100, si possono assegnare valori qualsiasi ai primi $n-1$ numeri, ma l'ultimo sarà vincolato dal fatto che la somma deve essere 100, quindi in questo caso, i gradi di libertà saranno $n-1$.

Test statistici

I risultati sperimentali raramente coincidono esattamente con quelli predetti da un modello teorico. Di conseguenza è necessario stabilire se una differenza numerica è una semplice manifestazione degli errori casuali, inevitabili in qualunque determinazione, o se è dovuta ad un errore sistematico relativo al processo di misurazione. **Per rendere più oggettive queste valutazioni si può ricorrere ad alcuni test statistici.** I test di questo tipo si rifanno ad un'ipotesi nulla in cui si assume che le quantità numeriche che si stanno confrontando siano, di fatto, uguali.

IPOTESI NULLA: postula che due quantità osservate abbiano lo stesso valore, in altre parole che la differenza osservata non è significativa e quindi è spiegabile sulla base dei soli errori casuali.

Problema	Test statistico	Come eseguire il test
La precisione di un set A di dati è <i>uguale</i> a quella di un set B?	Test F	Calcolare $F_{A,B} = s_A^2/s_B^2$ Le dev. std. vanno inserite in modo che $F \geq 1$. Confrontare F_{calc} con F_{tab} per il livello di fiducia prescelto: se $F_{calc} > F_{tab}$ le precisioni sono diverse.

Problema	Test statistico	Come eseguire il test
La media di un set A di dati è <i>uguale</i> al valore vero?	Test t	Ipotesi nulla: $\bar{X} = \mu$ Calcolare $t_{calc} = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{n}}{S}$ e confrontarlo con t_{tab} Se $t_{calc} > t_{tab}$ per quel tipo di test per il livello di fiducia scelto e i gradi di libertà in oggetto, allora è probabile che sia presente un errore sistematico e l'ipotesi nulla è respinta.

Problema	Test statistico	Come eseguire il test
<p>La media di un set A di dati è <u>uguale</u> a quella di un set B?</p>	<p>Test t</p>	<p>I due set di dati hanno precisioni non significativamente diverse.</p> <p>Calcolare dev. std. raggruppata:</p> $s_{cum}^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{(n_A + n_B - 2)}$ <p>e</p> $t_{calc} = \frac{ \bar{x}_A - \bar{x}_B }{s_{cum} (1/n_A + 1/n_B)^{0.5}}$ <p>t ha $\nu = (n_1 + n_2 - 2)$ gradi di libertà.</p> <p>Se t è > del valore critico per $1 - \alpha$ e ν, allora le due medie sono diverse.</p> <p>I due set di dati hanno precisioni significativamente diverse.</p> $t_{calc} = \frac{ \bar{x}_A - \bar{x}_B }{(s_A^2/n_A + s_B^2/n_B)^{0.5}}$ <p>in cui t ha ν gradi di libertà dati da</p> $\nu = \frac{(T_A + T_B)^2}{T_A^2/(n_A + 1) + T_B^2/(n_B + 1)} - 2$ <p>con $T = \sum x/n$ e con ν che deve essere arrotondato al più vicino intero.</p>

Esempio

Titolando 25 ml di un acido forte 0.1 M con una base forte 0.1 M, ci si è resi conto di avere usato come indicatore fenolftaleina troppo diluita e di avere apprezzato la comparsa del colore rosso in ritardo rispetto al punto equivalente, commettendo un errore in eccesso.

Si vuole verificare, con un *livello di confidenza* del 95%, se questo errore ha comportato una significativa mancanza di *esattezza*.

Risultati per il volume V di titolante aggiunto (ml).

25.06, 25.18, 24.87, 25.51, 25.34, 25.41

$$\bar{V} = 25.228 \text{ ml}$$

$$s = 0.238 \text{ ml}$$

$$t_{oss} = \frac{|25.228 - 25|}{\frac{0.238}{\sqrt{6}}} = 2.35$$

$$t_{0.05,5}^{1\text{coda}} = t_{0.10,5}^{2\text{code}} = 2.01$$

$t_{oss} > t_{tab} \Rightarrow$ il dato trovato è *significativamente maggiore* rispetto al dato atteso.

N.B. se si fosse usato come t_{tab} il valore $t_{0.05,5}^{2\text{code}} = 2.57$

si sarebbe concluso che il dato trovato *non è significativamente differente* rispetto al dato atteso.

Q-test per la verifica di dati anomali

Il Test Q (*Q-Test*, in inglese) è un semplice test statistico non parametrico per scartare dati ritenuti errati.

Per effettuare il Test Q al fine di individuare i dati errati, si devono disporre i dati in ordine di valore crescente, e quindi per ognuno calcolare il coefficiente Q_n , definito come:

$$Q_n = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{R}$$

dove R è l'ampiezza dell'intervallo ($\max(x) - \min(x)$) in cui abbiamo dei valori. Se il Q_n è maggiore del $Q_{tabella}$ allora si può scartare il valore, con affidabilità pari alla percentuale riportata.

Importante: al massimo **un** valore per serie di dati può essere eliminato con il test Q, se si vuole preservare l'integrità statistica dei dati.

Supponiamo di avere sottoposto uno stesso campione a più misure con lo stesso metodo. Uno dei dati risulta ad occhio molto diverso dagli altri. Si vuole verificare se esso sia *anomalo*.

$$Q = \frac{|\text{valore sospetto} - \text{valore più vicino}|}{(\text{valore massimo} - \text{valore minimo})}$$

$Q_{oss} < Q_{tabulato} \Rightarrow$ il dato sospetto non è rigettabile

Valori critici di Q al livello di significatività del 5%

<i>Numero misure</i>	<i>Q</i>
4	0.831
5	0.717
6	0.621
7	0.570
8	0.524
9	0.492
10	0.464

Esempio

Dati raccolti (mg l⁻¹)

0.403, 0.410, 0.401, 0.380

$$Q = \frac{|0.380 - 0.401|}{0.410 - 0.380} = 0.7$$

Il dato sospetto risulta *non significativamente* anomalo al *livello di confidenza* del 95%.

Consideriamo i dati seguenti:

0.189, 0.169, 0.187, 0.183, 0.186, 0.182, 0.181, 0.184, 0.181, 0.177

Dopo averli ordinati in ordine crescente, calcoliamo per ognuno la differenza tra i valori successivi:

0.169	0.177	0.181	0.181	0.182	0.183	0.184	0.186	0.187	0.189
---	0.008	0.004	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002

Il valore che più si discosta dagli altri è 0.169. Calcoliamone Q:

$$Q = \frac{(0.177 - 0.169)}{(0.189 - 0.169)} \simeq 0.40$$

Con 10 dati, Q_n è maggiore del $Q_{90\%}$ e minore del $Q_{95\%}$ riportati in tabella. Possiamo quindi scartare 0.169 se vogliamo il 90% di affidabilità, mentre al 95% possiamo tenerlo. Esiste dunque una probabilità inferiore al 10%, ma superiore al 5%, che quel dato appartenga alla stessa popolazione degli altri nove numeri.

Test Q di Dixon



Test di Q di Dixon

Si dispongono i dati in ordine crescente e si confronta il dato sospetto x_s con quello a lui più vicino x_v rapportandolo al range ($x_{\max} - x_{\min}$)

$$Q = \frac{|x_s - x_v|}{(x_{\max} - x_{\min})}$$

Se il valore di Q è $>$ di quello critico tabulato per il grado di fiducia desiderato, il dato sospetto può essere eliminato.



Su tre dati il test di Q è sempre sconsigliato!!

Tabella dei valori critici di Q

Dimensioni del campione	$1-\alpha =$ 0.95	$1-\alpha =$ 0.90	Dimensioni del campione	$1-\alpha =$ 0.95	$1-\alpha =$ 0.90
4	0.83	0.76	8	0.52	0.47
5	0.72	0.64	9	0.49	0.44
6	0.62	0.56	10	0.46	0.41
7	0.57	0.51			

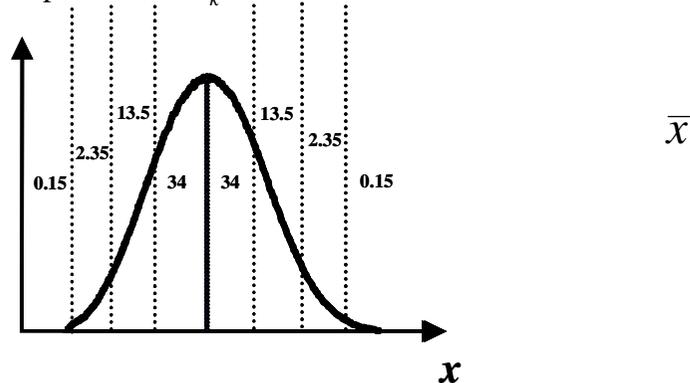
Test χ^2 per la verifica della normalità di una distribuzione

Supponiamo di avere effettuato n misure ($n > 50$) di una grandezza x . Vogliamo verificare se le misure ripetute sono conformi ad una distribuzione gaussiana.

Ipotesi nulla: non c'è differenza significativa tra la distribuzione delle misure osservate e una distribuzione gaussiana.

Dalle misure ripetute calcoliamo \bar{x} e s .

Suddividiamo l'asse x in k intervalli. È calcolabile la probabilità P_k che un dato cada nel k -esimo intervallo. Per es. nel caso $k=8$ intervalli ottenuti spostandosi di una σ a partire dalla media si ha:



Chiamiamo E_k il numero di misure che ci si attende che cada nell'intervallo k -esimo. È: $E_k = n P_k$

Chiamiamo O_k il numero di misure che si osservano cadere nell'intervallo k -esimo.

$$\chi^2 = \sum_k \frac{(O_k - E_k)^2}{E_k} \quad k = \text{numero di gradi di libertà}$$

Fissato il *livello di significatività* α si ha che:

$$\chi_{oss}^2 < \chi_{\alpha, k}^2 \Rightarrow \text{i dati sono distribuiti normalmente}$$

Metodo dei minimi quadrati

Consideriamo N coppie di misure $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$ di due grandezze x ed y fra le quali sappiamo, o supponiamo, che esista una relazione lineare.

Supponiamo altresì per semplicità, che l'errore di misura su una delle variabili (per esempio la x , per fissare le idee) sia trascurabile rispetto a quello dell'altra.

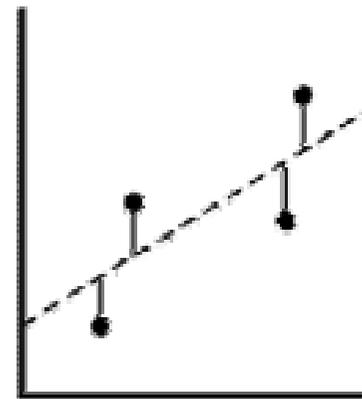
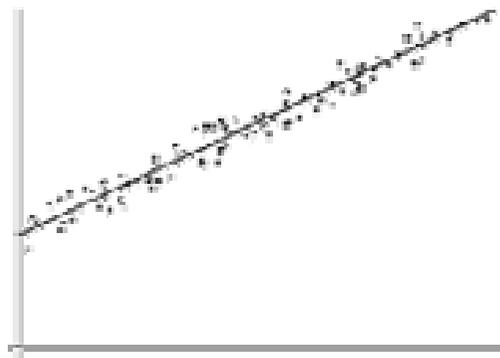
La relazione lineare tra le due grandezze sia

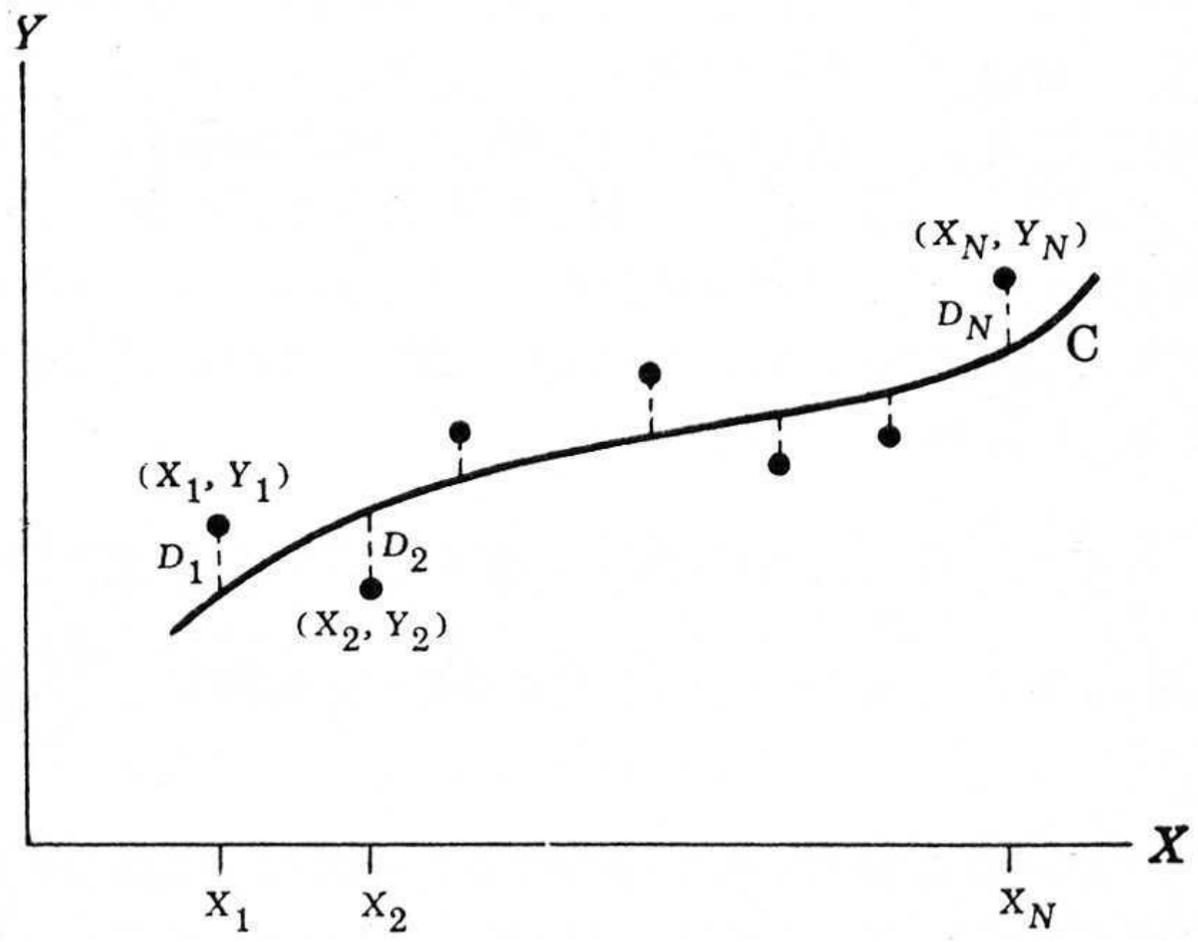
$$y = ax + b$$

Vogliamo determinare a e b che corrispondono ai dati sperimentali.

Per trovare questi parametri dobbiamo cercare un "criterio" che ci permetta di definire la "miglior retta" che interpola i dati.

Si definisce "miglior retta" nel senso dei minimi quadrati quella che minimizza la somma dei quadrati degli scarti (distanze) dei dati dalla retta.





Definiamo le seguenti quantità:

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}$$
$$S_x = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} \quad S_y = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} \quad S_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}$$

dove N è il numero dei dati e σ_i è l'errore sul dato y_i .

Si trova che la retta nel senso dei minimi quadrati è quella con i seguenti valori dei parametri:

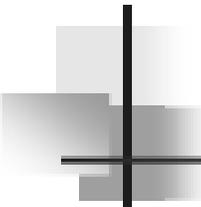
$$a = \frac{S_{xy}S_0 - S_xS_y}{S_{xx}S_0 - S_x^2}$$

$$b = \frac{S_yS_{xx} - S_xS_{xy}}{S_{xx}S_0 - S_x^2}$$

Metodo dei minimi quadrati

Nel caso che l'errore sia per uguale per tutte le misure le formule si semplificano e diventano:

$$a = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}$$
$$b = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{N \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}$$



Metodo dei minimi quadrati

Vediamo ora come possiamo trovare questi coefficienti utilizzando il foglio di calcolo.

- Importare i dati
- Calcolare tutte le somme riportate nelle formule utilizzando le seguenti funzioni
 - ✓ somma
 - ✓ somma dei quadrati
 - ✓ somma del prodotto di due colonne

1. METODI QUANTITATIVI NELL'ANALISI STRUMENTALE

Nella chimica analitica strumentale la quantificazione di un analita viene ottenuta *indirettamente* a partire da un *segnale analitico*.

Vi sono tre fondamentali metodi quantitativi:

1) Metodo della curva di taratura

2) Metodo delle aggiunte standard

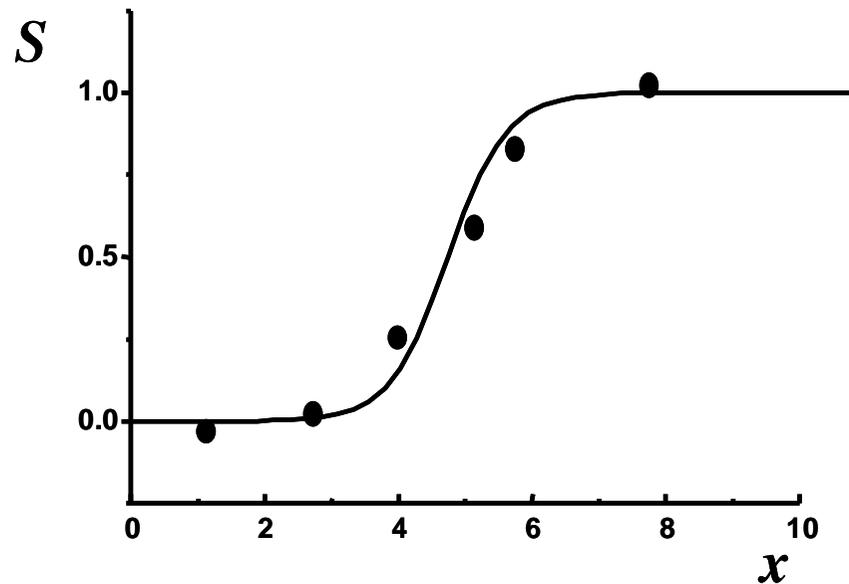
Metodo dello standard interno

Metodo della curva di taratura

5.1.1 Procedimento:

- 1) Si preparano vari campioni contenenti *quantità note* (x_i) di analita nella stessa *matrice* del campione incognito o in una matrice equivalente. Questi campioni vengono chiamati *standard*.
- 2) Si sottopone ciascuno *standard* alla misura strumentale. Per lo standard i -esimo si rileverà un segnale S_i .
- 3) Si riportano in grafico i punti sperimentali (x_i, S_i).
- 4) Si applica un metodo statistico per determinare la curva che meglio si adatta ai punti sperimentali, ovvero si esegue un *fitting*.
- 5) Si sottopone il campione incognito alla misura strumentale, rilevando un segnale S_0 .
- 6) Si esegue una *interpolazione* sulla curva di taratura per calcolare il valore di x , chiamato x_0 , che corrisponde a S_0 .

La curva di taratura è la curva corrispondente all'andamento del segnale analitico in funzione della quantità di analita.



Correlazione

Condizione necessaria affinché si possa usare una curva di taratura è che esista una *correlazione* tra il *segnale analitico* S e la *quantità di analita* x , cioè che S dipenda da x . L'esistenza di correlazione tra y e x si può verificare mediante un parametro statistico chiamato *coefficiente di correlazione* R :

Intervallo dinamico e intervallo lineare

Si definisce *intervallo dinamico* quell'intervallo di valori della *quantità* di analita (x) entro il quale il *segnale analitico* S varia al variare di tale quantità.

Si definisce *intervallo lineare* quell'intervallo di valori della *quantità* di analita (x) entro il quale l'intervallo dinamico è lineare.

È particolarmente conveniente lavorare nell'intervallo lineare, cioè è particolarmente conveniente il caso della *retta di taratura*, perché le elaborazioni statistiche per il trattamento dati sono molto semplici.

Sensibilità

Si definisce *sensibilità* la *pendenza* della curva di taratura. Nel caso di una retta di taratura $y=a+bx$ la sensibilità è uguale a b .

applicabilità del metodo della curva di taratura

per poter applicare il metodo della curva di taratura è necessario:

- 1) disporre della matrice che compone il campione incognito, oppure dimostrare che non esiste *effetto matrice*, cioè che il segnale dipende solo da x ed è indipendente dalla matrice.
- 2) Disporre di quantità adeguate di *analita puro*.
- 3) Scegliere i valori di x_i in un intervallo che comprenda x_0 .

Vantaggi del metodo della curva di taratura

La curva di taratura può essere usata per molte analisi, salvo controllarne periodicamente la validità mediante uno *standard* di riferimento.

Metodo delle aggiunte standard

Procedimento:

- 1) Si preparano n aliquote uguali dello *stesso* campione incognito.
- 2) Alle aliquote dalla 2 alla n si aggiungono quantità note di analita puro, mentre non si fa alcuna aggiunta all' aliquota 1.
- 3) Si portano tutte le aliquote allo stesso volume, che può essere uguale a quello iniziale se le aggiunte sono state tali da non modificare significativamente il volume delle aliquote. Si ottengono così n standard caratterizzati da una certa *quantità aggiunta* $x_{agg,i}$.
- 4) Si sottopone ciascuno *standard* alla misura strumentale. Per lo standard i -esimo si rileverà un segnale S_i .
- 5) Si riportano in grafico i punti sperimentali $(x_{agg,i}, S_i)$.
- 6) Si applica un metodo statistico per determinare la retta che meglio si adatta ai punti sperimentali.
- 7) Si esegue una *estrapolazione* della retta in modo da determinare l'*ascissa all'origine*. Si ottiene così il valore incognito x_E .

Acidi e Basi

Acido è una parola che deriva dal latino "acetum" (aceto). Col tempo la parola si è estesa a tutte le sostanze che hanno un sapore "acidulo".

Basi o alcali (dall'arabo *al kali* = la cenere delle piante) sono le sostanze in grado di neutralizzare gli acidi.

Qual è la definizione di acido e di base dal punto di vista della chimica?



Antoine Lavoisier
1743-1794

Lavoisier pensava che un acido fosse caratterizzato da molecole contenenti ossigeno (*oxys genes* = generatore d'acido).

Tuttavia nel 1810 Humphry Davy dimostrò che l'acido cloridrico (detto allora *muriatico*) era formato solo da cloro e idrogeno. Da allora fu accettata l'idea che gli acidi fossero caratterizzati dalla presenza d'idrogeno nella molecola.



Humphry Davy
1778-1829

Acidi e basi

Definizione di Arrhenius (1887): una qualunque specie chimica che dissociandosi in soluzione acquosa **fornisce ioni idrogeno** è un **acido**, mentre una qualunque specie chimica che dissociandosi in soluzione acquosa **fornisce ioni idrossido** è una **base**.

Acidi e basi

Questa definizione comprende moltissimi acidi e basi comuni (HCl, H₂SO₄, NaOH, Ca(OH)₂, ecc.), ma non riesce a spiegare le proprietà acide e basiche di sostanze come CO₂, SO₂ e NH₃.

Estensione della teoria: una qualunque specie chimica che in soluzione acquosa porta ad un **aumento degli ioni idrogeno** è un **acido**, mentre una qualunque specie chimica che in soluzione acquosa porta ad un **aumento degli ioni idrossido** è una **base**.



Limitazioni: vale solo per soluzioni acquose e non consente una classificazione generale

Insufficienza della definizione di Arrhenius:

Molte basi, come per esempio l'ammoniaca, NH_3 , non possono formare OH^- (aq) per dissociazione elettrolitica. La reazione acido-base deve essere quindi di tipo diverso.



Johannes Nicolaus Brønsted
1879-1947



Thomas Martin Lowry
1874-1936

Definizione di Brønsted e Lowry (1923) (per acidi e basi in soluzione acquosa)

Acido = donatore di protoni

Base = accettore di protoni

Definizione di Brönsted-Lowry (1923): una qualunque specie chimica **donatrice di protoni** è un **acido**, mentre una qualunque specie chimica **accettrice di protoni** è una **base** (la definizione prescinde dalla natura del solvente).

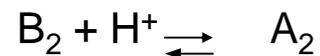
Un generico **acido A**, cedendo un protone H^+ , si trasforma nella propria **base coniugata B**, secondo la reazione acido-base o protolisi :



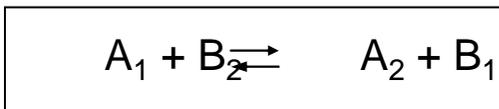
Indicando con A_1 - B_1 la coppia acido-base coniugata, affinché avvenga il processo:



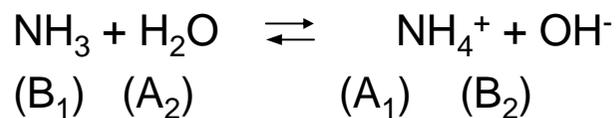
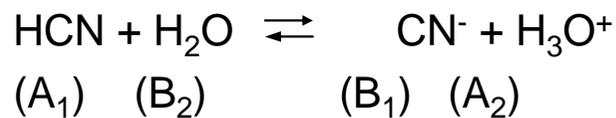
è necessaria la presenza di una base B_2 che accetti il protone, trasformandosi nell'acido coniugato A_2 :



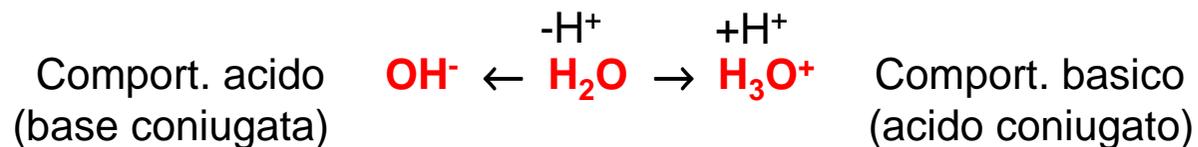
I due processi sono concomitanti:



questo è lo schema generico di una qualunque **reazione acido-base**.



Il duplice comportamento dell'acqua deriva dal fatto che la sua molecola può acquistare o cedere un protone:



Teoria di Lewis

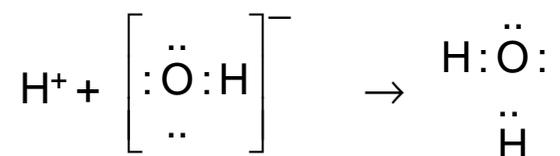
È una generalizzazione della teoria di Brønsted-Lowry e comprende anche processi in cui non avvengono trasferimenti di protoni.

Un **acido** è una specie chimica **contenente atomi con orbitali di valenza incompleti**. Un acido è un **accettore di elettroni**.

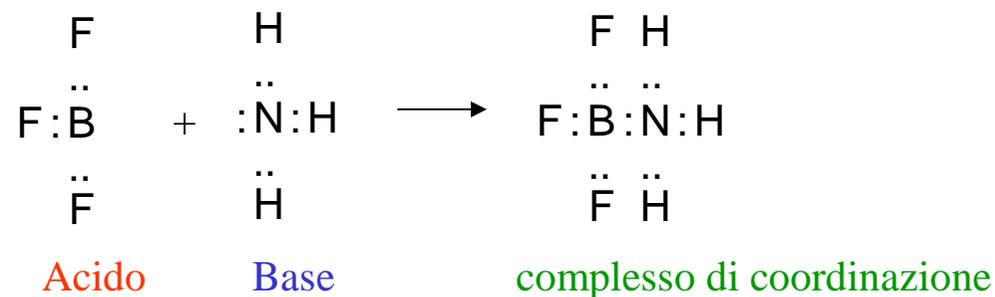
Una **base** è una specie chimica **avente una o più coppie elettroniche non condivise**. Una **base** è un **donatore di elettroni**.

Viene definito **complesso di coordinazione** o **addotto** il composto che si forma tra una base ed un acido con condivisione di una coppia di elettroni in un legame: in questo caso si realizza la **neutralizzazione** della base con l'acido.

Sono reazioni di neutralizzazione la reazione fra gli ioni OH^- e H^+ :

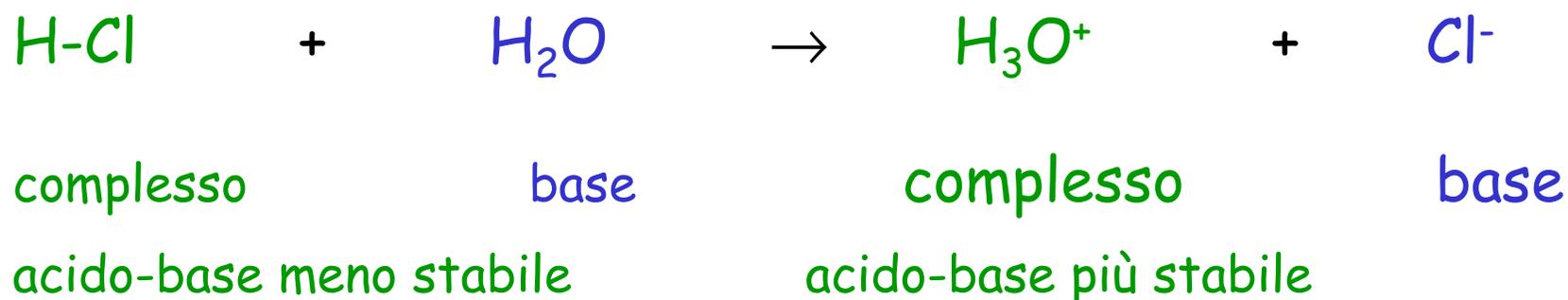


e la reazione fra BF_3 e NH_3 :



La basi di Brönsted sono anche basi di Lewis, ma gli acidi di Brönsted sono, negli schemi di Lewis, dei complessi di un acido con una base: l'acido è il protone e la base è la base coniugata di Brönsted.

Le reazioni acido-base di Brönsted sono, secondo gli schemi di Lewis, reazioni nelle quali due basi diverse (H_2O e Cl^- nell'esempio seguente) si contendono lo stesso acido (H^+), per formare il complesso acido-base più stabile (H_3O^+)

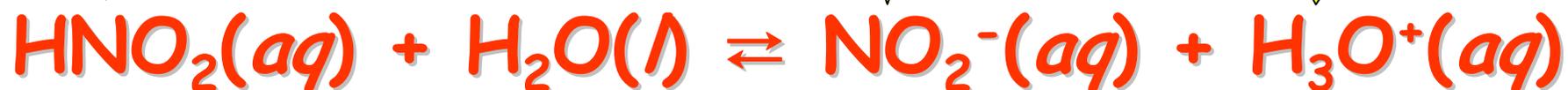


"coppie acido-base coniugati"

acido
nitroso

ione
nitrito

ione
idrossonio



acido 1

base 2

base 1

acido 2



ammoniaca

*ione
ammonio*

*ione
ossidrile*



base 1

acido 2

acido 1

base 2



Qualsiasi specie in cui un atomo di idrogeno sia legato ad un atomo molto elettronegativo recante una coppia elettronica non condivisa può manifestare un comportamento sia acido che basico. Questi composti sono detti **anfoteri** o **elettroliti anfoteri** (NH_3 , HS^- , ecc.)

I solventi che non partecipano a processi di trasferimento di protoni (benzene, n-esano, ecc.) sono definiti **aprotici**

Regola generale: *le reazioni di trasferimento di protoni (acido-base) tendono ad avvenire nel senso che porta alla formazione dell'acido e della base più deboli*

Equilibri ionici in soluzione acquosa

L'acqua, anche se purissima, rivela una conducibilità elettrica piccola ma misurabile che indica la presenza di ioni. Una ridotta frazione di molecole di acqua è dissociata in ioni:



Ionizzazione spontanea dell'acqua: **autoprotolisi** o **autoionizzazione** dell'acqua.

Costante di equilibrio della reazione di autoprotolisi dell'acqua:

$$K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

"equilibrio di auto-ionizzazione".

$$\frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_c$$

K_c , alla temperatura di 25 °C, vale $1,8\cdot 10^{-16}$ (moli/litro).

il numero delle molecole d'acqua dissociate è molto piccolo rispetto al numero di quelle complessive esso può essere trascurato e il numero delle molecole di acqua indissociate viene considerato praticamente uguale al numero totale delle molecole presenti.

Per ricavare il valore della concentrazione molare dell'acqua a 25 °C, basta quindi dividere il peso di 1 litro d'acqua (cioè in pratica un kilogrammo) per il peso di una mole d'acqua (18 grammi): arrotondando il risultato dell'operazione si ottiene 55,5 moli. Ora, la concentrazione di 55,5 moli per litro rimane costante se non cambia la temperatura, per cui possiamo inglobare questo valore in quello della costante di equilibrio scritta sopra, e si ottiene:

$$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8\cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1,008\cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

Il valore trovato (che può essere arrotondato a $1,0\cdot 10^{-14}$) è una costante che si chiama *prodotto ionico dell'acqua* e si indica con K_w .

Le molecole di acqua non dissociate sono presenti in grande eccesso $\Rightarrow [H_2O] \approx \text{cost}$:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18.08} \frac{g \cdot l^{-1}}{g \cdot mol^{-1}} = 55.5 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$T = \text{cost} \Rightarrow K' \cdot [H_2O]^2 = \text{cost} = K_w$$

$K_w \Rightarrow$ prodotto ionico dell'acqua

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$T = 25^\circ\text{C} \Rightarrow K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad [H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

in acqua pura

In soluzione acquosa

Ioni H_3O^+ \Rightarrow portatori del **carattere acido**

Ioni OH^- \Rightarrow portatori del **carattere basico**

L'acqua pura è chimicamente **neutra** perché le due specie H_3O^+ e OH^- hanno la stessa concentrazione.

$[H_3O^+] > [OH^-]$ $[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ la soluzione è **acida**

$[H_3O^+] < [OH^-]$ $[H_3O^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ la soluzione è **basica**

$[H_3O^+] = [OH^-]$ $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ la soluzione è **neutra**

Autoprotoneazione dell'acqua



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

A 25°C si ha $K_w = 10^{-14}$

Soluzione neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Soluzione acida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Soluzione basica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Soluzione neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$

Soluzione acida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_w}$; $[\text{OH}^-] < \sqrt{K_w}$

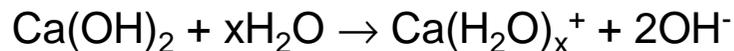
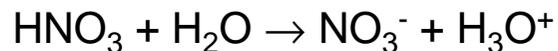
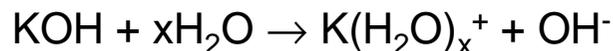
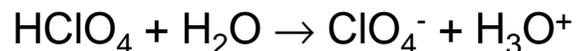
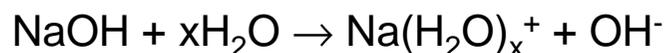
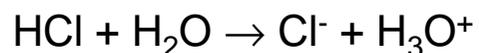
Soluzione basica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < \sqrt{K_w}$; $[\text{OH}^-] > \sqrt{K_w}$

Forza degli acidi e delle basi: acidi e basi forti

Non si può parlare di **forza di un acido** (tendenza a cedere protoni) o di **una base** (tendenza ad acquistare protoni) in senso assoluto, ma si può esprimere soltanto in riferimento ad un altro acido o ad un'altra base assunti come termini di confronto

Considerando soluzioni acquose il termine di riferimento é lo ione H_3O^+ per gli acidi e lo ione OH^- per le basi

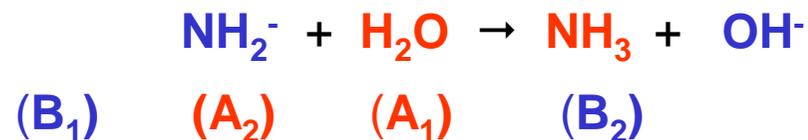
Tutti gli **acidi più forti di H_3O^+** si ionizzano **completamente** cedendo all'acqua il loro protone:



Gli acidi più forti di H_3O^+ in acqua appaiono tutti della stessa forza, a causa dell'**effetto livellante dell'acqua**. Per stabilire una scala di forza per essi è necessario considerare solventi che siano basi più deboli dell'acqua. La scala di acidità degli acidi forti più comuni è stata stabilita in CH_3COOH al 100% e risulta:



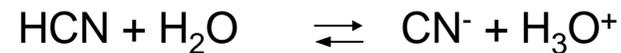
Analoghe considerazioni valgono per le **basi più forti** della base OH^- (NH_2^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, ecc.). Esse acquistano un protone dall'acqua ionizzandosi in modo completo:



Si può stabilire una scala relativa della forza degli acidi misurando le costanti di protolisi rispetto ad una coppia acido-base presa come riferimento la cui costante acida è posta uguale a 1

Acidi e basi deboli

Gli **acidi più deboli di H_3O^+** si ionizzano solo **parzialmente** in soluzione acquosa e danno origine ad un equilibrio la cui posizione è determinata dalla forza dell'acido rispetto a H_3O^+ , ad esempio:



Questi equilibri sono spostati verso sinistra, come deriva dai valori molto piccoli delle costanti di equilibrio

⇒ **costanti di ionizzazione** o **di dissociazione acida K_a** .

$$K_{a,CH_3COOH} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

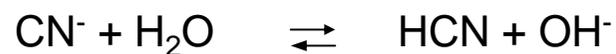
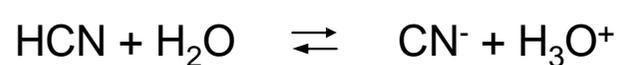
$$K_{a,HCN} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} = 4.9 \cdot 10^{-10}$$

Per le basi si parla di **costanti ionizzazione** o **di dissociazione basica K_b** .

Per una qualsiasi coppia acido-base coniugata si ha:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Esempio: HCN-CN⁻ (acido-base coniugata)

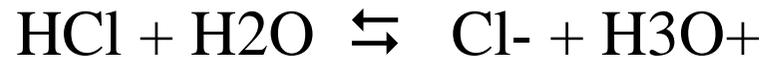


$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$


$$K_b = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Prendiamo il caso dell'acido cloridrico che in soluzione acquosa crea il seguente equilibrio:



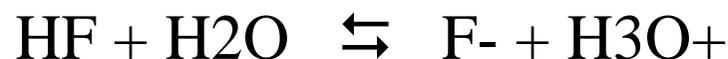
La **Ka di HCl è così alta** che l'equilibrio della reazione è tutto spostato a destra.



l'acqua ha una forte affinità per i protoni che sottrae all'acido formando ioni ossonio.

In realtà in soluzione sono presenti due basi in competizione per i protoni: H₂O e Cl⁻. In questo caso H₂O è una base più forte di Cl⁻ e pertanto è l'acqua ad appropriarsi dei protoni dell'acido che in questo modo si comporta da acido forte.

Prendiamo ora il caso di **HF**, un acido con una **Ka** piuttosto bassa ($K_a = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$):
l'equilibrio di dissociazione, questa volta, è spostato a sinistra:



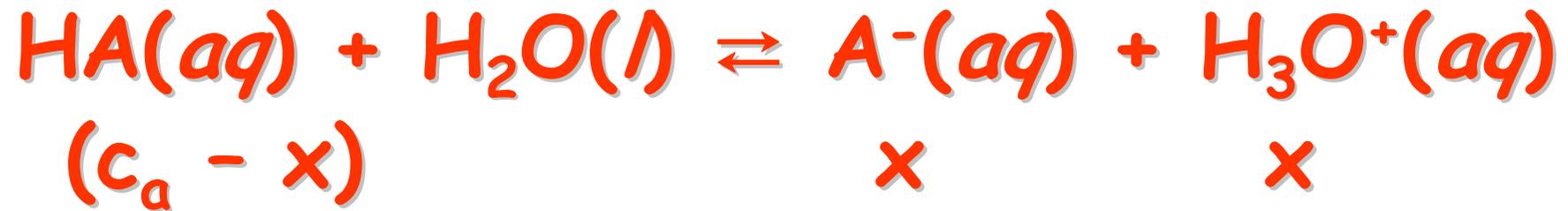
In questo esempio l'anione F^- è una base più forte di H_2O



i protoni saranno attratti più intensamente da F^- che dalle molecole di acqua;

la maggior parte dell'acido rimarrà quindi in soluzione sotto forma di molecole indissociate motivo per il quale diremo che HF è un acido debole.

Acido debole ($K_a < 1$) in concentrazione c_a



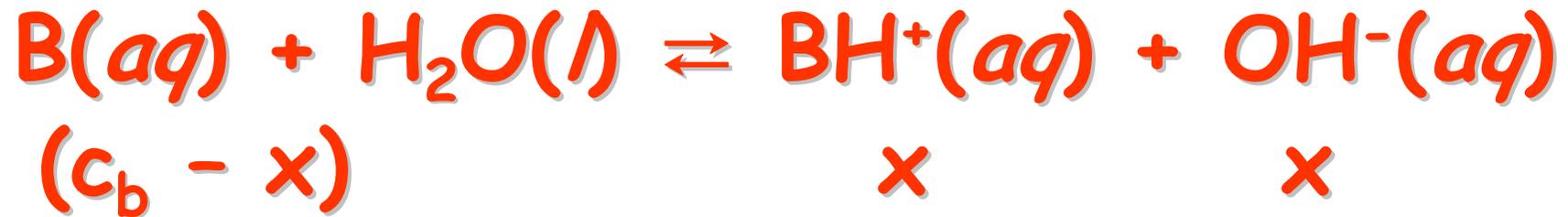
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{x^2}{(c_a - x)}$$

Se l'acido è così debole che $x \ll c_a$, allora:

$$[H_3O^+] = [A^-] \cong \sqrt{K_a c_a}$$

Base debole ($K_b < 1$) in concentrazione c_b



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \qquad K_b = \frac{x^2}{(c_b - x)}$$

Se la base è così debole che $x \ll c_b$, allora:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] \cong \sqrt{K_b c_b}$$

In tutti i casi, per una coppia acido-base coniugati si ha:

$$K_a K_b = K_w$$

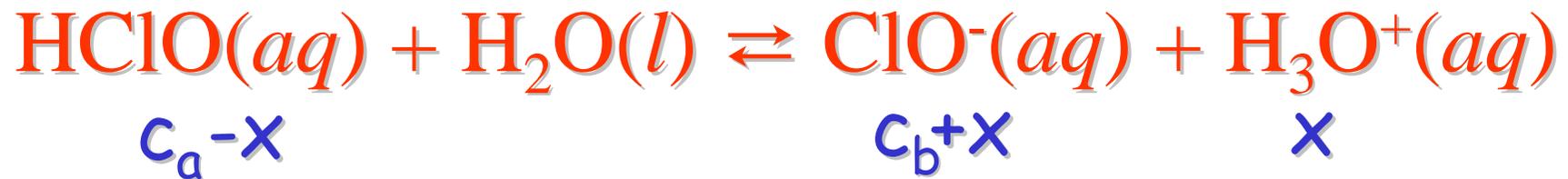
Per esempio, per la coppia $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{NH}_4^+]}[\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{NH}_3]}} \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{\cancel{[\text{NH}_4^+]}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Quando in una soluzione sono presenti sia un acido debole che la sua base coniugata...

per esempio:



con c_a e c_b in quantità paragonabili

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} = \frac{(c_b + x)x}{(c_a - x)}$$

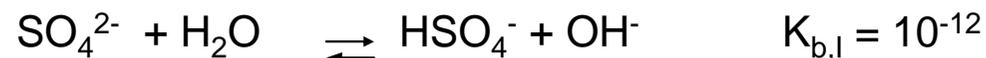
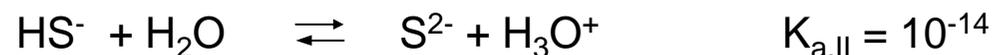
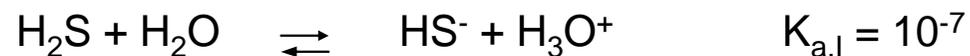
$$K_a \cong \frac{c_b[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_a}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \cong K_a \frac{c_a}{c_b} \quad \text{se } x \ll c_a \text{ e } x \ll c_b$$

Acidi e basi poliprotici

Un acido è detto **monoprotico** se può liberare un solo protone e **poliprotico** se può liberarne più di uno (**diprotico**, **triprotico**, ecc.)

Una base è detta **monoprotica** se può fissare un solo protone e **poliprotica** se può fissarne più di uno (**diprotica**, **triprotica**, ecc.)

Esempi:



Regola generale: *i successivi stadi sono caratterizzati da costanti di equilibrio via via decrescenti.*

8 - Acidi e basi poliprotici.

Specie che cedono o accettano più di un protone sono dette poliprotiche



8b- Acidi e basi poliprotici.

L'acido fosforico (H_3PO_4) è un acido triprotico:



8c -Acidi e basi poliprotici.



IDROLISI DEI SALI

(reazioni acido-base degli ioni formati per dissociazione elettrolitica)



in acqua non dà
reazioni acido-base

Cl⁻ è la base coniugata di HCl, ma quest'ultimo è un acido così forte che Cl⁻ è una base con forza praticamente nulla

Idrolisi

Quando un sale viene disciolto in acqua, la soluzione risultante può essere neutra, acida o basica in funzione della forza relativa dell'acido e della base di cui è formato il sale.

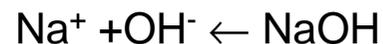
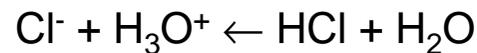
Sali formati da un acido forte e da una base forte

Esempio: NaCl (sale formato dalla base forte NaOH e dall'acido forte HCl)

In soluzione acquosa: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Cl^- è una base debole coniugata all'acido forte HCl

Na^+ è un acido debole coniugato alla base forte NaOH



La presenza in soluzione di ioni Cl^- e Na^+ non influisce sull'equilibrio di dissociazione dato che essi non sono in grado di sottrarre ioni H_3O^+ o OH^- al sistema: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ (pH = 7)

Idrolisi

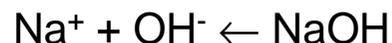
Sali formati da un acido debole e da una base forte

Esempio: **NaCN** (sale formato dalla base forte **NaOH** e dall'acido debole **HCN**)

In soluzione acquosa: $\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$

CN^- é una base forte coniugata all'acido debole **HCN**

Na^+ é un acido debole coniugato alla base forte **NaOH**



L'eccesso di ioni OH^- rende basica la soluzione: $\text{pH} > 7$.

Idrolisi

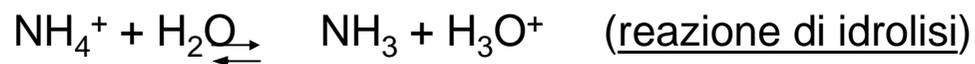
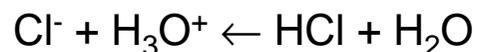
Sali formati da un acido forte e da una base debole

Esempio: NH_4Cl (sale formato dalla base debole NH_3 e dall'acido forte HCl)

In soluzione acquosa: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Cl^- é una base debole coniugata all'acido forte HCl

NH_4^+ é un acido forte coniugato alla base debole NH_3



L'eccesso di ioni H_3O^+ rende acida la soluzione: $\text{pH} < 7$.

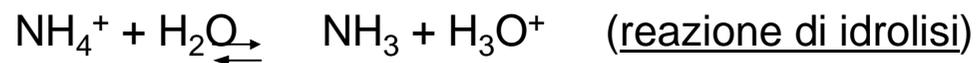
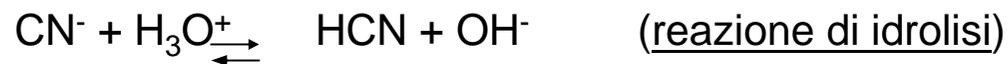
Idrolisi

Sali formati da un acido debole e da una base debole

Esempio: NH_4CN (sale formato dalla base debole NH_3 e dall'acido debole HCN)

In soluzione acquosa: $\text{NH}_4\text{CN} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$

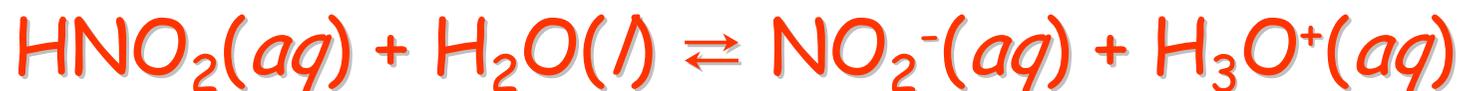
CN^- è una base forte coniugata all'acido debole HCN
 NH_4^+ è un acido forte coniugato alla base debole NH_3



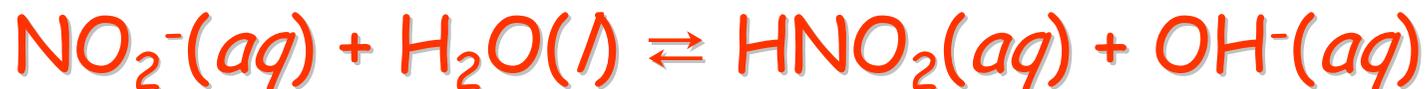
La soluzione sarà acida o basica in funzione delle costanti di dissociazione $K_{a,\text{HCN}}$ e K_{b,NH_3}




NO₂⁻ è la base coniugata di HNO₂, e quest'ultimo è un acido debole quindi...



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$



$$K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

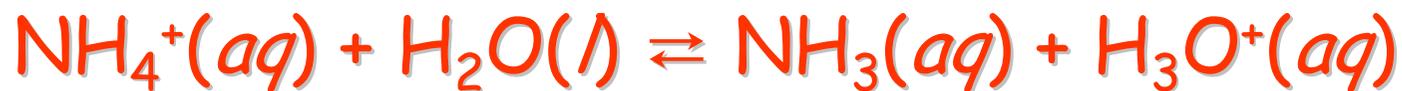
IDROLISI BASICA



*NH₄⁺ è l'acido coniugato di NH₃,
e quest'ultimo è una base debole
quindi...*



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

IDROLISI ACIDA

Riepilogo:

Acido debole: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{K_a c_a}$

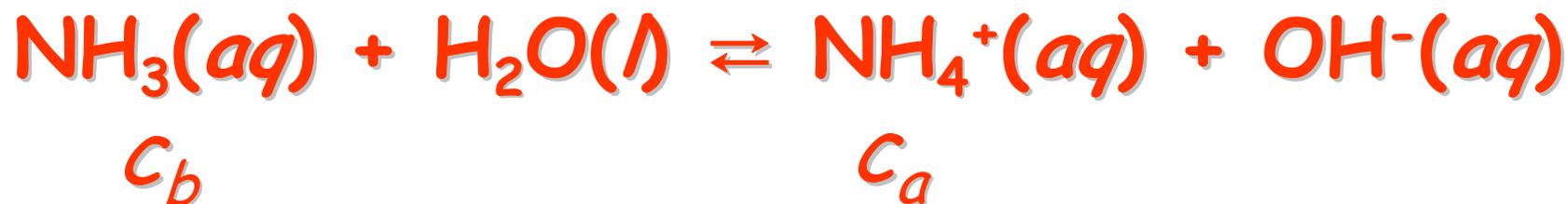
Base debole: $[\text{OH}^-] \cong \sqrt{K_b c_b}$

Idrolisi acida: $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_b} c_s}$

Idrolisi basica: $[\text{OH}^-] \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_s}$

Un soluzione con un acido debole e la sua base coniugata, con c_a e c_b in quantità paragonabili, è un tampone.

Per esempio:



L'aggiunta di una piccola quantità di acido sposta la reazione a destra

L'aggiunta di una piccola quantità di base sposta la reazione a sinistra

Il pH non cambia molto in ambedue i casi

pH

Il carattere acido, basico o neutro di una soluzione può essere indicato mediante il valore di $[H_3O^+]$.

Per comodità le concentrazioni vengono espresse in **scala logaritmica** introducendo la funzione **pH**

$$pH = -\text{Log}_{10} [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7}$$

$$pH < 7$$

soluzione **acida**

$$[H_3O^+] < 1 \cdot 10^{-7}$$

$$pH > 7$$

soluzione **basica**

$$[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

soluzione **neutra**

La funzione **pOH** può essere impiegata per esprimere la concentrazione degli ioni OH⁻:

$$pOH = -\text{Log}_{10} [OH^-]$$

$$pK_w = -\text{Log}_{10} K_w = -(\text{Log}_{10} [H_3O^+] + \text{Log}_{10} [OH^-]) = pH + pOH$$

Per una qualsiasi soluzione acquosa a 25°C:

$$pH + pOH = 14$$

pH

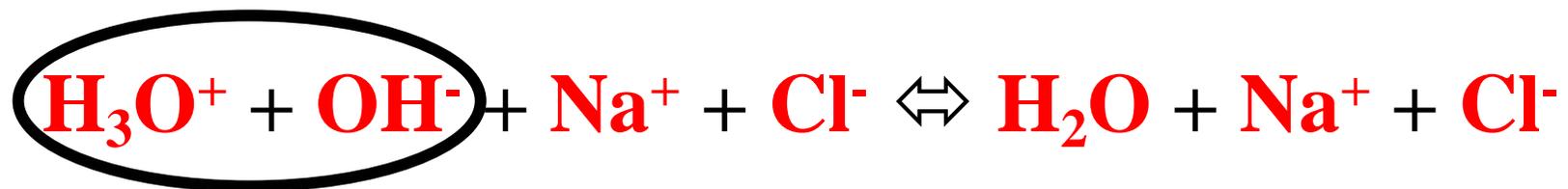
- Il **pH** dell'acqua deve avere valori compresi tra **6,5** ed **8,5**
- Quando si esce da questo ambito si hanno varie conseguenze sia dovute ad un aumento della capacità corrosiva dell'acqua sia nei confronti della sostenibilità della vita acquatica ad iniziare dalle forme più complesse come i pesci che risultano essere più sensibili all'acidità.

pH

- Il sistema più semplice per riportare il **pH** a **7** è quello di aggiungere un acido ad una soluzione basica o viceversa:



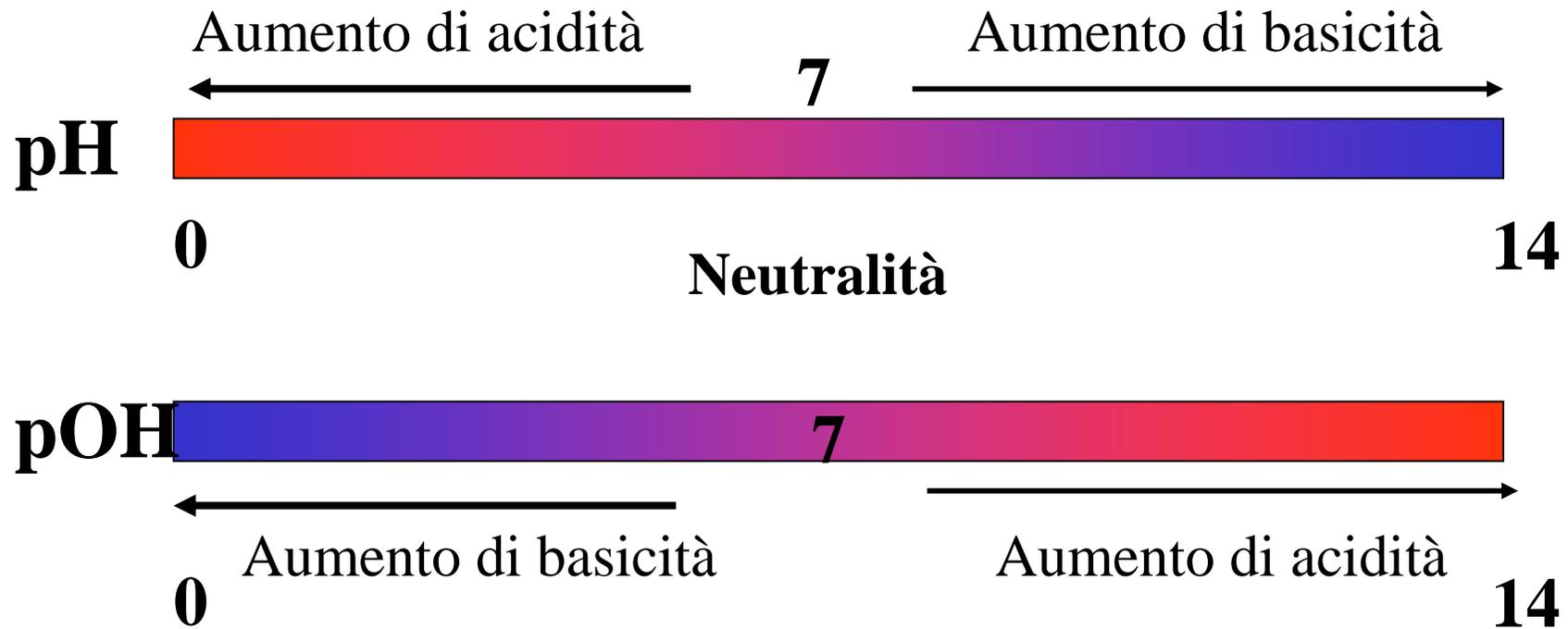
- In soluzione acquosa:

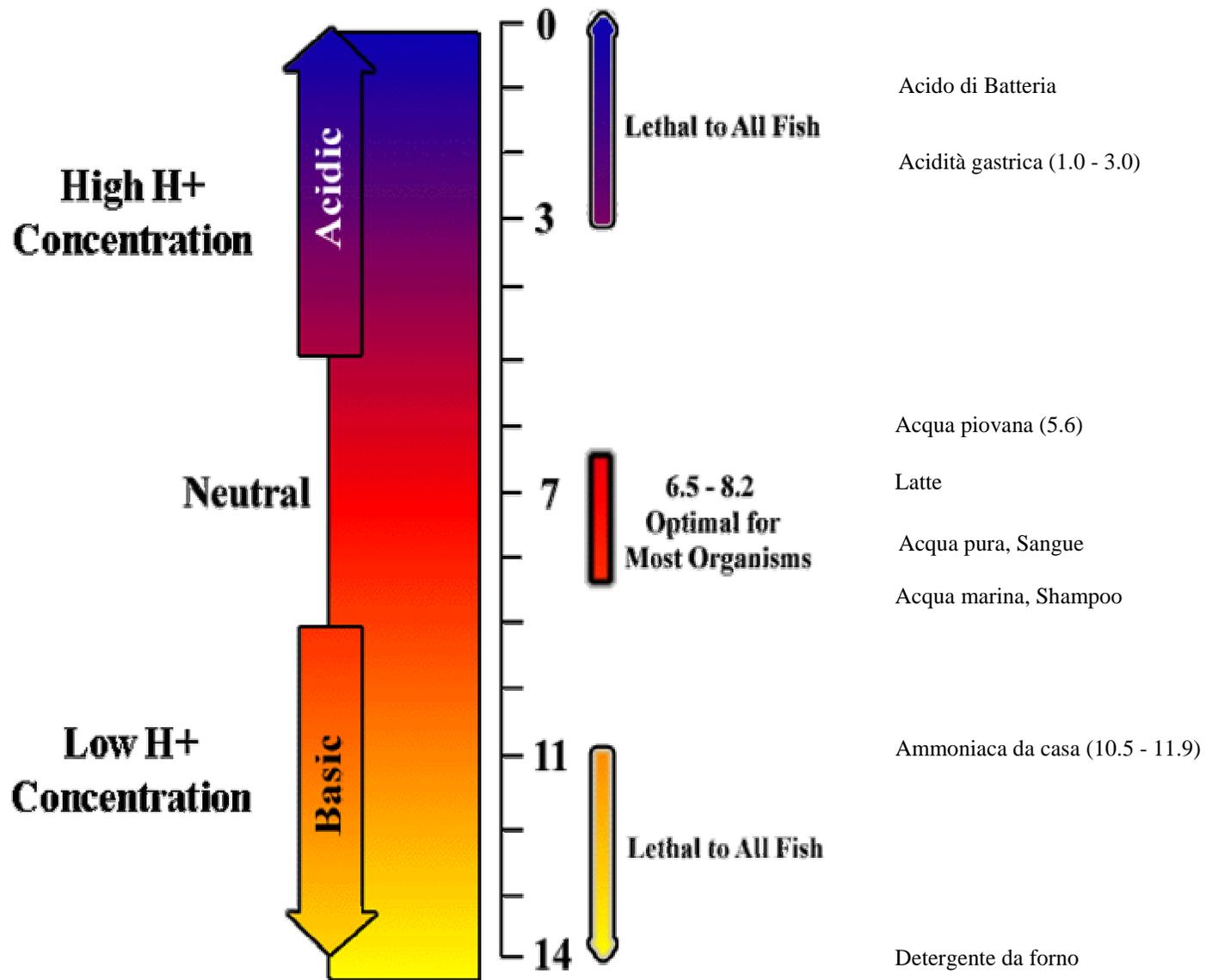


Il **pH** torna a **7** ma l'acqua risulta “salata”.

pH and pOH

Il pH e/o pOH è la misura dell'acidità o della basicità di una soluzione acquosa.



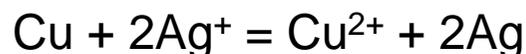


Strumenti di misura del pH

- Carta da pH
- pH-metro
 - Richiede tre tamponi (pH 4, 7, 10) con una precisione di ± 0.2 unità di pH
- Questi strumenti richiedono che il campione acquoso possieda valori di conduttività maggiori di 200 Microsiemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) per lavorare correttamente. Nell'acqua marina, i valori di conduttività sono molto maggiori.

Una reazione di ossidoriduzione può essere realizzata per via *chimica* o per via *elettrochimica*.

Nel primo caso la reazione di ossidoriduzione avviene per mescolamento dei reagenti, e quindi per trasferimento diretto degli elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce. Un esempio classico è quello del sistema costituito da una lamina di rame metallico immersa in una soluzione contenente ioni Ag^+ . Nella reazione spontanea

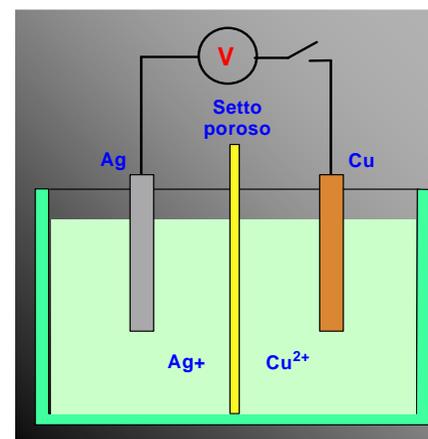


Il rame passa in soluzione come Cu^{2+} mentre gli ioni Ag^+ si depositano sul rame come argento metallico.

Nel secondo caso le due semireazioni



sono separate nello spazio in una *cella elettrochimica*, cioè in un sistema che non consente il contatto diretto tra i reagenti.

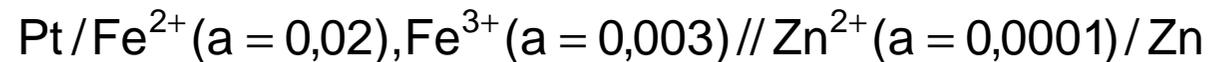
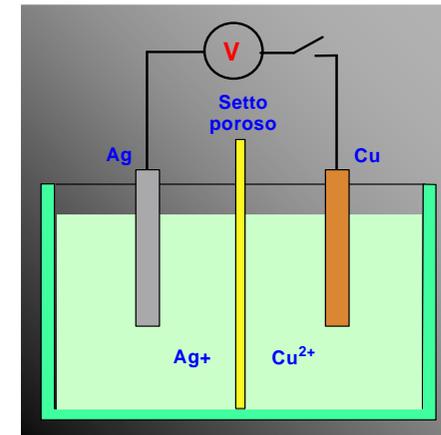


Per definizione *anodo* e *catodo* sono gli elettrodi dove avvengono l'*ossidazione* e, rispettivamente, la *riduzione*. La *differenza di potenziale* ai capi dei due elettrodi, ΔV , misurata mediante un voltmetro inserito nel circuito esterno, è la manifestazione della diversa tendenza dei due metalli a passare in soluzione.

Le celle elettrochimiche possono essere

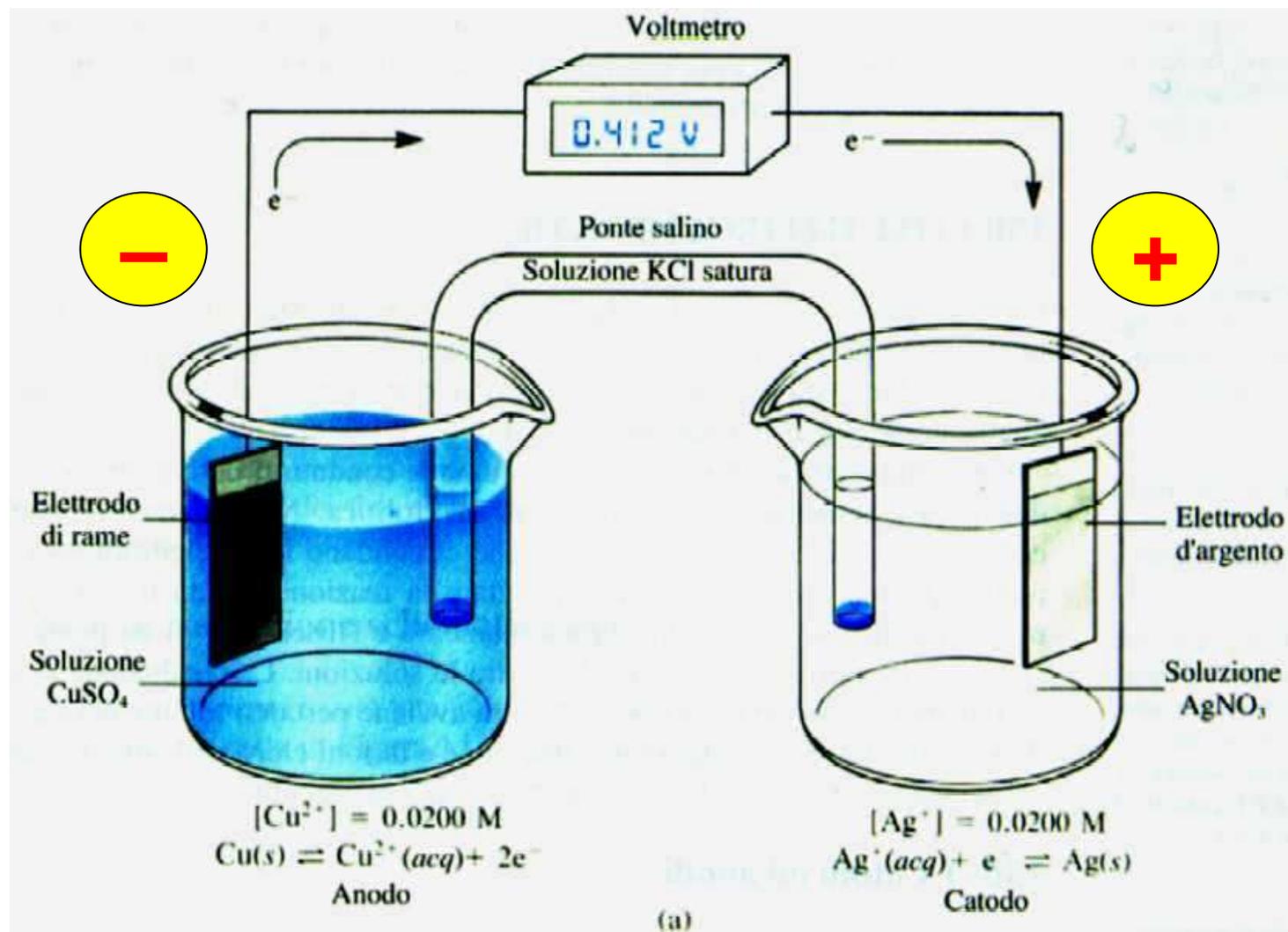
- galvaniche (o voltaiche), ovvero spontanee
- elettrolitiche, ovvero non spontanee

Rappresentazione schematica delle celle:

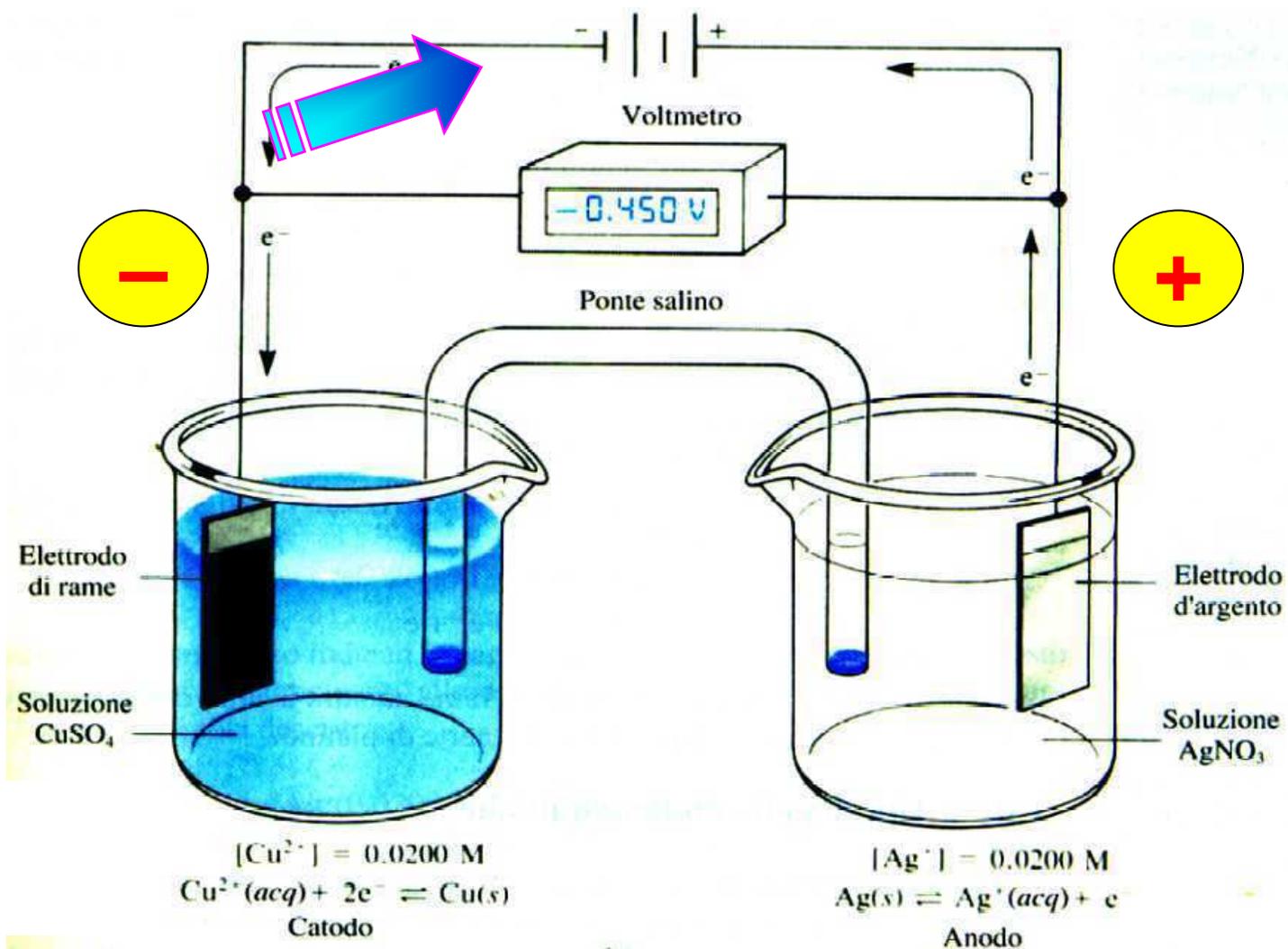


/ indica un cambiamento di fase

// indica un ponte salino



Cella galvanica (spontanea)



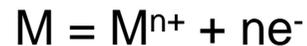
Cella elettrolitica (non spontanea)

Origine dei potenziali elettrodi

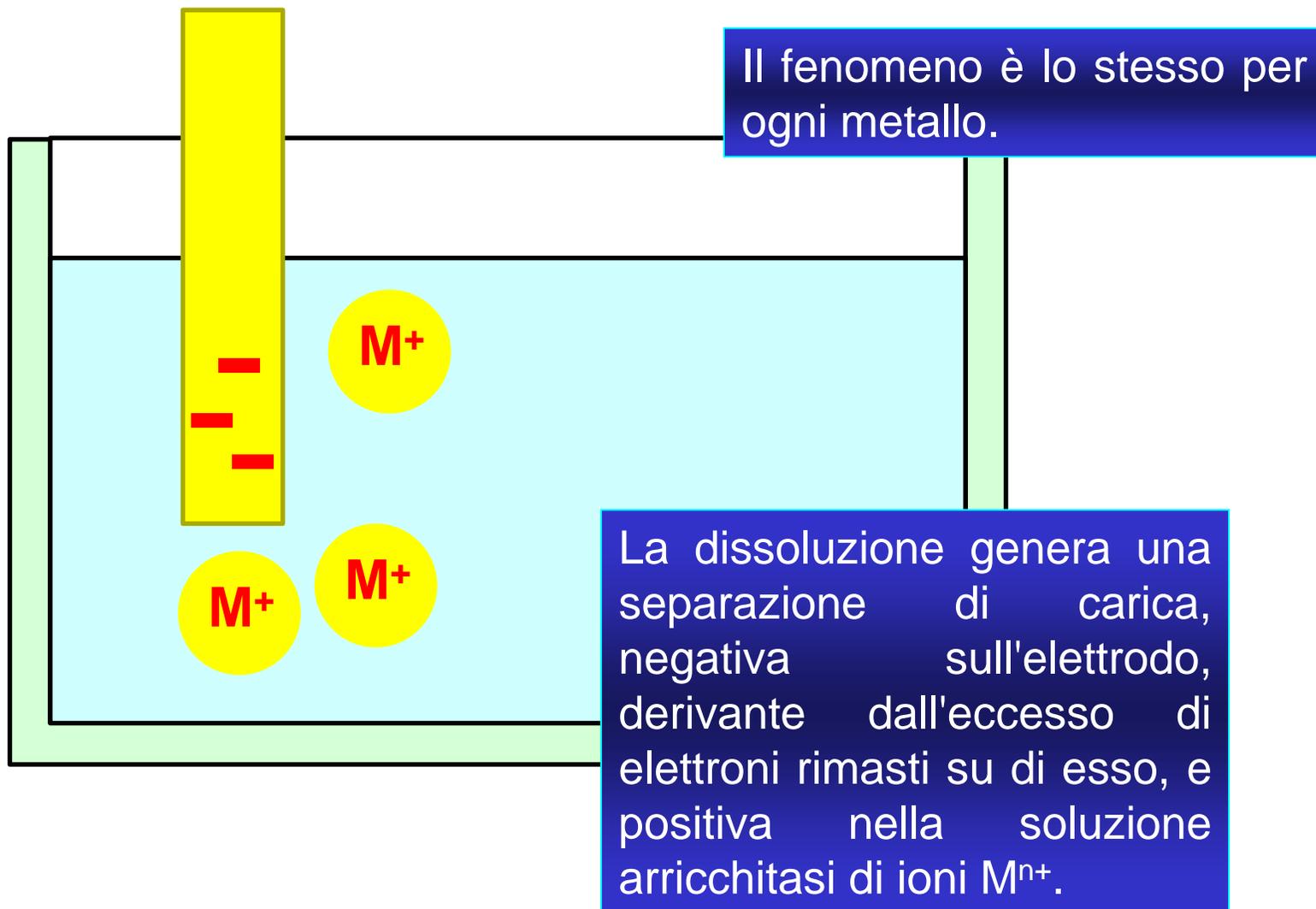
In un conduttore elettrolitico (soluzione) attraversato da una corrente elettrica la carica è trasportata per mezzo di un flusso di *ioni*. In un conduttore metallico attraversato da una corrente elettrica la carica è trasportata per mezzo di un flusso di *elettroni*.

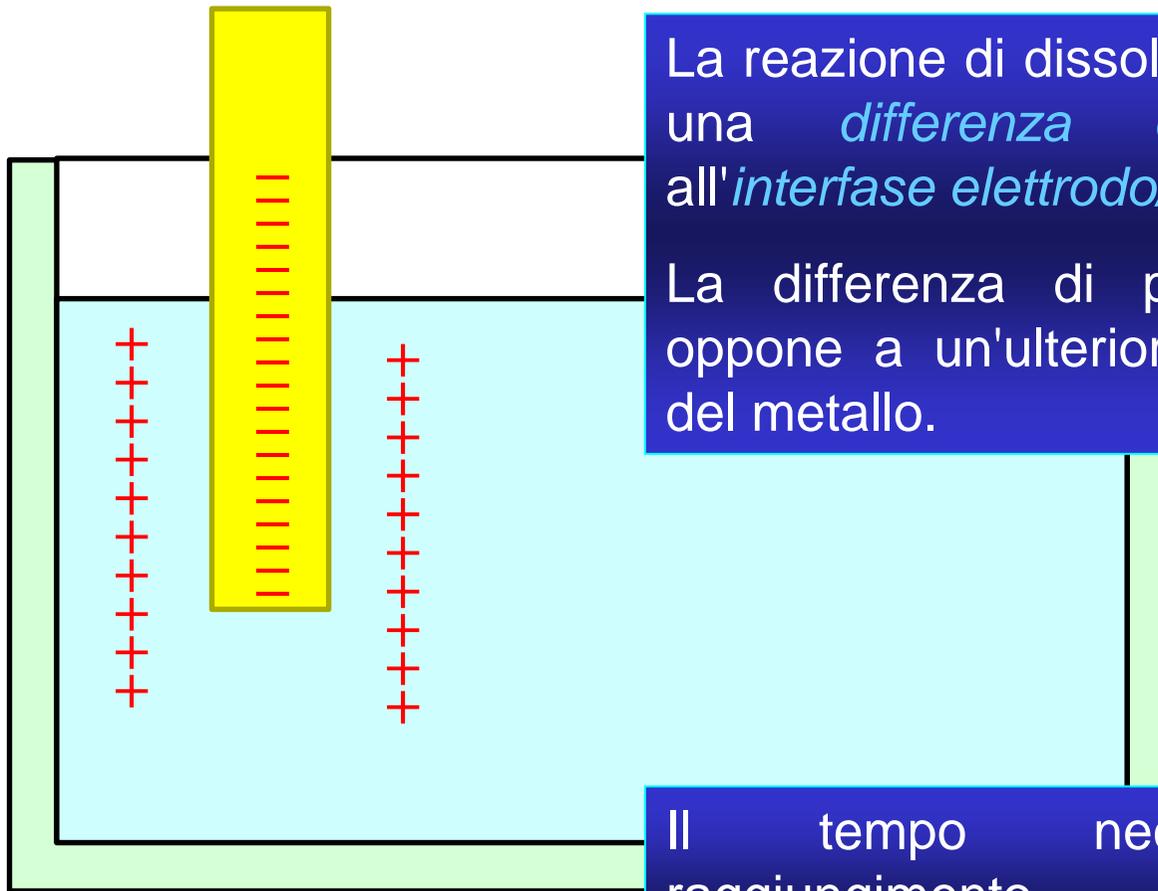
All'interfase tra un conduttore metallico e un conduttore elettrolitico, cioè alla superficie di un elettrodo, il trasporto di carica avviene mediante trasferimento di elettroni tra i due diversi conduttori, cioè per mezzo di una reazione elettrodica.

Quando un elettrodo metallico è immerso in acqua, esso tende a passare in soluzione



La dissoluzione genera una separazione di carica, negativa sull'elettrodo, derivante dall'eccesso di elettroni rimasti su di esso, e positiva nella soluzione arricchitasi di ioni M^{n+} .



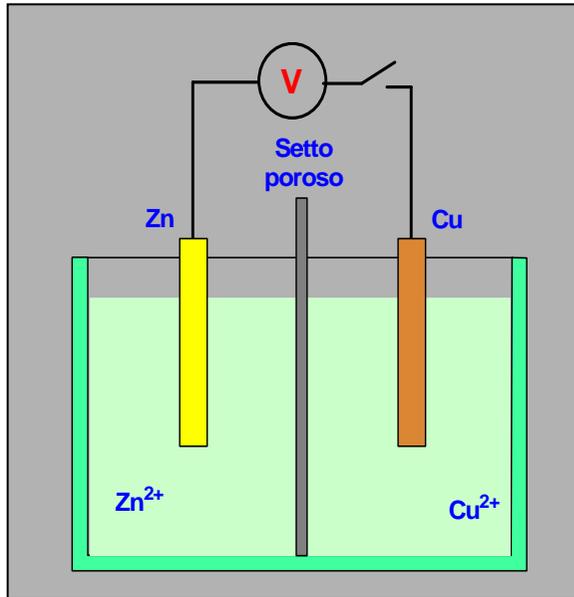


La reazione di dissoluzione genera una *differenza di potenziale* all'*interfase elettrodo/soluzione*.

La differenza di potenziale si oppone a un'ulteriore dissoluzione del metallo.

Il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio all'interfase elettrodo/soluzione è generalmente dell'ordine del μs .

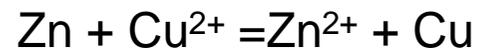
Immaginiamo di immergere una lamina di Zn in una soluzione di solfato di Zn ed una di Cu in una soluzione di solfato di Cu (pila Daniell).



Le due soluzioni sono collegate *eletttricamente* mediante il setto poroso, s, che permette il trasferimento delle cariche tra di esse nonostante non siano a contatto. Gli elettrodi sono collegati tra loro mediante un conduttore metallico esterno ed un interruttore.

Inizialmente lasciamo aperto l'interruttore e quindi il circuito esterno.

Entrambi i metalli tendono a passare in soluzione: si generano due differenze di potenziale, una a ciascuna interfase elettrodo/soluzione, che si oppongono all'ulteriore dissoluzione dei due metalli. La reazione chimica



non può procedere in quanto i reagenti non possono scambiarsi gli elettroni.

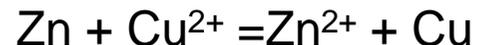
Se però chiudiamo il circuito lo zinco, che ha una maggior tendenza a passare in soluzione del rame, può ossidarsi



passando in soluzione. Gli elettroni accumulati sull'elettrodo di zinco fluiscono attraverso il circuito esterno e arrivano sull'elettrodo di rame, dove provocano la riduzione degli ioni Cu^{2+}



Quindi, nella cella galvanica così realizzata la reazione spontanea è la reazione

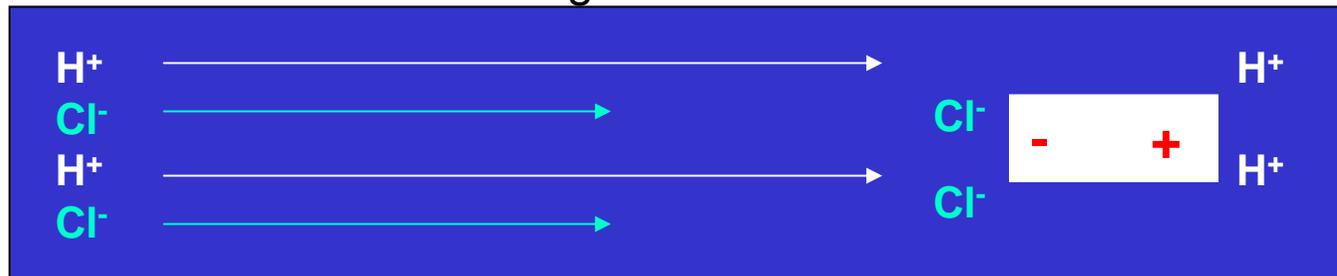


Al passaggio di cariche elettriche negative (elettroni) dallo zinco al rame nel circuito esterno corrisponde un uguale flusso netto di cariche negative (ioni) in soluzione, dall'elettrodo di rame a quello di zinco o, se si preferisce, un uguale flusso netto di cariche positive (ioni) dall'elettrodo di zinco a quello di rame. La reazione può procedere fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

POTENZIALE DI GIUNZIONE LIQUIDA

Immaginiamo di mettere a contatto due soluzioni di HCl a diversa concentrazione senza provocarne il mescolamento, e di poter osservare la diffusione degli ioni idrogeno e cloruro dalla soluzione più concentrata alla più diluita.

Immediatamente dopo il contatto, gli ioni H^+ e Cl^- cominceranno a diffondere dalla soluzione più concentrata a quella più diluita. Dato che gli ioni idrogeno hanno una *mobilità*, u , maggiore (a $25^\circ C$, $u_H = 362,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ e $u_{Cl} = 79,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$) essi sopravanzano gli ioni cloruro nel moto diffusivo: si genera una separazione di carica, positiva verso la soluzione più diluita e negativa verso la più concentrata. Tale separazione di carica si oppone all'ulteriore diffusione degli ioni.

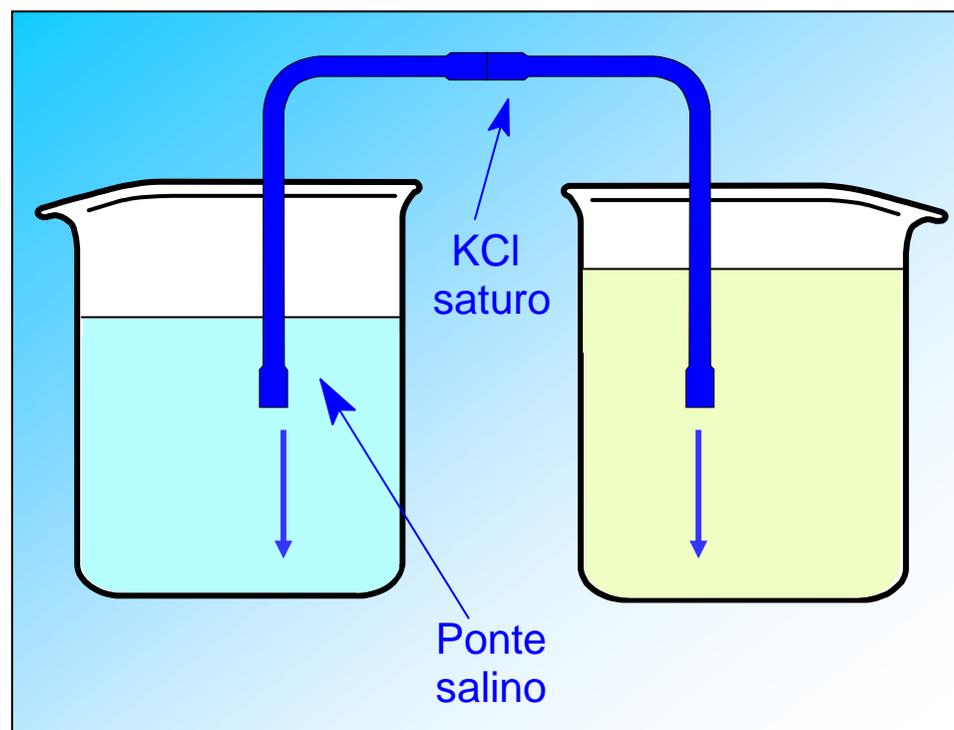


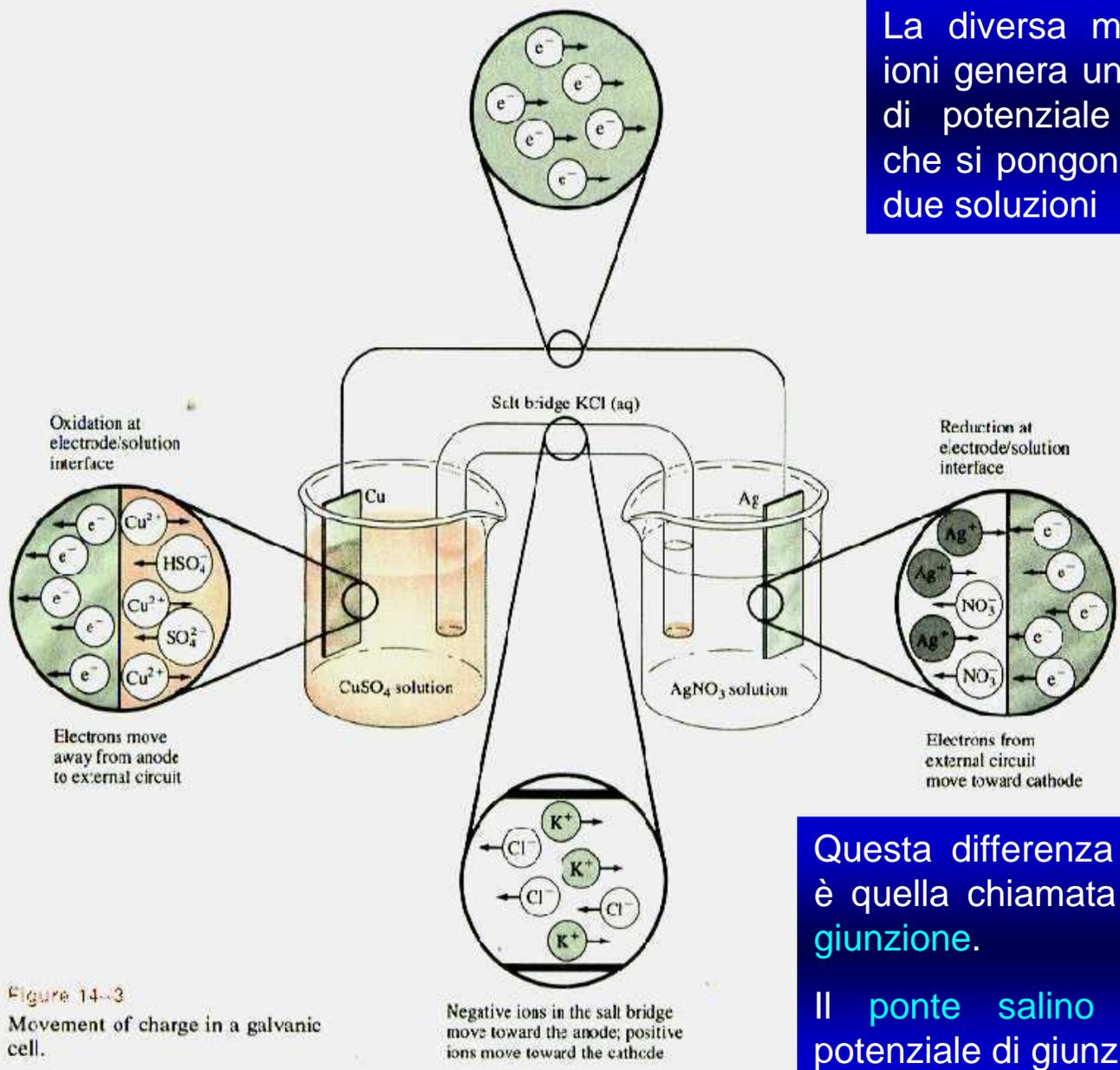
La differenza di potenziale associata alla separazione di carica viene chiamata *potenziale di giunzione liquida*.

Un *ponte salino* è un dispositivo idoneo a diminuire il potenziale di giunzione liquida. Il più semplice consiste in un tubo a U riempito di un gel contenente un sale concentrato costituito da ioni aventi mobilità quasi uguale (per esempio KCl: si confronti la mobilità dello ione potassio $u_K = 76,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, con quella sopra riportata del cloruro) e chiuso alle estremità da setti porosi.

Quando due soluzioni sono collegate mediante un ponte salino, la diffusione avviene prevalentemente dal ponte salino verso l'esterno.

Dato che gli ioni del ponte hanno praticamente la stessa mobilità, il potenziale di giunzione liquida, a ciascuna estremità del tubo a U, risulta minore di quello che si sarebbe verificato per contatto diretto tra le due soluzioni.





La diversa mobilità degli ioni genera una differenza di potenziale ogni volta che si pongono a contatto due soluzioni

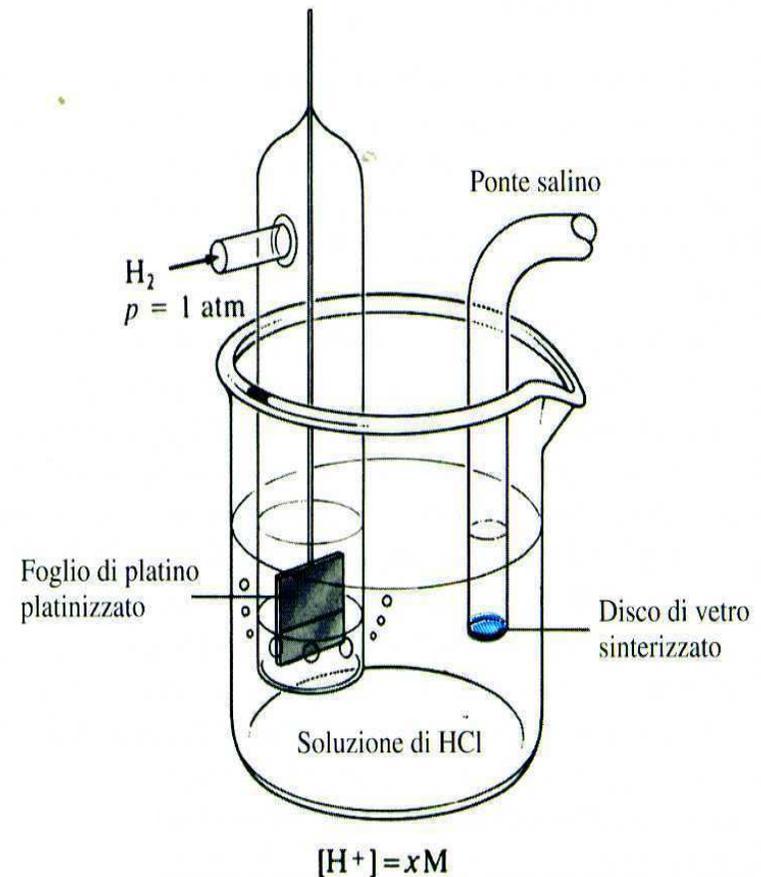
Questa differenza di potenziale è quella chiamata **potenziale di giunzione**.
 Il **ponte salino** minimizza il potenziale di giunzione.

Figure 14-3
 Movement of charge in a galvanic cell.

Il potenziale elettrodico *assoluto* di una semicella non può essere misurato in quanto, per effettuare la misurazione, devono essere utilizzati due contatti elettrici e quindi due semicelle, a ciascuna delle quali deve avvenire una reazione di ossidoriduzione: gli strumenti di misura sono in grado di misurare solo *differenze* di potenziale.

E' però possibile attribuire un valore *relativo* ai potenziali elettrodici assegnando arbitrariamente il valore 0,000 V, a *qualsiasi temperatura*, ad una semicella particolare.

L'elettrodo prescelto è quello standard a idrogeno (SHE o *standard hydrogen electrode*) ed al suo potenziale sono riferiti i valori di tutte le altre semicelle.



Nella serie elettrochimica così definita i potenziali elettrodi standard delle semicelle Zn/Zn^{2+} e Cu/Cu^{2+} sono uguali a $-0,763 \text{ V}$ e $+0,337 \text{ V}$ a 25°C , rispettivamente.

La misurazione della differenza di potenziale di una cella deve essere effettuata senza far passare corrente attraverso di essa, in caso contrario durante la misurazione avverrebbero reazioni elettrodeiche che porterebbero alla variazione delle attività degli analiti, e quindi alla variazione del potenziale di cella stesso.

Le misurazioni condotte a corrente nulla, o comunque in pratica trascurabile, sono dette *misurazioni potenziometriche*.

Equazione di Nernst

L'equazione di Nernst permette di calcolare il potenziale di un elettrodo, o la differenza di potenziale ai capi di una cella elettrochimica, in funzione delle attività delle specie coinvolte nel processo ossidoriduttivo. Per una semicella:

$$V = V^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{rid}}}$$

R è la costante universale dei gas, uguale a 8,314 J/(mole K), T è la temperatura assoluta, n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione da ogni mole di reattivo e F è il Faraday, cioè la carica associata ad una mole di elettroni (96485 C).

Per una cella:

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{cat}} - V_{\text{an}} = \\ &= V^\circ_{\text{cat}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{rid}}} \right]_{\text{cat}} - V^\circ_{\text{an}} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{rid}}} \right]_{\text{an}} \\ \Delta V &= \Delta V^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{rid}_{\text{an}}}}{a_{\text{rid}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{ox}_{\text{an}}}} \end{aligned}$$

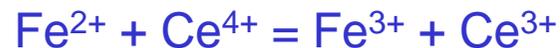
Sostituendo i valori delle varie costanti si ottiene

$$\Delta V = \Delta V^\circ + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{n \cdot 96485} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{rid}_{\text{an}}}}{a_{\text{rid}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{ox}_{\text{an}}}} = \Delta V^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{rid}_{\text{an}}}}{a_{\text{rid}_{\text{cat}}} \cdot a_{\text{ox}_{\text{an}}}}$$

Normalmente, almeno a livello didattico, nell'equazione di Nernst sono usate le concentrazioni:

$$V = V^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{rid}}}$$

e quindi, per la reazione



si può scrivere

$$\begin{aligned} \Delta V &= (V^\circ_{\text{Ce}} - V^\circ_{\text{Fe}}) + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{C_{\text{Ce}^{4+}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}} = \\ &= \Delta V^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{C_{\text{Ce}^{4+}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}} \end{aligned}$$

Le forze elettromotrici hanno invece un segno correlato alla termodinamica delle semireazioni.

In termodinamica la forza elettromotrice standard di una reazione è correlata alla variazione di energia libera standard mediante la relazione

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

Dato che il ΔG° è negativo per una reazione spontanea e positivo in caso contrario, ΔE° è positiva per una reazione spontanea e negativa in caso contrario.

Si può allora scegliere *a priori* di scrivere tutte le reazioni della serie elettrochimica come reazioni di riduzione oppure come reazioni di ossidazione.

Si hanno così due serie elettrochimiche di forze elettromotrici, quella delle forze elettromotrici standard di riduzione, E°_{rid} , e quella delle forze elettromotrici standard di ossidazione, E°_{oss} .

Per una certa semicella, $V = E^\circ_{\text{rid}} = -E^\circ_{\text{oss}}$.

- V° è indipendente dal numero di moli di reagenti e di prodotti che compaiono nella semireazione bilanciata. Perciò, il potenziale elettrodico standard per la semireazione.



non cambia se si sceglie di scrivere la reazione nel seguente modo



$$\begin{aligned} V &= 0,771 + \frac{0,059}{1} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \\ &= 0,771 + \frac{0,059}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \end{aligned}$$

- Un valore positivo di V° indica che quando la semicella alla quale si riferisce è collegata allo SHE, la reazione spontanea è quella di riduzione.
- V° dipende dalla temperatura! Il potenziale standard indipendente dalla temperatura è quello dell'elettrodo standard a idrogeno.

IL POTENZIALE ELETTRODICO FORMALE, V°

Il calcolo delle differenze di potenziale ai capi di una cella galvanica è già stato presentato in precedenza.

È facile osservare che

$$\begin{aligned} V &= V^\circ + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{rid}}} = \\ &= V^\circ + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{rid}}} + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{rid}}} = \\ &= V^{\circ'} + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{rid}}} \end{aligned}$$

Pertanto, il potenziale formale, V° , è un potenziale corretto in modo da poter usare le concentrazioni al posto delle attività, ma può essere usato solo nelle condizioni di forza ionica compatibili con i coefficienti di attività in esso inglobati. Per es., il V° della coppia Ag/Ag⁺ in HClO₄ 1,0 M è 0,792 V e non 0,799 V.

RELAZIONE TRA POTENZIALE ELETTRODICO E ATTIVITÀ DEGLI ELETTRONI

Si consideri la semireazione generica



alla quale competono la costante di equilibrio e l'equazione di Nernst

$$K = \frac{a_{\text{Rid}}}{a_{\text{Oss}} \cdot a_e^n} \qquad V = V^\circ + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot \log \frac{a_{\text{Oss}}}{a_{\text{Rid}}}$$

$$\log \frac{a_{\text{Oss}}}{a_{\text{Rid}}} = npe - \log K \qquad V = V^\circ + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \cdot [npe - \log K]$$

$$V^\circ = 2,3 \frac{RT}{nF} \log K$$

$$V = \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \log K + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} npe - \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \log K = \frac{2,3RT}{F} pe$$


Quindi
$$V = \frac{2,3RT}{F} pe \quad e \quad V^\circ = \frac{2,3RT}{F} pe^\circ$$

Allora
$$pe = pe^\circ + \frac{1}{n} \log \frac{a_{Oss}}{a_{Rid}}$$

Quindi il potenziale corrisponde a $0,059 \cdot pe$ così come il pH corrisponde a pa_{H^+} .

Tanto più il potenziale è positivo, tanto minore è l'attività degli elettroni, e quindi tanto maggiore sarà la tendenza a ridursi.

Tanto più il potenziale è negativo, tanto maggiore è l'attività degli elettroni, e quindi tanto maggiore sarà la tendenza ad ossidarsi.

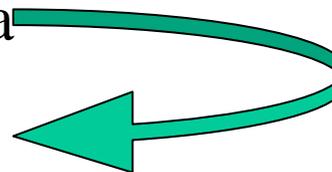
In Tabella sono riportati i valori dei potenziali elettrodi e di pe delle due semicelle della pila Daniell:

	V°	pe°
Cu^{2+}/Cu	0,337	5,71
Zn^{2+}/Zn	-0,763	-12,91



Tale potenziale può essere calcolato da

Equazione di Nernst



$$-(dG)_{T,P} = -(\Delta G)_{T,P} \cdot d\xi = E \cdot n \cdot F \cdot d\xi$$

$$E = -\frac{(\Delta G)_{T,P}}{nF} \quad (1)$$

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G^\circ)_T + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G^\circ)_T + RT \ln \frac{a_{Oss1}^c \cdot a_{Rid2}^d}{a_{Rid1}^a \cdot a_{Oss2}^b}$$

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G^\circ)_T + RT \ln Q \quad (2)$$

(1) - (2) →

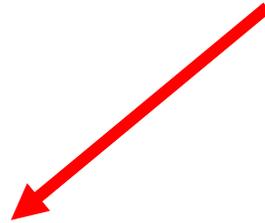
$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Equazione di Nernst

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

f.e.m. standard

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

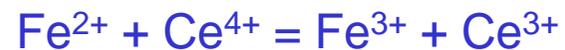


$\ln Q$ è il rapporto delle concentrazioni di ioni H^+

Se la concentrazione di ioni H^+ di una delle soluzioni è fissa, il potenziale sarà proporzionale al pH dell'altra soluzione

CALCOLO DELLE COSTANTI DI EQUILIBRIO REDOX

Consideriamo ancora la reazione



alla quale compete l'equazione di Nernst

$$\Delta V = (V^\circ_{\text{Ce}} - V^\circ_{\text{Fe}}) + \frac{0,0591}{1} \cdot \log \frac{C_{\text{Ce}^{4+}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Ce}^{3+}} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}}$$

All'equilibrio, $\Delta V = 0$ e quindi

$$\Delta V^\circ = 2,3 \frac{RT}{nF} \log(K_{\text{eq}})$$

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELETTRODI

Gli elettrodi impiegati per la misurazione dell'attività di un certo analita sono chiamati **elettrodi indicatori**.

Per misurarne il potenziale, gli elettrodi indicatori devono essere accoppiati ad un elettrodo di riferimento, cioè ad un elettrodo a potenziale noto, V_{rif} , in modo che dal valore sperimentale della differenza di potenziale misurata ai capi della cella elettrochimica così realizzata, ΔV , si possa risalire per differenza al potenziale dell'elettrodo indicatore.

Gli elettrodi di riferimento ideali dovrebbero avere un potenziale noto e costante (anche qualora la cella sia attraversata da una corrente elettrica di bassa intensità) oltre che indipendente dalla composizione della soluzione in cui deve essere immerso.

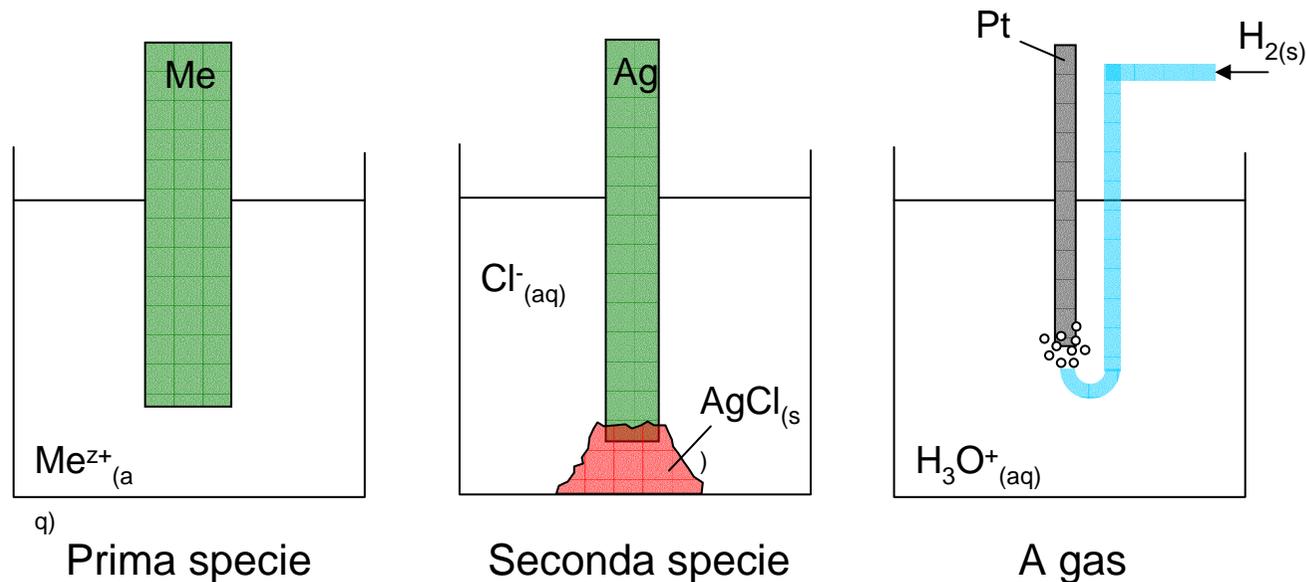
Entrambi i tipi di elettrodi dovrebbero essere di facile costruzione e robusti. Non tutte queste condizioni possono essere rispettate rigorosamente.

Tipi di semielementi

Semielementi di PRIMA SPECIE: elettrodo metallico immerso in una soluzione elettrolitica contenente i suoi ioni (pila Daniell)

Semielementi di SECONDA SPECIE: elettrodo metallico a contatto con una fase solida formata da un sale poco solubile del metallo e con una soluzione elettrolitica avente l'anione in comune con il sale poco solubile (elettrodi a calomelano e ad argento-cloruro d'argento)

Semielementi A GAS: elettrodo inerte (Pt, Au) a contatto con un gas e immerso in una soluzione elettrolitica contenente l'anione o il catione corrispondente al gas (elettrodi ad idrogeno e ad ossigeno)



Gli elettrodi sono classificabili come elettrodi di I^a e II^a specie, elettrodi di ossidoriduzione ed elettrodi a membrana.

Gli elettrodi di I^a specie



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



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

Il potenziale degli elettrodi di I^a specie dipende quindi dall'attività dei cationi del metallo elettrodico. Un elettrodo di I^a specie ad Ag/Ag⁺ può essere utilizzato per misurare il pAg nel corso di una titolazione di precipitazione dei cloruri.

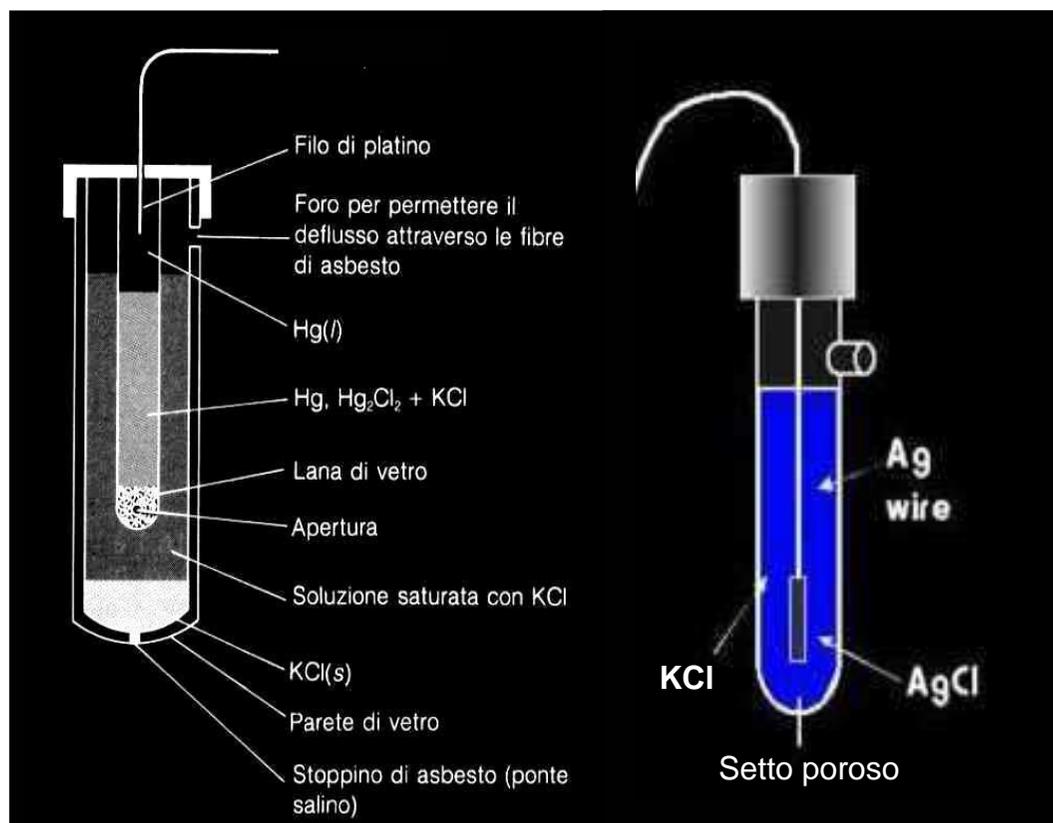
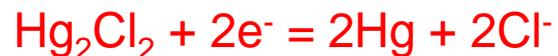
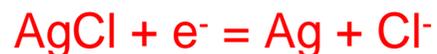
Gli elettrodi di II^a specie



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

Due esempi importanti sono l'elettrodo $Ag/AgCl/Cl^-$ ($V^\circ = 0,222$ V) e quello a calomelano $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ saturo (in inglese *standard calomel electrode*, SCE, $V^\circ = 0,268$ V).

Le reazioni elettrodiche sono, rispettivamente



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

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

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



Le corrispondenti reazioni elettrodiche sono



e le equazioni di Nernst sono

$$V_{\text{Fe}} = V_{\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$V_{\text{Mn}} = V_{\text{Mn}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

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

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

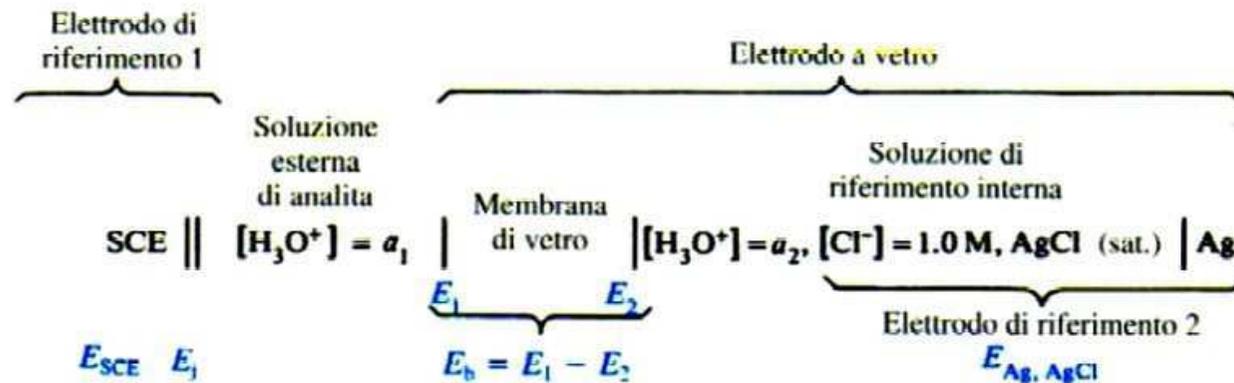


Figura 18-10

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

All'interno dell'elettrodo a vetro è contenuto un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl/Cl⁻, che pesca nella soluzione di riferimento di HCl 0,1 M saturata con KCl. La membrana di vetro separa la soluzione interna da quella esterna. Il circuito viene chiuso da un secondo elettrodo di riferimento a calomelano o ad Ag/AgCl/Cl⁻, immerso nella stessa soluzione a pH incognito tramite un ponte salino. La differenza di potenziale misurata è quella tra l'elettrodo di riferimento interno e quello esterno.

In accordo a quanto detto sulle convenzioni dei segni, qui il potenziale è indicato con la lettera V e non con la lettera E.

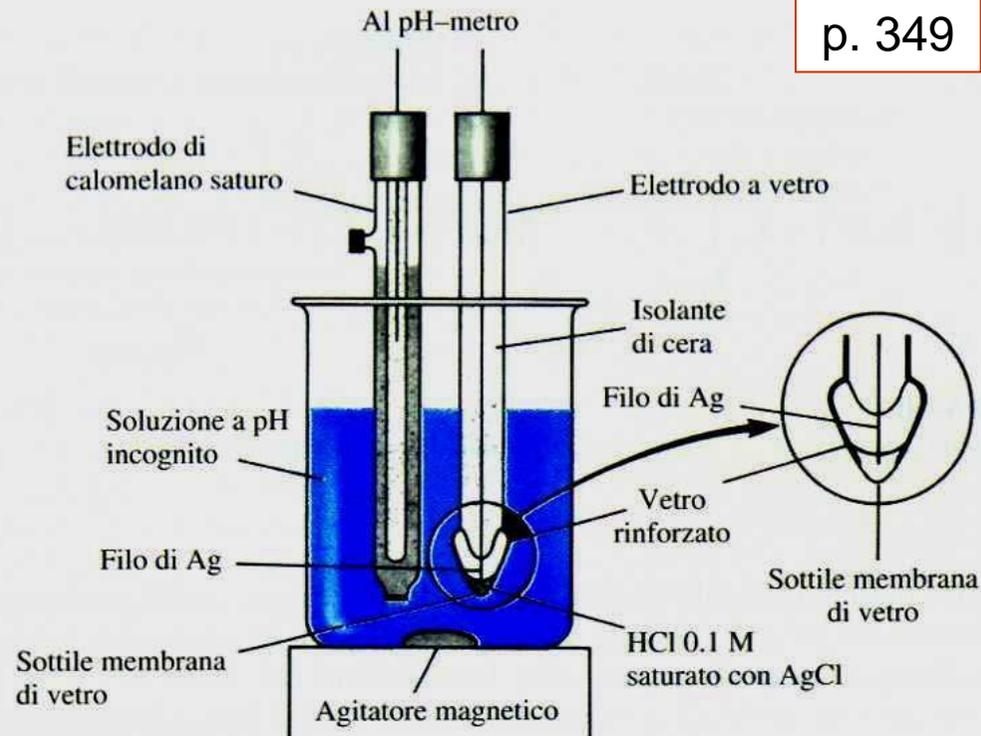
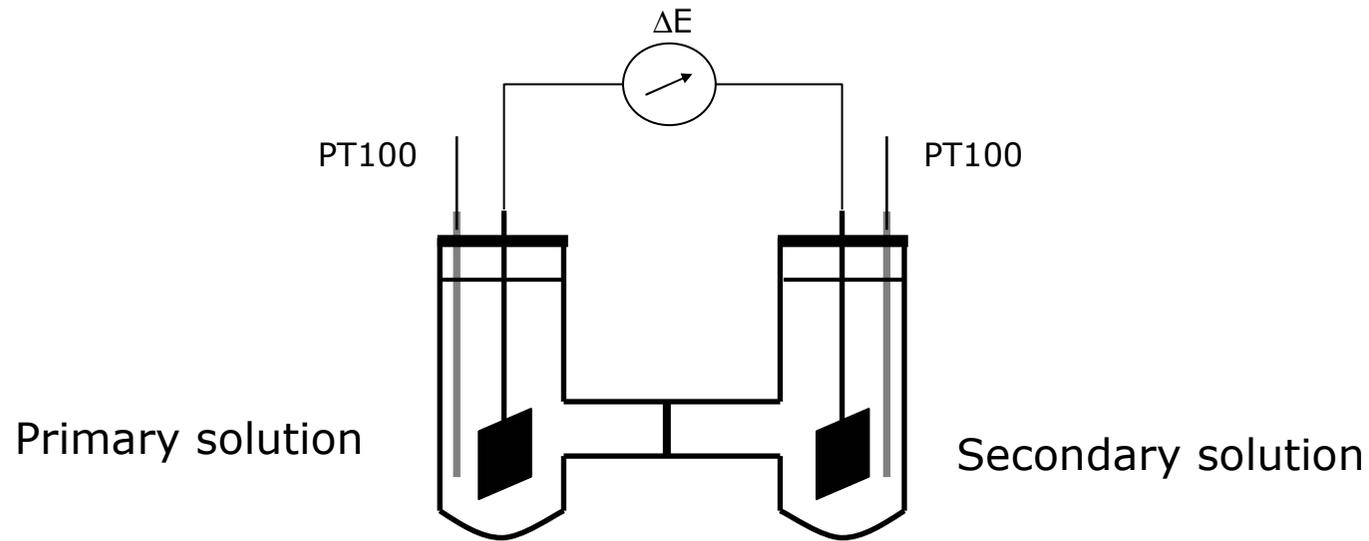


Figura 18-9
 Tipico sistema di elettrodi per la misura del pH.

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



Secondary cell



pH-meter: glass electrode

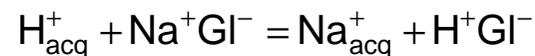


In prima approssimazione, V_g , il potenziale dell'elettrodo a vetro (il pedice g deriva dall'inglese *glass*), dipende dalla composizione della membrana stessa (silice contenente percentuali diverse di ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi) e dal suo stato di idratazione superficiale, oltre che, naturalmente, dall'attività degli ioni idrogeno nella soluzione interna (nota e costante) e nella soluzione incognita, a_{H^+} .

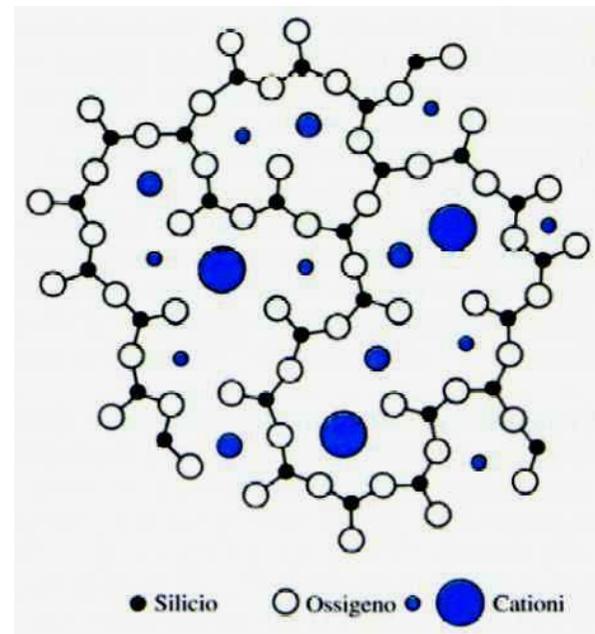
La composizione del vetro Corning 015, largamente usato per membrane da elettrodo a vetro è, all'incirca, la seguente:

Na_2O	22%
CaO	6%
SiO_2	72%

Affinché lo scambio sia possibile, è necessario che le due superfici della membrana siano idratate. L'idratazione avviene mediante reazioni di scambio ionico

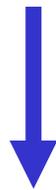


Le superfici della membrana sono quindi costituite da acido silicico.



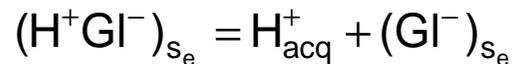
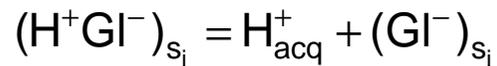
L'elettrodo più comunemente usato
come unità indipendente dal pH è
l'elettrodo a vetro

L'azione è basata sul fenomeno per cui alcuni tipi di
borosilicati sono permeabili agli ioni H^+ ma non ad altri
cationi o anioni



**Il passaggio di ioni H^+ da un lato all'altro della
membrana di vetro determina lo sviluppo di un
potenziale elettrico attraverso la membrana**

Il potenziale di membrana risulta dalla composizione di due differenze di potenziale originate a ciascuna interfaccia elettrodo/soluzione in conseguenza delle reazioni:



I pedici i ed e indicano la superficie interna ed esterna, rispettivamente.

È stato dimostrato che gli ioni H^+ coinvolti nelle reazioni NON attraversano la membrana di vetro.

Il potenziale misurato dall'elettrodo a vetro, V_g , è quello sviluppato attraverso la membrana vetrosa

$$V_g = V_e - V_i = 0,0592 \cdot \log \frac{a_{H_e^+}}{a_{H_i^+}}$$

p. 351

Dato che l'attività dello ione idrogeno all'interno dell'elettrodo è costante

$$V_g = -0,0592 \cdot \log a_{H_i^+} + 0,0592 \cdot \log a_{H_e^+}$$

$$V_g = L' - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

Allora, per quanto riguarda la differenza di potenziale ai capi della cella di misurazione, si ha:

$$\Delta V = V_g + V_{\text{Rif}} + V_{\text{asim}}$$

Oltre al potenziale dell'elettrodo a vetro e a quello dell'elettrodo di riferimento esiste quindi il potenziale di asimmetria (V_{asim} , componente derivante dal fatto che immergendo l'elettrodo a vetro nella stessa soluzione usata all'interno dell'elettrodo stesso si misura una differenza di potenziale non nulla).

Ricordando che $V_g = L' - 0,0592 \cdot \text{pH}$ si ottiene infine

$$\Delta V = L' - 0,0592 \cdot \text{pH} + V_{\text{Rif}} + V_{\text{asim}}$$



$$\Delta V = L - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

Si può dimostrare che, *nel migliore dei casi*, la misura del pH è affetta da un errore minimo uguale a $\pm 0,02$ unità di pH.

Il potenziale di giunzione residuo in una cella munita di un efficiente ponte salino è dell'ordine di $\pm 0,001$ V. Dall'equazione $V_g = L' - 0,0592 \cdot \text{pH}$ è facile ottenere $\Delta \text{pH} = \pm \Delta V_g / 0,0592 = \pm 0,001 / 0,059 = \pm 0,02$ V



Il voltaggio misurato sarà la differenza tra i potenziali costanti ed il potenziale dell'elettrodo a vetro

$$V_{=} = E_0 - 2.303 RT/F \log [H^+]_1/[H^+]_2$$

$[H^+]_1$ è posta pari a 0.1 M

$$V_{=} = E_0 + 2.303 RT/F - 2.303 RT/F \text{ pH}$$



$$V_{=} = \text{cost} - 2.303 RT/F \text{ pH}$$

Il voltaggio generato è direttamente proporzionale al pH

MISURAZIONI POTENZIOMETRICHE DEL pH CON ELETTRODO A VETRO

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

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

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

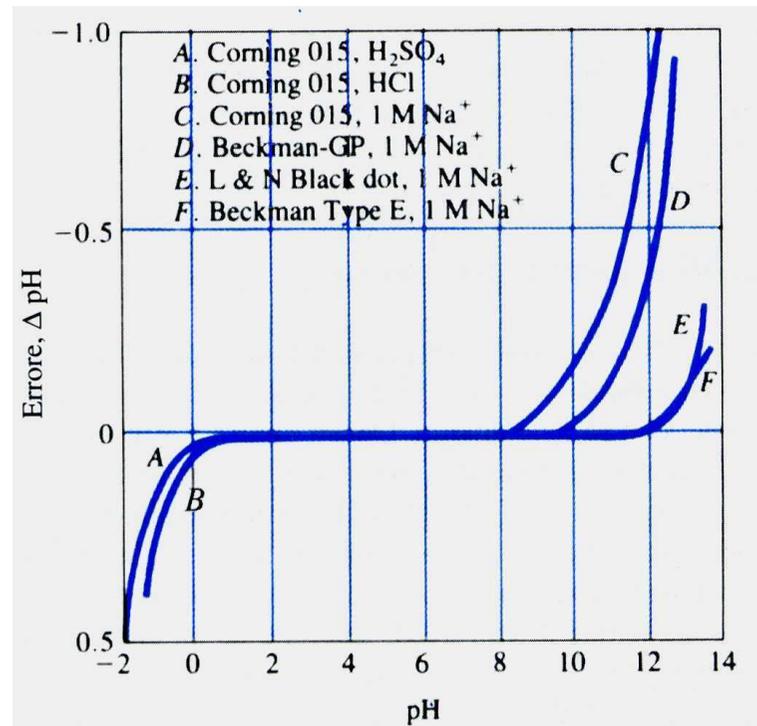
Errore alcalino ed errore acido

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

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

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

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



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

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

DEFINIZIONE OPERATIVA DEL pH

L'utilità del pH come misura dell'acidità dei mezzi acquosi, l'ampia disponibilità di elettrodi a vetro in commercio, e la proliferazione relativamente recente di pH-metri a stato solido poco costosi, hanno fatto della misurazione potenziometrica del pH la misurazione analitica più comune dell'intera scienza.

Proprio per questo è estremamente importante che il pH venga definito in un modo che sia facilmente replicabile nel tempo e in luoghi diversi. Allo scopo è stato necessario definire il pH in termini operativi.

In base a questa definizione il pH di una soluzione è

$$V_g = L - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

pH di una
soluzione
standard

$$\text{pH}_s = -\frac{V_s - L}{0,0592}$$



$$\text{pH}_u = -\frac{V_u - L}{0,0592}$$

pH di una
soluzione
incognita

$$\text{pH}_U = \text{pH}_s - \frac{V_u - V_s}{0,0592}$$

L'equazione è stata adottata in tutto il mondo come definizione operativa del pH.

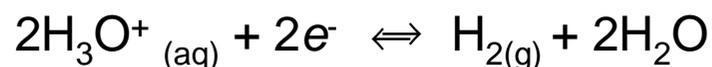
Per un lavoro accurato, si possono acquistare dal NIST tamponi certificati.

Elettrodo standard (o normale) ad idrogeno

Il valore assoluto del potenziale di un semielemento (espresso dall'equazione di Nernst) non può essere misurato sperimentalmente.

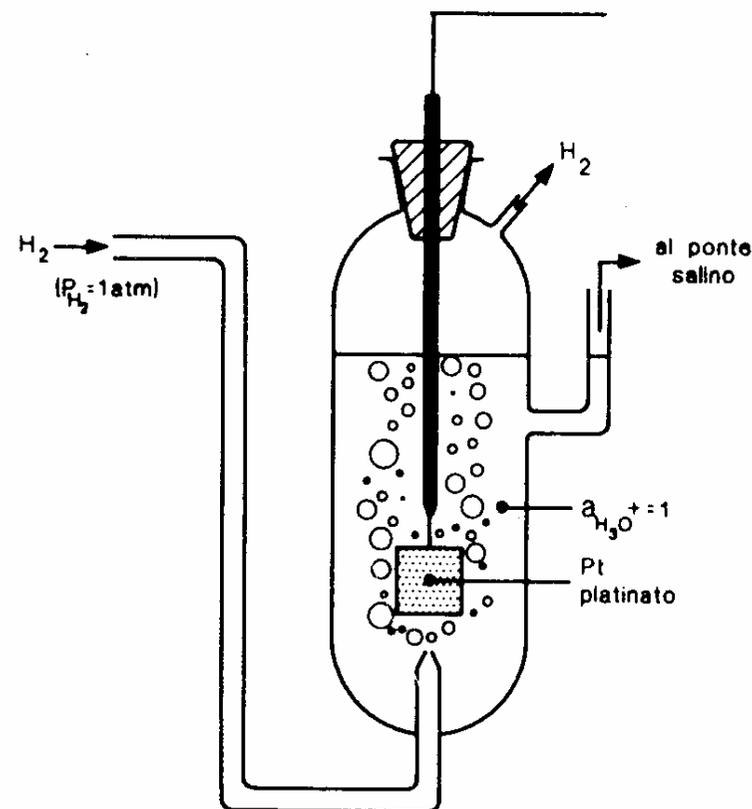
È necessario scegliere un *elettrodo di riferimento* a cui assegnare *arbitrariamente* un valore al *potenziale standard*.

Elettrodo standard (o normale) ad idrogeno (ESI):



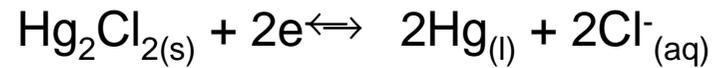
$$E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} - \frac{0.0591}{2} \text{Log} \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} = E^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = 0$$

$$(a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1)$$



Elettrodi ausiliari di riferimento

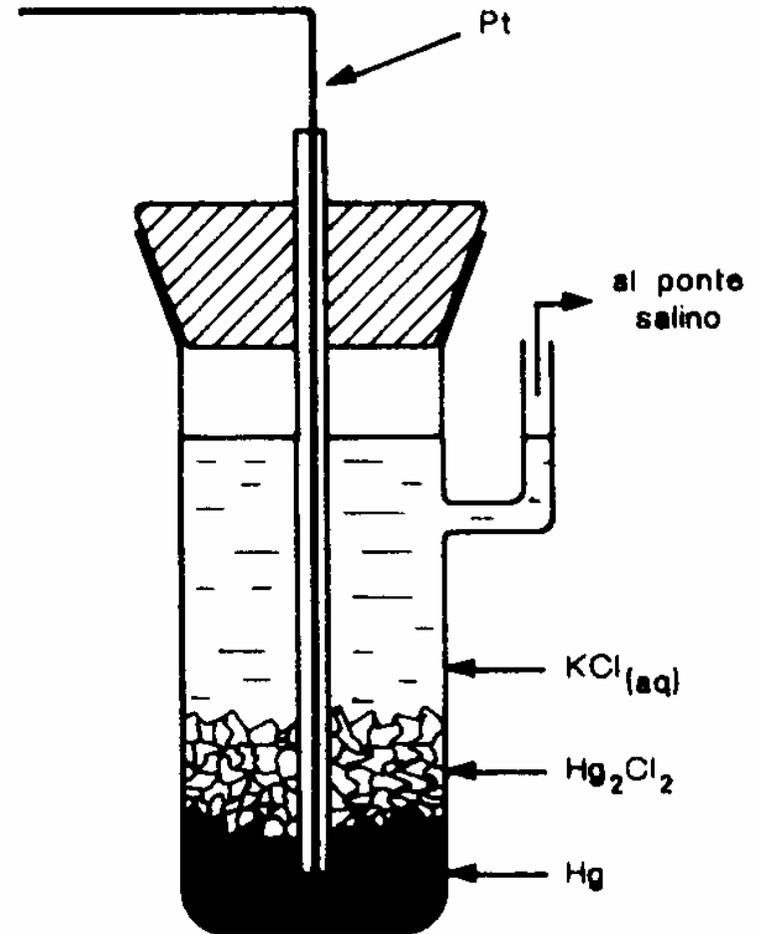
Elettrodo a CALOMELANO



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.0591 \text{Log} a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0.2681\text{V} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0.2415\text{V} \text{ (soluzione satura di KCl)}$$



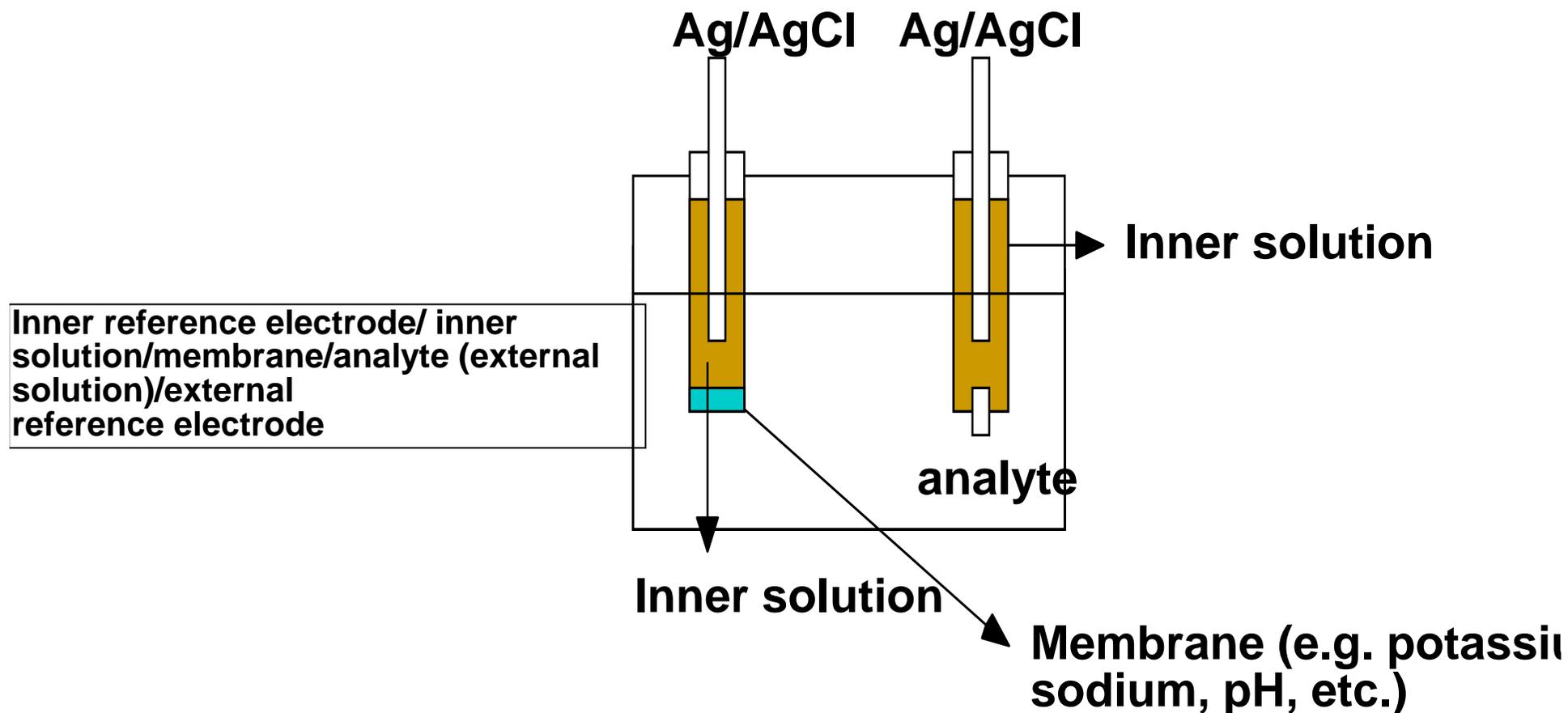
Elettrodo ad ARGENTO-CLORURO D'ARGENTO



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - 0.0591 \text{Log } a_{\text{Cl}^{-}}$$

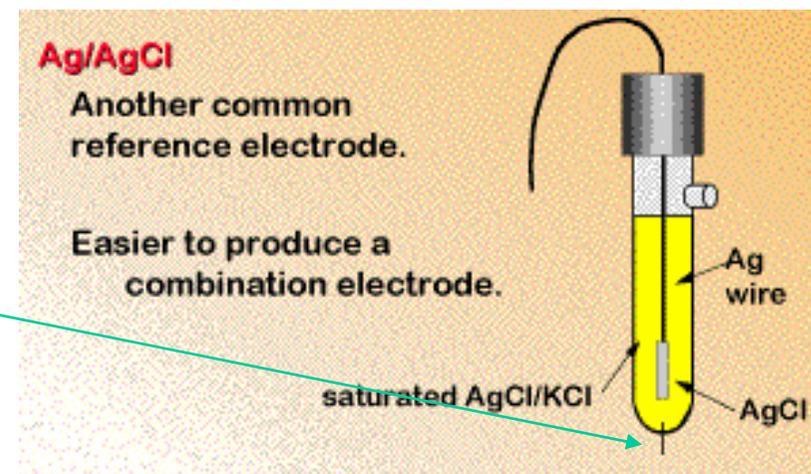
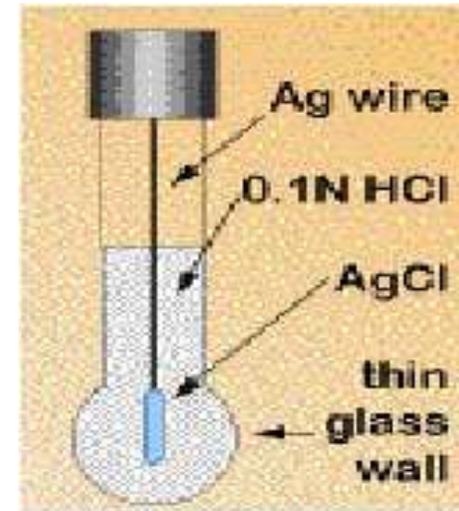
$$E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0.2225 \text{ V} \quad (T = 25^{\circ}\text{C})$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0.198 \text{ V} \quad (\text{soluzione satura di KCl})$$



Ion selective electrodes (ISE's)

- A traditional pH measurement with a glass electrode is the best known potentiometric ion selective electrode (ISE) (e.g. a thin glass layer with this composition 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2)
- There is no change in the inner solution and there is no actual contact between inner and outer solution for any potentiometric probe or sensor
- Contact with the solution is always through the external reference electrode (Luggin capillary)



Variando opportunamente la composizione del vetro è possibile rendere la membrana sensibile alla variazione di altri ioni (Na^+ , K^+ , ecc.). Esistono inoltre elettrodi a membrana:

- a stato solido, nei quali la membrana è uno strato uniforme di un'opportuna sostanza solida omogenea (per esempio gli elettrodi a cloruro, bromuro, ioduro e fluoruro);
- a membrana plastica (per esempio gli elettrodi sensibili allo ione calcio, al nitrato ecc.);
- a membrana per gas, nei quali il gas disciolto in soluzione (NH_3 , CO_2) diffonde, attraverso una membrana opportuna, in un piccolo volume di soluzione tampone specifica: la reazione del gas con il tampone provoca la variazione di pH rilevata dall'elettrodo a vetro per pH contenuto all'interno dell'elettrodo a gas;

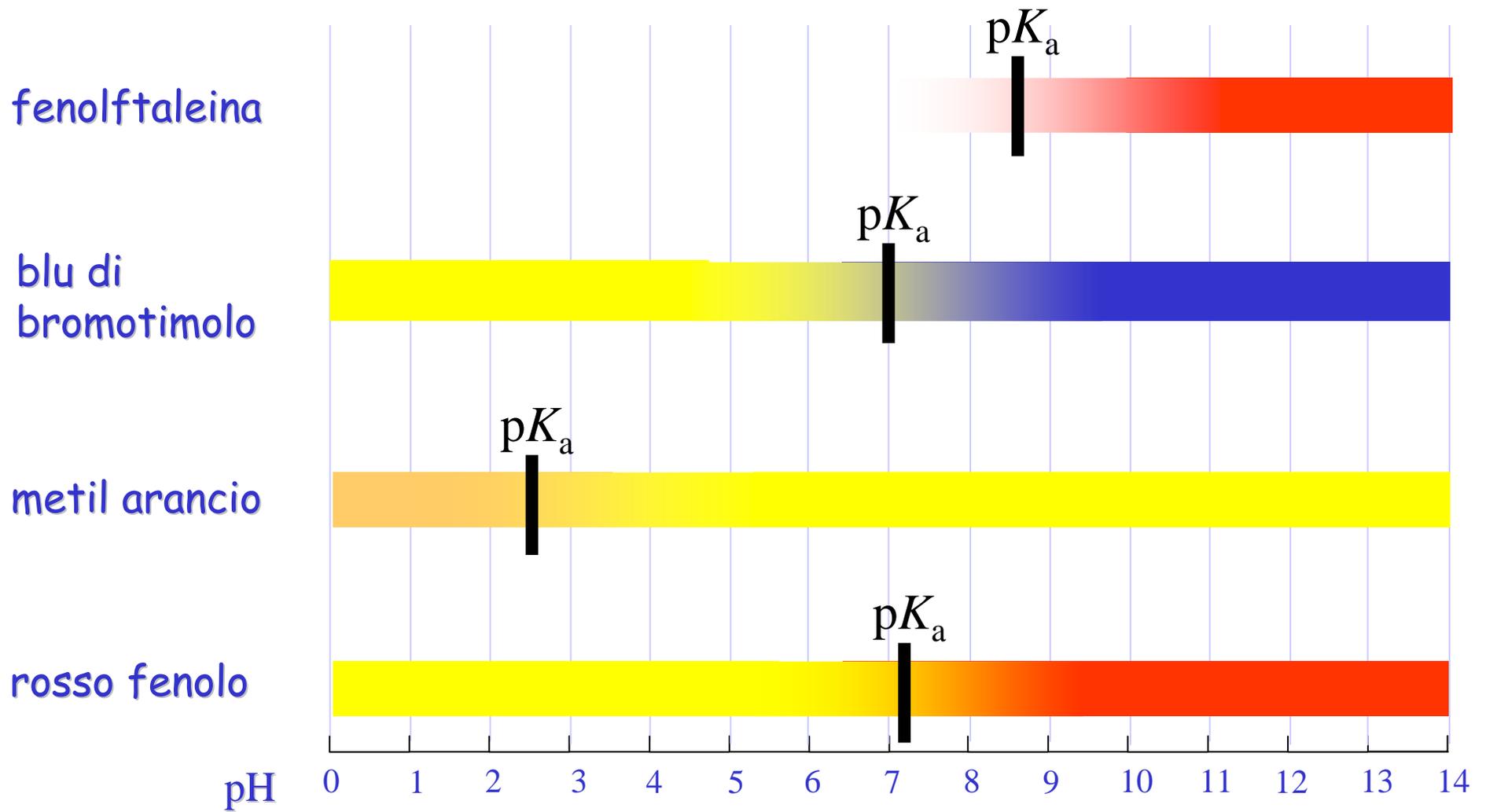
In definitiva, gli elettrodi a membrana, o elettrodi iono-specifici (ISE: *ion specific electrodes*) disponibili sul mercato permettono la determinazione di cationi (Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , ecc.), anioni (alogenuri, CN^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , S^{2-} , ecc.) e specie gassose (NH_3 , CO_2 , Cl_2 , O_2 , ecc.).

Dato che gli elettrodi a vetro e molti elettrodi a membrana presentano una resistenza elettrica molto elevata (nella maggior parte dei casi compresa tra 10 e 100 $\text{M}\Omega$), le misure di pH richiedono l'uso di voltmetri elettronici aventi una resistenza interna particolarmente elevata.

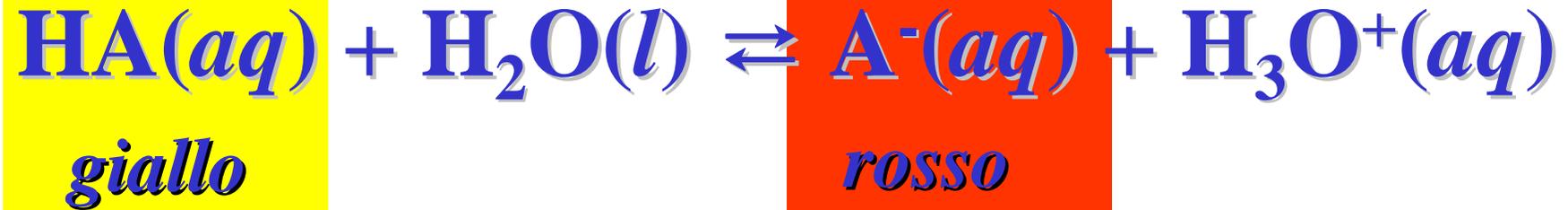
INDICATORI DI pH

Un indicatore acido/base è un acido organico o una base debole la cui forma indissociata differisce nella colorazione della forma della sua base o del suo acido coniugato.

alcuni indicatori:



INDICATORI DI pH



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

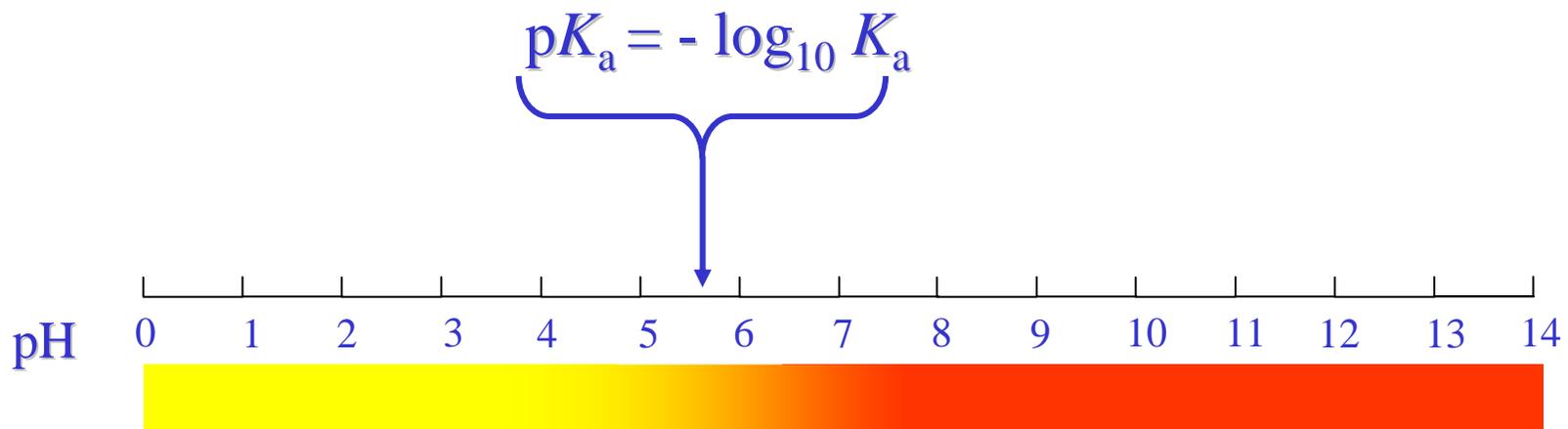
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{\text{giallo}}{\text{rosso}}$$

Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$ la soluzione appare gialla

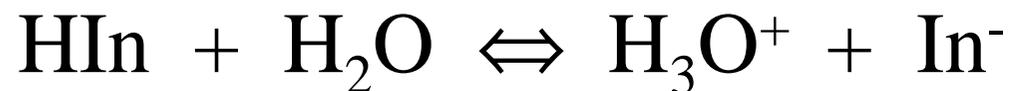
Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$ la soluzione appare rossa

Quando $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a$ la soluzione appare arancione



Indicatori

Indicator Behavior



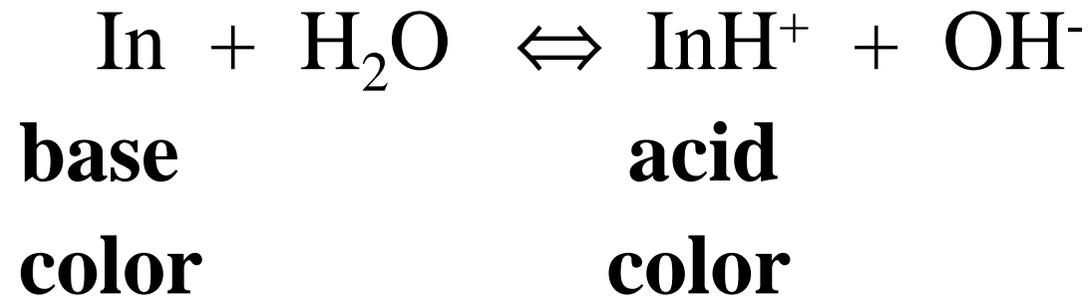
acid
color

base
color

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (1)$$

Indicatori

Indicator Behavior



$$K_b = \frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} \quad (2)$$

Indicatori

Indicator Behavior

dall' equazione (1) otteniamo

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Indicatori

Indicator Behavior

Il colore dell'acido appare quando

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} * [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

Il colore della base appare quando

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq \frac{1}{10} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10 * [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

Gli indicatori di pH, sostanze che cambiano colore a seconda del pH, sono a loro volta un sistema acido base.



$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{\text{HInd}}$$

$$[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{ind}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}}$$

$$[\text{HInd}] \geq 10[\text{Ind}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10K_{\text{ind}}$$

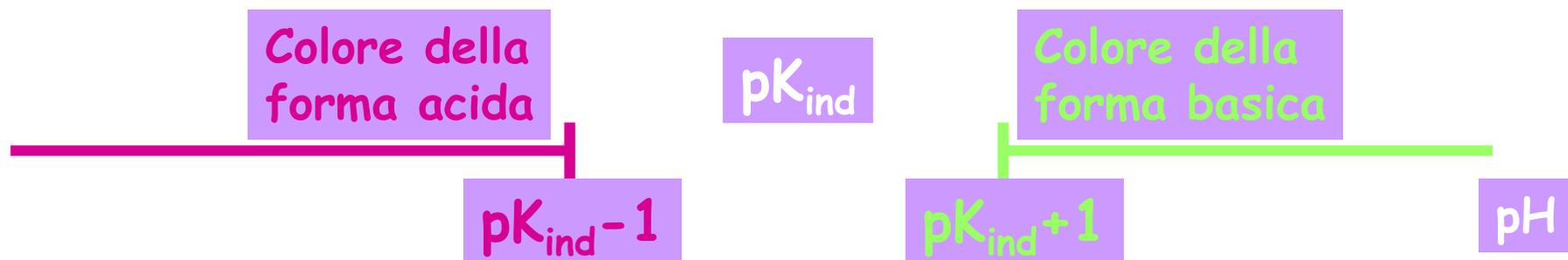
$$\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{ind}} - 1$$

$$[\text{HInd}] \leq 0.1[\text{Ind}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0.1K_{\text{ind}}$$

$$\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{ind}} + 1$$

$[HInd] = [Ind^-]$	$[H_3O^+] = K_{ind}$	$pH = pK_{ind}$
$[HInd] \geq 10[Ind^-]$	$[H_3O^+] \geq 10K_{ind}$	$pH \leq pK_{ind} - 1$
$[HInd] \leq 0.1[Ind^-]$	$[H_3O^+] \leq 0.1K_{ind}$	$pH \geq pK_{ind} + 1$



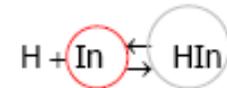
Intervallo di viraggio

L'indicatore essendo una specie acido-base reagisce e può spostare il punto equivalente. Deve essere molto colorato ed usato in piccola quantità.

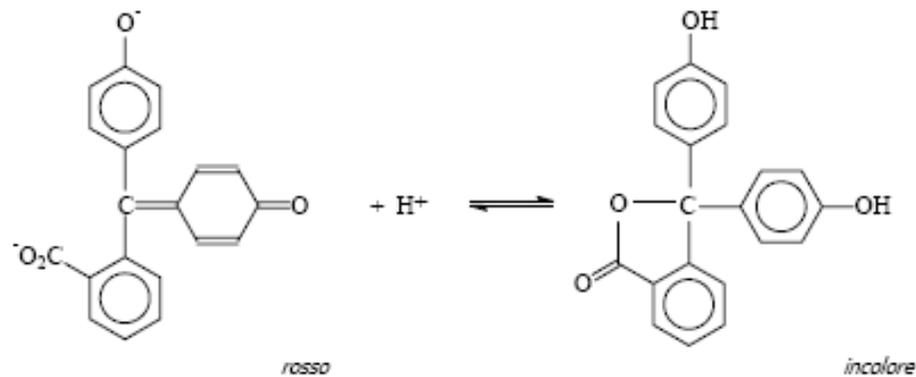
✓ **Indicatori monocolori**

Una sola forma dell'indicatore è colorata (es. fenoftaleina)

L'equilibrio fra la forma acida (HIn) e la forma basica (In) può essere espresso come:



dove le cariche sono omesse per semplicità.



La relativa costante di deprotonazione è:

$$K_{In} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{In}}}{a_{\text{HIn}}} = \frac{[\text{H}][\text{In}]}{[\text{HIn}]} = 10^{-9.70}$$

La soluzione appare rosa quando la $[\text{In}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

- Quale è il pH a cui si vede il viraggio se $c_{In}=3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$?

$$[H] = K_{In} \frac{c_{In} - [In]}{[In]} = 10^{-9.70} \frac{2.5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-6}} = 9.976 \cdot 10^{-10} = 10^{-9.00}$$

$$\text{pH} = 9.00$$

- Quale è, invece, il pH a cui si vede il viraggio se $c_{In}=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$?

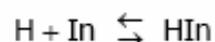
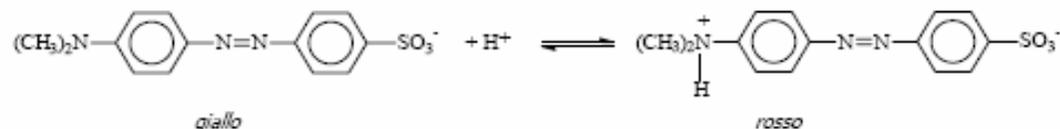
$$[H] = K_{In} \frac{c_{In} - [In]}{[In]} = 10^{-9.70} \frac{2.95 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-6}} = 1.178 \cdot 10^{-8} = 10^{-7.93}$$

$$\text{pH} = 7.93$$

 **il pH del viraggio dipende dalla concentrazione dell'indicatore**

✓ **Indicatori bicolore**

Es. metilarancio.



Il colore osservato di un indicatore è determinato dal un dato rapporto $[\text{HIn}]/[\text{In}]$, ma l'occhio umano ha una limitata capacità di distinguere entrambi i due colori quando uno è predominante. Nel caso del metilarancio, l'esperienza mostra che la soluzione apparirà del colore "acido", il famoso rosa cipolla, quando $[\text{HIn}]/[\text{In}] \geq 10$ (cioè quando prevale il colore di HIn).

L'equilibrio fra la forma acida (HIn) e la forma basica (In) corrisponde a:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}]} = \frac{[\text{H}]}{K_{\text{In}}}$$

e in forma logaritmica:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - \log [\text{HIn}]/[\text{In}]$$

Essendo $\text{p}K_{\text{In}}=3.39$, $\text{pH} = 3.39-1=2.39$

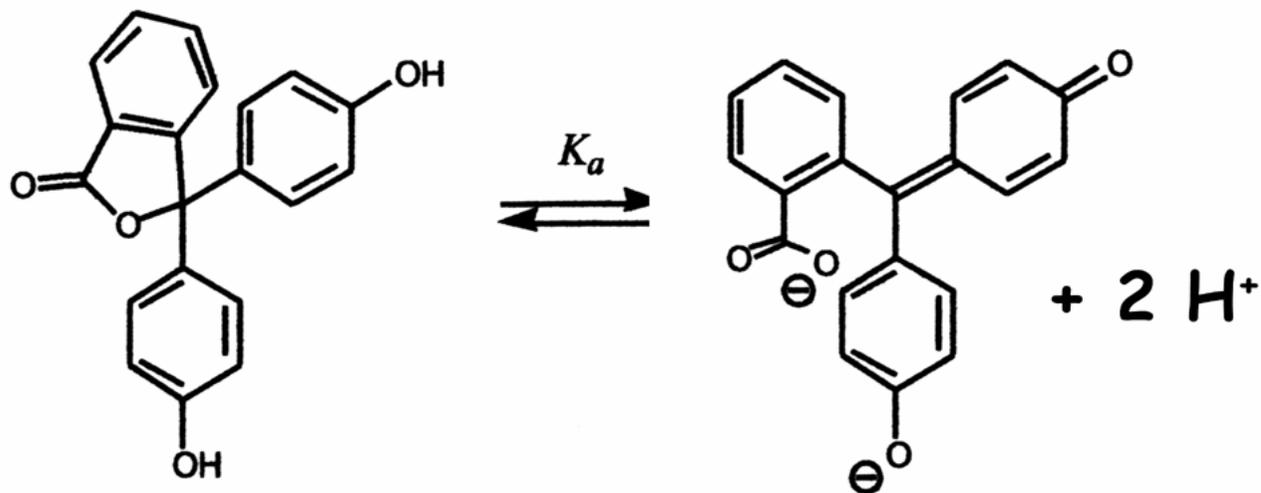
è ovvio che prima si riesce a percepire il viraggio, minore è l'errore che si commette.

 **il pH del viraggio è indipendente dalla concentrazione dell'indicatore**

Lo stesso dicasi in una titolazione da acido a basico, il colore "basico" si apprezzerà quando $[\text{In}]/[\text{HIn}] \geq 10$, cioè quando $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + 1$.

L'intervallo di viraggio è di conseguenza: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$.

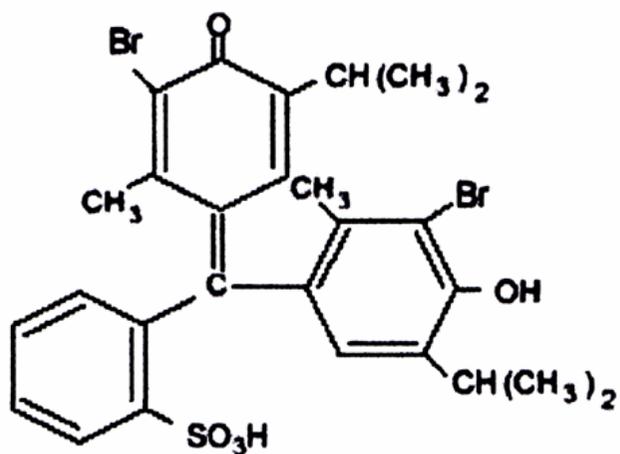
Quando il $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$, $[\text{In}]=[\text{HIn}]$, e l'indicatore avrà un colore dovuto alla miscela delle due forme (mezza tinta dell'indicatore).



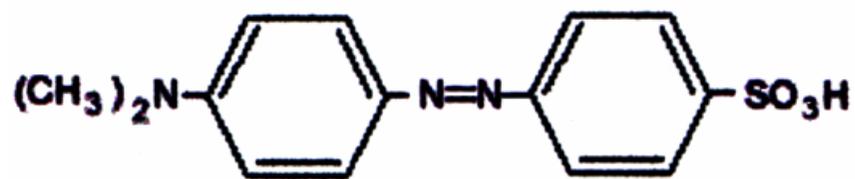
Incolore
soluzioni pH < 8.2

Viola
soluzioni pH > 8.2

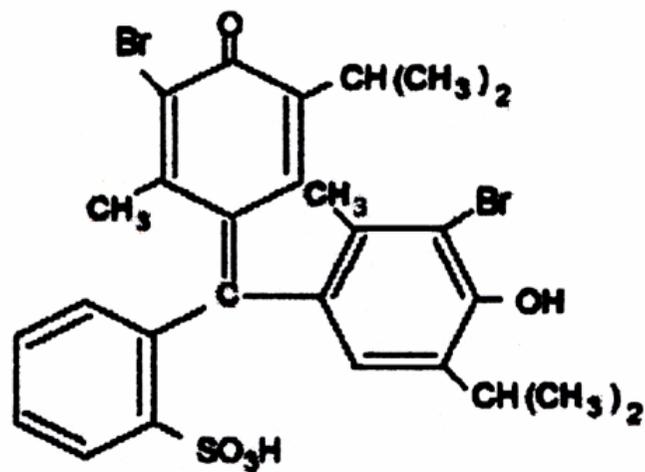
Il colore viola dell'indicatore deprotonato (pH > 8) è dovuto alla estesa delocalizzazione degli elettroni nel sistema pi greco coniugato.



Blu di bromotimolo

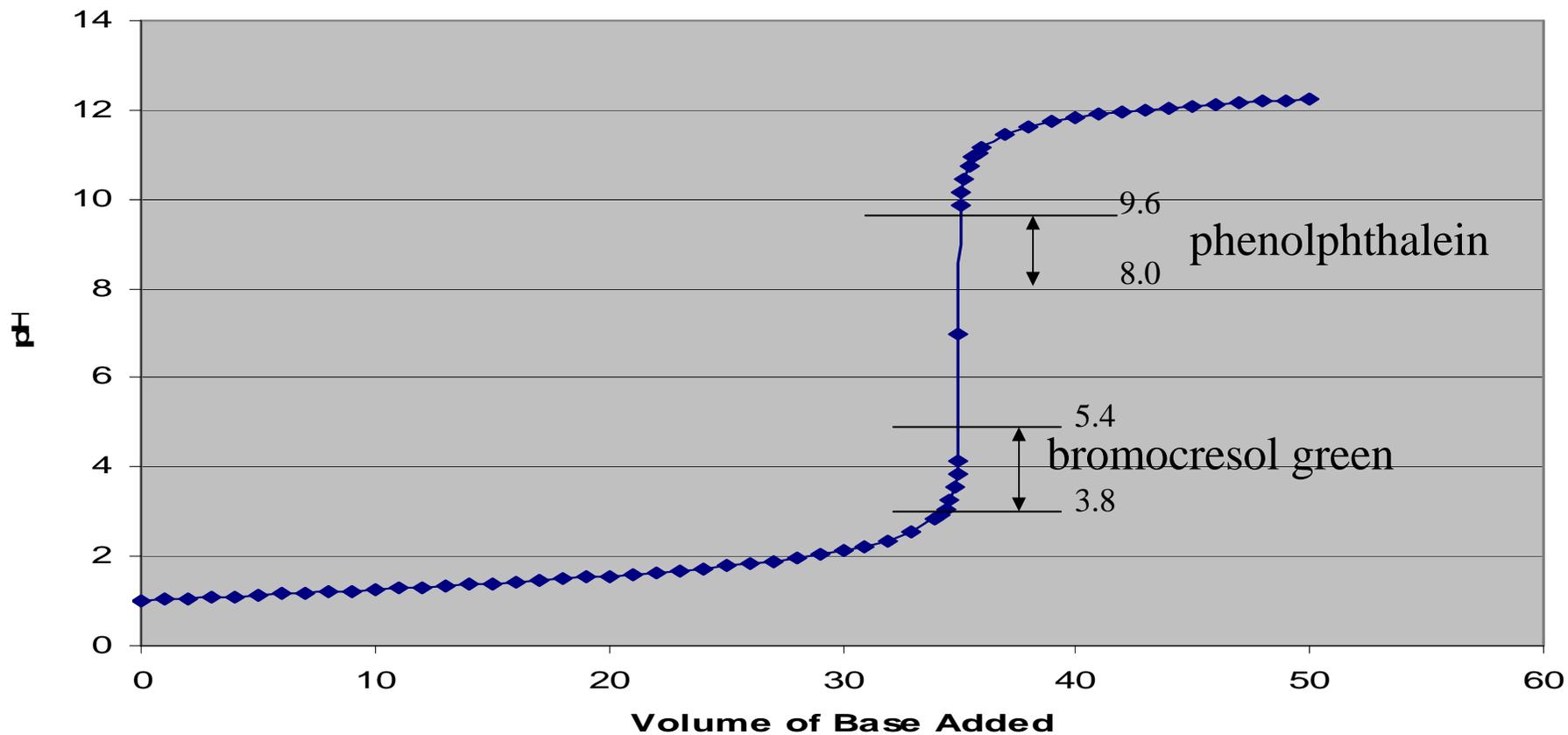


Arancio di metile

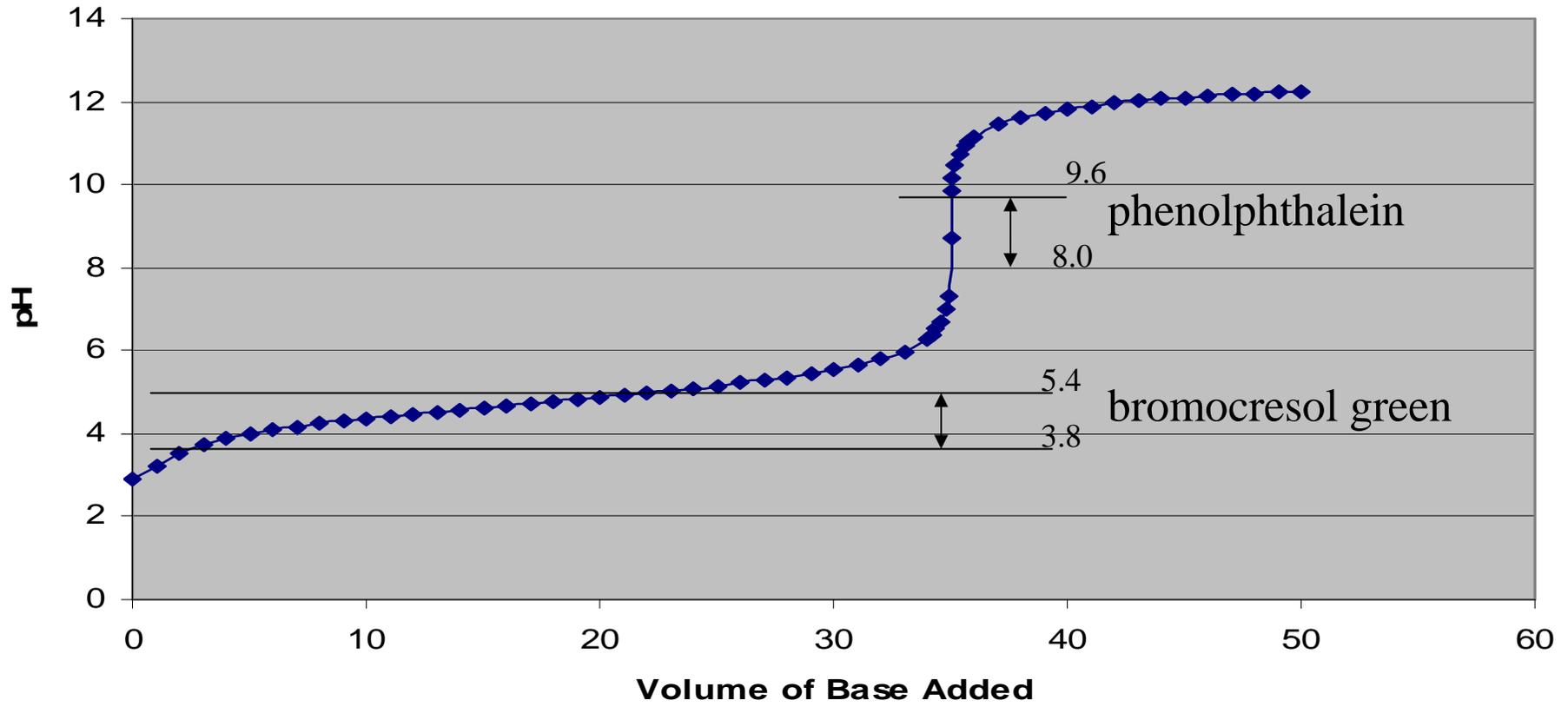


Timolftaleina

Strong Acid - Strong Base Titration



Weak Acid - Strong Base Titration



Titolazioni

Le titolazioni acido-base appartengono alla categoria dei metodi analitici chimici; esse fanno parte, in particolare, dei metodi basati sull'analisi volumetrica.

IN GENERALE

-vengono aggiunte piccole aliquote successive, di un determinato volume di uno standard a concentrazione (titolo) nota ad un determinato volume di una soluzione a concentrazione sconosciuta, da titolare.

La soluzione standard, il titolante, viene aggiunta finché si verifici una qualche variazione apprezzabile, tale da indicare che il titolante e la sostanza da titolare hanno reagito in maniera completa.

-Il requisito fondamentale di questo tipo di analisi è che titolante e sostanza da titolare reagiscano in maniera stechiometrica e che la reazione vada a completamento.

-le concentrazioni delle soluzioni vengono espresse in normalità (N), ovvero come no. di equivalenti per unità di volume, in litri.

La normalità nasce proprio al fine pratico di rendere 1:1 il rapporto stechiometrico con cui titolante e sostanza da titolare reagiscono; in questo modo, due soluzioni con lo stesso titolo reagiscono nel rapporto volumetrico di 1:1.

Quando le specie contenute nelle due soluzioni sono un acido ed una base, si hanno le cosiddette titolazioni acido-base. In questo caso, detti:

V_A e V_B i volumi espressi in litri delle sostanze A e B

N_A e N_B le loro concentrazioni normali, gli equivalenti sono uguali a :

numero equivalenti di A = numero equivalenti di B

Se sono note tutte le grandezze tranne la concentrazione incognita della soluzione titolata si ottiene:

$$(1) \quad N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}$$

Se l'acido e la base sono monoprotici (**), la molarità M è uguale alla normalità N ed il numero di moli n rappresenta anche il numero di equivalenti. Pertanto la (1) diventa:

$$(2) \quad M_A = \frac{V_B \cdot M_B}{V_A}$$

-La titolazione si conclude quando il no. di equivalenti del titolante è uguale al no. di equivalenti della sostanza da titolare:



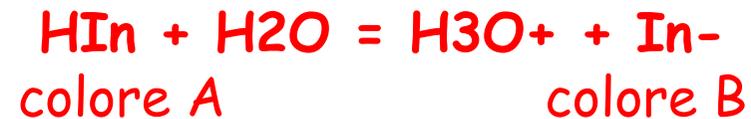
il punto di equivalenza.

-per evidenziare il raggiungimento del **PUNTO DI EQUIVALENZA** per di una titolazione acido-base si usano gli indicatori acido-base. In alternativa, si può usare un pHmetro, che consente una stima più accurata del punto di equivalenza.

GLI INDICATORI NELLA TITOLAZIONE

-Gli indicatori acido-base sono generalmente coloranti organici che hanno le proprietà degli acidi deboli.

La loro caratteristica è quella di avere una diversa colorazione nella forma indissociata e in quella dissociata:



-Ogni indicatore è caratterizzato da un determinato valore di K_{In} ,

-In ambiente acido, o meglio se il pH è minore di pK_{In} , prevarrà la forma indissociata dell'indicatore e quindi il colore A;

viceversa, se il pH è maggiore di pK_{In} , prevarrà la forma anionica dissociata e quindi il colore B.

Quando il pH è uguale a pK_{In}, l'indicatore è presente in soluzione per il 50% in forma indissociata e per il 50% in forma anionica:



-In questa situazione si parla di punto di viraggio dell'indicatore: il pH di viraggio coincide quindi con la pK_{In}. Al punto di viraggio nessuno dei due colori caratteristici sarà apprezzabile in modo evidente, ma una piccola variazione della sposterà l'equilibrio in un senso o nell'altro, rendendo percepibile il colore caratteristico della forma presente in quantità preponderante.

-poichè risulta difficile individuare esattamente il punto di viraggio si parla di intervallo di viraggio.

IL PROCEDIMENTO.

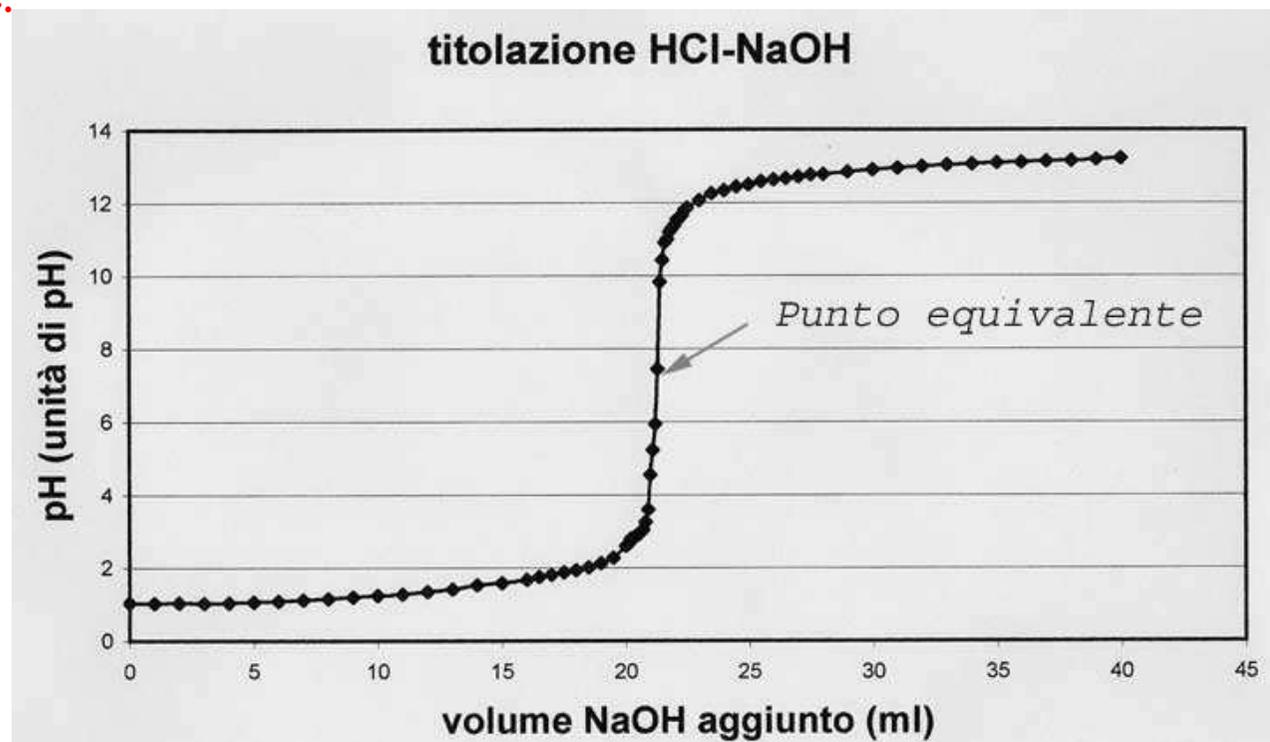
Da un punto di vista pratico, una titolazione si esegue mettendo in un becher un volume noto della soluzione di cui si vuole determinare la molarità incognita. La soluzione titolante di cui si conosce la molarità, si colloca in uno speciale contenitore di vetro, detto *buretta*, che permette di apprezzare mediante delle tacche il volume aggiunto della soluzione titolata.



Se non si dispone di un pH-metro il raggiungimento del punto equivalente (dove si ha la completa neutralizzazione) è affidato unicamente al cambiamento di colore di una opportuna sostanza indicatore che, come è noto, ha la proprietà di cambiare colore a seconda del pH della soluzione. La soluzione acquista il colore dell'indicatore, per esempio il colore violetto.

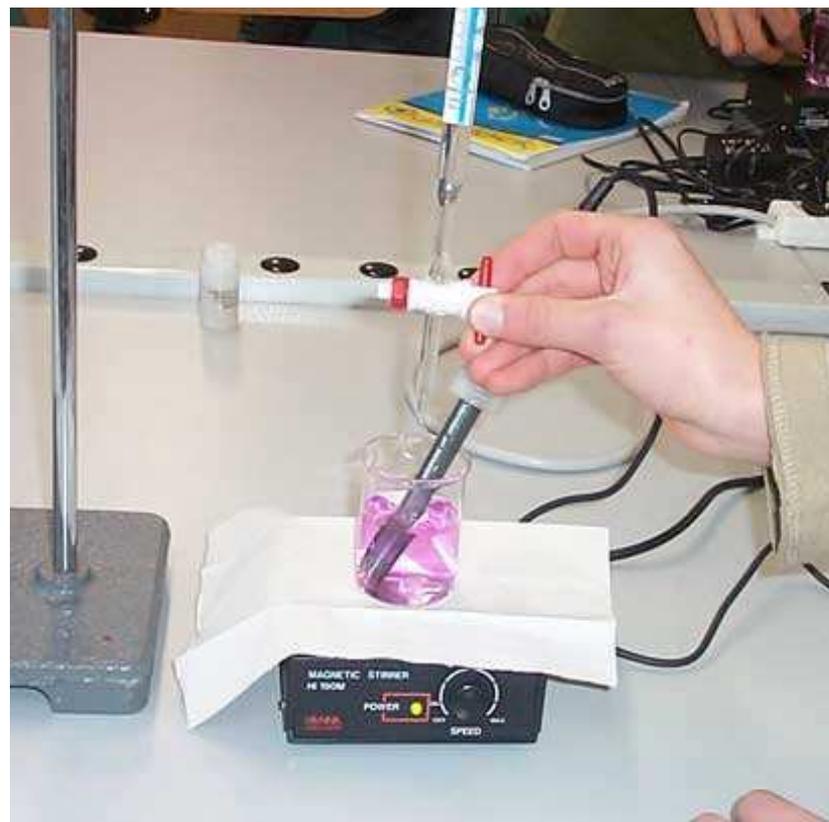
Invece con un pH-metro è possibile tracciare la curva di titolazione, vale a dire l'andamento del pH in funzione del volume della soluzione titolante.

Come si vede dal grafico sottostante, relativo ad una titolazione tra **una base forte ed un acido forte**, il pH aumenta lentamente fino al punto equivalente nell'intorno del quale si ha una brusca impennata. Per aggiunte successive di base, il pH aumenta di nuovo lentamente. **Una situazione simile si osserverebbe titolando una base forte con un acido forte.**



Un sistema di misura on-line, costituito da una [sonda di pH](#), un'interfaccia ed un computer, rende l'operazione di titolazione di facile esecuzione.

Durante l'aggiunta del titolante, prelevato da una buretta a gocciolamento controllato, la soluzione del titolando viene mantenuta in moto mediante un agitatore magnetico, sul quale poggia il becher.



TITOLAZIONE DI UN ACIDO FORTE CON UNA BASE FORTE

Supponiamo di titolare un volume V_0 di HCl a concentrazione c_0 con NaOH a concentrazione c ; chiamiamo V il volume di titolante aggiunto.

La curva di titolazione si costruisce riportando il pH in funzione di V .

Per costruire tale curva, scriviamo le specie in soluzione:

Na^+ , H^+ , OH^- , Cl^-

e le relazioni che le legano sono:

(1) Costanti di equilibrio:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

(1) Bilancio di carica:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

(a) Bilanci di massa:

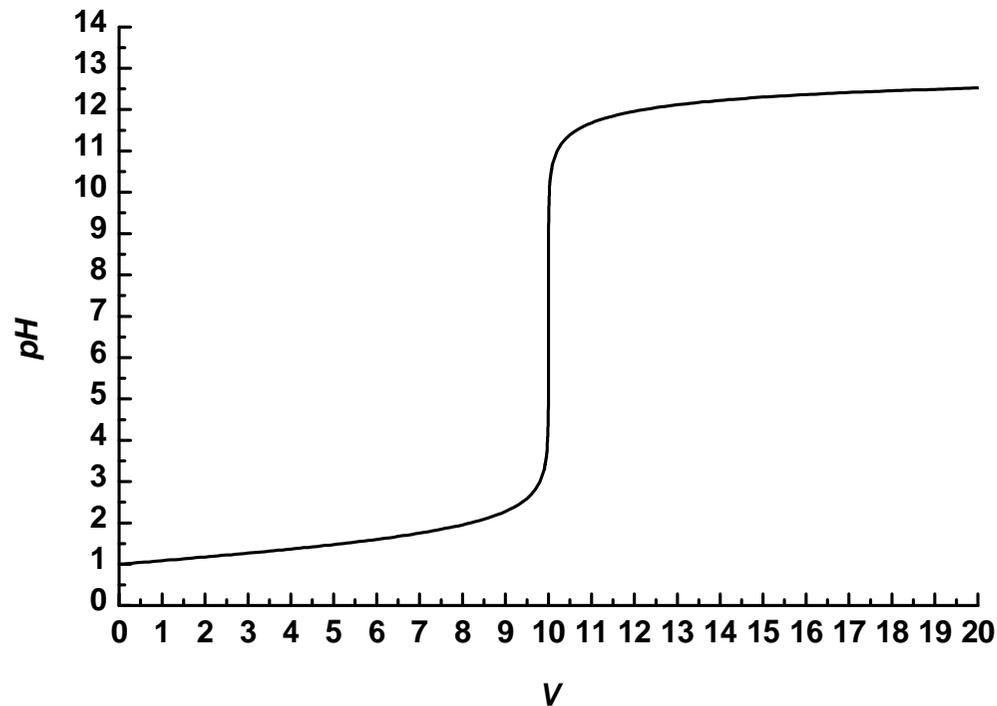
$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_0 V_0}{V + V_0}$$

(a) Bilanci di massa:

$$[\text{Na}^+] = \frac{c V}{V + V_0}$$

Sostituendo (1), (3a) e (3b) in (2) si ottiene:
$$[H^+] + \frac{cV}{V+V_0} = \frac{K_W}{[H^+]} + \frac{c_0 V_0}{V+V_0}$$

$$\frac{cV - c_0 V_0}{V+V_0} = \frac{K_W}{[H^+]} - [H^+]$$
 che è l'equazione ESATTA della curva di titolazione pH vs. V .



Si definisce **PUNTO EQUIVALENTE** (p.e.) quel valore di V tale che:

$c V = c_0 V_0$, cioè:

(1)

$$V_{PE} = \frac{c_0 V_0}{c}$$

Nel caso in cui c e $c_0 \gg 10^{-7}$ si hanno le seguenti equazioni approssimate della curva di titolazione:

Prima del p.e. :

$$[H^+] = \frac{c_0 V_0 - c V}{V + V_0}$$

Dopo il p.e. :

$$[OH^-] = \frac{c V - c_0 V_0}{V + V_0} \quad \Leftrightarrow \quad [H^+] = K_w \frac{V + V_0}{c V - c_0 V_0}$$

Al p.e.: pH=7

Si definisce **PUNTO DI ARRESTO** quel valore di V , che
indichiamo con:

V_{PA} = punto di arresto

in corrispondenza del quale l'operatore decide che si è
raggiunto il punto equivalente.

Si definisce **ERRORE DI TITOLAZIONE** (*err.tit.*):

$$err.tit. = \frac{V_{PA} - V_{PE}}{V_{PE}}$$

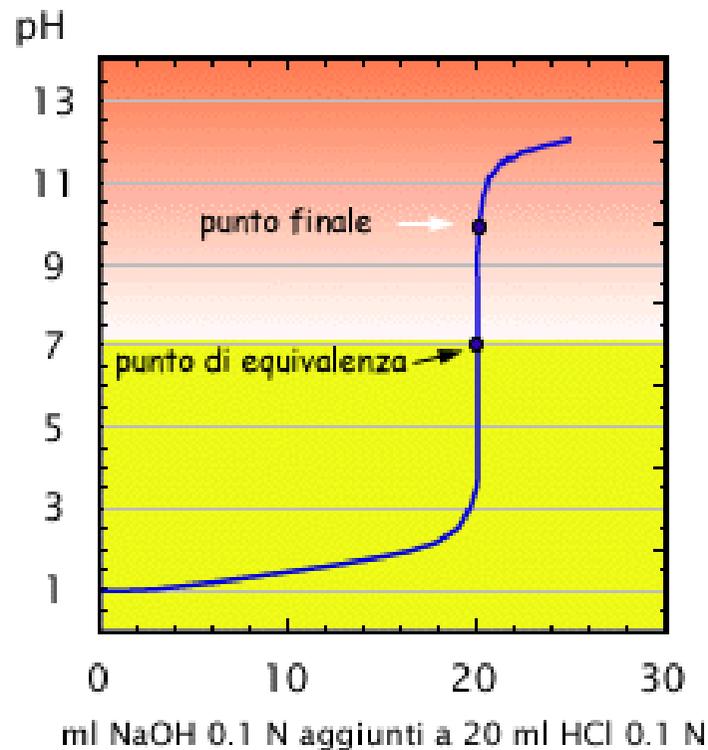
Quindi:

$$err.tit. > 0 \Leftrightarrow V_{PA} > V_{PE} \quad \text{e} \quad err.tit. < 0 \Leftrightarrow V_{PA} < V_{PE}$$

TITOLAZIONE ACIDO FORTE-BASE FORTE

Il rosso fenolo ha un pH di viraggio fra 6.4 e 8.0: nella forma indissociata è **giallo**, nella forma dissociata è **rosso**. La sua pK_{In} è circa 7.5.

Questo indicatore verrà usato nella titolazione di una base forte (NaOH) con un acido forte (HCl).



-La reazione che avviene in seguito all'aggiunta della base forte è **una reazione di neutralizzazione**: gli equivalenti di NaOH aggiunti reagiscono prontamente con un identico numero di equivalenti di HCl, formando H₂O:



-Al punto di equivalenza, quando gli equivalenti della base forte sono uguali agli equivalenti dell'acido forte, gli unici ioni H⁺ presenti in soluzione saranno quelli provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua e il pH sarà 7.

Supponiamo di avere all'inizio, in un becher, 20 ml di HCl 0.1 N, cui è stata aggiunta una goccia di una soluzione alcolica di rosso fenolo.

Inizialmente il pH è 1; l'indicatore è presente unicamente nella forma indissociata e la soluzione appare colorata in giallo.

La reazione che avviene in seguito all'aggiunta della base forte è una reazione di **neutralizzazione**: gli equivalenti di NaOH aggiunti reagiscono prontamente con un identico numero di equivalenti di HCl, formando H₂O:



La quantità di acido che resta si può facilmente calcolare dalla differenza tra il no. di equivalenti iniziali e quelli che hanno reagito, corrispondenti agli equivalenti di base aggiunti.

Il pH si calcola dopo aver ricalcolato la concentrazione dell'acido dal rapporto fra il suo no. di equivalenti residui e il volume totale della soluzione (= vol. iniziale + vol. NaOH aggiunto, in litri).

Questo procedimento si può applicare a qualsiasi "stato di avanzamento" della titolazione.

Al punto di equivalenza, quando gli equivalenti della base forte sono uguali agli equivalenti dell'acido forte, gli unici ioni H^+ presenti in soluzione saranno quelli provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua e **il pH sarà 7.**

Condizioni di titolabilità

Acido forte base forte

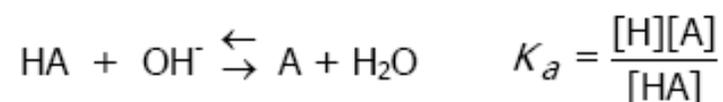


ipotesi: $[\text{H}^+]_{\text{pe}} = [\text{X}^-]_{\text{pe}} \cong 10^{-3} c_0$

$$K_w = [10^{-3} c_0] [10^{-3} c_0] = 10^{-14}$$

Condizione: $c_0 \geq 10^{-4}$

Acido debole-base forte

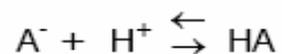


ipotesi: $[\text{HA}]_{\text{pe}} = [\text{OH}^-]_{\text{pe}} \cong 10^{-3} c_0$ e inoltre $[\text{A}^-]_{\text{pe}} \cong c_0$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w}$$

Condizione: $K_a c_0 \geq 10^{-8}$

Acido forte-base debole

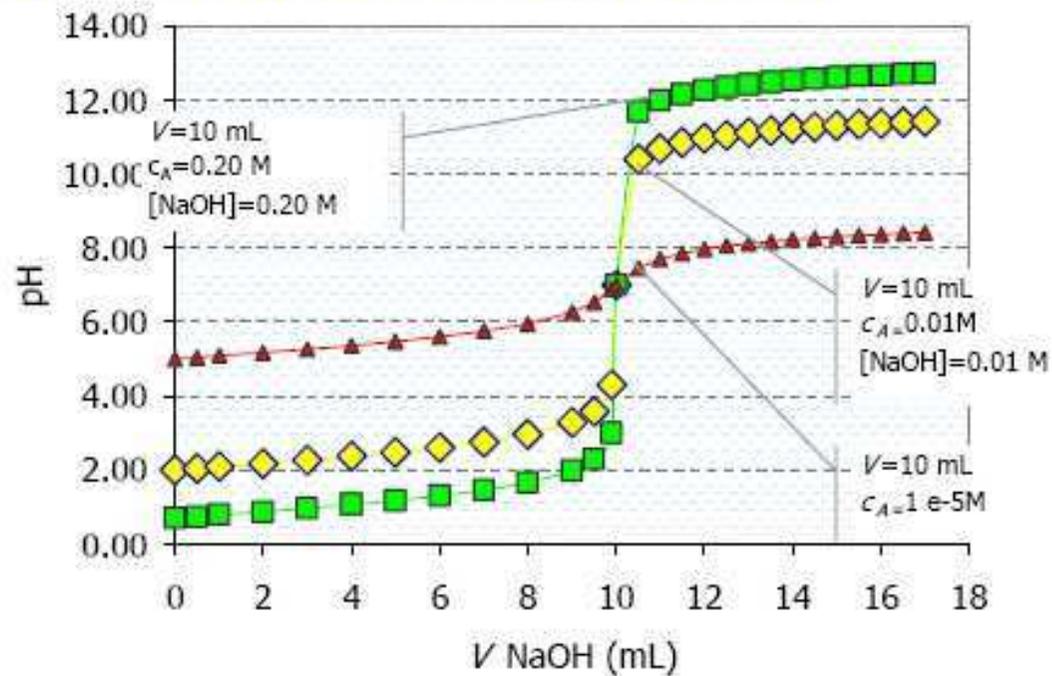


In analogia si può facilmente ricavare che

Condizione: $K_b c_0 \geq 10^{-8}$

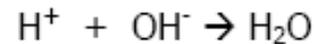
Forma della curva di titolazione

Caso di un acido forte titolato con base forte



Caso di un acido forte titolato con base forte

Immaginiamo di aver 50 mL con $c_A = 0.02 \text{ M}$ e titolarli con NaOH 0.1M, la reazione che avviene è:



la cui costante vale $1/K_w=10^{14}$, tanto che una qualunque quantità di NaOH aggiunta prima dell'equivalenza consumerà una quantità equivalente, stechiometrica, di H^+ .

Il volume di NaOH necessario per la neutralizzazione è:

$$V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) = M_{\text{acido}} * V_{\text{acido}} / M_{\text{NaOH}} = 0.02\text{M} * 50\text{mL} / 0.1\text{M} = 10 \text{ mL}$$

Quando ho aggiunto 10 mL la titolazione è finita, prima di questo punto in soluzione ho un eccesso di acido, oltre ci sarà un eccesso di base.

La costruzione della curva di titolazione non presenta alcun problema

- o **All'inizio:**

prima di iniziare il pH è quello dato ad un acido forte, completamente dissociato:

$$\text{pH} = -\log(0.02) = \mathbf{1.70}$$

- o **Prima dell'equivalenza:**

Dopo 5 mL di base aggiunta, le mmoli di acido ancora in eccesso sono:

$$\text{mmol}_{\text{eccesso acido}} = 50 \text{ mL} * 0.02 \text{ M} - 5 \text{ mL} * 0.1 = 0.5 \text{ mmol}$$

$$\text{che sono in } V_{\text{tot}} = V_i + V_{\text{agg}} = 55 \text{ mL}$$

$$[\text{acido in eccesso}] = 0.5\text{mmol} / 55\text{mL} = 2.73 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

che essendo forte dà :

$$\text{pH} = \mathbf{1.56}$$

○ **All'equivalenza:**

$$[H]=[OH] = 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH}=7.00$$

solo in questo caso!!!

○ **Dopo l'equivalenza:**

Ad esempio dopo 15 mL di soda aggiunta:

$$\text{mmol}_{\text{eccesso base}} = (15-10) \text{ mL} * 0.1 \text{ M} = 0.5 \text{ mmol}$$

che sono in $V_{\text{tot}} = V_i + V_{\text{agg}} = 65 \text{ mL}$

$$[\text{eccesso base}] = 0.5 \text{ mmol} / 65 \text{ mL} = 7.69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

che essendo forte da $\text{pOH} = 2.11$ e quindi

$$\text{pH} = 11.89$$

vedi grafico 4

- ✓ l'acido forte tampona fino all'80% della titolazione;
- ✓ tra il 98 e il 102% il pH varia di circa 6 unità;
- ✓ va bene un indicatore che viri in questo range;
- ✓ l'effetto della concentrazione dell'acido è sull'entità del salto.

TITOLAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CON UNA BASE FORTE

supponiamo di titolare un volume V_0 di HA debole a concentrazione c_0 con MOH forte a concentrazione c ; chiamiamo V il volume di titolante aggiunto. Specie in soluzione: H^+ , OH^- , HA, A^- , M^+

1a) Costanti di equilibrio: $[H^+][A^-] = K_{HA}[HA]$

1b) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

2) Bilanci di carica: $[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

3a) Bilanci di massa: $[HA] + [A^-] = \frac{c_0 V_0}{V + V_0}$

3b) Bilanci di massa: $[M^+] = \frac{cV}{V + V_0}$

4) Condizione protonica: $[H^+] + [HA] = [OH^-] + \frac{c_0 V_0 - cV}{V + V_0}$

Soluzione approssimata. (nel caso $c \gg K_{HA}$)

(A) pH iniziale. È quello di un acido debole con $c \gg K_{HA}$:

$$(5) \text{ pH} = -\log \sqrt{K_{HA} c_0}$$

(B) pH a metà titolazione. Si ha un tampone equimolare di HA e A^- :

$$(6) \text{ pH} = \text{p}K_{HA}$$

(C) pH al p.e. È quello di una soluzione di A^- a concentrazione:

$$c_{A,PE^-} = \frac{c_0 V_0}{V_{PE} + V_0} = \frac{c_0 V_0}{\frac{c_0 V_0}{c} + V_0} = \frac{c c_0}{c + c_0}$$

$$(7) \text{ pH} = -\log \sqrt{\frac{K_W}{K_{HA}} \frac{c c_0}{c + c_0}} > 7$$

pH tra i punti (A), (B), (C). Nel caso scelto ($c \gg K_{HA}$) i contributi di H^+ e OH^- sono trascurabili. La condizione protonica diventa:

$$[HA] = \frac{c_0 V_0 - cV}{V + V_0}$$

ostituendo l'ultima relazione nel bilancio di massa (3a) si ha:

$$[A^-] = \frac{cV}{V + V_0}$$

segue cioè:

$$[H^+] = K_{HA} \frac{[HA]}{[A^-]} = K_{HA} \frac{c_0 V_0 - cV}{cV}$$

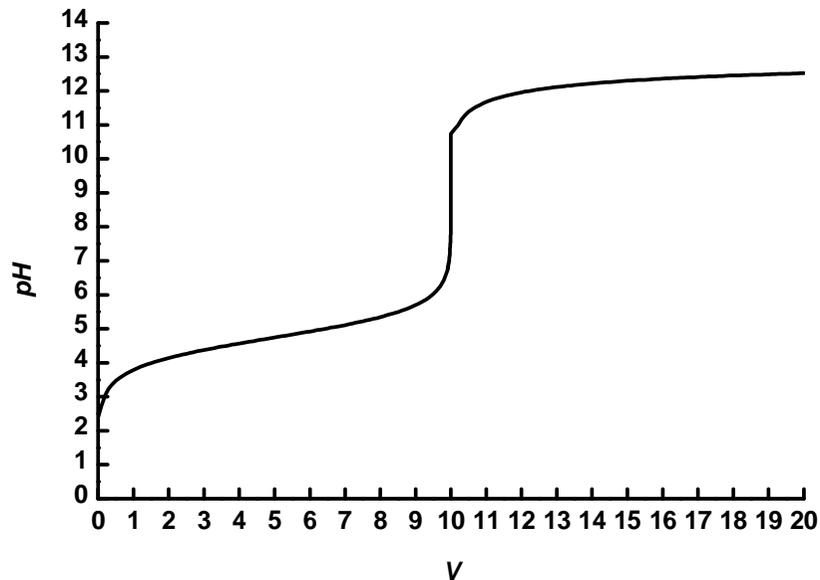
$$6) \text{pH} = \text{p}K_{HA} - \log \frac{c_0 V_0 - cV}{cV} = \text{p}K_{HA} - \log \frac{1 - \Phi}{\Phi}$$

pH molto oltre il p.e. Nella condizione protonica H^+ e HA sono trascurabili, dunque:

$$[OH^-] = \frac{cV - c_0V_0}{V + V_0}$$

$$(9) \text{ pH} = 14 + \log \frac{cV - c_0V_0}{cV}$$

La curva di titolazione per un acido debole con una base forte ha l'andamento di seguito riportato.



$$err.tit. = \Phi_{PA} - 1 = \frac{c_0 + c}{c_0 c} \left\{ \frac{K_W}{[H^+]_{PA}} - [H^+]_{PA} \right\} - \frac{[H^+]_{PA}}{K_{HA}}$$

La pendenza della curva di titolazione al p.e. risulta tanto più piccola quanto più è debole (e/o diluito) l'acido

Valgono le seguenti considerazioni generali:

(A) Il ramo a destra del p.e. è lo stesso che si avrebbe per la titolazione di un acido FORTE con una base FORTE: in entrambi i casi dopo il p.e. domina OH^- .

(B) Il tratto iniziale della curva di titolazione è molto meno pendente se il titolando è un acido debole rispetto al caso in cui il titolando sia forte: nel caso presente a metà titolazione si ha un tampone di pH.

(C) Quanto più è grande la pendenza al p.e. (h) tanto più è piccolo l'errore di titolazione.

TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE-BASE FORTE

In questo caso, al punto di equivalenza, il pH dovrà risultare alcalino poiché in soluzione avremo il sale di un acido debole che dà idrolisi

-Dato che il grado di idrolisi sarà diverso a seconda della forza dell'acido, l'indicatore deve essere scelto in funzione della K_a dell'acido debole da titolare.

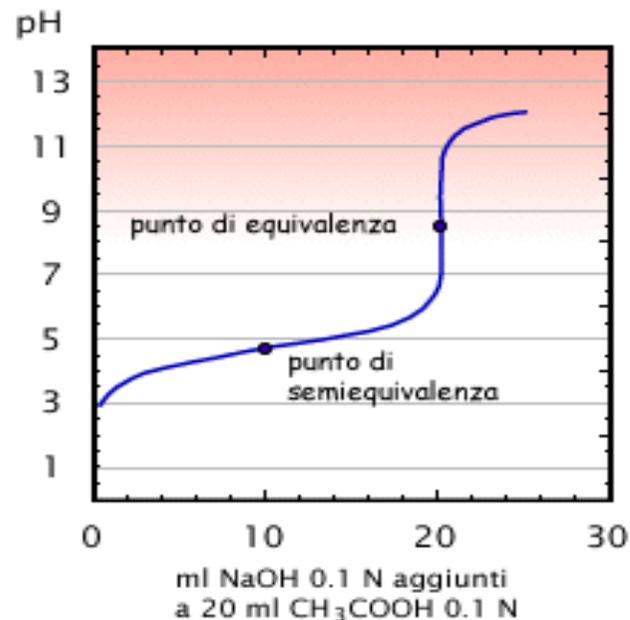
Nel caso dell'acido acetico, il pH al punto di equivalenza potrà aggirarsi intorno a 8.3-8.9, a seconda della concentrazione dell'acido.

La fenolftaleina ha un intervallo di viraggio tra 8.3 e 10 ($pK_{In} = \text{ca. } 9.3$) e servirà benissimo al nostro scopo. Questo indicatore è incolore nella forma indissociata e rosso in quella dissociata.

Nel corso della titolazione di un acido debole, man mano che si aggiunge la base forte, si forma il sale dell'acido e quindi in soluzione saranno contemporaneamente presenti l'acido debole e la sua base coniugata: per quasi l'intera titolazione avremo a che fare con una soluzione tampone.

-Al punto di equivalenza ci troveremo invece in presenza del solo sale dell'acido debole, quindi nel caso di una idrolisi basica.

Appena superato il punto di equivalenza, la NaOH aggiunta in eccesso assume pressoché immediatamente il "controllo" esclusivo del pH. Si torna quindi al caso della titolazione di due specie forti.



Si misurano 20 ml di acido acetico, si aggiunge una goccia di una soluzione alcolica di fenolftaleina e si inizia la titolazione.

Dopo l'aggiunta di 1 ml di NaOH, la soluzione acquista, come già segnalato, proprietà tampone. Per effetto della reazione fra l'acido debole e la base forte, si forma una quantità stechiometrica di sale, ovvero della base coniugata dell'acido acetico:



L'equilibrio della coppia acido-base in soluzione è il seguente:



-In questa situazione, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è data semplicemente dall'equazione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

-Che non è altro che la formula da usare per il calcolo del pH di una soluzione tampone.

Nel nostro caso, $[\text{H}^+] = K_a \times 0.0019/0.0001 = 3.42 \times 10^{-4}$, da cui $\text{pH} = 3.47$.

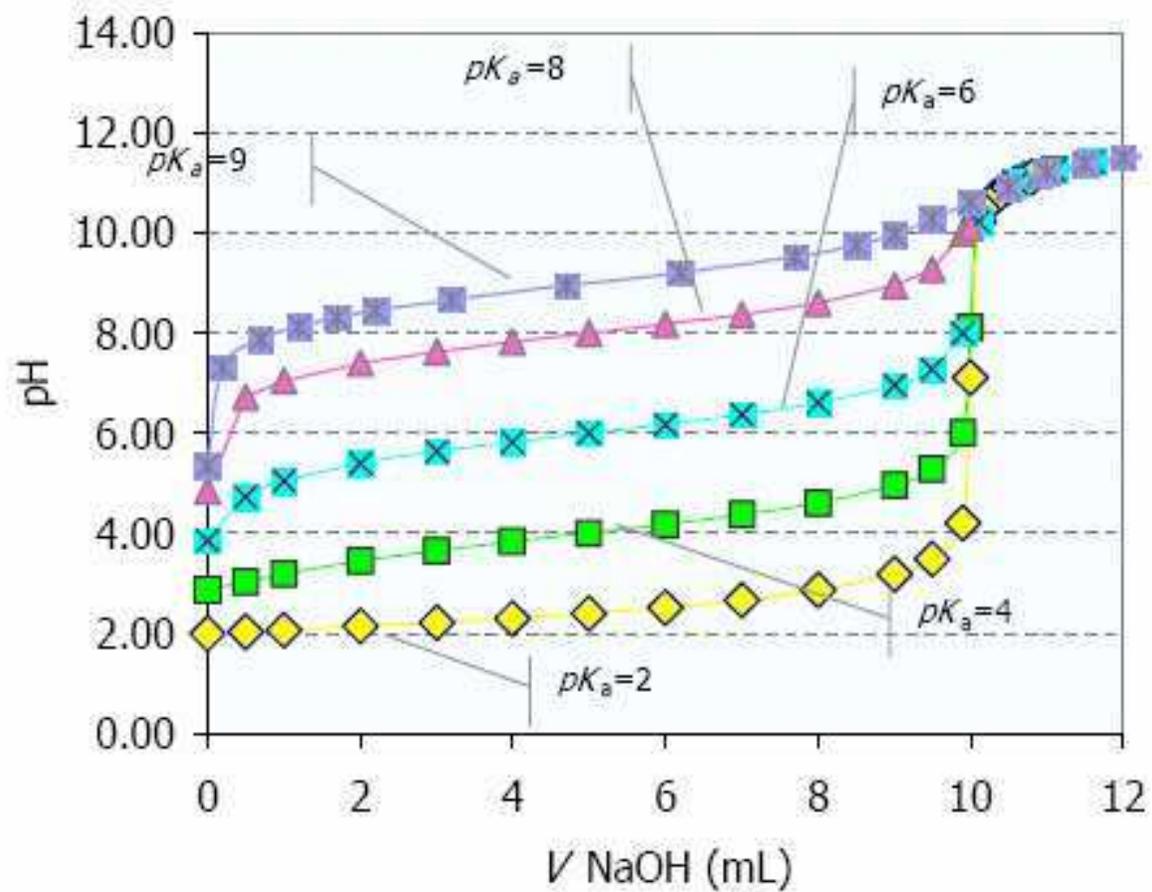
-il cosiddetto punto semiequivalenza. Quando il no. di equivalenti di base forte aggiunti è pari alla metà del no. di equivalenti iniziali dell'acido debole (10 ml di NaOH nel nostro caso), gli equivalenti di CH₃COOH rimasti e quelli di CH₃COO-formati sono uguali.

-Tale situazione si indica come punto di semiequivalenza e nel caso delle titolazioni di acidi o basi deboli ha un significato speciale, poiché pH = pKa (oppure, pOH = pKb, se si fosse trattato di una base debole).

In sintesi, al punto di semiequivalenza della nostra titolazione:
[CH₃COOH] = [CH₃COO⁻] e pH = pKa

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \frac{[\text{acido debole}]}{[\text{base coniugata}]}$$

Caso della titolazione di acido debole con base forte



Titolazione di 50mL di HA 0.02 M ($K_a = 10^{-5}$) con NaOH 0.1 M

○ **All'inizio:**

All'inizio, prima dell'aggiunta di base, il pH è determinato dalla soluzione di HA 0.02M, acido debole, non completamente dissociato, secondo l'equilibrio



Per valori di $K_a \geq 10^{-5}$ è possibile considerare tutto l'acido presente in soluzione nella forma HA pertanto risulterà $C_a \cong [\text{HA}] = 0.02\text{M}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 4.47 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{pH}=3.35$$

○ **Prima dell'equivalenza:**

In soluzione sono presenti l'acido debole, HA e la sua base coniugata, A^- . La reazione dell'acido con la base forte è quantitativa: si è formata una SOLUZIONE TAMPONE.

In particolare a metà titolazione, cioè dopo l'aggiunta di 5 mL di NaOH 0.1 M:

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
mmoli iniziali	1.0		0.5		/		/
mmoli finali	1.0-0.5		/		0.5		0.5

○ **All'equivalenza:**

Dopo l'aggiunta di 10 mL di NaOH 0.1 M, siamo al punto di punto di equivalenza.

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
mmoli iniziali	1.0		1.0		/		/
mmoli finali	/		/		1.0		1.0

Alla fine della reazione, tutto HA è stato neutralizzato, la reazione con la base forte è stata quantitativa e ha prodotto una equivalente quantità di NaA. La soluzione contiene soltanto NaA che è il sale costituito dalla base coniugata dell'acido debole. Questo sale in acqua si dissocia completamente negli ioni Na⁺ e A⁻; ma la base A⁻ dell'acido debole HA è forte, pertanto immediatamente reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido HA e liberando ioni OH⁻ quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:



La soluzione pertanto sarà basica e la concentrazione di OH⁻ si ricava ricordando che la K_b della base coniugata è data da K_w/K_a quindi

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{0.01}{0.2}} = 7.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH}=8.61$$

○ **Dopo l'equivalenza:**

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 12 mL di NaOH 0.1 M, cioè oltre il punto di equivalenza, a determinare il pH della soluzione è NaOH in eccesso.

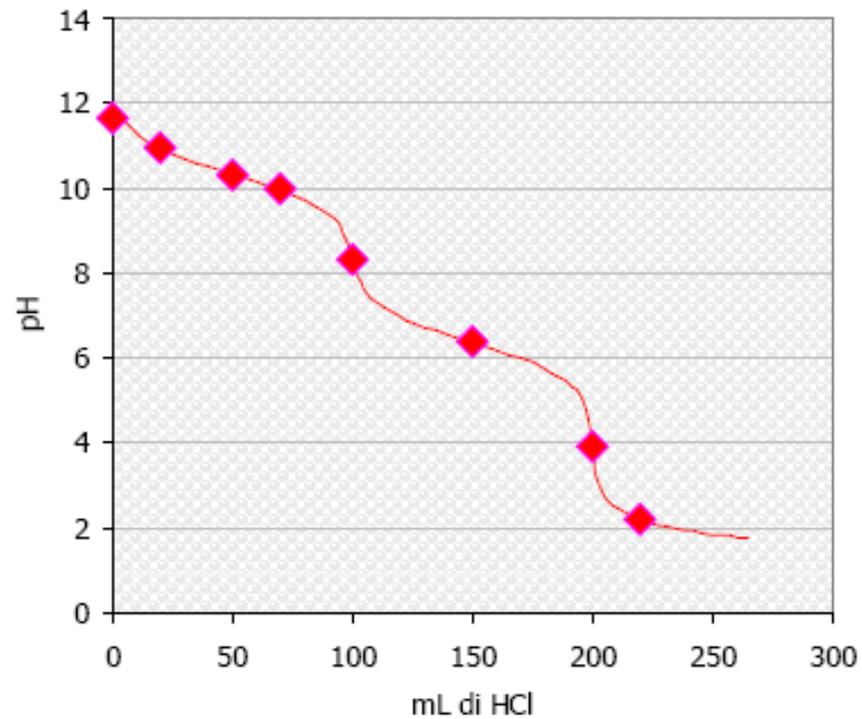
$$\text{Quindi } [\text{NaOH}]_{\text{eccesso}} = [\text{OH}^-] = (12-10)\text{mL} \cdot 0.1\text{M} / (50+12)\text{mL} = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 3.23 \cdot 10^{-3} = 2.49;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{11.51}.$$

Problema Ricostruire di curva di titolazione per $V=100$ mL di una soluzione 0.1 M Na_2CO_3 con HCl 0.1 N ; $\text{p}K_{a1}=6.36$, $\text{p}K_{a2}=10.32$

titolazione Na_2CO_3 con HCl



○ **All'inizio:**

All'inizio il pH è determinato dalla soluzione della sola base Na_2CO_3 0.1 M, non completamente dissociata, secondo l'equilibrio



Per valori di $K_b \geq 10^{-5}$ è possibile considerare tutta la base presente in soluzione nella forma CO_3^{2-} pertanto risulterà $C_b \cong [\text{CO}_3^{2-}] = 0.1\text{M}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = 4.564 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 11.66$$

○ **Prima della prima equivalenza:**

In soluzione sono presenti, $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. La reazione della base con l'acido forte è quantitativa: si è formata una SOLUZIONE TAMPONE. In particolare dopo 20 mL di HCl 0.1 M:

	$\text{Na}_2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{Na HCO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	2	/	/
mmoli finali	8	/	2	2

Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti l'equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc. di } \text{CO}_3^{2-} \text{ e con } c_a = \text{conc. di } \text{HCO}_3^-$$

ma anche :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{1-f}{f} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{0.8}{0.2}$$

In questo caso in particolare, risulterà

Per 50 mL

Per 70 mL

pH = 10.92

pH = 10.23

pH = 9.95

○ Alla prima equivalenza:

Dopo l'aggiunta di 100 mL di HCl 0.1 M, siamo al punto della prima equivalenza.

	$\text{Na}_2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{Na HCO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	10	/	/
mmoli finali	0	/	10	10

○ **Dopo la prima equivalenza e prima della seconda:**

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 150 mL di HCl 0.1 M, cioè oltre la prima equivalenza, in soluzione sono presenti, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$. La reazione della base con l'acido forte è quantitativa: si è formata una seconda SOLUZIONE TAMPONE. In particolare:

	$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	5	/	/
mmoli finali	5	/	5	5

Notare che le mmoli di acido che reagiscono con NaHCO_3 sono $(V_{\text{tot}} - V_e) * 0.1\text{M} = (150 - 100) * 0.1 = 5$ mmol. Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti l'equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc di } \text{HCO}_3^- \text{ e con } c_a = \text{conc di } \text{H}_2\text{CO}_3$$

si può anche calcolare il pH in funzione del grado di avanzamento delle titolazione, f. Si può dimostrare che:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{1-f}{f} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{0.5}{0.5}$$

In questo caso in particolare, risulterà

$$\text{pH} = 6.36$$

○ Alla seconda equivalenza:

Dopo l'aggiunta di 100 mL di HCl 0.1 M, siamo al punto della seconda equivalenza.

	$\text{NaHCO}_3^{2-} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$			
mmoli iniziali	10	10	/	/
mmoli finali	0	/	10	10

Ho solo H_2CO_3 che è un acido debole, per cui pH della soluzione, verificate le condizioni per la semplificazione

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot c_A} = \sqrt{10^{-6.36} \cdot \frac{0.1 * 100}{300}} \quad \text{pH}=3.92$$

○ Dopo la seconda equivalenza:

Il pH sarà dato dall'eccesso di acido.

Esempio dopo 230 mL

$$[\text{H}^+] = (230-200) * 0.1 / (230+100) \quad \text{.....pH}=2.04$$

Problema In $V_{tot}=100$ mL d'acqua sono stati introdotti 30.025 mg di CH_3COOH e 36.465 mg di HCl . Calcolare il pH dopo 0, 20, 25, 30, 37.5, 40 mL di NaOH 0.04M. $pK_a = 4.76$

$$C_{\text{HCl}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad V_{e1} = 25 \text{ mL}$$

$$C_{\text{AcOH}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad V_{e2} = 12.5 \text{ mL}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{AcOH}} + \cancel{[\text{H}^+]_{\text{w}}} = [\text{Cl}^-] + [\text{AcO}^-] =$$

○ **All'inizio:**

All'inizio, prima dell'aggiunta di base, il pH è determinato dalla soluzione di HCl

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + \cancel{[\text{H}^+]_{\text{AcOH}}}$$

$$\text{pH} = 2.00$$

○ **Prima della prima equivalenza:**

In soluzione sono presenti l'acido forte che, fino a quando è in eccesso, determina il pH.

$$[H^+]_{HCl} = (C_{HCl} * V_0 - mL_{NaOH} * [NaOH]) / (V_0 + V_{agg})$$

per cui dopo 20 mL

$$[H^+]_{HCl} = (1 \cdot 10^{-2} * 100 - 20 * 0.04) / 120$$

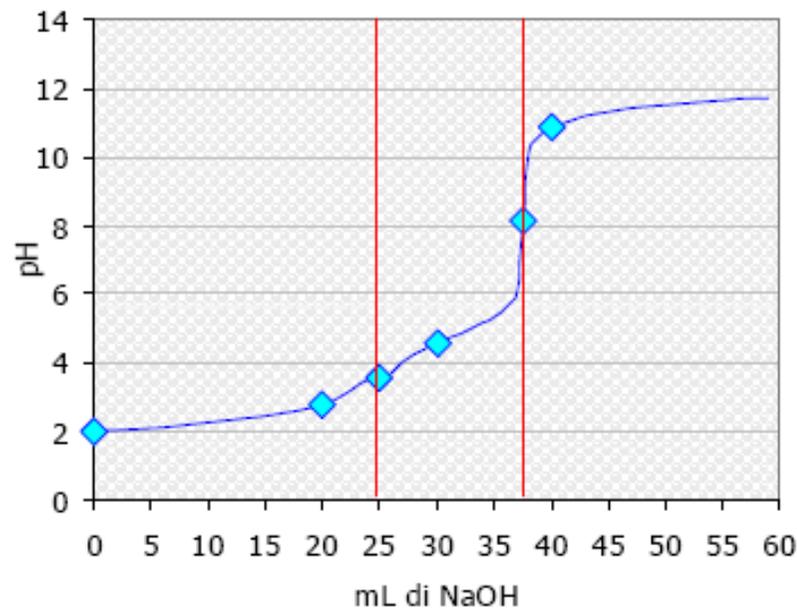
pH=2.78

in realtà

$$[H^+] = [H^+]_{HCl} + [AcO^-] = 10^{-2.78} + K_a * C_A / [H^+]$$

$$[H^+]^2 - 10^{-2.78} [H^+] - 10^{-4.76} * 4.16 \cdot 10^{-3} = 0$$

titolazione HCl e AcOH con NaOH



○ **Alla prima equivalenza:**

Dopo 25 mL si è in corrispondenza della 1° equivalenza e quindi:

$$[H^+] = \cancel{[H^+]_{HCl}} + [H^+]_{AcOH}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = 4.47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.35$$

○ **Dopo la prima equivalenza e prima della seconda:**

Dopo l'aggiunta di 30 mL di NaOH 0.04 M, si è 5 mL oltre alla prima equivalenza:

	AcOH +	NaOH	→	AcONa	+	H ₂ O
mmoli iniziali	0.5	0.2		/		/
mmoli finali	0.5-0.2	/		0.2		0.2

Il pH si può calcolare, per tutti i punti precedenti la seconda equivalenza, attraverso l'equazione di Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a} \quad \text{con } c_s = \text{conc. di AcO}^- \text{ e con } c_a = \text{conc. di AcOH}$$

ma anche :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{1-f}{f} = 4.94$$

○ Alla seconda equivalenza:

A 37.5 mL totali di NaOH calata si è alla seconda equivalenza. Tutto AcOH è stato neutralizzato. AcO⁻ reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido AcOH e liberando ioni OH⁻ quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:

○ Alla seconda equivalenza:

A 37.5 mL totali di NaOH calata si è alla seconda equivalenza. Tutto AcOH è stato neutralizzato. AcO⁻ reagisce con l'acqua ripristinando (all'equilibrio) tanto acido AcOH e liberando ioni OH⁻ quanto gli viene imposto dalla IDROLISI BASICA:



La soluzione sarà basica e la concentrazione di OH⁻ si ricava ricordando che la K_b della base coniugata è data da K_w / K_a quindi

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{0.01}{0.2}} = 7.07 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 8.16$$

○ Dopo l'equivalenza:

Dopo l'aggiunta, ad esempio, di 40mL di NaOH 0.04M, cioè oltre il secondo punto di equivalenza, a determinare il pH della soluzione è NaOH in eccesso.

$$\text{Quindi } [\text{NaOH}]_{\text{eccesso}} = [\text{OH}^-] = (40-37.5)\text{mL} \cdot 0.04\text{M} / (100+40)\text{mL} = 7.136 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10.85.$$

Errore nelle titolazioni acido base.

Problema

50 mL di HCl 0.1 M titolati con NaOH 0.2M. Se viene detto che il viraggio si vede a pH=4, come calcolo l'errore?

Il volume teorico di viraggio è $50 \text{ mL} \cdot 0.1 / 0.2 = 25 \text{ mL}$ e il pH teorico è 7.

A pH=4, c_A non ancora titolato è 10^{-4} M che corrisponde a un errore:

$$\varepsilon_{\%} = \frac{(10^{-7} - 10^{-4}) \text{ M} \cdot (50 + 25) \text{ mL}}{0.1 \text{ M} \cdot 50 \text{ mL}} 100 = -0.15\%$$

Problema

50 mL di HCl 0.1 M sono titolati con NaOH 0.2 M al viraggio del metilarancio. Qual è l'errore di titolazione se si considera avvenuto il viraggio quando 80% dell'indicatore è in forma basica?

+50(mL) * 0.1 (M)/0.2 (M)= 25 mL di soda necessari per neutralizzare l'acido
 $V_{\text{fin}} = 75 \text{ mL}$

$$[\text{H}]_{\text{vir}} = K_{\text{In}} \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}]} = 10^{-3.39} \frac{20}{80} = 1.018 \cdot 10^{-4} = 10^{-3.99}$$

il viraggio dovrebbe teoricamente avvenire a pH=7 cioè:

$$\text{mmol H}_{\text{teor}} = 10^{-7} (\text{M}) * 75 (\text{mL}) = 7.5 \cdot 10^{-6} (\text{mmol})$$

$$\text{mmol H}_{\text{eff}} = 10^{-3.99} (\text{M}) * 75 (\text{mL}) = 7.638 \cdot 10^{-3} (\text{mmol})$$

$$\varepsilon_{\%} = \frac{(7.5 \cdot 10^{-6} - 7.638 \cdot 10^{-3})(\text{mmol})}{50 * 0.1(\text{mmol})} \cdot 100 = -0.152 \%$$

TITOLAZIONI DI PRECIPITAZIONE

Si definiscono TITOLAZIONI DI PRECIPITAZIONE SIMMETRICHE quelle in cui il titolando è un sale solubile $M'A$ (es: NaCl), il titolante è un sale solubile MA' (es: AgNO_3) ed il sale MA (es: AgCl) è un sale a basso prodotto di solubilità.

Si definiscono TITOLAZIONI DI PRECIPITAZIONE NON SIMMETRICHE quelle in cui il titolando è un sale solubile $M_x'A_y$ (es: Na_2SO_4), il titolante è un sale solubile MA' (es: $AgNO_3$) ed il sale M_xA (es: Ag_2SO_4) è un sale a basso prodotto di solubilità.

Esistono due metodi per la determinazione del p.e.:

1) Metodi potenziometrici. Si segue la titolazione mediante un elettrodo ionoselettivo. Per esempio nelle titolazioni argentometriche si può usare un elettrodo ionoselettivo per l'Ag⁺ oppure un elettrodo ionoselettivo per l'anione titolato (es: Cl⁻).

2) Metodo di Mohr. La soluzione di titolando contiene un anione A["] che col catione titolante forma un sale fortemente colorato avente basso prodotto di solubilità ma solubilità più elevata rispetto al sale formato da catione titolante e anione titolato. Per esempio nelle titolazioni argentometriche si aggiunge un cromato solubile. Ag₂CrO₄ è fortemente colorato (rosso mattone) ed ha $pK_{PS} = 12$ ovvero solubilità 10⁻⁴ M. L'AgCl ha $pK_{PS} = 10$ ovvero solubilità 10⁻⁵ M.

TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

Si definiscono **TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE SIMMETRICHE** quelle in cui titolando e titolante danno una reazione redox con scambio di un solo elettrone per unità di formula.

Si definiscono **TITOLAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE NON SIMMETRICHE** quelle in cui titolando e titolante danno una reazione redox con scambio di più elettroni per unità di formula.

Esistono due metodi per la determinazione del p.e.:

1) Metodi potenziometrici. Si segue la titolazione mediante un elettrodo.

2) Metodo colorimetrico. Il titolante cambia colore reagendo col titolante.

Dimostreremo che:

Per le titolazioni redox simmetriche:

il p.e. coincide col punto di massima pendenza della curva di titolazione

il potenziale al p.e. è **indipendente** dalla concentrazione analitica dei reagenti.

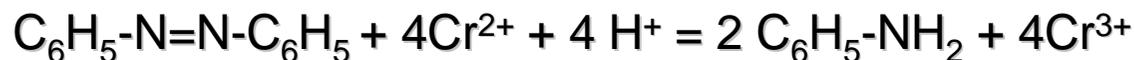
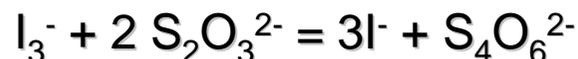
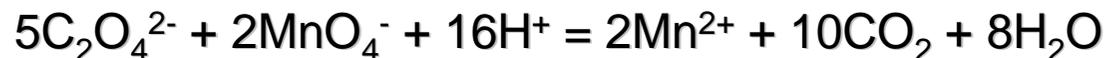
Per le titolazioni redox **non** simmetriche:

il p.e. **non** coincide col punto di massima pendenza della curva di titolazione

il potenziale al p.e. **dipende** dalla concentrazione analitica dei reagenti

CURVE DI TITOLAZIONE REDOX

Le titolazioni di ossidoriduzione permettono la determinazione della maggior parte degli elementi e, nell'analisi organica, di numerosi gruppi funzionali. Sono disponibili ossidanti *forti* (permanganato, Ce^{4+}) e ossidanti meno energici (iodio, bicromato, bromato, ecc.). Le reazioni a disposizione sono numerose. Per es.:



L'uso di riducenti è molto meno frequente in quanto essi possono reagire con l'ossigeno atmosferico se non si lavora in atmosfera inerte, per esempio sotto flusso di azoto.

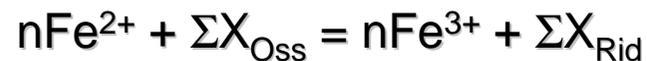
Il grado di completezza della reazione, e quindi la sua quantitatività, dipende dalla differenza tra i potenziali standard (o formali) delle due coppie di ossidoriduzione coinvolte nella reazione in quanto, come visto

$$\Delta V^\circ = RT/nF \ln K_{\text{eq}}$$

In molte determinazioni analitiche si esegue una riduzione (ossidazione) preventiva per avere tutto l'analita da titolare in forma ridotta (ossidata).

Ovviamente anche dopo il trattamento non è possibile avere in soluzione solo la forma ridotta (ossidata): un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente la sola specie ridotta, per esempio Fe^{2+} assumerebbe un potenziale infinitamente negativo e pertanto il sistema non sarebbe all'equilibrio.

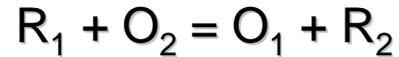
Nel caso *ipotetico* della presenza della sola specie ridotta si avrebbe comunque la formazione immediata di tracce consistenti di Fe^{3+} mediante riduzione di impurezze, X, presenti in soluzione



e/o dell'ossigeno atmosferico e/o dell'acqua stessa.

Le reazioni procederebbero fino al raggiungimento dell'equilibrio, **al quale tutte le coppie di ossidoriduzione presenti in soluzione avrebbero lo stesso potenziale finito.**

Le titolazioni simmetriche sono quelle caratterizzate da un rapporto di reazione 1:1



Per costruire il diagramma riportante la curva di titolazione, calcoliamo il potenziale elettrodico prima del p.e., al p.e. e dopo il p.e.

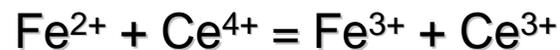
Immaginiamo di titolare 50,0 mL di Fe^{2+} (concentrazione molare C) con Ce^{4+} di uguale concentrazione. Sia v_{Ce} il volume di cerio aggiunto.

I bilanci di massa del ferro e del cerio sono i seguenti

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C \cdot 50 / (v_{\text{Ce}} + 50)$$

$$[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = C \cdot v_{\text{Ce}} / (v_{\text{Ce}} + 50)$$

Prima del p.e. la concentrazione $[\text{Ce}^{4+}]$ è praticamente uguale a zero in quanto la reazione



è molto spostata verso destra ($K_{\text{eq}} = 1,5 \cdot 10^{14}$).

Dato che durante tutta la titolazione vale il bilancio elettronico

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

otteniamo

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = (C \cdot v_{\text{Ce}}) / (v_{\text{Ce}} + 50)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = (C \cdot 50) / (v_{\text{Ce}} + 50) - [\text{Fe}^{3+}] = C \cdot (50 - v_{\text{Ce}}) / (v_{\text{Ce}} + 50)$$

Sostituendo queste ultime nell'equazione di Nernst del ferro otteniamo

$$V = V(\text{Fe}) = V(\text{Ce}) = V^\circ(\text{Fe}) + 0,059 \log v_{\text{Ce}} / (50 - v_{\text{Ce}})$$

Per calcolare il potenziale al p.e. sommiamo le equazioni di Nernst del ferro e del cerio. Ricordando che $V_{\text{pe}} = V(\text{Ce}) = V(\text{Fe})$ otteniamo

$$2V_{\text{pe}} = V^\circ(\text{Ce}) + V^\circ(\text{Fe}) + 0,059 \log \{ [\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}] / [\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}] \}$$

e ricordando che al p.e., oltre al bilancio elettronico $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ vale anche il bilancio elettronico $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$, otteniamo

$$V_{\text{pe}} = [V^\circ(\text{Ce}) + V^\circ(\text{Fe})] / 2$$

Dopo il p.e. la concentrazione $[Fe^{2+}]$ è quella praticamente uguale a zero, in quanto sono presenti solo tracce di ferro bivalente derivanti dal fatto che la reazione è, comunque, una reazione di equilibrio.

Con ragionamenti simili a quelli fatti per determinare la relazione valida prima del p.e., otteniamo le due equazioni

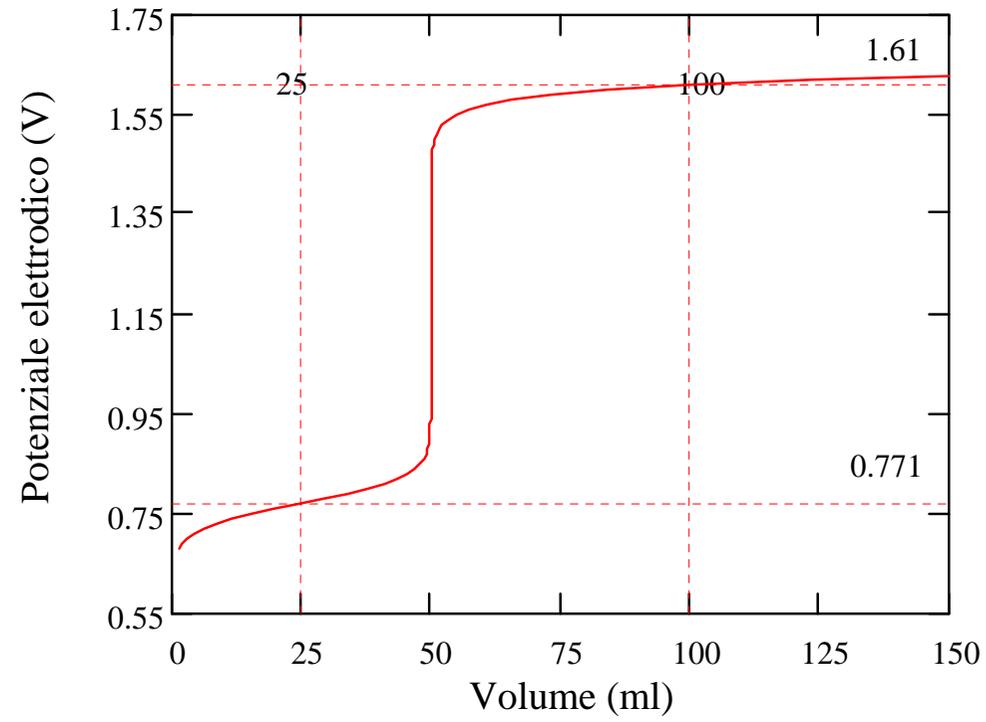
$$[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] = (C \cdot 50) / (v_{Ce} + 50)$$

$$[Ce^{4+}] = (C \cdot v_{Ce}) / (v_{Ce} + 50) - [Ce^{3+}] = C \cdot (v_{Ce} - 50) / (v_{Ce} + 50)$$

Usando l'equazione di Nernst del cerio otteniamo

$$V = V(Ce) = V(Fe) = V^\circ(Ce) + 0,059 \log (v_{Ce} - 50) / 50$$

Si noti che dopo l'aggiunta di un volume $v_{Ce} = 25$ mL e $v_{Ce} = 100$ mL si ottiene $V = V^\circ(Fe)$ e, rispettivamente, $V = V^\circ(Ce)$: il salto di potenziale elettrodo a cavallo del p.e. dipende dalla differenza dei potenziali elettrodo standard delle due coppie di ossidoriduzione coinvolte nella titolazione (e quindi dalla costante di equilibrio).



Il rilevamento del punto di arresto della titolazione può essere fatto per via strumentale, monitorando il potenziale al variare del volume di titolante aggiunto (cioè mediante titolazioni potenziometriche - Cap. 18), oppure utilizzando indicatori di ossidoriduzione.

Questi ultimi sono costituiti da sostanze caratterizzate da un diverso colore delle forme ossidata e ridotta e rispondono quindi alle variazioni di potenziale elettrodico di un sistema (indicatori *generali* di ossidoriduzione) o da sostanze nelle quali la variazione di colore è determinata da reazioni con uno dei partecipanti alla titolazione (indicatori *specifici* di ossidoriduzione). I primi sono più versatili e hanno maggiori applicazioni mentre i secondi vengono utilizzati in casi particolari.

Nel caso di un indicatore generale, In , possiamo scrivere la reazione



e, se la reazione è reversibile, possiamo scrivere

$$V = V^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[In_{oss}]}{[In_{rid}]}$$

Allora, se ammettiamo di riuscire ad osservare la variazione di colore dell'indicatore quando il rapporto $[In_{oss}]/[In_{rid}]$ cambia da 10 (soluzione caratterizzata dal colore della forma ossidata) a 0,1 (soluzione caratterizzata dal colore della forma ridotta), o viceversa, possiamo concludere che l'intervallo di potenziale al viraggio è

$$\Delta V = V_{In}^{\circ} \pm \frac{0,059}{n}$$

cioè l'intervallo di viraggio è largo $0,118/n$ V, ed è centrato intorno a V_{In}° , (in realtà intorno al potenziale reale di viraggio, $V_{In}^{\circ'}$, cioè intorno al potenziale formale dell'indicatore). Dato che per molti indicatori $n = 2$ l'intervallo di viraggio è circa di 60 mV.

Un indicatore specifico molto utile nell'analisi alimentare è l'*amido*, che forma un complesso blu intenso con lo ione I_3^- (cioè con lo iodio in presenza di ioduro) e può essere usato come indicatore in tutte le reazioni che impiegano lo iodio come ossidante o lo ioduro come riducente.

Tabella 16-2

Alcuni indicatori di ossido/riduzione*

Indicatore	Colore		Potenziale di transizione, V	Condizioni
	Forma ossidata	Forma ridotta		
Complesso ferro(II)/ 5-nitro-1,10-fenantrolina	Blu pallido	Rosso-violetto	+ 1.25	H ₂ SO ₄ 1 M
Acido 2,3'-difenilammino dicarbossilico	Blu-Violetto	Incolore	+ 1.12	H ₂ SO ₄ 7-10 M
Complesso ferro(II) 1,10-fenantrolina	Blu pallido	Rosso	+ 1.11	H ₂ SO ₄ 1 M
Complesso ferro(II) 5-metil-1,10-fenantrolina	Blu pallido	Rosso	+ 1.02	H ₂ SO ₄ 1 M
Erioglaucina A	Blu-Rosso	Giallo-Verde	+ 0.98	H ₂ SO ₄ 0.5 M
Acido difenilammino solfonico	Rosso-Violetto	Incolore	+ 0.85	Acido diluito
Difenilammina	Violetto	Incolore	+ 0.76	Acido diluito
p-Etossicrisoidina	Giallo	Rosso	+ 0.76	Acido diluito
Blu di metilene	Blu	Incolore	+ 0.53	Acido 1 M
Indaco tetrasolfonato	Blu	Incolore	+ 0.36	Acido 1 M
Fenosafranina	Rosso	Incolore	+ 0.28	Acido 1 M

* Dati derivati in parte da I. M. Kolthoff e V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2^a ed., Vol. I, p. 140. New York: Interscience, 1942.



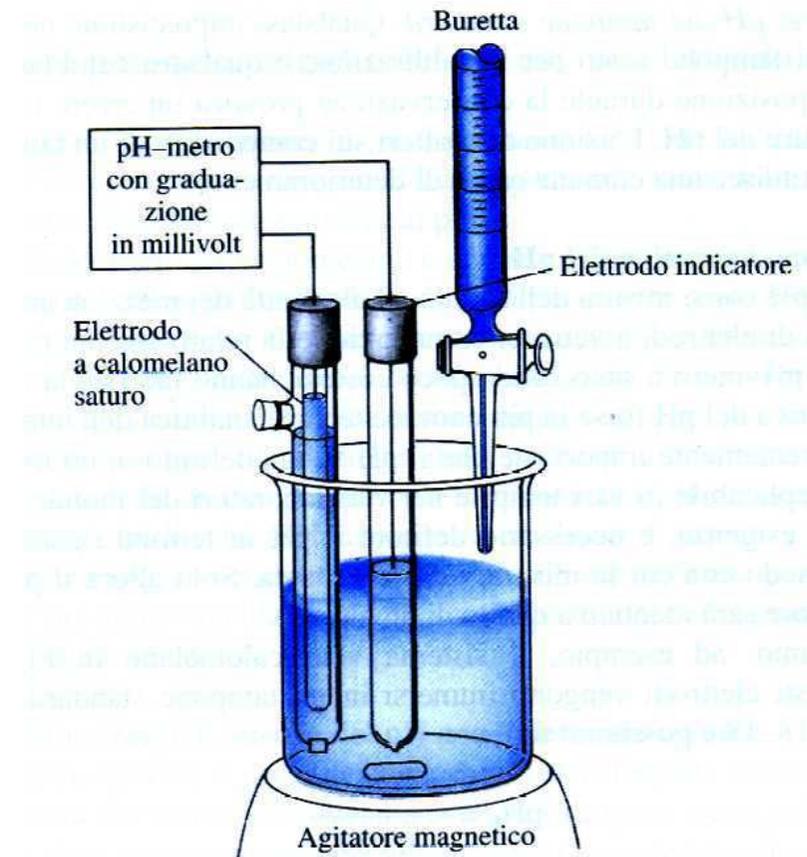
TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE

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

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

Queste titolazioni sono anche facilmente automatizzabili.

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

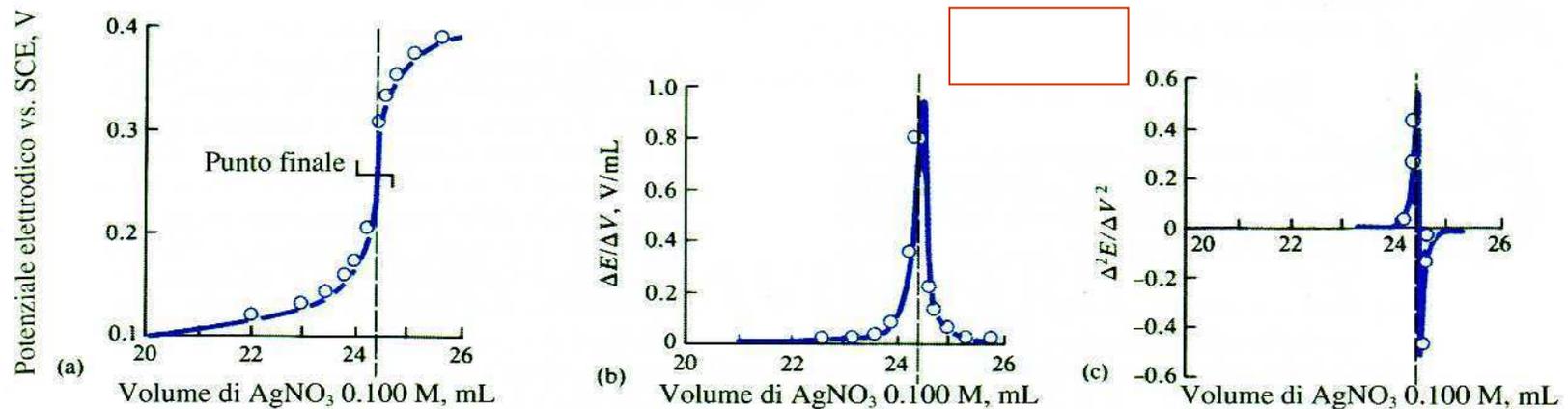


Il titolante viene aggiunto automaticamente in grandi incrementi all'inizio della titolazione ed in incrementi via via più piccoli quando ci si avvicina al punto finale (come indicato da maggiori cambiamenti nella risposta per unità di volume).

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

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

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



Tamponi (Buffers)



capacità di una soluzione di mantenere il pH costante.

quando ioni H^+ sono aggiunti ad una soluzione tampone (per es. per aggiunta di un acido forte), la frazione di ioni H^+ extra sarà assorbita in maniera dinamica dai siti liberi della frazione di recettore libero (ioni $[\text{Ac}^-]$).

Quando alla soluzione tampone vengano aggiunti per mezzo di una base forte ioni OH^- allora il sistema di acido debole reagirà dissociandosi per fare in modo che gli ossidrili liberi reagiscano con i protoni a dare molecole di H_2O .

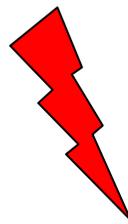
In entrambe i casi, il pH della soluzione cambierà leggermente, ma non in maniera proporzionale alla quantità di H^+ e OH^- inseriti nella soluzione.

Dunque, un tampone resiste ai cambiamenti di pH secondo il proprio equilibrio chimico.

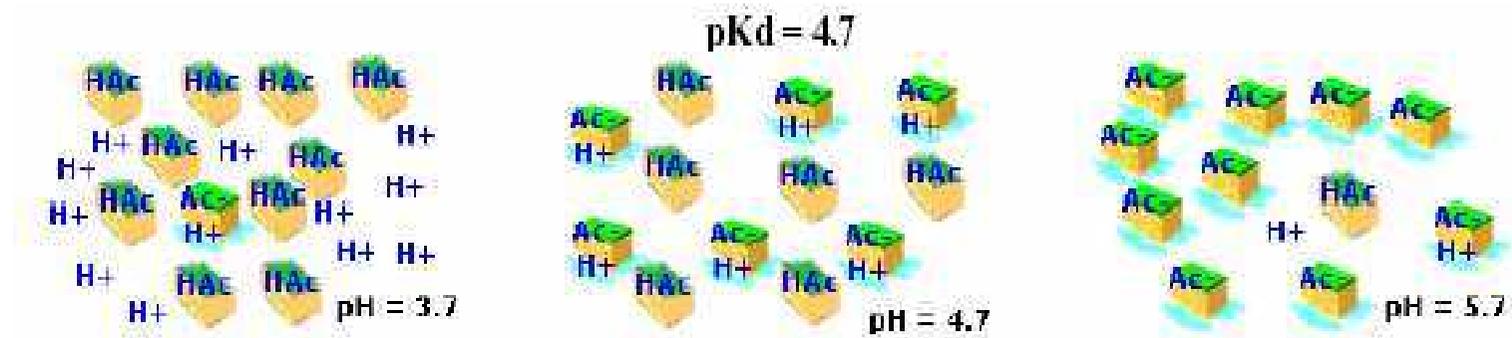
Per soluzione tampone si intende una soluzione acquosa in grado di mantenere pressoché inalterato il proprio pH, in seguito all'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti, o rispetto alla diluizione della soluzione stessa.

Hanno potere tampone le soluzioni contenenti:

- a) un acido debole e il suo sale con una base forte;
- b) una base debole e il suo sale con un acido forte.



definendole nell'ottica della teoria di Bronsted e Lowry,
le soluzioni tampone sono costituite da una coppia acido-base coniugata debole.



a bassi valori di pH (per es. pH 3.7) la forma dominante nell'equilibrio chimico è l'acido acetico [**HAc**], mentre ad alti valori di pH (per es. pH 5.7) la forma dominante è quello dello ione [**Ac-**].

Quando il $\text{pH} = \text{pK}$ il tampone resiste ai cambiamenti di pH in entrambe le direzioni dell'equilibrio, infatti il pH ottimale per un buffer è usualmente vicino al punto di mezzo della titolazione, in cui il 50% dei siti di legame è occupato da ioni **H+** e il 50% è libero, cioè quando:

$$[\text{H}^+]50\% \text{ and } Y_a = Y_d = 0.5, \quad \text{allora} \quad [\text{H}^+]50\% = K_d.$$

Il pKd di un buffer misura la sua tendenza di legare o rilasciare protoni ad un certo pH.

- a. soluzione acido acetico - acetato di sodio.
- se aggiungiamo una base, gli ioni OH^- si combineranno con gli ioni H^+ derivanti dalla ionizzazione dell'acido. Gli ioni H^+ continuamente sottratti dagli ioni OH^- vengono riforniti dall'acido e il PH non cambia.
 - se aggiungiamo un acido, gli ioni H^+ si legheranno all'acetato per formare l'acido debole acido acetico. Questo equilibrio infatti è fortemente spostato verso destra

b. soluzione $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4^+$

- se aggiungiamo una base gli ioni OH^- si legheranno con gli ioni H^+ provenienti dall'ammonio, a sua volta proveniente dalla dissociazione del sale.
- se aggiungiamo un acido gli ioni H^+ reagiranno con l'ammoniaca a formare lo ione ammonio, un acido debole. Questo equilibrio infatti è spostato a destra (le frecce sono errate, indicano un equilibrio).

Capacità tampone

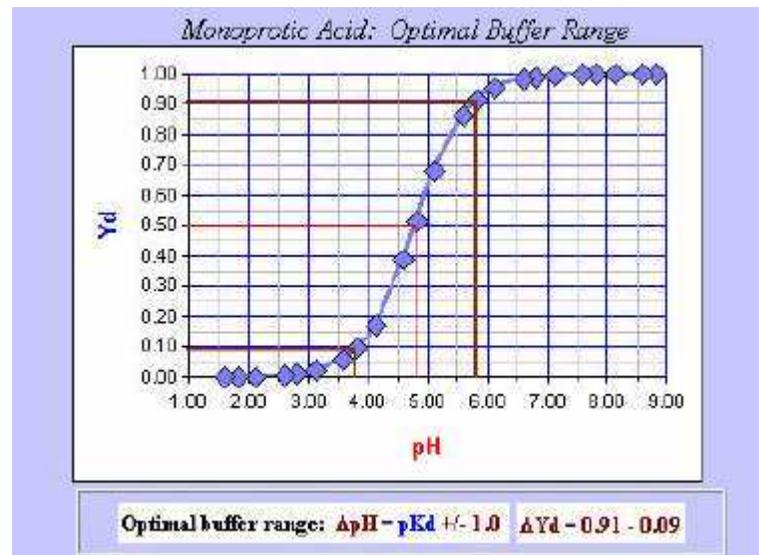
Le caratteristiche di un sistema tampone sono essenzialmente due:

• **il buffer range**: è definito come il range di pH a cui il tampone neutralizza ioni H^+ e OH^-

Da una curva di titolazione è facile vedere quando le variazioni di pH sono non lineari nell'intorno del punto di mezzo della titolazione. Questi cambiamenti riflettono il fatto che il buffer diventa più o meno saturato a seconda che aumenti o diminuisca la concentrazione libera di protoni.

Per convenzione, si assume che il range di un buffer (ossia l'intervallo in cui l'acido tampona le variazioni di pH) comprenda valori di pH uguali a variazioni di ± 1 gradi rispetto al pK dell'acido, cioè:

$$\text{pH} = \text{pKd} \pm 1.0$$



Limite funzionale di una soluzione tampone

Normalmente, l'intervallo "efficace" di una soluzione tampone si considera compreso fra **pKa ± 1**. Ciò corrisponde ad un rapporto fra [acido debole] e [base coniugata] compreso fra 0.1 e 10.

Tuttavia, anche entro limiti compresi fra 0.05 e 20, o anche leggermente più ampi se la soluzione è abbastanza concentrata, il tampone conserva una certa efficienza. Quindi il limite funzionale può essere considerato compreso fra $pK_a \pm 1.4$

Il Potere Tampone

• **la capacità del buffer**: si riferisce alla quantità di ioni H^+ e OH^- che il buffer può neutralizzare ad una data concentrazione di pH.

Fino a che punto una soluzione tampone può opporsi a variazioni della propria concentrazione idrogenionica in seguito all'aggiunta di acidi o basi forti?
E da cosa dipende questa capacità, il suo potere tampone?

Il potere tampone di una soluzione dipende:

- a) dalla sua concentrazione;
- b) dal rapporto tra le concentrazioni della coppia acido-base coniugata.

Quantitativamente, possiamo esprimere il potere tampone di una soluzione in due modi alternativi, sebbene strettamente correlati. Ovvero, come:

1) L'entità della variazione del pH della soluzione in funzione dell'aggiunta di una quantità fissa, arbitraria di un acido o una base forte.

2) Gli equivalenti di acido o base forte che, aggiunti a 1 litro di soluzione, ne fanno variare il pH di 1 unità.

La seconda definizione è più rigorosa, ed è quella che utilizzeremo.

a) Potere tampone e concentrazione

Tenendo presente il meccanismo attraverso il quale la soluzione tampone agisce, è intuitivo concludere che maggiore è la concentrazione della coppia acido-base coniugata, maggiore è la quantità di acido o base forte che può essere aggiunta senza provocare "importanti" variazioni del pH.

Ad esempio, se a 1 litro della soluzione acido acetico - acetato, entrambi 0.1 M, si aggiungono 0.1 moli di HCl, l'acetato presente viene totalmente "protonato" dall'acido forte e il pH, da 4.74, scende a 2.72 (la [acido acetico] diventa infatti 0.2 M).

Se invece aggiungiamo la stessa quantità di HCl a 1 litro della stessa soluzione 10 volte più concentrata, il pH passa da 4.74 a 4.66.

Il potere tampone è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione della soluzione.

b) Potere tampone e rapporto acido : base coniugata

Il potere tampone di una soluzione è **massimo quando la [acido debole] = [base coniugata]**.
Ovvero, quando il loro rapporto è 1:1.

Si può mostrare che una soluzione tampone ha la massima efficienza (**massimo "potere tampone"**) quando il pH della soluzione è vicino al valore di pK_a , cosa che si verifica quando C_s non è troppo diverso da C_{HA} (o C_B).

Per assicurare la costanza del pH intorno ad un determinato valore, è necessario quindi servirsi di soluzioni tampone appropriate, contenenti acido (o basi) deboli aventi pK_a) o $14-pK_B$) prossimi al valore desiderato del pH.

L'entità dell'azione tampone è chiamata capacità tampone (β) ed è definita come la quantità di base forte necessaria per far variare il pH di una unità.

Si definisce **POTERE TAMPONE:**

(7)

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

dove:

$$dc_b = dn_b/V_{tot} = (\text{n}^\circ \text{ moli base forte aggiunta})/V_{tot}$$

$$dc_a = dn_a/V_{tot} = (\text{n}^\circ \text{ moli acido forte aggiunto})/V_{tot}$$

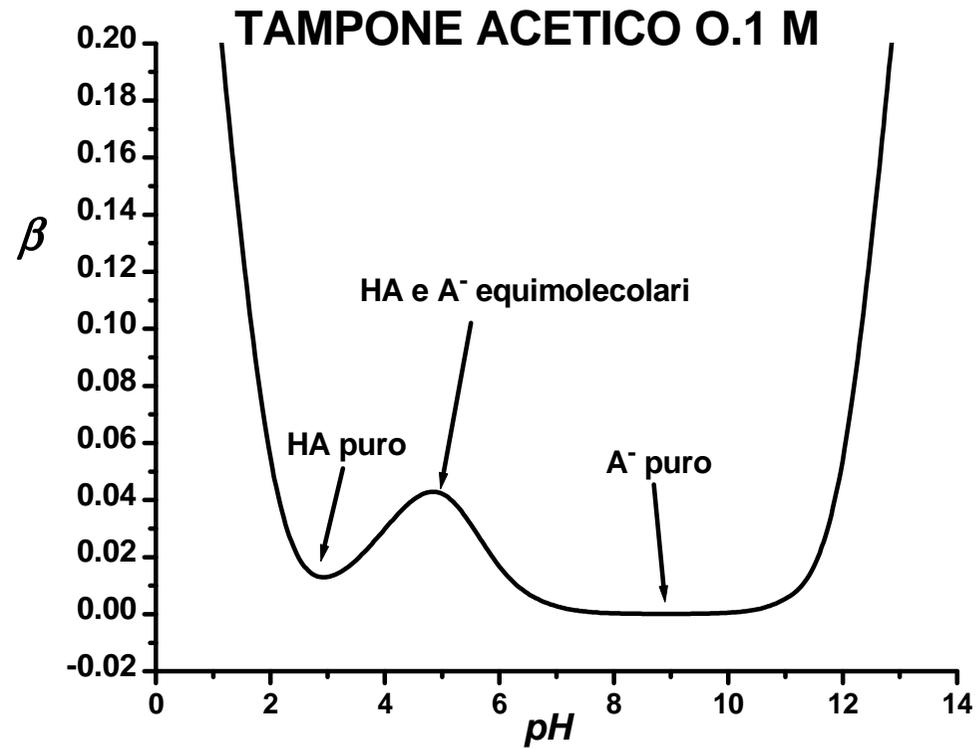
In base alle equazioni e definizioni precedentemente riportate, si dimostra che:

(8)

$$\beta = \ln 10 \left\{ \frac{K_W}{[H^+]} + [H^+] + \frac{c K_{HA} [H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} \right\}$$

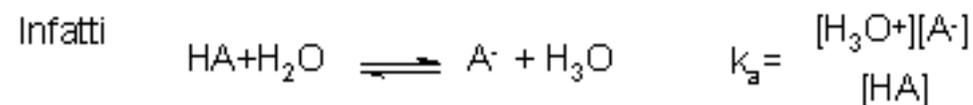
che corrisponde al seguente andamento:

È evidente che il massimo potere tampone si ha in corrispondenza di $pH = pK_{HA}$.



Per un tampone acido si può sapere il pH della soluzione conoscendo il valore della costante di ionizzazione dell'acido debole, K_a e le concentrazioni dell'acido e del sale.

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_{\text{HA}}} \quad \leftarrow \text{equazione di Handerson-Hasselbach}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}, \text{ ma dal momento che si assume } \begin{aligned} [\text{HA}] &\cong C_{\text{HA}} \\ [\text{A}^-] &\cong C_s \end{aligned}$$

allora $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_s}$, trasformando in $-\log[] \Rightarrow$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_{\text{HA}}}{C_s} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_{\text{HA}}}$$

Calcolo del pH di un tampone.

Sia c_{HA} la concentrazione analitica dell'acido debole HA e c_A la concentrazione analitica della base coniugata A^- .

Specie in soluzione: H^+ , OH^- , HA, A^- , M^+

1a) Costanti di equilibrio: $[H^+][A^-] = K_{HA}[HA]$

1b) Costanti di equilibrio: $K_w = [H^+][OH^-]$

2) Bilanci di carica: $[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

3a) Bilanci di massa: $[HA] + [A^-] = c_{HA} + c_A$

3b) Bilanci di massa: $[M^+] = c_A$

4) Condizione protonica: $[H^+] + [HA] = c_{HA} + [OH^-]$

Se $[H^+]$ e $[OH^-]$ sono trascurabili come termini additivi, si ha:

$$(4) \Rightarrow [HA] = c_{HA}$$

$$(3a) \text{ e } (4) \Rightarrow [A^-] = c_A$$

da cui la nota **FORMULA DI HENDERSON**:
$$pH = pK_{HA} - \log \frac{c_{HA}}{c_A}$$

(condizione di validità: $c \geq 20 K_{HA}$)

Le caratteristiche del tampone per la sperimentazione biologica:

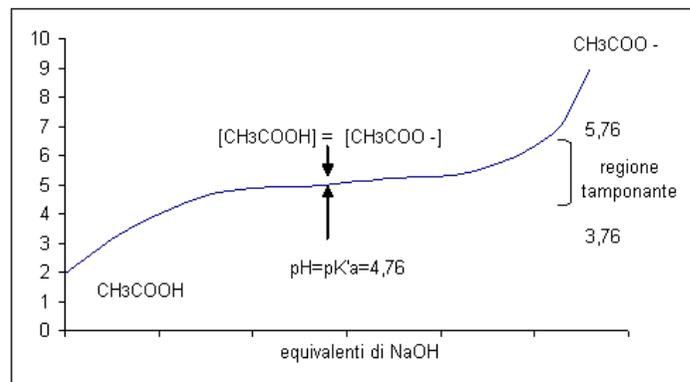
1. Buona capacità tampone per l'intervallo richiesto
2. solubile e non permeabile alle membrane
3. pH poco sensibile al medium
4. non tossico, no inibitore
5. no complessi con cationi
6. no assorbimento alla luce visibile e ultravioletta

NOTA: La titolazione è una operazione analitica in cui la soluzione di un reattivo a concentrazione "titolo" nota è aggiunta alla soluzione di un reattivo la cui concentrazione è sconosciuta o da determinare.

Esempio per l'acido acetico:

1) La regione tamponante è compresa nell'intervallo $pK_a \pm 1$

2) maggiore è la concentrazione totale, maggiore è la capacità tampone.



Come si preparano?

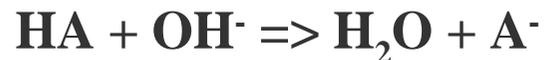
Una soluzione tampone può essere preparata in due modi diversi:

a) Aggiungendo direttamente alla soluzione l'acido (o la base) debole e il suo sale. Ad esempio: acido acetico e acetato di sodio, oppure ammoniaca e cloruro di ammonio.

b) Aggiungendo l'acido (o la base) debole e una base (o un acido) forte. Ad esempio: acido acetico e NaOH, oppure ammoniaca e HCl.

Nel primo caso, le concentrazioni dell'acido e della base coniugata sono immediatamente note, essendo equivalenti alle concentrazioni analitiche dell'acido e del sale.

Nel secondo caso queste dovranno essere ricalcolate attraverso la stechiometria della reazione (a completamento):



in cui HA indica l'acido debole, OH⁻ la base forte e A⁻ la base coniugata dell'acido.

Ad esempio, se la C[°]a è 0.1M e la C[°] NaOH è 0.05M, dopo la reazione avremo in soluzione:

$$[\text{HA}] = C^{\circ}a - [\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$$

Poiché la [H⁺] in una soluzione tampone è data da:

$$(1.1)$$

la scelta della coppia acido-base adeguata a "tamponare" ad un determinato pH deve essere fatta in funzione della K_a dell'acido.