- *CHIMICA ELETTROANALITICA*- INDICE

PARTE-A - TEORIA DELLE CELLE GALVANICHE
A1- PROLOGO TERMODINAMICO
A2- ELETTRODI, POTENZIALI DI ELETTRODO E CELLE GALVANICHE
A2.1- Scala dei Potenziali di Elettrodo ed Elettrodi di Riferimento
A3- FLUSSI ELETTRONICI , REAZIONI DI ELETTRODO E REAZIONE DI CELLA.
A3.1- La Chimica di Alcune Celle Galvaniche
A4- DIPENDENZA DEI POTENZIALI DI ELETTRODO DALLA COMPOSIZIONE E POTENZIALI STANDARD DI ELETTRODO
A4.1- ***Calcolo della emf di una Cella Galvanica e Potenziale Standard di una Cella*** Galvanica
A5- IL problema del potenziale di giunzione(o di diffusione)
A6- CELLE GALVANICHE A MEMBRANA
A6.1- ***Dalla Cella a Membrana all'Elettrodo a Membrana***
PARTE-B- POTENZIOMETRIA
B1.1 PROLOGO
B1.2- MISURE DI PH CON L'ELETTRODO DI VETRO
B1.2.1- pH-*Buffers*
B1.2.2- ***Elettrodi di Vetro Combinati e Correzione per l'Effetto di Temperatura***
B1.2.3- Errori Durante le Misure di pH con l'Elettrodo di Vetro
B2-MISURA DELLA CONCENTRAZIONE CON ELETTRODI IONO SELETTIVI (ISE)
B2.1 Concetti generali
PARTE-C – CENNI DI VOLTAMMETRIA E POLAROGRAFIA
C1- Prologo Elettrochimico
C2- ELETTROLISI A POTENZIALE CONTROLLATO (CRONOAMPEROMETRIA)
C2.1- Elettrolisi a Potenziale Controllato di una Soluzione in Quiete
C2.2- ***Elettrolisi a Potenziale Controllato in Soluzioni Agitate***
C2.3- ***L'Elettrodo a Goccia di Mercurio (DME)***
C3- POLAROGRAFIA
C3.1- INTRODUZIONE
C3.2 ONDE POLAROGRAFICHE
C3.3- La Natura della Corrente al DME
C3.4- VALUTAZIONE ANALITICA DELLE ONDE POLAROGRAFICHE.
C3.5- Sulla Via del Miglioramento delle Tecniche Polarografiche
C4- DALLA POLAROGRAFIA ALLA VOLTAMMETRIA
C5-VOLTAMMETRIA DI STRIPPING

CHIMICA ELETTROANALITICA

PARTE-A - TEORIA DELLE CELLE GALVANICHE

A1- PROLOGO TERMODINAMICO

L'energia libera di Gibbs di una fase è indicata con **G**. **G** è una funzione di stato che dipende dalle variabili termodinamiche della fase, *i.e.* P (pressione) e T (temperatura) e dal numero di moli n_i di ciascun componente i della fase. Ciò è sinteticamente espresso ponendo **G** = **G** $(P,T,n_1,n_2.....)$. Quando le variabili che definiscono lo stato della fase (cioè $P,T,n_1,n_{2..}$)

subiscono una variazione ciò naturalmente produce una variazione di **G**, *d***G**, che nel caso più generale è, in stile matematico, espressa dalla relazione:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)dn_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (A.10)$$

L'espressione (A.10) implica che se ad una data fase sono aggiunti o sottratti dn_i moli del componente ***i***-esimo, allora la corrispondente variazione di energia libera di Gibbs per quella fase sarà data dal prodotto del coefficiente ($\vartheta G/\vartheta n_i$) per la variazione del numero di moli del componente in questione. Il coefficiente ($\vartheta G/\vartheta n_i$) non è una costante ma è esso stesso una funzione delle stesse variabili da cui dipende G, cioè P,T,n_1,n_2.
($\vartheta G/\vartheta n_i$) è il ***potenziale chimico*** del componente ***i***-esimo di una data fase ed esso gioca un ruolo fondamentale nella teoria dell'equilibrio in sistemi multifasici. Infatti un sistema formato da due o più fasi fra loro in contatto è all'equilibrio quando il potenziale chimico di ciascun componente è lo stesso in ogni fase del sistema. Ciò anche implica che se il potenziale chimico di un dato componente non è identico in tutte le fasi, allora il sistema non è in equilibrio e si svilupperà un processo di trasporto di materia il cui fine ultimo è quello di rendere il potenziale chimico ovunque identico. Il potenziale chimico di ***i*** è di solito indicato con μ_i.

In chimica il potenziale chimico di ***i***, μ_i, è espresso di norma usando la sua attività, a_i.
L'attività di ***i*** in una data fase è definita dalla relazione:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log a_i \qquad (A.20)$$

In cui μ_i^0 è il potenziale chimico standard, che rappresenta il potenziale chimico di ***i*** in uno stato che è arbitrariamente scelto come stato standard. Si vede dall'eq.(A.20) che l'attività di ***i*** oltre che dipendere da tutte le variabili da cui dipende il potenziale chimico, anche dipende dalla scelta dello stato standard che dovrebbe essere specificato ogni volta che si parla di attività.
Ora, noi saremo principalmente interessati all'attività di una particolare specie, l'elettrone, e. Per l'attività dell'elettrone noi useremo il simbolo {e} che è più frequente di a_e. L'attività dell'elettrone è collegata al suo potenziale chimico dalla relazione (A.30) che è una ovvio caso particolare della (A.20):

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \log\{e\} \qquad (A.30)$$

Nel caso delle soluzioni acquose, per convenzione internazionale,lo stato standard per l'attività dell'elettrone è una soluzione acquosa satura di idrogeno alla pressione di 1 atm e in cui l'attività dei protoni, a_{H+}, è unitaria. Cioè μ_e^0 rappresenta il potenziale chimico dell'elettrone in una soluzione che per semplicità può essere pensata essere 1 M in un acido forte ed in cui gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm. Allora secondo la (A.30) l'attività dell'elettrone nella soluzione standard è unitaria.

Tuttavia il quadro termodinamico esposto sopra, che pure è utile per molti scopi, non consente la trattazione rigorosa dei sistemi elettrochimici che sono qui di preminente interesse. Benchè i sistemi elettrochimici siano tipicamente sistemi multifasici che si presentano come concatenamenti di fasi liquide e solide, come molti altri sistemi termodinamici multifasici, godono della non secondaria prerogativa che le fasi di un sitema elettrochimico possono recare (e normalmente recano) una carica elettrica netta. Ora il fatto è e sta che l'energia libera di Gibbs di una fase dipende in maniera tuttaltro che secondaria dalla eventuale carica elettrica sulla fase. Inutile dire che anche il potenziale chimico di ciascun componente di una fase dotata di carica elettrica dipende dal segno e dall'entità di tale carica. Per tale ragione occorre

modificare l'eq.(A.30) per tener conto dell'effetto della carica sul potenziale chimico dell'elettrone. A tal fine noi introduciamo una fondamentale variabile di una fase che è detta ***potenziale interno della fase*** e verrà indicato con φ.
φ è definito come il lavoro necessario per portare l'unità di carica elettrica positiva dall'infinito (punto di zero potenziale della carica elettrica) all'interno della fase *senza alterarne la composizione*. φ è misurato in volts e dipende dalla natura e composizione specifica della fase ma, e ciò è di preminente interesse qui, per una data fase φ varia drammaticamente al variare della carica elettrica netta sulla fase. In maniera relativa, φ diventa più positivo se la fase acquisisce una carica netta positiva (poichè lavoro deve essere speso per vincere la repulsione coulombiana quando la carica positiva di prova è spostata da infinito all'interno della fase). Per contro un lavoro di segno negativo, poichè prodotto dal sistema, risulta quando la carica di prova è spostata verso una fase carica negativamente. φ non è necessariamente nullo quando la carica sulla fase è nulla poichè un lavoro è in generale richiesto per penetrare la fase.
Al fine di descrivere le condizioni di equilibrio in un sistema elettrochimico occorre considerare il ***potenziale elettrochimico*** dell'elettrone piuttosto che, semplicemente, il suo potenziale chimico. Il potenziale elettrochimico dell'elettrone in una fase di potenziale interno φ è definito da:

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^0 + RT\log\{e\} - F\varphi \qquad \text{(A.40)}$$

$\tilde{\mu}_e$ è il simbolo che è usato per rappresentare il potenziale elettrochimico, *F* (=96485 coulomb/mole) è la costante di Faraday ed *R* la ubiquitaria costante universale dei gas. L'eq.(A.40) è solo un caso particolare, quello dell'elettrone, della generale eq.(A.50) che definisce il potenziale elettrochimico di una generica specie ***i***, recante la carica algebrica z_i, in una fase di potenziale interno φ:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT\log a_i + z_i \mathrm{F}\varphi \qquad \text{(A.50)}$$

Evidentemente il potenziale elettrochimico di una specie non carica è identico al suo potenziale chimico. In seguito verrà anche fatto uso del fatto che in una fase di composizione costante, come è una fase pura, il potenziale elettrochimico solo può variare per variazioni del potenziale interno della fase in quanto nelle fasi di composizione costante, e nelle fasi pure in particolare, l'attività è identicamente unitaria.
L'utilità delle formule sopra presentate si deduce facilmente dal fatto che in un sistema elettrochimico multifasico, quale è per esempio un elettrodo, all'equilibrio il potenziale elettrochimico di ciascuna specie carica che può essere trasferita fra differenti fasi è identico in ciascuna fase. Noi faremo ripetutamente uso di questa condizione di equilibrio, che è più generale della formulazione iniziale, per dedurre le proprietà dei sitemi elettrochimici all'equilibrio.
Finalmente vi è da stabilire una ultima convenzione. È usuale esprimere l'attività dell'elettrone in una fase, e in una soluzione in particolare, attraverso il potenziale *E* della fase (warning: il potenziale *E* di una fase va tenuto distinto dal potenziale interno della fase, φ).
La relazione fra il potenziale *E*(volt) e l'attività dell'elettrone è semplicemente:

$$E = -\frac{RT}{F}\log\{e\} = -U_N \log\{e\} \qquad \text{(A.60)}$$

in cui U_N (=2.3*RT*/*F*) è detto potenziale di Nernst. Evidentemente il fatto che nella soluzione standard l'attività dell'elettrone è postulata unitaria, si può anche esprimere dicendo che il potenziale *E* di tale soluzione standard è arbitrariamente posto uguale a zero. Finalmente, il potenziale elettrochimico dell'elettrone in una data fase, si può per semplicità pensare ad una soluzione di assegnata composizione, si può brevemente scrivere:

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^0 - E - F\varphi \qquad \text{(A.70)}$$

A2- ELETTRODI, POTENZIALI DI ELETTRODO E CELLE GALVANICHE

Alla luce delle definizioni del precedente paragrafo considera cosa accade quando un filo o una lamina di un metallo nobile (Pt, Pd, Au...) è messo in contatto con una soluzione , **Soln1**, di assegnata composizione ed in cui vi è una attività elettronica $\{e\}_1$. Il sistema a due fasi così costituito verrà schematizzato in un caso particolare :

Soln1/Pt (A.80)

o più in generale:

Soln1/Me$_1$ (A.90)

in cui Me_1 è un qualunque metallo, che non è aggredito chimicamente dalla soluzione assegnata (metallo nobile). Il simbolo " / " viene riservato per indicare la superficie di separazione fra due fasi diverse che in (A.80) e (A.90) sono un metallo e una soluzione; ma in altro luogo possono anche essere due metalli o due soluzioni di composizione diversa. Allora, all'interfaccia metallo soluzione si produce un primordiale fenomeno elettrico, che è al cuore dell'elettrochimica, e che finalmente rivela l'attività finora puramente teorica degli elettroni nella soluzione. Tale fenomeno è un flusso di elettroni dal metallo alla soluzione o viceversa (dipendentemente dalla natura specifica delle due fasi a contatto). Poichè il metallo è impenetrabile ad altri ioni presenti nella soluzione e la soluzione è impenetrabile ai cationi del metallo, che sono saldamente tenuti nel reticolo cristallino, il risultato necessario del sopra menzionato flusso elettronico è l'acquisizione di una carica elettrica netta (di segno opposto) da parte del metallo e della soluzione. Un sistema bifasico di tipo (A.80)/(A.90), in cui ***un solo tipo di portatori di carica*** è in grado di attraversare l'interfase, nel presente caso gli elettroni, è detto ***elettrodo semplice*** o, più spesso, semplicemente ***elettrodo***. Il flusso di elettroni è ovviamente una corrente elettrica che, tuttavia, dura per un tempo infinitamente breve, poichè presto un equilibrio è raggiunto fra le due fasi, che dopo di ciò hanno globalmente acquisito una carica elettrica. Non occorre tuttavia pensare che il flusso elettronico alteri apprezzabilmente la composizione delle due fasi a contatto, poichè solo assai minute quantità di carica sono trasferite, e quindi noi possiamo pensare che il fenomeno descritto alteri la carica elettrica delle fasi a contatto senza alterarne la composizione (benchè strettamente anche quest'ultima ne sia alterata, ma dichiaratamente in una misura trascurabilmente piccola). La carica elettrica accumulata sul metallo e sulla soluzione ne altera, per contro, drammaticamente il potenziale interno, rispettivamente φ_{soln} e φ_{Me}. Il potenziale elettrochimico dell'elettrone nella soluzione-1 è :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^0 + RT\log\{e\}_1 - \mathrm{F}\varphi_{\mathrm{soln1}} = \mu_e^0 - E_1 - F\varphi_{\mathrm{soln1}} \qquad \text{(A.95)}$$

mentre il potenziale elettrochimico dell'elettrone nel metallo-1 è dato più semplicemente da:

$$\tilde{\mu}_e = {}^{Me1}\mu_e^0 - F\varphi_{\mathrm{Me1}} \qquad \text{(A.100)}$$

L'eq. (A.100) è subito compresa se si tiene conto che il potenziale chimico dell'elettrone nel metallo, che è una fase pura e non subisce variazioni di composizione di sorta, è identicamente uguale al potenziale chimico dell'elettrone nel metallo puro, cioè ${}^{\mathrm{Me1}}\mu_e^0$. Poiché all'equilibrio il potenziale elettrochimico dell'elettrone, che per assunto è l'unica specie trasferibile fra le due fasi a contatto, deve essere identico in tutte le fasi, si ottiene facilmente, imponendo

l'uguaglianza dei membri di destra delle eq.(A.95) e (A.100) e riarrangiando, la fondamentale relazione (A.110), che esprime la condizione per l'equilibrio per l'elettrodo semplice qui considerato:

$$\varphi_{\mathrm{Me1}} - \varphi_{\mathrm{soln1}} = -\frac{{}^{\mathrm{Me1}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} - U_{\mathrm{N}} \log\{\mathrm{e}\}_1 = -\frac{{}^{\mathrm{Me1}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} + E_1 \qquad \text{(A.110)}$$

Nota che lo stato standard per l'attività dell'elettrone nel metallo è il metallo puro ed è diverso dallo stato standard per l'attività dell'elettrone nella soluzione che è invece la soluzione standard menzionata nel precedente paragrafo. Nell'eq.(A.110), E_1(volts) è il potenziale della soluzione in cui l'attività elettronica è $\{e\}_1$ e gli altri simboli hanno il significato usuale.
La differenza $\boldsymbol{\varphi_{Me1}-\varphi_{soln1}}$ che appare nell'equazione (A.110) è detta *potenziale dell'elettrodo singolo* **Soln1/Me$_1$**. Esso non può essere sperimentalmente determinato poichè non vi è metodo e modo per misurare la differenza di potenziale interno fra due fasi diverse. Infatti, ad una stretta analisi, qualunque misura di potenziale fornisce sempre la differenza di potenziale interno fra due punti all'interno della stessa fase. Pittorescamente si può dire che non è possibile collegare i potenziali interni sulla terra allo zero del vuoto. Se non fosse per l'insorgere di questo fondamentale ostacolo, quanto seducente sarebbe l'eq.(A.110), che consentirebbe la valutazione dell'attività dell'elettrone in una data soluzione (a meno di una costante) dal potenziale misurato di un singolo elettrodo all'uopo facilmente configurato.
Ma l'idea che si possa ridurre la determinazione dell'attività dell'elettrone in una data soluzione ad una semplice misura di potenziale è difficile da abbandonare una volta insinuata.
Allora considera la sequenza di fasi :

Soln1/Me$_1$ /Cu (A.120)

in cui all'elettrodo (A.90) è stata concatenata un altra fase costituita da rame metallico. All'interfase Me$_1$/Cu, che è permeabile agli elettroni, insorge, per ragioni analoghe a quelle presentate sopra, stabilita all'equilibrio una differenza di potenziale interno delle due fasi metalliche, che è data (trattandosi di due fasi di composizione costante) da :

$$\varphi_{\mathrm{Cu}} - \varphi_{\mathrm{Me1}} = \frac{{}^{\mathrm{Me1}}\mu_e^o - {}^{\mathrm{Cu}}\mu_e^o}{F} \qquad \text{(A.130)}$$

Sommando l'eq.(A.110) e l'eq.(A.130) (che entrambe valgono all'equilibrio nel sistema trifasico **Soln1/Me$_1$ /Cu**) si ha :

$$\varphi_{\mathrm{Cu}} - \varphi_{\mathrm{soln1}} = -\frac{{}^{\mathrm{Cu}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} - U_{\mathrm{N}} \log\{\mathrm{e}\}_1 = -\frac{{}^{\mathrm{Cu}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} + E_1 \qquad \text{(A.140)}$$

Confrontando l'eq.(A.140) con l'eq.(A.110) si vede che nella sequenza di tre fasi **Soln1/Me$_1$ /Cu** si ha la stessa differenza di potenziale fra il rame e la soluzione che si avrebbe con un elettrodo semplice **Soln1/Cu,** in cui il rame fosse direttamente immerso nella soluzione ed in equilibrio elettrochimico con la soluzione.
Se noi ripetiamo quanto detto sopra per una seconda sequenza di tre fasi, identica alla prima eccetto per la soluzione, che è ora una **Soln2** di differente composizione :

Soln2/Me$_2$ /Cu' (A.150)

è del tutto ovvio che la differenza di potenziale interno fra il rame e la **Soln2** sia espressa, fatte le debite variazioni, ancora dall'equazione (A.140) , *i.e.*:

$$\varphi_{\mathrm{Cu'}} - \varphi_{\mathrm{soln2}} = -\frac{{}^{\mathrm{Cu}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} - U_{\mathrm{N}}\log\{\mathrm{e}\}_2 = -\frac{{}^{\mathrm{Cu}}\mu_e^o - \mu_e^o}{F} + E_2 \qquad \text{(A.160)}$$

Osserva come nell'eq. (A.160) il rame sia diventato Cu', ma ciò solo per indicare che il metallo terminale, seppure chimicamente identico nelle due sequenze **Soln1/Me$_1$ /Cu** e **Soln2/Me$_2$ /Cu'**,ha un diverso potenziale interno . Nota ancora che le relazioni (A.140) e (A.160) solo impongono le differenze :

$$\varphi_{Cu} - \varphi_{\mathrm{soln1}}$$

e $$\varphi_{Cu'} - \varphi_{\mathrm{soln2}}$$

e nulla è detto dei singoli potenziali interni delle varie fasi a contatto. Se la (A.140) è sottratta dalla (A.160) si può facilmente vedere che la differenza fra i potenziali dei due elettrodi singoli:

Soln2/Me$_2$ /Cu' e **Soln1/Me$_1$ /Cu** è:

$$\left(\varphi_{\mathrm{Cu'}} - \varphi_{\mathrm{soln2}}\right) - \left(\varphi_{\mathrm{Cu}} - \varphi_{\mathrm{Soln1}}\right) = -U_{\mathrm{N}}\log\frac{\{\mathrm{e}\}_2}{\{\mathrm{e}\}_1} = E_2 - \mathrm{E}_1 \qquad \text{(A.180)}$$

L'eq. (A.180) sancisce che la differenza fra i potenziali di due elettrodi singoli è esattamente uguale alla corrispondente differenza fra i potenziali delle due soluzioni di elettrodo.
Fintanto che le sequenze di fasi **Soln1/Me$_1$ /Cu** e **Soln2/Me$_2$ /Cu'** sono tenute isolate, il sopra svolto ragionamento non è di alcuna utilità pratica. Infatti non essendo i potenziali dei singoli elettrodi misurabili, è del tutto evidente che la relazione (A.180) non può essere utilizzata per stabilire il rapporto delle attività dell'elettrone in due diverse soluzioni. Ma è possibile infine uscire da questo vano circolo vizioso, poiché è in verità possibile valutare ***con buona approssimazione*** la differenza al primo membro dell'eq.(A.180), cioè la differenza fra i potenziale di due elettrodi singoli, benchè resti a tuttoggi impossibile valutare separatamente il potenziale di ciascun elettrodo.
Detto in maniera più esplicita ciò significa che noi siamo in grando di misurare con buona approssimazione il rapporto fra le attività dell'elettrone in due soluzioni diverse. Il dispositivo che consente di fare ciò è la ***cella galvanica***.
Una cella galvanica è un concatenamento di fasi ottenuta combinando due elettrodi singoli secondo un appropriato schema. Utilizzando i due elettrodi generici **Soln1/Me$_1$ /Cu** e **Soln2/Me$_2$ /Cu'** si ottiene una cella galvanica se essi vengono concatenati secondo il seguente schema generale:

- Cu_{sin}/ Me_1/Soln1 / / Soln2/Me_2/Cu_{des} + (A.190)

elettrodo sinistro (*i.e.* **anodo**) elettrodo destro (*i.e.* **catodo**)

Il simbolo " // " nello schema di una cella galvanica indica un contatto fra le due soluzioni di elettrodo permeabile agli ioni delle due soluzioni; in modo che venga stabilita una connessione elettrica fra le due soluzioni di elettrodo [che prendono rispettivamente il nome di soluzione anodica (soluzione alla sinistra di //) e soluzione catodica (alla destra di //)]
Il contatto elettrico fra la soluzione catodica (Soln2) ed anodica (Soln1) può essere facilmente creato sia direttamente che indirettamente. Direttamente si possono mettere in contatto le due soluzioni separandole con un appropriato setto poroso, che pur permeabile ai vari ioni presenti nelle due soluzioni ne impedisca il diretto mescolamento. In maniera indiretta, si può utilizzare

una soluzione elettrolitica, alloggiandola in un idoneo contenitore, le cui estremità siano in contatto con le due soluzioni di elettrodo, e che quindi svolge in senso traslato le funzioni di un ponte che collega le due soluzioni. L'utilizzo di un ponte per creare il contatto elettrico fra due elettrodi è molto frequente, e quasi invariabilmente una soluzione concentrata di un elettrolita forte di elevata conducibilità è alloggiata nel ponte al fine di diminuire la resistenza del circuito, che ostacola la misura di potenziale . Una soluzione concentrata di KCl (3-4.5 M) è una comune scelta per ragioni che diverranno apparenti successivamente.
La Fig.A1 mostra una possibile realizzazione pratica della cella galvanica (A.190).

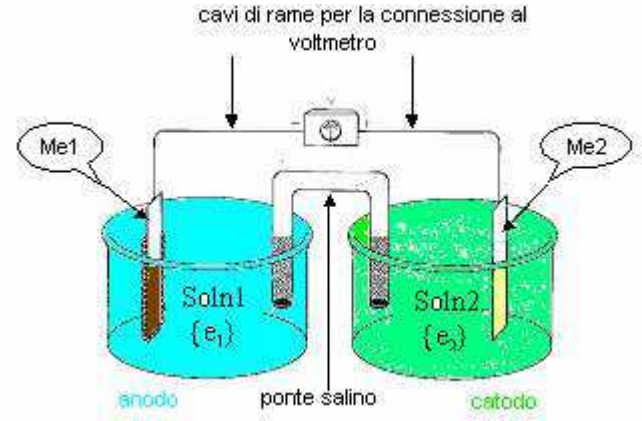


Fig.A1 . Elementi strutturali di una cella galvanica con ponte salino.

La Fig.A1 serve anche a suggerire che la differenza di potenziale interno fra le due estremità di rame di una cella galvanica è perfettamente e semplicemente misurabile. In altre parole, e con riferimento alla cella galvanica (A.190), noi possiamo misurare
$\varphi_{\text{Cudestro}}$ - $\varphi_{\text{Cusinistro}}$. E ciò non produce alcuna contraddizione con quanto detto in precedenza poiché trattasi della differenza di potenziale interno fra due fasi identiche.
Ora è necessaria una certa concentrazione per ottenere il risultato finale di questo lungo e laborioso ragionamento, che è all'apparenza astratto ma che fornisce la cornice entro cui inquadrare molti argomenti dell'elettrochimica.
La **emf** (*i.e.* la forza elettromotrice), ε (volts), della cella (A.190) è per definizione la differenza fra il potenziale dell'elettrodo singolo esposto sulla destra dello schema di cella e il potenziale dell'elettrodo singolo esposto sulla sinistra, cioè brevemente: la emf di una cella galvanica è uguale al potenziale singolo del catodo meno il potenziale singolo dell'anodo. Nota che per ricordare questa convenzione (*i.e. elettrodo di destra – elettrodo di sinistra*) nella definizione della emf di una cella galvanica, si appone il segno + sulla destra e il segno – sulla sinistra dello schema di cella.
In pratica la emf della cella galvanica (A.190) è la differenza al membro di sinistra dell'eq.(A.180). La emf di una cella galvanica è una quantità astratta, che non può essere misurata sperimentalmente. Infatti la differenza di potenziale misurata fra i terminali di rame di una cella galvanica, $\varepsilon_{\text{misurata}}$, non coincide con la sua emf, ma è solo uguale a $\varphi_{\text{Cudestro}}$ - $\varphi_{\text{Cusinistro}}$.
Tuttavia, per determinare il rapporto delle attività dell'elettrone in due soluzioni diverse, noi avremmo bisogno di misurare la emf di una appropriata cella galvanica che abbia le due soluzioni in questione come soluzioni di elettrodo. Sembrerebbe che noi ricadiamo nel solito circolo vizioso.
Ma un passo in avanti è stato compiuto poiché fra ε ed $\varepsilon_{\text{misurata}}$ sussiste la seguente relazione, che è facilmente dedotta considerando la definizione della emf di una cella galvanica (vedi eq.(A.180)).

$$\begin{aligned}\text{emf} = \varepsilon &= (\varphi_{\text{Cu destra}} - \varphi_{\text{soln2}}) - (\varphi_{\text{Cu sinistra}} - \varphi_{\text{Soln1}}) = (\varphi_{\text{Cu destra}} - \varphi_{\text{Cu sinistra}}) + \\ &\quad - (\varphi_{\text{soln } catodica} - \varphi_{\text{soln } anodica}) = \\ &= \varepsilon_{\text{misurata}} - \Delta\varphi \qquad (A.200)\end{aligned}$$

Si vede dall'eq.(A.200) che la differenza di potenziale misurata ai terminali metallici di una cella galvanica non coincide con la sua emf ma ne differisce di una quantità $\Delta\varphi$, che è la differenza fra il potenziale interno della soluzione catodica (*di destra*) e il potenziale interno della soluzione anodica (*di sinistra)*. $\Delta\varphi$, è detto *potenziale di giunzione* o *di diffusione*. E si è nel giusto pensando che il potenziale di giunzione di una cella galvanica sia un elemento di disturbo che impedisce l'esatta determinazione della sua forza elettromotrice. Infatti l'eq.(A.200) esprime un vero e proprio principio di indeterminazione sulla misurabilità della differenza fra i potenziali di due elettrodi singoli. Tale differenza, che è per definizione la emf della cella galvanica ottenuta combinando i due elettrodi, può solo essere misurata con una incertezza pari al potenziale di giunzione $\Delta\varphi$. Infatti $\Delta\varphi$ è evidentemente la differenza fra i potenziali interni di due fasi diverse, e quindi, strettamente, non può essere indipendentemente misurato. Siamo di fronte all' impossibilità di risolvere la caduta di potenziale misurata ai terminali di una cella galvanica nelle sue componenti, cioè la differenza fra i potenziali dei due elettrodi (*i.e.* la emf,che è il nostro dichiarato interesse) e il potenziale di giunzione, che per il momento non risulta di alcuna utilità. Ora osserva che, da quanto fin qui detto, $\Delta\varphi$ non è rigidamente fissato da alcuna condizione, e quindi esso può variare dipendentemente dal modo in cui le due soluzioni di elettrodo sono messe in contatto (per esempio se il contatto è diretto o via ponte), e per una data situazione esso può essere fuzione del tempo, poichè non vi è equilibrio al contatto liquido fra due soluzioni diverse, che tendono incessantemente a diffondere l'una nell'altra. Quindi ogni sforzo deve essere fatto per mantenere $\Delta\varphi$ ad un minimo il che renderebbe $\varepsilon_{\text{misurata}}$ pressochè uguale a ε. Fortunatamente vi sono modi per ridurre il potenziale di giunzione di una cella entro limiti assai ristretti. Uno di questi modi è quello di connettere le due soluzioni di elettrodo mediante un ponte che contiene una soluzione concentrata di KCl. E quindi si deve definitivamente capire che con l'ausilio di un voltmetro si può determinare, con una piccola incertezza(diciamo alcuni mV) la emf di una cella galvanica. In molti casi è anche possibile correggere, mediante espressioni teoriche del potenziale di giunzione, la caduta di potenziale misurata ai terminali di una cella galvanica, per ottenere un valore più accurato della sua emf. Una volta notato ciò noi supporremo in quel che segue che la emf di una cella galvanica possa sperimentalmente essere determinata con buona accuratezza.
La cella Daniell è la cella galvanica :

$$- \quad Cu/Zn/\ Soln:\ ZnSO_4\ (C_1)\ //\ Soln:\ CuSO4\ (C_2)\ /\ Cu(s)\ + \qquad (D)$$

Essa utilizza come soluzione catodica una soluzione di rame solfato, a concentrazione C_2, in cui è immerso un filo di rame che anche serve per la connessione al voltmetro. Nel compartimento anodico vi è una soluzione di zinco solfato a concentrazione C_1, in cui è immerso un filo di zinco a sua volta collegato con un filo di rame per la connessione al voltmetro. Il simbolo // usato nello schema di cella (D) non indica se il contatto fra la soluzione catodica ed anodica è fatto direttamente o tramite un ponte come nella Fig.A1. Entrambe queste opzioni sono possibili, ma la caduta di potenziale ai terminali della cella differirà leggermente nei due casi. Tuttavia la emf della cella è esattamente la stessa poichè essa non comprende il potenziale di giunzione.
E' tuttavia possibile realizzare celle in cui la soluzione catodica e la soluzione anodica non differiscono apprezzabilmente in composizione, ed in tal modo in tali celle il potenziale di giunzione è pressochè nullo. Si consideri per esempio la combinazione dei due elettrodi :

$$ZnCl_2\ (C_1)\ /\ AgCl(s)/Ag/Cu\ + \qquad (A.210)$$

e

$$ZnCl_2\ (C_1)/Zn/Cu\ + \qquad (A.220)$$

L'elettrodo (A.220) rientra perfettamente nello schema fin qui sviluppato. L'elettrodo (A.210) appare di tipo alquanto diverso in quanto vi è una ulteriore fase solida in equilibrio con la soluzione di elettrodo (una tale elettrodo viene detto *elettrodo di seconda specie*) , che come in (A.210) è una soluzione di zinco cloruro a concentrazione C_1 M. Naturalmente la presenza all'elettrodo (A.210) di AgCl(s) ha come conseguenza l'instaurarsi di un equilibrio di solubilità fra

il solido e la soluzione, il che porterà una riconosciutamente piccola concentrazione di Ag(I) nella soluzione di elettrodo. A causa della bassa solubilità dell'AgCl(s) in $ZnCl_2$, le due soluzioni di elettrodo sono praticamente uguali ed il potenziale di giunzione praticamente nullo. La combinazione degli elettrodi (A.210) e (A.220) può allora semplicemente essere scritta :

$$- \text{Cu/Zn / Soln. } ZnCl_2\ (C_1) \text{ / AgCl(s)/Ag/Cu +} \qquad \text{(A.230)}$$

La cella galvanica (A.230) è detta cella *senza giunzione*, benchè ovviamente una certa differenza di composizione fra la soluzione nell'immediato intorno dell'elettrodo di Ag (che è saturata con AgCl(s)) e quella nell'immediato intorno dell'elettrodo di zinco (che non contiene affatto Ag(I)) vi debba necessariamente essere. Infatti per definizione la emf di una cella che avesse rigorosamente identiche soluzioni di elettrodo sarebbe identicamente nulla. Una cella senza giunzione ha in realtà un potenziale di giunzione occulto, ma riconosciutamene irrilevante. Le celle senza giunzione consentono allora la più vicina approssimazione alla misura diretta della emf, poichè essendo le soluzioni di elettrodo praticamente identiche $\Delta\varphi \approx 0$.

A2.1- *Scala dei Potenziali di Elettrodo ed Elettrodi di Riferimento*

Un gran numero di elettrodi, ed un numero ancor maggiore di celle galvaniche, è stato realizzato e impiegato in chimica per perseguire obiettivi diversi, come diventerà chiaro più avanti. Risulta allora utile costruire una scala su cui i vari elettrodi sono elencati nell'ordine dei loro potenziali.
Un tale progetto è tuttavia ostacolato dal fatto che si è, in generale, solo in grado di misurare la differenza di potenziale fra due elettrodi (e ciò entro i limiti posti dal potenziale di giunzione) piuttosto che il potenziale di ciascun singolo elettrodo.
Un tale ostacolo è tuttavia facilmente rimosso convenendo di misurare il potenziale di tutti gli elettrodi rispetto al potenziale di un singolo e definito elettrodo, che arbitrariamente è scelto come elettrodo di riferimento universale. Per accordo internazionale l'elettrodo di riferimento per la scala dei potenziali di elettrodo è l'**elettrodo a idrogeno standard o NHE.** (*Normal Hydrogen Electrode)*. Il NHE è un elettrodo affidabile e riproducibile di assai semplice realizzazione, essendo banalmente costituito da un filo o lamina di metallo nobile (normalmente platino platinizzato) immerso nella soluzione standard per l'attività dell'elettrone, già descritta precedentemente. L'elettrodo a idrogeno standard è quindi schematicamente :

$$\textbf{NHE} \Rightarrow \text{Soln}_{NHE} : a_{H+} = 1\ ;\ P_{H2} = 1 \text{ atm } [i.e.\ \{e\} = 1] \text{ / Pt(black) / Cu +} \qquad \text{(A.240)}$$

Nella Fig.A2 è mostrata una conveniente struttura in vetro che serve per la realizzazione pratica dell'elettrodo a idrogeno.

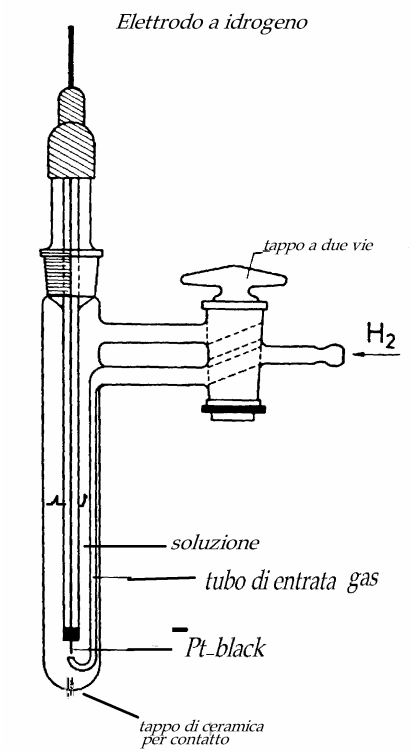


Fig.2 Elettrodo a idrogeno. Il NHE è un elettrodo a idrogeno che ha come soluzione di elettrodo una soluzione con a_{H+}=1 e satura di idrogeno alla pressione di 1 atm: questa è la soluzione in cui l'attività elettronica è assunta unitaria.

Immergendo l'estremità con il contatto di ceramica della struttura di vetro di Fig.2 nella soluzione di un qualunque elettrodo si realizza immediatamente la cella galvanica:

- NHE // Elettrodo X + (A. 250)

la cui emf coincide con il potenziale dell'elettrodo X.
Evidentemente quando l'elettrodo X nella cella galvanica (A.250) è un secondo NHE la emf della cella è identicamente nulla, e in tal modo il potenziale dell'elettrodo normale a idrogeno sulla scala dei potenziali del NHE è uguale a zero. Si può allora sintetizzare quanto sopra esposto dicendo che i potenziali di elettrodo sono misurati su una scala arbitraria così definita che il potenziale dell'elettrodo normale a idrogeno risulta essere zero.
La emf di una generica cella galvanica è data dall'eq.(A.180) del paragrafo precedente, *i.e.*:

$$(\varphi_{\mathrm{Cu'}} - \varphi_{\mathrm{soln2}}) - (\varphi_{\mathrm{Cu}} - \varphi_{\mathrm{Soln1}}) = -U_{\mathrm{N}} \log \frac{\{\mathrm{e}\}_2}{\{\mathrm{e}\}_1} = E_2 - \mathrm{E}_1 \qquad (\mathrm{A.180})$$

Applicando l'eq.(A.180) alla cella (A.250) tenendo conto che : i) l'attività dell'elettrone nella soluzione anodica è unitaria e quindi il potenziale *E*1 della soluzione è nullo ; ii) la emf della cella (A.250) coincide con il potenziale del catodo (elettrodo X) sulla scala del NHE; si ha :

$$\prec \textit{potenziale dell'elettrodo X sulla scala del NHE} \succ \; = -U_{\mathrm{N}} \log\{e\}_{\mathrm{X}} = E_{\mathrm{X}} \qquad (\mathrm{A.260})$$

Finalmente, l'eq.(A.260) sancisce che il potenziale di un dato elettrodo sulla scala del NHE coincide con il potenziale della soluzione di elettrodo. Che è stato precedentemente definito e che come detto rappresenta un modo alternativo per indicare l'attività dell'elettrone in una data soluzione. Non desta quindi sorpresa che lo stesso simbolo, *E*, è usato per indicare sia il potenziale di una soluzione che il potenziale di un elettrodo misurato sulla scala del NHE.
Su questa base è ora possibile stabilire che la emf di una qualunque cella galvanica è sempre uguale alla differenza fra i potenziali del catodo (elettrodo a destra nello schema di cella) e quello dell'anodo (elettrodo a sinistra nello schema di cella) entrambi espressi sulla scala del NHE, ovvero al potenziale della soluzione catodica meno il potenziale della soluzione anodica. Quindi sinteticamente:

emf (- ELETTRODO Y // ELETTRODO X +) = E_X - E_Y (A.270)

in cui , e questo è il fondamentale risultato a cui siamo pervenuti, E_X e E_Y sono sperimentalmente determinabili.
Benché di semplice realizzazione l'elettrodo a idrogeno presenta nell'uso pratico numerosi inconvenienti. La necessità di mantenere un flusso di idrogeno gassoso di alta qualità porta ad un notevole dispendio di H_2(g) di elevata purezza, il che è un grosso svantaggio, sia per i costi che per i rischi che l'uso di questo gas comporta. Inoltre la superficie catalitica di nero di platino, fondamentale per ottenere potenziali stabili e riproducibili con l'elettrodo a idrogeno, è facilmente avvelenata da livelli anche modesti di metalli pesanti come Cu, Pb, Ag e specialmente Hg . Temibile è anche l'interferenza dell'ossigeno e di sostanze organiche riducibili che producono un potenziale erratico dell'elettrodo .Tempi relativamente lunghi sono anche richiesti prima che una cella che impiega un elettrodo a idrogeno presenti lo spettacolo

gratificante di un potenziale di cella costante nel tempo, come richiesto durante il lavoro potenziometrico.

Non occorre tuttavia pensare che per misurare il potenziale di un dato elettrodo rispetto al NHE occorra di fatto far ricorso all'elettrodo a idrogeno. Anzi l'elettrodo a idrogeno è ben raramente impiegato e solo dove la più elevata accuratezza è mandataria. Una riflessione anche superficiale mostra che è possibile stabilire univocamente il potenziale di un elettrodo rispetto al NHE impiegando celle galvaniche in cui il ruolo dell'elettrodo standard a idrogeno è assunto da un qualunque specificato elettrodo, il cui potenziale rispetto al NHE sia stato precedentemente determinato e sia quindi noto. Il vantaggio di questa procedura è di consentire la misura sperimentale del potenziale di un elettrodo rispetto all'elettrodo standard impiegando elettrodi (che comprensibilmente sono quindi detti *elettrodi di riferimento secondari* o brevemente e*lettrodi di riferimento*) consciamente pensati per svolgere un tale ruolo e che non presentano i numerosi inconvenienti del NHE.

Vi è un congruo numero di elettrodi di riferimento che fanno parte dell'apparato standard dell'elettrochimica e che possono essere preparati in laboratorio con materiali facilmente reperibili o che possono essere acquistati, con modica spesa, da ditte specializzate. Gli elettrodi di riferimento commerciali hanno il vantaggio della compattezza e praticità poiché disponibili in una varietà di fogge e dimensioni da soddisfare qualunque necessità.

Gli elettrodi di riferimento più usati sono presentati nella Tab.A1, in cui sono riportati anche i rispettivi potenziali vs. NHE a 25°.

Elettrodo	Composizione	Potenziale volt vs. NHE a 25 °C	Temperatura massima
Calomelano	$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturo	0.244	60°C
Elettrodo ad argento cloruro	Ag/AgCl/KCl saturo	0.198	130 °C
Talamide	Hg,Tl/TlCl/KCl saturo	-0.577	130°C
Mercurio solfato	$Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$(1M)	0.641	60°c

TAB.A1- Alcuni elettrodi di riferimento di uso comune.

Occorre riportare la temperatura accanto al potenziale di un elettrodo, a causa del vistoso effetto della temperatura sui potenziali di elettrodo. Tuttavia, in aggiunta alla stabilità e riproducibilità del potenziale e alla facilità di preparazione, una relativa insensibilità alla temperatura è una caratteristica molto apprezzata in un elettrodo di riferimento, poiché esonera da uno stretto controllo della temperatura durante l'uso (eccetto nei casi in cui la massima accuratezza è mandataria). Per contro, le normali variazioni della pressione atmosferica hanno, di norma, un effetto trascurabile sui potenziali di elettrodo, eccetto il caso di elettrodi, come quello a idrogeno, in cui è coinvolta una fase gassosa. Benché tutti gli elettrodi presentati in Tab.A1 hanno proprietà assolutamente soddisfacenti per gli usi generali, sull'arco di molti anni un processo di selezione naturale ha consacrato l'elettrodo ad Argento/Argento Cloruro (Ag/AgCl(s)) come l'elettrodo di default per la maggior parte degli usi, riservando agli altri elettrodi di riferimento il ruolo di sostituti dell'elettrodo ad Ag/AgCl(s), quando quest'ultimo non sia soddisfacente. In Fig.A3 è presentata una realizzazione commerciale di un elettrodo ad Ag/AgCl(s) che è molto conveniente per la maggior parte degli scopi .

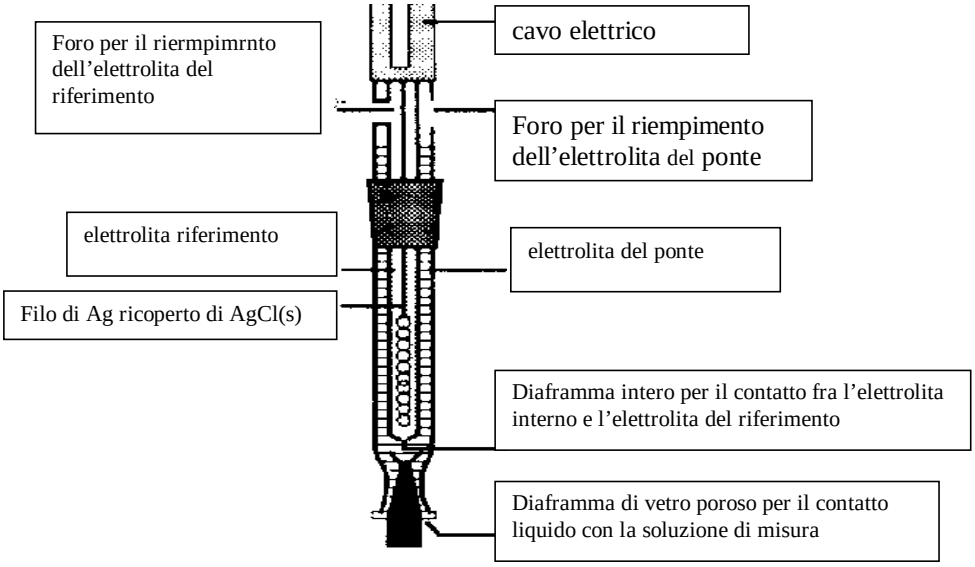


Fig.A3 . Moderno design di elettrodo ad Argento / Argento cloruro. Elettrodo a doppia giunzione: Ag/AgCl/(s)/ *soluzione interna /soln ponte*; la soluzione del ponte (di norma KCl conc.) può essere facilmente rinnovata o se necessario sostituita con altra soluzione.

Come si vede dalla figura l'elettrodo è costituito da un filo di Argento metallico su cui è stato depositato (normalmente per via elettrolitica) uno strato di AgCl(s), immerso in una soluzione che contiene una concentrazione elevata di cloruro [la soluzione di elettrodo è o una soluzione satura di KCl (elettrodo Ag/AgCl/KCl saturo) ovvero una soluzione 3 M in KCl (elettrodo ad Ag/AgCl/KCl 3 M KCl)].

Considera ora le operazioni necessarie per misurare il potenziale di un dato elettrodo X sulla scala del NHE usando un riferimento secondario (Ag/AgCl(s) o altro; vedi Tab.A1).

Prima di tutto occorre approntare la cella galvanica :

- Elettrodo di Riferimento// Elettrodo X + (A.280)

La emf della cella (A.280), che corrisponde a E_X - $E_{Riferimento}$, è quindi misurata con un voltmetro. Si ha :

$$E_X(vs.\text{Rif.}) = E_X - E_{Riferimento} \qquad (A.290)$$

in cui $E_X(vs.\text{Rif})$ rappresenta il potenziale dell'elettrodo X riferito al particolare elettrodo di riferimento impiegato, e cioè la emf misurata della cella (A.280). Una volta che ciò è stato fatto il potenziale dell'elettrodo X sulla scala del NHE è semplicemente ottenuto sommando a $E_X(vs.\text{Rif.})$ il potenziale (noto) dell'elettrodo di riferimento, come si vede riarrangiando la (A.290):

$$E_X(\ vs.\ \text{NHE}) = E_X(vs.\text{Rif.}) + E_{Riferimento} \qquad (A.295)$$

Come si vede dalla Tab.A1, il potenziale di quasi tutti i comuni elettrodi di riferimento (eccetto l'elettrodo a Talamide che comunque è di ben raro impiego) è positivo. Dalla relazione (A.295) noi vediamo allora che il potenziale di un elettrodo, espresso sulla scala del NHE, risulta in pratica sempre più positivo del potenziale dello stesso elettrodo riferito ai comuni elettrodi di riferimento secondario. Per applicare la (A.290) è necessario che $E_{riferimento}$ sia noto. $E_{riferimento}$ si può valutare dai dati di letteratura, con buona approssimazione, se la composizione

dell'elettrodo di riferimento è accuratamente nota. Per la massima accuratezza tuttavia è consigliabile procedere alla misura diretta del potenziale del proprio riferimento rispetto al NHE. Questa operazione può essere fatta *una tantum* o ogni volta che se ne ravvisi la necessità, e richiede l'assemblaggio della cella galvanica:

- NHE//ELETTRODO DI RIFERIMENTO + (A.300)

la cui emf coincide evidentemente con $E_{Riferimento}$. La cosa è meno impegnativa di quanto sembri, se si dispone di elettrodi maneggevoli come quelli di Fig.A2 e Fig.A3. Con l'elettrodo ad Ag/AgCl(s) di Fig.A3 la cella galvanica (A.280) è realizzata semplicemente immergendo il diaframma di vetro poroso dell'elettrodo di riferimento nella soluzione dell'elettrodo X di cui si desidera misurare il potenziale. D'altra parte la cella galvanica (A.300) si realizza semplicemente immergendo i diaframmi porosi dell'elettrodo di idrogeno di Fig.2 e dell'elettrodo di Ag/AgCl(s) in una soluzione concentrata di KCl.

La struttura dell'elettrodo ad Ag/AgCl(s) della Fig.A3 appare un po' più complicata di quello che sarebbe necessario per l'uso che ne abbiamo fin qui prospettato. Infatti essa è del tipo detto *a doppia giunzione* in quanto ospita due soluzioni :i) una soluzione interna in cui è immerso un filo di argento metallico, su cui è depositato uno strato di AgCl(s); la composizione di questa soluzione determina l'esatto valore del potenziale dell'elettrodo di riferimento (per esempio $E_{Riferimento}$ = 0.197 V a 25°C se la soluzione interna è una soluzione satura di KCl ma $E_{Riferimento}$ = 0.208 V a 25° se la concentrazione della soluzione interna è 3 M KCl. ii) una soluzione esterna che è ininfluente ai fini del potenziale dell'elettrodo, e solo serve da ponte elettrolitico fra la soluzione dell'elettrodo misurato e la soluzione interna: la composizione della soluzione esterna determina il valore del potenziale di giunzione, che, come sarà discusso più avanti, è minimo se essa è una soluzione concentrata (satura) di KCl. Una soluzione esterna identica alla soluzione interna ed entrambe costituite da KCl concentrato è quasi sempre soddisfacente. Eccetto che una soluzione concentrata di KCl non può essere usata per il contatto con una soluzione che contiene concentrazioni apprezzabili di perclorato: infatti la precipitazione di $KClO_4$(s) blocca l'interfase. E' allora necessario sostituire alla soluzione esterna una soluzione elettrolitica (la scelta è molto ampia) che non causa i problemi prodotti da KCl; con l'elettrodo di Fig.A3 la sostituzione della soluzione esterna è fatta in brevissimo tempo dopo aver estratto il tappo di vetro poroso.

La Fig.A 4 riassume suggestivamente la discussione di questo paragrafo.

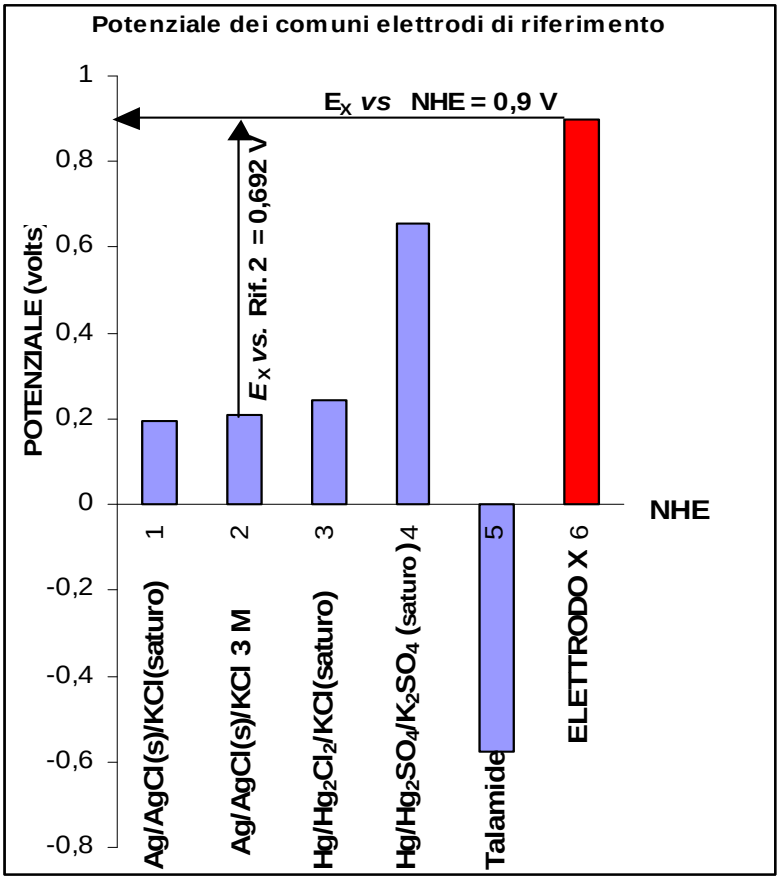


Fig.A4 Rappresentazione grafica dei potenziali di alcuni comuni elettrodi di riferimento.
Il potenziale di un elettrodo è per convenzione riferito all'elettrodo normale a idrogeno (NHE), ma nella pratica alcuni elettrodi di riferimento sono di uso più frequente del NHE. E' rappresentata la relazione fra il potenziale di un arbitrario elettrodo (barra in rosso) sulla convenzionale scala del NHE e il potenziale dello stesso elettrodo misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento Ag/AgCl(s)/3M KCl.
La stessa relazione si applica per un qualunque riferimento, tenuto conto delle differenze fra i potenziali dei diversi riferimenti.

Corre obbligo di menzionare che in alcuni settori dell'elettrochimica l'uso di un particolare riferimento è così consolidato che i potenziali di elettrodo sono riportati direttamente rispetto all'elettrodo di riferimento impiegato, senza prendersi il disturbo di trasformare tali potenziali sulla scale del NHE. Così in *polarografia* l'elettrodo a calomelano saturo(*i.e.* $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) era così largamente impiegato che una gran quantità di dati polarografici sono riferiti a tale elettrodo. Non vi è niente di disdicevole in ciò fintanto che la natura e quindi il potenziale del riferimento utilizzato siano chiaramente stabiliti.

A3- FLUSSI ELETTRONICI , REAZIONI DI ELETTRODO E REAZIONE DI CELLA.

Dalla precedente discussione le celle galvaniche emergono come dispositivi idonei alla misura dell'attività elettronica delle soluzioni. Per esempio la misura dell'attività elettronica nell'acqua di rubinetto, $\{e\}_{\text{acqua}}$, potrebbe in linea di principio essere fatta assemblando la cella galvanica:

-NHE // acqua di rubilentto/ Pt + (A.310)

e misurandone la corrispondente emf con un voltmetro. Infatti fra la emf E_{acqua} della cella (A.310) e $\{e\}_{\text{acqua}}$ sussiste la relazione:

$$E_{\text{acqua}} = -U_{\text{N}} \log\{e\}_{\text{acqua}} \qquad \text{(A.320)}$$

Si è anche visto che è completamente possibile pervenire allo stesso risultato usando per esempio la cella :

-Ag/AgCl(s)/3 M KCl / acqua di rubinetto/ Pt + (A.330)

e in Fig.A5 si può vedere l'implementazione pratica della cella (A.330).

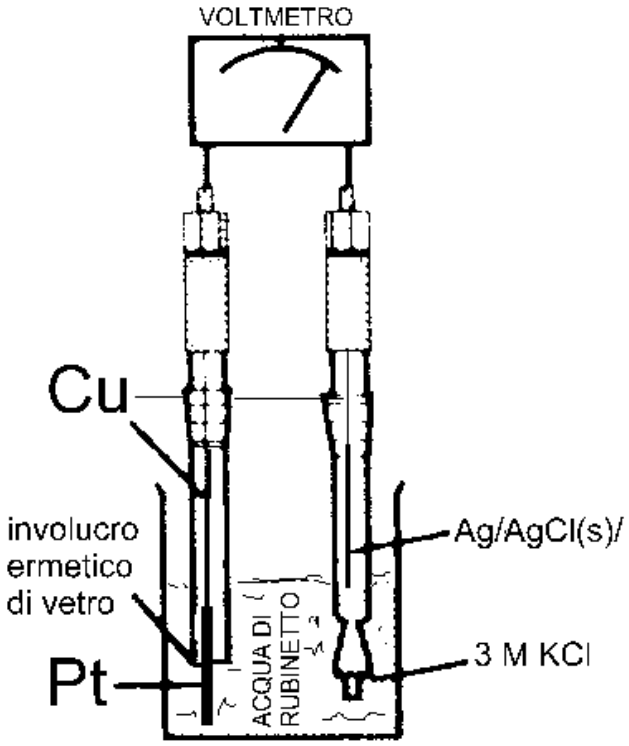


Fig.A5 Apparato sperimentale per la misura dell'attività elettronica (ovvero del potenziale) dell'acqua di rubinetto. Poiché è impiegato un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl(s) /3 M KCl per ottenere E_{acqua} occorre sommare 0.208 V al valore letto sul voltmetro.

Durante la misura della emf di una cella galvanica non passa corrente attraverso il circuito poiché il voltmetro ha una resistenza molto elevata (per esempio 10^{12} Ohm) e la potenziometria, che è la disciplina elettrochimica nell'ambito della quale ricadono la progettazione e la misura della emf delle celle galvaniche, è per ciò classificata come una *tecnica elettrochimica a corrente nulla*.

A parte ciò le celle galvaniche possono anche essere riguardate come dispositivi idonei alla produzione di corrente elettrica. Infatti, poiché una differenza di potenziale esiste ai terminali metallici di una cella galvanica, un flusso elettronico (cioè una corrente elettrica) può essere prontamente dimostrato attraverso un conduttore metallico che collega fra loro i terminali di una cella galvanica (*i.e.* cortocircuitando i terminali della cella). Durante il passaggio di corrente attraverso una cella galvanica gli elettroni vengono sottratti da una delle soluzioni della cella (la soluzione con attività elettronica più elevata) il cui livello elettronico quindi si abbassa e ceduti ad una soluzione (quella ad attività elettronica più bassa) il cui livello elettronico di conseguenza si innalza. In un senso le celle galvaniche sono idonee al trasferimento di elettroni fra soluzioni con diversa attività elettronica. Il trasferimento di elettroni tuttavia non è in generale il solo processo che avviene in una cella galvanica quando i suoi terminali vengono cortocircuitati. Infatti si ha anche necessariamente il trasferimento di ioni fra le soluzioni di elettrodo al contatto liquido. In assenza di questo contestuale processo di trasferimento di carica al giunto liquido, si osserverebbe solo un istantaneo impulso di corrente, che provocando un accumulo di carica negativa nella soluzione di bassa attività elettronica ed un corrispondente accumulo di carica positiva nella soluzione ad alta attività elettronica, interromperebbe ben presto la corrente. Non così in presenza di un ponte, o comunque di un collegamento ionico fra le soluzioni degli elettrodi, che attraverso la cessione di ioni positivi alla soluzione in cui vi è accumulo di carica negativa e viceversa di ioni negativi alla soluzione che si carica positivamente, ne mantiene la carica netta pressochè nulla. Poiché è ben stabilito che nelle fasi condensate la concentrazione di elettroni liberi è evanescentemente piccola, gli elettroni, che attraversano il circuito esterno durante il funzionamento di una cella galvanica, da un lato devono provenire da una specie chimica che si ossida, cedendo elettroni al conduttore metallico dell'elettrodo; e dall'altro devono essere acquistati da una specie chimica che si riduce, ricevendo elettroni dal conduttore metallico del secondo elettrodo. Le specie chimiche delle soluzioni di elettrodo che acquistano o perdono elettroni agli elettrodi durante il passaggio di corrente sono dette *specie elettroattive*. Finalmente il passaggio di corrente attraverso una cella galvanica è dovuto al decorso contestuale di una reazione elettrochimica a ciascun elettrodo: vi è una specie elettroattiva che è ridotta ad un elettrodo, e vi è una specie elettroattiva che è ossidata all'altro elettrodo. Le trasformazioni che hanno luogo agli elettrodi di una cella galvanica durante il passaggio di corrente sono quindi in generale descritte da una coppia di reazioni elettrochimiche che hanno la forma generica :

$$\mathrm{ARed} = \mathrm{AOx} + n\,\mathrm{e} \qquad \textit{all'elettrodo dove avviene l'ossidazione} \qquad (A.340)$$

$$\mathrm{BOx} + m\mathrm{e} = \mathrm{BRed} \qquad \textit{all'elettrodo dove avviene la riduzione} \qquad (A.350)$$

e che coinvolgono le specie elettroattive ARed e BOx presenti nelle soluzioni di elettrodo. Le reazioni (A.340) e (A.350) sono dette *reazioni di elettrodo*. La trasformazione complessiva che ha luogo durante il passaggio di corrente attraverso una cella galvanica è allora descritta da una

reazione di ossidoriduzione che risulta dalla combinazione delle due reazioni di elettrodo secondo lo schema usuale delle reazioni di ossidoriduzione:

*m*ARed + *n*BOx = *m*AOx + *n*BRed (A.360)

La reazione (A.360) è detta reazione di cella (RC). Affinché la successiva discussione possa risultare più chiara pensiamo ad una cella galvanica descritta in una maniera del tutto astratta come segue:

- Conduttore metallico /Soluzione anodica // soluzione catodica / Conduttore metallico + (G)
dell'anodo del catodo

L'attenzione adesso va focalizzata sulla seguente questione: una volta descritta una cella secondo lo schema (G) come è possibile capire quale sia l'elettrodo a cui avviene la reazione elettrochimica di ossidazione e quello a cui avviene la reazione elettrochimica di riduzione? La questione va affrontata per gradi.

Innanzitutto noi abbiamo già menzionato il fatto che i segni + e – che appaiono nello schema della cella solo servono a ricordare la convenzione che la emf associata alla cella è intesa come la differenza fra il potenziale dell'elettrodo di destra (il catodo) e il potenziale dell'elettrodo di sinistra (l'anodo). Questo noi lo ricordiamo a questo punto poiché non si deve intendere che il segno + del catodo implichi che esso sia ad un potenziale più alto dell'anodo, a cui viene sempre apposto il segno - : infatti, se si intendesse ciò, si dovrebbe anche intendere che la emf di una cella galvanica è sempre positiva e così non è! Indipendentemente dal fatto che a destra dello schema di una cella galvanica si trovi sempre il segno +, il potenziale del catodo può essere più positivo o più negativo dell'anodo, dipendentemente dalla cella considerata: una cella galvanica, sia detto esplicitamente, può avere una emf positiva, nulla o negativa a seconda che il potenziale del catodo sia più positivo, uguale o più negativo di quello dell'anodo. E quale sia il caso dipende dalla particolare cella considerata. Se così stanno le cose, quando una cella galvanica viene cortocircuitata noi osserveremo nel conduttore metallico esterno un flusso di elettroni che è diretto dal catodo all'anodo nel caso di una cella con una emf negativa (cioè di una cella con il catodo a potenziale più basso dell'anodo). La direzione del flusso elettronico sarà opposta nel caso di una cella che abbia per contro una emf positiva ed un catodo ad un potenziale più positivo dell'anodo. E' completamente ragionevole considerare positiva una corrente elettronica diretta dall'anodo al catodo poiché questa corrisponde ad una emf positiva. Allora una corrente elettronica diretta, nel circuito esterno, dal catodo all'anodo sarà considerata negativa, e sarà questo il caso di una cella galvanica la cui emf è negativa. Quindi è molto semplice in definitiva capire a quale dei due elettrodi avviene la reazione di ossidazione (A.340) e a quale elettrodo avviene la reazione di riduzione (A.350) se è noto il valore algebrico della corrente o della emf. Naturalmente noi non possiamo essere così precisi in mancanza di informazioni sul segno della emf e della corrente. Però in molti casi accade che, davanti ad una cella galvanica, noi siamo perfettamente in grado di formulare previsioni circa le possibili specie elettroattive nelle soluzioni e sulle possibili reazioni di elettrodo, benché possiamo non essere in grado di dire a colpo d'occhio quale sia il segno della emf o della corrente. Per esempio considera lo schema della cella Daniell :

- Cu/Zn/ Soln. $ZnSO_4$ (C_1) // Soln CuSO4 (C_2) / Cu(s) + (D)

Chiunque potrebbe subito dire che le specie elettroattive nelle due soluzioni di elettrodo sono le coppie Zn/Zn^{2+} e Cu/Cu^{2+}. Vi sono solo due possibilità:

i) al catodo avviene la riduzione :

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (A.370)

e quindi all'anodo si avrà:

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ (A.380)

e per conseguenza la reazione di cella sarà :

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ (A.390)

ii) la seconda possibilità è :

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ al catodo (A.400)

$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ all'anodo (A.410)

$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+}$ reazione di cella (A.420)

Tuttavia in mancanza di informazioni quantitative sulla emf di questa cella noi non possiamo dire se all'anodo lo zinco viene ossidato o ridotto, e analogamente se al catodo il rame viene dissolto o depositato. Analogamente per la reazione di cella che potrebbe essere la (A.390) o la (A.420). Si tratta in fondo di scegliere fra queste due sole possibilità, ma ciò non può essere fatto senza informazioni sul segno della emf. Ora è evidente che non può essere di alcuna convenienza abbandonare al caso la scelta fra i due possibili schemi. Meglio è stabilire una volta per tutte una convenzione sulla base della quale scegliere consciamente fra le due possibili descrizioni della chimica di una cella galvanica, e rimandare al momento in cui vengano acquisite informazioni più precise sul segno del potenziale il giudizio sulla correttezza della scelta convenuta . Infine, per accordo internazionale, la chimica di una cella galvanica deve sempre essere descritta assumendo che al catodo avviene la riduzione e all'anodo l'ossidazione. Ciò fissa anche la direzione convenzionale della reazione di cella che deve essere scritta in maniera da esporre fra i reagenti la sostanza elettroattiva che è ridotta al catodo e la sostanza elettroattiva che è ossidata all'anodo. Un minimo di riflessione mostrerà che tale descrizione risulterà corretta, cioè strettamenta aderente ai processi che avvengono durante il funzionamento spontaneo della cella, nel caso di una cella in cui il catodo è a potenziale più alto dell'anodo e la corrente e la emf siano positive . Se poi ad un più attento esame o alla misura sperimentale risulterà che la emf è negativa, tutto ciò che rimane da fare è di prendere atto che tutti i processi di cella avvengono in direzione opposta a quella della descrizione convenuta.

La convenzione sopra descritta implica nel caso della cella Daniell che la chimica della cella venga descritta convenzionalmente attraverso le reazioni :

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ al catodo (A.370)

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ all'anodo (A.380)

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ reazione di cella (A.390)

Da ciò non si deve affatto capire che se il catodo di rame venisse cortocircuitato con l'anodo di zinco decorrerebbero le reazioni (A.370), (A.380) e (A.390): infatti questo sarebbe il caso se la misura della emf della cella Daniell risultasse in un valore positivo; se poi accade che la emf misurata è negativa allora la cella Daniell continuerà ad essere descritta come detto, prendendo però atto che i processi all'anodo e al catodo e la reazione di cella decorrono in verso opposto, durante il funzionamento spontaneo della cella, al verso imposto dalla descrizione convenuta. Né vi è da aggiungere altro.

L'intera questione è così sintetizzata: la chimica della cella Daniell è in ogni caso descritta dalle reazioni (A.370), (A.380) e (A.390), indipendentemente dal segno che possa avere la emf

della cella e dalla direzione della corrente durante il funzionamento della cella; tuttavia il segno della emf, quando disponibile, ci indicherà se i processi avvengono nella direzione presunta dalla nostra descrizioni oppure nella direzione opposta.

A3.1- *La Chimica di Alcune Celle Galvaniche*

Nel precedente paragrafo si è già descritta la cella Daniell che, in assoluto, è una delle celle galvaniche più popolari. Essa è la famosa pila zinco-rame. In aggiunta a questa, e come esercizio relativo alla descrizione convenzionale di una cella galvanica, in quel che segue sono presentate alcune altre famose celle.

In Fig.6 è rappresentata la cella Weston, che per molti anni ha ricoperto un importante ruolo in potenziametria, essendo stata usata come cella di confronto (cella standard) per il controllo di strumenti adoperati per le misure di potenziale. Ciò perchè la cella Weston è in grado di fornire una emf invariante e riproducibile solo dipendente dalla temperatura.La cella Weston è una cella *senza giunzione* che è realizzata usando un tipico contenitore in vetro a forma di H.

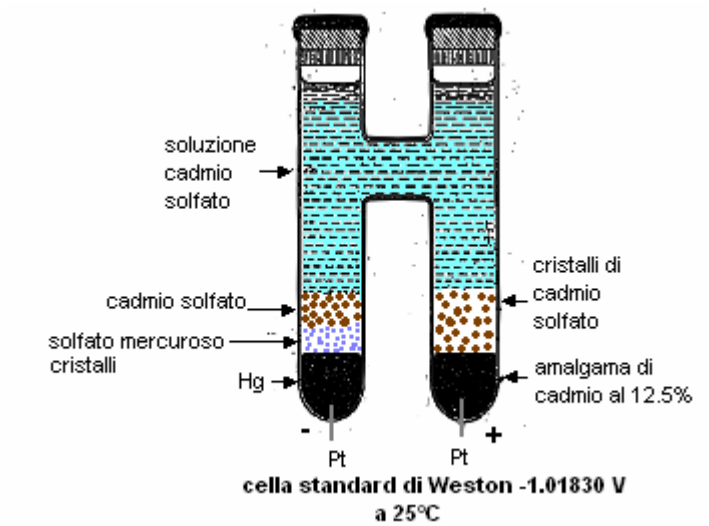


Fig.A6 Cella standard di WESTON

All'anodo il conduttore metallico è Hg(l), mentre il conduttore metallico al catodo è Cd(s) (quest'ultimo è presente non come metallo puro ma sotto forma di una sua soluzione in mercurio, *i.e.* amalgama di cadmio al 12.5%) . Il mercurio all'anodo è ricoperto con un miscuglio di solfato mercuroso (Hg_2SO_4(s)) e solfato di cadmio ($CdSO_4$(s)) che saturano la soluzione sovrastante. Cadmio solfato è anche stratificato sull'amalgama di cadmio al catodo per assicurare la saturazione rispetto a questo sale dell'intera soluzione della cella . Due fili di platino sigillati attraversano il fondo della cella mettono in contatto gli elettrodi con l'esterno.
Lo schema della cella Weston di Fig.A6 è :

-Pt/Hg/Hg_2SO_4/ Soln sat CdSO4(s)/ Cd (12.5% in Hg)/ Pt + (A.400)

La reazione elettrochimica al catodo è :

$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$ (amalgama 12.5%) (A.410)

mentre all'anodo si ha :

$2Hg + SO4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4(s) + 2e$ (A.420)

Sommando le reazioni (A.410) e (A.420) si deduce che la reazione di cella è:

RC: $2Hg + Cd^{2+} + SO4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4(s) + Cd$ (amalgama) (A.430)

La emf della cella Weston così come qui schematizzata risulta essere –1.01830 V a 20° C, e così se ne può dedurre che se uno cortocircuitasse i terminali metallici di una Weston i processi (A.410), (A.420) e (A.430) decorrerebbero da destra a sinistra , cioè nella direzione opposta a quella convenzionalmente stabilita come positiva.
Un differente tipo di cella senza giunzione è la seguente :

$$- Cu/Zn / Soln. ZnCl_2 (C_1) / AgCl(s)/Ag/Cu + \qquad (A.440)$$

in cui il catodo è un elettrodo ad Ag/AgCl(s). Le reazioni di elettrodo di questa cella sono :

$Zn(s) = Zn^{2+} + 2e$ *all'anodo* (A.450)

$AgCl(s) + e = Ag + Cl^-$ *al catodo* (A.460)

e la reazione di cella complessiva :

RC : $Zn(s) + 2\ AgCl(s) = Zn^{2+} + 2Ag + 2\ Cl^-$ (A.470)

Un'altra cella senza giunzione è la seguente :

$$-Cu/Pt\ (spugna)\ /H_2(g),\ P_{H2} = 1\ atm./\ HCl\ (C_1)\ /\ AgCl(s)\ /Ag/Cu + \qquad (A.480))$$

Le reazioni di elettrodo della cella (A.480) sono :

$\frac{1}{2} H_2(g) = H^+ + e$ *all'anodo* (A.490)

$AgCl(s) + e = Ag + Cl^-$ *al catodo* (A.500)

che danno luogo alla reazione complessiva :

RC: $\frac{1}{2} H_2(g) + AgCl(s) = H^+ + Cl^- + Ag$ (A.510)

Nota bene come tutte le celle presentate siano state chimicamente descritte anche se nulla è stato detto circa la loro emf : questo è infatti precisamente lo scopo della convenzione stabilita al precedente paragrafo.

A4- DIPENDENZA DEI POTENZIALI DI ELETTRODO DALLA COMPOSIZIONE E POTENZIALI STANDARD DI ELETTRODO

Dalla precedente discussione si deve capire che, considerando una cella galvanica sotto il profilo dell'equilibrio, si può notare una sorta di ambiguità : i) complessivamente una cella galvanica non è in equilibrio, poiché la reazione di cella decorre prontamente quando i terminali della cella vengono messi in contatto; per di più non vi è equilibrio fra le due soluzioni degli elettrodi. ii) tuttavia fintanto che i due elettrodi di una cella non sono cortocircuitati nessun mutamento avviene agli elettrodi, che quindi devono essere in equilibrio.
Durante la misura potenziometrica della emf di una cella galvanica non passa corrente e così noi possiamo considerare che l'equilibrio a ciascun elettrodo non sia disturbato.
Ciò implica che le reazioni elettrochimiche di elettrodo sono all'equilibrio durante la misura del potenziale di un elettrodo.
Allora le concentrazioni delle specie elettroattive partecipanti alla reazione di elettrodo :

AOx+ *ne* = ARed (A.520)

che ha luogo ad un generico elettrodo durante la misura della sua emf devono, in ossequio alla legge dell'equilibrio chimico, soddisfare la relazione :

$$K_{\mathrm{e}} = \frac{a_{\mathrm{ARed}}}{a_{\mathrm{AOx}}\{e\}^{n}} \qquad \text{(A.530)}$$

in cui a_{AOX} e a_{ARed} rappresentano le attività della forma ossidata e della forma ridotta della sostanza elettroattiva A e K_{e} è la costante di equilibrio della reazione elettrochimica (A.520). E' possibile riarrangiare l'eq. (A.530) in modo da esprimere l'attività dell'elettrone, in una data soluzione in cui vi è equilibrio rispetto alla reazione di elettrodo, in funzione delle concentrazioni delle specie elettroattive. Risolvendo la (A.530) rispetto ad $\{e\}$ si ha facilmente:

$$\{e\} = \left(\frac{1}{K_{\mathrm{e}}}\frac{a_{\mathrm{ARed}}}{a_{\mathrm{AOx}}}\right)^{1/n} \qquad \text{(A.540)}$$

Prendendo il logaritmo di entrambi i membri della (A.540) si ha :

$$\log\{e\} = -\frac{1}{n}\log K_{\mathrm{e}} + \frac{1}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{ARed}}}{a_{\mathrm{AOx}}}\right) \qquad \text{(A.550)}$$

Moltiplicando entrambi i membri della (A.550) per il potenziale di Nernst (U_{N}) e cambiando di segno ad entrambi i membri si ottiene la fondamentale relazione :

$$-U_{\mathrm{N}}\log\{e\} = \frac{U_{\mathrm{N}}}{n}\log K_{\mathrm{e}} + \frac{U_{\mathrm{N}}}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{AOx}}}{a_{\mathrm{ARed}}}\right) \qquad \text{(A.560)}$$

Se si considera che il primo membro dell'eq.(A.560) coincide con il potenziale di elettrodo *E*, noi finalmente troviamo che: il potenziale di un elettrodo a cui ha luogo la reazione (A.520) può essere espresso in funzione dell'attività delle specie elettroattive dall'eq. (A.570):

$$E = E^{\circ} + \frac{U_{\mathrm{N}}}{n}\log\left(\frac{a_{\mathrm{AOx}}}{a_{\mathrm{ARed}}}\right) \qquad \text{(A.570)}$$

Nell'eq.(A.570) (***equazione di Nernst***) il termine E° (volts), che solo dipende dalla temperatura ed è indipendente dalle concentrazioni delle specie elettroattive, è detto ***potenziale standard dell'elettrodo***. Si vede confrontando le eq.(A.560) e (A.570) che :

$$E^{\circ} = \frac{U_{\mathrm{N}}}{n}\log K_{\mathrm{e}} \qquad \text{(A.580)}$$

Inoltre dall'eq. di Nernst si può dedurre che: il potenziale standard di un elettrodo coincide con il potenziale dell'elettrodo quando le attività di tutte le specie elettroattive coinvolte nella reazione di elettrodo è unitaria. Cioè il potenziale standard dell'elettrodo a cui avviene la reazione (A.520) coincide con la emf della cella :

- NHE// Soln: a_{AOX} =1; a_{Ared} = 1 / Pt/ Cu + (A.590)

Alla luce di quanto detto considera alcuni casi particolari.
Prima di tutto considera l'elettrodo a idrogeno, a cui avviene la reazione elettrochimica:

$H^+ + e = ½ H_2(g)$ (A.600)

La costante di equilibrio della reazione (A.600) è data da :

$$K_e(H^+/H_2) = \frac{(p_{H2})^{1/2}}{a_{H+}\{e\}} \qquad (A.610)$$

e risulta essere unitaria come si può valutare dal fatto che per assunto l'attività dell'elettrone è unitaria in una soluzione in cui P_{H2}=1 e a_{H+}=1. L'eq. (A.580) sancisce allora che il potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno è nullo, e quindi l'equazione di Nernst per l'elettrodo a idrogeno si scrive semplicemente:

$$E = U_N \log \frac{a_{H^+}}{(P_{H2})^{1/2}} \qquad (A.620)$$

Si vede che il potenziale dell'elettrodo ad idrogeno diventa più negativo all'aumentare della pressione di idrogeno in equilibrio con la soluzione e/o al diminuire della sua acidità. Il NHE è un particolare elettrodo a idrogeno in cui l'attività dei protoni nella soluzione di elettrodo è unitaria e la pressione di idrogeno è 1 atm, ed ha per assunto un potenziale nullo. Consistentemente un tale risultato è anche dedotto dall'eq.(A.620).
Considera ora un elettrodo costituito da una superficie attiva di platino immerso in una soluzione acida che contiene definite concentrazioni di Fe^{3+} e Fe^{2+} , cioè per esempio l'elettrodo :

Fe^{3+} = C_1 M , Fe^{2+} = C_2 M , 1 M $HClO_4$ / Pt/Cu + (A.630)

La cui reazione di elettrodo è evidentemente :

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ (A.640)

Un tale elettrodo, in cui sia la forma ossidata che la forma ridotta della sostanza elettroattiva sono dissolte nella soluzione è detto *elettrodo redox* (o elettrodo tipo zero). L'equazione di Nernst per questo elettrodo è :

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + U_N \log \frac{a_{Fe3+}}{a_{Fe2+}} =$$

$$\cong E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + U_N \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (A.650)$$

Nell'eq.(A.650) noi abbiamo supposto che le attività delle specie in soluzione siano approssimativamente uguali alle loro concentrazioni. Una tale approssimazione verrà usata senza ulteriore giustificazione assai spesso in quel che segue. Se il potenziale standard dell'elettrodo è noto, allora l'eq. (A.650) consente una immediata valutazione del potenziale dell'elettrodo, quando le concentrazioni di Fe^{3+} e Fe^{2+} nella soluzione di elettrodo siano assegnate. In particolare si vede che quando le concentrazioni di Fe^{3+} e Fe^{2+} fossero uguali, il potenziale dell'elettrodo coincide con il suo potenziale standard. La (A.650) anche suggerisce un semplice modo per valutare il potenziale standard dell'elettrodo. A tal fine occorre ricordare che il potenziale di un elettrodo coincide con la emf di una cella galvanica il cui anodo è il NHE e il cui catodo è l'elettrodo in questione. Cioè il potenziale espresso dalla (A.650) è la emf della cella galvanica:

$$-\text{NHE} \;//\; Fe^{3+} = C_1\ \text{M},\ Fe^{2+} = C_2\ \text{M} \;/\; \text{Pt/Cu} + \qquad \text{(A.660)}$$

Riarrangiando la (A.650) si ha

$$E°(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) = E(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}) - U_{\mathrm{N}} \log \frac{[\mathrm{Fe}^{3+}]}{[\mathrm{Fe}^{2+}]} \qquad \text{(A.670)}$$

Dal valore misurato di $E(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+})$ (= emf della cella (A.660)), $E°(\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+})$ è quindi subito calcolato usando la relazione (A.670), se la composizione della soluzione dell'elettrodo è nota. Corre l'obbligo di menzionare tuttavia che la misura accurata del potenziale standard di un elettrodo è un affare molto più complicato di quanto la trattazione qui presentata, che ha finalità puramente dimostrative, lasci intendere. Per esempio non si dovrebbe mai dimenticare che l'accurata valutazione della emf di una cella, che qui viene data per scontata, in realtà richiede la misura della caduta di potenziale ai terminali metallici della cella e correzione per il potenziale di giunzione. Ulteriori difficoltà sono introdotte dal fatto che nella (A.670) vanno usate le attività delle specie elettroattive, piuttosto che le loro concentrazioni. In ogni caso un gran numero di potenziali standard di elettrodo sono stati determinati e sono compilati nella tabella della *serie elettrochimica*. Essi servono per valutare il potenziale di un dato elettrodo dalla concentrazione delle specie elettroattive attraverso l'equazione di Nernst per l'elettrodo. Nella Tab.A2 (*Tabella della serie elettrochimica*) sono riportati i potenziali standard di alcuni comuni elettrodi a 25°C e 1 atm.

Tab.2 Potenziali standard di alcuni elettrodi a 25°C ordinati secondo il valore crescente

elettrodo			E° (volt)	elettrodo			E° (volt)
$Li^+ + e^-$	→	Li	−3,0401	$I_2 + 2e^-$	→	$2I^-$	0,5355
$K^+ + e^-$	→	K	−2,931	$MnO_4^- + e^-$	→	MnO_4^{2-}	0,558
$Ca^{2+} + 2e^-$	→	Ca	−2,868	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$	→	$MnO_2 + 4OH^-$	0,595
$Na^+ + e^-$	→	Na	−2,71	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	→	$Br^- + 6OH^-$	0,61
$Mg^{2+} + 2e^-$	→	Mg	−2,372	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	→	$Cl^- + 6OH^-$	0,62
$Al^{3+} + 3e^-$	→	Al	−1,662	$O_2 + 2H^+ + 2e^-$	→	H_2O_2	0,695
$Mn^{2+} + 2e^-$	→	Mn	−1,185	$Fe^{3+} + e^-$	→	Fe^{2+}	0,771
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^-$	→	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93	$Hg_2^{2+} + 2e^-$	→	$2Hg$	0,7973
$2H_2O + 2e^-$	→	$H_2 + 2OH^-$	−0,8277	$Ag^+ + e^-$	→	Ag	0,7996
$Zn^{2+} + 2e^-$	→	Zn	−0,7618	$Hg^{2+} + e$	→	Hg	0,851
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$	→	$AsO_2^- + 4OH^-$	−0,71	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	→	$NO + 2H_2O$	0,957
$Fe(OH)_3 + e^-$	→	$Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,56	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^-$	→	$I^- + 3H_2O$	1,085
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^-$	→	$H_3PO_2+H_2O$	−0,499	$Br_2 + 2e^-$	→	$2Br^-$	1,0873
$Fe^{2+} + 2e^-$	→	Fe	−0,447	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	→	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,224
$Cd^{2+} + 2e^-$	→	Cd	−0,4030	$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	→	$2H_2O$	1,229
$Co^{2+} + 2e^-$	→	Co	−0,28	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	→	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,232
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	→	$H_3PO_3+H_20$	−0,276	$Cl_2 + 2e^-$	→	$2Cl^-$	1,35827
$Ni^{2+} + 2e^-$	→	Ni	−0,257	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^-$	→	$Cl^- + 4H_2O$	1,386
$Sn^{2+} + 2e^-$	→	Sn	−0,1375	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^-$	→	$Br^- + 3H_2O$	1,423
$Pb^{2+} + 2e^-$	→	Pb	−0,1262	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^-$	→	$Cl^- + 3H_2O$	1,451
$2H^+ + 2e^-$	→	H_2	0,00000	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	→	$Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Sn^{4+} + 2e^-$	→	Sn^{2+}	0,151	$Au^{3+} + 3e$	→	Au	1,498
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$	→	$H_2SO_3+H_2O$	0,172	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	→	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	→	I^-+6OH^-	0,26	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	→	$2H_2O$	1,776
$Cu^{2+} + 2e^-$	→	Cu	0,3419	$S_2O_8^{2-}+2e^-$	→	$2SO_4^{2-}$	2,010
$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	→	$4OH^-$	0,401	$O_3 + 2H^+ + 2e^-$	→	$O_2 + H_2O$	2,076
$Cu^+ + e^-$	→	Cu	0,521	$F_2 + 2e^-$	→	$2F^-$	2,866

Alla luce di quanto sopra consideriamo gli elettrodi di riferimento precedentemente presentati in Tab.A1.L'elettrodo a calomelano ha come reazione di elettrodo :

$Hg_2Cl_2(s) + 2e = 2Hg + 2Cl^-$ (A.680)

L'equazione di Nernst per l'elettrodo a calomelano è allora:

$$E = E° + \frac{U_N}{2}\log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2}\right) \qquad \text{(A.690)}$$

Nota come nello scrivere l'equazione di Nernst per un elettrodo noi usiamo apporre il segno positivo davanti al termine logaritmico, cosicché l'argomento del logaritmo sia costituito da una frazione che ha a numeratore le concentrazioni (strettamente le attività) di tutte le specie alla sinistra della reazione di elettrodo (scritta come riduzione); e a denominatore le concentrazioni di tutti i prodotti della reazione di elettrodo, ciascuna concentrazione elevata ad un esponente pari al coefficiente con cui appare nella reazione di elettrodo. La (A.690) risulta particolarmente semplice poiché due delle specie partecipanti alla reazione di elettrodo sono presenti in fasi solide di attività unitaria e sono quindi deliberatamente omesse. L'equazione di Nernst di una data reazione di elettrodo può anche essere scritta apponendo il segno meno davanti al termine logaritmico ma in tal caso al numeratore dell'argomento del logaritmico vanno riportate le concentrazioni dei prodotti della reazione di elettrodo e al numeratore i reagenti. E' bene che lo studente decida una volta per tutte fra questi due modi di scrivere l'equazione di Nernst, per evitare imbarazzanti errori. Noi suggeriamo di adottare il modo impiegato qui. Per controllare se l'equazione di Nernst è stata scritta correttamente si può verificare se l'espressione è consistente con la seguente regola: un aumento dei reagenti della reazione di elettrodo deve produrre una variazione del potenziale di elettrodo in senso positivo; mentre, un aumento della concentrazione dei prodotti deve produrre una variazione negativa del potenziale di elettrodo. Per esempio l'eq.(A.690) è scritta correttamente poiché aumentando la concentrazione del

cloruro, che è un prodotto della reazione di elettrodo, il potenziale dell'elettrodo diventa più negativo. È utile riarrangiare l'eq.(A.690) nella forma :

$$E = E^\circ + U_{\mathrm{N}} \log\left(\frac{1}{[\mathrm{Cl}^-]}\right) \qquad \text{(A.700)}$$

Dalla Tab.2 si può vedere che il potenziale standard dell'elettrodo a calomelano è E°=0.2682 V a 25 °C. D'altra parte l'elettrodo a calomelano saturo ha come soluzione di elettrodo una soluzione acquosa satura di KCl (s) che corrisponde ad una concentrazione di cloruro di 4.2 M a 25°. Inserendo questi valori nella (A.700) (U_{N}= 0.05916 V a 25°) risulta che il potenziale del nostro elettrodo è :

$$E = 0.2682 + 0.05916 \times \log\left(\frac{1}{4.2}\right) = 0.231\,\mathrm{V} \qquad \text{(A.710)}$$

Nota ora come il valore calcolato non sia identico al valore misurato che è riportato in Tab.1. La differenza è imputabile certamente all'uso nell'eq.(A.710) della concentrazione del cloruro al posto della sua attività. Se come soluzione per l'elettrodo a calomelano è usato 1 M KCl la (A.700) fa prevedere un aumento del potenziale dell'elettrodo a 0.2682 V. Si può quindi vedere che anche una variazione di un fattore tre della concentrazione della soluzione produce solo una limitata variazione del potenziale dell'elettrodo (circa 30 mV) : se ne può dedurre che limitate variazioni della concentrazione della soluzione di elettrodo hanno un effetto trascurabile sul suo potenziale e questa è la ragione della grande riproducibilità e stabilità del potenziale dell'elettrodo a calomelano.
Un argomento simile si applica al potenziale dell'elettrodo ad Ag/AgCl(s) che ha come reazione di elettrodo :

$AgCl(s) + e = Ag + Cl^-$ (A.720)

A cui corrisponde l'equazione di Nernst :

$$E = E^\circ + U_{\mathrm{N}} \log\left(\frac{1}{[\mathrm{Cl}^-]}\right) \qquad \text{(A.730)}$$

che come si può vedere è identica alla (A.700) a parte il fatto che il potenziale standard è ora E°=0.2223 V a 25°C. Usando la (A.730) con $[Cl^-]$ =4.2 M noi otteniamo per l'elettrodo ad Ag/AgCl(s)/KCl(saturo) un potenziale a 25 ° di 0.185 V; che va confrontato con il valore misurato di 0.198 V in Tab.1. Qui si può ripetere un argomento simile a quello precedente per giustificare questa leggera discrepanza. Ancora dall'eq. (A.730) si può valutare che l'elettrodo Ag/AgCl/3 M KCl (che è quello di impiego più comune) ha un potenziale di 0.198 V.
Lo studente può per esercizio scrivere le reazioni di elettrodo e valutare i potenziali degli altri due elettrodi riportati in Tab.1 (*i.e.* elettodi a Mercurio/ Mercurio solfato e Talamide) dalle corrispondenti equazioni di Nernst.

A4.1- Calcolo della emf di una Cella Galvanica e Potenziale Standard di una Cella Galvanica

Poiché la emf di una cella galvanica è la differenza fra il potenziale di due elettrodi (*i.e.*potenziale del catodo meno potenziale dell'anodo), e sulla base di quanto dimostrato sopra è possibile calcolare il potenziale di un dato elettrodo usando il suo potenziale standard e l'equazione di Nernst, ne risulta evidentemente che noi dovremmo essere in grado di valutare la

emf di una descritta cella galvanica, almeno entro i limiti imposti dalla sistematica, e non pienamente giustificata, sostituzione delle attività con le concentrazioni delle specie coinvolte nelle reazioni di elettrodo.
Considera il caso particolare della cella Daniell già varie volte menzionata :

- Cu/Zn/ Soln. $ZnSO_4$ (C_1) // Soln CuSO4 (C_2) / Cu(s) + (D)

Essa risulta costituita dai due elettrodi :

Soln CuSO4 (C_2) / Cu(s) + *elettrodo di rame* (A.740)

a cui avviene il processo elettrochimico:

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ (A.750)

e

Soln. $ZnSO_4$ (C_1)/Zn + *elettrodo di zinco* (A.750)

A cui avviene la reazione elettrochimica:

$Zn^{2+} + 2e = Zn$ (A.760)

Nota bene come nello svolgere questo calcolo entrambi gli elettrodi di cui la cella galvanica è costituita vengano descritti come catodi e i processi elettrodici come riduzioni. Il potenziale dell'elettrodo di rame è dato da :

$$E(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) = E°(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) + \frac{U_{\mathrm{N}}}{2}\log[\mathrm{Cu}^{2+}] \qquad \text{(A.760)}$$

e quello dell'elettrodo di zinco da :

$$E(\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}) = E°(\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}) + \frac{U_{\mathrm{N}}}{2}\log[\mathrm{Zn}^{2+}] \qquad \text{(A.770)}$$

Allora la emf, ε, della cella Daniell si ottiene immediatamente sottraendo il potenziale dell'anodo da quello del catodo, cioè sottraendo la (A.770) dalla (A.760). Si ha :

$$\varepsilon = E(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) - E(\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}) = E°(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) - E°(\mathrm{Zn}^{2+}/\mathrm{Zn}) + \frac{U_{\mathrm{N}}}{2}\log\frac{[\mathrm{Cu}^{2+}]}{[\mathrm{Zn}^{2+}]} =$$

$$= \Delta E° + \frac{U_{\mathrm{N}}}{2}\log\frac{[\mathrm{Cu}^{2+}]}{[\mathrm{Zn}^{2+}]} \qquad \text{(A.780)}$$

Il termine $\Delta E°$ che appare nell'eq. (A.780), che è la differenza fra il potenziale standard del catodo meno il potenziale standard dell'anodo, è detto potenziale standard della cella galvanica. Esso può essere prontamente calcolato dai potenziali standard degli elettrodi e, nel caso qui in discussione della cella Daniell, si può vedere dalla Tab.2 che è $\Delta E°$ = 0.3402-(-0.7628) =1.103 V a 25 °C. La emf della cella Daniell è prontamente calcolata dalla (A.780) sostituendo le appropriate concentrazioni di Cu^{2+} e Zn^{2+}. Si può vedere che il potenziale della cella Daniell è 1.103 V se le soluzioni di elettrodo contengono uguali concentrazioni di rame e di zinco rispettivamente. Considera ora l'argomento del termine logaritmico nell'eq. (A.780) alla luce del fatto che la reazione di cella della cella Daniell è :

$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ (A.790)

Risulterà che esso è costituito a numeratore dalle concentrazioni delle specie che appaiono alla sinistra della reazione di cella e a denominatore dalle specie che appaiono come prodotti della reazione di cella; il fattore del termine logaritmico è d'altra pare subito spiegato notando che esso è uguale al potenziale di Nernst diviso il numero di elettroni scambiati nella reazione di cella. Infine tenendo presenti queste semplici regole è assai semplice scrivere una espressione come la (A.780) solo conoscendo la stechiometria della reazione di cella. Cioè in un caso più generale di una cella che avesse reazione di cella :

mAOx + nBRed = mARed + n BOx (A.800)

la emf della cella è subito calcolabile dalla relazione :

$$\varepsilon = \Delta E^\circ + \frac{U_N}{m \times n} \log \frac{[\mathrm{AOx}]^m [\mathrm{BRed}]^n}{[\mathrm{BOx}]^n [\mathrm{ARed}]^m}$$

in cui (A.810)

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\mathrm{AOx}/\mathrm{ARed}) - E^\circ(\mathrm{BOx}/\mathrm{BRed})$$

La relazione (A.810) è nota come ***equazione di Nernst della cella galvanica***.
Finalmente la emf di una cella galvanica si calcola dall'equazione di Nernst della cella galvanica, scritta tenendo conto della reazione di cella e del numero di elettroni scambiati durante tale reazione, in una maniera parallela al potenziale di un elettrodo, che si calcola dall'equazione di Nerst per l'elettrodo, tenendo conto della reazione di elettrodo e del numero di elettroni coinvolti nel processo elettrodico.
Considera il caso particolare della cella Weston già precedentemente menzionata:

-Pt/Hg/Hg_2SO_4/ Soln sat CdSO4/ Cd (12.5% in Hg)/ Pt + (A.820)

la cui reazione di cella è :

RC: $2Hg + Cd^{2+} + SO4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4(s) + Cd$ (amalgama) (A.830)

L'equazione di Nernst dela cella Weston è allora a 25 °C :

$$\varepsilon = \Delta E^\circ + \frac{0.05916}{2} \log[\mathrm{Cd}^{2+}][\mathrm{SO}_4^{2-}]$$

in cui (A.840)

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\mathrm{Cd}^{2+}/\mathrm{Cd(Hg)}) - E^\circ(\mathrm{Hg_2SO_4}/\mathrm{Hg}) = -0.3521 - 0.6151 = -0.9672$$

Sostituendo nell'eq. (A.840) le concentrazioni di Cd^{2+} e SO_4^{2-} nella soluzione della cella Weston, che sono entrambe $5.62*10^{-3}$ M (si tenga presente che la soluzione della cella Weston è una soluzione satura di $CdSO_4(s)$ e che quindi $[Cd^{2+}]=[SO_4^{2-}]= (K_{ps})^{1/2}= (10^{-4.5})^{1/2} = 5.62*10^{-3}$ M) si ha finalmente :

$$\varepsilon = \Delta E^\circ + \frac{0.05916}{2}\log\left[Cd^{2+}\right]\left[SO_4^{\ 2-}\right] = -099672 + 0.02958\log K_{PS} = -1.1003\,\text{V a } 25°\text{C} \quad (A.850)$$

Ancora una volta si osserva una certa discrepanza con il valore sperimentale di –1.0183 V che è imputabile a ragioni già menzionate.

A5- IL PROBLEMA DEL POTENZIALE DI GIUNZIONE(O DI DIFFUSIONE)

Al paragrafo **A2** è stata stabilita la seguente relazione fra la caduta di potenziale $\varepsilon_{\text{misurata}}$, fra i terminali metallici di una cella galvanica e la sua emf,ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{misurata}} + \Delta\varphi \qquad (A.860)$$

Il potenziale di diffusione, $\Delta\varphi = \varphi_{\text{soln catodica}} - \varphi_{\text{soln anodica}}$, è definito come la differenza fra il potenziale interno della soluzione catodica e quello della soluzione anodica. Esso è della stessa natura del potenziale dell'elettrodo singolo e come tale non può essere accuratamente misurato. Per questa ragione la trattazione teorica del potenziale di diffusione è di enorme valore pratico, poiché, in principio, costituisce il solo mezzo per correggere la caduta di potenziale misurata ai terminali di una cella galvanica per ottenere la sua emf . Inoltre il riconoscimento dei fattori che controllano il potenziale di diffusione può suggerire i mezzi idonei alla sua minimizzazione, se non alla sua completa soppressione.

Per poter illustrare gli argomenti connessi alla valutazione teorica del potenziale di diffusione è necessario accennare ad alcuni concetti che riguardano la conduzione della corrente da parte delle soluzioni elettrolitiche.

Quando ad una soluzione elettrolitica, che può essere una soluzione di un singolo sale ionico o una miscela di sali, contenente ioni ciascuno di carica algebrica (con segno) z_i e concentrazione C_i, è applicato un campo elettrico di intensità X (volt cm^{-1}), una corrente elettrica può essere osservata attraverso la soluzione, che è sostenuta dal movimento degli ioni positivi e negativi in direzioni opposte. Ciascuno ione si muove con una velocità modulare v_i (cm/s), che è proporzionale al campo applicato :

$$v_i = u_i * X \qquad (A.870)$$

La costante di proporzionalità , u_i (cm^2 $volt^{-1}$ s^{-1}) , che compare nella (A.870) è detta *mobilità ionica*; e per gli scopi della presente discussione può essere pensata, con buona approssimazione, come una costante caratteristica di un particolare ione in un dato solvente. Ciascun ione fornisce un contributo alla corrente, che è proporzionale alla carica da esso recata ed al numero di ioni che attraversano nell'unità di tempo un piano immaginario perpendicolare alla direzione del campo . La corrente totale risulta dal contributo di ciascuno ione presente nella soluzione. E' intuitivo che un dato ione attraversi il piano con una frequenza che è proporzionale alla sua mobilità e concentrazione. Quindi la corrente ionica totale è proporzionale a:

$$\text{corrente ionica totale} \propto \sum_i |z_i| u_i C_i \qquad (A.880)$$

La frazione della corrente totale trasportata da un particolare ione,*i* , è detta il *numero di trasporto* di *i* nella soluzione , ed è indicato con t_i :

$$t_i = \frac{|z_i| u_i C_i}{\sum_i |z_i| u_i C_i} \qquad \text{(A.890)}$$

Si noti come, a differenza della mobilità, il numero di trasporto di uno ione, in una miscela casuale di elettroliti, dipenda in generale dalla sua concentrazione e dalla concentrazione di altri ioni eventualmente presenti nell'intorno. Solo nel caso di una soluzione di un singolo sale il numero di trasporto sarà indipendente dalla concentrazione dello ione e del sale a causa della relazione stechiometrica fra la concentrazione dell'anione e del catione.
Dalla definizione si vede che :

$$\sum_i t_i = 1 \qquad \text{(A.900)}$$

Si consideri ora la cella galvanica con giunzione (G):

- Cu/Pt /(H_2(gas), P_{H2} / HCl C_1 M // HCl C_2 M / (H_2(gas), P_{H2} /Pt/Cu + (G)

La cella (G) consiste di due elettrodi a idrogeno che solo differiscono per la concentrazione dell'acido cloridrico nel compartimento catodico e anodico : tale tipo di cella, per evidenti ragioni, è detta *cella a concentrazione*. Noi supporremo, senza perdita di generalità, che $C_2 > C_1$.
La giunzione presente nella cella (G) è detta *omoionica*, poichè lo stesso tipo di ioni sono presenti su entrambi i lati della giunzione. Inoltre i numeri di trasporto di H^+ e Cl^- sono praticamente identici nella soluzione catodica e anodica come si può vedere dall'eq.(A.890)).
Il potenziale misurato ai terminali della cella (G) è :

$$\varepsilon_{\text{misurata}} = \varepsilon + \Delta\varphi = -U_{\text{N}} \log \frac{\{\text{e}\}_2}{\{e\}_1} + \Delta\varphi = -U_{\text{N}} \log \frac{C_1}{C_2} + \Delta\varphi \qquad \text{(A.910)}$$

Ciò poiché in soluzioni di HCl, secondo la definizione di attività dell'elettrone :

$$\frac{\{\text{e}\}_2}{\{e\}_1} = \frac{C_1}{C_2} \qquad \text{(A.920)}$$

Nernst trovò che la caduta di potenziale ai terminali metallici della cella (G), misurata variando C_1 e C_2 su un ampio range , può essere espressa dall'eq.(A.930):

$$\varepsilon_{\text{misurata}} = -2 t_{\text{Cl}^-} U_{\text{N}} \log \frac{C_1}{C_2} \qquad \text{(A.930)}$$

in cui t_{Cl-} rappresenta il numero di trasporto del cloruro in una soluzione di HCl (che è indipendente dalla concentrazione di HCl).
Poichè, secondo la (A.900), t_{Cl-}= (1-t_{H+}), la (A.930) si può riscrivere :

$$\varepsilon_{\text{misurata}} = -t_{\text{Cl}^-} U_{\text{N}} \log \frac{C_1}{C_2} + t_{\text{H}^+} U_{\text{N}} \log \frac{C_1}{C_2} - U_{\text{N}} \log \frac{C_1}{C_2} \qquad \text{(A.940)}$$

Paragonando la (A.910) e la (A.940) si deduce immediatamente che per la cella (G) :

$$\Delta\varphi = -t_{\mathrm{Cl}^-} U_{\mathrm{N}} \log \frac{C_1}{C_2} + t_{\mathrm{H}^+} U_{\mathrm{N}} \log \frac{C_1}{C_2} \qquad \text{(A.950)}$$

Ora noi possiamo speculare sull'eqn.(A.950) nell'intento di scoprire la legge generale che governa il potenziale di giunzione, e che per la particolare giunzione della cella (G) si materializza nell'eq.(A.950). Prima di tutto si osservi che nel caso le concentrazioni della soluzione catodica e anodica differiscano per una quantità infinitamente piccola, *i.e.* $C_2 = C_1 + \delta C$ l'eq. (A.950) si scrive :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\varphi &= -t_{\mathrm{Cl}^-} U_{\mathrm{N}} \log \frac{C_{Cl^-}}{C_{Cl^-} + \delta C} + t_{\mathrm{H}^+} U_{\mathrm{N}} \log \frac{C_{H^+}}{C_{\mathrm{H}+} + \delta C} = \\ &= +t_{\mathrm{Cl}^-} U_{\mathrm{N}}\, \mathrm{d}\log C_{\mathrm{Cl}^-} - t_{\mathrm{H}^+} U_{\mathrm{N}}\, \mathrm{d}\log C_{\mathrm{H}^+} = \\ &= -U_{\mathrm{N}} \left(\frac{t_{\mathrm{Cl}^-}}{z_{\mathrm{Cl}^-}} \mathrm{d}\log C_{\mathrm{Cl}^-} + \frac{t_{\mathrm{H}^+}}{z_{\mathrm{H}^+}} \mathrm{d}\log C_{\mathrm{H}^+} \right) \qquad \text{(A.960)} \end{aligned}$$

Paragonando le eq.(A.960) e (A.950) si vede che quest'ultima rappresenta l'integrale dell'eq.(A.960) esteso fra C_1 e C_2, sotto la condizione che $t_{\mathrm{H}+}$ e $t_{\mathrm{Cl}-}$ sono costanti.
Allora il potenziale di giunzione totale $\Delta\varphi$ può essere pensato come il risultato di incrementi infinitesimali dφ, che si producono nell'attraversare la regione di contatto fra la soluzione catodica e la soluzione anodica. Ciò è esattamente quello che si ottiene se la regione di contatto fra le due soluzioni elettrolitiche è immaginata costituita da una sequenza di strati di spessore infinitesimo e di composizione continuamente variabile fra quella della soluzione catodica e quella della soluzione anodica .Questa ipotetica regione costituita da strati di composizione variabile, che è prodotta al contatto fra due soluzioni elettrolitiche, verrà detta *interfase*. Procedendo dalla soluzione catodica alla soluzione anodica, il primo strato dell'interfase ha una composizione uguale alla soluzione catodica . Nello strato successivo ciascuno ione ha subito una variazione di concentrazione dC_i e il secondo strato ha una concentrazione ionica in una certa misura differente dal primo. Questo cambiamento di concentrazione è responsabile del fatto che il potenziale interno del secondo strato è diverso da quello della soluzione catodica di una quantità dφ. Cambiamenti infinitesimi di concentrazione e di potenziale interno si susseguono fino a che l'ultimo strato è raggiunto, che ha una composizione ed un potenziale interno identico a quello della soluzione anodica. Il valore di questo modello dipende dal fatto che i cambiamenti infinitesimali dφ attraverso gli strati successivi dell'interfase sono calcolabili dall'eq.(A.960), ovvero dalla sua forma generalizzata (A.970), che si applica al caso più generale di giunzioni *eteroioniche* in cui le soluzioni ai due lati della giunzione sono miscele di sali diversi:

$$\mathrm{d}\varphi = -U_{\mathrm{N}} \sum_{\mathrm{i}} \frac{t_i}{z_i} \mathrm{d}\log C_i \qquad \text{(A.970)}$$

Generalizzando la procedura seguita per la cella (G) si ha allora:

$$\Delta\varphi = -U_{\mathrm{N}} \int_{so\ln anodica}^{so\ln catodica} \sum_{\mathrm{i}} \frac{t_i}{z_i} \mathrm{d}\log C_i = -\frac{U_{\mathrm{N}}}{2.3} \int_{so\ln anodica}^{so\ln catodica} \sum_{\mathrm{i}} \frac{t_i}{z_i} \mathrm{d}\ln C_i \qquad \text{(A.980)}$$

Ora è necessario realizzare che l'integrale che appare nell'eq.(A.980) è subito valutato solo quando i numeri di trasporto sono costanti attraverso l'interfase, come nel caso della cella (G) . Nel caso della cella (G) infatti la giunzione è costituita da due soluzioni dello stesso sale a differente concentrazione e gli strati dell'interfase sono essi stessi necessariamente soluzioni di HCl di composizione continuamente variabile fra C_2 e C_1. I numeri di trasporto che appaiono

nella (A.970) e (A.980) sono allora costanti in ciascuno strato dell'interfase, e ciò prontamente consente l'integrazione della (A.980). Tuttavia quando si tenta di applicare la (A.980) alla generica interfase, che ha strati costituiti da miscele di sali, i numeri di trasporto variano da strato a strato attraverso l'interfase, e l'integrazione della (A.980) non è possibile senza conoscere il numero di trasporto di ciascuno ione in ciascuno strato o, che nella fattispecie è lo stesso, senza conoscere la composizione dei singoli strati dell'interfase. Allora il potenziale di giunzione può essere valutato solo se è nota la struttura dettagliata dell'interfase.Questo è lontano dall'essere un problema semplice.
La descrizione più antica, ma ancora seducente, della struttura dell'interfase è quella fornita da Henderson. Henderson considera che la concentrazione di ciascuno ione varia linearmente attraverso l'interfase dal valore che essa ha nella soluzione catodica fino al valore che essa ha nella soluzione anodica. Se il primo strato dell'interfase (quello che ha la stessa composizione della soluzione catodica) è identificato dalla coordinata x = 0 e l'ultimo strato dell'interfase corrisponde alla coordinata x = 1, allora un qualuque strato dell'interfase è individuato da un valore di x compreso fra 0 e 1. L'ipotesi di Henderson corrisponde ad assumere che la concentrazione dello ione i in corrispondenza dello strato identificato dalla coordinata generica x , $C_i(x)$, sia dato dalla relazione :

$$C_i(x) = C_i(0) - (C_i(0) - C_i(1))x \qquad \text{(A.990)}$$

In pratica si vede dall'equazione (A.990) che la concentrazione di uno ione, solo presente nella soluzione catodica, declina a zero attraversando l'interfase, man mano che x aumenta. Per contro si incontrano concentrazioni crescenti, a partire da zero nel primo strato, di uno ione solo presente nella soluzione anodica. Su questa base noi possiamo procedere, assegnate le composizioni della soluzione anodica e catodica, a calcolare la composizione dettagliata di ciascuno strato e quindi del numero di trasporto di ciascuno ione in ogni strato usando la definizione (A.890). L'integrale che appare nella fondamentale equazione (A.980) è quindi valutato e il risultato finale (che è laborioso ma non difficile da ricavare dettagliatamente) è il seguente:

$$\Delta\varphi = -U_{\mathrm{N}} \frac{\sum \frac{u_i}{z_i}\left(C_i^{catodo} - C_i^{anodo}\right)}{\sum u_i\left(C_i^{catodo} - C_i^{anodo}\right)} \log \frac{\sum u_i C_i^{anodo}}{\sum u_i C_i^{catodo}} \qquad \text{(A.1000)}$$

Nell'eq.(A.1000) [che è nota come ***equazione di Henderson***] le sommatorie si estendono su tutti gli ioni presenti nella soluzione catodica a concentrazione C_i^{catodo} e nella soluzione anodica a concentrazione C_i^{anodo}. Si può facilmente verificare che la (A.1000) fornisce l'eq.(A.950) nel caso della giunzione della cella (G). Sulla base dell'eq.(A.1000) si può speculare che, se tutti qli ioni della giunzione hanno la stessa carica e la stessa mobilità ionica, il potenziale di giunzione è sempre nullo. Ciò dipende dal fatto che il fattore :

$$\sum \frac{u_i}{z_i}\left(C_i^{catodo} - C_i^{anodo}\right) = u_i\left(\sum \frac{C_i^{\mathrm{catodo}}}{z_i} - \sum \frac{C_i^{\mathrm{anodo}}}{z_i}\right) = u_i(0-0) \qquad \text{(A.1010)}$$

è identicamente nullo a causa della condizione di elettroneutralità delle due soluzioni a contatto.In aggiunta l'equazione di Henderson sancisce che il potenziale di giunzione è principalmente determinato da ioni di elevata mobilità; ed in particolare se un singolo ione, presente solo su un lato della giunzione, ha una mobilità molto più elevata degli altri partecipanti alla giunzione vi è da aspettarsi l'insorgenza di notevoli potenziali di giunzione. La ricerca di un sistema che consente in maniera generale di sopprimere il potenziale di giunzione

fra due soluzioni elettrolitiche a contatto, e che quindi consenta di identificare la emf di una cella galvanica con la caduta di potenziale misurata fra i suoi terminali, è stata a lungo perseguita con alterne vicende. Ciononostante la procedura comunemente usata è stata proposta dal chimico danese N. Bjerrum nel 1905. Questa consiste nell'interporre fra le due soluzioni della giunzione una soluzione concentrata (*i.e.* > 3 M) di cloruro di potassio creando in tal modo due giunzioni invece di una (questo è il ponte salino a KCl concentrato ripetutamente menzionato precedentemente). La particolarità del KCl in questo contesto dipende dal fatto che il catione e l'anione di questo elettrolita hanno praticamente la stessa mobilità : u_{Cl^-} = 7.8*10^{-4} (cm^2 s^{-1} V^{-1}) e u_{K+} =7.61* 10^{-4} (cm^2 s^{-1} V^{-1}) . Inoltre, le mobilità degli ioni potassio e cloruro sono comparativamente elevate rispetto ad altri comuni ioni (vedi Tab.A3). Noi possiamo ora giudicare l'efficienza di un tale metodo considerando ancora la cella (G). Se la giunzione è realizzata con un ponte a KCl saturo (una soluzione satura di KCl ha a 25°C una concentrazione di circa 4.2 M) la situazione alla giunzione è la seguente :

$$\text{HCl } C_1 \text{ M } / \underset{\Delta\varphi_1}{} \text{4.2 M KCl} \underset{\Delta\varphi_2}{} / \text{ HCl } C_2 \text{ M}$$

Usando l'equazione di Henderson si ha :

$$\Delta\varphi_1 = -U_N \frac{4.2(u_{k^+} - u_{Cl^-}) - C_1(u_{H^+} - u_{Cl^-})}{4.2(u_{k^+} + u_{Cl^-}) - C_1(u_{H^+} + u_{Cl^-})} \log \frac{C_1(u_{H^+} + u_{Cl^-})}{4.2(u_{k^+} + u_{Cl^-})} \qquad \text{(A.1020)}$$

Il caso usuale è quello in cui C_1<< 4.2 M e la (A.1020) è approssimata dalla (A.1030):

$$\Delta\varphi_1 = -U_N \frac{(u_{k^+} - u_{Cl^-})}{(u_{k^+} + u_{Cl^-})} \log \frac{C_1(u_{H^+} + u_{Cl^-})}{4.2(u_{k^+} + u_{Cl^-})} \qquad \text{(A.1030)}$$

Il fattore : $\frac{(u_{k^+} - u_{Cl^-})}{(u_{k^+} + u_{Cl^-})}$, che compare nella (A.1030) ha un valore assai ridotto (≈-0.012) a causa delle sopra menzionate caratteristiche delle mobilità di potassio e cloruro e ciò contribuisce a ridurre $\Delta\varphi_1$.
D'altro canto $\Delta\varphi_2$ è espresso da una equazione analoga alla (A.1030) ma con l'argomento del logaritmo invertito (in quanto KCl è ora sulla sinistra della giunzione che origina $\Delta\varphi_2$). Si ha:

$$\Delta\varphi_2 = -U_N \frac{(u_{k^+} - u_{Cl^-})}{(u_{k^+} + u_{Cl^-})} \log \frac{4.2(u_{K^+} + u_{Cl^-})}{C_2(u_{H^+} + u_{Cl^-})} \qquad \text{(A.1040)}$$

Si vede che normalmente $\Delta\varphi_2$ risulta di segno opposto a $\Delta\varphi_1$, il che ulteriormente diminuisce il potenziale di giunzione complessivo $\Delta\varphi=\Delta\varphi_1+\Delta\varphi_2$. Usando u_{H+} = 3.6*10^{-3} (cm^2 s^{-1} V^{-1}) e C_1 =0.1 M e C_2 =0.5 M si può calcolare $\Delta\varphi_1$=-0.85 mV e $\Delta\varphi_2$=+0.35 mV. $\Delta\varphi$è quindi -0.5 mV, che è in una certa misura maggiore della precisione con cui viene normalmente misurata la caduta di potenziale di una cella galvanica (±0.1 mV), ma per molti scopi, specialmente pratici, si può considerare trascurabile. Questo risultato va confrontato con $\Delta\varphi$ = 35 mV ottenuto dall'eq.(A.950) per la giunzione diretta HCl 0.1 M /HCl 0.5 M. Alla luce di ciò non vi possono essere dubbi sull'efficienza del ponte a KCl concentrato per la riduzione del potenziale di giunzione, benché, riconosciutamene, la soppressione completa del potenziale di giunzione non venga conseguita, né appare conseguibile: tutto ciò conferma l'esistenza di un principio di indeterminazione, già enunciato in precedenza, sulla misurabilità della emf di una cella galvanica.

Probabilmente il principale difetto del precedente trattamento del potenziale di giunzione è di fornire una visione statica dell'interfase fra due soluzioni di differente composizione. Occorre tuttavia realizzare che il potenziale di giunzione è l'espressione di una situazione di non equilibrio, in cui le due soluzioni a contatto cercano di raggiungere la stessa composizione attraverso la diffusione di ioni dall'una all'altra. La diffusione di ciascuno ione avviene dalle regioni di alta concentrazione a quelle di bassa concentrazione . Poiché tale fenomeno non raggiunge mai l'equilibrio, fintanto che le soluzioni hanno diversa composizione, si deve supporre che la struttura dell'interfase evolve indefinitamente nel tempo.
Da questo punto di vista i trattamenti meccanicistici forniscono una visione alternativa e probabilmente più soddisfacente del potenziale di giunzione. Nella visione meccanicistica, la condizione di elettroneutralità degli strati dell'interfase è rimossa. Anzi si assume che una separazione di carica è presente all'interfase, che è causata dal fatto che gli ioni più mobili diffondono più velocemente creando in tal modo un campo elettrico che tende a rallentare gli ioni più veloci e ad accelerare quelli più lenti. Eventualmente uno stato stazionario è raggiunto in cui tutti gli ioni si muovono attraverso l'interfase con la stessa velocità. L'interfase assume qui i connotati di un doppio strato di cariche. Il doppio strato può esporre alla soluzione sulla destra della giunzione lo strato positivo o quello negativo, originando un potenziale di giunzione rispettivamente positivo o negativo. Se tutti gli ioni hanno la stessa mobilità, e quindi diffondono con la stessa velocità, non vi è necessità di un campo elettrico per realizzare lo stato stazionario di equivelocità. Il potenziale di giunzione è allora nullo e questa previsione coincide con la previsione del trattamento termodinamico.
Dalla visione meccanicistica è possibile derivare un metodo approssimato per prevedere almeno il segno del potenziale di giunzione in una data situazione. Il segno del potenziale di giunzione derivato con la seguente procedura è di norma attendibile: i)Notare quale degli ioni delle due soluzioni a contatto sia il più mobile e quindi la direzione in cui esso si muove (il movimento è dalle zone di alte concentrazioni alle zone di basse concentrazioni) ; ii) Derivare il segno della carica elettrica su ciascun lato della giunzione assumendo che lo ione più mobile impartisca una carica del suo stesso segno alla regione verso cui si muove, lasciando un eccesso di carica di segno opposto nella soluzione da cui proviene: ciò è quanto necessario per valutare il segno della giunzione.
Per esempio alla giunzione :

KCl (3.5 M) / HCl (0.1 M)

lo ione più mobile è H^+, che si muove nella direzione del ponte a KCl, il quale quindi acquisisce una carica positiva : il doppio strato ha quindi il suo lato negativo orientato verso la soluzione di HCl 0.1 M , il cui potenziale interno è quindi più basso, e ne consegue che il potenziale di questa giunzione (destra meno sinistra, come apparirebbe in una giunzione fra la soluzine del catodo e il ponte) è negativo.
Alla giunzione :

KCl (3.5 M) / KCl (0.1 M)

lo ione più mobile è il cloruro che quindi impartisce una carica negativa alla soluzione di KCl più diluita. Il potenziale di questa giunzione è quindi negativo, ma solo un piccolo sbilaciamento di cariche è necessario poichè K^+ e Cl^- hanno pressochè la stessa mobilità. Infatti il potenziale di questa giunzione è solo –0.6 mV.
Per contro alla giunzione :

KCl(3.5 M) / Na OH (1 M)

lo migrazione del OH^-, che è il più mobile degli ioni presenti, risulta in un potenziale di giunzione positivo. La mobilità di OH^- è relativamente elevata ($2.1*10^{-3}$ $cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$) rispetto a quella degli altri ioni della giunzione e lo sbilanciamento di cariche necessario per rallentare OH^- ed accelerare gli ioni più lenti deve essere rilevante. Tale previsione è consistente con il valore di 10.5 mV per questa giunzione. Eccezioni a questa regola tuttavia esistono.Le mobilità ioniche utili per questo tipo di previsione sono date in TabA3.

- *Esempio*:

Consideriamo una giunzione liquida, via ponte, fra due soluzioni, così come potrebbe essere presente in una cella galvanica qualunque :

H_2SO_4 (0.05 M) / KCl 3.5 M / NaOH 0.1 M

$\Delta\varphi_1$ $\Delta\varphi_2$

i.e. Soln anodica / ponte /Soln catodica

Alla giunzione :

KCl 3.5 M / NaOH 0.1 M

$\Delta\varphi_2$ è positivo a causa della maggiore mobilità di OH^- fra gli ioni coinvolti. Infatti esso risulta essere circa 2 mV.

Alla giunzione :

H_2SO_4 (0.05 M)/KCl 3.5 M

$\Delta\varphi_1$ è ancora positivo a causa della maggiore mobilità degli ioni H^+ che migrano verso la soluzione di KCl e impartice a quest'ultima una carica positiva . Difatti si trova che il suo valore è 4 mV. Allora in una cella con la giunzione descritta:

$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 4+2 = 6$ mV

Nel caso considerato $\Delta\varphi_1$ e $\Delta\varphi_2$ sono dello stesso segno e quindi non vi è compensazione.
Tuttavia si consideri adesso lo stesso giunto liquido realizzato con una soluzione più diluita di KCl :

H_2SO_4 (0.05 M) / KCl 0.1 M / NaOH 0.1 M

$\Delta\varphi_1$ $\Delta\varphi_2$

i.e. Soln anodica / ponte / Soln catodica

Si trova che

$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 19+25 = 44$ mV

che elimina ogni dubbio sulla utilità del ponte a KCl 3.5 M, anche in una situazione sfavorevole in cui le due giuzioni ai capi del ponte sono dello stesso segno .

Cationi :	H^+ : 349.8	Li^+ : 38.7	Na^+ : 50.1	K^+ :73.5	Rb^+ :77.8	Cs^+ :77.2
	Ag^+ : 61.9	Tl^+ : 74.7	NH_4^+ :73.5	Mg^{2+} :53.0	Ca^{2+} :59.5	Sr^{2+} :59.4
	Ba^{2+} : 63.6	Cu^{2+} :56.6	Zn^{2+} :52.8	Co^{2+} :55	La^{3+} :69.7	La^{3+} :69.7
	Ce^{3+} : 69.8	Pr^{3+} :69.6	Nd^{3+} :69.4	Sm^{3+} :68.5	Eu^{3+} :67.8	Gd^{3+} :67.3
Anioni :	OH^- :198.6	F^- :55.4	Cl^- :76.35	Br^- :78.1	I^- :76.8	NO_3^- :71.5
	ClO_4^- :67.4	IO_4^- :54.5	HCO_3^- :44.5	Ac^- :40.9	SO_4^{2-} : 80.0	$C_2O_4^{2-}$:74.1
	CO_3^{2-} :69.3					

TAB.A3 Conducibilità equivalenti, λ_i, di alcuni ioni a 25 °C. La mobilità ionica, u_i, espressa in ($cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$) è proporzionale a λ_i : $u_i = \frac{\lambda_i}{F} = \frac{\lambda_i}{96487}$

A6- CELLE GALVANICHE A MEMBRANA

Nel presente contesto il termine *membrana* è usato per indicare un più o meno sottile strato o film di materiale di composizione definita, insolubile in acqua e che esibisce rispetto alla conduzione della corrente le caratteristiche di un conduttore ionico.
Per esempio, il comune vetro, sebbene abbia una resistenza elevata e sia considerato un isolante, ha una misurabile conducibilità elettrica dovuta al movimento degli ioni positivi (Na^+, K^+,etc.) dispersi nella struttura di silicato e che servono a bilanciare la carica negativa dei siti fissi SiO^- (Fig.A7). Una sottile pellicola di vetro ha una resistenza sufficientemente bassa da costituire un' utile membrana.

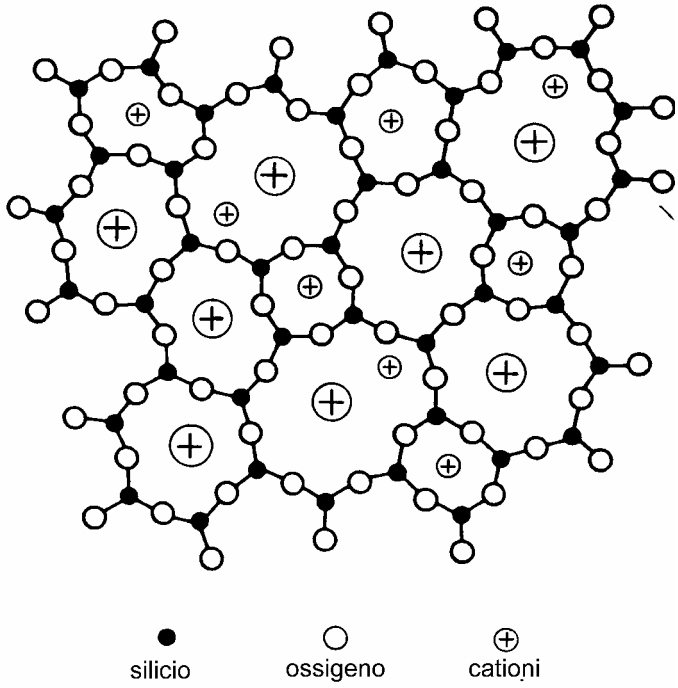


Fig.A7 Struttura di un vetro silicato

Un cristallo singolo di sufficienti dimensioni di un sale ionico insolubile in acqua, pasticche formate applicando una elevata pressione a una polvere microcristallina di un sale, sono ulteriori esempi di membrane che hanno utili proprietà, e molte altre se ne possono immaginare e saranno menzionate al mometo appropriato. Qui vogliamo sottolineare che un sottile strato di un liquido, insolubile in acqua, e che abbia una definita conducibilità ionica rientra pienamente nell'ambito della definizione di membrana qui adottata: per ovvie ragioni membrane di tale tipo sono dette *membrane liquide*.
Un particolare ruolo giocano in elettrochimica le membrane che, in aggiunta, sono *permoselettive*, che cioè sono penetrate da un singolo tipo o da un ristretto gruppo di ioni presenti in una soluzione elettrolitica che bagna la superficie della membrana. Benché una vera e propria *permospecificità* sia rara, vi è un congruo gruppo di membrane che mostrano una spiccata selettività verso un particolare ione anche in presenza di concentrazioni elevate di altri ioni : questo tipo di membrane è qui di prevalente interesse. Tipicamente le membrane permoselettive espongono a livello submicroscopico una elevata densità di gruppi carichi che possono essere considerati fissi; o poiché sono realmente ancorati alla struttura della membrana (come i gruppi silicato delle membrane di vetro), o perché sono in qualche modo intrappolati stabilmente all'interno della membrana. Vi sono sia membrane con siti carichi negativamente (p.e. membrane di vetro) che membrane con siti carichi positivamente (p.e.

membrane di polivinilcloruro (PVC) funzionalizzato con gruppi ammonio quaternari, $-NR_3^+$). Ioni che hanno una carica dello stesso segno dei siti della membrana sono detti *coioni* mentre ioni di carica opposta sono detti *controioni*. Una membrana permoselettiva con una elevata densità di siti carichi è impenetrabile ai coioni per ragioni energetiche che possono essere facilmente intuite, e solo i controioni possono eventualmente penetrare attraverso la superficie della membrana. Questa capacità delle membrane permoselettive di escludere i coioni è nota come *effetto Donnan*.
Ora considera una membrana permeabile ai cationi M^+ (per semplicità noi consideriamo uno ione monopositivo ma il discorso si applica ad un generico catione M^{Z+}) e due soluzioni elettrolitiche, preparate dissolvendo un sale solubile MX in acqua, separate da tale membrana, cioè schematicamente :

M X (acquoso) | *membrana*| MX (acquoso)

Una cella a membrana è la cella ottenuta immergendo due elettrodi di riferimento rispettivamente nella soluzione alla destra e nella soluzione alla sinistra della membrana. Se si usano elettrodi ad Ag/AgCl(s)/KCl tale cella risulterà così schematizzata:

- Ag | AgCl(s) | KCl | M X (acquoso) | *membrana*| MX (acquoso) | KCl | AgCl(s) | Ag + (A.1050)

La cella a membrana (A.1050) è in linea di principio assai semplice da realizzare usando elettrodi di riferimento come quello in Fig.A3 e ciò è mostrata in Fig.A8.

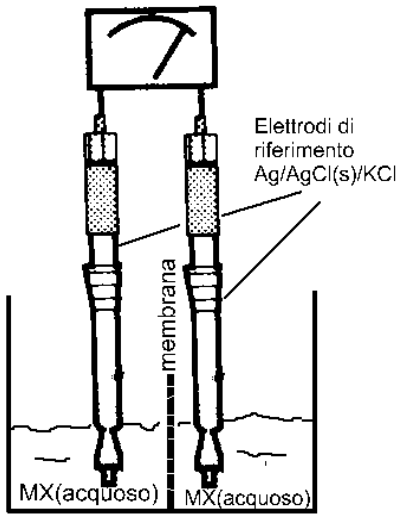


Fig.A8 Cella a membrana realizzata con una membrana permoselettiva agli ioni M^+ e due elettrodi di riferimento ad Ag/AgCl(s)

La Fig.A8 suggerisce anche che la misura della caduta di potenziale ai capi dei terminali metallici della nostra cella a membrana può essere eseguita semplicemente con l'ausilio di un voltmetro. Se le soluzioni di MX che bagnano la membrana sono identiche dovrebbe risultare evidente, dalla simmetria di questa cella, che la caduta di potenziale misurata dovrebbe essere nulla. Tuttavia per molte membrane (specialmente quelle di vetro) nella situazione descritta in Fig.A8 si può osservare una piccola caduta di potenziale, che, evidentemente, deve risultare da una qualche asimmetria della distribuzione della carica elettrica all'interno della membrana : questo potenziale è noto come *potenziale di asimmetria* della membrana. Il potenziale di asimmetria, in quanto rispecchia una situazione di non equilibrio all'interno della membrana, non è costante se non su periodi di tempo limitati, e normalmente il suo valore cambia se la membrana viene sottoposta a stress termici e meccanici. Ma la cosa di maggior rilievo qui è che drammatici cambiamenti della emf della cella a membrana possono essere prodotti modificando l'attività (concentrazione) dello ione permeante M^+ nelle soluzioni che bagnano la membrana, per esempio aggiungendo piccole aliquote del sale solido MX. Si deve capire che una differenza di potenziale interno, dipendente dall'attività dello ione M^+ nelle soluzioni che bagnano la membrana, esiste alla superficie di

separazione (o interfaccia) fra la membrana e la soluzione. Tale potenziale è il *potenziale di membrana*. Ad una riflessione approfondita ciò non dovrebbe destare troppa sorpresa poiché l'interfaccia *soluzione* M^+ */membrana permoselettiva* è in fondo analoga all'interfaccia *soluzione elettrolitica /metallo* che costituisce un elettrodo convenzionale; con la sola differenza che nel primo caso l'interfaccia può essere attraversata dagli ioni M^+ e nel secondo dagli elettroni. Così, come nel caso di un elettrodo convenzionale elettroni sono iniettati (ovvero estratti) dal metallo dando origine ad una differenza di potenziale elettrico fra il metallo e la soluzione, nel caso dell'interfaccia soluzione/membrana ioni sono iniettati (o estratti) dalla membrana dando luogo ad una separazione di carica che è all'origine del potenziale di membrana. Nel caso dell'elettrodo convenzionale la forza traente è il principio che il potenziale elettrochimico degli elettroni deve essere all'equilibrio identico nel metallo e nella soluzione, e analogamente nel caso della membrana la forza traente è che il potenziale elettrochimico di M^+ deve essere lo stesso nella soluzione e alla superficie della membrana. Tuttavia un metallo, che è un ottimo conduttore elettronico, avrà lo stesso potenziale interno ovunque, mentre una membrana, che è un cattivo conduttore ionico, può sviluppare potenziali interni diversi sulle due superfici; che si possono immaginare separate da un segmento neutro interno della membrana che non è influenzato dallo stato della superficie.

Cremer osservò per primo, nel 1906, il potenziale di membrana usando come membrane sottili pellicole di vetro di finestra. La portata analitica del fenomeno, che fu subito realizzata, risulta evidente se si tiene conto del fatto che, se la composizione di una delle soluzioni sui lati della membrana (per esempio quella della soluzione sulla destra) è tenuta costante, la emf di una cella a membrana dipende esclusivamente dall'attività dello ione M^+, a_{M+}, nella soluzione sulla sinistra della membrana.

Ritornando alla cella a membrana della Fig.A8, fenomenologicamente si trova che la emf della cella aumenta (diventa più positiva) quando l'attività di M^+ nella soluzione a sinistra della membrana è aumentata e per contro essa diminuisce (diventa più negativa) aumentando a_{M+} nella soluzione a destra della membrana. Usando una cella a membrana in cui una membrana di vetro era bagnata da soluzioni di acido forte, Nernst dimostrò che la emf, E (volt) della cella (A.1050) può essere espressa dalla relazione :

$$E = \overline{E}^\circ + \frac{2.3RT}{F}\log\frac{(a_{\mathrm{H}+})_{\text{sinistra}}}{(a_{\mathrm{H}+})_{\text{destra}}} \qquad \text{(A.1060)}$$

in cui $\overline{E}^\circ$ è una costante il cui valore dipende *in primis* dal potenziale di asimmetria della membrana e poi da eventuali piccole differenze fra i potenziali dei due elettrodi di riferimento. Strettamente la caduta di potenziale misurata ai capi della cella a membrana (A.1050), quando le soluzioni che bagnano la membrana sono diverse, anche dipende dalla differenza fra i potenziali di giunzione che si originano ai contatti fra le soluzioni e il KCl degli elettrodi di riferimento, ma, a causa dell'elevata concentrazione di KCl negli elettrodi di riferimento, essi sono in genere trascurabilmente piccoli.

L'eq.(A.1060) è una pietra miliare: essa mostra che una cella a membrana di vetro in cui l'attività dei protoni nella soluzione di destra è tenuta costante ha una emf che segue l'equazione:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{F}\log(a_{\mathrm{H}+})_{\text{sinistra}} \qquad \text{(A.1070)}$$

in cui

$$E^\circ = \overline{E}^\circ - \frac{2.3RT}{F}\log(a_{\mathrm{H}+})_{\text{destra}} \qquad \text{(A.1080)}$$

Secondo la relazione (A.1070) quindi, se la costante E° può essere valutata, l'attività dei protoni (*i.e.* il pH) di una soluzione può essere misurato con una cella a membrana di vetro.
Estrapolando le eq.(A.1070) e (A.1080) ad una cella a membrana basata su una membrana permeabile agli ioni M^{z+} si ha :

$$E = \overline{E}^\circ + \frac{2.3RT}{z_+ F}\log\frac{(a_{\mathrm{Mz+}})_{\mathrm{sinistra}}}{(a_{\mathrm{Mz+}})_{\mathrm{destra}}} \qquad \text{(A.1090)}$$

e:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{z_+ F}\log(a_{\mathrm{Mz+}})_{\mathrm{sinistra}} \qquad \text{(A.1100)}$$

Intuitivamente si può comprendere che se la cella a membrana è costruita con una membrana permeabili agli anioni (e impenetrabile ai cationi per effetto Donnan), la emf è ancora espressa da equazioni simili alla (A.1090) e (A.1100) a parte che alla carica z_+ del catione va sostituita la carica negativa z_ dell'anione (il termine logaritmico è quindi cambiato di segno) e alle attività del catione M^{z+} quelle dell'anione nelle soluzioni che bagnano la membrana.
Tuttavia le membrane reali sono solo permoselettive e non permospecifiche e problemi insorgono quando le soluzioni che bagnano la membrana contengono diversi cationi o anioni. La emf della cella a membrana dipende allora in generale dalle attività dei vari cationi o anioni presenti. Una cella a membrana cationica ha normalmente una emf che dipende principalmente dall'attività di un particolare catione (questa è una proprietà caratteristica di ogni membrana), cioè essa riconosce un particolare catione (lo *ione primario)* preferenzialmente a numerosi altri. Tuttavia cationi diversi da quello primario, specialmente se presenti in concentrazioni elevate rispetto al catione primario, influenzano in maniera non trascurabile la sua emf. Così una elevata concentrazione di ioni sodio ha un effetto sulla emf di una cella a membrana di vetro, che normalmente ha come catione primario H^+, e ciò è dolorosamente vero in soluzioni alcaline quando l'attività dei protoni è estremamente bassa.
Allora le eq.(A.1070) e (A.1100) devono essere modificate per essere applicabili nel caso il segmento di sinistra della membrana sia bagnato da una soluzione che contiene altri cationi, oltre a quello primario. Questa estensione della teoria delle celle a membrana è offerto dalla seguente ***equazione di Nikolsky***:

$$E = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log\left(a_{\mathrm{I}} + \sum_j {}^{\mathrm{pot}}K_{ij}(a_{\mathrm{J}})^{\frac{z_i}{z_j}}\right) \qquad \text{(A.1110)}$$

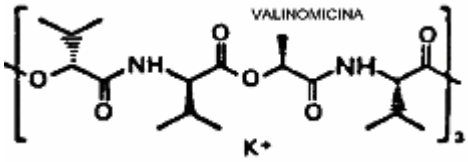
Nell'eqn.(A.1110) a_{I} e a_{j} sono le attività e z_{i} e z_{j} le cariche algebriche rispettivamente dello ione primario I
e degli ioni interferenti J . Per una membrana permeabile ai cationi la sommatoria si estende su tutti i cationi presenti nella soluzione, ed analogamente per una membrana permeabile agli anioni la sommatoria si estende a tutti gli anioni. I fattori ${}^{\mathrm{pot}}K_{ij}$ sono detti *coefficienti di selettività potenziometrici*, e descrivono la capacità della membrana a distinguere fra ioni diversi presenti nella soluzione contemporaneamente allo ione primario . Per una membrana specifica i coefficienti di selettività sono identicamente nulli e l'eq.(A.1110) si riduce alla (A.1100). L'equazione di Nikolsky ancora si riduce alla relazione (A.1100) sotto condizioni in cui la concentrazione dello ione primario [I] è sufficientemente alta e la concentrazione degli ioni non-primari [J] sufficientemente bassa che i termini ${}^{\mathrm{pot}}K_{IJ}(a)^{\mathrm{zi}/\mathrm{zj}}$ sono trascurabilmente piccoli rispetto ad a_{I}: ciò è in particolare vero quando l'unico ione nella soluzione è lo ione primario, che è il caso che abbiamo considerato all'inizio di questa discussione.

In 60 anni di intensa ricerca sono state preparate membrane che hanno come ioni primari H^+, NH_4^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Rb^+, Cu^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, Cl^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, ClO_4^-, CN^-, SCN^-, HCO_3^- e BF_4^-. Queste membrane coprono una vasta gamma di varietà. Noi abbiamo già ripetutamente menzionato le membrane di vetro che hanno come ione primario H^+. A causa della loro bassa conducibilità queste membrane, per non creare il blocco elettrico della cella, devono avere spessori che non eccedono 0.5 mm. Una membrana di vetro che esibisce una spiccata permoselettiva ad H^+ è essenzialmente una miscela in proporzioni diverse di SiO_2-Li_2O-BaO-La_2O_3. Un vetro di questa composizione esibisce coefficienti di selettività potenziometrici verso il sodio (*i.e.* ${}^{pot}K_{H+/Na+}$) che possono raggiungere valori così bassi come 10^{-13} o 10^{-14}. Si può percepire l'enorme progresso compiuto, se si ha presente che le membrane costruite con vetro comune, che ha SiO_2 come componente principale e piccole percentuali di soda e allumina, hanno coefficienti di selettività ${}^{pot}K_{H+/Na+}$ così elevati come 10^{-2}.

Le *membrane a stato solido* sono costruite applicando una pressione elevata a polveri di sali ionici (che sono notoriamente buoni conduttori ionici), mescolate con piccole quantità di un collante neutro per aumentarne la stabilità meccanica. Per esempio una membrana permoselettiva ad Ag^+ di grande successo è costruita comprimendo una polvere di solfuro di argento, $Ag_2S(s)$, che è un ottimo conduttore di ioni Ag^+ ed è estremamente insolubile (il suo prodotto di solubilità è circa 10^{-50}). Membrane a stato solido, che esibiscono spiccate selettività verso ioduro, bromuro, cloruro e cianuro sono ottenute compattando miscele microcristalline di $Ag_2S(s)$ rispettivamente con AgI(s), AgBr(s), AgCl(s) e AgCN(s). Membrane a stato solido, permoselettive agli ioni Cd^{2+}, Pb^{2+} e Cu^{2+}, sono prodotte da miscele di Ag_2S con i solfuri insolubili dei metalli (*i.e.* CdS, PbS e CuS). In un caso è risultato possibile preparare una membrana a stato solido monolitica, di dimensioni sufficienti per gli scopi pratici, lavorando un singolo cristallo di lantanio fluoruro (LaF_3), che esibisce una quasi ideale permoselettività verso il fluoruro, che è responsabile della conduzione ionica di questa membrana. Mescolando polveri microcristalline di sali insolubili in acqua con gomma siliconica fusa, produce, dopo solidificazione, robuste membrane permoselettive le cui proprietà rispetto alla conduzione ionica dipendono dal tipo di sale impiegato e dal carico (queste membrane sono dette di *tipo Pungor* dal nome del ricercatore ungherese che le propose).

Noi abbiamo proposto un concetto di membrana che deliberatamente include una sottile pellicola di un solvente immiscibile con l'acqua. Tuttavia una tale membrana può avere (come ha) una qualche utilità nel presente contesto a patto che si risolvano due fondamentali problemi: i) si trovi modo di ovviare alla pratica difficoltà di tenere una sottile pellicola di liquido immiscibile in contatto con due fasi acquose su ambo i lati, come richiesto per la costruzione di una cella a membrana; ii) si riesca a conferire alla membrana liquida una definita conducibilità ionica e a suscitare all'interfase un qualche equilibrio o fenomeno di trasporto che coinvolge selettivamente le specie ioniche presenti nella fase acquosa . I liquidi immiscibili con l'acqua hanno basse costanti dielettriche e sono costituiti in genere da molecole organiche di peso molecolare piuttosto alto, e va da sé che come tali essi non hanno nessuna definita conducibilità ionica ; essi sono anche solventi molto scadenti per la maggior parte dei sali ionici inorganici e quindi non vi è da sperare che essi acquisiscano le desiderabili proprietà per questa via. Nondimeno, esiste una vasta gamma di *sali lipofilici*, praticamente insolubili in acqua, ma che hanno elevate solubilità nei liquidi apolari. Questi sono formati o da un grosso anione organico (per esempio un fosfato organico, $(RO)_2POO^-$, dotato di lunghe catene idrocarburiche apolari) salificato con un catione inorganico, o, in alternativa, da ioni di tetralchilammonio, NR_4^+ , di alto peso molecolare, salificati con anioni inorganici. Una elevata concentrazione di un sale lipofilico in un liquido apolare di alto peso molecolare conferisce alla fase una apprezzabile conducibilità ionica, e inoltre la capacità di escludere per effetto Donnan i coioni dello ione organico. In pratica i grossi anioni, $(RO)_2POO^-$, di un fosfato organico (come per esempio il di(n-decyl)fosfato) sono intrappolati all'interno del solvente da forze idrofobiche e, benché dotati di una certa mobilità, costituiscono all'interno della fase un reticolo di siti negativi che, a parte il fatto che non sono fissi, agiscono in una maniera analoga ai siti SiO^- di una membrana di vetro. Lo stesso può dirsi a proposito dei gruppi tetralchilammonio, che costituiscono una rete di siti positivi. Si trova che una membrana liquida così costituita è

permeata dagli ioni dissolti nella fase acquosa ed esibisce una selettività verso cationi (o anioni) che dipende cooperativamente dalla natura specifica dell'anione o catione lipofilico e da quella del solvente. Per esempio una membrana costituita da di(n-decil) fosfato in n-decanolo come solvente ha ${}^{pot}K_{Ca/Mg}$ praticamente unitario ed è incapace di distinguere fra Ca^{2+} e Mg^{2+}. Sostituendo il n-decanolo con dioctilfosfonato risulta in una membrana con una spiccata selettività verso Ca^{2+} con ${}^{pot}K_{Ca/Mg} \approx 5*10^{-2}$. In aggiunta a tutto ciò la selettività del processo di permezione di una membrana liquida cationica può essere ulteriormente modulata aggiungendo al mix di solvente e sale lipofilico uno *ionoforo*. Uno ionoforo è un chelante organico lipofilico, ricco di elettroni, in grado di complessare reversibilmente gli ioni e di trasportarli attraverso barriere idrofobiche, che normalmente sono impenetrabili agli ioni. Ciò è possibile poiché nel complesso ione-ionoforo lo ione è celato all'interno di una sorta di gomitolo lipofilico e la sua carica efficacemente schermata. Questo è il modo in cui gli ioni metallici transitano attraverso le membrane cellulari e molti ionofori sono stati purificati da estratti cellulari. Una caratteristica degli ionofori, assai rilevante nel presente contesto, è il riconoscimento specifico di un particolare ione anche in presenza di molti altri dello stesso tipo. L'antibiotico valinomicina (estratto da alcuni funghi velenosi e mostrato sotto) è per esempio un trasportatore specifico del potassio.



Piccole concentrazioni di valinomicina incorporate all'inteno di una membrana liquida consentono il riconoscimento selettivo del potassio da parte della membrana. Sono presentemente disponibili una vasta gamma di ionofori, alcuni di origine naturale ed altri consciamente sintetizzati, che complessano selettivamente un'ampia gamma di cationi. Da tutto ciò si deve dedurre che, vista la varietà di solventi, sali lipofilici e ionofori disponibili, si possa modulare finemente la selettività del processo di permezione delle membrane liquide attraverso un'appropriata scelta degli ingredienti.

Tuttavia, a dispetto della evidente flessibilità e convenienza delle membrane liquide, resta ancora da risolvere il problema di come tenere in sede una sottile pellicola della membrana liquida in una cella a membrana. Questo problema ha avuto diverse soluzioni nel corso degli anni. Il modo più semplice di tenere una sottile lamina di membrana liquida in posizione è quello di impregnare un film polimerico poroso e inerte (una membrana per dialisi di acetato di cellulosa o persino una membrana di vetro poroso sono una possibilità) con la membrana. La membrana liquida supportata sul film polimerico può quindi essere manipolata come una membrana solida. Tuttavia l'esperienza mostra che la membrana liquida viene lentamente perduta dal supporto, e a causa di ciò il comportamento delle membrane così supportate è erratico e la loro durata limitata. Questa situazione tuttavia cambiò drammaticamente quando fu dimostrato che era possibile incorporare tutti gli ingredienti della membrana liquida stabilmente entro una matrice inerte di PVC durante il processo di plastificazione del polimero. A tal fine il solvente idrofobico della membrana liquida deve essere un plastificante del PVC. Questo non pone gravi limiti tuttavia a causa della quasi unica caratteristica del polivinilcloruro di essere plastificato da quasi tutti i liquidi immiscibili con l'acqua. Questo approccio produce membrane flessibili e robuste che possono essere foggiate in varie forme e dimensioni e che sono liquide solo nel senso che esse espongono immutate tutte le proprietà della membrana liquida incorporata : esse sono chiamate *membrane liquide polimeriche*. Ditte specializzate sono in grado di fornire kits che consentono la preparazione in laboratorio delle membrane liquide polimeriche scegliendo fra una vasta gamma di solventi, sali lipofilici, ionofori e altri additivi, cosicché uno sterminato numero di membrane permoselettive può essere immaginato e realizzato in breve tempo. Un fattore critico ai fini della permoselettività delle membrane liquide polimeriche è il rapporto molare fra lo ionoforo e il sale lipofilico.

A6.1- *Dalla Cella a Membrana all'Elettrodo a Membrana*

In Fig.A8 è stato deliberatamente presentato un design di cella galvanica a membrana che è molto utile per la discussione, poiché mette chiaramente in evidenza la funzione dei vari elementi costitutivi; ma non occorre pensare che le celle galvaniche a membrana usate quotidianamente nella pratica analitica siano realizzate in una tale disagevole maniera.

Una cella galvanica a membrana viene di consueto realizzata sigillando la membrana, che di solito può solo essere preparata in esemplari di piccolo sviluppo superficiale, ad una delle estremità di un un tubo cilindrico di plastica, vetro o altro appropriato materiale inerte. Il risultato di una tale operazione può essere come quello mostrato in Fig.A9.

Fig.A9 Una membrana a stato solido o una membrana liquida polimerica è facilmente saldata all'estremità di un tubo cilindrico di plastica, di vetro o altro materiale inerte, usando, se necessario, un collante inerte. Comunemente il diametro interno del tubo non eccede circa 2 cm. Il tubo è quindi riempito con una soluzione che contiene una appropriata concentrazione dello ione permeante.

Un caso particolare è quello delle membrane di vetro che possono essere elegantemente saldate all'estremità di un tubo di vetro *soffiando* una goccia della membrana liquefatta per riscaldamento in una fiamma. Alcuni stadi della lavorazione, e ciò che ne risulta, sono mostrati in Fig.A10.

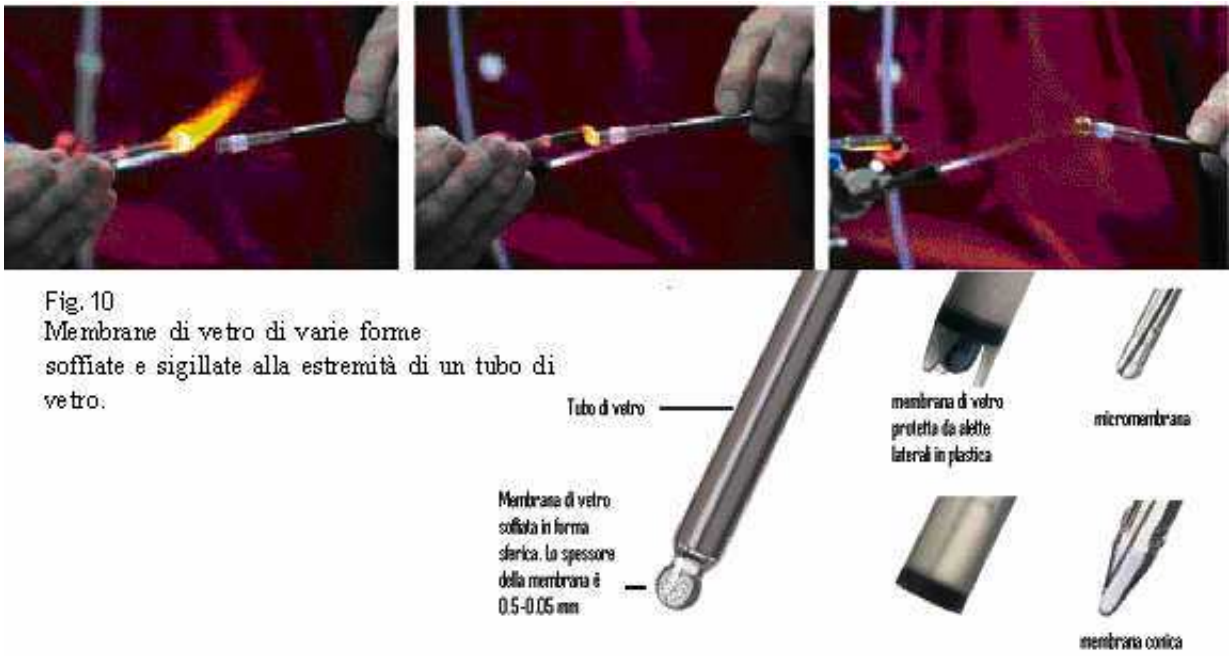


Fig. 10
Membrane di vetro di varie forme soffiate e sigillate alla estremità di un tubo di vetro.

Data la facilità con cui il vetro può essere lavorato, è possibile foggiare la membrana di vetro nello spessore e forma desiderata.
Una volta che la membrana, di vetro, solida o liquida polimerica, è stata sigillata all'estremità di un tubo di diametro e dimensioni appropriate, la costruzione della cella a membrana è assolutamente semplice. Tutto ciò che occorre fare è riempire il tubo recante la membrana con la soluzione che bagna la membrana (questa è la soluzione a destra della membrana nella Fig.A8). Per ovvie ragioni questa soluzione è ora detta *soluzione interna*. La composizione della soluzione interna è di norma scelta in modo da stabilire un definito potenziale di membrana sulla faccia interna della membrana, e quasi sempre essa contiene una appropriata concentrazione dello ione primario della membrana. Inserendo ora nella soluzione interna un elettrodo di riferimento di dimensioni adatte (che ben a proposito è detto *riferimento interno*) noi abbiamo materializzato una struttura che realizza la semicella di destra della cella a membrana dello schema (A.1050). Questa, piuttosto complessa struttura, recante la membrana permoselettiva, la soluzione interna e l'elettrodo di riferimento, è l'***elettrodo a membrana***. In definitiva un elettrodo a membrana (che abbia come riferimento interno un elettrodo ad Ag/AgCl(s)), anche se all'aspetto può apparire monolitico, vedi Fig.A11, è costituito dal seguente concatenamento di fasi :

<*elettrodo a membrana*>≡ |*membrana*|*soln interna*|KCl|AgCl(s)|Ag +

Fig.A11 Dettagli di un elettrodo a membrana completo

Benché un elettrodo a membrana possa sempre essere costruito secondo lo schema generale di Fig.A11, si trova in molti casi che è possibile semplificarne la costruzione. Una tale possibilità dipende dalla natura della membrana e dalle presunte applicazioni dell'elettrodo. Frequentemente è, per esempio, possibile combinare, in un'unica soluzione, la soluzione interna e la soluzione di KCl dell'elettrodo di riferimento. In tali casi la singola soluzione deve contenere concentrazioni appropriate sia di cloruro, che è necessario per la risposta del riferimento, che dello ione primario della membrana, che serve a stabilire un definito potenziale di membrana alla faccia interna della membrana. Per esempio nel caso di un elettrodo a membrana di vetro (o nel linguaggio comune *elettrodo di vetro*) è solo necessario che la soluzione interna contenga una ben stabilita concentrazione di H^+, e ciò può essere ottenuto in vario modo; o usando come soluzione interna una soluzione di acido cloridrico di appropriata concentrazione, o un tampone di pH. In entrambi i casi è possibile riempire

l'elettrodo di vetro con un'unica soluzione di KCl acidificata con HCl o in cui sono dissolti gli ingredienti del tampone, e immergere direttamente in questa soluzione interna il filo di Ag/AgCl(s). La costruzione dell'elettrodo è enormemente semplificata e l'elettrodo che ne risulta ha prestazioni persino migliori di uno costruito in base allo schema generale, poiché evita una non necessaria giunzione liquida. La Fig.A12 mostra come appare un elettrodo a membrana di vetro costruito in base a questa procedura, che è quella normalmente usata.

Fig.A12 Gli elettrodi di vetro contengono una sola soluzione interna che ha gli ingredienti sia per la risposta del riferimento che per quella della faccia interna della membrana.

Una tale semplificazione è in generale anche possibile per gli elettrodi a membrana liquida polimerica : per esempio un elettrodo a membrana liquida polimerica selettiva al potassio è riempito semplicemente con una soluzione di KCl in cui è immerso il filo di Ag/AgCl(s). Analogamente un elettrodo a membrana liquida selettiva al calcio è riempito con una soluzione interna di $CaCl_2$.
Una persino più drammatica semplificazione costruttiva è possibile con gli elettrodi a stato solido basati su polveri microcristalline di Ag_2S, come le membrane, descritte in precedenza, ottenute da miscele di Ag_2S con AgX (X= Cl^-, Br^-, I^-, CN^-) e MS (M= Pb^{2+}, Cu^{2+},Cd^{2+}). In tal caso si è trovato che è possibile realizzare direttamente un contatto a stato solido sulla superficie interna della membrana. Ciò è fatto saldando sulla superficie interna della membrana un filo di argento metallico con una colla epossidica in cui è dispersa una fine polvere di argento . Ne risulta un elettodo a membrana con eccellenti prestazioni, che ha la disarmante semplicità mostrata in Fig.A13.

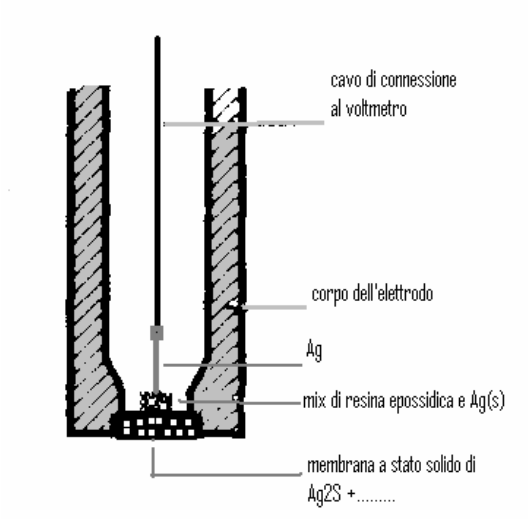


Fig.A13 Elettrodo a a membrana di Ag_2S con contatto diretto a stato solido sulla faccia interna della membrana

Ora finalmente noi possiamo realizzare una cella a membrana usando due componenti maneggevoli e autonomi, e cioè l'elettrodo a membrana e un elettrodo di riferimento. Tutto ciò che è necessario fare per materializzare la cella a membrana schematizzata in (A.1050) è di immergere l'elettrodo di riferimento (si tratta qui del *riferimento esterno* poiché una cella galvanica a membrana usa due elettrodi di riferimento) e l'elettrodo a membrana in una soluzione elettrolitica secondo quanto mostrato nella Fig.A14.

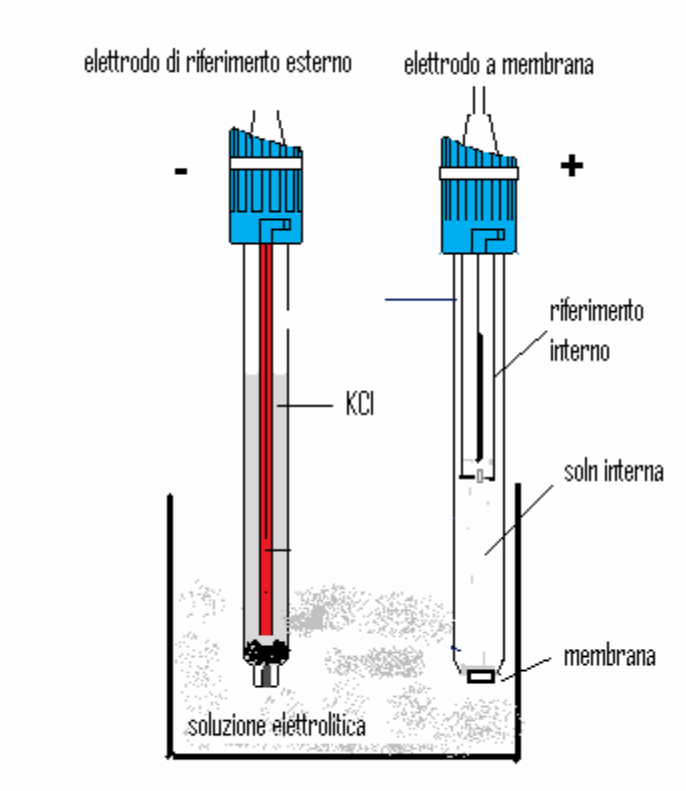


Fig.A14 Apparato sperimentale per la misura della emf di una cella galvanica a membrana.
È' indicato che l'elettrodo a membrana va connesso all'imput positivo e il riferimento esterno all'imput negativo del voltmetro.

La resistenza della cella a membrana è di solito elevata a causa della presenza della membrana, che è un cattivo conduttore, e può raggiungere anche alcune centinaia di megaohm. Ciò implica che la misura accurata della caduta di potenziale ai capi di una cella a membrana può essere solo fatta con un voltmetro con una impedenza di ingresso molto elevata. Questo tuttavia non pone presentemente un grave problema data la disponibilità sul mercato di voltmetri di alta impedenza e di basso costo.
Considera ora finalmente che la emf della cella a membrana mostrata in Fig.A14 dipende dalla composizione ionica della soluzione nella cella secondo l'equazione di Nickolsky:

$$E = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log\left(a_{\mathrm{I}} + \sum_j {}^{\mathrm{pot}}K_{i\,j}\left(a_{\mathrm{J}}\right)^{\frac{z_i}{z_j}}\right) \qquad \text{(A.1110)}$$

e risulterà immediatamente apparente che attraverso la misura della emf degli elettrodi a membrana è possibile in modo rapido ed economico acquisire informazioni analitiche sulla composizione ionica di una data soluzione. Sotto condizioni in cui l'equazione di Nickolsky si riduce alla più semplice forma:

$$E = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log a_{\mathrm{I}} \qquad \text{(A.1120)}$$

la determinazione dell'attività dello ione primario I in una data soluzione, da una misura di emf, diviene completamente possibile. L'equazione (A.1120) si applica ad un relativamente ampio gruppo di elettrodi, che sono complessivamente noti come elettrodi ionoselettivi o ISE (*Ion Selective Electrodes*) e che, pur potendo essere preparati in laboratorio, sono quasi invariabilmente acquistati pronti per l'uso da uno dei numerosi produttori (vedi TabA4).

Elettrodi ionoselettivi (ISE) disponibili commercialmente

ione primario	tipo di membrana	intervallo di misura (molM)	intervallo di pH (a)	coefficienti di selettività verso lo ione indicato
Amonium	polimerica	$10^{-6} - 10^{-1}$	4 – 7	$(K^+)\ 5\cdot10^{-2}$
Bromide	stato solido	$5\cdot10^{-6} - 10^{-1}$	1 – 11	$(CN^-)\ 25$, $(I^-)\ 20$
Cadmium	stato solido	$10^{-7} - 10^{-1}$	2 – 8	Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} interfere
Calcium	polimerica	$5\cdot10^{-7} - 10^{-1}$	3 – 12	$(Mg^{2+})\ 10^{-2}$, $(Na^+)\ 10^{-4}$
Chloride	stato solido	$5\cdot10^{-5} - 10^{-1}$	1 – 10	$(CN^-)\ 400$, $(I^-)\ 20$, $(Br^-)\ 2$
Chloride	polimerica	$5\cdot10^{-6} - 10^{-1}$	2 – 8	no interference by reducdants
(Chlorine)	stato solido	$10^{-7} - 10^{-4}$	2 – 4	strong oxidants interfere
Cupric	stato solido	$10^{-8} - 10^{-1}$	1 – 5	Ag^+, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+} interfere
Cyanide	stato solido	$10^{-6} - 10^{-3}$	11 – 13	$(I^-)\ 3$
Fluoride	stato solido	$10^{-6} - 10^{-1}$	4 – 8	$(OH^-)\ 10^{-1}$
Fluoborate	polimerica	$7\cdot10^{-6} - 10^{-1}$	2 – 8	Acetate, Phosphates interfere
Hydrogen-Ion	vetro	$10^{-14} - 10^{0}$	(1 – 14)	$(Na^+)\ 10^{-13}$
Iodide	stato solido	$5\cdot10^{-8} - 10^{-1}$	2 – 12	$(CN^-)\ 5\cdot10^{-2}$, S^{2-} interferes
Lead	stato solido	$10^{-6} - 10^{-1}$	2 – 8	Ag^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} interfere
Nitrate	polimerica	$10^{-5} - 10^{-1}$	3 – 12	$(Cl^-)\ 10^{-2}$, $(HCO_3^-)\ 5\cdot10^{-3}$
Perchlorate	polimerica	$7\cdot10^{-6} - 10^{-1}$	3 – 12	$(NO_3^-)\ 5\cdot10^{-2}$
Potassium	polimerica	$10^{-6} - 10^{-1}$	2 – 12	$(NH_4^+)\ 10^{-2}$, $(Na^+)\ 10^{-5}$
Silver	stato solido	$10^{-7} - 10^{-1}$	1 – 7	Hg^{2+}, S^{2-} interfere
Sodium	vetro	$10^{-7} - 10^{-1}$	7 – 11	$(H^+)\ 5\cdot10^{-1}$, $(K^+)\ 10^{-2}$
Sulfide	stato solido	$10^{-7} - 10^{-1}$	12 – 14	Hg^{2+}, Ag^+ interfere
Thiocyanate	stato solido	$5\cdot10^{-6} - 10^{-1}$	4 – 7	S^{2-}, OH^-, Cl^- interfere
Water hardness	polimerica	$5\cdot10^{-6} - 10^{-3}$	5 – 8	two-valent cations interfere

(a) l'acidità della soluzione è rilevante p èerchè H+ interferisce o perchè la membrana viene attaccata in soluzioni troppo alcaline

TAB.A4

Benchè l'applicabilità dell'equazione (A.1120) sia limitata per ciascun ISE ad un delimitato range di concentrazioni dello ione primario e degli ioni interferenti, i bassi coefficienti di selettività riportati in Tab.A4 dimostrano che i moderni ISE, basati su membrane permoselettive di vario tipo, sono potenti strumenti analitici.
A parte l'elettrodo di vetro, che fornisce un metodo rapido e non invasivo per la misura del pH, che in assoluto è il parametro analitico più importante e misurato nei vari settori della scienza, la rinascita della potenziometria come tecnica analitica è in buona parte attribuibile agli ISE, e ad alcune loro ingegnose modificazioni, che consentono di dilatare il numero delle specie accessibili alla misura mediante metodi potenziometrici.
Nella Tab.A5 sono riassunte alcuni dei principali settori dell'analisi in cui si fa proficuamente uso degli ISE.

Tab.A5 Alcuni campi di applicazione degli elettrodi ionoselettivi (ISE)

Analisi delle acque

Acqua potabile : Na^+, K^+, NH_4^+, Durezza, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, F^-, ,H_2S
Acque industriali: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-
Acque reflue: S^{2-}, CN^-,NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-

Analisi degli alimenti

Prodotti caseari : Na^+, Ca^{2+},
Carni : Ca^{2+}
Prodotti conservati: Na^+, Cl^-

Monitoraggio emissioni

HCl e HF nei fumi dopo assorbimento in un liquido, analisi automatiche

Analisi cliniche

Sangue e fluidi biologici : Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^- (analisi in automatico per campioni multipli)

Determinazione di punti di fine (Titolazioni potenziometriche)

Elettrodo selettivo a Cd^{2+} per titolazioni complessometriche
Elettrodo selettivo a Pb^{2+} per la titolazione del solfato

PARTE-B- POTENZIOMETRIA

B1-MISURA DEL pH

B1.1 PROLOGO

Il concetto di pH fu introdotto all'inizio del secolo scorso dal chimico danese S.P.L Sørensen e da allora esso ha svolto, ai fini della comprensione e razionalizzazione dei processi chimici che hanno luogo in natura, nell'industria o in laboratorio, un ruolo a cui è difficile attribuire il giusto merito. Quasi non vi è né libro, né pubblicazione, né discussione in ambito chimico che non menzioni per un verso o per l'altro questa indispensabile variabile della chimica. Da ciò dovrebbe risultare evidente l'importanza che in ambiente scientifico possono avere metodi non invasivi che consentono la rapida e accurata misura del pH dei più disparati sistemi. Benché un variegato numero di metodologie per la misura del pH sia apparso nel corso di molti anni, i metodi potenziometrici hanno avuto sin dall'esordio un ruolo assolutamente predominante e sono presentemente gli unici adoperati. Tuttavia anche nell'ambito dei metodi potenziometrici vi è stata nel tempo una lunga evoluzione che è culminata nella scoperta e perfezionamento dell'elettrodo a membrana di vetro selettivo ad H^+: questo è lo strumento quasi esclusivamente impiegato presentemente per la misura del pH. Altri elettrodi di tipo convenzionale sono stati adoperatie prima dell'era dell'*elettrodo di vetro*: questi comprendono *in primis* l'*elettrodo a idrogeno* e poi l'*elettrodo a chinidrone* e l'*elettrodo ad ossido di antimonio*. La convenienza dell'elettrodo di vetro è tuttavia tale che gli altri elettrodi sono invocati solo in casi eccezionali e sotto condizioni estreme, quando l'elettrodo di vetro non possa essere usato a causa della fragilità della membrana. È ovvio quindi che l'argomento della misura del pH debba quasi esclusivamente vertere sulla misura del pH con l'elettrodo di vetro.

Sørensen misurava il pH di una soluzione (che di qui in poi verrà genericamente indicata come Test Soln) usando una cella galvanica configurata con un elettrodo a idrogeno, che ospitava la Test Soln, ed un elettrodo di riferimento a calomelano connessi con un ponte salino di KCl saturo :

$$-\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2,\ 0.1\ \text{M KCl} \mid\mid \text{KCl saturo} \mid\mid \text{Test Soln},\ \text{H}_2(g) \mid \text{Pt(Black)}\ + \qquad \text{(B.10)}$$

La emf, E (volts), della cella impiegata da Sørensen si può esprimere come :

$$E = -E_{\text{riferimento}} + U_{\text{N}} \log a_{\text{H+}} - \frac{1}{2}\log P_{\text{H}_2} + \Delta\varphi = E^{\circ}_{\text{cell}} + U_{\text{N}} \log a_{\text{H+}} \qquad \text{(B.20)}$$

in quanto il potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno è nullo; $\Delta\varphi$ che è il potenziale di giunzione al giunto liquido fra la soluzione misurata e il ponte a KCl saturo è in genere molto piccolo e verrà in quel che segue ignorato (nota tuttavia che l'approssimazione che $\Delta\varphi$ sia trascurabile peggiora quando la Test Soln contiene un eccesso di acido o di base). E°_{cell} è una costante che dipende dal potenziale del riferimento e dalla pressione di idrogeno (che è uguale alla pressione atmosferica e quindi praticamente costante) e dalla temperatura, che supporremo essere tenuta costante alloggiando la cella (B.10) in un bagno termostatico; il potenziale di Nernst anche dipende dalla temperatura : $U_N = 1.98 \cdot 10^{-4}\ T$ (T è in °K). La valutazione del pH di una soluzione era fatta da Sørensen eseguendo una seconda misura di emf in cui alla Test Soln della semicella a idrogeno era sostituita una soluzione 0.1 M di HCl. Egli infine valutava il pH dalla relazione :

$$\mathrm{pH} = -\frac{E(0.1\mathrm{M\ HCl}) - E}{U_{\mathrm{N}}} + 1 \qquad \text{(B.30)}$$

Poiché, quando l'elettrodo a idrogeno ospita la soluzione 0.1 M di HCl, la emf della cella (B.10) è data da:

$$E(0.1\mathrm{M\ \ HCl}) = E^{\circ}_{\mathrm{cell}} + U_{\mathrm{N}} \log\left(a_{\mathrm{H+}}\right)_{0.1\mathrm{M\ HCl}} \qquad \text{(B.40)}$$

Si può vedere confrontando la (B.30) con la (B.20) e (B.40) che la variabile pH di Sørensen corrisponde a :

$$\mathrm{pH} = -\log a_{\mathrm{H+}} \qquad \text{(B.50)}$$

sotto le assunzioni: i) che $a_{\mathrm{H+}}$ = 0.1 in 0.1 M HCl; ii) che il potenziale di giunzione è trascurabile. Nessuna di queste assunzioni è completamente o sempre esatta come dimostra la Tab.B1 per il potenziale di giunzione, e il fatto che l'attività di H^+ in 0.1 M HCl è 0.0826.

giunzione KCl saturo/Test Soln

Test Soln	Potenziale di Giunzione
1M HCl	14.1 mV
0.1M HCl	4.6 mV
0.01M HCl	3.0 mV
0.1M KCl	1.8 mV
pH 1.68 buffer	3.3 mV
pH 4.01 buffer	2.6 mV
pH 4.65 buffer	3.1 mV
pH 7.00 buffer	1.9 mV
pH 10.01 buffer	1.8 mV
0.01M NaOH	2.3 mV
0.1M NaOH	-0.4 mV
1M NaOH	-8.6 mV

Tab.B1 Potenziali di giunzione all'interfaccia Ponte/Test Soln della cella (B.10)

Alla luce di ciò non si può considerare che la variabile pH introdotta da Sørensen sia rigorosamente connessa all'attività dell'idrogenione dalla relazione (B.50) (almeno non sempre). Infatti Sørensen usava l'acronimo pH dalle iniziali di "*pondus Hydrogenii*" e pensava che il *pondus hydrogenii* fosse una misura della concentrazione di H^+. La relazione (B.50) solo apparve successivamente durante il tentativo di interpretare le misure di Sørensen, e nello stesso tempo l'operatore p =-log assunse il suo attuale significato.
Presentemente la (B.50) è assunta come definizione del pH. Ciònodimeno, a causa dell'interferenza dei potenziali di giunzione e benchè non sono risparmiati sforzi affinché la variabile misurata aderisca strettamente a tale definizione, occorre prendere atto che, nella pratica, il pH è un *utile numero*, definito univocamente attraverso uno scrupoloso protocollo di misura; e che non necessariamente ha una rigorosa relazione con l'attività degli idrogenioni nella soluzione misurata. Ciò è detto non con lo scopo di ridurre l'importanza del pH, che conserva immutate le sue prerogative nell'ambito della chimica, ma per attrarre l'attenzione sulla circostanza che l'accuratezza delle misure di pH deve essere giudicata dalla stretta aderenza ai protocolli di misura concordati ed accettati dalla comunità scientifica, piuttosto che dalla misura in cui il pH si avvicina a
$-\log a_{\mathrm{H+}}$.

B1.2- MISURE DI PH CON L'ELETTRODO DI VETRO

Nei moderni laboratori il pH è misurato usando l'apparato mostrato in Fig.B1.

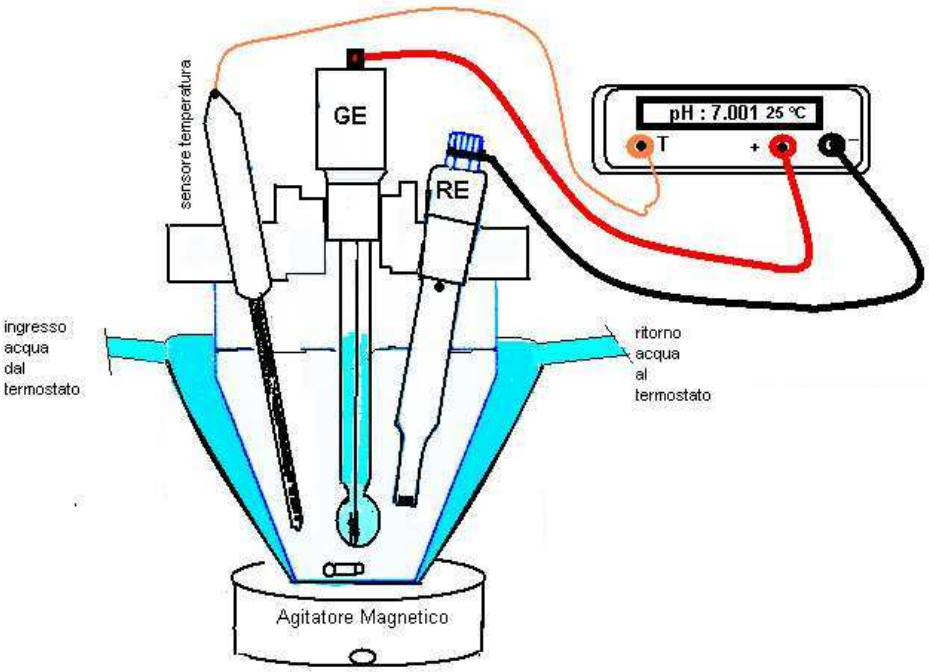


Fig.B1 Apparato per misure di pH. Per misure accurate si usa una cella a doppia camera: la temperatura è tenuta costante circolando acqua proveniente da un termostato attraverso il compartimento esterno.

Si deve capire dalla Fig.B1 che ciò corrisponde ad usare la cella galvanica:

-Elettrodo di Riferimento|KCl saturo|Test Soln| Elettrodo di vetro + (B.60)

la cui emf è espressa dall'equazione di Nickolsky :

$$E = E^0_{\text{cell}} + 2.3\frac{RT}{F}\log\left(a_{\text{H}^+} + {}^{\text{pot}}K_{\text{H+/Na+}}a_{\text{Na}^+} + {}^{\text{pot}}K_{\text{H+/K+}}a_{\text{K}^+} + ..\right) \qquad \text{(B.70)}$$

Tuttavia il software di un pH-metro digitale calcola il pH usando la forma ridotta dell'equazione di Nickolsky, e cioè :

$$E = E^0_{\text{cell}} + 2.3\frac{RT}{F}\log\left(a_{\text{H+}}\right) \qquad \text{(B.80)}$$

Ciò non introduce alcun errore fintanto che :

$${}^{\text{pot}}K_{\text{H+/Na+}}a_{\text{Na}^+} + {}^{\text{pot}}K_{\text{H+/K+}}a_{\text{K}^+} + .. << a_{\text{H+}} \qquad \text{(B.90)}$$

La principale interferenza sul responso dei moderni elettrodi di vetro è dovuta al sodio: un elettrodo di vetro di buona qualità può avere ${}^{\text{pot}}K_{\text{H+/Na+}} = 10^{-12}$, o meno, ma ${}^{\text{pot}}K_{\text{H+/Na+}}$ può raggiungere 10^{-10} per un elettrodo di basso costo. Un elettrodo *per alti pH*, con ${}^{\text{pot}}K_{\text{H+/Na+}} = 10^{-13}$, misura accuratamente pH fino a 12, ma, in presenza di 1 M Na^+, la lettura sul pHmetro è circa 0.3 unità di pH più bassa del valore reale (cioè le soluzioni alcaline che contengono molto sodio o anche potassio e litio appaiono all'elettrodo di vetro meno alcaline di quanto in effetti siano). Questa inaccuratezza delle misure di pH con un elettrodo di vetro (che in effetti rappresenta il principale limite dell'elettrodo) è appropriatamente indicata come *errore alcalino*, per la duplice ragione che si verifica in soluzioni alcaline in presenza di ioni alcalini. Misure accurate di pH in ambiente alcalino possono solo essere eseguite con l'elettrodo a idrogeno, che rappresenta, per accordo internazionale, lo standard ultimo di paragone contro cui valutare l'accuratezza delle misure di pH.

A parte tutto ciò, prima di poter impiegare l'eq.(B.80) per valutare il pH di una soluzione è almeno necessario acquisire il valore di E^0_{cell} : questi dipende dal potenziale dei due elettrodi di riferimento(*i.e.*esterno e interno) e dal potenziale di asimmetria della membrana (da ciò si deve anche dedurre che E^0_{cell} dipende dalla temperatura). Tuttavia, in pratica però, si trova anche che per gli elettrodi di vetro il coefficiente del logaritmo che appare nell'eq. di Nikolsky può deviare apprezzabilmente dal valore teorico, che è il potenziale di Nernst, U_N. Allora, per ovviare alle conseguenze prodotte dalla non perfettamente ideale risposta delle membrane di vetro, viene introdotto un fattore empirico di correzione del potenziale di Nernst che è detto sensibilità, *S*. L'equazione finale che rappresenta il modello teorico su cui sono interpretate le misure di potenziale con un elettrodo di vetro da parte del software di un pH-metro è finalmente :

$$E = E^0_{\text{cell}} - S \times U_{\text{N}} \times \text{pH} \qquad (B.100)$$

La sensibilità di un elettrodo di vetro in buone condizioni è normalmente nell'immediato intorno dell'unità : deviazioni che eccedono il 10% del valore teorico denotano un deterioramento della membrana sensibile dell'elettrodo, che eventualmente può essere sottoposta ad appropriati trattamenti per cercare di ristabilire la sensibilità: se poi ciò non è possibile l'elettrodo va senz'altro scartato.
Risulterà conveniente riarrangiare l'eq.(B.100) nella forma (B.110):

$$\text{pH} = \frac{E^0_{\text{cell}}}{1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T} - \frac{E}{1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T} = \text{pH}^{\circ} - \frac{E}{1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T} \qquad (B.110)$$

in cui pH° è detto pH-zero ed è definito come il pH a cui la emf misurata è zero (più esplicitamente se uno presentasse all'elettrodo di vetro una soluzione che ha pH pari a pH-zero, il voltmetro interno del pH-metro leggererebbe un potenziale nullo).
Presentando all'elettrodo soluzioni di diversi pH noti si ottiene una retta che è detta *isoterma* e che esprime la relazione *E vs.*pH per la cella misurata: la Fig.B2 presenta due isoterme a due differenti temperature. L'intercetta dell'isoterma con l'asse del pH (pH-zero) e la sua pendenza $(= -1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T)$ sono necessari al software del pH-metro per trasformare le letture di potenziale del suo voltmetro interno nel valore di pH visualizzato sul display LCD dello strumento. Il pH metro acquisisce le informazioni relative all'isoterma durante una preliminare procedura di calibrazione. Questa consiste nel presentare in sequenza all'elettrodo di vetro dentro la cella almeno due soluzioni di pH accuratamente noto : dalle due coppie di valori (*E*,pH) così acquisite è una faccenda assai semplice per il microprocessore (o anche manualmente) calcolare pH-zero e la pendenza dell'isoterma.

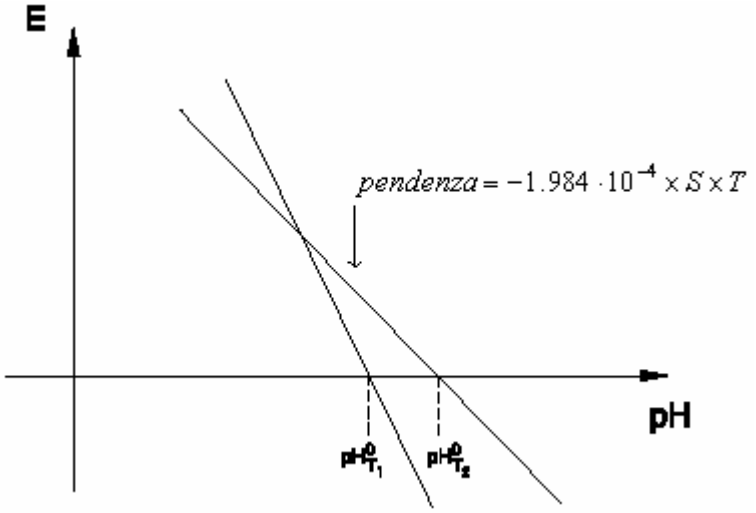


Fig.B2 Relazione *volts*-pH di un elettrodo di vetro a due temperature

B1.2.1- pH-*Buffers*

Nella sopra descritta procedura di calibrazione degli elettrodi di vetro sono richieste soluzioni di pH accuratamente noto, e sorge spontanea la domanda di quali queste soluzioni siano. Nella moderna procedura di misura del pH, la scelta delle soluzioni di pH noto non è lasciata all'operatore poiché, se ciò fosse, differenti laboratori attribuirebbero differenti pH alla stessa soluzione, con una conseguente perdita di significato del *numero* pH: le misure di pH eseguite da differenti laboratori possono risultare paragonabili solo se tutti i laboratori usano consistentemente la stessa procedura di calibrazione basata sulle stesse soluzioni di calibrazione. Allora occorre indicare scrupolosamente la composizione di un certo numero di soluzioni, il pH ad esse attribuito e come esse debbano essere usate durante la procedura di calibrazione : *questo significa definire una scala di pH*! La scala di pH in uso attualmente è la scala IUPAC/NIST (già NBS). Le soluzioni di pH noto che definiscono questa scala sono presentate nella Tab.B2. Esse possono essere preparate in laboratorio usando prodotti certificati e acqua ultrapura, ma sono di norma acquistati da ditte specializzate.
L'attribuzione dei valori di pH alle soluzioni della Tab.B2 è fatta in modo che essa coincida (entro limiti assai ristretti) con $-\log a_{H+}$ ed è basata sulle misure di emf di R.G. Bates con l'elettrodo ad idrogeno e celle senza giunzione. La composizione degli standards di pH è consciamente formulata con prodotti stabili e facilmente purificabili. Inoltre la composizione di queste soluzioni è tale che esse resistono, senza mutare il pH, a lievi contaminazioni da parte di acidi e basi (esse sono cioè dotate di un elevato potere "*tampone*") per agevolarne l'uso quotidiano. Non occorre tuttavia pensare che l'operatore sia esonerato dal mettere in atto tutte le cure necessarie per preservarne la purezza, specialmente per le soluzioni di alti pH, che assorbono facilmente anidride carbonica dall'atmosfera.

Composizione dei tamponi primari della scala di pH IUPAC/NIST (già scala NBS)

HCl (**pH1.094**): 0.1 M HCl
Oxalate (**pH 1.679**): 0.05 m $KH_3C_4O_8$,
Phthalate (**pH 4.005**): 0.05 m $KHC_8H_4O_4$
Acetate (**pH 4.650**): 0.1/0.1 M $C_2H_4O_2/C_2H_3O_2Na$
Phosphate (**pH 6.865**): 0.025/0.025 m KH_2PO_4/Na_2HPO_4,

Phosphate (**pH 7.000**): KH_2PO_4/Na_2HPO_4
Phosphate (**pH 7.413**): 0.008695/0.03043 m KH_2PO_4/Na_2HPO_4,

Borate (**pH 9.180**): 0.01 m $Na_2B_4O_7$
Carbonate (**10.012**): 0.025/0.025 m $NaHCO_3/Na_2CO_3$
$Ca(OH)_2$ (**pH 12.45**): Saturated (at 25°C) and filtered,

nota: il valore indicato del pH si riferisce a 25°C

Tab.B2
Tamponi di pH NIST/IUPAC

Molte delle soluzioni di Tab.B2 sono degli eccellenti ambienti di cultura di muffe e batteri. Il proliferare di microrganismi nelle soluzioni, che diminuisce drammaticamente il tempo per cui esse possono essere usate, è di solito inibito aggiungendo piccole quantità di sostanze battericide. Le soluzioni tampone acquistate dal mercato sono confezionate in robuste bottiglie di plastica e recano chiaramente indicato il valore del pH a 25°C. Ciò si può vedere dalla Fig.B3.

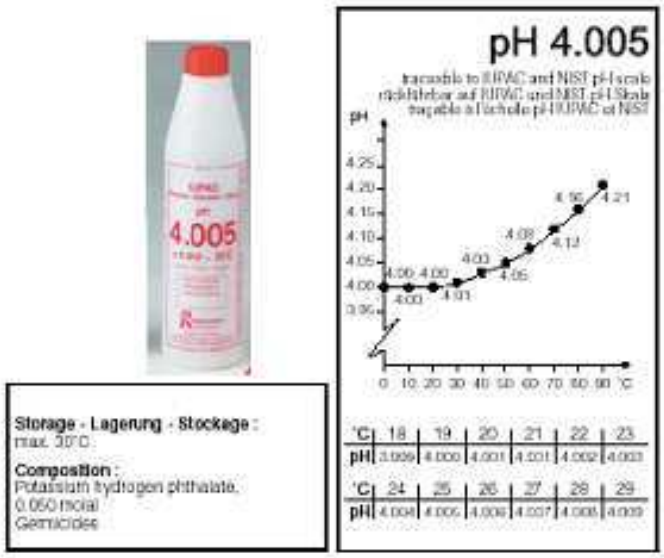


Fig.B3 Confezione commerciale di uno standard
di pH. È' riprodotta ingrandita l'etichetta attaccata sul retro della bottiglia.

Si deve capire dalla Fig.B3 che il pH attribuito a ciascuna delle soluzioni della scala IUPAC/NIST dipende dalla temperatura. Sulle bottiglie delle soluzioni commerciali oltre il pH a 25° è anche riportato il pH a varie altre temperature. Durante la calibrazione, che va invariabilmente eseguita a temperatura controllata, per ogni standard va utilizzato il pH corrispondente alla temperatura di calibrazione. La scala IUPAC/NIST specifica ancora che la calibrazione del pH-metro deve essere eseguita con due tamponi, che coprono un range di pH che comprende il pH della soluzione misurata. Graficamente ciò corrisponde ad eseguire la procedura di interpolazione mostrata in Fig.B3.

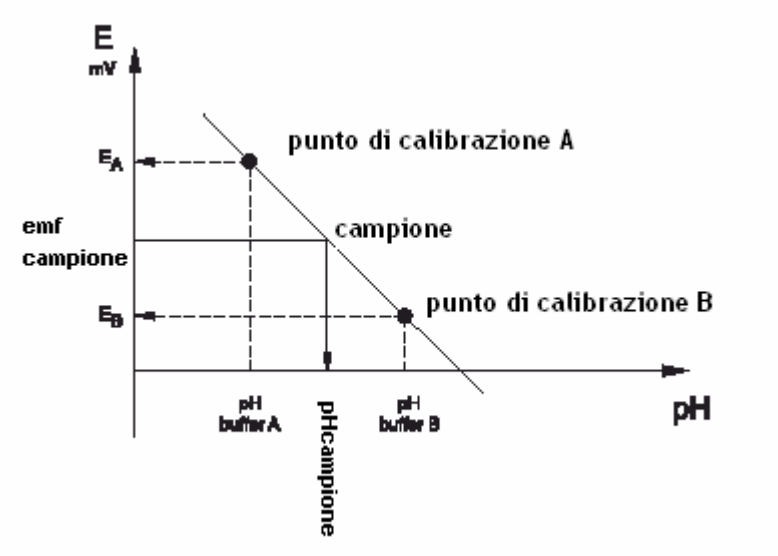


Fig.B3 Interpretazione grafica della procedura
di calibrazione di un pHmetro.
I punti A e B corrispondono a misure di emf eseguite su due tamponi standard
IUPAC/NIST. La retta che passa per i due punti A e B deve essere una isoterma,
i.e. la calibrazione deve essere eseguita a
temperatura controllata.

B1.2.2- *Elettrodi di Vetro Combinati e Correzione per l'Effetto di Temperatura*

L'elettrodo a membrana di vetro e l'elettrodo di riferimento di una cella galvanica per la misura del pH possono essere combinati in modo da costituire una singola entità fisica integrata. Ciò non muta in nessun modo la catena elettrochimica della cella, ma rende le manipolazioni e le misure più agevoli, poiché è solo necessario immergere una singola unità autonoma, l'elettrodo combinato appunto, nella Test Soln per generare immediatamente la cella galvanica (B.60). Come ciò possa essere realizzato si può vedere nella Fig.B4.

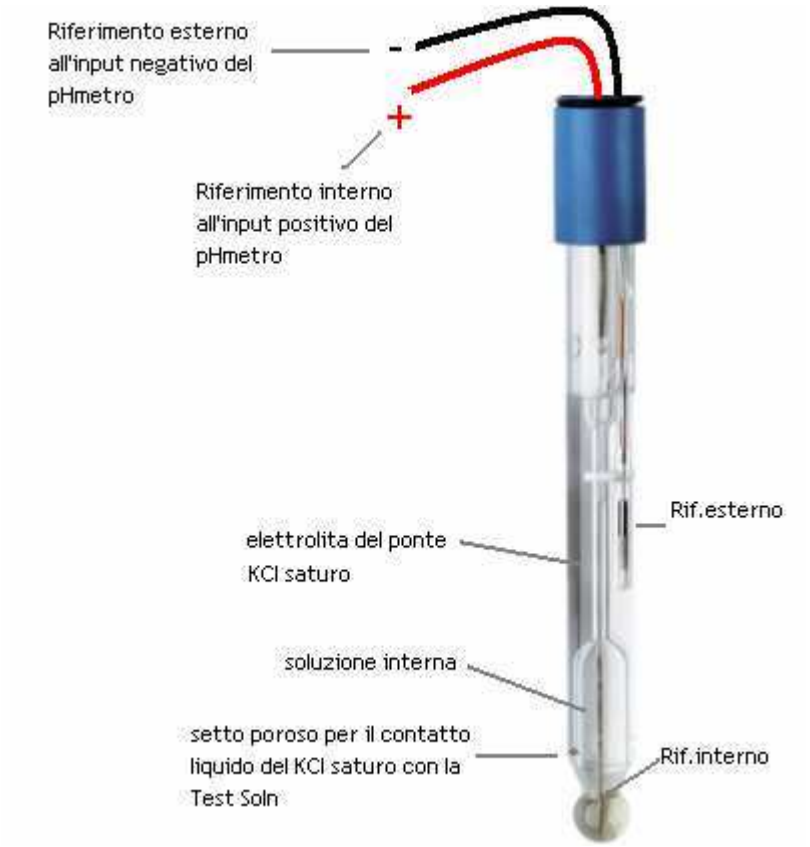


Fig.B4 Elettrodo di vetro combinato

A parte considerazioni di ordine pratico, vi è una più sottile ragione che rende gli elettrodi combinati la scelta di default per le misure di pH. Gli elettrodi combinati sono costruiti secondo un criterio di simmetria. Ciò in pratica significa che i due elettrodi di riferimento (esterno e interno) di un elettrodo combinato sono, per quanto possibile, identici, nel senso che essi sono dello stesso tipo, hanno le stesse dimensioni e per entrambi viene usata come soluzione di elettrodo KCl saturo; la cella galvanica corrispondente ad un elettrodo combinato è così schematizzata:

-Ag|AgCl(s)/KCl saturo |Test Soln|membrana|KCl saturo+buffer|AgCl(s)/Ag+ (B.120)

La sola differenza fra il riferimento interno (a destra nello schema) e il riferimento esterno (a sinistra) consiste nel fatto che il KCl saturo del riferimento interno contiene gli ingredienti di un buffer, che conferiscono alla soluzione un definito e stabile pH: ciò è necessario per fissare il potenziale di membrana sulla faccia interna della membrana.
Ora, a causa della sua simmetria e del fatto che i due riferimenti hanno lo stesso potenziale, la emf della cella (B.120) solo dipende dall'eventuale (comunque piccolo) potenziale di asimmetria della membrana, e dalla differenza di pH fra la Test Soln e la soluzione interna dell'elettrodo di vetro. È evidentemente possibile aggiustare il pH della soluzione interna dell'elettrodo in modo che a una data temperatura (*i.e.* 25°C) il potenziale della cella (B.120) sia nullo quando l'elettrodo combinato è immerso nel tampone a pH =7.00 della serie IUPAC/NIST (questo è il tampone N.6 della Tab.B2: 0.025 M KH_2PO_4/0.025 M Na_2HPO_4). Ciò è molto più semplice di quello che può a prima vista sembrare: semplicemente gli stessi ingredienti del Buffer 7.00 (*i.e.* KH_2PO_4/Na_2HPO_4) sono dissolti nel KCl saturo della soluzione interna, in un rapporto tale da compensare per il piccolo potenziale di asimmetria della membrana (in pratica la soluzione interna è molto vicino a : KCl saturo, 0.025 M M KH_2PO_4/0.025 M Na_2HPO_4). Finalmente, per costruzione, quando l'elettrodo combinato fosse immerso nel Buffer IUPAC/NIST 7.00, a 25°, il voltmetro interno del pH metro misurerebbe E =0. Ciò in altri termini significa che pH-zero nell'eq. (B.110) è stato imposto uguale a 7.00 a 25 °C.
Questa condizione, che è imposta al momento della fabbricazione, non è ritenuta indefinitamente durante la vita dell'elettrodo, poiché il potenziale di asimmetria è soggetto a fluttuazioni nel tempo: molte case costruttrici, tuttavia, garantiscono che, se l'eletrodo è

trattato con cura, le variazioni di pH-zero nel tempo non eccedono ±0.2 unità di pH. In aggiunta a tutto ciò si trova poi, e ciò si può intuitivamente comprendere dalla simmetria dell'elettrodo combinato, che la condizione pH-zero = 7.0 ±0.2 è valida, non solo a 25°C, ma anche su un range piuttosto ampio di temperature (per esempio 10-40 °C). In sintesi un elettrodo combinato costruito secondo i criteri sopra esposti produce un potenziale nullo (entro ±15 mV) quando immerso nel tampone IUPAC/NIST 7.00. Il verificarsi di una tale condizione per il proprio elettrodo combinato è straordinariamente semplice da verificare misurando il potenziale dell'elettrodo nel tampone IUPAC/NIST 7.00 a differenti temperature: noi abbiamo trovato che gli elettrodi combinati dei costruttori leader verificano tale specifica anche meglio dei dichiarati ±15 mV.
Come risultato di tutto ciò è facile convincersi che se si costruiscono, per un elettrodo combinato, un certo numero di isoterme a temperature comprese fra 10 e 40 °C si verificherà una situazione molto vicina a quella descritta nella Fig.B5.

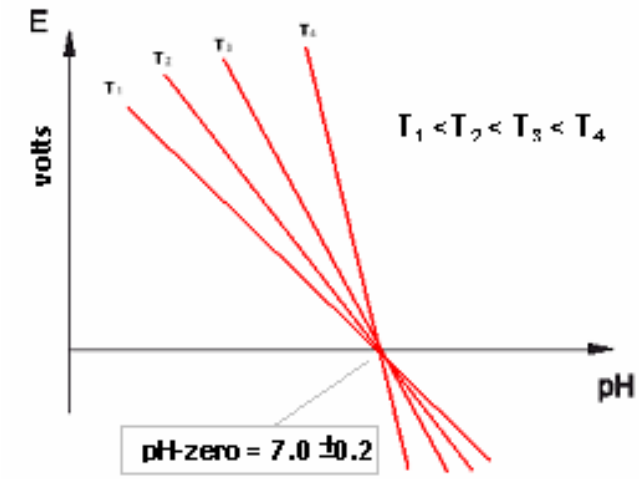


Fig.B5 Fascio di isoterme di un elettrodo combinato costruito secondo il criterio della simmetria.

E' indicato nella Fig.B2 che la pendenza di un'isoterma è $-1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T$; dall'analisi di un fascio di isoterme come quello di Fig.B5 si trova che la pendenza delle isoterme è proporzionale, come previsto, alla temperatura, ma inoltre la sensibilità, *S*, rimane costante, per un dato elettrodo combinato.

Da tutto ciò si deve finalmente dedurre che l'uso di un elettrodo combinato offre la seguente possibilità: se l'isoterma ad una data temperatura (*i.e.* il valore di pH-zero e la pendenza) di un elettrodo combinato viene determinata ad una qualunque temperatura di calibrazione, T_c (secondo la usuale procedura eseguendo due misure su due Buffer IUPAC/NIST), allora è completamente possibile calcolare, con buona approssimazione, l'isoterma a qualunque altra temperatura nel range 10-40 °C, dove si può ritenere che pH-zero resti costante. Infatti l'equazione dell'isoterma alla temperatura generica *T* è, come si vede dall'eq.(B.110), semplicemente :

$$\mathrm{pH}_{(\text{ alla temperatura T})} = \mathrm{pH}^{\mathrm{o}}{}_{(\text{determinato alla temperatura Tc})} - \frac{E_{(\text{determinato alla temperatura T})}}{1.984 \cdot 10^{-4} \times S \times T} \qquad \text{(B.130)}$$

in cui la sensibilità, *S*, ha lo stesso valore a tutte le temperature ed è determinata dall'isoterma di calibrazione. In concreto la possibilità offerta da un elettrodo combinato è quella di consentire la calibrazione ad una temperatura, T_c, e di adoperare l'eq.(B.130) per valutare il pH di un campione che è ad una temperatura *T* diversa da quella di calibrazione. Nota bene che il pH valutato dalla (B.130) è quello del campione alla sua propria temperatura *T*, cioè un'approssimazione del valore del pH che sarebbe ottenuto eseguendo la misura secondo il protocollo, *i.e.* con campione e standards alla stessa temperatura *T* del campione. Il pH ottenuto usando la (B.130) si dice *corretto per l'effetto di temperatura*. I moderni pH-metri hanno spesso integrata la funzione di *compensazione automatica dell'effetto di temperatura*. Il microprocessore di un moderno pH-metro attua la funzione di compensazione automatica

dell'effetto di temperatura, acquisendo un'isoterma durante la calibrazione e il valore della temperatura sia durante la calibrazione che durante la misura del campione. Quindi un pH-metro che compensa automaticamente per la temperatura è equipaggiato, come si può vedere dalla Fig.B1, con un sensore di temperatura. In alcuni modelli di elettrodi combinati, l'aspetto monolitico dell'elettrodo combinato e la sua convenienza sono preservati integrando il sensore della temperatura entro la struttura dell'elettrodo.
L'enorme utilità pratica degli strumenti con compensazione automatica dell'effetto di temperatura dipende dal fatto che essi consentono, al chimico che opera sul campo, di calibrare l'elettrodo nel suo laboratorio alla temperatura che egli preferisce, e quindi di muovere, armato del solo pH-metro, alla misura del pH di qualunque capione, prescindendo dalla sua temperatura; attraverso il solo elegante gesto di immergere l'elettrodo combinato nel campione. Tuttavia, poiché il pH di un campione dipende dalla sua temperatura, la buona pratica di laboratorio richiede che si indichi insieme con il pH anche la temperatura del campione durante la misura.
Evidentemente l'accuratezza di una misura di pH con compensazione automatica della temperatura declina via via che la temperatura del campione si allontana da quella di calibrazione: si può quindi suggerire senz'altro di tenere questa differenza ad un minimo attraverso una scelta appropriata della temperatura di calibrazione. Infatti la massima accuratezza è conseguita quando la temperatura di calibrazione è identica a quella del campione (che è la procedura indicata dal protocollo IUPAC/NIST) e nessuna correzione è necessaria. Come dato indicativo si può ritenere che l'accuratezza di una misura di pH con compensazione automatica di temperatura sia ±0.1 unità di pH, se la differenza fra la temperatura di misura e quella di calibrazione non eccede circa 10°C.

B1.2.3- *Errori Durante le Misure di pH con l'Elettrodo di Vetro*

Abbiamo già menzionato l'errore alcalino degli elettrodi di vetro e questo argomento non verrà qui ripetuto. Gli elettrodi a membrana di vetro non possono essere usati in soluzioni acide contenenti fluoruro : infatti sotto tali condizioni la membrana viene aggredita e dissolta a causa della formazione di flurosilicato, SiF_6^{2-}. Anzi, l'immersione dell'elettrodo per 10-20 secondi in una soluzione di acido fluoridrico, che risulta nella dissoluzione dello strato superficiale della membrana e nell'esposizione di uno strato di membrana più interno, è il trattamento preferito nel tentativo di ristabilire le funzioni di un elettrodo la cui risposta, per effetto del tempo e/o per continuata esposizione ad agenti chimici e fisici, non sia giudicata più soddisfacente. Tuttavia un elettrodo dovrebbe essere sottoposto ad un tale drastico trattamente solo dopo che altri mezzi più blandi, come l'immersione prolungata in un acido forte o una base forte, non abbiano prodotto i risultati attesi. Occorre evitare che la membrana dell'elettrodo si disidrati, e a tal fine l'elettrodo è conservato quando inattivo in acqua distillata o acqua di rubinetto. Le funzioni di una membrana disidratata possono però essere facilmente ristabilite lasciando l'elettrodo in acqua distillata per non meno di 24 ore. La disidratazione della membrana può creare problemi (per esempio deriva del pH) durante la misura in solventi non acquosi, dove occorrono specifiche precauzioni.
In molti altri casi la causa di errori e/o problemi in cui si incorre durante l'uso di un elettrodo di vetro non sono imputabili direttamente alla membrana di vetro ma piuttosto al riferimento. Per esempio la giunzione KCl saturo/Test Soln diviene bloccata quando la soluzione contiene apprezzabili concentrazioni di perclorato (cosa per la verità abbastanza rara nella pratica) a causa della precipitazione del poco solubile potassio perclorato all'interfase.
Informazioni e consigli (più dettagliati di quelli offerti qui) sulle cure appropriate per evitare errori durante l'uso e prolungare la vita degli elettrodi di vetro, che normalmente è di due o tre anni, possono essere reperiti ai seguenti siti web (si tratta dei siti web dei produttori leader che possiedono una larga fetta del fiorente mercato degli elettrodi di vetro): WWW:METROHM.COM; WWW:RADIOMETER.COM; WWW.ORION.COM;

B2-MISURA DELLA CONCENTRAZIONE CON ELETTRODI IONO SELETTIVI (ISE)

B2.1 CONCETTI GENERALI

La procedura di misura del pH costituisce un caso a sè nell'ambito della potenziometria diretta in quanto l'obiettivo è la determinazione dell'attività degli idrogenioni liberi nella soluzione. Per contro l'interesse del chimico analitico è normalmente rivolto alla concentrazione delle specie chimiche in un particolare sistema, e quindi in un ambiente analitico si richiede agli ISE di misurare la concentrazione di particolari specie ioniche.
Questo crea in verità un problema, che non è apparso durante l'uso dell'elettrodo di vetro, e che dipende dal fatto che il potenziale di un ISE (che è il segnale strumentale su cui noi basiamo le nostre deduzioni analitiche) dipende dall'attività dello ione primario secondo l'equazione di Nickolski e non dalla sua concentrazione. Naturalmente vi deve essere un qualche modo per poter estrarre informazioni sulla concentrazione dello ione primario dal segnale misurato con il corrispondente ISE, poiché noi sappiamo che l'attività di una particolare specie chimica è una funzione della sua concentrazione. Tuttavia, e sfortunatamente, l'attività di uno ione è anche funzione di molte altre variabili; fra cui di primario interesse qui è la dipendenza dell'attività di un dato ione dall'intorno ionico, costituito da ioni di altro tipo presenti nel campione. Ciò è sinteticamente stabilito dicendo che l'attività di uno ione dipende dalla *forza ionica*, ***J***, della soluzione: ***J*** è espressa in moli/l ed è una misura della concentrazione totale di ioni in una soluzione.

La relazione fra l'attività di uno ione I, a_I, e la sua concentrazione è abitualmente espressa introducendo un coefficiente di attività, f_I. tale che :

$$a_I = f_I\, c_I \qquad \text{(B.140)}$$

f_I, oltre che dipendere dalla temperatura, è esso stesso una funzione complessa e in genere non nota della forza ionica. Il coefficiente di attività di uno ione in una soluzione tende asintoticamente a uno (e l'attività tende alla concentrazione) al tendere a zero della forza ionica. Nelle soluzioni reali, con una definita popolazione ionica, le interazioni fra gli ioni presenti nella soluzione provocano deviazioni dal comportamento ideale. Questo porta a deviazioni del coefficiente di attività dall'unità e dell'attività dalla concentrazione. Il coefficiente di attività di uno ione dipende fortemente dalla carica netta sullo ione. All'aumentare della forza ionica le deviazioni dal comportamento ideale aumentano all'aumentare della carica sullo ione.

Considera ora in astratto una serie di soluzioni standard, cioè con una concentrazione nota c_I dello ione I. Qualunque differenza nell'atmosfera ionica che in queste soluzioni circonda lo ione di interesse può essere livellata aggiungendo a ciascuna soluzione lo stesso eccesso di un elettrolita, i cui ioni non interferiscano con la risposta dell'ISE. L'eccesso di elettrolita inerte è tale che il contributo alla forza ionica degli ioni propri delle soluzioni è trascurabile e dopo questa operazione tutti gli standards hanno acquisito lo stesso valore di ***J***.
Poiché l'intorno ionico di I è identico in tutte le soluzioni della serie, il suo coefficiente di attività può ritenersi costante, cosicché dall'equazione di Nickolski si ha :

$$E = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log a_I = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log f_I c_I = E_1^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log c_I \qquad (B.150)$$

in cui *E* rappresenta il potenziale dell'ISE misurato con l'apparato mostrato in Fig.B6 e in cui abbiamo posto :

$$E_1^o = E^o + 2.3\frac{RT}{z_i F}\log f_I \qquad (B.160)$$

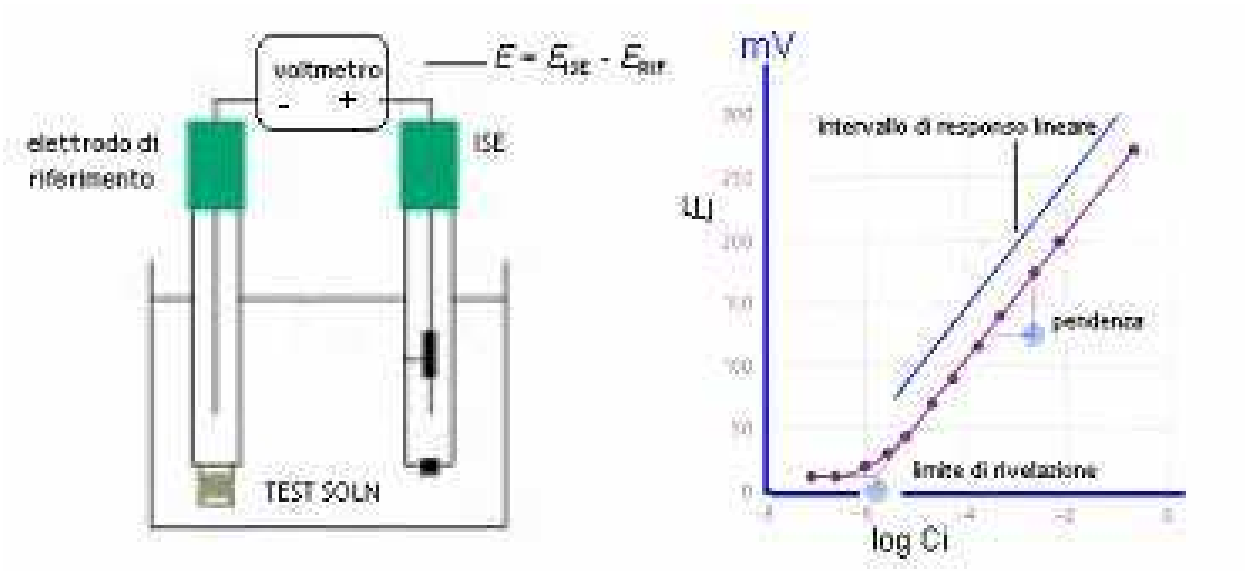


Fig.B6 Schema di un apparato per misure con elettrodi ISE e curva di calibrazione con una serie di standards a forza ionica controllata e concentrazione dell'analita variabile. Qualitativamente la curva rappresentata si riferisce ad un ISE selettivo ad un catione monopositivo poiché la pendenza della retta *E* vs. logc_i è positiva e la sua pendenza è circa 60 mV.

Dall'eq.(B.160) si vede che, fintanto che il coefficiente di attività dello ione primario e la temperatura sono costanti, E_1° può essere a sua volta ritenuto costante. Allora l'eq.(B.150) con E_1° costante si applica alla nostra serie di standards, a cui è stata consciamente imposta una forza ionica elevata e costante. Riportando in grafico il valore misurato di *E* per la nostra serie di standards, in funzione del logc_I si dovrebbe ottenere quindi una retta: la Fig.B6 in effetti dimostra che le cose stanno in questo modo su un ampio range di concentrazione.
Curve come quelle in Fig.B6 sono dette curve di calibrazione e servono per caratterizzare il responso dell'elettrodo: tipicamente il responso è lineare su un range di concentrazione che per molti ISE si estende fra 0.1 e 10^{-5} M. La pendenza del segmento lineare della curva di calibrazione dipende dalla carica dello ione primario. I cationi hanno curve di calibrazione con pendenze positive (come quella mostrata in Fig.B6); idealmente la pendenza della curva di calibrazione degli ISE selettivi a cationi monopositivi dovrebbe essere 59.16 mV a 25°C e la metà di questa (29.58 mV) quando il catione primario è bivalente. Di fatto la pendenza difficilmente coincide con il valore ideale ed è compresa fra 50 e 60 mV per gli ISE sensibili ai cationi monovalenti e 25-30 mV per quelli sensibili ai cationi divalenti. Un argomento analogo si può ripetere per gli ISE selettivi ad anioni, eccetto che la pendenza della curva di calibrazione è negativa. Tipicamente al diminuire della concentrazione dello ione primario la curva di calibrazione tende ad un asintoto orizzontale. Per un dato elettrodo la posizione dell'asintoto si può determinare immergendo l'elettrodo in una soluzione che non contiene lo ione primario. Il limite di rivelazione (che per molti elettrodi è fra 10^{-6} e 10^{-7} M) rappresenta la concentrazione minima di ione primario che è sentita dall'elettrodo. Alla luce di questi fatti la emf di una cella come quella di Fig.B6 può essere scritta :

$$E = E_1^O + s\log[c_I + X] \qquad X = \text{costante};\ s = \text{pendenza} \quad \text{(B.170)}$$

Evidentemente il valore della costante *X* governa la concentrazione minima di ione primario che può essere sentita dall'elettrodo, poiché quando c_I scende al di sotto di *X* la emf della cella diviene indipendente dalla concentrazione dello ione primario.

Ora, e questo è il punto chiave della questione, una volta che la curva di calibrazione di un dato elettrodo è stata stabilita, essa può essere interpolata per risalire alla concentrazione incognita di I in un campione dal valore misurato di *E*, a patto che: i) la temperatura di campione e standards sia la stessa; ii)il coefficiente di attività dello ione in oggetto nel campione sia lo stesso che negli standards; iii) la soluzione incognita non contenga altre specie ioniche in una concentrazione tale da alterare la risposta dell'elettrodo ionoselettivo. Noi indicheremo sinteticamente il verificarsi di queste condizioni dicendo che il campione e gli standards sono *confrontabili*. Enormi errori, anche di ordini di grandezza, sulle concentrazioni determinate con gli ISE possono essere commessi quando campione e standards non sono confrontabili. Allora la questione è presto risolta : noi possiamo usare gli ISE per determinare concentrazioni via una curva di calibrazione come quella della Fig.B6 a patto che si prendano le appropriate misure per rendere confrontabile il campione con gli standards.

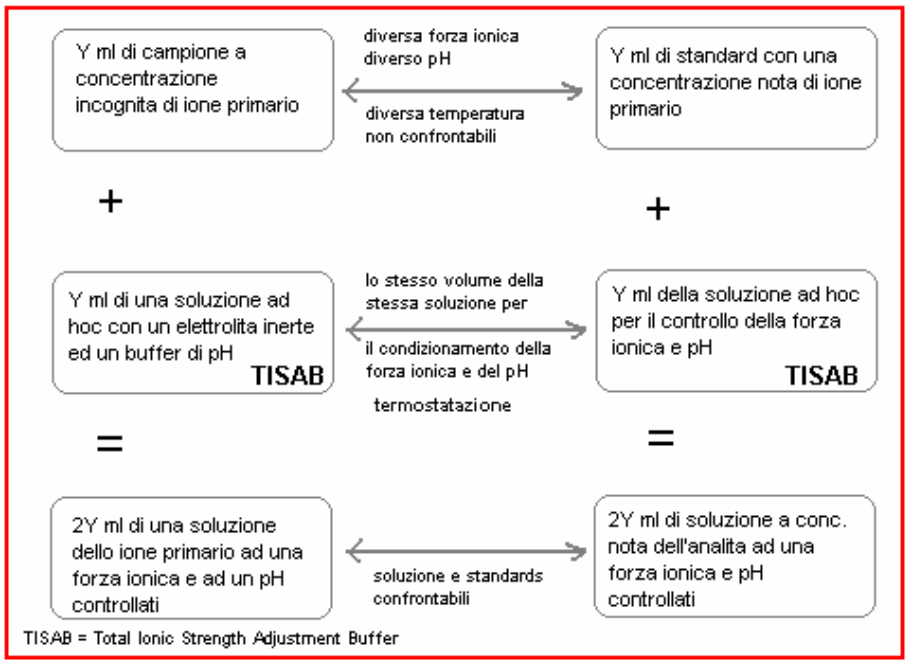


Fig.B7 Strategia di condizionamento della soluzione incognita e degli standards per renderli confrontabili

In Fig.B7 è mostrato un diagramma di flusso che presenta la strategia preferita per rendere campione e standards confrontabili : è su questa strategia che si fondano tutte le determinazioni analitiche di concentrazione mediante ISE .
Come si può giudicare dalla Fig.B7 la soluzione TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*) è una specie di *deus ex machina* che aggiunta al campione e agli standards, sempre nelle stesse proporzioni, produce una serie di standards e una soluzione incognita che sono fra loro confrontabili: ciò implica che la concentrazione incognita dello ione nella soluzione può essere ottenuta interpolando la curva di calibrazione costruita con tali standards. Ovviamente la composizione del TISAB, al fine di realizzare gli obiettivi sopra descritti, deve essere consciamente pensata tenendo conto dela chimica dell'analita, del particolare ISE impiegato, dell'intorno chimico nel campione, etc…. Al minimo un TISAB è una soluzione concentrata (1-3 M) di un elettrolita forte (sali come NaCl, KCl, $NaClO_4$, $NaNO_3$ sono frequentemente usati; solo i prodotti ultrapuri sono idonei per la preparazione di TISAB poiché, a causa delle relativamente elevate quantità impiegate, impurezze indesiderabili sono facilmente introdotte) e che contiene gli ingredienti di un appropriato buffer di pH, che serve ad uniformare il pH di standards e soluzioni. La Tab.B3 presenta la composizione di alcuni TISAB comunemente impiegati e le principali interferenze su alcuni elettrodi a membrana.

ione	MEMBRANA	Intervallo di pH	TISAB	Principali ioni interferenti
Ag^+	stato solido	2...8	$c(KNO_3) = 2$ mol/L	Hg^{2+}, proteine
BF_4^-	polimerica	2.5...11	$c(NH_4)_2SO_4) = 2$ mol/L	NO_3^-, ClO_4^-, halides
Br^-	stato solido	0...14	$c(KNO_3) = 2$ mol/L	Hg^{2+},Cl^-, I^-,S^{2-}, CN^-
Ca^{2+}	polimerica	2...12	$c(KCl) = 1$ mol/L	Pb^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}
Cd^{2+}	stato solido	2...12	$c(KNO_3) = 5$ mol/L	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}
Cl^-	stato solido	0...14	$c(KNO_3) = 2$ mol/L	Hg^{2+}, Br^-, I^-,S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$,CN^-
CN^-	stato solido	10...14	$c(NaOH) = 0.1$ mol/L	Cl^-, Br-, I^-,
Cu^{2+}	stato solido	2...12	$c(KNO_3) = 1$ mol/L	Ag^+, Hg^{2+}, S^{2-}
F^-	cristallo	5...7	NaCl/HAc/CDTA	OH^-
I^-	stato solido	0...14	$c(KNO_3) = 2$ mol/L	Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$,
K^+	polimerica	2.5...11	$c(NaCl) = 0.1...1$ mol/L	$TRIS^+$, NH_4^+ Cs^+, H^+
Na^+	vetro	5...9	C(TRIS) = 1 mol/L	H^+ ,Li^+, K^+, Ag^+
Na^+	polimerica	3...12	$c(CaCl_2) = 1$ mol/L	SCN^-, K^+,
NH_4^+	polimerica	<8	tampone fosfato pH=8	H^+ ,Li^+, K^+,
NO^{3-}	polimerica	2.5...1	$c(NH_4)_2SO_4) = 2$ mol/L	Cl^-, Br^-, NO_2^-, Ac^-
Pb^{2+}	stato solido	4...7	$c(NaClO_4 \cdot H_2O) = 1$ mol/L	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}
S^{2-}	stato solido	2...12	$c(NaOH) = 2$ mol/L	Hg^{2+}, proteine
SCN^-	stato solido	2...10	$c(KNO_3) = 1$ mol/L	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$,CN^-

Tab.B3 Composizione di alcuni TISAB impiegati durante le analisi con i principali elettrodi ionoselettivi

Spesso il TISAB contiene altre sostanze che svolgono funzioni specifiche in relazione alla natura del campione, dell'analita e dell'elettrodo. Durante l'analisi degli anioni è di solito consigliabile l'aggiunta di un forte agente complessate che maschera i cationi nella soluzione: ciò è desiderabile sia per evitare la formazione di precipitati, che di norma disturbano l'elettrodo, sia per decomporre eventuali complessi dell'anione di interesse che non sarebbero sentiti dall'elettrodo. Nel caso dell'analisi del solfuro è consigliata l'aggiunta di acido ascorbico al TISAB per evitare l'ossidazione del solfuro da parte dell'ossigeno atmosferico, che produce una deriva del potenziale verso valori positivi. Quando si analizzano campioni con un elevato carico organico problemi possono sorgere a causa dell'adsorbimento di materiali organici sulla superficie dell'elettrodo : in alcuni casi questo problema può essere superato aggiungendo acqua ossigenata al TISAB. Le analisi con gli ISE sono di solito rapide ed affidabili, tuttavia occorre sempre essere vigili riguardo alla presenza di interferenti nella soluzione analizzata, che può provocare una drammatica caduta dell'accuratezza dei risultati. Le principali interferenze su ciascun elettrodo sono ben note e i produttori degli elettrodi sono quasi sempre in grado di suggerire misure atte ad evitarle, ed eventualmente di fornire anche i coefficienti di selettività dei loro elettrodi nei confronti dei principali interferenti : così uno può stimare per ciascun caso la concentrazione massima di un dato ione interferente che può essere tollerata.
La Fig. B8 riporta la curva di calibrazione di un elettrodo ionoselettivo per il calcio ottenute usando tre serie di standards diversi.

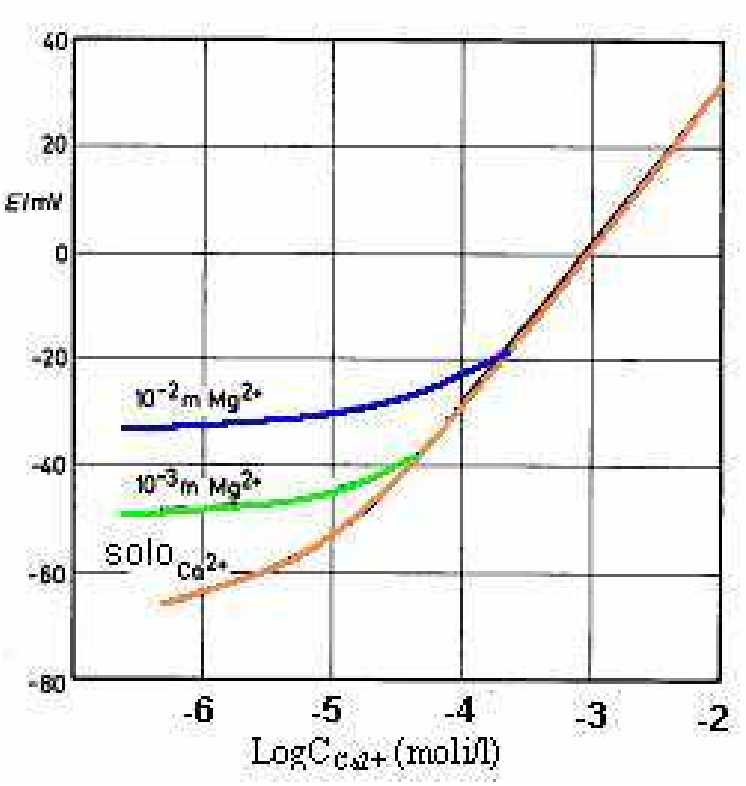


Fig.B8 Curve di calibrazione di un elettrodo ionoselettivo al calcio che mostrano l'interferenza da parte del magnesio sul responso dell'elettrodo. Si noti l'aumento del limite di rivelazione del calcio in presenza di magnesio.

La prima serie di standards conteneva, come usuale, solo il calcio. Le altre due serie contenevano in aggiunta al calcio anche una concentrazione fissata di magnesio, che è la principale interferenza per questo elettrodo. Dalla figura si deduce che, in assenza di magnesio, misure accurate della concentrazione del calcio sono possibili fino a concentrazioni così basse come 10^{-5} M. Tuttavia la presenza di 10^{-3} M e 10^{-2} M magnesio aumenta questo valore a circa $4*10^{-5}$ M e $2*10^{-4}$ M rispettivamente. Se ne può concludere che per l'elettrodo di Fig. B8 l'analisi accurata del calcio è possibile fino a 10^{-5} M circa, a patto che la concentrazione del magnesio non ecceda circa 25 volte quella del calcio. Operando al di fuori di questa condizione l'accuratezza delle determinazioni rapidamente declina, e vengono determinati valori della concentrazione del calcio in eccesso di quella reale.

PARTE-C – CENNI DI VOLTAMMETRIA E POLAROGRAFIA

C1- PROLOGO ELETTROCHIMICO

In potenziometria la emf misurata di una cella galvanica consciamente approntata fornisce informazioni sulla composizione di una data soluzione. Ciò perché il potenziale di un elettrodo dipende dalla composizione della soluzione secondo l'equazione di Nernst. Il contrario è anche vero e cioè: se ad un elettrodo viene in qualche modo imposto dall'esterno un potenziale arbitrario allora anche la composizione della soluzione deve mutare. Prima di inoltrarci nella questione di come ad un elettrodo possa essere imposto un potenziale arbitrario, e dell'utilità che una tale perturbazione di una cella galvanica possa avere, è bene premettere che un elettrodo vede solo la composizione della soluzione nel suo immediato intorno: la composizione della soluzione lontano dall'elettrodo è del tutto ininfluente ai fini del potenziale. Ciò, del resto, non è di alcun conto durante la discussione della potenziometria poiché, sotto le condizioni sperimentali della potenziometria, la composizione della soluzione è identica ovunque: cioè la concentrazione delle varie specie nella soluzione *alla superficie dell'elettrodo* e *nel corpo della soluzione* sono identiche. L'introduzione di questa distinzione è però

fondamentale per dare il giusto significato al teorema sopra enunciato: che una modifica del potenziale produca necessariamente una modifica della composizione della soluzione è certamente vero in generale, ma occorre specificare che tale mutamento interessa esclusivamente le concentrazioni superficiali e non le concentrazioni nel corpo della soluzione, che non hanno alcuna relazione con il potenziale di elettrodo. Si deve capire da ciò che, se ad un elettrodo è imposto un potenziale arbitrario, allora avrà luogo un qualche processo, il cui obiettivo è quello di adattare le concentrazioni superficiali delle specie che partecipano alla reazione di elettrodo (*specie elettroattive*) al potenziale imposto, in modo che la relazione fra potenziale e concentrazione sia espressa pur sempre dall'equazione di Nernst; ma scritta con le concentrazioni superficiali delle specie elettroattive al posto delle generiche concentrazioni nel corpo della soluzione. Di fatto l'equazione di Nernst, strettamente, sempre allude alle concentrazioni superficiali e la forma usata in potenziometria è solo una forma particolare, che si applica quando le concentrazioni superficiali e quelle nel corpo della soluzione coincidono.

Il mezzo attraverso cui le concentrazioni superficiali sono adattate ad un valore consistente con il potenziale imposto è una corrente elettrica (più precisamente una *corrente di elettrolisi* poiché ciò di cui stiamo parlando è a buon diritto l'elettrolisi di una soluzione) . Quindi in generale, se il potenziale di un elettrodo è modificato, si osserverà una corrente elettronica, o diretta dalla superficie metallica dell'elettrodo verso la soluzione (*corrente catodica*) o, viceversa, dalla soluzione all'elettrodo(*corrente anodica*). Per esempio un elettrodo di platino immerso in una soluzione che contiene specificate concentrazioni di ferrocianuro ($FeCN_6^{4-}$) e ferricianuro ($Fe(CN)_6^{3-}$) ha un potenziale che è dato dall'equazione di Nernst :

$$E = E^\circ + U_{\mathrm{N}} \log \frac{\left[\mathrm{FeCN}_6^{3-}\right]}{\left[\mathrm{FeCN}_6^{4-}\right]} \qquad \text{(C.10)}$$

Fintanto che il potenziale dell'elettrodo soddisfa la relazione (C.10), non si osserverà alcuna corrente. Tuttavia, se all'elettrodo imposto un valore del potenziale più negativo del suo valore di equilibrio,E_- , una corrente catodica è osservata, che attraverso la reazione :

$$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightarrow FeCN_6^{4-} \qquad \text{(C.20)}$$

riduce la concentrazione di $Fe(CN)_6^{3-}$ alla superficie dell'elettrodo ad un valore $[Fe(CN)_6^{3-}]_o$, ed aumenta la concentrazione di $FeCN_6^{4-}$ alla superficie dell'elettrodo ad un valore $[FeCN_6^{4-}]_o$, tali che:

$$E_- = E^\circ + U_{\mathrm{N}} \log \frac{\left[\mathrm{FeCN}_6^{3-}\right]_o}{\left[\mathrm{FeCN}_6^{4-}\right]_o} \qquad \text{(C.30)}$$

Il contrario accade se all'elettrodo è imposto un potenziale più positivo,E_+ , rispetto al valore di equilibrio, nel qual caso verrà suscitata una corrente anodica poiché è evidentemente necessario in questo caso aumentare la concentrazione della forma ossidata e diminuire la concentrazione della forma ridotta (*i.e.* la reazione (C.20) decorre nel verso opposto). E' bene precisare subito che nell'ambito di questo schema occorre fare delle distinzioni. Infatti, non in tutte le situazioni si può ritenere che l'unico cambiamento da apportare alla teoria, per esprimere il potenziale di un elettrodo attraverso cui passi corrente in funzione della concentrazione, sia quello di usare l'equazione di Nernst con le concentrazioni superficiali al posto delle concentrazioni nel corpo della soluzione. Ciò si applica per l'appunto solo quando la reazione di elettrodo è *reversibile* (nota bene che la definizione di reversibilità è tautologica, in quanto un processo è detto *reversibile* quando, appunto, il potenziale dell'elettrodo è semplicemente ottenuto sostituendo nell'equazione di Nernst le concentrazioni con le concentrazioni superficiali). In pratica vi sono reazioni di elettrodo per cui un tale assunto si dimostra in pratica non corrispondente alla realtà sperimentale. In tal caso la reazione è detta *irreversibile*. Per le reazioni irreversibili il

potenziale dell'elettrodo non è più solo una funzione delle concentrazioni superficiali (questo è infatti per definizione il caso reversibile) ma appaiono deviazioni più o meno marcate dall'equazione di Nernst. In pratica si trova che, per le reazioni irreversibili, le deviazioni del potenziale dalla situazione *ideale* diventano via via più marcate all'aumentare della corrente. Per le reazioni irreversibili allora l'equazione di Nernst è modificata introducendo un termine additivo, corrente dipendente, che è chiamato *sovratensione* e indicato con η (più precisamente $\eta(i)$ per esplicitare la dipendenza della sovratensione dalla corrente). Per assunto la sovratensione ad un elettrodo è nulla quando la correnete è nulla (questo è il caso della potenziometria) o il processo elettronico è reversibile. Finalmente, secondo una collaudata strategia, il potenziale di un elettrodo durante il passaggio di corrente è espresso dalla somma di due termini: i) il primo termine è l'equazione di Nernst per l'elettrodo, scritta con le concentrazioni superficiali al posto dell concentrazioni; ii) il secondo termine è la sovratensione $\eta(i)$. Schematicamente allora si ha :

$$E = E^\circ + U_N \log \frac{concentrazioni\ \sup erficiali\ specie\ ossidata}{concentrazione \sup erficiali\ specie\ ridotta} + \eta(i) \qquad \text{(C.40)}$$

Quella data sopra è una definizione fenomenologia di reversibilità e irreversibilità, ma ad un livello atomico questi termini alludono alla velocità della reazione di scambio dell'elettrone fra la soluzione e l'elettrodo : la velocità di scambio elettronico è per i processi reversibili relativamente veloce rispetto ai processi irreversibili. Per i processi cosiddetti *quasi-reversibili* la velocità di scambio elettronico è intermedia. Non si può, durante una discussione generale, essere più precisi circa la soglia di velocità al di sopra della quale un processo è giudicato reversibile (e per contro al di sotto della quale un processo è irreversibile) poiché tale soglia dipende dalla scala dei tempi della perturbazione applicata all'elettrodo, per cui un processo che appare reversibile, sotto determinate circostanze, può apparire quasi-reversibile o irreversibile in altre.

In quanto fin qui detto noi abbiamo trattato il potenziale di un elettrodo come una variabile autonoma a cui sia possibile imporre un qualunque desiderato valore: ciò corrisponde alla realtà. In Fig.C1 è mostrato un moderno apparato che consente di modificare, praticamente secondo un qualunque prestabilito programma, il potenziale di un elettrodo che in questo contesto è detto ***elettrodo di lavoro***.

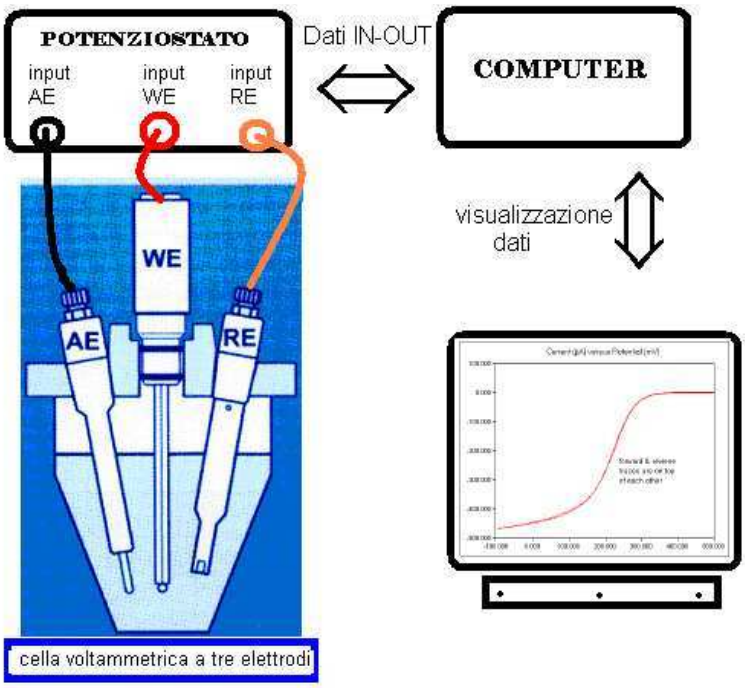


Fig.C1 Cella a tre elettrodi per voltammetria e potenziostato per il controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro (WE) rispetto al riferimento (RE). AE indica l'elettrodo ausiliario che serve da supporto per il passaggio della corrente. I moderni sistemi sono controllati di solito da un microprocessore e i risultati degli esperimenti vengono visualizzati in tempo reale.

L'apparato consiste in una cella che ospita una soluzione (Test Soln) e di tre elettrodi che comprendono oltre l'*elettrodo di lavoro*, già menzionato, e che è il fulcro del sistema, un ***elettrodo di riferimento***, che normalmente è un elettrodo ad Ag/AgCl(s)/KCl o $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ dello stesso tipo di quelli impiegati in potenziometria; e infine un ***elettrodo ausiliario*** che nella maggior parte dei casi è semplicemente una lamina di platino o altro materiale inerte (p.e. grafite). Lo strumento che è deputato al controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro è il *potenziostato*. Questo è uno strumento dotato di tre imputs a cui sono connessi rispettivamente l'elettrodo di lavoro, l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo ausiliario. Un moderno potenziostato regola il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al riferimento sulla base del principio di *feedback*. Gli elettrodi di lavoro e ausiliario sono in pratica connessi agli output di una sorgente di voltaggio dc interna al potenziostato e sotto il controllo di un microprocessore. Ciò implica che il microprocessore è in grado di applicare qualunque desiderato voltaggio al circuito di elettrolisi costituito dall'elettrodo ausiliario e dall'elettrodo di lavoro: il voltaggio applicato naturalmente modifica il potenziale sia dell'elettrodo di lavoro che dell'elettrodo ausiliario, ed in genere suscita una corrente di elettrolisi come in una comune cella di elettrolisi. La relazione fra il voltaggio applicato, U, il potenziale dell'elettrodo di lavoro, E_w, e il potenziale dell'elettrodo ausiliario, E_a , è :

$$U = E_w - E_a + iR \qquad \text{(C.50)}$$

in cui R è la resistenza del circuito *Elettrodo di lavoro/Test Soln/Elettrodo ausiliario*, che è principalmente determinata dalla composizione della Test Soln e dalla distanza e area degli elettrodi. Sotto le condizioni prevalenti nella maggior parte delle tecniche voltammetriche, un eccesso di un elettrolita inerte (*elettrolita di supporto*) è aggiunto alla Test Soln per diminuire il valore di R. E' convenzione ben stabilita in voltammetria di considerare positiva la corrente quando gli elettroni sono trasferiti dall'elettrodo di lavoro alla soluzione (*corrente catodica*) e per contro negativa la corrente corrispondente al passaggio di elettroni dalla soluzione all'elettrodo di lavoro (*corrente anodica*). Il potenziostato è anche dotato di un voltmetro interno, che misura la emf della cella galvanica costituita dall'elettrodo di lavoro e dall'elettrodo di riferimento: nota bene che il circuito costituio da *elettrodo di lavoro-Test Soln-elettrodo di riferimento/vltmetroo* è squisitamente un circuito potenziometrico attraverso cui non passa corrente grazie all'elevata impedenza di ingresso del voltmetro. Il microprocessore del potenziostato riceve dal voltmetro informazioni sul valore del potenziale dell'elettrodo di lavoro e usa questa informazione per modificare il voltaggio di uscita, U, della sorgente di voltaggio interna, fino a che il potenziale riscontrato coincide con il valore desiderato, conservato nella memoria del microprocessore.
E' persino superfluo dire che la velocità con cui un potenziostato esegue queste funzioni è estremamente alta e la regolazione del potenziale dell'elettrodo di lavoro è completata in una frazione di millesimo di secondo. La regolazione del potenziale dell'elettrodo di lavoro da parte del potenziostato è agevolata se la corrente attraverso l'elettrodo di lavoro non eccede determinati limiti. Poiché la corrente attraverso un elettrodo è sempre proporzionale alla sua area, in voltammetria sono normalmente adoperati elettrodi di lavoro di ridotto sviluppo superficiale (pochi mm^2 o meno) che a ragione sono detti *microelettrodi*: le correnti voltammetriche normalmente sono dell'ordine di qualche microampere o anche molto meno(nanoampere). Il potenziostato di un moderno strumento per voltammetria è anche dotato della circuiteria necessaria per la misura della corrente, ed il microprocessore è in grado di mostrare su un un display o monitor la corrente misurata attraverso il circuito di elettrolisi *Elettrodo di lavoro/Test Soln/ Elettrodo ausiliario* in funzione del tempo o in alternativa in funzione del potenziale dell'elettrodo di lavoro.

La tecnica voltammetrica più semplice consiste nell'imporre all'elettrodo di lavoro un singolo valore del potenziale e di mantenere tale potenziale invariato nel tempo. Una tale tecnica è nota come *elettrolisi a potenziale controllato* e il risultato di un'elettrolisi a potenziale controllato è una curva corrente-tempo, che visualizza il modo in cui la corrente attraverso l'elettrodo di lavoro varia nel tempo mentre il suo potenziale è mantenuto al valore prefissato. Tuttavia le capacità di un potenziostato si estendono molto al di là di questo. E' infatti possibile istruire il potenziostato a variare il potenziale dell'elettrodo di lavoro secondo una specificata funzione del tempo. Per esempio, giusto per menzionare un caso, è possibile programmare il potenziostato in maniera che a partire da un certo tempo iniziale, t_o, e potenziale iniziale, E_o, il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al riferimento venga variato con una specificata velocità, v (volts/s), fino ad un tempo finale t_f. Evidentemente il potenziale dell'elettrodo al tempo t, E_t, è $E_t = E_o + vt$, e l'esperimento è terminato quando il potenziale dell'elettrodo ha raggiunto il valore finale: $E_f = E_o + vt_f$. La variazione imposta al potenziale dell'elettrodo durante l'esperimento è visualizzata in Fig.C2.

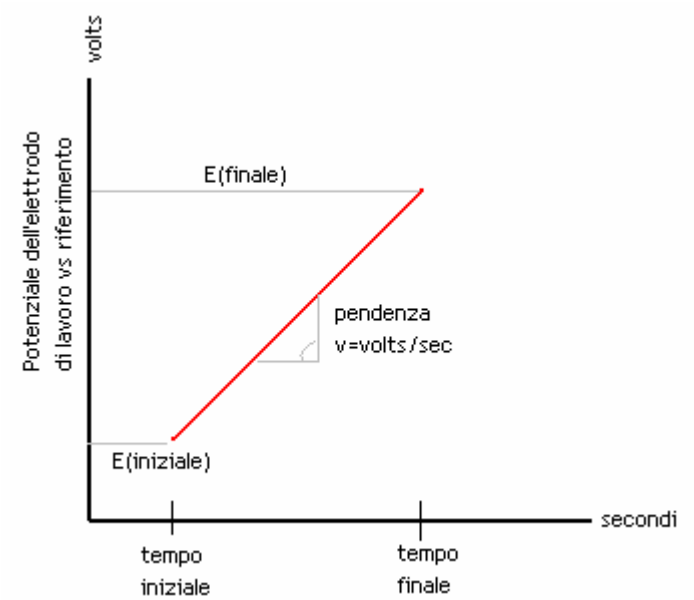


Fig.C2 Scansione lineare del potenziale dell'elettrodo di lavoro.

Si può vedere dalla figura che è completamente appropriato dire che è stata eseguita una *scansione lineare* del potenziale (dell'elettrodo di lavoro) e l'esperimento descritto somiglia straordinariamente alla scansione della lunghezza d'onda durante la registrazione di uno spettro in spettrofotometria. Il risultato dell'esperimento è sintetizzato in una curva corrente-potenziale, che è di solito presentata con la corrente sull'asse delle Y e con il potenziale sull'asse delle X, e su cui sono basate tutte le successive elaborazioni: ben a proposito quindi le tecniche qui in discussione sono chiamate voltammetriche. Quello presentato sopra non è che uno degli infiniti modi in cui può essere eseguita la scansione del potenziale di un elettrodo: non è solo uno sterile esercizio di fantasia quello di prefigurarsi una data funzione del tempo e quindi di pensare di modificare secondo una tale funzione il potenziale dell'elettrodo di lavoro: di fatto ciò può in genere essere fatto, poiché molti potenziostati hanno integrato un generatore di funzioni, oppure un generatore di funzioni esterno può essere connesso ad un apposito input del potenziostato. Poiché ciascun modo di variare il potenziale dell'elettrodo di lavoro dà, in astratto, vita ad una tecnica voltammetrica, ecco spiegato il gran numero di tecniche voltammetriche che sono state proposte di tempo in tempo nella letteratura specializzata. Tuttavia moltissime tecniche voltammetriche sono state dimenticate dopo essere state proposte, e solo alcune sono riconosciutamene di generale uso e utilità. Tuttavia anche così esiste almeno una dozzina di tecniche voltammetriche di uso comune, cosa che certamente contribuisce a creare una certa diffidenza intorno a queste metodologie, che riconosciutamene risultano di grande utilità in chimica analitica ed in molti altri campi della scienza.

C2- ELETTROLISI A POTENZIALE CONTROLLATO (CRONOAMPEROMETRIA)

Durante un'elettrolisi a potenziale controllato il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene semplicemente impostato e mantenuto dal potenziostato ad un valore predeterminato. Questa è la più semplice tecnica voltammetrica. Più precisamente il nome elettrolisi a potenziale controllato è principalmente adoperato per indicare la tecnica quando l'elettrodo di lavoro è un macroelettrodo, cosicché l'elettrolisi produce cambiamenti chimici rilevanti nel corpo della soluzione; mentre il temine *cronoamperometria* indica la tecnica a potenziale controllato quando l'elettrodo di lavoro è un microelettrodo, cosicché gli effetti dell'elettrolisi non si estendono oltre lo strato di soluzione in immediato contatto con l'elettrodo: il termine *cronoamperometria* è giustificato poiché il risultato dell'esperimento è una curva corrente-tempo, su cui sono basate tutte le successive elaborazioni. L'elettrolisi a potenziale controllato è adoperata in chimica analitica principalmente come tecnica di separazione, per esempio durante l'elettrodeposizione di metalli, o come un mezzo per preparare in situ reagenti instabili da un precursore presente nella soluzione, per esempio durante una titolazione coulombometrica. L'esperimento cronoamperometrico è qui introdotto avendo in mente una sua funzione didascalica, poiché serve ottimamente ad introdurre un certo numero di concetti che riguardano gli elettrodi durante il passaggio di corrente, piuttosto che guardando al valore analitico della tecnica che è piuttosto limitato. In quel che segue noi useremo indifferentemente il nome elettrolisi a potenziale controllato e cronoamperometria, ma è bene dire esplicitamente che negli esperimenti discussi s'intende che l'elettrodo di lavoro è un microelettrodo, e la corrente modifica solo le concentrazioni superficiali delle specie elettroattive, mentre la loro concentrazione nel corpo della soluzione non subisce mutamenti di sorta.
Considera allora una soluzione che contiene una certa concentrazione C_{ox} di una specie elettroattiva, che può essere ridotta secondo la reazione elettrochimica:

$$Ox + ne \rightarrow Red \qquad (C.60)$$

e che venisse sottoposta ad un'elettrolisi a potenziale controllato. Ciò implica che, ad un tempo iniziale *t=0,* ad un elettrodo immerso nella soluzione venga applicato uno step negativo di potenziale (catodico), come mostrato in Fig.C3a, tanto da spostare il potenziale a un valore ben più negativo di quello di equilibrio. Il sistema reagisce in modo da adattare le concentrazioni superficiali di Ox e Red al nuovo valore del potenziale, ed è facile prevedere che ciò debba essere fatto mediante una corrente catodica che diminuisce il valore di $[Ox]_o$ ed aumenta quello di $[Red]_o$. Il potenziostato registra quindi una corrente positiva e la sua evoluzione temporale. Si troverà che l'andamento della curva corrente-tempo dipende da numerosi fattori su cui qui vogliamo portare l'ettenzione. Innanzitutto si vede dalla Fig.C3 il drammatico effetto dell'agitazione della soluzione. La corrente attraverso un elettrodo di lavoro, mantenuto ad un potenziale costante in una soluzione in quiete, decade in maniera inversamente proporzionale al $(tempo)^{1/2}$ e tende asintoticamente a zero. Per contro, in una soluzione agitata, la corrente raggiunge un valore che è praticamente costante e che viene mantenuto indefinitamente. Si trova che, entro certi limiti, il valore della corrente è tanto più elevato quanto più efficace l'agitazione. L'oscillazione della corrente che si può osservare nelle soluzioni agitate è imputabile al fatto che è praticamente impossibile assicurare un uniforme movimento della soluzione durante tutto il periodo di osservazione. Ora, vi è molto da apprendere cercando di scoprire le ragioni di questa marcata influenza dell'agitazione sulle curve cronoamperometriche.Considera prima il caso della soluzione in quiete.

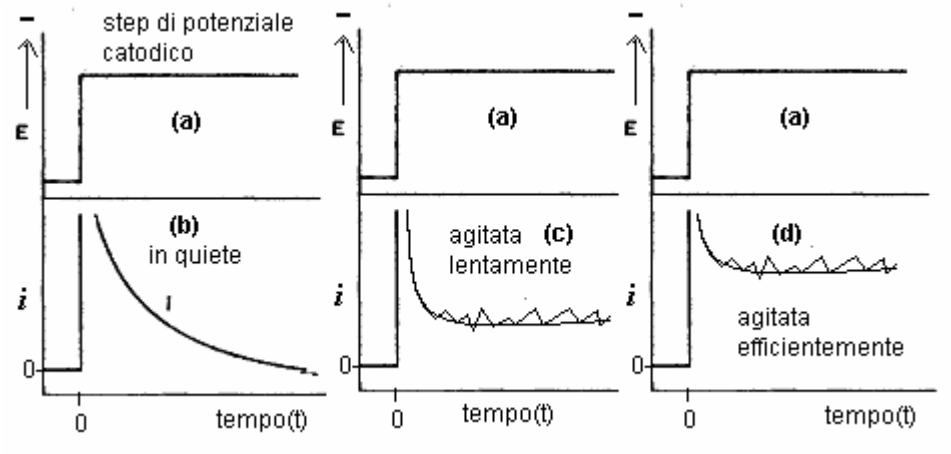


Fig.C3 Curve corrente-tempo registrate dopo l'epplicazione di uno step di potenziale ad una soluzione che contiene una sostanza riducibile sotto diverse condizioni sperimentali.

C2.1- *Elettrolisi a Potenziale Controllato di una Soluzione in Quiete*

La corrente ad un elettrodo è sempre correlata alla stechiometria della reazione di elettrodo dalla legge di Faraday: questa stabilisce che quando 1 mole di elettroni, corrispondenti ad una carica di 96.485 coulomb, abbandona l'elettrodo, allora $1/n$ moli della specie elettroattiva Ox, coinvolta nella reazione di elettrodo (C.60), devono attraversare la superficie dell'elettrodo e ricomparire sotto forma di $1/n$ moli di Red. Cioè, una corrente all'elettrodo che duri per un tempo sufficiente a trasferire n*96.485 coulomb dall'elettrodo alla soluzione necessariamente deve ridurre 1 mole di Ox e produrre 1 mole di Red. Una corrente che obbedisce alla legge di Faraday è chiamata *corrente faradica*. Del resto le correnti in voltammetria sono così piccole che, benché la corrente vari drammaticamente le concentrazioni di Ox e Red nell'immediato intorno dell'elettrodo, le corrispondenti concentrazioni nel corpo della soluzione restano praticamente immutate. I metodi voltammetrici sono metodi elettrolici con gli effetti dell'elettrolisi limitati allo strato di soluzione immediatamente adiacente all'elettrodo. Se ora teniamo conto, alla luce di tutto questo, che la corrente ad un elettrodo è un mezzo per stabilire, in una minuta regione intorno all'elettrodo, concentrazioni superficiali consistenti con il valore del potenziale imposto all'elettrodo, noi immediatamente vediamo che nella soluzione si stabilisce un gradiente di concentrazione di Ox e Red : la concentazione di Ox è C_{Ox} nel corpo della soluzione, e declina a $[Ox]_o$ muovendosi verso la superficie dell'elettrodo (il contrario avviene per la specie ridotta, che è prodotta all'elettrodo e la cui concentrazione aumenta al valore $[Red]_o$ alla superficie dell'elettrodo). Il valore di $[Ox]_o$ che è stabilito all'elettrodo dipende dal potenziale imposto all'elettrodo e diviene via via più piccolo quando il potenziale dell'elettrodo diventa più negativo rispetto al potenziale di equilibrio. Al limite, per valori molto negativi del potenziale, $[Ox]_o$ è praticamente nullo. L'esistenza di un gradiente di concentrazione fra il corpo della soluzione e la superficie dell'elettrodo inevitabilmente innesca un trasferimento di sostanza nella soluzione diretto dalle zone ad elevata concentrazione verso le zone di bassa concentrazione. A causa di questo trasferimento, la concentrazione di ciascuna specie in un dato punto della soluzione diviene dipendente dal tempo. Questo trasferimento di sostanze dal corpo della soluzione all'elettrodo (per la specie Ox) e dall'elettrodo al corpo della soluzione(per la specie Red) è governato dalle leggi della diffusione di Fick. Ora, e questo è il punto chiave di gran parte della discussione della voltammetria, per mantenere $[Ox]_o$ e $[Red]_o$ al valore richiesto dal potenziale è necessario mantenere attraverso l'interfaccia elettrodo/soluzione una corrente la cui unica funzione è quella di eliminare dalla superficie dell'elettrodo il flusso della specie Ox, proveniente dalla soluzione, che tende a modificare il valore di $[Ox]_o$. Tuttavia l'elettrodo non può eliminare gli effetti del flusso di Ox senza produrre Red che altera il valore di $[Red]_o$. Allora globalmente in definitiva vi è all'elettrodo, in condizioni stazionarie, un flusso di Ox verso l'elettrodo che alimenta la corrente, e un flusso di Red dall'elettrodo alla soluzione, che deve eliminare dalla superficie l'eccesso di Red prodotto dalla reazione di elettrodo. Se la reazione di elettrodo ha la stechiometria (C.60) (*i.e.* 1:1),

allora ciò deve significare che il flusso di Red e quello di Ox alla superficie dell'elettrodo sono identici e diretti in verso opposto. Si può riassumere quanto detto sopra come segue.

Ad un elettrodo di area *A* (cm^2), il flusso, Φ, di una certa specie, è il numero di moli della sostanza che attraversa l'interfase per unità di area e per unità di tempo: il flusso è normalmente espresso in moli$\times$cm$^{-2}\times$sec^{-1}. Se ad un elettrodo avviene la reazione elettrochimica (C.60) i flussi Φ_{Ox} e Φ_{Red}, di Ox e Red rispettivamente, sono, in condizioni stazionarie, uguali e di verso opposto *(i.e.* $\Phi_{Ox} = -\Phi_{Red}$ *)*. La corrente ad un elettrodo è sempre correlata in maniera semplice ai flussi (legge di Faraday):

$$i = nFA^*\Phi_{Ox} = -\, nFA^*\Phi_{Red} \qquad \text{(C.70)}$$

L'eq.(C.70) è del tutto generale e qualunque problema di calcolo della corrente, ad un dato elettrodo, è riducibile al calcolo dei flussi delle specie elettroattive alla superficie dell'elettrodo, sotto le specificate condizioni sperimentali. Osserva nell'eq.(C.70) il ruolo primario dell'area dell'elettrodo ai fini della corrente. Le correnti attraverso elettrodi di ridotte dimensioni (microelettrodi) sono sempre relativamente basse. Le elevate correnti, che sono talvolta necessarie durante un'elettrolisi a scopi analitici o preparativi, solo possono essere sostenute da elettrodi di ampio sviluppo superficiale.

Ora, ciò stabilito, l'uso dei metodi elettrochimici per indagare le proprietà delle soluzioni presuppone che si conosca in che modo la corrente osservata dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche della soluzione ed eventualmente da altre variabili sperimentali: nel presente contesto, noi vediamo che tale problema coincide con il problema di valutare in che modo il flusso di materia ad un elettrodo di area *A*, sotto condizioni in cui per assunto la soluzione è in quiete e l'unico meccanismo di trasporto delle specie elettroattiva verso e dall'elettrodo è la diffusione, dipende dalle proprietà della soluzione. Un tale problema "semplicemente" richiede la soluzione delle appropriate equazioni di Fick che governano la diffusione. Tuttavia ciò non è semplice per un certo numero di ragioni: i) la forma esatta delle equazioni di Fick dipende non solo dall'area ma anche dalla forma dell'elettrodo; le equazioni più semplici sono ottenuto nel caso di un elettrodo planare immerso in un grosso volume di soluzione: questa situazione corrisponde ad un modello che è chiamato *diffusione lineare semiinfinita*; ii) le equazioni di Fick sono equazioni differenziali che spesso non hanno una soluzione esplicita.

A scopo dimostrativo, il problema matematico nel caso della diffusione lineare semiinfinita è così formulato. Il flusso Φ_{Ox} della specie Ox, ad una distanza *x* dall'elettrodo, è dipendente dal tempo, ed è dato dalla prima legge di Fick:

$$\Phi_{\mathrm{Ox}}(x,t) = D_{\mathrm{Ox}}\,\frac{d[C_{\mathrm{Ox}}(x,t)]}{dx}. \qquad I)\ \textit{legge di Fick} \qquad \text{(C.80)}$$

in cui $C_{ox}(x, t)$ è la concentrazione di Ox ad una distanza *x* dall'elettrodo e D_{ox} è il coefficiente di diffusione di Ox. Il coefficiente di diffusione esprime la tendenza specifica di una determinata specie chimica a migrare sotto l'effetto di un gradiente di concentrazione. Molti coefficienti di diffusione di comuni specie in soluzione sono dell'ordine di 10^{-5} cm^2/s. La dipendenza temporale di $C_{ox}(x, t)$ è data dalla seconda legge di Fick:

$$\frac{d[C_{\mathrm{Ox}}(x,t)]}{dt}. = D_{\mathrm{Ox}}\,\frac{d^2[C_{\mathrm{Ox}}(x,t)]}{dx^2} \qquad II)\ \textit{legge di Fick} \qquad (C.90)$$

La soluzione di queste equazioni è, in astratto, la funzione $C_{ox}(x, t)$, da cui il flusso alla superficie dell'elettrodo (x=0) e quindi la corrente possono essere calcolati usando le relazioni (C.80) e (C.70) rispettivamente. Tuttavia, vi sono infinite soluzioni di un'equazione differenziale, e per ottenere la soluzione appropriata ad un dato problema fisico occorre caratterizzare la funzione con delle condizioni iniziali. Le condizioni iniziali per il presente problema sono :

$$C_{Ox}(x,t) \to C_{Ox}\ ; \quad C_{Red}(x,t) \to C_{Red} \qquad \text{quando} \qquad x \to \infty$$

e

$$i(t) = nFAD_{Ox}\left(\frac{dC_{Ox}(0,t)}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{quando } t > 0$$

Si richiede cioè, come è ovvio, che $C_{Ox}(x,\ t)$ e $C_{Red}(x,\ t)$ siano tali che lontano dall'elettrodo il loro valore coincida con le concentrazioni iniziali di Ox e Red; e che il flusso di Ox all'elettrodo sia in relazione con la corrente via la legge di Faraday.
Un grafico di $C_{ox}(x,\ t)$, per il caso di un elettrodo a cui si applichi il modello della diffusione semilineare infinita, in funzione della distanza dall'elettrodo (x), a vari tempi di elettrolisi regolarmente scanditi, si può vedere in Fig.C4 (curve in nero).

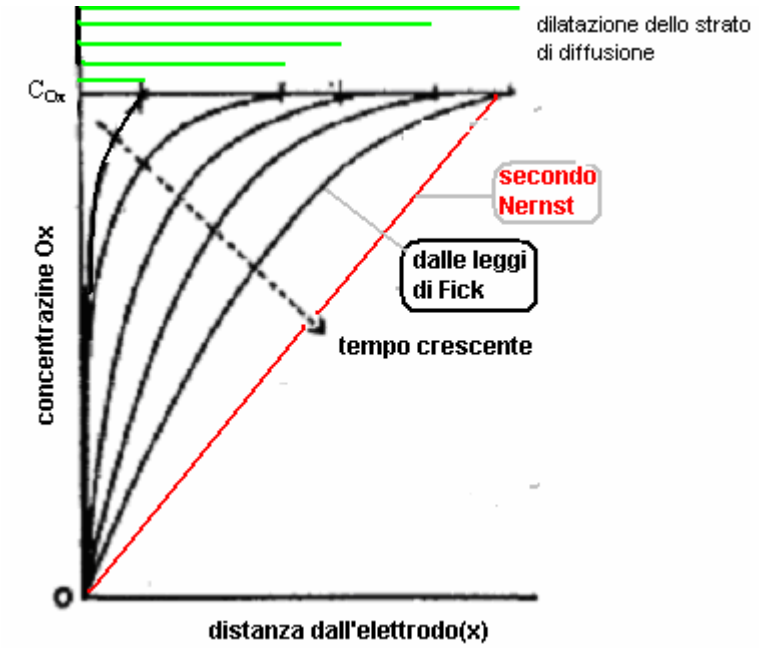


Fig.C4 Profili della concentrazione della specie Ox ridotta ad un elettrodo planare, tenuto ad un potenziale costante, al progredire del tempo di elettrolisi (curve in nero). Le barre in verde visualizzano la dilatazione dello strato di diffusione col tempo. Il segmento rosso indica l'approssimazione di Nernst del profilo di concentrazione.

Nota che immediatamente dopo l'inizio dell'elettrolisi la concentrazione di Ox, alla superficie dell'elettrodo, è ridotta ad un valore molto basso (questo perché è stato supposto che il potenziale dell'elettrodo è impostato ad un valore molto negativo e quindi $[Ox]_o$ è praticamente zero). Ancora, la regione vicino all'elettrodo interessata dalla perturbazione è assai limitata inizialmente, ma il suo spessore via via cresce al passare del tempo: cioè bisogna percorrere distanze via via maggiori dalla superficie dell'elettrodo prima di ritrovare la concentrazione C_{Ox} del corpo della soluzione; e questa distanza, che per fissare le idee non eccede alcuni micrometri, è chiamata spessore dello strato di diffusione, δ. Allora ciò che vediamo nella Fig.C4 è che lo strato di diffusione intorno all'elettrodo si dilata nel tempo, man mano che strati via via più estesi di soluzione sono depauperati della specie elettroattiva. A causa della dilatazione dello strato di diffusione il gradiente di concentrazione alla superficie dell'elettrodo diminuisce nel tempo e ciò provoca una contestuale caduta della corrente, che come si è visto sopra è data da :

$$i = nFAD_{Ox}\left(\frac{dC_{Ox}}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{(C.100)}$$

Nernst ha proposto un semplice modello, che è tuttora utile qualitativamente. In Fig.C4 noi vediamo che (dC_{Ox}/dx), ad un tempo prefissato, è una funzione di x. Cioè all'interno dello strato di diffusione il gradiente della concentrazione di Ox è variabile. Tuttavia, e specialmente per brevi tempi di elettrolisi, non è una troppo cattiva approssimazione pensare che esso sia più o meno costante, il che corrisponde ad approssimare i profili di concentrazione in Fig.C4, con dei

segmenti, come quello rosso mostrato nella figura. Nell'ambito di questa approssimazione il gradiente di concentrazione è ovunque identico all'interno dello strato di diffusione, e corrisponde alla pendenza del segmento tracciato da x=0, dove la concentrazione è $[Ox]_o$, al punto $x=\delta$ dove la concentrazione è C_{Ox}.
L'approssimazione di Nernst allora consiste nel porre :

$$\left(\frac{dC_{Ox}}{dx}\right)_{x=0} = \frac{C_{Ox} - [Ox]_o}{\delta} \qquad \text{(C.110)}$$

cosicché la corrente è :

$$i = nFAD_{Ox}\frac{C_{Ox} - [Ox]_o}{\delta} \qquad \text{(C.120)}$$

Il massimo valore della corrente è ottenuto quando nella (C.120) la concentrazione superficiale di Ox è nulla, il che in pratica si realizza quando all'elettrodo è imposto un potenziale molto più negativo del suo valore di equilibrio (questo è il caso che noi abbiamo considerato nella Fig.C4): sotto tali condizioni (*i.e.* $[Ox]_o << C_{Ox}$) la corrente è proporzionale alla concentrazione di Ox nel corpo della soluzione:

$$i = nFAD_{Ox}\frac{C_{Ox}}{\delta} \qquad \text{quando } [Ox]_o = 0 \qquad \text{(C.130)}$$

Il valore massimo della corrente, espresso dall'eq.(C.130), è chiamato *corrente limite di diffusione*, i_d. Nella relazione (C.130) noi vediamo un legame fra la corrente limite di diffusione osservata e la concentrazione della specie ridotta all'elettrodo, e comincia ad essere intuibile l'utilità analitica della voltammetria.
La relazione (C.130) fornisce un'elegante spiegazione della caduta della corrente che si può vedere in Fig.C3b: essa è da attribuire all'aumento nel tempo di δ. Confrontando l'eq.(C.130) con un certo numero di curve corrente-tempo, come quella in Fig.C3b, per differenti sostanze, Nernst trovò che lo spessore dello strato di diffusione aumenta nel tempo in maniera direttamente proporzionale alla radice quadrata del prodotto (tempo)×(coefficiente di diffusione) ed infine postulò la seguente relazione:

$$\delta = \sqrt{\pi D_{Ox} t} \qquad \text{(C.140)}$$

Per esempio un valore tipico del coefficiente di diffusione può essere $8.6*10^{-6}$ cm^2/sec e quindi lo spessore dello strato di diffusione ad un elettrodo planare è previsto essere $9*10^{-3}$ cm dopo tre secondi di elettrolisi.
Introducendo l'eq.(C.140) nella (C.130) noi otteniamo per la corrente limite di diffusione l'espressione:

$$i_d = nFAC_{Ox}\frac{\sqrt{D_{Ox}}}{\sqrt{\pi t}} \qquad \text{(C.150)} \qquad \text{equazione di Cottrel}$$

che è l'equazione della curva corrente-tempo mostrata in Fig.C3b. L'eq.(C.150) è anche nota come *equazione di Cottrel*.

C2.2- *Elettrolisi a Potenziale Controllato in Soluzioni Agitate*

Nel precedente paragrafo noi abbiamo discusso una tecnica in cui la soluzione elettrolizzata è mantenuta in quiete e la corrente è sostenuta dal trasporto per diffusione della specie elettroattiva all'elettrodo: non vi sono altri modi per Ox, se non la diffusione, per raggiungere l'elettrodo dove essa è immediatamente ridotta. In soluzioni agitate tuttavia vi è un altro modo in cui Ox può essere trasportata all'elettrodo, e questo è il trasporto per convezione, che si aggiunge al trasporto per diffusione. Le tecniche in cui vi è trasporto di massa per convezione sono dette *idrodinamiche*.

E' completamente evidente che in soluzioni agitate una maggiore quantità di Ox perverrà all'elettrodo, dove viene prontamente ridotta, ed è quindi immediatamente prevedibile un aumento della corrente rispetto al caso precedente. Inoltre, aumentando l'efficacia dell'agitazione, aumenta l'efficienza del trasporto per convezione e quindi la corrente. Ciò è perfettamente in accordo con ciò che si vede nella Fig.C3. Seguendo la logica del precedente paragrafo, noi ora siamo di fronte al problema di calcolare il flusso della specie elettroattiva sotto condizioni di trasporto che appaiono assai ardue da descrivere. Infatti per fare ciò occorre un completo modello matematico del moto della soluzione. Quasi tutti i comuni metodi di agitare una soluzioni non sono adatti alla voltammetria idrodinamica poiché creano moti del liquido, rispetto all'elettrodo, complessi e difficili o impossibili da descrivere accuratamente; ma ciò che più importa è che il moto del liquido è irriproducibile e variabile e ciò si traduce in una corrente erratica e imprevedibile.

Vi è tuttavia un modo molto elegante di suscitare un meccanismo di trasporto convettivo stabile e riproducibile, e che è praticamente il solo adoperato nelle tecniche idrodinamiche: questo consiste nell'usare un elettrodo che, per mezzo di un motore, può essere ruotato ad una predefinita velocità angolare (*elettrodo rotante*). Un tipico elettrodo rotante è costituito da un cilindro di materiale inerte, non conduttore, che serve da supporto ad un piccolo disco, di alcuni mm di diametro, fatto di platino, oro, grafite, o altro materiale che si reputi utile. Il piccolo disco costituente l'elettrodo è montato alla base del cilindro e perpendicolarmente al suo asse di rotazione. In Fig.C5 si può vedere una cella per voltammetria equipaggiata con un elettrodo rotante e particolari dell'elettrodo rotante.

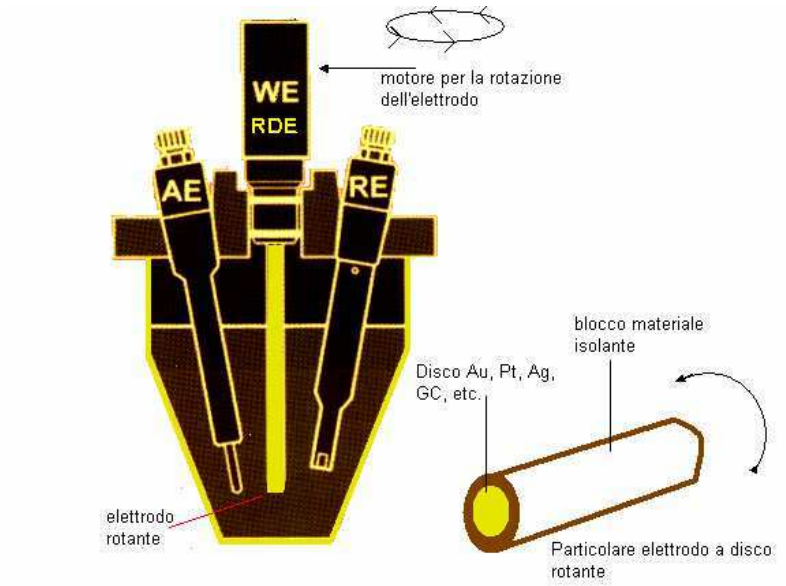


Fig.C5 Cella voltammetrica equipaggiata con elettrodo rotante (RDE) e particolare dell'elettrodo a disco rotante..

L'elettrodo rotante mantiene la soluzione uniformemente agitata producendo un vortice che risucchia la soluzione verso l'elettrodo. Sorprendentemente, però, si può provare che un sottile strato di soluzione resta solidale con l'elettrodo e ruota con esso. Così, dal punto di vista dell'elettrodo, la soluzione adiacente sembra essere stagnante e l'unico meccanismo con cui le specie elettroattive possono attraversare questo strato di soluzione adiacente all'elettrodo è per diffusione. A questo sottile strato di diffusione si applicano tutte le argomentazioni fatte nel precedente paragrafo: gradienti di concentrazione esistono all'interno di questo microscopico strato di diffusione, dove la diffusione è appunto l'unico meccanismo di trasporto di massa. D'altra parte all'esterno dello strato di diffusione non vi sono gradienti di concentrazione,

poiché essi vengono prontamente eliminati dall'uniforme movimento della soluzione. Sotto queste condizioni la dilatazione dello strato di diffusione è impossibile. Lo spessore dello strato di diffusione è determinato esclusivamente da fattori meccanici, come la velocità di rotazione dell'elettrodo, la sua forma e altro: in ogni caso per un dato elettrodo, che ruota ad una data velocità angolare, in una data soluzione, lo spessore dello strato di diffusione è indipendente dal tempo. Ciò spiega elegantemente la caratteristica delle correnti osservate agli elettrodi rotanti, che sono indipendenti dal tempo. Se ad un elettrodo rotante nella soluzione della specie riducibile Ox, viene applicato uno step di potenziale negativo, sufficiente a ridurre praticamente a zero la concentrazione superficiale di Ox (*i.e.* $[Ox]_o = 0$), dopo un breve transiente, si osserverà una corrente limite, i_L, indipendente dal tempo, che è data dall'equazione di Levich:

$$i_L = \text{costante} \times nFAD_{\text{Ox}}^{2/3}\omega^{1/2}C_{\text{Ox}} \qquad \text{equazione di Levich} \quad \text{(C.160)}$$

in cui ω è la velocità angolare di rotazione dell'elettrodo, la costante di proporzionalità ha un valore che dipende dalla viscosità della soluzione e gli altri simboli hanno il significato usuale. Un confronto fra l' equazione di Levich e l'equazione di Cottrel mostrerà la fondamentale differenza fra le tecniche idrodinamiche e quelle eseguite con soluzioni in quiete. Noi ancora vediamo nell'eq. di Levich un legame fra una corrente e la concentrazione della specie ridotta all'elettrodo, e la possibile utilità analitica della voltammetria è di nuovo indicata.
Si deve dedurre da quanto sopra detto che l'interpretazione teorica delle correnti voltammetriche, sotto condizioni idrodinamiche, è di gran lunga più ardua che l'interpretazione delle correnti esclusivamente dovute alla diffusione. Questa è la ragione del fatto che la maggior parte delle tecniche voltammetriche sono eseguite su soluzioni in quiete: ciò è sufficiente a giustificare la scelta di abbandonare a questo punto la discussione delle tecniche idrodinamiche, benché, nella pratica, esse trovino importanti applicazioni.

C2.3- *L'Elettrodo a Goccia di Mercurio (DME)*

L'elettrodo rotante del precedente paragrafo sopprime la dipendenza dal tempo della corrente, osservata durante l'elettrolisi di una soluzione in quiete, suscitando nella soluzione un secondo meccanismo di trasporto di massa della specie elettroattiva verso l'elettrodo. All'inizio del secolo scorso il prof. Jaroslav Heyrovsky, della Charles University di Praga, riuscì a raggiungere lo stesso obiettivo senza alterare il meccanismo di trasporto di massa all'elettrodo per sola diffusione. Questo, che nel suo genere è una sorta di miracolo, fu realizzato impiegando un elettrodo straordinariamente speciale, che è l'elettrodo a goccia di mercurio o DME (*Dropping Mercury Electrode*). Nella sua forma originale, che è attualmente di esclusivo interesse storico, il DME era costituito da un sottile capillare di vetro, connesso mediante un tubo flessibile ad una riserva di mercurio, come si può vedere nella Fig.C6.

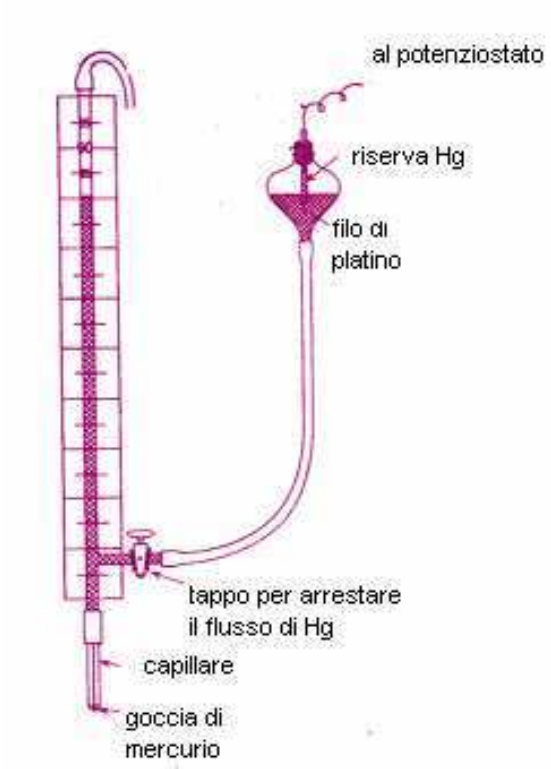


Fig.C6 Elettrodo a goccia di mercurio tradizionale
con la goccia controllata dalla gravità

Il capillare è in realtà costituito da una robusta bacchetta di vetro in cui è ricavato un condotto capillare uniforme, che può avere un diametro interno di 0.05-0.08 mm. Quando immerso in una soluzione, sotto l'effetto della gravità, dal capillare di vetro si possono veder cadere, ad intervalli cadenzati, minute gocce di mercurio. Durante la sua breve vita una goccia di mercurio può funzionare come un microelettrodo di mercurio, poiché è possibile modificare il potenziale della goccia creando un contatto fra il mercurio nella riserva e l'input del potenziostato riservato all'elettrodo di lavoro. Il gocciolamento del mercurio è così dolce e regolare che la soluzione in contatto con la goccia non è agitata e l'unico meccanismo di trasporto di massa è pur sempre la diffusione. Quando viene considerata come elettrodo, una goccia di mercurio del DME ha la particolarità di essere un elettrodo sferico di area variabile. Infatti l'area è praticamente nulla all'inizio della vita della goccia, e cresce poi regolarmente nel tempo fino a raggiungere un valore massimo, immediatamente prima della caduta. La fine della vita di una goccia corrisponde all'inizio della vita della goccia successiva, e questo ciclo si ripete immutabile producendo gocce di mercurio che sono, all'apparenza, completamente identiche a quelle già cadute. Date le ridotte dimensioni delle gocce, il consumo di mercurio non è intollerabile, e del resto il mercurio può essere riutilizzato, eventualmente dopo averlo sottoposto ad una appropriata procedura di pulizia. Infatti il mercurio utilizzato con l'elettrodo a goccia di mercurio deve essere della massima purezza, come sarà evidente più avanti. Sono state scritte letteralmente tonnellate di pubblicazioni che concernono il funzionamento di un così fatto elettrodo a goccia di mercurio: ciò perché, benché le gocce di un DME possano apparire sempre identiche, l'area della goccia e il suo tempo di vita dipendono da un gran numero di fattori che devono essere presi in considerazione per spiegare i dettagli degli esperimenti eseguiti con il DME. Tutto ciò non è di grande valore nella moderna pratica analitica: un moderno DME è un dispositivo, pur sempre costituito da un capillare connesso ad una riserva di mercurio, ma che produce gocce sempre identiche, con la stessa area e tempo di vita; in quanto il ciclo della goccia è sotto il completo controllo di un microprocessore, che attraverso un dispositivo meccanico o pneumatico, abbatte le gocce dopo un tempo predefinito e scelto dall'operatore. Una moderna cella voltammetrica equipaggiata con l'elettrodo a goccia di mercurio si può vedere nella Fig.C7.

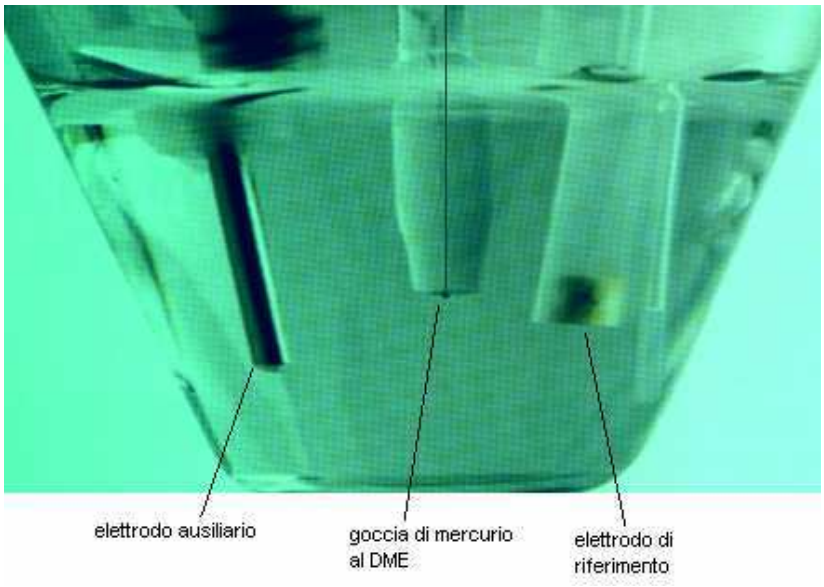


Fig.C7 Cella voltammetrica con elettrodo a goccia di mercurio

Riconsideriamo ora l'elettrolisi dei paragrafi precedenti usando

il DME come elettrodo di lavoro: al tempo t=0 applichiamo al DME un ampio step catodico di potenziale, sufficiente a ridurre a zero la concentrazione della specie Ox alla superficie della goccia. Noi introduciamo rispetto ai casi precedenti un unica differenza nell'esecuzione dell'esperimento: la corrente non viene misurata continuamente, ma solo per un breve istante immediatamente prima della caduta della goccia. Noi scegliamo di operare in questo modo per ovviare al fatto che l'area della goccia oscilla fra zero, all'inizio della sua vita, fino al valore massimo, prima della caduta, e una misura continua della corrente risulterebbe in ampie oscillazioni che corrispondono alle oscillazioni dell'area e che non sono qui di interesse. Il nostro modo di operare corrisponde a prendere una singola misura di corrente per ogni goccia, che al momento della misura ha sempre la stessa area: in definitiva la curva corrente-tempo è tracciata prendendo un punto ogni t_d secondi, essendo t_d il tempo di vita della goccia scandito dall'orologio del microprocessore. La nostra misura di corrente è in pratica sincronizzata con il ciclo della goccia.
La curva corrente-tempo al DME, ottenuta riunendo i punti delle singole misure di corrente, è assai semplice: essa è una retta parallela all'asse del tempo, situata ad un valore della corrente pari a i_d, come è mostrato in Fig.C8. i_d persiste per un tempo indefinito, nonostante che nelle condizioni descritte l'unico meccanismo di trasporto di massa al DME sia la diffusione.

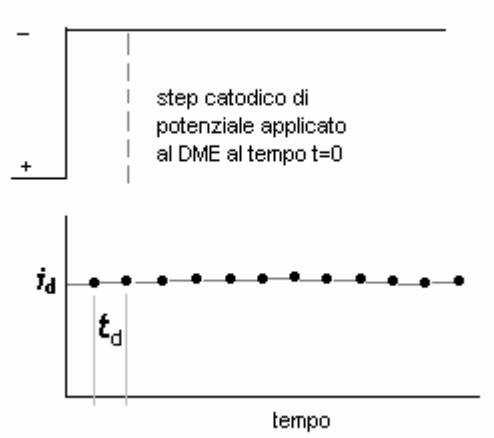


Fig.C8 Corrente al DME durante una elettrolisi a potenziale controllato.

La causa della dipendenza dal tempo della corrente, durante l'elettrolisi di una soluzione in quiete, è la dilatazione dello strato di diffusione. Alla goccia di mercurio, la dilatazione dello strato di diffusione è arrestata con la caduta della goccia, e con la goccia successiva l'elettrolisi ricomincia nuovamente, con un nuovo strato di diffusione, protraendosi sempre per lo stesso tempo t_d: al momento della misura della corrente lo spessore dello strato di diffusione è sempre lo stesso e così la corrente misurata. Il fatto è e sta che ogni punto della Fig.8 è in realtà la ripetizione indefinita della stessa misura, poiché la goccia che funziona da elettrodo in un dato momento non ha alcuna memoria di quanto avvenuto precedentemente; anzi le variazioni della corrente da una goccia all'altra sono un indice del funzionamento del DME e della ripetibilità del ciclo della goccia.
Poiché l'elettrolisi al DME avviene sotto condizioni in cui la diffusione è per assunto l'unico meccanismo di trasporto, la corrente osservata al DME, in Fig.C8, è ancora espressa dall'equazione di Cottrel, ma con la variabile tempo sostituita dal valore costante del tempo di goccia, t_d; si ha :

$$i_d = nFAC_{Ox}\frac{\sqrt{D_{Ox}}}{\sqrt{\pi\, t_d}} \qquad [Ox]_o = 0 \qquad \text{(C.170)}$$

L'eq.(C.170), come la (C.150), esprime una corrente limite di diffusione poiché noi abbiamo supposto che lo step di potenziale catodico è sufficientemente ampio da ridurre praticamente a zero la concentrazione superficiale di Ox. L'area A che appare nell'eq.(C.170) è evidentemente l'area della goccia al tempo t_d. Se la goccia si sviluppa fino al tempo t_d sotto l'effetto della

gravità, allora A deve aumentare all'aumentare di t_d. Di fatto si trova che A aumenta con $t_d^{2/3}$, e quindi in definitiva la corrente limite di diffusione al DME è :

$$i_d = \text{costante} \times nFC_{Ox}\sqrt{D_{Ox}}\, t_d^{1/6} \qquad \text{equazione di Ilkovic} \qquad (C.180)$$

L'equazione (C.180) è chiamata equazione di Ilkovic ed è una fondamentale equazione per tutti i metodi analitici basati sul DME: l'eq. di Ilkovic mostra che la concentrazione C_{Ox}, della specie elettroattiva Ox, ridotta al DME, può essere ottenuta dalla misura della sua corrente limite di diffusione.
Benché il principale vantaggio teorico del DME è di liberare gli esperimenti elettrochimici dall'effetto del tempo, esso ha, rispetto ad altri elettrodi solidi, ulteriori caratteristiche favorevoli. Queste derivano dal fatto che tutti gli esperimenti elettrochimici dipendono dalla cinetica di una reazione eterogenea di scambio elettronico fra la superficie di un metallo e una soluzione. La cinetica della reazione eterogenea è influenzata dallo stato submicroscopico della superficie, ed è estremamente difficile riprodurre la superficie di un elettrodo solido: allora due elettrodi, che all'aspetto appaiono identici, possono avere un comportamento elettrochimico affatto diverso, a causa di impercettibili variazioni dello stato della superficie. Allo stato attuale non vi è modo di assicurare che due superfici siano elettrochimicamente equivalenti e il problema della riproducibilità della superficie di elettrodi solidi, e dei trattamenti appropriati ad assicurare una tale condizione, è un argomento di vivace discussione in ambiente elettrochimico. Del resto le superfici solide si alterano frequentemente durante l'uso, o perché adsorbono facilmente vari tipi di sostanze (soprattutto organiche) dalle soluzioni in cui sono immersi durante il lavoro elettrochimico, o perché vengono aggredite chimicamente: esse quindi abbisognano di frequenti trattamenti, nel tentativo di ristabilire lo stato della superficie. Così non è per l'elettrodo a goccia di mercurio poiché le gocce espongono sempre alla soluzione una superficie estremamente riproducibile e libera da contaminazioni, essendo il tempo per cui una goccia resta a contatto con la soluzione estremamente breve.
Tutto considerato i vantaggi del DME si sono dimostrati tali che esso è certamente l'elettrodo più usato in elettrochimica: i metodi voltammetrici che impiegano come elettrodo di lavoro un elettrodo a goccia di mercurio sono detti **polarografici** e la **polarografia** ha dato negli anni un contributo rilevante alla comprensione dei fenomeni elettrochimici, che sono importanti in vari settori della chimica e delle scienze ad essa correlate, come la biologia e la geologia.
Vi è quindi ampia giustificazione al fatto che la maggior parte di ciò che è detto successivamente ricade per un verso o per l'eltro nell'ambito della polarografia.

C3- POLAROGRAFIA

C3.1- INTRODUZIONE

Nella notte dei tempi, il prof. Heyrovsky chiamava *polarogramma* una curva corrente-potenziale registrata elettrolizzando una soluzione in una cella che consisteva di un elettrodo di lavoro a goccia di mercurio (probabilmente molto simile a quello mostrato nella Fig.C6) e un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE). Durante l'esperimento, il potenziale della goccia di mercurio veniva variato linearmente fra un potenziale iniziale relativamente positivo, E_i, ed un potenziale finale relativamente negativo, E_f. Si tratta in sostanza di una scansione catodica a bassa velocità(alcuni mV/s)del potenziale del DME, come quella mostrata in Fig.C2 . Il range di potenziale accessibile al DME, che, si intende, era misurato rispetto al SCE, era limitato dal lato positivo dalla dissoluzione del mercurio dell'elettrodo (l'esatto valore del potenziale a cui comincia la dissoluzione del mercurio dipende dalla composizione della soluzione nella cella, ma è indicativamente circa 0.2 volts rispetto al SCE), e dal lato negativo dalla riduzione di H^+ a idrogeno in soluzioni acide o dell'acqua in soluzioni alcaline (ciò accade

normalmente fra -1.2 e –1.9 volts vs.SCE dipendentemente dal pH della soluzione): la finestra di potenziale che può essere esplorata con il DME è quindi ben oltre 1 volt (vedi Fig.C8) .

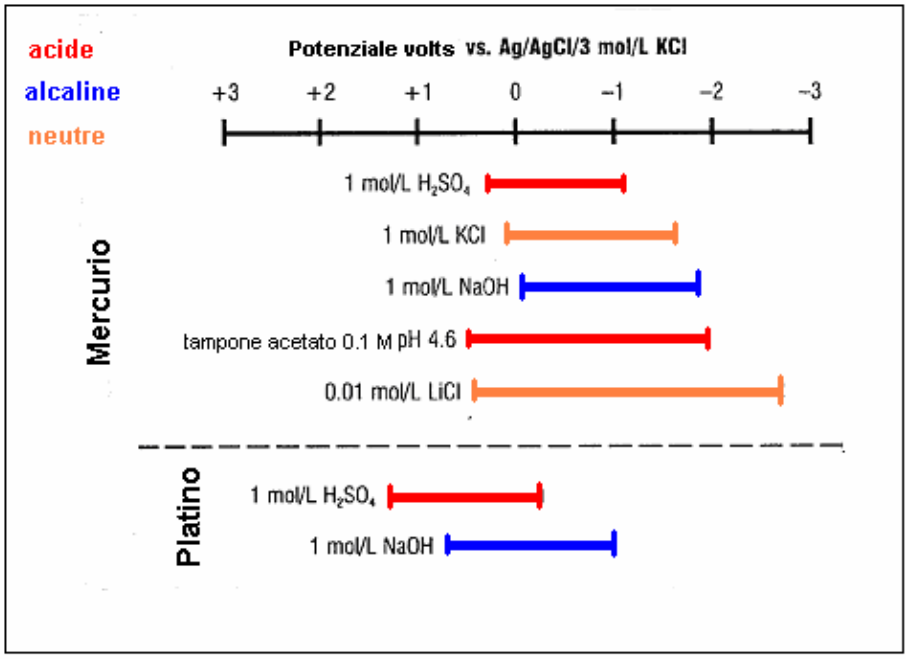


Fig.C8 Finestre di potenziale accessibili con elettrodi di mercurio in alcuni comuni elettroliti. Per confronto sono riportate le finestre del platino.
Il mercurio appare limitato dal lato positivo dei potenziali rispetto al platino a causa della dissoluzione del mercurio.
Il mercurio tuttavia non ha rivali nelle regioni di potenziale negativo a causa dell'elevata sovratensione dell'idrogeno su mercurio che ritarda la scarica di H^+.

Questo costituisce in verità un ulteriore particolare vantaggio del DME, poiché in realtà la riduzione di H^+ dovrebbe termodinamicamente cominciare a potenziali molto più positivi di quelli in effetti osservati, nel qual caso la finestra di potenziale accessibile al DME diventerebbe assai angusta, e la polarografia non avrebbe probabilmente svolto l'importante ruolo che noi conosciamo. Si tratta di un ostacolo cinetico alla riduzione di H^+ su mercurio che è conosciuto come *sovratensione dell'idrogeno* e che grandemente contribuisce alla convenienza del DME. Per diminuire la resistenza del circuito di elettrolisi una concentrazione relativamente elevata di un elettrolita inerte di elevata purezza (KCl, NaCl, KNO_3, HCl, $HClO_4$, $NaClO_4$,etc, 0.01-1 M) era aggiunta alla soluzione. In voltammetria la pratica di aggiungere alle soluzioni elettrolizzate un eccesso di un elettrolita inerte tuttora continua, in quanto essa svolge una più occulta funzione. Poiché un campo elettrico esiste nella soluzione durante l'elettrolisi, le specie elettroattive, di solito cariche, possono essere trasportate all'elettrodo di lavoro attraverso un ulteriore meccanismo che è l'*elettromigrazione*; l'elettromigrazione delle specie di interesse è soppressa in presenza di un eccesso di elettrolita inerte che trasporta il 100% della corrente, e riduce a zero il contributo dell'elettromigrazione al meccanismo di trasporto: quindi la presenza di un eccesso di un elettrolita inerte è la *conditio sine qua* su cui è basata la correttezza dell'assunzione, fatta in polarografia, che il trasporto delle specie elettroattive avviene esclusivamente per diffusione.
Inoltre, per alcuni minuti prima di iniziare l'esperimento, un flusso di azoto di elevata purezza era mantenuto attraverso la soluzione, che successivamente era accuratamente preservata dal contatto con l'atmosfera (*i.e.* la cella polarografica era ermeticamente chiusa). Questa procedura di passare azoto attraverso la soluzione, per non meno di cinque minuti, ad una velocità piuttosto sostenuta (p.e.120 bolle al minuto) è preliminare a qualunque esperimento polarografico (e voltammetrico). La ragione è semplicemente che l'ossigeno è ridotto al DME e quindi anche le modeste concentrazioni di ossigeno, normalmente presenti nelle soluzioni di laboratorio, producono elevate correnti che oscurano le correnti che si desidera osservare.
La corrente attraverso il circuito era misurata in continuo mediante un galvanometro: l'ago del galvanometro oscillava paurosamente durante l'esperimento, riflettendo le oscillazioni dell'area della goccia. Durante il ciclo della goccia la corrente praticamente cadeva a zero, immediatamente dopo la caduta di una goccia, e quindi risaliva regolarmente ad un valore massimo che era raggiunto immediatamente prima della caduta della goccia. Le oscillazioni del

galvanometro erano attenuate mediante buffer elettrici, ma ciònondimeno la completa soppressione delle oscillazioni della corrente durante la vita di una goccia era impossibile. Un polarogramma poteva quindi avere l'aspetto molto suggestivo mostrato in Fig.C9a, che è il *polarogramma dc* di una soluzione di Cd^{2+} in 1 M $HClO_4$.
Presentemente i polarogrammi sono liberati dalle oscillazioni della corrente dovute al ciclo dell'area della goccia, e si presentano assai più convenientemente nella forma di Fig.C9c.
La Fig.C9b stabilisce la relazione fra i due modi di presentare un polarogramma. Un polarogramma come quello della Fig.C9c è ottenuto misurando la corrente solo per un periodo di qualche millisecondo immediatamente prima della caduta della goccia, durante il quale si può assumere che la variazione dell'area sia trascurabile.

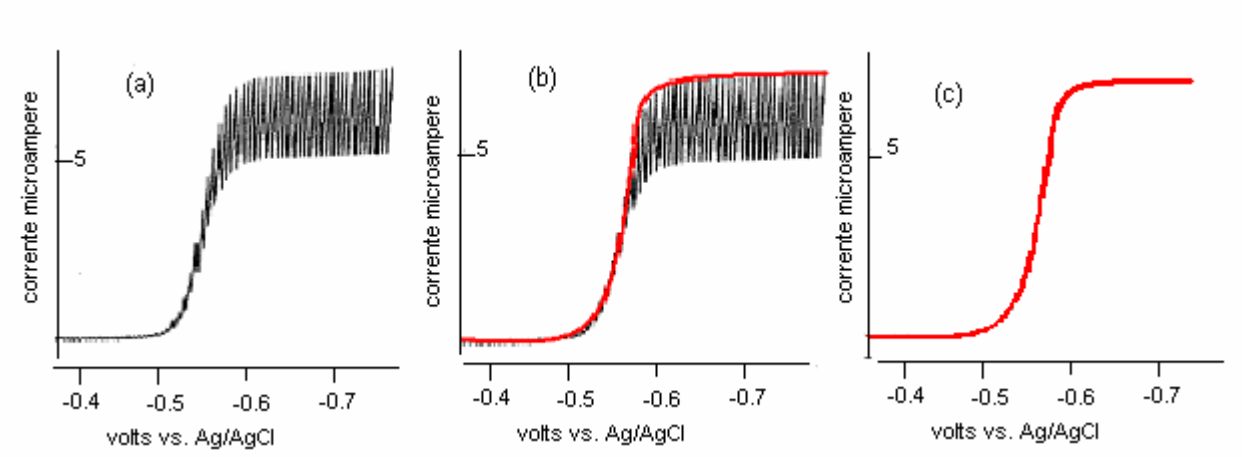


Fig.C9 Confronto fra diversi modi di presentere il polarogramma dc di una soluzione di Cd^{2+} in 1 M $HClO_4$.

Il polarogramma è in tal modo costituito da una serie di punti, uno per ogni goccia, che poi vengono riuniti con una curva. Poiché la scansione del potenziale è assai lenta (5-15 mV/s), un gran numero di punti sono misurati, cosicché non vi è alcuna perdita di accuratezza. Si deve capire che per poter fare ciò è necessario sincronizzare le misure di corrente con il ciclo della goccia, e ciò è solo possibile se il tempo di vita della goccia è esattamente noto e costante: questo in pratica richiede un controllo meccanico del ciclo della goccia, che è una opzione disponibile su tutti i moderni DME. Non occorre credere che l'innovazione introdotta per passare dalla forma del polarogramma nella Fig.C9a a quella nella Fig.C9c sia di poco conto, poiché tutte le procedure di valutazione del polarogramma sono enormemente semplificate. La polarografia dc in cui la corrente viene misurata solo per un breve periodo durante la vita della goccia è detta *a corrente campionata*. Tutte le tecniche polarografiche, presentemente, operano sul principio del campionamento della corrente.
La polarografia dc a corrente campionata ha, oltre al vantaggio sopra presentato, anche altre caratteristiche favorevoli che verranno presentate più avanti.

C3.2 ONDE POLAROGRAFICHE

Da un punto di vista analitico vi sono due tipi di informazioni che si possono acquisire da un polarogramma eseguito su una soluzione appropriatamente preparata: i) la natura delle sostanze ossidabili o riducibili al DME; ii) le concentrazione di tali sostanze.
In Fig.C10 sono presentati i polarogrammi di due soluzioni di Cr(III) in $CaCl_2$, in cui il rapporto fra le concentrazioni di cromo è 2:1. La corrente catodica dovuta alla riduzione del Cr(III) a Cr(II) ascende, a partire da un valore prossimo a zero, fino ad un valore finale, che costituisce il

plateau dell'*onda polarografica*, e che è la corrente limite di diffusione, i_d. Dal valore di i_d è possibile risalire alla concentrazione del Cr(III) nella soluzione via l'equazione di Ilkovic :

$$i_d = \text{costante} \times nFC_{Ox}\sqrt{D_{Ox}}\, t_d^{1/6} = S \times C \qquad \text{equazione di Ilkovic} \qquad (C.180)$$

in cui *S*, che è un parametro che riunisce gli effetti del tempo di goccia, del numero di elettroni coinvolti nella reazione di elettrodo e del coefficiente di diffusione dell'analita è detta *sensibilità*.

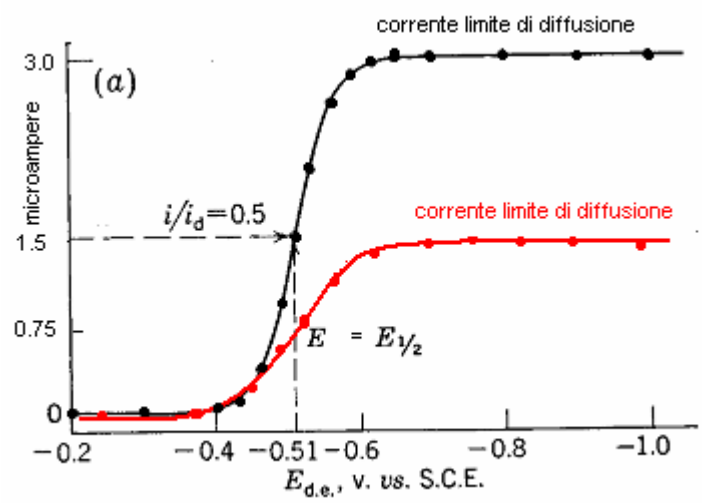


Fig.C10 Polarogrammi di due soluzioni di Cr(III) in $CaCl_2$ saturo. La corrente è dovuta alla riduzione del cromo(III) a cromo(II). La curva in rosso si riferisce ad una soluzione in cui la concentrazione del cromo è metà di quella in nero.

La sensibilità può essere determinata dai polarogrammi di soluzioni che contengono concentrazioni note dell'analita (pendenza della retta di calibrazione). L'informazione circa la natura dell'analita è ricavata dalla posizione dell'onda polarografica lungo l'asse dei potenziali: il potenziale di semionda, $E_{1/2}$, che è definito come il valore del potenziale a cui la corrente è metà della corrente limite di diffusione, è convenientemente usato per indicare la posizione dell'onda polarografica lungo l'asse dei potenziali. $E_{1/2}$ dipende dalla concentrazione della specie elettroattiva quando nella reazione di elettrodo è formata una fase pura insolubile in mercurio. Nei casi di gran lunga più frequenti in cui sia il reagente che il prodotto della reazione di elettrodo sono dissolti nella soluzione o in cui uno ione metallico è ridotto al DME con formazione di amalgama $E_{1/2}$ è virtualmente indipendente dalla concentrazione della specie elettroattiva (vedi Fig.C10). Se H^+ compare fra i reagenti o i prodotti della reazione di elettrodo la posizione dell'onda dipenderà dal pH della soluzione: in tali casi il pH della soluzione polarografata viene di norma fissato ad un appropriato valore aggiungendo un tampone.

Vi è una forte correlazione fra il potenziale standard di riduzione della coppia Ox/Red che reagisce all'elettrodo ed $E_{1/2}$: ma occorre fare delle distinzioni.

a)$E_{1/2}$ può essere previsto dal potenziale standard di riduzione della reazione di elettrodo nel caso delle ***onde polarografiche reversibili***: i)in un mezzo non complessante, $E_{1/2}$, è ad una prima approssimazione vicino al potenziale standard, tenuto tuttavia conto dell'elevata forza ionica delle soluzioni polarografate; ii) in un mezzo complessante va considerata la formazione di complessi del reagente e/o del prodotto della reazione di elettrodo, che sposta l'onda polarografica lungo l'asse del potenziale: la complessazione di una sostanza che è ridotta all'elettrodo sposta un'onda catodica a potenziali più negativi rispetto al potenziale standard (poiché la riduzione è più difficile); per contro la complessazione del prodotto favorisce la riduzione e sposta l'onda catodica nella direzione positiva; se entrambi sono complessati, l'onda si può spostare nell'una o nell'altra direzione, dipendentemente dalla forza relativa dei complessi e dalla concentrazione del legante; in definitiva la posizione di un'onda polarografica reversibile in un mezzo complessante dipende dalle costanti di formazione dei complessi di reagente e prodotto e dalla concentrazione del legante, ma, se questi sono noti, $E_{1/2}$ può essere calcolato dal potenziale standard. Ragionamenti analoghi si applicano alle onde derivanti dall'ossidazione di specie elettroattive al DME (onde anodiche).

b) Non vi è una stretta correlazione fra il potenziale standard della reazione di elettrodo e il potenziale di semionda nel caso delle **onde polarografiche irreversibili**, la cui posizione è quindi difficile da prevedere. In Fig.C11 è mostrata l'evoluzione di un'onda irreversibile nell'ipotetica onda reversibile .

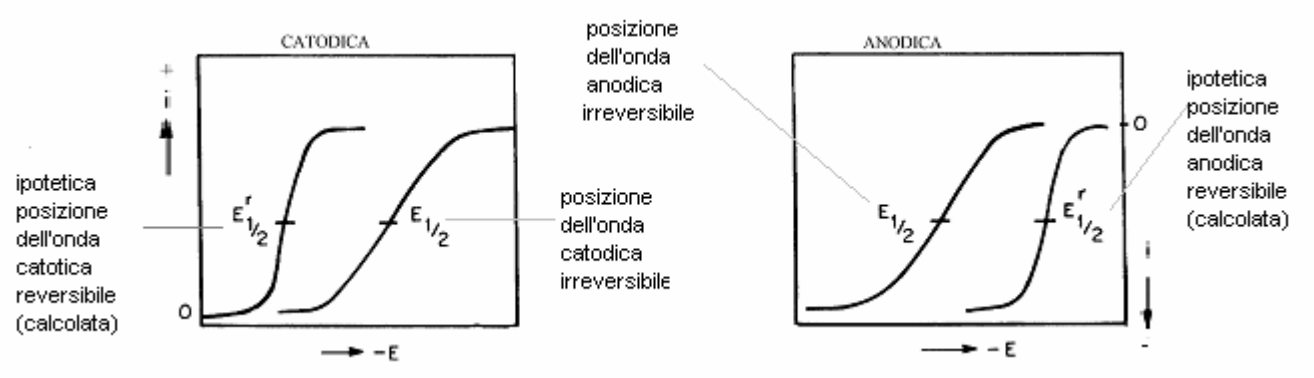


Fig.C11 Evoluzione di onde catodiche e anodiche irreversibili in ipotetiche onde reversibili. Nota il segno convenzionale delle correnti catodiche, positive, e di quelle anodiche negative : le onde anodiche giacciono per convenzione sotto l'asse delle ascisse.

Un'onda catodica irreversibile è rinvenuta a potenziali notevolmente più negativi di quelli previsti sulla base del potenziale standard della reazione di elettrodo, e l'ascesa della corrente lungo un'onda irreversibile è più lenta; un tipico esempio di questo stato di cose è la riduzione di H^+ che dovrebbe produrre un'onda catodica a potenziali vicini a –0.2 volts vs.SCE e che invece è rinvenuta a potenziale molto più negativi (oltre –1 volt dipendentemente dal pH della soluzione). Per contro e simmetricamente, un'onda anodica irreversibile, cioè generata dall'ossidazione di una sostanza elettroattiva, è rinvenuta a potenziali più positivi di quanto atteso in base al potenziale standard della reazione di elettrodo. Misure accurate delle correnti consentono in generale di decidere se un'onda è reversibile o irreversibile sulla base della forma.

Noi abbiamo già menzionato che la reversibilità o irreversibilità di una reazione elettrodica, ad un dato elettrodo di lavoro, allude alla velocità della reazione eterogenea di scambio elettronico alla superficie dell'elettrodo. La velocità della reazione elettrodica è caratterizzata attraverso una costante eterogenea di velocità che è indicata con k_s, ed è di norma espressa in centimetri su secondi (nota che k_s ha le stesse dimensioni di una velocità cinematica) . La scala del tempo in polarografia dc è scandita dal tempo di vita della goccia, t_d, e la condizione per la reversibilità di una reazione elettrodica al DME è :

$$k_s >> \sqrt{\frac{D}{t_d}} \qquad \text{(C.190)}$$

in cui D è il coefficiente di diffusione della sostanza che reagisce all'elettrodo. Dalla (C.190) si può dedurre, usando valori tipici del coefficiente di diffusione e del tempo di goccia, che una reazione di elettrodo (e quindi la corrispondente onda polarografica) appaiono reversibili in polarografia dc quando il valore di K_s è al di sopra di circa 10^{-2} cm/s. Nella Tab.C1 sono riportati i valori delle costanti eterogenee di velocità su mercurio per alcune comuni reazioni di elettrodo; nota l'alto grado di reversibilità delle reazioni di elettrodo:

$Cd^{2+} + 2e = Cd$(amalgama) $\qquad$ $Pb^{2+} + 2e = Pb$(amalgama)

Reazione di elettrodo	Temperatura °C	elettrolita di supporto	K_s cm/sec
Bi(III)/Bi	25	1 M $HClO_4$	3.0×10^{-4}
Bi(III)/Bi	26	1 M HCl	2
Cd(II)/Cd	22	1 M $NaClO_4$	2.3
Cd(II)/Cd	22	0.5 M HCl	0.17
Cu(II)/Cu	25	1 M KNO_3	4.5×10^{-2}
Pb(II)/Pb	22	1 M KCl	0.2
Tl(I)/Tl	22	1 M KCl	0.15
Zn(II)/Zn	20	1 M KNO_3	3.5×10^{-3}
Zn(II)/Zn	25	1 M NaOH	7.4×10^{-5}
Cr(III)/Cr(II)	20	1 M KCl	1.0×10^{-5}
Eu(III)/Eu(II)	20	1 M KCl	2.1×10^{-4}
Fe(III)/Fe(II)	20	0.5 M K_2 Ossalato	>1
V(III)/V(II)	20	1 M $HClO_4$	5.0×10^{-3}
Ti(IV)/Ti(III)	20	1 M acido tartarico	9.0×10^{-3}

Tab.C1 Costanti eterogenee di velocità su mercurio di alcune comuni reazioni di elettrodo.

Fin qui noi abbiamo presentato onde polarografiche catodiche, che sono registrate quando la soluzione polarografata contiene una certa concentrazione della forma ossidata Ox della coppia Ox/Red , e onde anodiche, che compaiono quando nella soluzione polarografata vi è la forma ridotta Red. E' del resto possibile avere nella soluzione polarografata entrambe le forme di una coppia redox, cosicché il polarografo registra una curva corrente potenziale che ha una componente catodica, che è rappresentata al di sopra dell'asse dei potenziali, e una componente anodica, che è rappresentata al di sotto dell'asse dei potenziali (correnti negative). Per esempio chinone/idrochinone sono una coppia redox connessa via la reazione di elettrodo :

Chinone + 2e + $2H^+$ = idrochinone

Si può polarografare una soluzione che contiene solo il chinone, una soluzione che contiene solo idrochinone o anche una soluzione che contiene una miscela dei due. La Fig.C12 mostra le curve polarografiche ottenute nei tre casi ed alcune correlazioni.

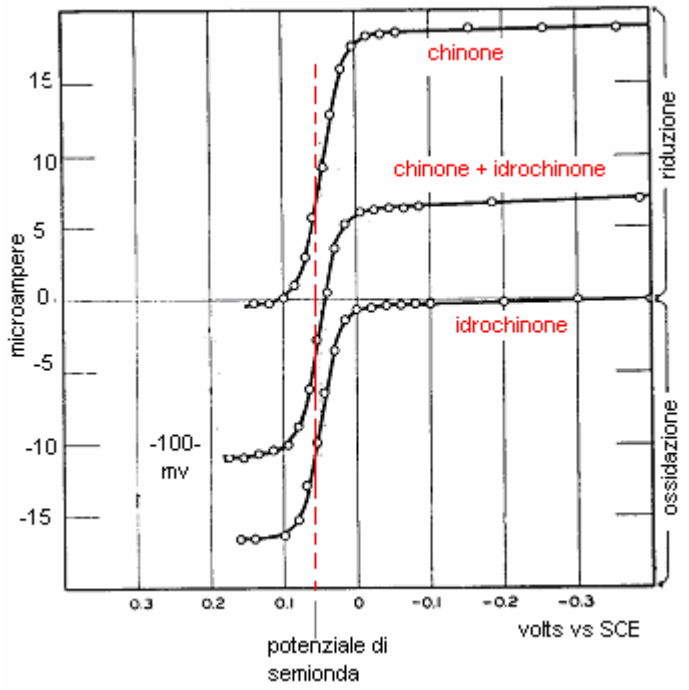


Fig.C12 Onde polarografiche reversibili di chinone, idrochinone e una miscela dei due in soluzione tamponata a pH 7.

Si può vedere dalla Fig.C12 che il potenziale di semionda è all'incirca 0.05 volts, indipendentemente se esso è

valutato dall'onda anodica, dall'onda catodica o dall'onda catanodica: questo è perché la reazione di riduzione del chinone all'elettrodo di mercurio è reversibile. Infatti la coincidenza dei potenziali di semionda dell'onda anodica e dell'onda catodica è uno dei più sicuri criteri di reversibilità della reazione di elettrodo. La Fig.C13 presenta schematicamente la correlazione fra i vari tipi di onde.
La Fig.C13.1 si riferisce ad una coppia Ox/Red reversibile : se solo Ox è presente nella soluzione allora il polarogramma è quello segnato con (a); il polarogramma segnato con (b) sarebbe ottenuto se la soluzione polarografata contenesse uguali concentrazioni di Ox e Red, ciascuno ad una concentrazione pari alla metà di quella usata in (a): quando la soluzione contiene uguali concentrazioni di Ox e Red, il polarogramma intercetta l'ascissa in un punto che è $E_{1/2}$ (il potenziale di semionda di un'onda catanodica è definito come il potenziale a cui la corrente è la media della corrente limite catodica, positiva, e della corrente limite anodica, negativa); il polarogramma (b) rappresenta l'onda anodica che è invece ottenuta se solo Red [ad una concentrazione pari a quella di Ox in (a)] fosse inizialmente presente nella soluzione. Osserva come nel caso reversibile il potenziale di semionda sia identico, indipendentemente dal tipo di onda da cui è valutato.

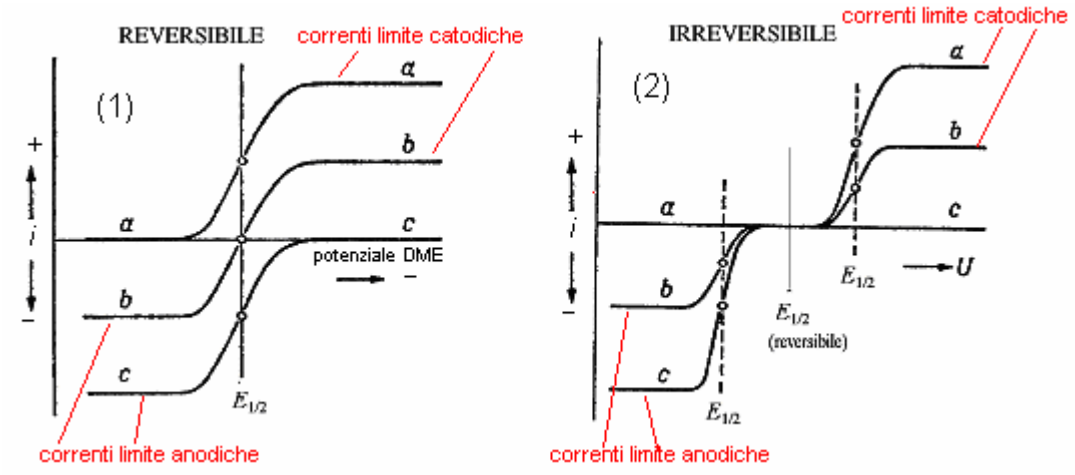


Fig.C13 Onde catodiche, anodiche e catanodiche reversibili (1) e irreversibili (2) della generica coppia Ox/Red.

La Fig.C13.2 presenta le stesse situazioni di Fig.C13.1 ma sotto l'assunto che la reazione al DME sia irreversibile. In accordo con quanto detto in precedenza la componenente catodica dell'onda (affetta da una sovratensione negativa) è spostata a potenziali più negativi rispetto alla posizione presunta, che essa avrebbe se la reazione di elettrodo fosse reversibile; in maniera simmetrica la componente anodica è rinvenuta a potenziali più positivi (le sovratensioni anodiche sono infatti sempre positive): naturalmente il potenziale di semionda è diverso a seconda se determinato dalle componenti catodiche o anodiche ; vi è inoltre una più o meno vasta regione di potenziale compresa fra la componente catodica e quella anodica di un'onda catanodica irreversibile in cui la corrente è praticamente nulla. In pratica, nel caso irreversibile tutto appare come se le due forme Ox e Red non appartenessero alla stessa coppia redox. Del resto la differenza fra il potenziale di semionda determinato dall'onda di riduzione di Ox, e quello determinato dall'onda di ossidazione di Red, può essere usato come una misura della irreversibilità della reazione di elettrodo. Per molte reazioni irreversibili è possibile osservare o solo la componente catodica o solo quella anodica : per esempio se si osserva la riduzione irreversibile di Ox al DME, può succedere che l'onda corrispondente all'ossidazione di Red sia spostata a potenziali così positivi da essere al di fuori della finestra di potenziale accessibile al DME.
Se in una soluzione sono contemporaneamente presenti diverse sostanze che possono essere ossidate o ridotte al DME l'aspetto del polarogramma dc e la sua valutazione possono diventare più complicate. La Fig.C14 è il polarogramma di una soluzione che contiene 1 mM ognuno di Tl^{+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} in 0.1 M KCl.

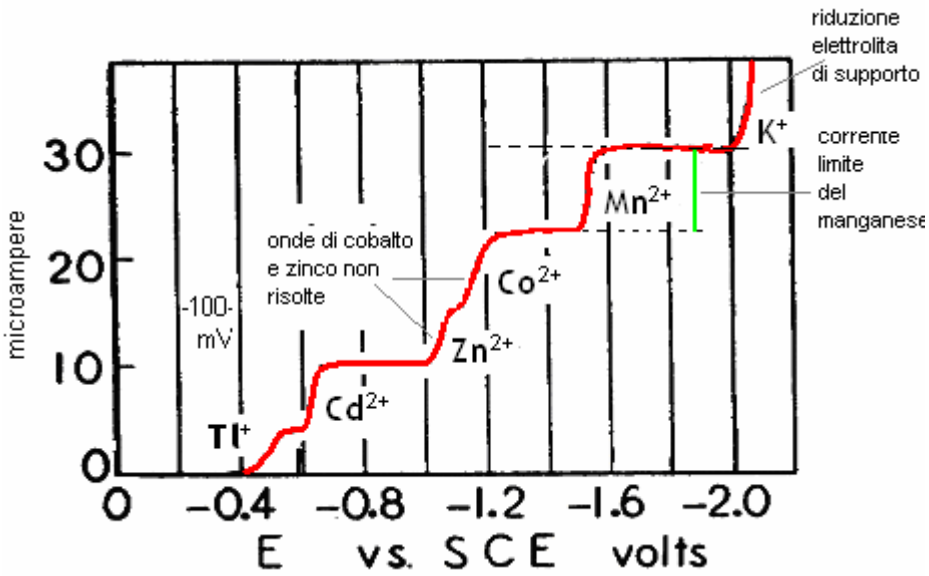


Fig.C14 Polarogramma di una soluzione 1 mM di Tl^{+},Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} in 0.1 M KCl

Le onde polarografiche si susseguono sovrapponendosi: ciascuna onda ascende sulla corrente limite dell'onda precedente. La corrente limite corrispondente ad una particolare sostanza deve essere determinata estrapolando la correnente limite dell'onda precedente, come è mostrato per il Mn^{2+} in figura. Questa caratteristica sovrapposizione delle onde polarografiche è, da un punto di vista analitico, uno svantaggio, poiché rende difficoltosa la precisa valutazione della corrente limite, che è il parametro di interesse. Sotto questo aspetto la polarografia dc si distingue dalla maggioranza dei metodi strumentali in cui di norma il segnale analitico di ciascuna specie si origina da una comune linea di base. Due onde polarografiche non vengono risolte, e danno origine a quella che appare una singola onda, al diminuire della differenza fra i potenziali di semionda (nella figura le onda di Zn^{2+} e Co^{2+} sono imperfettamente risolte e la valutazione delle corrispondenti correnti limite è piuttosto incerta). In generale, una differenza di 90-120 mV fra ipotenziali di semionda garantisce una sufficiente risoluzione, ma una piccola onda susseguente ad un' onda prominente di una sostanza presente a concentrazione relativamente alta, è un caso particolarmente sfavorevole dal punto di vista della valutazione della corrente limite. Che, in tal caso, risulta dalla differenza fra due correnti molto elevate ed è quindi affetta da una grossa imprecisione relativa. Si può vedere che nelle condizioni della Fig.C14 la finestra di potenziale esplorabile è limitata sul lato negativo dalla riduzione del K^{+} dell'elettrolita di supporto. L'onda del potassio è così alta, a causa dell'elevata concentrazione di K^{+} presente, da occultare tutte le eventuali correnti di specie che si riducono a potenziali più negativi di quello a cui inizia la riduzione del potassio. La riduzione dei metalli alcalini su mercurio è favorita dalla formazione di amalgama. In soluzioni acide il polarogramma è per contro chiuso con la salita finale della corrente dovuta alla riduzione di H^{+}.
La Fig.C15 è il polarogramma di una soluzione 0.1 M di KNO3 saturata di aria. La doppia onda osservata è dovuta all'ossigeno, che prima è ridotto ad acqua ossigenata e quindi ad acqua al DME:

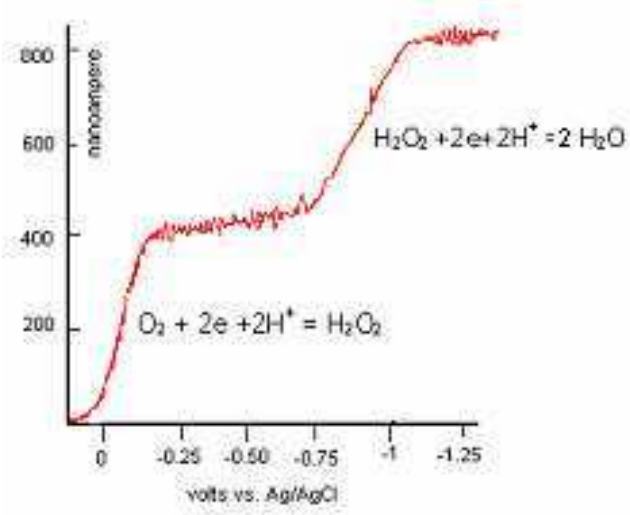


Fig.C15 Polarogramma di 0.1 M KNO_3 saturo di aria.

La Fig.C15 è qui presentata per giustificare il fatto che le soluzioni sottoposte ad analisi polarografica devono essere completamente deossigenate con un flusso di azoto prima di registrare il polarogramma; si può tuttavia anche arguire che l'ossigeno dissolto in una soluzione può essere determinato polarograficamente.

C3.3- LA NATURA DELLA CORRENTE AL DME

Il risultato dell'esperimento polarografico consiste nella curva corrente-potenziale misurata mentre il potenziale dell'elettrodo a goccia di mercurio è modificato sistematicamente e lentamente all'interno di un range prestabilito. Per la maggior parte, la corrente osservata a ciascun potenziale è una corrente di elettrolisi, che è quindi sostenuta dall'ossidazione o dalla riduzione di una o più specie elettroattive presenti nella soluzione. Come menzionato precedentemente le correnti di elettrolisi seguono la legge di Faraday e così non sorprende che esse siano chiamate *correnti faradiche*, i_F.
La necessità di classificare una corrente come faradica fa sorgere il sospetto che vi sia la possibilità di produrre al DME correnti non faradiche. Che le cose stiano in effetti in questo modo è subito dimostrato. Se uno misura il polarogramma di una soluzione che non contiene specie elettroattive, come potrebbe essere una soluzione che contiene solo l'elettrolita di supporto, per esempio 0.1 M potassio cloruro, ci si aspetterebbe, in assenza di reazioni all'elettrodo, di osservare una corrente identicamente nulla. Il fatto è e sta che una, sebbene piccola, corrente è osservata anche in assenza di reazioni all'elettrodo. Ciò è mostrato in maniera esplicita nella Fig.C16.

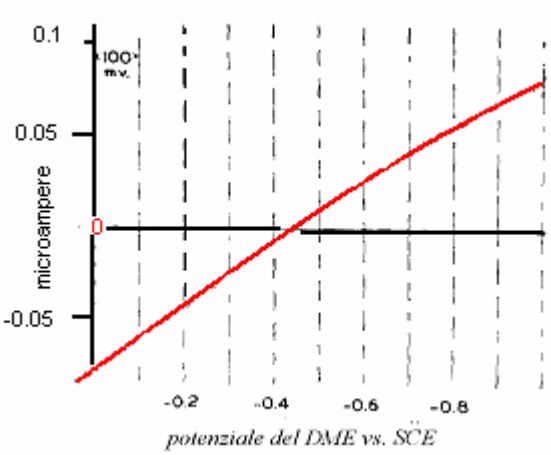


Fig.C16 Polarogramma di 0.1 M potassio cloruro dimostrante la corrente di carica al DME.

La corrente polarografica mostrata in Fig.C16, che non è dovuta a reazioni elettrochimiche al DME, è nota come *corrente di carica*, i_c. Allora la corrente totale osservata durante la misura di un polarogramma, i_T, deve essere pensata come la somma di due contributi, cioè :

$$i_T = i_F + i_c \qquad \text{(C.200)}$$

La presenza di una corrente non faradica nel polarogramma costituisce un grave inconveniente. Infatti tutte le applicazioni e usi della polarografia sono basati sulla componente faradica della corrente (*i.e.*la corrente che appare nell'equazione di Ilkovic è la corrente faradica), e la corrente di carica è trattata alla stregua di una corrente interferente, che ostacola la misura del segnale analitico. Quindi la corrente di carica deve essere sottratta, o meglio, se possibile, eliminata strumentalmente, dalla corrente misurata per ottenere la corrente faradica. Al diminuire della concentrazione della specie elettroattiva, la corrente faradica invariabilmente diminuisce: vi è una concentrazione della specie elettroattiva al di sotto della quale la corrente faradica si perde nella corrente di carica, e nessuna misura della corrente faradica è possibile al di sotto di tale concentrazione.
Da un punto di vista analitico la capacità di discriminare contro la corrente di carica è di ovvio valore, poiché diminuisce la concentrazione minima di una sostanza che può essere determinata. Molte tecniche polarografiche sono infatti state consciamente pensate nell'intento di eliminare gli indesiderati effetti della corrente di carica, e la scelta di una tecnica al posto dell'altra è basata frequentemente sulla sua capacità di discriminare contro la corrente di carica. Il controllo della corrente di carica ha come presupposto la conoscenza dei fenomeni da cui essa si origina e dei fattori che possono influenzarne il valore.
La variazione del potenziale di un elettrodo riflette una modifica della densità della carica superficiale del conduttore metallico dell'elettrodo. In pratica la differenza di potenziale

all'interfaccia elettrodo soluzione è dovuta all'accumulo di una carica elettrica q_e sulla superficie dell'elettrodo e di una carica di segno opposto nella soluzione in immediato contatto con l'elettrodo, q_S. La carica sull'elettrodo è, dipendentemente dal suo segno, costituita da un eccesso o da un deficit di elettroni. Vi è per ogni elettrodo un potenziale a cui la carica netta sul metallo è nulla: tale potenziale è chiamato ***potenziale del massimo elettrocapillare, E_m***. Il potenziale del massimo elettrocapillare è influenzato dalla composizione della soluzione di elettrodo, ma, per un elettrodo a mercurio, esso è normalmente vicino a –0.5 volts vs.SCE, che è il valore in potassio nitrato 0.1 M.
Si deve intendere da ciò che una goccia di mercurio immersa in una soluzione 0.1 M di KNO_3, a cui sia imposto un potenziale di –0.5 volts rispetto al SCE, non reca una carica netta sulla sua superficie. Ciò si può estendere approssimativamente anche a soluzioni diverse da 0.1 M KNO_3, tenendo però presente che esiste una classe di sostanze, dette per l'appunto *elettrocapillari attive*, che hanno un enorme effetto sul valore di E_m, anche se presenti a concentrazioni relativamente basse : la famiglia delle sostanze elettrocapillari attive include un certo numero di anioni che formano complessi con il mercurio (*i.e.* I^-, CN^-, S^{2-}) e molte sostanze organiche (*i.e.* ammine, alcoli, eteri). Ad ogni buon conto, qualunque possa essere E_m in un dato caso, la goccia di mercurio reca una carica positiva netta a potenziali più positivi di E_m , e per contro un eccesso di elettroni ed una carica negativa netta a potenziali più negativi del massimo elettrocapillare. La carica netta sullo strato di soluzione in immediato contatto con l'elettrodo è sempre opposta a quella dell'elettrodo, cosicché: $q_e = -q_S$: la carica netta nella soluzione è costituita da un eccesso di cationi o di anioni. Questo è il *doppio strato* che costituisce l'*interfaccia elettrodo/soluzione*. Il doppio strato ha evidentemente molto in comune con il *capacitore*. Questo è un elemento circuitale costituito da due facce di materiale conduttore, di area *A* , recanti cariche elettriche di segno opposto, $+q$ e $-q$, separate da un dielettrico. Fra le due facce di un capacitore esiste una diffferenza di potenziale, *V*, che dipende dalla carica, *q*, sulle facce del capacitore, attraverso la relazione:

$$q = V \times C \times A \qquad \text{(C.210)}$$

in cui *C* è detta capacità specifica (*i.e.* per unità di area) del capacitore. Se si assimila il doppio strato ad un capacitore di capacità specifica *C'* allora si può estendere l'eq.(C.210), *mutatis mutandis*, ad un elettrodo.
Si ha :

$$q_e = C'*A*(E - E_m) \qquad \text{(C.220)}$$

L'eq.(C.220) rende conto del fatto che la carica sulla goccia di mercurio è nulla quando il potenziale del DME coincide con il massimo elettrocapillare, è positiva quando *E* è più positivo di E_m e per contro è negativa quando *E* è più negativo di E_m. E' da aspettarsi che la capacità del doppio strato di cariche sia molto bassa, in quanto noi sappiamo che solo un minuta carica è necessaria per modificare il potenziale di un elettrodo. Finalmente, per mutare il potenziale di un elettrodo, è necessaria una corrente il cui solo fine è quello di realizzare la necessaria e contestuale variazione della carica sull'elettrodo: questa è l'origine della corrente di carica, che quindi ben merita tale nome. Per imporre un dato potenziale ad un elettrodo di area costante è solo necessario un breve impulso di corrente che si esaurisce prima di poter essere osservato. Tuttaltro nel caso del DME, che avendo una superficie continuamente crescente, ha bisogno di una corrente continua per mantenere sulla goccia una densità di carica adeguata al potenziale imposto.
Ciò si vede agevolmente e puntualmente differenziando primo e secondo membro dell'eq.(C.220) rispetto al tempo e tenendo conto che $i_c = -dq/dt$. Si ha :

$$-\frac{dq}{dt} = i_c = C'(E_m - E)\frac{dA}{dt} - C' \times A \times \frac{dE}{dt} \qquad \text{(C.230)}$$

Secondo l'eq.(C.230) vi sono due possibili cause della corrente di carica: i) la variazione di area dell'elettrodo; ii) la variazione di potenziale dell'elettrodo. La scansione del potenziale in polarografia dc è fatta lentamente e d*E*/d*t*(= alcuni mV/s) è così piccolo che il secondo termine a destra dell'eq.(C.230) è trascurabile (warning: questa approssimazione non si applica ai metodi polarografici che usano elevate velocità di scansione). Per contro il primo termine a destra dell'eq. (C.230), che è nullo per gli elettrodi solidi di area costante, è responsabile di quasi il 100% della corrente di carica al DME. In polarografia dc allora la corrente di carica è data dalla relazione (C.240):

$$i_c = C'(E_m - E)\frac{dA}{dt} \qquad \text{(C.240)}$$

E' ora facile vedere che i_c è positivo (corrente catodica) quando E è più negativo di E_m, e per contro i_c è negativo (corrente anodica) nel caso opposto. Ciò coincide perfettamente con quanto è mostrato nella Fig.C.16.
Da questa figura si può giudicare che il potenziale del massimo elettrocapillare, che coincide con l'intercetta della curva della corrente di carica con l'asse dei potenziali, è, in 0.1 M KCl, vicino a –0.5 volts vs. SCE.
Dalla Fig.C17 si può vedere che la velocità di crescita della superficie della goccia (d*A*/d*t*) non è costante durante il ciclo della goccia: la superficie aumenta rapidamente nei primi istanti di vita della goccia e poi declina per raggiungere un minimo immediatamente prima della caduta. In tal modo si può giudicare dall'eq.(C.240) che i_c diminuisce al progredire della crescita della goccia: molte moderne tecniche polarografiche basano la loro capacità di discriminare contro la corrente di carica su questa osservazione. Un esempio è la polarografia dc a corrente capionata, di cui si è precedentemente parlato: la corrente di carica è minima durante la misura della corrente, che è campionata per un tempo brevissimo (alcuni ms) immediatamente prima della caduta della goccia.

Fig.17 Variazione dell'area durante i ciclo della goccia di mercurio

Dalla Fig.C16 si può però vedere che i_c non varia linearmente con il potenziale, come previsto dall'eq.(C.240) : a differenza della capacità specifica di un capacitore, che è costante, si deve ammettere che la capacità *C'*del doppio strato è una funzione del potenziale. Nel caso di 0.1 M KCl , *C'* diminuisce apprezzabilmente a potenziali più negativi del massimo elettrocapillare (vedi Fig.C16). Del resto si trova che la capacità del doppio strato, ad un dato potenziale, dipende dalla composizione della soluzione, specialmente se sono presenti sostanze elettrocapillari attive.
A scopi analitici è necessario misurare la corrente faradica dovuta alla riduzione o ossidazione dell'analita. Ciò evidentemente richiede almeno che la corrente totale, misurata polarograficamente, sia corretta per la corrente di carica. Tuttavia ciò non è in generale

completamente sufficiente, poiché la corrente faradica totale misurata spesso non è totalmente dovuta all'analita di interesse, ma anche contiene un contributo imputabile ad impurezze ossidabili o riducibili presenti nel campione o che vi sono state introdotte, per esempio con l'elettrolita di supporto: questa corrente faradica non dovuta all'analita di interesse è detta corrente residua, i_R. La corrente residua è in origine e natura distinta dalla corrente di carica, anche se produce da un punto di vista analitico difficoltà paragonabili. Tenedo conto della possibile interferenza di correnti residue, per gli scopi della presente trattazione conviene pensare la corrente totale misurata al DME come la somma di tre contributi: i) la corrente faradica dovuta all'analita, che è il segnale di interesse; ii)la corrente di carica; ii) la corrente faradica residua. Quindi :

$$i_T = i_F + i_c + i_R \qquad \text{(C.250)}$$

Si deve capire da ciò che un'onda polarografica deve essere appropriatamente analizzata per quantificare ed eventualmente correggere per gli indesiderati effetti della corrente di carica e della corrente residua.

C3.4- VALUTAZIONE ANALITICA DELLE ONDE POLAROGRAFICHE.

In polarografia dc il segnale analitico ascende da una corrente di base(background) che è costituita: i) dalla corrente di carica e dalla corrente residua: questo è il caso di un'onda isolata o della prima onda di un'onda multipla; ii) dalla corrente di carica, dalla corrente residua e dalle correnti limite di tutte le onde precedenti: vedi Fig.14. In entrambi i casi la misura del segnale analitico richiede una valutazione del background da cui si origina (*i.e.* la corrente faradica dell'analita va misurata dalla differenza fra la corrente totale ed il background). Nel primo caso vi sono due comuni modi, illustrati nella Fig.C18, in cui il background viene valutato. Nella Fig.C18a il beckground viene identificato con il polarogramma di un bianco preparato *ad hoc*. Per risultati accurati con questo metodo occorre preparare un bianco del tutto simile al campione eccetto, ovviamente, che non deve contenere l'analita: ciò è in molti casi difficile o addirittura impossibile, ed in ogni caso poco pratico. Per cui il metodo è principalmente adoperato con campioni molto puliti quando si può adoperare un bianco che è costituito dal solo l'elettrolita di supporto. Il software dei moderni sistemi polarografici può acquisire il polarogramma del bianco, sottrarlo automaticamente da quello del campione e visualizzare direttamente il polarogramma corretto per il background.

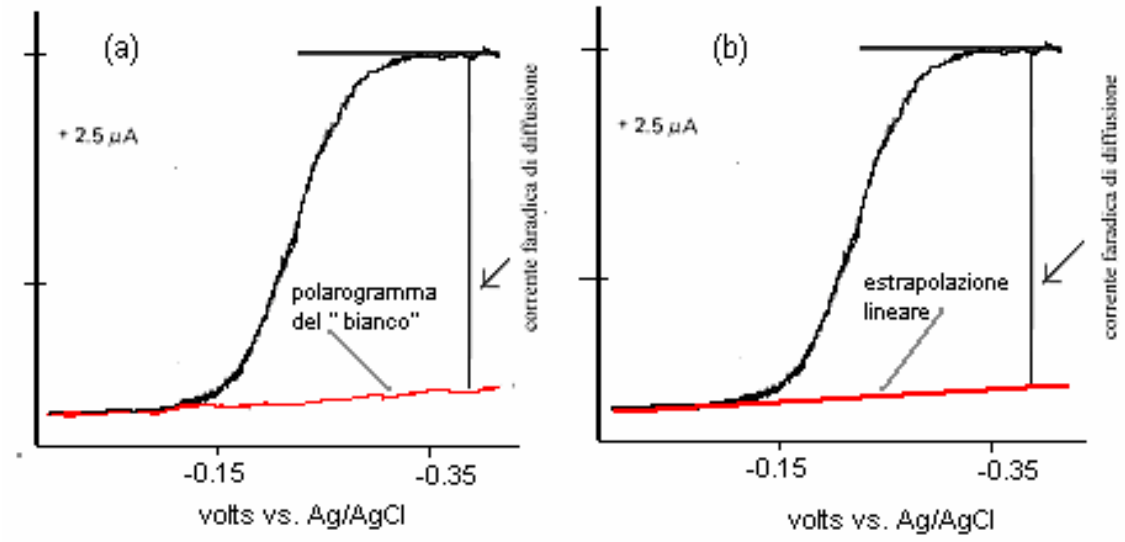


Fig.C18 Polarogrammi di 1mM Fe(III) in ossalato. Valutazione della corrente limite di diffusione del ferro a)col metodo del bianco; b)col metodo delle tangenti.

Nella Fig. C18b è dimostrato il *metodo delle tangenti*, che consiste nell'identificare il background con una retta che estrapola alla regione della corrente limite dell'analita l'andamento della corrente prima della comparsa dell'onda: naturalmente non vi è nessuna giustificazione per una tale assunzione, ma la pratica dimostra che i risultati, eccetto casi particolari, sono attendibili. Quest'ultimo metodo è in pratica il solo applicabile nel caso di onde multiple, come quella della Fig.14 : in questo caso non vi è alternativa ad identificare il background con una retta che estrapola l'andamento della corrente limite dell'onda precedente. Nella polarografia dc convenzionale la corrente di carica e quella residua generalmente mascherano la corrente faradica dell'analita quando la concentrazione di quest'ultimo scende nella regione fra 10^{-5} e 10^{-6} M. Concentrazioni al di sopra di circa 10^{-4} M sono valutabili accuratamente, e incertezze nella valutazione del background difficilmente possono provocare errori seri. La Fig.19, che è il polarogramma di $5*10^{-6}$ M Cu(II) in 1 M $NaNO_3$, dimostra tuttavia la delicatezza del problema della valutazione di una piccola onda su un background inclinato, alle più basse concentrazioni di analita determinabili.

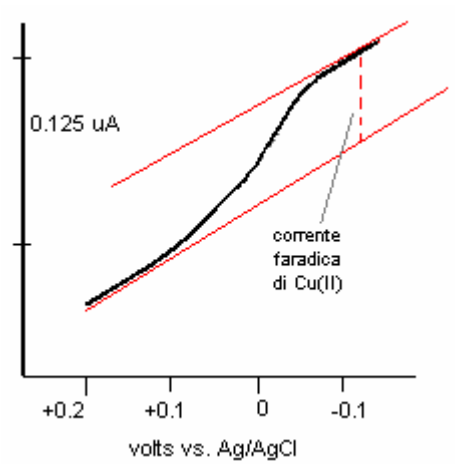


Fig.19 Polarogramma dc di $5*10^{-6}$ M Cu(II) in 1 M $NaNO_3$.

In base all'equazione di Ilkovic la corrente limite di diffusione attribuita ad un particolare analita, i_d , dipende linearmente dalla sua concentrazione :

$$i_d = S \times C_{analita} \qquad (C.180)$$

in cui S, che è la *sensibilità*, è una costante per un dato analita se la temperatura e tutti i parametri con cui viene acquisito il polarogramma (principalmente il tempo di goccia che regola l'area della goccia e l'ampiezza dello strato di diffusione) sono tenuti costanti. La sensibilità è determinata polarografando soluzioni che contengono concentrazioni accuratamente note di analita (standards): la concentrazione dell'analita nel campione analizzato è quindi ottenuta dividendo la corrente limite misurata per la sensibilità. Normalmente sia il campione che gli standards sono polarografati almeno due volte e i valori medi delle correnti sono adoperati per il calcolo.

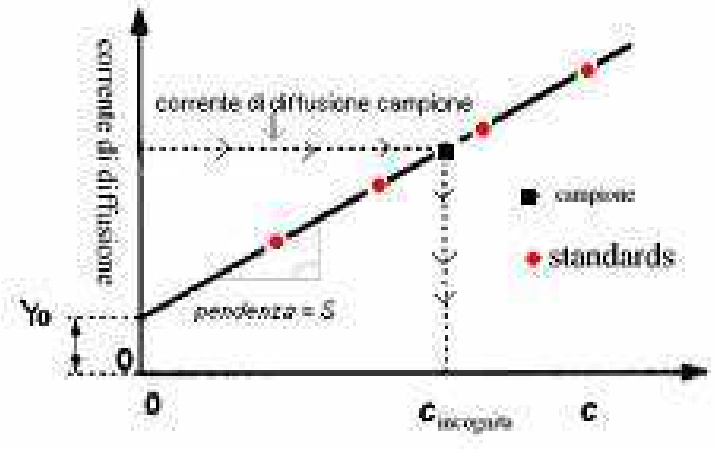


Fig.C21 Illustrazione del metodo della retta di calibrazione e determinazione grafica della concentrazione di un analita dalla sua corrente limite

L'analisi dei dati può essere fatta numericamente o graficamente. La procedura grafica consiste nel costruire
(su carta o meglio su un foglio grafico elettronico) un diagramma di punti i_d vs. $C_{standard}$, attraverso cui viene passata una retta di calibrazione che interpola i punti sperimentali: la corrente di diffusione di un campione incognito individua sulla retta di calibrazione un punto la cui ascissa coincide con la concentrazione dell'analita. La procedura è visualizzata in Fig.C21. Per ottenere risultati accurati con questo metodo è necessario che la matrice del campione e degli standards siano per quanto possibile identiche: al minimo gli standards e il campione incognito devono contenere lo stesso elettrolita alla stessa concentrazione.
La retta di calibrazione polarografica dovrebbe passare per zero: tipicamente un valore di Y_o significativamente diverso da zero, come in Fig.C21, indica una mancata o inadeguata correzione per il background; questo non necessariamente produce un errore, a patto che il background residuo sia lo stesso nel campione e negli standards (cosa peraltro molto difficile da accertare). E' inoltre consigliabile misurare almeno uno standard a concentrazione più alta ed almeno uno a concentrazione più bassa di quella del campione, in modo che il calcolo della concentrazione dell'analita corrisponda ad un'interpolazione lungo la retta di calibrazione (piuttosto che ad una estrapolazione, che è meno certa).
Campioni che hanno una matrice complessa sono analizzati più accuratamente con il *metodo delle aggiunte standard*, che è il metodo di default in polarografia dc e non.
La procedura è come segue. Un volume V_o del campione, appropriatamente preparato aggiungendo l'elettrolita di supporto, un tampone se richiesto, etc., è alloggiato nella cella polarografica: la concentrazione incognita dell'analita nella soluzione nella cella sia C_o. Il campione è quindi polarografato due o più volte e la corrispondente corrente limite media sia i_d^o .
In un grafico corrente-concentrazione come quello in Fig.C21, il punto di ordinata i_d^o ed ascissa 0 rappresenta il campione.

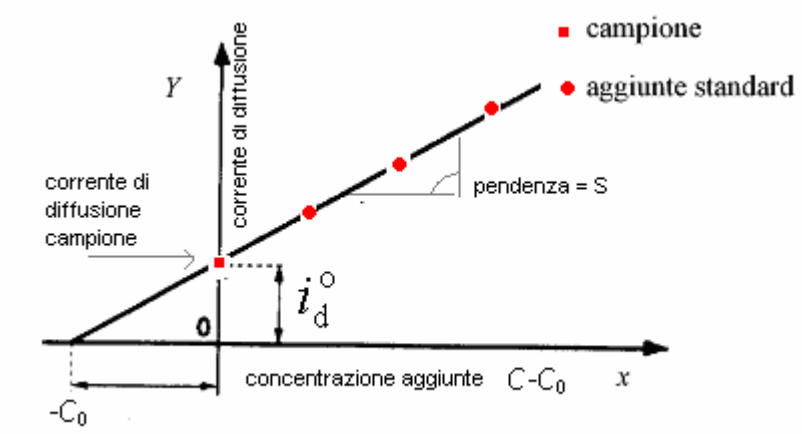


Fig.C21 Illustrazione del metodo delle aggiunte standard. L'intercetta della retta delle aggiunte standard con l'asse delle *x*, cambiata di segno, è uguale alla concentrazione incognita dell'analita nella cella all'inizio della procedura analitica.

Alla soluzione nella cella sono quindi aggiunti in successione due o più piccoli volumi, V_a, di una soluzione standard relativamente concentrata dell'analita: come indicazione, nella soluzione standard la concentrazione dell'analita può essere circa 100 volte C_0, cosicchè per raddoppiare la concentrazione dell'analita nella cella, e la corrispondente corrente limite, è richiesta l'aggiunta di un volume V_a= 0.01V_o ; ciò implica che, entro qualche percento, il volume della soluzione nella cella, come pure la concentrazione dei vari (e in genere sconosciuti componenti della matrice)

possono essere considerati costanti e così tutti i fattori che possono influenzare il polarogramma. Poiché il campione nella cella è di solito intorno a 20 ml, ciò significa che addizioni di 100-200 microlitri dello standard sono necessarie, le quali possono essere convenientemente eseguite o con una microsiringa (per la massima precisione) o con una micropipetta. Dopo ogni aggiunta dello standard la soluzione è polarografata ancora due o più volte, cosicché una corrente di diffusione i_d^a è associata ad ogni aggiunta. Le correnti i_d^a sono riportate nel *grafico delle aggiunte standard* in corrispondenza di una concentrazione dell'analita (*concentrazione dell'aggiunta*) che è calcolata solo considerando l'analita introdotto attraverso i piccoli volumi di soluzione standard nel volume costante V_o di soluzione nella cella. Se C è la concentrazione reale (aggiunta + campione) dell'analita nella soluzione nella cella, allora la concentrazione dell'aggiunta è identica a C-C_0, e può essere facilmente calcolata dal volume e concentrazione dello standard aggiunto. Quindi, sinteticamente, il grafico delle aggiunte standard è costruito riportando le correnti i_d^o e i_d^a in funzione della variabile C-C_0 che è qui chiamata *concentrazione aggiunta*. Il grafico delle aggiunte standard derivante da tre aggiunte è mostrato in Fig.C21. Finalmente i punti sperimentali sono interpolati da una retta di equazione :

$$Y = i_d^0 + S(C - C_0) \qquad (C.260)$$

La concentrazione incognita C_0 può allora essere ottenuta in uno di due modi : i) dal rapporto fra l'intercetta

della retta delle addizioni standard con l'asse delle ordinate (*i.e.* i_d^o) e la sua pendenza (*i.e.* la sensibilità); ii) graficamente, dall'intercetta della retta delle aggiunte standard con l'asse delle concentrazioni, in considerazione del fatto che, in base all'eq. (C.260), l'ascissa del punto in cui Y =0 è uguale a -C_o. Si può vedere che il metodo delle aggiunte standard è ideale sotto l'aspetto di riprodurre in tutte le soluzione paragonate durante la procedura analitica la stessa matrice. In genere due aggiunte dello standard definiscono soddisfacentemente la retta: esse tuttavia devono essere fatte in modo da raddoppiare, approssimativamente, con ogni aggiunta la concentrazione di analita presente nella soluzione. Che l'aggiunta sia delle dimensioni corrette si può facilmente giudicare dall'aumento della corrente di diffusione dell'analita dopo l'aggiunta. E' bene tuttavia sottolineare esplicitamente che il metodo delle aggiunte standard produce comunque risultati erronei se il segnale analitico contiene un background che non è stato sottratto: ciò si vede facilmente dal fatto che la retta delle aggiunte standard è in tal caso spostata parallelamente a se stessa e verso l'alto, di una quantità appunto pari al background residuo nella corrente di diffusione.
Una inaspettata difficoltà, che piuttosto frequentemente si incontra durante la valutazione delle correnti limite di interesse da un polarogramma dc, è introdotta dal fenomeno di formazione di *massimi polarografici*. Un massimo polarografico consiste in un improvviso quanto inaspettato aumento della corrente polarografica, che puo essere osservato sia lungo la parte ascendente di un'onda che nel range di potenziale della corrente limite. In Fig.C22 è mostrato il massimo dell'onda di riduzione di 1 mM Cd(II) in 1 M potassio cloruro.

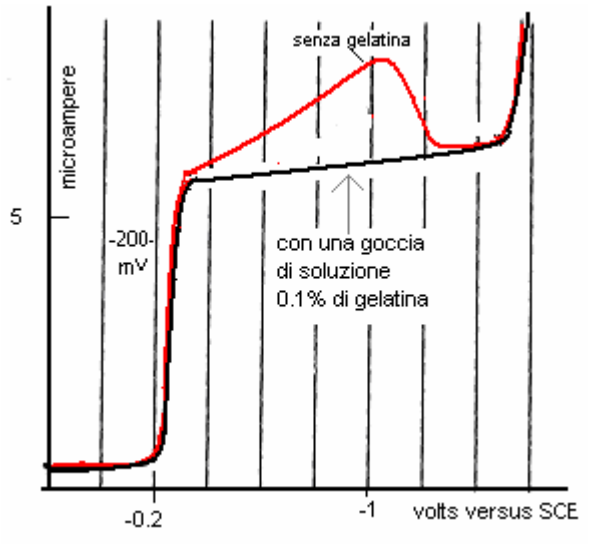
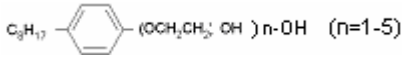


Fig.22 Massimo dell'onda di riduzione del cadmio in 0.1 M KCl (polarogramma in rosso).
Soppressione del massimo da parte di una traccia di gelatina (polarogramma in nero).

Un'onda polarografica è deturpata dalla presenza di massimi e le connesse valutazioni sono più difficili o impossibili. La causa dei massimi è imputata, secondo le attuali vedute, allo scorrimento della soluzione lungo la superficie della goccia, causato da gradienti di densità, che si sviluppano nell'immediato intorno dell'elettrodo a causa della stessa reazione di elettrodo: il movimento della soluzione vicino alla goccia di mercurio può essere osservato al microscopio durante l'apparizione di un massimo. In sostanza la corrente in corrispondenza di un massimo è sostenuta da un meccanismo convettivo di trasporto della specie elettroattiva verso l'elettrodo.
Fortunatamente, si trova che i massimi polarografici possono essere soppressi mediante l'addizione alla soluzione polarografata di tracce di sostanze elettrocapillari attive. Benché non vi sia niente di simile ad un soppressore universale di massimi, alcune sostanze sono generalmente efficaci e sono di uso comune. Fra queste, vari tipi di gelatine vegetali, che sono aggiunte alla soluzione in concentrazioni non eccedenti circa 0.02%, alcuni coloranti come il rosso metile, e il Triton-X che è un etere polimerico corrispondente alla formula :



E' prudente mantenere la concentrazione del soppressore di massimi al livello minimo richiesto per la soppressione, in quanto una concentrazione eccessiva di tali sostanze può causare un declino della corrente limite di diffusione.

C3.5- SULLA VIA DEL MIGLIORAMENTO DELLE TECNICHE POLAROGRAFICHE

Per molti anni i chimici analitici ingaggiati con le applicazioni analitiche della polarografia hanno sostenuto uno continuato sforzo teso ad eliminare o almeno mitigare i numerosi inconvenienti, limitazioni e restrizioni della polarografia dc convenzionale.
Ad un'attenta considerazione deve risultare che vi sono due principali tipi di inconvenienti:
i) La forma dell'onda polarografica, anche nel caso che essa non si allontani dalla sua forma idealizzata (cosa per la verità anche troppo frequente), costituisce un inconveniente, in quanto essa occupa una vasta regione di potenziale della ristretta finestra di potenziali accessibile al DME. Ciò rende tuttaltro che improbabile, durante l'analisi di campioni che contengono diverse specie riducibili o ossidabili, il verificarsi di situazioni in cui diverse onde mergono in una singola onda, o almeno interferiscono in una misura tale da rendere la valutazione delle singole onde tediosa e incerta. Vero è che la posizione delle onde polarografiche può essere modulata aggiungendo alla soluzioni appropriati leganti e/o modificando il pH, ma è un fatto che la capacità di onde di un polarogramma è limitata e troppo frequentemente è necessario far ricorso ad una separazione. Del resto non può essere imputato a favore della polarografia dc la continua ascesa della corrente, che risulta nel caratteristico aspetto a scalini delle onde polarografiche multiple, cosicché ciascuna corrente limite deve essere valutata rispetto ad un suo proprio background. Ciò è completamente caratteristico poiché nella maggior parte delle tecniche strumentali il segnale di ciascuna specie rivelata emerge da una comune linea di base. Si può pensare, per esempio, alla spettrofotometria UV-Vis e allo spettro di una soluzione con numerosi assorbitori: il segnale di assorbanza di ciascun assorbitore di radiazioni presente cresce e quindi dilegua, partendo e ritornado ad una comune linea di base. La polarografia dc convenzionale è affetta da quello che appare un *peccato originale*.
ii) Le difficoltà connesse con la valutazione della corrente di carica non sono triviali alle più basse concentrazioni determinabili. Inoltre la corrente di carica sembra porre un invalicabile limite alla concentrazione minima (limite di determinazione) che può essere determinata via analisi polarografica dc. Questo non è un limite di poco conto se si pensa che, presentemente, l'analisi di tracce di sostanze, in campioni di vario tipo, a livelli di concentrazioni ben al di sotto di quelle accessibili alla polarografia dc convenzionale, fa parte del lavoro quotidiano del chimico e non è un mero virtuosismo analitico.

Alla luce di ciò non può destare sorpresa che le innumerevoli innovazioni della polarografia introdotte nel corso di molte decadi siano da una parte ispirate dal desiderio di migliorare lo sfavorevole rapporto *corrente di carica /corrente faradica* al DME; e dall'altra dal tentativo di escogitare metodi e mezzi, che consentissero di trasformare le onde sovrapposte di un polarogramma in una curva costituita da una serie di picchi emergenti da una comune linea di base; conseguendo l'agognato obiettivo di sostituire alle difficili e incerte valutazioni dei potenziali di semionda e delle correnti limite le più agevoli valutazioni del potenziale e delle altezze dei picchi.
Nell'ambito di queste due linee guida un gran numero di innovazioni sono state suggerite, e molte di esse meriterebbero di essere esaminate per la loro ingegnosità e poiché testimoniano la grande dedizione e freschezza immaginativa dei loro autori. Noi tuttavia tralasceremo tutto ciò a vantaggio dell'esposizione delle tecniche che si sono affermate per la loro utilità, e che sono quotidianamente impiegate nell'analisi chimica moderna.

C3.5.1- *L'Elettrodo a Goccia Statica di Mercurio (SMDE)*

La causa della corrente di carica è la continua crescita dell'area della goccia, la quale suscita una corrente, la cui funzione è quella di recare alla superficie della goccia la quantità di carica necessaria a mantenere la densità di carica sulla goccia consistente con il valore del potenziale imposto. La tecnica a corrente campionata ha in questo senso un distinto vantaggio che dipende dal fatto che la corrente esposta nel polarogramma è misurata soltanto per qualche millesimo di secondo e immediatamente prima della caduta della goccia, quando la velocità di crescita della goccia e la corrente di carica sono minime. E' completamente evidente che la corrente di carica sarebbe praticamente nulla se, ipoteticamente, uno potesse arrestare, solo per il breve tempo necessario al campionamento della corrente, la crescita della goccia. Il continuo rinnovamento della goccia, che è il fulcro dei metodi polarografici, non viene affatto influenzato da tale modo di operare, in quanto il ciclo di nascita, crescita e caduta della goccia prosegue immutato, con la sola differenza che per un breve periodo (diciamo alcune decine di ms rispetto ad almeno 1 s che è il tempo di vita della goccia) la goccia è mantenuta statica, ed equivale praticamente ad un elettrodo di area costante. Un tale funzionamento del DME, che in questo modo di operare appropriatamente diventa SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*), è ovviamente impossibile da implementare manualmente e lo è stato per molti anni, benché l'idea di un SMDE debba essere balenata a più di uno dei padri della polarografia. Con l'avvento dell'elettronica, con il conseguente controllo del ciclo della goccia da parte di un microprocessore e provvedendo il DME con un meccanismo che apre e chiude il lume del capillare attraverso cui fluisce il mercurio, lo SMDE è stato trasferito dal mondo delle idee al mondo della realtà. La Fig. C23 paragona la variazione dell'area della goccia durante il ciclo del DME e quello del SMDE: i vantaggi rispetto alla discriminazione della corrente di carica, e le implicazioni analitiche, impliciti nel funzionamento del SMDE dovrebbero risultare completamente evidenti.

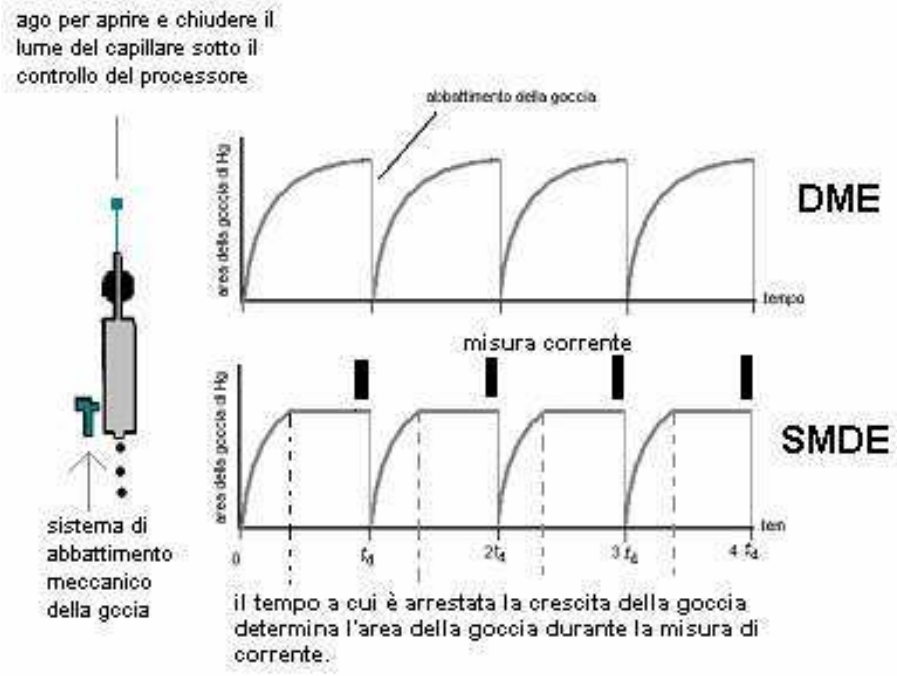


Fig.C23 Confronto fra due diversi modi di operare l'elettrodo a goccia di mercurio: DME Vs.SMDE.

Quasi contemporaneamente al DME fece il suo ingresso nella polarografia dc un nuovo modo di eseguire la scansione del potenziale dell'elettrodo a goccia di mercurio. Alla classica rampa lineare e continua di potenziale venne sostituita una rampa a scalini: in pratica ogni volta che la goccia viene abbattuta, il potenziale viene variato in maniera discontinua di un ammontare selezionabile, che è detta *voltage step*, in modo che il potenziale della goccia sia ugule a quello della goccia precedente aumentato del voltage step. La distanza temporale fra due voltage steps è detta *voltage step time* ed è identica al tempo di vita della goccia : ciò è mostrato puntualmente nella Fig.C24.

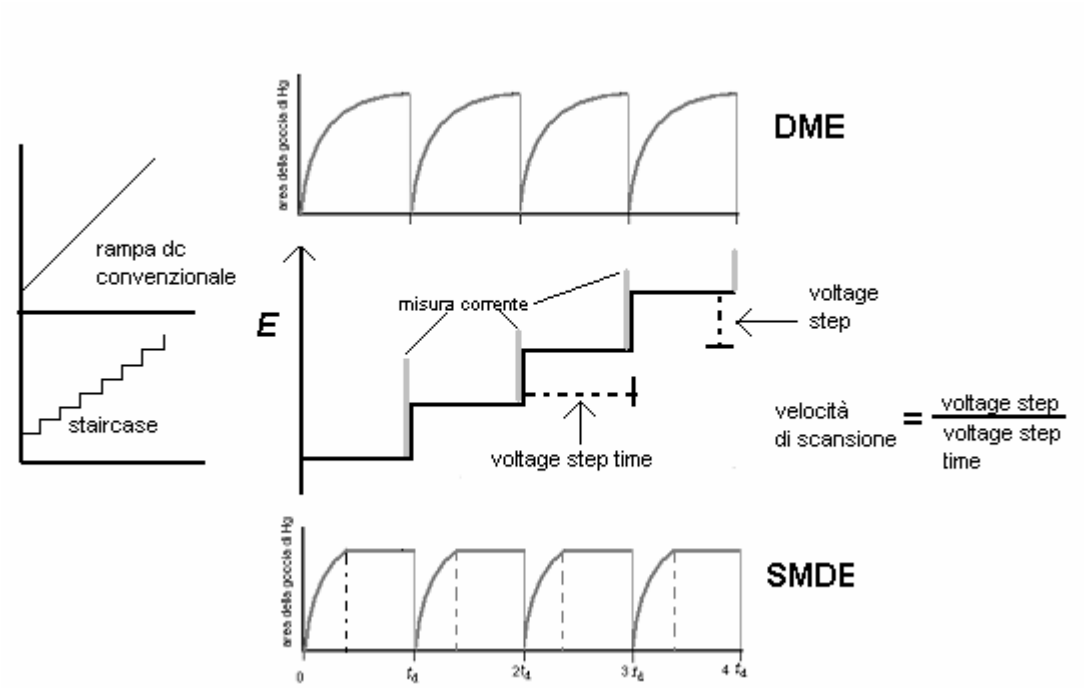


Fig.C24
Polarografia dc
"Staircase " al
DME e al SMDE.

Valori tipici del voltage step e del voltage step time sono rispettivamente 5-6 mV e 0.6-0.8 secondi, cosicché la scansione è eseguita a circa 10-15 mV al secondo (*velocità di scansione= voltage step/voltage step time*). La tecnica in cui la scansione del potenziale avviene lungo una rampa a scalini è suggestivamente chiamata *polarografia dc staircase*. Evidentemente si può misurare un polarogramma staircase usando o il modo DME o quello SDME.
La rampa di potenziale staircase sostituisce nei moderni strumenti polarografici la tradizionale rampa lineare di potenziale.
In Fig.C25 è presentato un confronto fra due polarogrammi dc eseguiti sotto identiche condizioni di scansione : è evidente che le correnti al DME sono più elevate rispetto al SMDE, poiché durante la misura della corrente l'area della goccia è maggiore con il DME. Tuttavia la figura non lascia dubbi circa l'eccezionale capacità del SMDE di discriminare contro la corrente di carica. In linea di principio, da quanto detto sopra, la corrente di carica al SMDE è prossima a zero, ma da ciò non si deve concludere che concentrazioni comunque basse siano determinabili al SMDE. Qui il limite di determinazione è posto dalla corrente residua dovuta a impurezze presenti nella soluzione analizzata, e alla riduzione di H^+, che dà origine a una piccola corrente che si estende su quasi tutto il range di potenziale esplorato. Comunque sotto condizioni favorevoli il limite di determinazione della polarografia dc al SMDE è oltre un ordine di grandezza più basso di quello della corrispondente tecnica eseguita al DME.

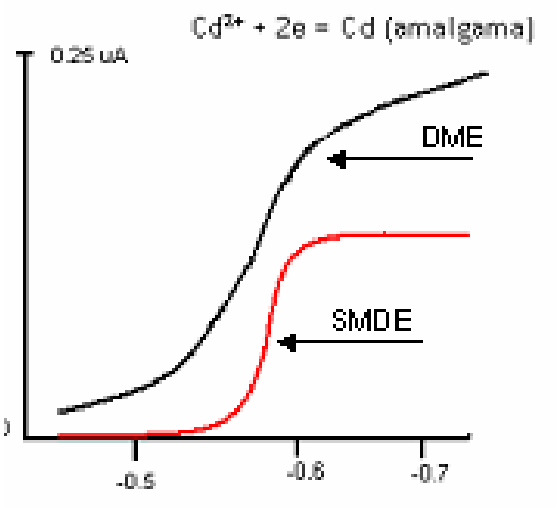


Fig.C25 polarogrammi dc staircase di 10^{-4} M cadmio in 0.5 M $NaClO_4$ eseguiti sotto identiche condizioni di scansione.

C3.5.2- *Polarografia Differenziale a Impulsi (DPP)*

Nella polarografia dc il potenziale della goccia di mercurio è mantenuto, durante la vita della goccia, costante, e il polarogramma espone la corrente misurata in corrispondenza del potenziale imposto. Nelle *tecniche polarografiche ad impulsi*, per contro, il potenziale della goccia è assoggettato ad un'improvvisa variazione di breve durata (un impulso di potenziale appunto) e il polarogramma di solito espone la differenza fra le correnti misurate prima e dopo l'applicazione dell'impulso. Sono state proposte e sono praticate varie tecniche ad impulsi ma fra queste la *polarografia differenziale a impulsi* (DPP = *Differential Pulse Polarography*)è quella che è risultata di più generale utilità analitica ed è presentemente fra le tecniche polarografiche quella impiegata più frequentemente. La polarografia differenziale a impulsi deve la sua popolarità al favorevole rapporto *corrente di carica/corrente faradica* e al fatto che il polarogramma si presenta nel molto più favorevole formato di una serie di picchi che emergono da una comune linea di base. La DPP può essere eseguita sia al DME che al SMDE, ma è in quest'ultimo caso che viene dispiegato l'intero potenziale della polarografia, poiché al favorevole formato del polarogramma DP è unita la potenza di discriminazione contro la corrente di carica propria del SMDE.

Durante l'esperimento DPP il potenziale della goccia di mercurio è variato secondo una rampa a scalini come quella utilizzata nella polarografia dc staircase, e quindi caratterizzata da un voltage step e da un voltage step time che hanno i valori tipici di questa tecnica. In aggiunta, però, immediatamente prima della caduta della goccia (e quindi ad un tempo di poco inferiore al voltage step time) è applicato un impulso (uno step) di potenziale dell'altezza di 50-100 mV, che è mantenuto fino alla caduta della goccia. Dopo la caduta della goccia l'impulso è soppresso, e la nuova goccia comincia il suo ciclo ad un potenziale che è incrementato di un ammontare pari al voltage step rispetto alla goccia precedente, e cioè esattamente secondo lo stesso schema della polarografia dc staircase. Ciò è mostrato per due gocce successive nella Fig.C26.

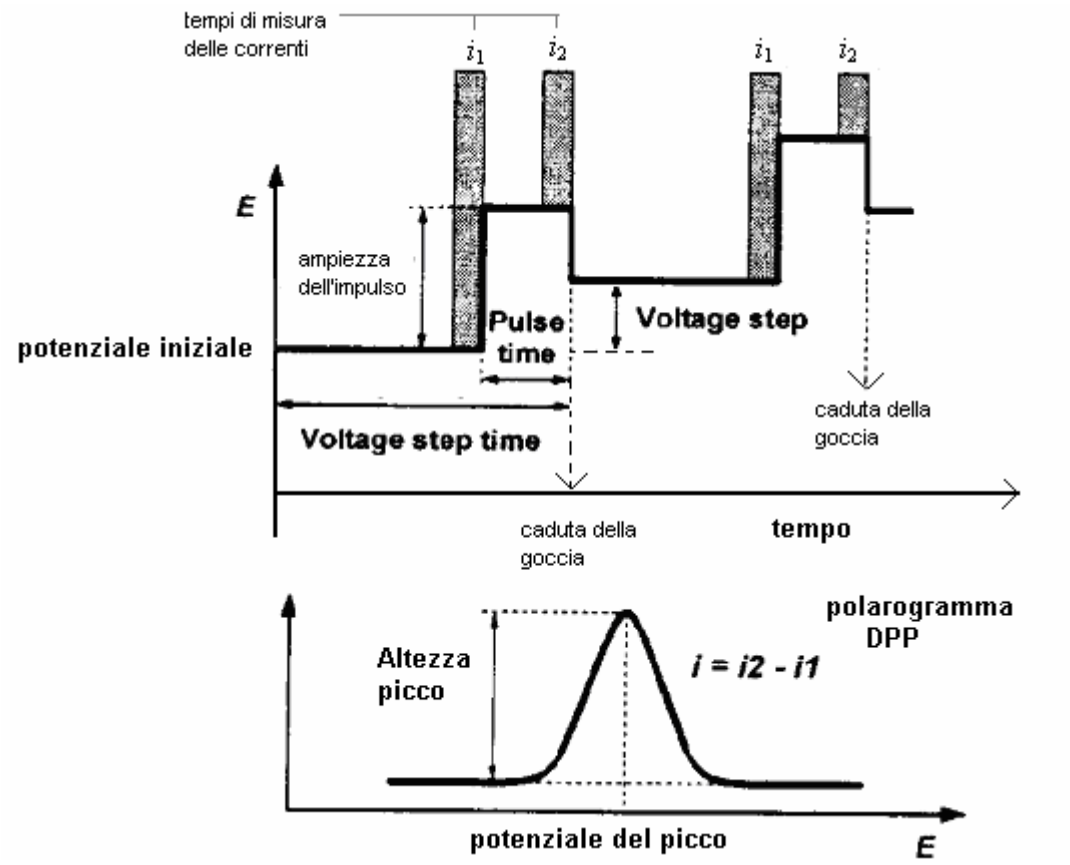


Fig.C26 Variazione del potenziale delle gocce di mercurio durante la polarografia differenziale a impulsi e tempi di campionamento della corrente.

Polarogramma differenziale ad impulsi schematico.

La corrente, sul ciclo di una goccia, è misurata due volte, e cioè: immediatamente prima dell'applicazione dello step di potenziale e immediatamente prima della fine dell'impulso (vedi Fig.C26). Le misure di corrente sono fatte su periodi brevissimi, che variano da strumento a strumento, ma che sono comunque dell'ordine di qualche ms. Il polarogramma DP rappresenta la differenza fra le correnti misurate durante e prima dell'applicazione dello step di potenziale, ed ha l'aspetto schematico che è mostrato in Fig.C26. Sia l'ampiezza che la durata dell'impulso possono essere modificati dall'operatore ed hanno un effetto sui dettagli del polarogramma DP. Tipicamente la durata dell'impulso (*pulse time*) è vicina a 0.04 s e l'ampiezza dell'impulso non lontana da 50 mV. La tecnica DPP ha intrinsecamente un'ottima capacità di discriminazione contro la corrente di carica poiché, essendo le correnti di carica prima e durante l'impulso assai simili, esse si elidono in gran parte quando la corrente prima dell'impulso è sottratta dalla corrente durante l'impulso. Tuttavia occorre considerare, ad onor del vero, che la corrente misurata durante l'applicazione dell'impulso è affetta da una corrente di carica che è causata dalla rapida variazione del potenziale dell'elettrodo a seguito dell'applicazione dell'impulso [vedi eq.(C.230)]: questa corrente di carica, di origine diversa rispetto a quella di solito osservata con l'elettrodo a goccia di mercurio, è molto elevata non appena l'impulso è applicato, ma dilegua con estrema rapidità, cosicché al momento delle misura della corrente, che avviene alla fine della durata dell'impulso, essa è già decaduta a valori trascurabili.

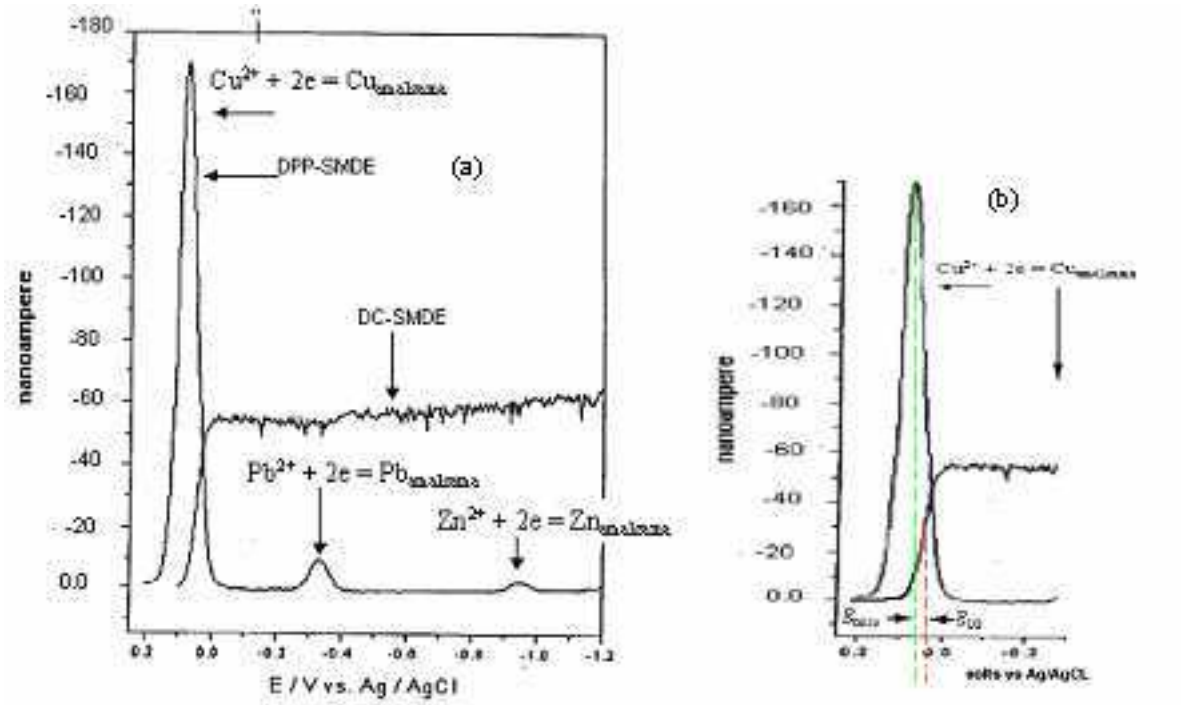


Fig.C27 Polarogrammi dc e DPP al SMDE di :1*10^{-6} M Pb^{2+}; 5*10^{-7} M Zn^{2+}; 4*10^{-5} M Cu^{2+} in 0.1 M KNO_3 .Sono stati usati valori tipici per la scansione: Voltage step :0.006 V ;Voltage step time :0.4 s; Velocità di scansione: 0.015 V/s ; Ampiezza dell'impulso: 0.05 V; Durata dell'impulso: 0.04 s

In Fig.C27a è presentato un confronto fra i polarogrammi dc e DP di una soluzione contenente rame, piombo e zinco in basse concentrazioni, da cui risulta a colpo d'occhio la convenienza e superiorità della polarografia differenziale a impulsi rispetto alla tecnica dc. Dal punto di vista della polarografia dc la situazione presentata alla Fig.C27 è problematica poiché si tratta di valutare due piccole onde (quelle di piombo e zinco) che ascendono su un'onda molto sviluppata precedente (quella del rame presente a concentrazione più elevata di piombo e zinco): si vede dalla figura che ciò è in effetti difficoltoso, e questi sono gli effetti del peccato originale della polarografia dc.
Dal punto di vista della polarografia DP la situazione non presenta nessuna particolare difficoltà in quanto la corrente del rame è decaduta completamente quando appare la corrente del piombo, e quest'ultima è a sua volta dileguata quando appare quella dello zinco. Si può vedere dai valori riportati nella figura che anche in questa situazione sfavorevole il limite di determinazione della tecnica DPP non è molto maggiore di 10^{-7} M.
Vi è una stretta relazione fra il polarogramma dc e il polarogramma DP di una soluzione e ciò può servire per stabilire gli aspetti qualitativi del polarogramma DP.
La Fig.27b, che è un particolare ingrandito della Fig.27a, confronta la posizione di un picco DP con la posizione della corrispondente onda dc. E' evidente che il potenziale di picco è quasi identico al potenziale di semionda e complessivamente un picco DP appare proporzionale alla derivata dell'onda polarografica dc.
Ciò è intuibile se si tiene presente che la corrente DP è l'incremento della corrente dc che è osservato a seguito di un incremento costante del potenziale della goccia pari all'ampiezza dell'impulso. Dallo sviluppo della teoria della polarografia differenziale a impulsi si deduce la seguente relazione fra il potenziale di semionda e il potenziale di picco di una reazione reversibile:

$$E_{picco} = E^{r}_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \qquad \text{(C270)}$$

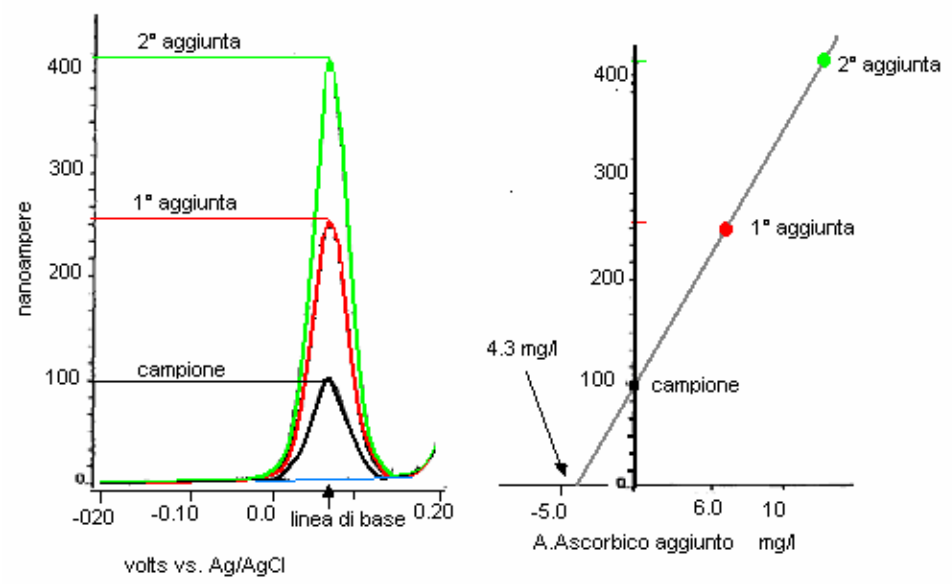
in cui ΔE rappresenta l'ampiezza dell'impulso. Nota che per un processo di riduzione ΔE è negativo e la posizione del picco è quindi a potenziali più positivi del potenziale di semionda : ciò

è consistente con quanto si vede nella Fig.27b. Con i valori di ΔE comunemente adoperati il picco è reperito normalmente entro alcune decine di mV dal potenziale di semionda.
Risulta ancora dalla teoria che la corrente di picco è proporzionale alla concentrazione della specie ridotta o ossidata all'elettrodo. La corrente di picco è anche proporzionale all'ampiezza dell'impulso, mentre, per contro diminuisce, all'aumentare della durata dell'impulso. Da ciò non occorre concludere che sia vantaggioso incrementare indefinitamente l'ampiezza dell'impulso, poiché all'aumentare di ΔE anche la larghezza del picco aumenta, e ciò non è desiderabile ai fini della risoluzione. I valori di ΔE adoperati nella pratica, fra 50 e 100 mV, sono un ragionevole compromesso fra l'esigenza di aumentare la corrente senza compromettere la risoluzione. Del resto un abnorme effetto è prodotto dal numero di elettroni coinvolti nella reazione di elettrodo: l'altezza del picco risulta, per i processi reversibili, proporzionale a n^2.
Da un punto di vista analitico è solo interessante che, se tutti i parametri che regolano la scansione e il funzionamento dell'elettrodo, sono tenuti costanti, la corrente di picco è proporzionale alla concentrazione della specie ossidata o ridotta all'elettrodo.
Le valutazioni analitiche nei metodi DPP vengono quindi eseguite in maniera parallela a quanto visto per i metodi dc (*i.e.* via curva di calibrazione o metodo delle aggiunte standard) sostituendo alla corrente limite la corrente di picco. A differenza della polarografia dc che ha la stessa sensibilità, sia che il processo all'elettrodo sia reversibile che irreversibile (infatti il valore della corrente limite di diffusione non dipende dalla reversibilità del processo) la corrente DP diminuisce, a parità di altre condizioni, nel passare da un processo reversibile ad uno irreversibile; contemporaneamente la larghezza del picco aumenta. Ciò si può capire se si tiene conto dell'approssimativa proporzionalità, menzionata sopra e illustrata nella Fig.C27b, fra la corrente DP e la derivata dell'onda dc : la diminuzione dell'altezza del picco per un processo elettrodico irreversibile corrisponde alla lenta ascesa della corrente lungo un'onda irreversibile.
Nella Fig.C28 è presentata l'analisi DP dell'acido ascorbico in un succo di frutta con il metodo delle aggiunte standard. L'acido ascorbico è ossidato all'elettrodo di mercurio via la reazione:

$$C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2e + 2H^+$$

Ciò avviene ad un potenziale fra 0 e 100 mV vs Ag/AgCl dipendentemente dal pH. A causa della dipendenza della posizione del picco dal pH , l'analisi è condotta diluendo il campione con un tampone acido acetico- acetato a pH circa 4.6 (200 µl di succo di frutta in 20 ml di tampone danno di norma una concentrazione di acido ascorbico perfettamente rivelabile polarograficamente).

Fig.C29 : Determinazione dell'acido ascorbico mediante polarografia ad impulsi differenziali. Voltage step: 5 mV; voltage step time:0.8 s; velocità di scansione: 6.2 mv/s; ampiezza dell'impulso: 50 mV; durata dell'impulso: 0.04 s; mezzo: tampone acido acetico/acetato 0.1 M. Nota la crescita della corrente di picco proporzionalmente alla crescita della concentrazione di acido ascorbico nella soluzione e il modo di costruire ed estrapolare la retta delle aggiunte standard.



Dopo aver polarografato il campione diluito, vengono eseguite due aggiunte ciascuna di 150 microlitri di una soluzione standard di acido ascorbico 1.00 mg/l : considerando 20 ml di soluzione nella cella, le concentrazioni aggiunte, da riportare in ascissa del grafico delle aggiunte standard, sono 7.5 μg/l alla prima aggiunta e 15 μg/l alla seconda aggiunta. Estrapolando la retta delle aggiunte standard a corrente zero si trova che la concentrazione di acido ascorbico nella cella è 4.3 mg/l: poiché il succo di frutta è stato diluito 100 volte con il tampone (200 μl in 20 ml) ciò significa che la concentrazione di vitamina C nel succo di frutta è 43 mg/l.

C4- DALLA POLAROGRAFIA ALLA VOLTAMMETRIA

Il passaggio dal DME al SMDE è stato fatto ponendo un ago per la chiusura del lume del capillare dell'elettrodo a goccia di mercurio sotto il controllo di un microprocessore, che ad un tempo predefinito durante il ciclo naturale della goccia ottura il capillare ed impedisce l'ulteriore crescita e successiva caduta della goccia. La tensione superficiale mantiene la goccia attaccata al capillare, purchè questa non abbia raggiunto le dimensioni critiche, quando il suo peso, superando la tensione superficiale, ne provoca la caduta. E' evidente che si può programmare il microprocessore in modo che una volta arrestato il ciclo della goccia, come avviene con il SMDE, procuri di lasciare indefinitamente otturato il lume del capillare. Una singola goccia di mercurio è quindi prodotta e mantenuta indefinitamente sulla punta del capillare. Quando operato in questo modo l'elettrodo a goccia di mercurio è chiamato HMDE (*Hanging Drop Mercury Electrode*). La variazione dell'area della goccia di mercurio al HMDE nel tempo è mostrata in Fig.C30.

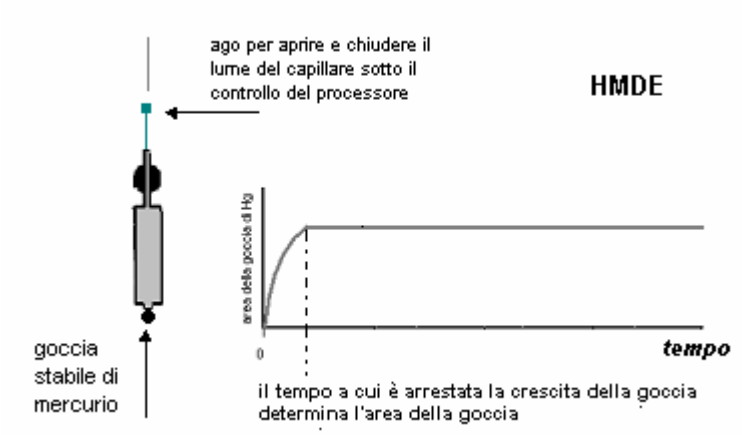


Fig.C30 Variazione dell'area della goccia nel tempo nel modo HMDE dell'elettrodo a goccia di mercurio.

Nell'HMDE il gocciolamento del mercurio, che è essenziale alla polarografia, è definitivamente sospeso, e questo modo di operare un elettrodo a goccia di mercurio meramente rende disponibile una superficie sferica di mercurio, di area variabile fra 0.1 e 1 mm^2, che può servire come un microelettrodo di area costante. Ciò non è in astratto dissimile dall'avere un microelettrodo di platino, di oro, di grafite, etc., a parte eventuali differenze nella forma. Nondimeno da un punto di vista pratico una fondamentale differenza è che una goccia di mercurio impiegata come un microelettrodo non ha rivali per quel che attiene alla riproducibilità dell'area e dello stato della superficie. Infatti il controllo del ciclo della goccia è presentemente tale che si può dare come scontato che più gocce prodotte in sequenza ad un HMDE siano completamente identiche, sia per l'area che per le caratteristiche elettrochimiche della superficie. L'HDME, in quanto si avvale di una superficie sferica di mercurio e dei principi teorici sviluppati per i microelettrodi solidi stazionari costituisce una sorta di ponte fra i metodi polarografici e i metodi propriamente voltammetrici. Infatti l'esperimento in cui all'HMDE è applicata una rampa di potenziale lineare simile a quella usata in polarografia dc rientra nel

dominio della Voltammetria a Scansione Lineare del Potenziale o LSV (*Linear Sweep Voltammetry*).
Durante l'esperimento LSV l'HMDE è immerso in una soluzione che contiene una o più sostanze riducibili o ossidabili. Il potenziale della goccia del HMDE è variato nel tempo secondo una rampa a scalini come quella usata in polarografia dc staircase e caratterizzata da un voltage step e un voltage step time il cui significato è mostrato nella Fig.C31 : la velocità di scansione del potenziale è data dal rapporto fra il voltage step e il voltage step time ed è misurata in volt/sec o mV/sec.

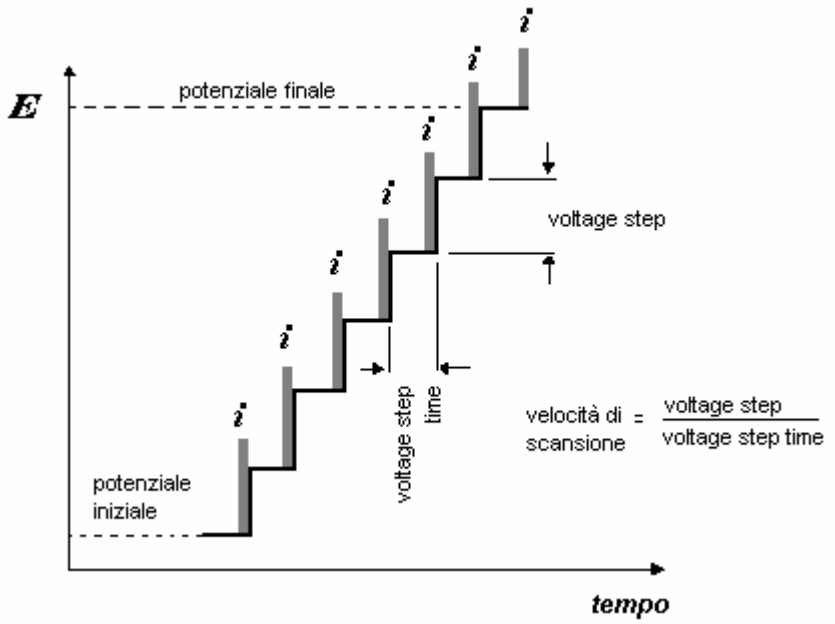


Fig. C31 Rampa di potenziale staircase usata in LSV. La rampa staircase è utilizzata nei moderni strumenti al posto della rampa continua lineare tradizionale poiché procura alcuni vantaggi relativamente alla discriminazione della corrente di carica.

E' opportuno scegliere il range e la direzione di esplorazione del potenziale consistentemente con la reazione di elettrodo. Una scansione catodica del potenziale è appropriata quando la sostanza elettroattiva è riducibile, e la scansione è iniziata ad un potenziale sufficientemente positivo a cui la corrente di riduzione è praticamente nulla. Per contro, se la soluzione contiene una sostanza ossidabile, la direzione della scansione è invertita (da potenziali negativi verso potenziali positivi) e il potenziale iniziale è impostato ad un valore sufficientemente negativo per evitare l'ossidazione della specie elettroattiva prima di iniziare la scansione. La corrente all'HMDE è campionata per un tempo breve (alcuni ms) rispetto al voltage step time, immediatamente alla fine del voltage step time, che di norma è fra 0.05 e 0.1 s. Si può vedere che se si usa un voltage step come quello usato in polarografia dc (*i.e.* 5 mV) la velocità di scansione è dell'ordine di 50-100 mv/s e ciò implica che l'intero range di potenziale accessibile al mercurio è esplorato in alcuni secondi.

La curva voltammetrica LS è un grafico della corrente in funzione del potenziale imposto all'HMDE ed ha l'aspetto caratteristico mostrato in Fig.C32, che è il risultato di una scansione catodica del HMDE in una soluzione di cadmio(II).

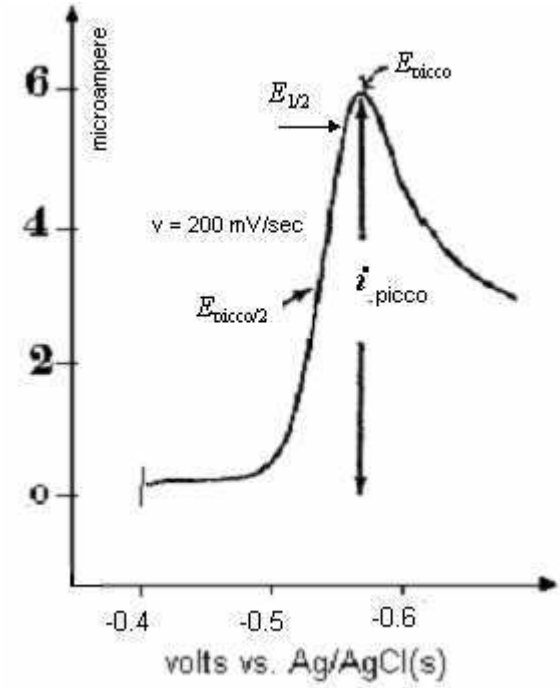


Fig.C32 voltammogrammi LSV di una soluzione 5 *10^{-4} M di Cd(II) in 1 M KNO_3 al HMDE.

A differenza di un polarogramma della stessa soluzione, dove si osserverebbe una corrente che aumenta fino al valore limite ed ivi permane indefinitamente, la corrente LSV raggiunge un massimo e quindi declina. Il declino della corrente è da imputare alla continua crescita dello spessore dello strato di diffusione intorno alla goccia di mercurio al progredire della scansione, ovvero del tempo. Nell'esperimento LSV manca la limitazione della crescita dello strato di diffusione che in polarografia è procurata dalla caduta della goccia. Il declino della corrente dopo il massimo avviene in maniera inversamente proporzionale a $t^{1/2}$ come previsto dall'equazione di Cottrel, a dimostrazione che la caduta della corrente ha origine nella crescita dello spessore dello strato di diffusione. Una ulteriore dimostrazione di ciò è la crescita della corrente all'aumentare della velocità di scansione, che è dimostrata nella Fig.C33: comparativamente una scansione rapida del potenziale consente solo un tempo relativamente breve per la crescita dello strato di diffusione e quindi produce correnti più alte.
E' stato, nel corso degli anni, sviluppato un completo modello matematico che consente di comprendere i dettagli dell'esperimento LS. Le conclusioni della teoria sono diverse dipendentemente dalla natura reversibile o irreversibile del processo di elettrodo. Conviene limitare l'attenzione al processo reversibile, che è l'unico che ha qualche possibilità di impiego in chimica analitica. Infatti nel caso di processi irreversibili non solo le correnti osservate, e la sensibilità, sono comparativamente basse, ma anche dipendono dalla costante eterogenea di velocità della reazione di scambio elettronico alla superficie dell'elettrodo: ciò rende la corrente LS suscettibile ad una pletora di fattori scarsamente controllabili e quindi di non immediato impiego analitico.
Il potenziale del massimo del picco della curva LS, E_p, è indipendente dalla velocità di scansione, e capita nelle immediate vicinanze del potenziale di semionda polarografico, $E_{1/2}$: cioè la posizione del picco nel voltammogramma LS del Cd(II) in Fig.C32 è correlato al potenziale di semionda che si misurerebbe dall'onda polarografica della stessa soluzione. La relazione E_p-$E_{1/2}$ per un processo catodico reversibile è :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28}{n}\ \text{mV} \qquad \text{(C.280)}$$

Quindi, nel caso della Fig.C32, E_p è solo 14 mV più negativo di $E_{1/2}$. Le possibilità analitiche della tecnica LSV sono inglobate nell'equazione di Randles-Sevcick:

$$i_p = 0.4463\,\text{A}\,(nF)^{3/2}(\text{RT})^{-1/2}\,D^{1/2}\,v^{1/2}C \qquad \text{(C.290)}$$

in cui i_p (ampere) è la corrente di picco misurata dal voltammogramma (vedi Fig.C32), n è il numero di elettroni della reazione di elettrodo, F (96485 coulomb/mol) è la costante di Faraday, R è la costante universale dei gas (8.314 J/mol °K), T la temperatura (°K), D è il coefficiente di diffusione (cm^2/sec) della sostanza elettroattiva, A l'area dell'elettrodo (cm^2), C la concentrazione molare dell'analita e v è la velocità di scansione del potenziale (volts/s). La corrente di picco è proporzionale alla radice quadrata della velocità di scansione cosicché comparativamente una maggiore sensibilità si può conseguire aumentando la velocità di scansione. La dipendenza della corrente di picco dalla velocità di scansione si vede in Fig.C33, dove vengono presentati voltammogrammi LS misurati a diverse velocità di scansione durante la riduzione reversibile del Ferricianuro a Ferrocianuro, ad un microelettrodo stazionario a disco di platino.

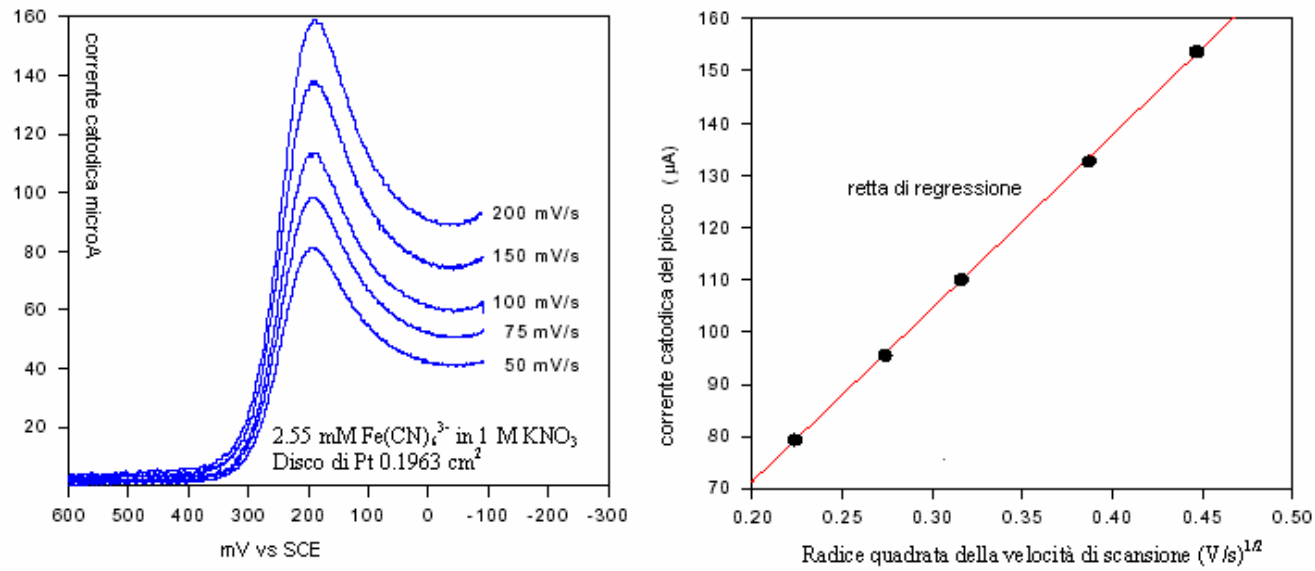


Fig.C33. Voltammogrammi LS di riduzione del ferricianuro $[Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}]$ ad un microelettrodo a disco di platino al variare della velocità di scansione del potenziale. Il grafico prova la dipendenza lineare della corrente di picco dalla radice quadrata della velocità di scansione (eq. Di Randles-Sevcick) .

Non occorre tuttavia concludere che velocità di scansione molto alte sono in ogni caso convenienti; sia perchè la corrente non cresce indefinitamente con la velocità di scansione, in quanto a velocità di scansione molto elevate essa è limitata dalla velocità della reazione di elettrodo; sia perché la rapida variazione del potenziale ad alte velocità di scansione produce una corrente di carica che cresce persino più rapidamente con la velocità di scansione della corrente faradica. Normalmente velocità di scansione che non eccedono circa 100 mV/s sono un ragionevole compromesso. L'uso analitico della tecnica LSV con il HMDE non è frequente: i) perché se più specie sono ossidate o ridotte all'elettrodo durante la scansione la discriminazione fra le varie correnti è di solito laboriosa e incerta, poiché i picchi LSV ascendono da una linea di base inclinata; ii) perché uno di solito ha a disposizione metodi più convenienti. La tecnica LSV è più frequentemente impiegata con microelelettrodi diversi dal mercurio quando sia opportuno esplorare la regione positiva di potenziali non accessibile alla polarografia (vedi Fig.C33).

C5-VOLTAMMETRIA DI STRIPPING

Una estensione della voltammetria a scansione lineare del potenziale procura all'elettrochimica una elegante tecnica di indagine dei processi elettrodici, la *Voltammetria Ciclica* (o CV), che gode di una vasta popolarità in molti settori della chimica e della biochimica interessati a delucidare la natura e i dettagli delle reazioni di trasferimento di elettroni; che giocano un ruolo fondamentale in molti processi naturali e biologici. L'esperimento di voltammetria ciclica è anche stato molto fecondo per l'elettroanalisi, in quanto la *voltammetria di stripping* (che in assoluto è uno dei metodi analitici più sensibili, quotidianamente praticato per l'analisi di elementi in tracce fino a livelli paragonabili, ed in alcuni casi inferiori, a quelli delle più sofisticate tecniche analitiche presentemente disponibili) può considerarsi una sua diretta discendente .

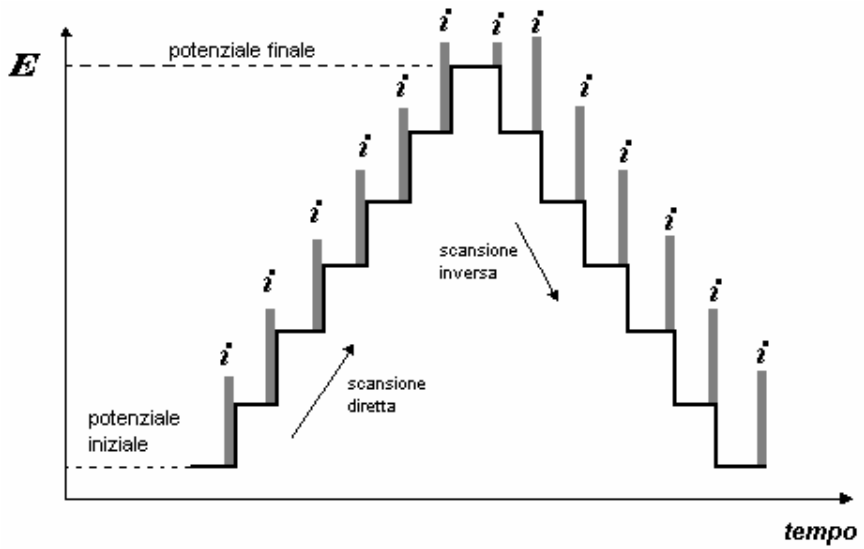


Fig.C34 Rampa di potenziale a “dente di sega” impiegata in ciclovoltammetria.

L’esperimento di ciclovoltammetria scaturisce dalla seguente osservazione. Durante la scansione, supponiamo catodica, del potenziale eseguita in LSV, una certa sostanza riducibile viene ridotta all’elettrodo di lavoro producendo alla superficie dell’elettrodo una certa concentrazione della forma ridotta della sostanza stessa. Se alla fine della scansione della tecnica LSV (scansione diretta) venisse iniziata una nuova scansione del potenziale in senso opposto (scansione inversa), allora è ragionevole pensare di poter osservare durante la scansione inversa una corrente anodica dovuta alla riossidazione della sostanza prodotta all’elettrodo durante la scansione diretta. Ciò corrisponde ad imporre al potenziale dell’elettrodo di lavoro una variazione “a dente di sega” come quella mostrata in Fig.C34. Il voltammogramma CV è il grafico della corrente misurata alla fine di ciascun voltage step time in funzione del potenziale dell’elettrodo.
La Fig.C35, che è il voltammogramma ciclico al HMDE di una soluzione 10^{-4} M di cadmio in 0.1 M KNO_3, mostra che in effetti le nostre aspettative non sono deluse, e il cadmio che durante la scansione catodica è ridotto alla goccia di mercurio via la reazione:

$$Cd^{2+} + 2e = Cd(amalgama)$$

è riossidato e rimosso dalla goccia di mercurio durante la scansione inversa (anodica).
Anzi, a colpo d’cchio si può vedere che la corrente del picco anodico è molto più elevata della corrente del picco catodico. Fu immediatamente realizzato che ciò è dovuto al fatto che la corrente del picco catodico è proporzionale alla concentrazione del cadmio nella soluzione, mentre la corrente del picco anodico è proporzionale alla concentrazione del cadmio nella goccia di mercurio; che è molto più alta a causa del volume della goccia che è migliaia di volte più piccolo di quello della soluzione. In pratica la scansione diretta concentra il cadmio dalla soluzione all’elettrodo cosicché la sua successiva riossidazione o rimozione produce una corrente anodica molto amplificata.

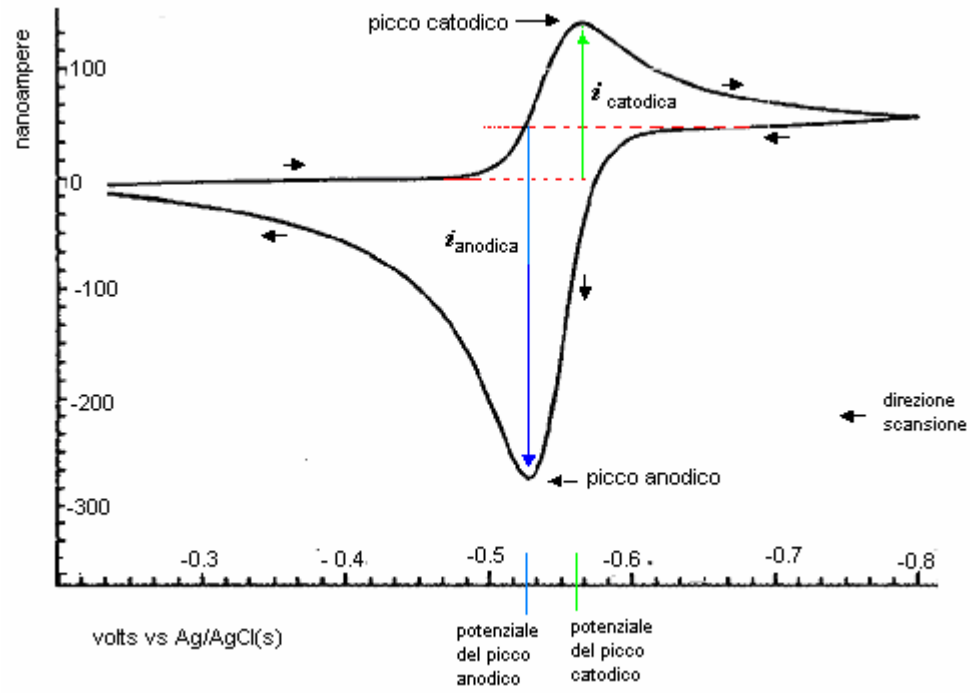


Fig.C35 Voltammogramma ciclico di 10^{-4} M Cd(II) in 0.1 M KNO3.

Da un punto di vista analitico la rilevanza di ciò è che il cadmio può essere determinato con una maggiore sensibilità, e a concentrazioni più basse, usando la corrente del picco anodico del voltammogramma ciclico, piuttosto che la corrente del picco catodico, che è impiegata in LSV. Si può vedere dalla Fig.C35 che ciò procura un aumento di un fattore circa tre della sensibilità. Nota che la diminuzione del limite di rivelazione conseguita in questo modo è dovuta all'amplificazione della corrente faradica, che provvede un rapporto *corrente faradica/corrente di carica* più favorevole. Questa è una strategia diversa da quella perseguita da molte tecniche voltammetriche in cui un rapporto *corrente faradica/corrente di carica* più conveniente è ricercato attraverso una diminuzione o compensazione della corrente di carica. La dilatazione di questa strategia fino alle sue estreme possibilità sfocia direttamente nella *voltammetria di stripping*, o SV (*Stripping Voltammetry*).
La SV in senso stretto non è una nuova tecnica voltammetrica ma piuttosto una strategia che impiega in maniera coordinata tecniche elettrochimiche già note ed usate autonomamente. La forma originaria e ancora più comune di SV è la voltammetria di stripping anodico, ASV (*Anodic Stripping Voltammetry*). L'ASV consiste in un preliminare step di elettrolisi a potenziale controllato, durante il quale il potenziale dell'elettrodo di lavoro è mantenuto, per un tempo determinato, ad un potenziale sufficientemente negativo da ridurre l'analita o gli analiti. Questo step sostituisce la scansione diretta del voltammogramma ciclico ed è modulato in maniera da accumulare all'elettrodo una quantità di sostanza sufficiente per la successiva analisi. La riduzione dell'analita produce o un deposito dell'elemento, se l'elettrodo di lavoro è un elettrodo solido; o un amalgama, nel caso (assai frequente in verità) della riduzione al HMDE o al TFME di ioni metallici di elementi solubili in mercurio. Il TFME (*Thin-Film Mercury Electrode*) costituisce un utile alternativa al HMDE e consiste di una microlamina di grafite vetrosa su cui è stato depositato un sottile film di mercurio elettrolizzando (a parte) una soluzione di cloruro di mercurio(II). A parte la forma, HMDE e TFME hanno caratteristiche simili come si evince dal fatto che entrambi si avvalgono di una superficie di mercurio; il TFME tuttavia consente, a parità di altre condizioni, un arricchimento maggiore dell'analita all'elettodo poiché il sottile film di mercurio ha un volume minore ed un'area maggiore della goccia di mercurio. Il preliminare step di elettrolisi è condotto sotto condizioni idrodinamiche agitando in maniera controllata la soluzione o altrimenti ruotando l'elettrodo. In ogni caso è necessario garantire condizioni tali che l'accumulo di analita durante l'elettrolisi sia riproducibile, e il rapporto fra la quantità di sostanza accumulata all'elettrodo di lavoro e la concentrazione della sostanza nella soluzione (che è chiamata *efficienza dell'elettrolisi*) deve essere tenuto costante durante tutta la procedura analitica; che si compone come al solito delle misure di una sequenza campione-standards o campione-aggiunte standard dipendentemente dal metodo di calibrazione impiegato. Immediatamente alla fine dello step di elettrolisi, solo consentendo alcuni secondi (10-20 s) perché la soluzione ritorni ad uno stato di quiete, gli elementi depositati o dissolti nell'elettrodo vegono rimossi dall'elettrodo alla soluzione (nel caso di un deposito metallico ad un elettrodo solido in questa fase si ha quello che appare un vero e proprio denudamento o stripping dell'elettrodo) assoggettando l'elettrodo ad una scansione anodica del potenziale secondo le prescrizioni di una delle tecniche voltammetriche note. Tipicamente la scansione è fatta usando la tecnica LS o più frequentemente DP, ed estesa dal potenziale dell'elettrodo durante la deposizione ad un potenziale sufficientemente positivo da riossidare gli elementi concentrati all'elettrodo: è alla direzione ed agli effetti di questa scansione finale (da potenziali negativi a potenziali positivi e conseguente denudamento dell'elettrodo) che allude il termine stripping anodico. La scansione del potenziale dell'elettrodo di lavoro è il vero stadio analitico dell'intera procedura, in quanto produce una curva corrente-potenziale le cui

caratteristiche dipendono dalla natura e quantità delle sostanze accumulate all'elettrodo. L'interpretazione e l'analisi di tale curva seguono dalla teoria della tecnica di scansione adoperata durante lo stripping, ma dal punto di vista dell'elettroanalisi si tratta normalmente di valutare l'altezza del picco dell'analita su una linea di base più o meno inclinata. In Fig.C36 sono confrontati i voltammorammi LS-ASV e DP-ASV al HMDE di una soluzione contenente 10^{-6} M ognuno di Zn(II), Pb(II), Cd(II) e Cu(II) in 0.5 M NaCl.

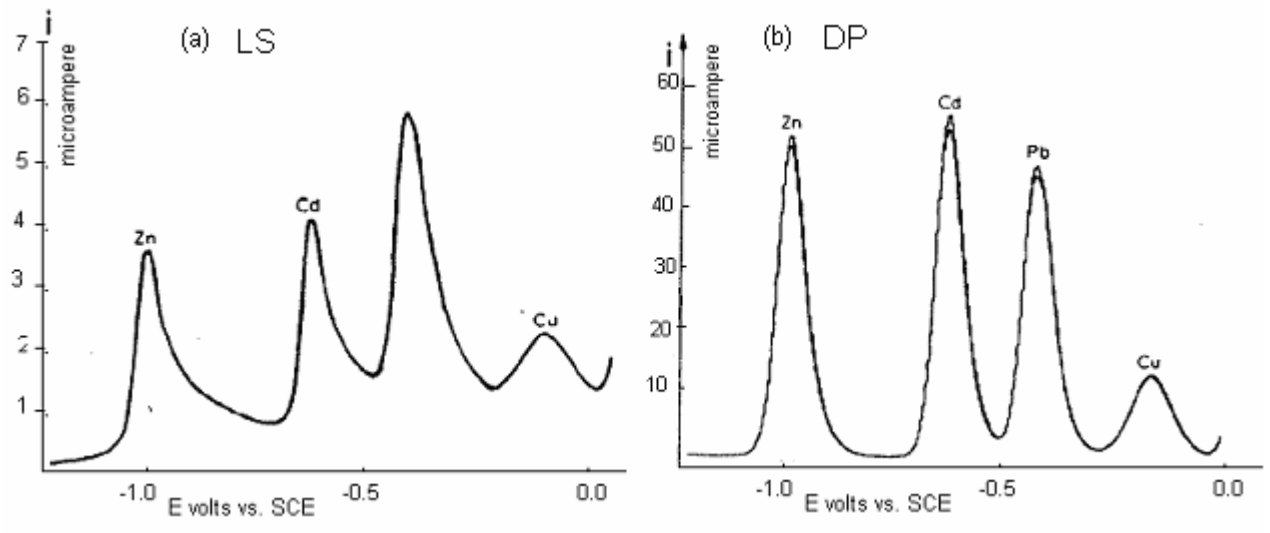


Fig.C36 Stripping anodico al HMDE di 10^{-5} M ognuno di Zn(II), Pb(II), Cd(II) e Cu(II) in 0.5 M NaCL. Le stesse condizioni di elettrolisi in entrambi i casi : tempo di elettrolisi 120 s a –1.25 V vs SCE. a) Scansione lineare a 50 mV/sec; b) Scansione differenziale a impulsi a 5 mV/sec : ampiezza dell'impulso 50 mV; durata dell'impulso 0.04 sec

Le condizioni di preelettrolisi erano le stesse per entrambi i voltammogrammi, ma la superiorità della tecnica differenziale ad impulsi è visibile sia dagli elevati valori delle correnti di picco che dalla regolarità della linea di base. Il limite di determinazione conseguibile con lo stripping anodico differenziale a impulsi, DP-ASV, per i quattro elementi della figura è così basso che la minima concentrazione determinabile dipende dalla purezza dei reagenti impiegati e dalla pulizia dell'ambiente di laboratorio più che dalla tecnica. Indicativamente, la determinazione di 1 μg/l di questi elementi non presenta particolari difficoltà.
Occorre comprendere che le altezze dei picchi nel voltammogramma LS-ASV o DP-ASV sono proporzionali alle quantità (le quantità sono qui usate al posto delle concentrazioni poiché l'area e il volume dell'elettrodo sono costanti) delle singole sostanze accumulate all'elettrodo durante la fase di preelettrolisi. Quindi lo stripping degli elementi dall'elettrodo procura un segnale che vede direttamente gli elementi accumulati all'elettrodo durante l'elettrolisi. La relazione fra il segnale analitico e la concentrazione degli elementi nella soluzione, che è l'obiettivo dell'analisi, è mediata dall'efficienza dell'elettrolisi. Per mantenere un rapporto costante fra il segnale osservato e le concentrazioni degli analiti nella soluzione tutte le variabili che controllano l'efficienza dell'elettrolisi devono essere mantenute immutate durante la sequenza campione-standards ovvero campione-aggiunte standard. Ciò in pratica impone che lo step di elettrolisi vada condotto sotto condizioni strettamente controllate. I seguenti fattori sono di rilievo ai fini dell'efficienza dell'elettrolisi:
i)la quantità di sostanza accumulata all'elettrodo di lavoro aumenta proporzionalmente alla durata dell'elettrolisi. Il tempo di elettrolisi può essere modificato, e a parità di altri fattori, tempi di elettrolisi lunghi procurano una maggiore sensibilità e diminuiscono il limite di rivelazione; in astratto qualunque sensibilità può essere conseguita usando tempi di elettrolisi sufficientemente lunghi, e ciò rende ragione della straordinaria sensibilità conseguita dal metodo. Tuttavia lo stesso tempo di elettrolisi deve essere usato durante la misura del campione , degli standards o della soluzione dopo le aggiunte standard.

ii)Durante l'elettrolisi un'efficace agitazione della soluzione aumenta la corrente di elettrolisi e la quantità di sostanza depositata; tuttavia la necessità di mantenere un'efficienza di deposizione costante impone che l'agitazione venga eseguita, per quanto possibile, in maniera riproducibile e senza modificazioni apprezzabili durante la sequenza di misura campione-standards o campione-aggiunte standard. Il modo migliore è di ruotare l'elettrodo ad una velocità costante, ma se ciò non è possibile, come nel caso del HMDE, un cilindro di teflon immerso nella soluzione, tenuto in una posizione fissa rispetto al HMDE, e ruotato a velocità costante provvede una soddisfacente agitazione. La stabilità dell'agitazione può essere giudicata dalle oscillazioni della corrente di elettrolisi che devono essere tenute ad un minimo.
iii)Il potenziale dell'elettrodo deve essere impostato ad un valore sufficientemente negativo per ridurre l'analita e non deve subire variazioni durante l'elettrolisi; idealmente il potenziale dell'elettrodo andrebbe posto ad un potenziale corrispondente all'inizio della regione della corrente di diffusione del polarogramma dell'analita o, che è lo stesso, a un potenziale di 100-200 mV più negativo di $E_{1/2}$ polarografico dell'analita. Se si desidera accumulare più elementi contemporaneamente il potenziale deve essere scelto in modo da ridurre l'elemento più difficilmente riducibile. In alcuni casi durante l'elettrolisi è possibile conseguire contemporaneamente una separazione dell'analita da altri interferenti attraverso una oculata scelta del potenziale di deposizione e del mezzo. Per esempio, nel caso della deposizione contemporanea di zinco, piombo, cadmio e rame viene usato un potenziale di deposizione di circa -1.2 volts vs SCE; un potenziale così negativo è richiesto per la deposizione dello zinco, che è il più difficilmente riducibile dei quattro; se tuttavia si desidera analizzare solo piombo, cadmio e rame si può usare un potenziale di deposizione di circa –0.8 volts vs. SCE, che evita del tutto la riduzione dello zinco. Non è in nessun modo però possibile evitare la deposizione del rame durante, per esempio, un'analisi di piombo e cadmio.
iiii)Evidentemente la quantità di sostanza accumulata all'elettrodo deve aumentare all'aumentare della concentrazione dell'analita nella soluzione. L'efficienza dell'elettrolisi è il fattore di proporzionalità fra la quantità di sostanza all'elettrodo e la concentrazione dell'analita nella soluzione. L'efficienza dell'elettrolisi deve essere tenuta costante durante tutto l'iter analitico, affinché non abbia a venir meno l'assunzione, su cui è fondata la procedura di calibrazione, che una variazione del segnale analitico misurato dal voltammogramma abbia luogo esclusivamente a seguito di una variazione della concentrazione dell'analita nella soluzione .
La *voltammetria di stripping catodico*, CSV (Catodic Stripping Voltammetry), è una sorta di immagine speculare della ASV. Entrambe le tecniche si avvalgono infatti dello stesso impianto analitico, ma in CSV la scansione del potenziale dell'elettrodo dopo l'arricchimento dell'analita è eseguita da potenziali relativamente positivi verso potenziali negativi (scansione catodica), cosicchè l'analita è rimosso dall'elettrodo a seguito di una reazione di riduzione. Naturalmente questa fondamentale differenza ne sottindente una seconda: durante la preelettrolisi l'analita deve essere accumulato all'elettrodo in una forma riducibile. Raramente, se mai, l'analita è direttamente ossidato durante la fase di arricchimento e quindi ridotto durante lo stripping catodico. Nella maggior parte delle applicazioni della CSV sia l'accumulo che lo stripping dell'analita sono mediati da una sostanza *ad hoc* aggiunta al campione. Il mediatore è una sostanza elettroattiva che viene, durante la preelettrolisi, trasformata all'elettrodo di lavoro in un prodotto che causa l'accumulo dell'analita a seguito di una reazione chimica. L'analisi CSV del selenio serve bene a chiarire questo apparentemente intricato dispositivo chimico.
Il selenio è presente di norma in soluzione come seleniato (Se(IV)), che può essere ridotto al HMDE a seleniuro, Se^{2-}. In acido perclorico la riduzione ha luogo ad un potenziale di circa –0.5 volts vs. Ag/AgCl(s). Se nella soluzione è presente Cu(II), contemporaneamente alla riduzione del selenio si osserva la riduzione del rame. La contemporanea riduzione di rame e selenio al HMDE sfocia nella deposizione sulla superficie della goccia di mercurio del molto insolubile Cu_2S(s), seleniuro rameoso: ciò in pratica provoca un accumulo di selenio al HMDE. L'efficienza della deposizione è maggiore in presenza di tiocianato, SCN^-, che complessa il rame(II) e ne evita la diretta riduzione a rame metallico durante la preelettrolisi. Una scansione catodica del potenziale, successiva alla fase di arricchimento, riduce il rame(I) a rame metallico e libera il seleniuro nella soluzione:

$Cu_2Se + 2e = Cu(amalgama) + Se^{2-}$

La riduzione di Cu_2Se ha luogo a circa –0.65 V vs. Ag/AgCl. Un'analisi di controllo DP-CSV al HMDE del selenio in un campione sintetico di acqua che conteneva 2 μg/l di selenio venne eseguita aggiungendo a 10 ml di acqua, nella cella voltammetrica, 10 ml di una soluzione di supporto 0.1 M $HClO_4$-0.02 M NH_4SCN e 200 μl di una soluzione standard di Cu(II) 1 g/l . Dopo aver deossigenato la soluzione con un flusso di azoto per circa 5 minuti, il selenio veniva arricchito all'elettrodo mediante uno step di preelettrolisi di 60 s a –0.5 V vs. Ag/AgCl(s). Durante l'elettrolisi la soluzione era agitata in maniera controllata a 2000 giri/s con un cilindro rotante di teflon. Dopo 60 s di elettrolisi l'agitazione era interrotta e la soluzione lasciata equilibrata per 10 s mantenendo l'HMDE a –0.5 V.

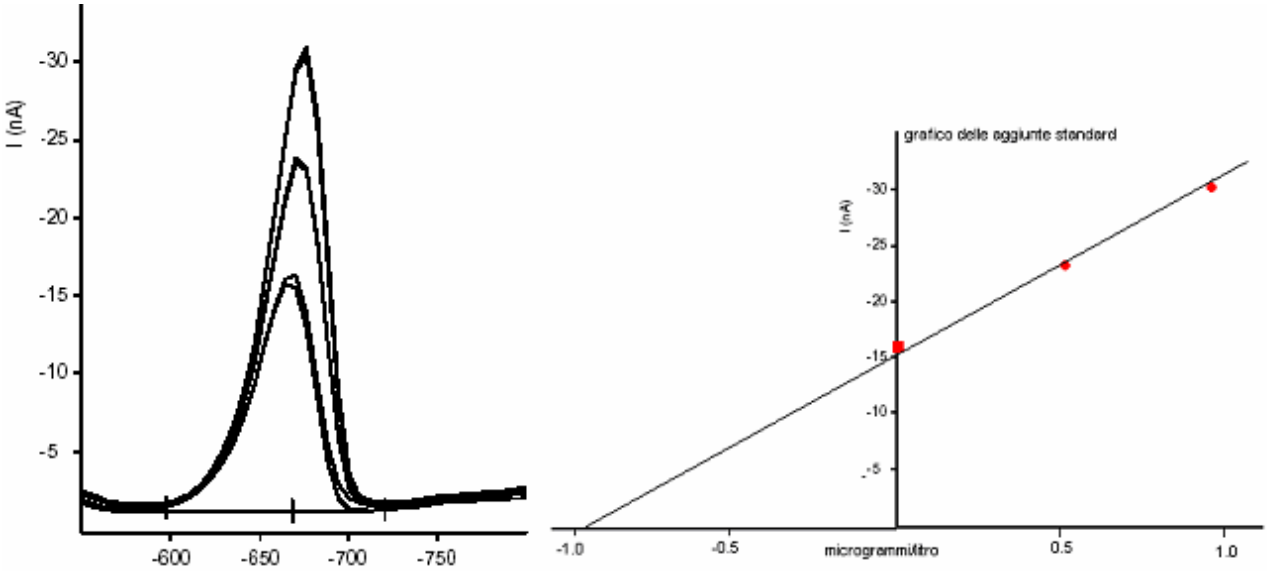


Fig.C37 – Determinazione DP-CSV del Selenio in un campione di acqua sintetica contenente 2 μg/l di selenio con il metodo delle aggiunte standard. Condizioni : 60 s preelettrolisi a –0.5 volts e 2000 giri/s; velocità di scansione dc 10 mV/s; ampiezza impulso 50 mV; durata impulso 0.01 s. Ciascun voltammogramma è replicato 2 volte e i valori medi delle correnti di picco sono usati nel grafico delle aggiunte standard.

Al termine del periodo di equilibrazione uno scan DP del potenziale dell'elettrodo di lavoro fra –0.5 e –0.8 volts vs.Ag/AgCl(s) a 10 mV/s produceva un voltammogramma con un picco a circa –0.65 volts. . L'iter analitico (*i.e.* elettrolisi + scansione) era ripetuto sotto le stesse condizioni dopo ciascuna di due aggiunte di 100 μl di una soluzione standard di Se(IV) 0.1 mg/l. I voltammogrammi e la curva delle aggiunte standard nella Fig.C37 mostrano che il valore nominale di 2 μg/l di selenio nel campione di controllo di acqua sintetica è confermato entro pochi percento.

Un differente meccanismo di arricchimento dell'analita è usato nella *voltammetria di stripping per adsorbimento* (o AdSV), che è utilizzata per l'arricchimento all'elettrodo di lavoro (di solito l'HMDE) di cationi che non possono essere accumulati direttamente per riduzione. In AdSV sono utilizzati mediatori che hanno la duplice attitudine di essere adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo e di formare complessi stabili con il catione dell'analita. Si tratta di leganti organici elettrocapillari attivi ricchi di elettroni π o di composti organici contenenti zolfo. Il legante,L ,presente in concentrazione relativamente elevata rispetto all'analita, ma comunque non eccedente circa 1 mM, è efficacemente adsorbito sulla superficie dell'elettrodo tenuto ad un opportuno potenziale. Lo strato attivo di legante alla superficie dell'elettrodo complessa uno o un limitato gruppo di cationi presenti nella soluzione, che sono quindi accumulati all'elettrodo:

$$L + \text{superficie elettrodo} = L\ (\text{adsorbito}) \quad (I)$$

$$M^{n+} + nL\ (\text{adsorbito}) = ML_n\ (\text{adsorbito}) \quad (II)$$

Lo stripping del metallo dall'elettrodo è quindi realizzato via elettroriduzione del complesso adsorbito usando uno scan catodico DP come in CSV. L'AdSV procura una considerevole estensione del campo di applicazione della voltammetria di stripping all'analisi dei metalli. Un ottimo esempio è la determinazione contemporanea di Nichel e Cobalto nelle acque. Questa determinazione, che non può essere eseguita via ASV poiché Co^{2+} e Ni^{2+} non sono ridotti al HMDE, è invece possibile con un'elevata sensibilità via AdSV, usando come mediatore la dimetilgliossima (DMG): la DMG è un popolare complessante di Ni^{2+} e Co^{2+} ed è anche tenacemente adsorbita al HMDE . Cobalto e nichel possono essere efficientemente accumulati su una goccia di mercurio a –0.75 volts *vs.* Ag/AgCl, da una soluzione tamponata a pH ~9 (tampone 0.1 M NH_3/0.1 M NH_4^+), che contiene 0.1 mM DMG, e quindi ridotti con uno scan catodico DP esteso da – 0.75 a –1.3 volts *vs.* Ag/AgCl. Il nichel è ridotto per primo dando un picco a –0.95 volts mentre il picco del cobalto appare, ben risolto da quello del Nickel, a potenziali più negativi. I risultati di un'analisi di cobalto e nichel in un campione di acqua potabile sono presentati in Fig.C33.

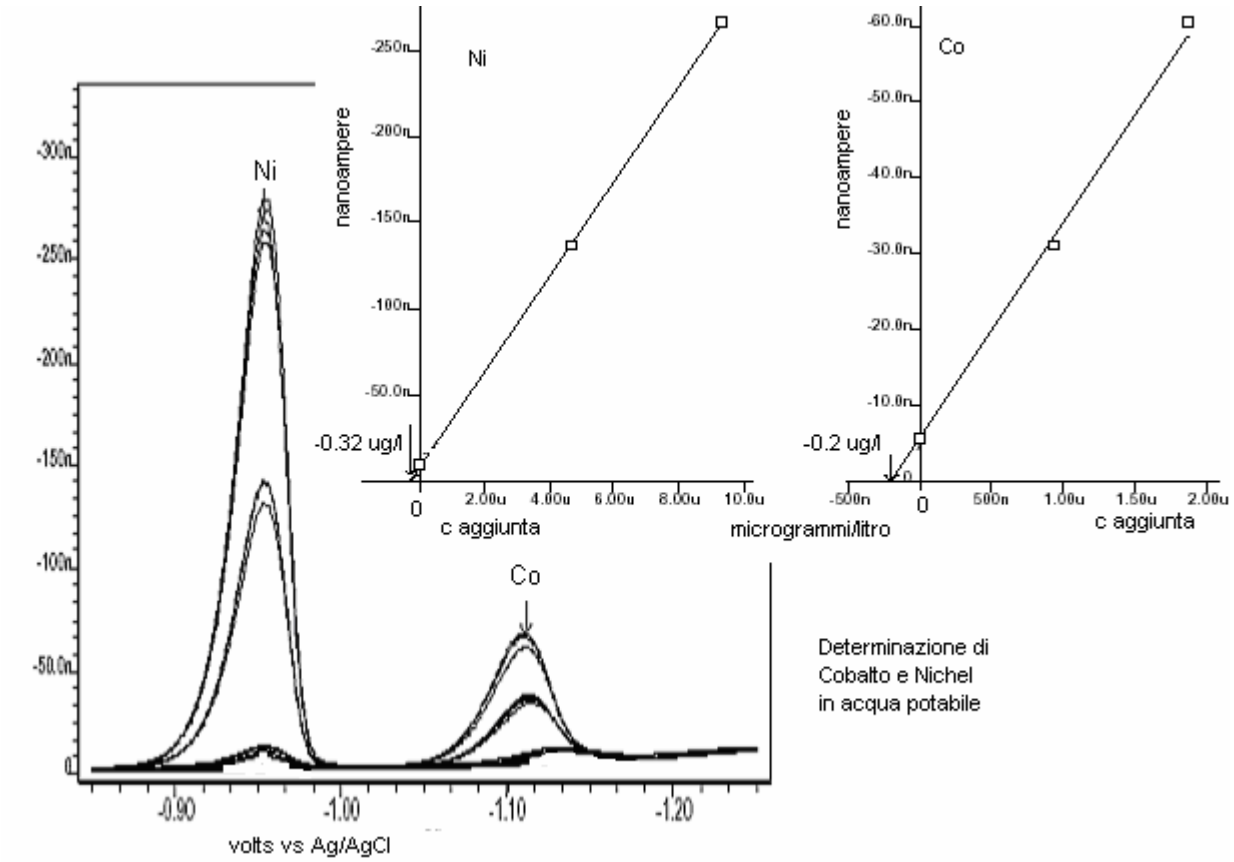


Fig.C33 Determinazione DP-AdSV di cobalto e Nichel con il metodo delle aggiunte standard. Preelettrolisi : 60 s a –0.75 volts vs Ag/AgCl; scansione DP fra –0.75 e –1.3 volts : velocità di scansione dc 13.3 mV/s; altezza impulso 50 mV; durata impulso 0.04 s; tempo di equilibrazione 10 s.

Prof. Francesco Salvatore
Dipartimento di Chimica
Complesso Universitario Monte Sant'Angelo
Università degli Studi DI Napoli "Federico II"
Via Cinthia- 80134 Napoli
salvatore@chemistry.unina.it

CAP1- EQUILIBRI ACIDO BASE E TITOLAZIONI ACIDO-BASE

PARTE-A-TEORIA DEGLI EQUILIBRI ACIDO BASE IN ACQUA
A1-PROLOGO
A2- NOMENCLATURA E DEFINIZIONI
A2.1- ***Acqua***
A3- GRAFICI LOGARITMICI DI SOLUZIONI DI ACIDI e BASI
A3.1-Costruzione del Grafico Logaritmico di una Soluzione Assegnata
A3.2-Interpretazione dei Grafici logaritmici Acido-Base
A4-USO SISTEMATICO DEI DIAGRAMMI LOGARITMICI ACIDO-BASE
A4.1-*Le basi del Calcolo di Equilibrio con Metodi Grafici .*
A4.2-*Tamponi Acido-base e CapacitàTamponante di una Soluzione*
A4.3-*Dal Grafico Logaritmico Acido-Base alla Curva della Capacità Tamponante di una Soluzione*
A4.4-*Indicatori di pH*
PARTE-B-TITOLAZIONI ACIDO-BASE
B1-PREMESSA
B2-CURVE DI TITOLAZIONI ALCALIMETRICHE
B2.1-*Calcolo della Pendenza della Curva di titolazione dal Grafico log Acido-Base della Soluzione Titolata*
B2.2-*Dalla Pendenza della Curva di Titolazione all'Errore Sistematico di Titolazione*
B2.3-*Studio Sistematico delle Curve di Titolazione Alcalimetriche*
B2.3-*Standardizzazione della Soluzione di Idrossido di Sodio(o Potassio) per Alcalimetria*
B3-CURVE DI TITOLAZIONI ACIDIMETRICHE
B3.1-*Studio Sistematico delle Curve di Titolazione Acidimetriche*
B2.3-*Standardizzazione della Soluzione di Acido Cloridrico per Acidimetria*

PARTE-A-TEORIA DEGLI EQUILIBRI ACIDO BASE IN ACQUA

A1-PROLOGO

Vi sono due modi di descrivere una soluzione :
i) Attraverso le concentrazioni molari, C_x , delle varie sostanze X di fatto utilizzate nella preparazione della soluzione. Così, per esempio, non vi è dubbio che la soluzione preparata pesando 0.1 moli di acido acetico e diluendo ad 1 litro con acqua distillata sia una soluzione in cui $C_{CH3COOH}$ = 0.1 M . Questo tipo di descrizione puramente stechiometrica è detta analitica, ed è fatta per mezzo di quelle che appunto si chiamano *concentrazioni analitiche* dei soluti, C_x. Si deve capire che le concentrazioni analitiche dei soluti sono sotto il nostro diretto controllo e non vi è alcuna difficoltà a preparare una soluzione di qualunque assegnata composizione analitica pesando o altrimenti dosando appropriate quantità di ciascun soluto.
ii) Attraverso le concentrazioni molari di ciascuna specie chimica presente nella soluzione. Questa è una descrizione più dettagliata in quanto descrive la natura chimica e la concentrazione delle specie realmente presenti nella soluzione. Le specie chimiche presenti in una soluzione possono anche essere affatto diverse in natura e numero dalle sostanze utilizzate per la sua preparazione, in quanto la maggior parte dei soluti sono chimicamente trasformati a seguito della dissoluzione in acqua. Una puntuale descrizione qualitativa e quantitativa delle soluzioni è fatta attraverso le cosiddette *concentrazioni di equilibrio*, che rappresentano le concentrazioni di ciascuna specie nella soluzione dopo che tutte le trasformazioni chimiche possibili hanno raggiunto l'equilibrio. La concentrazione molare di equilibrio di una particolare specie è indicata ponendo fra parentesi quadre il suo simbolo chimico. Per esempio $[CH_3COOH]$ = 0.01 M indica che in una certa soluzione la concentrazione della specie molecolare CH_3COOH

è 0.01 M, e ciò nella fattispecie è diverso dal dire che si è preparata una soluzione diluendo ad 1 litro 0.01 moli di CH_3COOH, il che verrebbe indicato con $C_{CH3COOH}$= 0.01 M.

La descrizione della composizione di equilibrio di una soluzione è un affare di gran lunga più complesso della sua descrizione analitica, che deriva automaticamente dalla sua preparazione. Per stabilire la composizione di equilibrio di una soluzione infatti occorre innanzitutto che la sua composizione analitica sia assegnata; poi che si delimitino e si descrivano compiutamente e quantitativamente attraverso le appropriate costanti di equilibrio tutte le possibili reazioni chimiche soluto-solvente e soluto-soluto; infine occorre risolvere un sistema di tante equazioni quante sono le concentrazioni di equilibrio incognite, ottenuto convogliando le informazioni relative alla composizione analitica della soluzione e alle costanti di equilibrio in appropriate relazioni matematiche. Il risultato di un tale calcolo, che è ben a proposito detto *calcolo di equilibrio* è un elenco più o meno lungo di concentrazioni di equilibrio: da tale elenco si può sia dedurre la natura chimica delle specie presenti nella soluzione che le rispettive concentrazioni.

L'utilità del calcolo di equilibrio deriva dalla circostanza che le proprietà chimico-fisiche delle soluzioni dipendono direttamente dalla loro composizione di equilibrio, e che la descrizione di molti esperimenti di laboratorio consiste essenzialmente nella descrizione dell'evoluzione della composizione di equilibrio di una soluzione al variare della sua composizione analitica.

Srettamente un calcolo di equilibrio è una previsione sulle proprietà di una nuova fase, la soluzione, basata sulla nostra conoscenza della reattività dei soluti: se tale conoscenza è inadeguata o imperfetta le previsioni possono essere drammaticamente erronee. Inoltre, i risultati di un calcolo di equilibrio sono sempre in certa misura approssimati poichè basati, per necessità più che per scelta, su un modello delle soluzioni in cui le costanti di equilibrio, che descrivono il decorso delle pertinenti reazioni chimiche, sono espresse usando le concentrazioni di equilibrio al posto delle *attività* di reagenti e prodotti. E' difficile generalizzare circa la misura dell'inaccuratezza introdotta da questa sorta di peccato originale del calcolo di equilibrio, ma in genere gli errori sono maggiori al crescere delle concentrazioni dei soluti, poiché sotto tali condizioni le attività si allontanano dalle concentrazioni. Correzioni possono talvolta essere introdotte ma non sono frequenti nella pratica comune.

In quel che segue vengono presentate questioni e metodi che riguardano il calcolo delle concentrazioni di equilibrio in soluzioni acquose di soluti che per assunto presentano esclusivamente una reattività di tipo acido base. Data la diversificata reattività di molte sostanze un tale problema può apparire in certa misura astratto e di limitato interesse pratico. Tuttavia la pratica dimostra che la delucidazione delle principali proprietà di un gran numero di soluzioni impiegate in chimica analitica, così come la spiegazione dei dettagli di un discreto numero di determinazioni analitiche sono riconducibili ad un tale tipo di calcolo. Inoltre a causa della ubiquitarietà delle reazioni acido-base l'abilità di fare previsioni sulla composizione di equilibrio di soluzioni di acidi e basi non mancherà di essere redditizia nelle più disparate situazioni.

A2- NOMENCLATURA E DEFINIZIONI

Una vasta gamma di composti (molecole e ioni inorganici ed organici), contenenti idrogeno, possono essere considerati sotto il profilo della loro attitudine a trasferire uno o più protoni.

Quando più protoni possone essere trasferiti, da parte di una sostanza, è di solito possibile osservare una sequenza di trasferimenti graduali di singoli protoni. Il protone è unico tra gli ioni per il fatto che non ha elettroni associati con sè. Ciò gli conferisce una elevatissima reattività, per cui non è dato mai trovarlo in forma libera nè in acqua né in genere nelle fasi condensate. Il protone libero si lega immediatamente a centri di anche modesta densità elettronica offerti da altre sostanze presenti nell'intorno chimico . Tali sostanze, che forniscono approdo al protone, sono allora, comprensibilmente, dette *basi*. A livello molecolare una base è una molecola ricca di elettroni in grado di legare e stabilizzare il protone. Il complesso *base+protone* è detto *acido*. Riguardato da un altro punto di vista, un acido è allora una sostanza che può cedere protoni , o un *proton donatore* . Ciò ovviamente richiede la rottura del legame fra il protone e la base su cui è ancorato, e normalmente un tale processo può solo avvenire se nell'intorno chimico è presente una seconda base, in grado di stabilizzare il protone.

Un acido è indicato genericamente con le formule HA, H_2A, H_3A.....H_nA in cui la "A" ricorda che la sostanza in questione è un acido . Il numero di atomi di idrogeno evidenziati nella formula non è casuale, ma fornisce un'importante informazione chimica, cioè il numero di protoni che l'acido può trasferire. Si avranno quindi acidi monoprotici, HA ,diprotici, H_2A ,triprotici , H_3A… etc. Così l'acido acetico, $C_2H_4O_2$, sarà rappresentato con HA e non con H_4A in quanto esso comunemente si comporta come acido monoprotico.

Una volta che così è, non tutte le sostanze che contengono idrogeno devono necessariamente essere degli acidi, essendo richiesto che sia sperimentalmente documentata la loro capacità a donare protoni. Infatti, non ci riferiremo mai al metano , CH_4 , o al glucosio , $C_6H_{12}O_6$, come ad acidi, nonostante essi

ben potrebbero essere tali (vista la disponibilità di protoni) poichè la loro tendenza a trasferire protoni è assolutamente irrilevante.
Come anticipato al paragrafo precedente noi ci confineremo in queto capitolo in un universo chimico in cui le uniche reazioni possibili sono quelle di trasferimento di protoni da acidi a basi (*reazioni acido-base*).
Si deve dedurre da quanto detto sopra che si possono solo osservare reazioni di trasferimento di protoni da un acido ad una base, *i.e. reazioni acido-base* :

$$HA + B \leftrightarrows A^- + HB^+ \qquad (10)$$

La liberazione da parte di un acido di un protone libero, H^+, è in genere un processo puramente ipotetico e non osservabile sperimentalmente. Vi è un sottile intrigo nella definizione di acidi e basi che appare manifesto nella reazione (10). In effetti una reazione acido-base trasforma il proton donatore HA, in un potenziale proton accettore A^-, e la base B, in un potenziale proton donatore, HB^+. Quindi per ogni acido HA vi è una base *coniugata*, A^-, e per ogni base B vi è un acido *coniugato* HB^+. Coniugate in un contesto acido base sono dunque due sostanze che solo differiscono per un protone e che insieme costituiscono una *coppia coniugata* acido base (*i.e.* HA/A^-, HB^+/B, etc.). Evidentemente una reazione acido-base coinvolge sempre due coppie coniugate acido-base e la determinazione della costante di equilibrio di una reazione come la (10) costituisce la prova della natura acida sia di HA che di BH^+.
H_2D è considerato un acido diprotico se sono state osservate le seguenti reazioni acido-base:

$$H_2D + B \leftrightarrows HB^+ + HD^- \qquad (20)$$

$$HD^- + B \leftrightarrows HB^+ + D^{2-} \qquad (30)$$

In quel che segue useremo la seguente notazione:
HM = acido monoprotico
H_2D = acido diprotico
H_3T = acido triprotico

La reazione (20) coinvolge la coppia coniugate H_2D/HD^- e la reazione (30) la coppia HD^-/D^{2-}. La specie HD^- che appare come base coniugata della prima coppia, e come acido coniugato della seconda, e che può reagire sia come un acido che come una base è una specie *anfiprotica* o un *anfolita*. Sottraendo la reazione (20) dalla (30) si ottiene la reazione:

$$2HD^- = H_2D + A^{2-} \qquad (40)$$

che è detta reazione di *autoprotolisi* dell'anfolita HD^-. H_2D e HD^- sono coniugate e così pure HD^- e D^{2-}. H_2D, HD^- e D^{2-} costituiscono un *sistema acido-base*. Un sistema acido-base è quindi costituito da specie che solo differiscono nel numero di protoni, ma non necessariamente fra di loro coniugate. Tre distinti trasferimenti di un protone devono essere osservati per un acido triprotico H_3T, come per esempio l'acido arsenico, H_3AsO_4 :

$$H_3AsO_4 + B \leftrightarrows HB^+ + H_2AsO_4^- \qquad (50)$$

$$H_2AsO_4^- + B \leftrightarrows HB^+ + HAsO_4^{2-} \qquad (60)$$

$$HAsO_4^{2-} + B \leftrightarrows HB^+ + AsO_4^{3-} \qquad (70)$$

Il sistema acido-base dell'acido arsenico è complessivamente costituito dalle quattro specie H_3AsO_4-$H_2AsO_4^-$-$HAsO_4^{2-}$-AsO_4^{3-} di cui due, *i.e.* $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$, sono anfiprotiche e danno luogo alle reazioni di autoprotolisi:

$$2H_2AsO_4^- \leftrightarrows H_3AsO_4 + HAsO_4^{2-} \qquad (80)$$

$$2HAsO_4^{2-} \leftrightarrows H_2AsO_4^- + AsO_4^{3-} \qquad (90)$$

Si può vedere che un acido che potesse in astratto trasferire *n* protoni originerebbe un sistema acido-base con *n*+1 specie; di cui *n*-1 specie anfiprotiche con altrettante reazioni di autoprotolisi.
Gli acidi costituiscono una straordinariamente ampia classe di sostanze che hanno come comune denominatore una propensione dimostrabile al trasferimento di uno o più protoni, ma che mostrano enormi differenze quantitative nella misura o forza con cui il trasferimento è di fatto realizzato. La costante di equilibrio della reazione di trasferimento del protone dagli acidi verso una base di riferimento, scelta per accordo internazionale, può essere usata per paragonare gli acidi sulla base della loro forza.

Brønsted nel 1934 dimostrò la convenienza di scegliere l'acqua come base di riferimento per le soluzioni acquose. Egli propose di utilizzare la reazione acido-base degli acidi con l'acqua per misurare la loro forza e chiamò la costante di equilibrio della corrispondente reazione:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + A^- \qquad K_a(HA) = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \qquad (100)$$

costante di dissociazione,K_a . K_a è attualmente utilizzata per esprimere la forza di un acido in una soluzione acquosa. L'acido H_3O^+ ha sulla scala di Brønsted una costante di dissociazione unitaria, come si può vedere sostituendo H_3O^+ al posto del generico acido HA nella reazione (100).
Gli acidi con K_a>1 sono quindi più forti di H_3O^+ (*idrogenione*) e quelli con K_a<1 sono più deboli. Gli acidi forti reagiranno con l'acqua per formare quasi completamente H_3O^+ e in tal modo l'idrogenione occupa in acqua una posizione privilegiata essendo essenzialmente l'acido più forte che può esistere in acqua. Acidi molto più forti di H_3O^+ esistono [p.e. gli acidi alogenidrici HX (X = Cl-, Br-, I-) che hanno costanti di dissociazione rispettivamente di 10^{10}, $10^{7.5}$ e 10^7] ma in acqua essi equivalgono ad H_3O^+.
Come detto l'acqua è per accordo internazionale la base di riferimento ed ha come acido coniugato H_3O^+ (*i.e.* H_3O^+ /H_2O costituiscono la coppia coniugata di riferimento). Tuttavia l'acqua dimostra anche la capacità di trasferire protoni formando la base coniugata OH^- (ione *idrossile*). Sulla scala di Brønsted la forza acida di H_2O è espressa dalla costante di equilibrio della reazione:

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \qquad K_a = K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] \qquad (110)$$

Si vede dalla (110) che la costante di dissociazione dell'acido H_2O coincide con la sua costante di autoprotolisi: questo è l'unico caso in cui ciò accade (poiché in generale la costante di autoprotolisi di una specie anfiprotica è diversa dalla sua costante di dissociazione) ed è dovuto alla scelta di H_3O^+ /H_2O come coppia coniugata di riferimento. Questa è la ragione per cui alla costante di dissociazione di H_2O è riservato il simbolo speciale, K_w. K_w=10^{-14} a 25°C. A causa dell'inevitabile presenza in acqua di un eccesso dell'acido H_2O, le proprietà acide di sostanze che sono acidi più deboli di H_2O non possono essere osservate in acqua. Quindi in pratica sono considerati acidi in acqua sostanze che hanno costanti di dissociazione maggiori di K_w. Il range di valori di K_a di interesse in acqua copre quindi un intervallo di molti ordini di grandezza (10^{-14}< K_a<~1) e si trova conveniente esprimere la forza di un acido attraverso il "pK_a" = -log K_a. Si vede che la stragrande maggioranza delle sostanze che sono comunemente riconosciute come acidi hanno valori positivi di pK_a compresi fra 1 e 14. I valori pK_a crescono al diminuire della forza degli acidi e solo gli acidi cosiddetti forti hanno pK_a negativi.
Le costanti di dissociazione degli acidi consentono di calcolare le costanti di equilibrio delle reazioni acido base. La costante di equilibrio,K , della generica reazione acido base:

$$HA + B \leftrightarrow A^- + BH^+ \qquad (10) \qquad k = \frac{[BH^+][A^-]}{[B][HA]}$$

è infatti semplicemente:

$$k = \frac{k_a(HA/A^-)}{k_a(BH^+/B)} \qquad (120)$$

In particolare quando l'acido HA ≡ H_2O l'eq.(120) si scrive:

$$k = \frac{k_W}{k_a(BH^+/B)} \qquad (130)$$

Evidentemente la costante che appare nella (130) è la costante di equilibrio della reazione acido base:

$H_2O + B \leftrightarrows OH^- + BH^+$ (140)

La costante di equilibrio della reazione acido-base (140) è talvolta usata come una misura della forza basica di B, ed è indicata con k_b. E' evidente che a causa della relazione (130) è del tutto superfluo per una data coppia coniugata BH^+/B riportare contemporaneamente k_a e k_b. Sotto questo profilo la costante di dissociazione acida, k_a, è completamente sufficiente sia a definire la forza acida che quella basica rispettivamente della forma acida e della forma basica di una coppia coniugata. Si vede ancora dalla (140) che la forza basica della base di una coppia coniugata diminuisce in maniera inversamente proporzionale alla costante di dissociazione dell'acido. Un intrigante caso particolare della reazione (140) è quello in cui $B \equiv OH^-$ nel qual caso si ha $k_b(OH^-/H_2O)=1$. Quindi così come sulla scala degli acidi H_3O^+ ha forza unitaria, OH^- ha forza unitaria sulla scala delle basi. In maniera simmetrica le cosiddette basi forti hanno $k_b>1$ ed in acqua equivalgono ad OH^-. Per esempio l'anione idruro H^- è una base molto forte con $k_b>>1$ ma in acqua esso reagisce quantitativamente via la reazione:

$$H_2O + H^- \leftrightarrows OH^- + H_2 \qquad (150)$$

Una categoria molto particolare di acidi in acqua sono gli ioni metallici idratati. Questi acidi, che rispondono alla formula generale $M(H_2O)_x^{z+}$, sono formati a seguito della dissoluzione di un sale solubile del metallo M^{z+} via una reazione di idratazione: essi sono perfettamente in grado di dissociare uno o più (questo è il caso più frequente) protoni, che provengono dalle molecole di acqua coordinata e rientrano in tutto e per tutto entro lo schema esposto sopra. La costante di dissociazione di $M(H_2O)_x^{z+}$ si scrive:

$$M(H_2O)_x^{z+} + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + M(H_2O)(OH)_{x-1}^{(z-1)+} \qquad K_a = \frac{\left[M(H_2O)(OH)_{x-1}^{(z-1)+}\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[M(H_2O)_x^{z+}\right]} \qquad (160)$$

ma la specie $M(H_2O)(OH)_{x-1}^{(z-1)+}$ formata a seguito di questa prima dissociazione è in grado di dissociarsi ulteriormente. Come esempio si possono menzionare le quattro consecutive dissociazioni dello ione idratato $Bi^{3+}(aq)$:

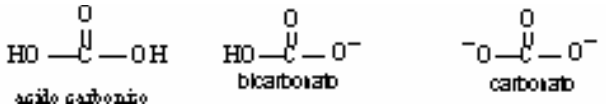
$Bi(H_2O)_6^{3+} + H_2O \leftrightarrows Bi(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+$ $\qquad pK_{a1}=1.09$

$Bi(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrows Bi(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_3O^+$ $\qquad pK_{a2}=2.09$

$Bi(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrows Bi(H_2O)_3(OH)_3 + H_3O^+$ $\qquad pK_{a3}=4.9$

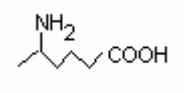
$Bi(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O \leftrightarrows Bi(H_2O)_2(OH)_4^- + H_3O^+$ $\qquad pK_{a4}=13.2$

Gli ossiacidi sono acidi che rispondono alla formula generale H_nEO_m in cui *n* ed *m* sono due interi ed E è un elemento in uno stato di ossidazione elevato. Il nome di questi acidi è giustificato dal fatto che i protoni dissociabili sono legati ad atomi di ossigeno. Sono acidi assai diffusi che comprendono molti degli acidi più comunemente usati (i.e. acido nitrico, acido solforico, acido carbonico, acido fosforico, etc.). Per esempio l'acido carbonico, che è un acido diprotico che corrisponde alla struttura:

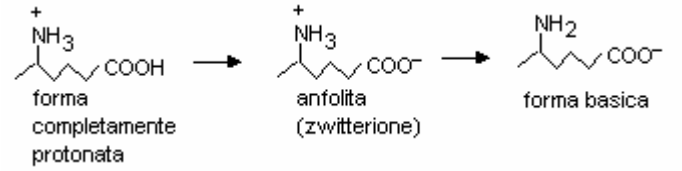


dissocia in due step consecutivi i due protoni dei due gruppi OH producendo bicarbonato prima e carbonato poi (pK_{a1} = 6.37, pK_{a2}= 10.31)

L'acido acetico, che è probabilmente l'acido più menzionato nella discussione degli equilibri acido-base, è un rappresentante della sterminata classe degli acidi carbossilici, che rispondono alla formula generale R-COOH in cui R- è un struttura organica più o meno complessa. In molte strutture tipiche la dissociazione del protone carbossilico ha pK_a compresi fra 3 e 5. La presenza di un gruppo amminico, $-NH_2$, contemporaneamente al gruppo carbossilico in una molecola organica produce un ammino acido:



Gli α-amminoacidi hanno il gruppo amminico e il gruppo carbossilico su atomi di carbonio adiacenti e costituiscono un gruppo di acidi di straordinaria importanza biologica. Da un punto di vista acido-base gli amminoacidi sono acidi diprotici che esibiscono due dissociazioni secondo lo schema tipico:



Tuttavia molti amminoacidi di interesse biologico presentano addizionali gruppi funzionali con proprietà acido-base sulla catena laterale di atomi di carbonio e seguono schemi di dissociazione tipici di acidi triprotici, tetraprotici, etc.

A2.1- Acqua

L'acqua come solvente è anfiprotico e vi sono solventi che sono solo basi come l'ammoniaca e la piridina o solo acidi come l'acido acetico.
A causa della natura anfiprotica dell'acqua e della corrispondente reazione di autoprotolisi:

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14.0} \qquad \text{a } 25°C \qquad (170)$$

in acqua, anche in assenza di soluti esiste una definita popolazione ionica, costituita da idrogenioni e ioni ossidrile. La concentrazione di equilibrio di OH^- e di H_3O^+ sono uguali, a causa della stechiometria della reazione di autoprotolisi, cioè:

$$[H^+] = [OH^-] \qquad (180)$$

Poichè all'equilibrio nell'acqua sia la relazione (170), imposta dalla legge di azione di massa per la reazione di autoprotolisi, che la reazione (180), imposta dalla stechiometria di tale reazione, devono contemporaneamente essere soddisfatte, noi possiamo ricavare $[H^+]$ e $[OH^-]$ risolvendo il seguente sistema di due equazioni:

$$\left\langle \begin{array}{ll} [H^+][OH^-] = k_w & \text{I} \\ [H^+] = [OH^-] & \text{II} \end{array} \right\rangle$$

Il risultato è :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{k_w} \qquad (190)$$

A 25° la concentrazione di idrogenioni e ioni ossidrile risulta quindi 10^{-7} M. Tuttavia le concentrazioni di H^+ e OH^- in acqua variano con la temperatura in maniera corrispondente alle variazioni di k_w che aumenta all'aumentare della temperatura (p.e. a 75 °C $k_w = 10^{-12.71}$ e a 0°C $k_w = 10^{-14.9}$). In quel che segue noi ci riferiremo implicitamente ad una temperatura di 25°C se non diversamente stabilito.
E' conveniente riarrangiare la relazione (170) facendo ricorso all'operatore "p"; si ha:

$$p[H^+] + p[OH^-] = pK_w \qquad (200)$$

Poichè le variabili $p[H^+]$ e $p[OH^-]$ (uguali rispettivamente a $-\log[H^+]$ e $-\log[OH^-]$) saranno usate continuamente in quel che segue, noi scriveremo semplicemente:

$$pH = p[H^+] \qquad e \qquad pOH = p[OH^-] \qquad (210)$$

e quindi la (200) diventa a 25 °C:

$$pH + pOH = 14 \qquad (220)$$

Nota che benché in una forma piuttosto involuta la relazione (220) è solo un modo di esprimere la costante di autoprotolisi dell'acqua. Quindi essa vale non solo in acqua in assenza di soluti ma in qualunque soluzione acquosa indipendentemente dal numero e dal tipo di differenti sostanze eventualmente presenti. Si vede che le variabili pH e pOH non sono fra di loro indipendenti ma ad un aumento dell'una deve corrispondere una diminuzione dell'altra in modo che l'eq.(220) resti valida in ogni caso. Nella Fig.A1 è presentata graficamente la relazione (220) in una forma che risulterà molto utile per la successiva trattazione.

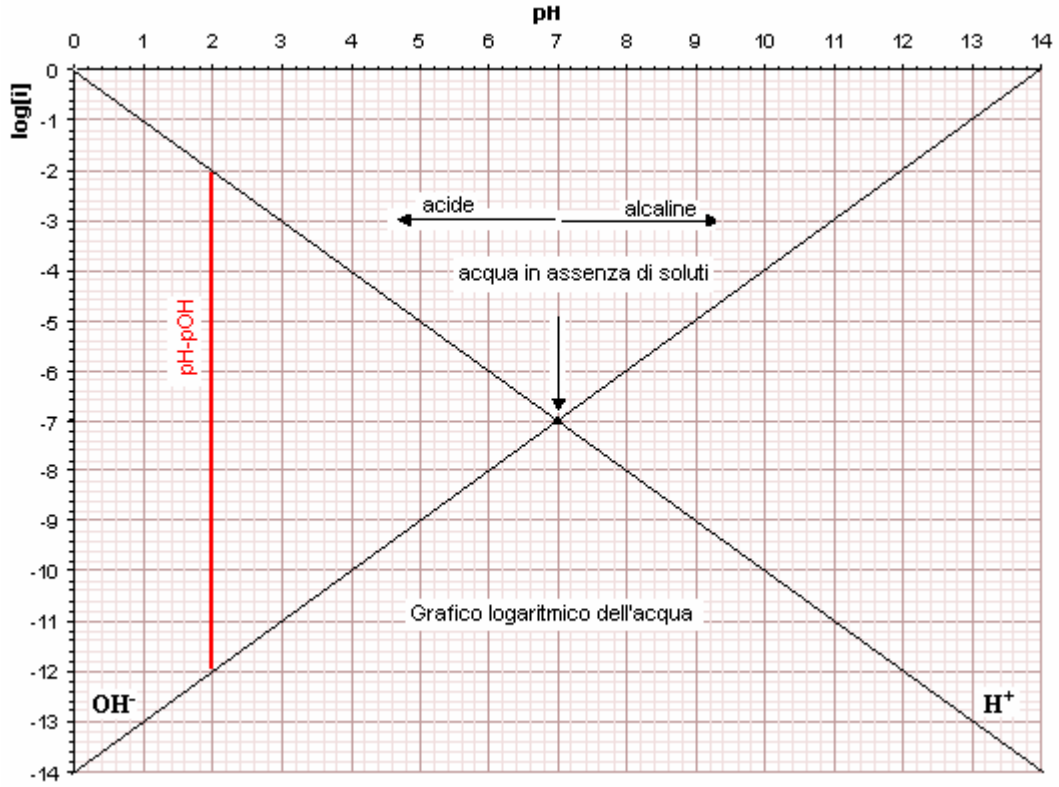


Fig.A1 Grafico logaritmico dell'acqua a 25°C

In Fig.A1 l'ascissa rappresenta la variabile pH che è considerata come variabile indipendente, mentre l'ordinata, che è ancora un asse logaritmico, rappresenta log[i], cioè il log della concentrazione di equilibrio di una qualsivoglia specie "i" presente nella soluzione. In questo grafico $log[OH^-]$ è rappresentato da una retta di pendenza +1 e intercetta sull'asse delle ascisse a pH =14: ciò si deduce facilmente riarrangiando la (220) alla forma:

$$log[OH^-] = pH - 14 \qquad (230)$$

D'altra parte è completamente evidente dalla stessa definizione dell'operatore "p" che:

$$log[H^+] = -pH \qquad (240)$$

cosicchè H^+ è rappresentato da una retta con pendenza –1 e intercetta 0 sull'asse delle ascisse.
Il grafico così costruito è il *grafico logaritmico acido-base dell'acqua*. A colpo d'occhio osservando questo grafico si può vedere come al crescere del pH la concentrazione di H^+ declina mentre quella di OH^- aumenta e viceversa. In acqua in assenza di soluti la condizione stechiometrica (180) impone l'uguaglianza delle concentrazioni di H^+ ed OH^- e noi abbiamo trovato che ciò richiede a 25 °C un pH=7. Noi raggiungiamo la stessa conclusione dal grafico dell'acqua poiché si può vedere che vi è un solo punto in cui le concentrazioni di H^+ e OH^- sono identiche: questo punto corrisponde al punto di incontro della linea di H+ con quella di OH^-, che come indicato rappresenta l'acqua. Una immaginaria verticale all'asse del pH che passa per il punto rappresentativo dell'acqua in Fig.A1 taglia il grafico in due parti. Soluzioni alla

sinistra di tale verticale sono *acide* ed hanno pH<7 e pOH>7. Alla destra della verticale sono le soluzioni alcaline che contengono una concentrazione di OH^- più alta di H^+ e quindi hanno pH>7 e pOH<7. In figura è anche mostrato che la distanza lungo la verticale fra la linea di H^+ e quella di OH^- (rappresentata con un segmento rosso) è ugule (ad ogni pH) alla differenza $\log[H^+] - \log[OH^-]$. In tutta la regione acida la linea di H^+ giace al di sopra di quella di OH^- e da ciò si può giudicare la prevalenza dell'idrogenione su OH^-. Per contro nella regione alcalina la linea di OH- giace costantemente al di sopra di quella di H^+ e da ciò si giudica graficamente la prevalenza di OH^- su H^+; che diventa sempre più accentuata man mano che le linee divergono muovendosi a pH più elevati.

A3- GRAFICI LOGARITMICI DI SOLUZIONI DI ACIDI e BASI

Da quanto esposto nel paragrafo precedente, nonostante la semplicità del problema trattato, si intuisce che l'espansione grafica delle relazioni che regolano gli equilibri nelle soluzioni di acidi e basi può essere di grande utilità, non solo per veicolare concetti fondamentali concernenti gli equilibri acido-base, ma anche per acquisire una percezione immediata dei fattori che regolano le relazioni fra concentrazioni analitiche e concentrazioni di equilibri anche in soluzioni piuttosto complesse. L'obiettivo che si intende perseguire è che, una volta sviluppata una tale percezione, dovrebbe essere possibile fare a colpo d'occhio previsioni, più o meno approssimate, sul pH e sulla composizione di equilibrio di una soluzione di interesse. In quel che segue si mostrerà come sia possibile attuare sistematicamente la seguente idea: così come all'acqua si aggiungono acidi e/o basi per preparare soluzioni di vario pH e composizione di equilibrio, al grafico logaritmico dell'acqua si aggiungono curve per rappresentare graficamente la soluzione preparata. Un tale grafico verrà indicato come *grafico logaritmico della soluzione*.
Nel grafico logaritmico di una soluzione vi deve essere una curva per ciascuna delle specie presenti nella soluzione. Così, dopo l'acqua, il grafico più semplice è quello di una soluzione di un singolo acido (o di una singola base) monoprotico: in tal caso due nuove specie, cioè l'acido e la sua base coniugata appaiono nella soluzione, in aggiunta agli ubiquitari H^+ e OH^-, e due curve rappresentanti queste due nuove specie devono essere tracciate nel grafico dell'acqua. Poiché la variabile indipendente nel grafico dell'acqua è il pH, per tracciare le necessarie curve nel grafico di una soluzione occorre ricavare delle espressioni che esprimono la concentrazione di equilibrio di ciascuna specie presente nella soluzione in funzione del pH. A prima vista sembra scoraggiante l'idea di dover ricavare appropriate espressioni matematiche e poi costruire un grafico per ogni soluzione che uno desidera studiare, ma la praticabilità di questo approccio è dovuto a due circostanze: I) Le espressioni in oggetto sono oltremodo semplici e sono in pratica sempre identiche nella forma: così un ridotto numero di relazioni, modificate di volta in volta inserendo gli appropriati valori delle costanti di dissociazione e delle concentrazioni analitiche, servono per costruire uno sterminato numero di grafici. II) La curva rappresentativa di ciascuna specie in una soluzione ha di solito una forma semplice e può essere tracciata tenendo presenti poche regole senza la necessità di fare alcun calcolo.
In pratica, dopo un breve allenamento, si potrà tracciare il grafico logaritmico di una soluzione anche con molte specie all'equilibrio in un tempo di alcuni minuti. I programmi di disegno elettronico sono perfettamente idonei allo scopo e alla fine disegnare il diagramma logaritmico di una soluzione può persino diventare "divertente". L'utilità di tali grafici ai fini del calcolo del pH e in genere delle concentrazioni delle varie specie all'equilibrio non mancherà di sorprendere.

A3.1-Costruzione del Grafico Logaritmico di una Soluzione Assegnata

In quel che segue viene presentato in dettaglio il processo di costruzione del grafico di una soluzione 0.1 M di acido acetico e dall'analisi di tale grafico ricaveremo poi le regole che servono per la costruzione del grafico della soluzione di qualunque acido monoprotico a qualunque concentrazione.
In una soluzione 0.1 M di acido acetico valgono contemporaneamente le relazioni:

$$\left\langle \begin{array}{ll} \dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = k_a = 10^{-4.8} & \text{I} \\[2ex] [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C_{HA/A-} = 0.1\,M & \text{II} \end{array} \right\rangle$$

La relazione (I) è solo l'espressione della costante di dissociazione dell'acido acetico, che naturalmente deve essere verificata in qualunque soluzione dell'acido, indipendentemente dalla presenza o meno di altri soluti; questa stessa relazione è anche valida in qualunque soluzione di acetato o qualunque miscela di acido acetico ed acetato. La relazione II esprime un *bilancio di massa* dell'acido acetico, che deriva dalla considerazione che eventuali reazioni di CH_3COOH possono solo trasformarlo in CH_3COO^-, e quindi la somma delle concentrazioni di equilibrio dell'acido acetico e dell'acetato deve coincidere con la concentrazione analitica dell'acido. In particolare l'eq. (II) sarebbe la stessa anche in una soluzione di acetato 0.1 M, o in genere in qualunque soluzione in cui la somma delle concentrazioni analitiche di acido acetico ed acetato fosse 0.1 M. Questa è la ragione per cui la concentrazione analitica a secondo membro della (II) è stata indicata con C_{HA/A^-} (concentrazione analitica del sistema acido-base HA/A^-). Quindi qualunque derivazione fatta sulla base delle equazioni (I) e (II) si applica non solo ad una soluzione di acido acetico 0.1 M, come qui assunto per concretezza, ma anche ad una soluzione di acetato 0.1 M e poi ancora ad una delle infinite miscele di acido acetico ed acetato che globalmente sia 0.1 M. Ciò è particolarmente vero per il grafico della soluzione che è appunto basato su un riarrangiamento delle eq. I e II : il nostro grafico di una soluzione 0.1 M di acido acetico è anche il grafico di una soluzione di acetato o di una miscela delle due forme di concentrazione analitica totale C_{HA/A^-}= 0.1M
Risolvendo il sistema costituito dalle eq. (I) e (II) rispetto a $[CH_3COOH]$ e $[CH_3COO^-]$ e prendendo il log delle corrispondenti espressioni si ottengono le seguenti espressioni per $\log[CH_3COOH]$ e $\log[CH_3COO^-]$:

$$\log[CH_3COOH] = \log C_{HA/A-} - \log\left(1+\frac{K_a}{10^{-pH}}\right) = \log(0.1) - \log\left(1+\frac{10^{-4.8}}{10^{-pH}}\right) \qquad (250)$$

$$\log[CH_3COO^-] = \log C_{HA/A-} - \log\left(1+\frac{10^{-pH}}{K_a}\right) = \log(0.1) - \log\left(1+\frac{10^{-pH}}{10^{-4.8}}\right) \qquad (260)$$

Le relazioni (250) e (260) sono tutto quanto necessita per aggiungere al grafico dell'acqua due curve che rappresentano le concentrazioni di equilibrio di CH_3COOH e CH_3COO^- in funzione del pH in una soluzione in cui globalmente il sistema acido-base dell'acido acetico ha una concentrazione analitica di 0.1 M. In Fig. A2 è rappresentato il grafico di una tale soluzione.

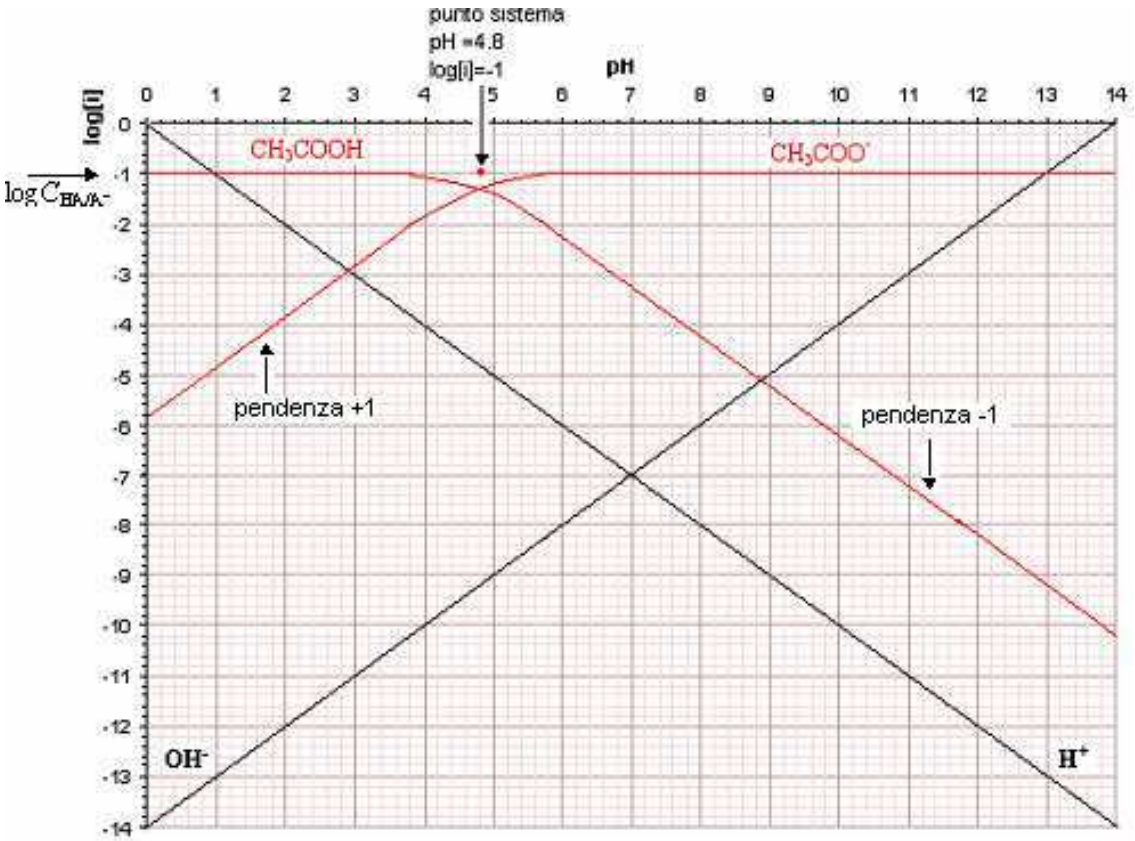


Fig.A2 Grafico log di 0.1 M CH_3COOH/CH_3COO^-

La semplicità

delle curve di CH_3COOH e CH_3COO^- è completamente evidente. Per aiutare nella costruzione del grafico noi abbiamo indicato un punto di coordinate pH=4.8 (=pK_a) e log[i]=-1 (=log$C_{HA/A-}$), che è detto *punto sistema* e che può essere subito calcolato una volta assegnate K_a e la concentrazione analitica dell'acido. Le curve di CH_3COOH e CH_3COO^- si incontrano in un punto che giace 0.3 unità logaritmiche (o u.log) al di sotto del punto sistema. In tale punto che ha pH =pK_a, l'acido acetico e la sua base coniugata hanno uguali concentrazioni (*i.e.* log[CH_3COOH] = log[CH_3COO^-] = -1.3). Se si esclude una regione di ±1 u.log. intorno al punto sistema, le curve di CH_3COOH e CH_3COO^- sono costituite da segmenti che possono essere subito tracciati se si ricordano le seguenti regole. La forma acida predomina a pH alla sinistra del punto sistema dove è rappresentata da un segmento orizzontale (pendenza 0) posto in corrispondenza di log[i]= log$C_{HA/A-}$. Nella regione ±1 u.log. intorno al punto sistema si ha una variazione di pendenza della curva che da pendenza zero passa a pendenza –1: per tracciare il segmento a pendenza –1 occorre solo tener presente che il suo prolungamento passa per il punto sistema. Una volta tracciati i due segmenti della curva di CH_3COOH essi possono essere raccordati a vista, senza tema di errori apprezzabili, con un pezzo di curva che passa 0.3 u.log. al di sotto del punto sistema. Per la curva rappresentante CH_3COO^- la procedura è simile: si inizia ad alti pH alla destra del punto sistema con un segmento a pendenza zero posto a log[i]= log$C_{HA/A-}$ e quindi si prosegue con il segmento a pendenza +1 alla sinistra del punto sistema, tenendo sempre presente che il suo prolungamento passa per il punto sistema. Una volta tracciati i segmenti a pendenza 0 e +1 si procede al loro raccordo nella regione ±1 u.log. intorno al punto sistema ancora con un pezzo di curva che passa 0.3 u.log. al di sotto del punto sistema. Nota come la curva della base sia l'immagine speculare della curva dell'acido in un piano verticale passante per il punto sistema. Per trasformare il grafico dell'acqua nel grafico di un qualunque acido monoprotico è solo necessario tracciare quattro segmenti di pendenza data e che se prolungati passerebbero per il punto sistema, e due pezzi di curva che si estendono due unità di pH intorno al punto sistema e passanti 0.3 u.log al di sotto di esso. Si deve dedurre dalla tecnica di costruzione illustrata, e dalla consultazione della Fig.A2, che il grafico di qualunque acido monoprotico a qualunque concentrazione è sempre lo stesso se osservato dal punto sistema. Un cambiamento di concentrazione solo produce una variazione dell'ordinata del punto sistema lasciando invariata la forma delle curve, che, rispetto alla Fig.A1, sarebbero traslate lungo la verticale e verso il basso per concentrazioni minori di 0.1 M e verso l'alto per concentrazioni superiori. Il passaggio dall'acido acetico ad un altro acido si concretizza, a parità di concentrazione, in una variazione del pK_a e quindi in una modifica dell'ascissa del punto sistema: la forma delle curve rappresentanti l'acido e la base coniugati del nuovo sistema acido-base restano identiche a quelle dell'acido acetico, ma sono traslate lungo l'orizzontale in accordo con la nuova ascissa del punto sistema. Infine, figurativamente il grafico di qualunque acido a qualunque concentrazione si potrebbe generare con una traslazione delle curve di CH_3COOH e CH_3COO^- tale da portare il punto sistema in una nuova posizione corrispondente alla concentrazione analitica e al pK_a assegnati. Un confronto della Fig.A2 con la Fig.A3, che è il grafico di 0.01 M ammoniaca/ammonio toglierà ogni dubbio sul fatto che una volta disegnato un grafico di un acido monoprotico sono in pratica stati disegnati tutti.

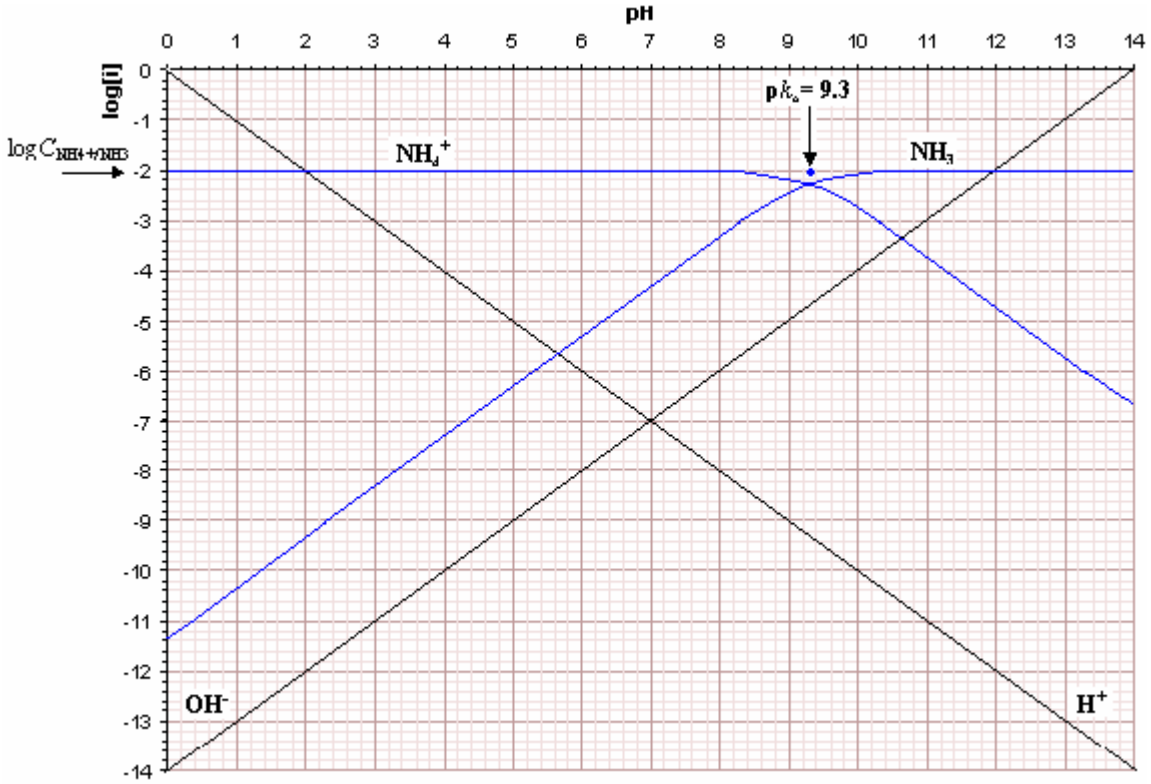


Fig.A3 Grafico log di 0.01 M NH_4^+/NH_3

Un risultato davvero sorprendente della sopra indicata procedura di costruzione dei grafici è che le curve corrispondenti ad un acido e alla sua base coniugata saranno le stesse indipendentemente dal fatto che la soluzione contenga o meno altre sostanze con proprietà acido-base. Ciò perché, come è stato ripetutamente sottolineato, le equazioni I e II su cui è basata la costruzione del grafico si applicano a qualunque soluzione contenesse il sistema acido base assegnato alla concentrazione C_{HA/A^-}. Ciò infine implica che il grafico di una soluzione in cui fossero contemporaneamente presenti più sistemi acido base di concentrazione analitica specificata si ottiene dalla sovrapposizione dei grafici corrispondenti di ciascun sistema isolato. Sinteticamente, siccome una figura vale più di mille parole, si vede a colpo d'occhio che il grafico di Fig.A4, che è il grafico di una soluzione che contiene 0.1 M di CH_3COOH/CH_3COO^- (come in Fig.A2) e 0.01 M di NH_4^+/NH_3(come in Fig.A3), risulta dalla sovrapposizione Fig.A2+Fig.A3. Questa è una proprietà generale dei grafici logaritmici acido base che è di enorme utilità: il grafico acido base di una soluzione comunque complicata si può sempre generare per sovrapposizione dei grafici dei singoli sistemi acido-base presenti nella soluzione.
Il grafico logaritmico di una soluzione che contiene un sistema acido-base diprotico è in certa misura più complesso di quello di un acido monoprotico poiché è costituito da tre curve rappresentanti rispettivamente H_2D, HD^- e D^{2-} : tuttavia esso può in generale essere costruito senza alcun calcolo in una maniera simile a quanto fatto sopra per i sistemi acido base monoprotici tenendo presenti poche addizionali caratteristiche.

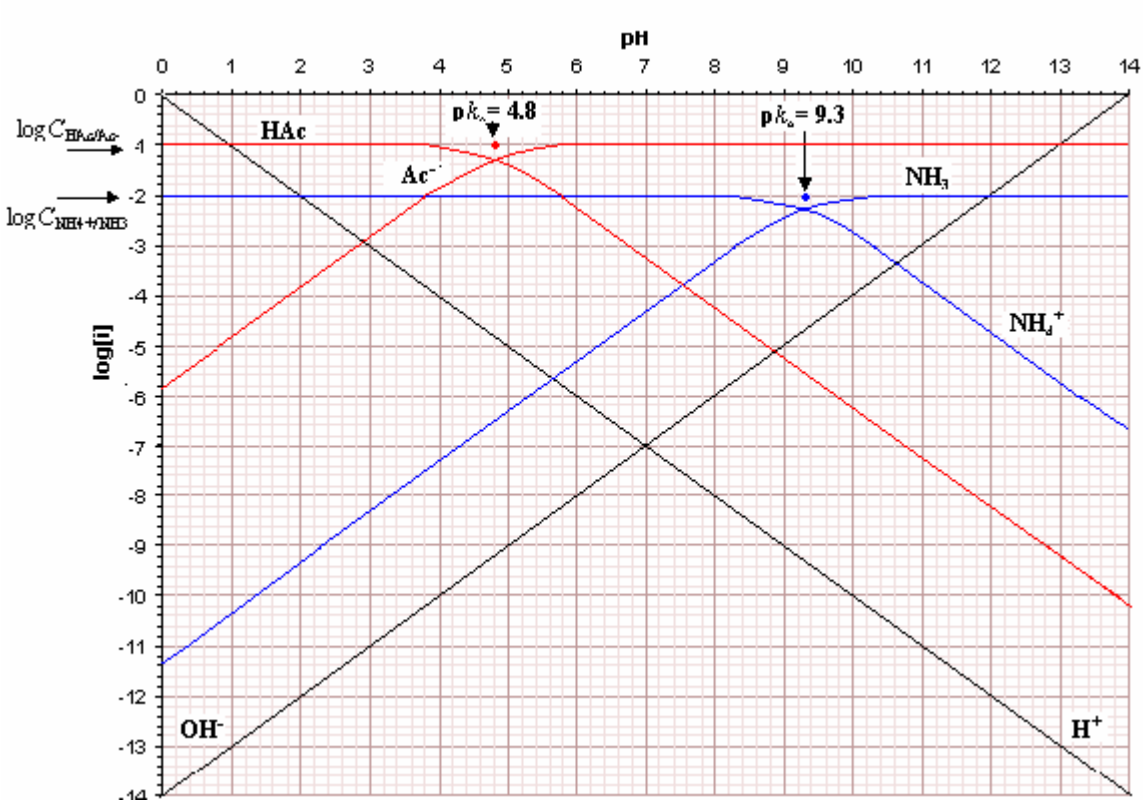


Fig.A4 Grafico log di 0.1 M CH_3COOH/CH_3COO^- e 0.01 M NH_4^+/NH_3

Consideriamo allora una soluzione 0.001 M di acido carbonico, H_2CO_3, che ha pK_{a1} =6.4 e pK_{a2}=10.3. In qualunque soluzione di acido carbonico/ bicarbonato/carbonato tale che la concentrazione analitica totale del sistema acido base dell'acido carbonico sia 0.001 M
(=$C_{H2D/HD/D}$) valgono le relazioni:

$$\left\langle \begin{array}{ll} \dfrac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = k_{a1} = 10^{-6.4} & \text{I} \\[2ex] \dfrac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[H_2CO_3^-]} = k_{a2} = 10^{-10.3} & \text{II} \\[2ex] [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_{H2D/HD/D} = 0.001\,\text{M} & \text{III} \end{array} \right\rangle$$

Le relazioni (I), (II) e (III) hanno significato identico alle precedenti relazioni utilizzate per l'acido monoprotico, con le ovvie differenze dovute a una costante di dissociazione e a una specie in più: un minimo di riflessione mostrerà che le relazioni (I), (II) e (III) valgono in qualunque soluzione che contenga il sistema dell'acido carbonico a concentrazione analitica 0.001 M, indipendentemente dalla presenza di altri soluti. Risolvendo il sistema costituito da (I), (II) e (III) rispetto a $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$ e $[CO_3^{2-}]$ e prendendo il logaritmo delle corrispondenti espressioni si ottiene:

$$\log[H_2CO_3] = \log C_{H2D/HD/D} - \log\left(1 + \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{10^{-2pH}}\right) \qquad (270)$$

$$\log[H_2CO_3^-] = \log C_{H2D/HD/D} - \log\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{10^{-pH}}\right) \qquad (280)$$

$$\log[CO_3^{2-}] = \log C_{H2D/HD/D} - \log\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}}\right) \qquad (290)$$

Aggiungendo le curve di equazioni (270), (280) e (290) al grafico dell'acqua si ottiene il grafico di Fig.A5.

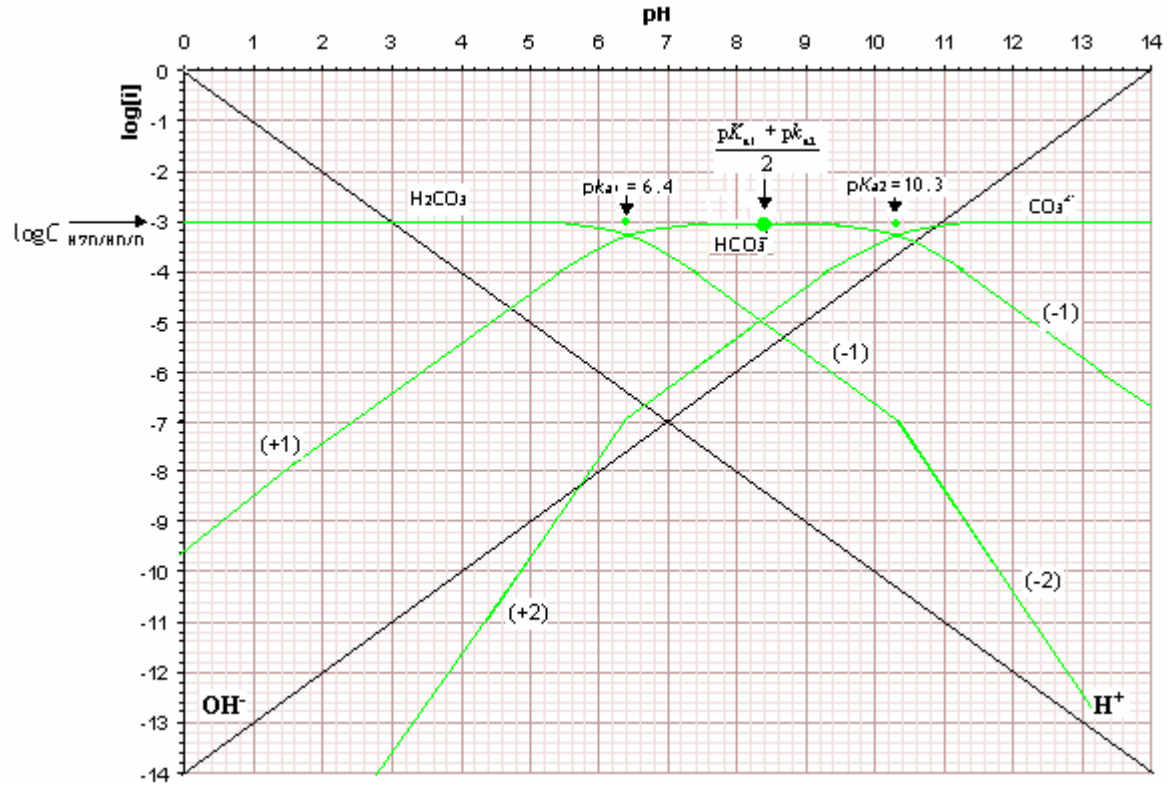


Fig.A5 Grafico log di 0.01 M $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$

I punti da utilizzare

per la costruzione "a vista" del grafico sono I due punti sistema dell'acido carbonico a pH uguale rispettivamente a pK_{a1} (primo punto sistema) e pK_{a2}(secondo punto sistema) (l'ordinata dei punti sistema è come per un sistema monoprotico log[i]= log $C_{H2D/HD/D}$). Noi abbiamo anche segnato con un grosso pallino verde il punto medio fra i due punti sistema. Consideriamo la curva di ciascuna specie separatamente. La curva di H_2CO_3, riferita al primo punto sistema, è quasi identica a quella di un acido monoprotico con pk_a=pk_{a1}=6.4, eccetto che il segmento di pendenza –1 non continua indefinitamente ma in corrispondenza del secondo punto sistema transita in un segmento di pendenza –2: il segmento di pendenza –2 se prolungato passerebbe per il punto medio dei due punti sistema. La curva della base CO_3^{2-}, riferita al secondo punto sistema, è praticamente identica alla curva della forma basica di un sistema monoprotico con pk_a=pk_{a2}=10.3, eccetto che il segmento di pendenza +1 non continua indefinitamente ma in corrispondenza del primo punto sistema transita in un segmento di pendenza +2: il segmento di pendenza +2 se prolungato passerebbe per il punto medio dei due punti sistema. La curva della specie anfiprotica HCO_3^- può essere convenientemente costruita considerando separatamente la regione del grafico alla sinistra e alla destra del punto medio dei due punti sistema. Alla sinistra del punto medio la curva di HCO_3^- è in tutto e per tutto identica a quella della forma basica di un sistema monoprotico con pk_a=pk_{a1}=6.4. Per contro e simmetricamente, alla destra del punto medio la curva di HCO_3^- si identifica con la curva della forma acida di un sistema monoprotico con pk_a=pk_{a2}=10.3. Quindi la curva della specie anfiprotica racchiude le caratteristiche sia della curva della forma acida di un sistema monoprotico (quando vista dal secondo punto sistema) che quelle della forma basica (quando vista dal primo punto sistema): queste sono le conseguenze grafiche della duplice natura di HCO_3^-. Complessivamente il grafico di un sistema acido base diprotico è costituito da nove segmenti di cui tre a pendenza nulla, due a pendenza +1, due a pendenza –1, uno a pendenza 2 e uno a pendenza –2. Per maggiore chiarezza le pendenze di ciascun segmento sono state segnate con un numero in parentesi in Fig.A5. I segmenti a pendenza ±2 se prolungati passerebbero per il punto medio dei due punti sistema, mentre il prolungamento di tutti gli altri segmenti passerebbe per uno dei due punti sistema. I pezzi di curva che raccordano i vari segmenti nella regione intorno ai due punti sistema passano tutti 0.3 u.log al di sotto del pertinente punto sistema, e sono tracciati a vista esattamente come per i grafici dei sistemi monoprotici. Infine può essere utile osservare che il grafico log di un acido diprotico ha un piano di simmetria che passa per il punto medio dei due punti sistema.

In Fig.A6 è presentato il grafico di una soluzione che contiene contemporaneamente 0.1 M del sistema CH_3COOH/CH_3COO^-, 0.01 M di NH_4^+/NH_3 e 0.001 M di $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$.

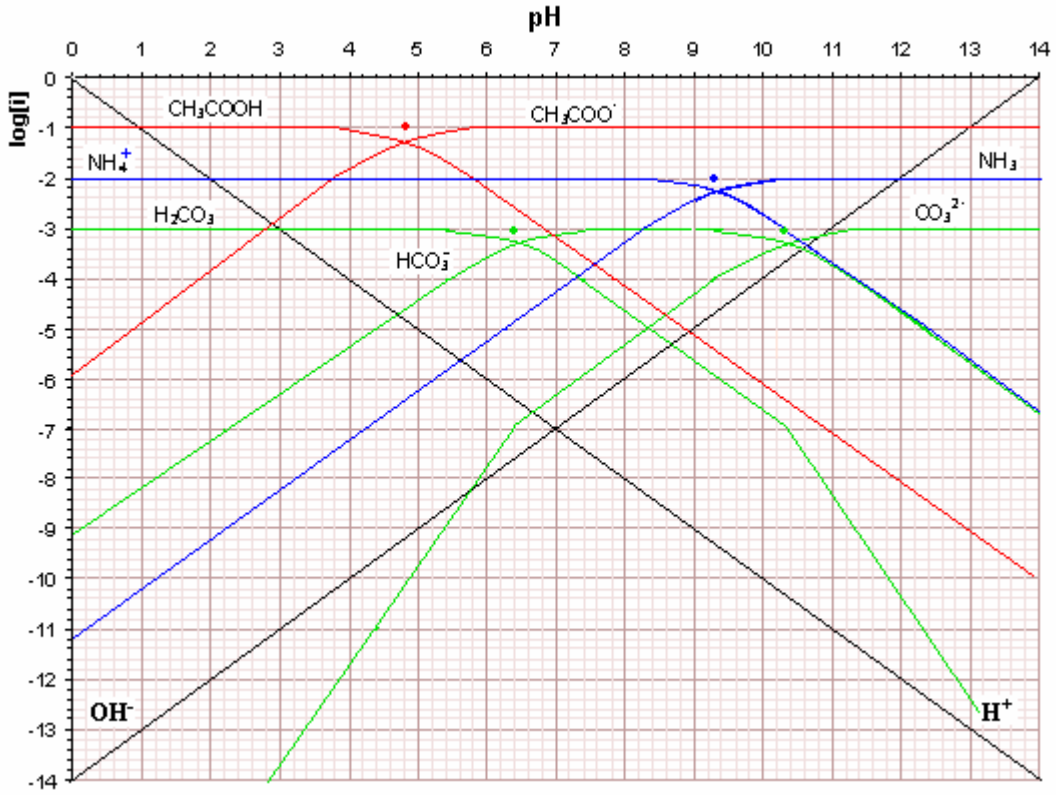


Fig. A6

Grafico log di: 0.1 M CH3COOH/CH3COO⁻ 0.01 M NH_4^+/NH_3 e 0.01M $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$.

La correlazione fra il grafico di Fig.A6, che rappresenta una soluzione piuttosto complessa con tre differenti sistemi acido-base contemporaneamente all'equilibrio, e i grafici delle figure A2, A3 e A4 dei singoli sistemi è già stata menzionata sopra e qui appare ancora più evidente: ciascuna specie è descritta dalla stessa curva indipendentemente dalla circostanza che nella soluzione siano

presenti altri soluti; la curva di una data specie è sempre la stessa e al variare della concentrazione analitica del sistema acido base di appartenenza subisce solo una traslazione verticale solidalmente con la traslazione del punto sistema. E' appropriato anche osservare che il numero delle curve tracciate nel grafico acido-base di una soluzione aumenta, e il grafico diviene più affollato, parallelamente con l'aumentare della complessità e del numero delle specie coesistenti nella soluzione rappresentata: rappresentando ciascun sistema acido-base con un differente colore agevola l'uso del grafico.
In Fig.A7 è rappresentato il grafico di una soluzione che contiene una concentrazione analitica pari a 0.4 M del sistema acido-base dell' acido fosforico, H_3PO_4. L'acido fosforico è un acido triprotico con pk_{a1}=2.0, pk_{a2}=7.3 e pk_{a3}=12.3 e il grafico è costituito da quattro curve ciascuna rappresentante una delle quattro specie, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, che costituiscono questo sistema.

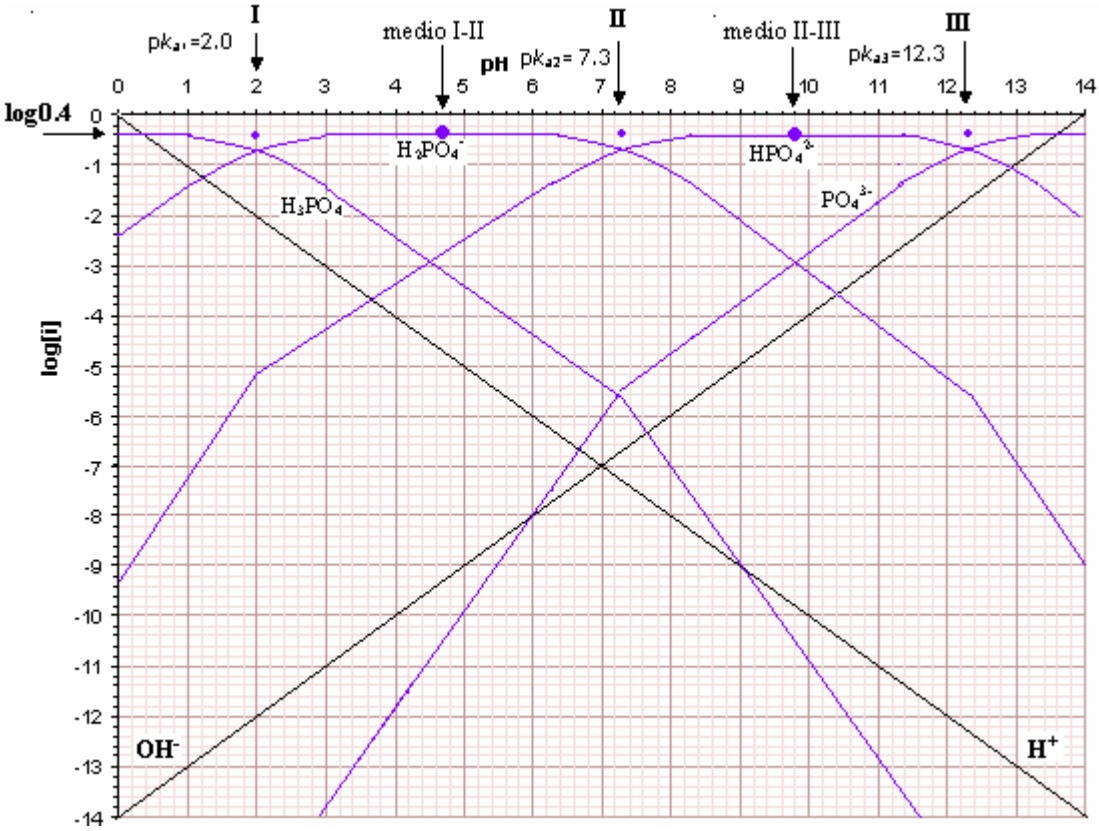


Fig.A7
Grafico log di 0.4 M $H_3PO_4/H_2PO_4/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$

Le equazioni delle curve rappresentate in Fig.A7 sono ottenute come al solito risolvendo il sistema di quattro equazioni costituito dalle espressioni delle tre costanti di dissociazione e dal bilancio di massa del sistema acido- base. I risultati sono come segue:

$$\log[H_3PO_4] = \log C_{H3T/H2T/HT\ /T} - \log\left(1 + \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{10^{-2pH}} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{10^{-3pH}}\right) \qquad (300)$$

$$\log[H_2PO_4^-] = \log C_{H3T/H2T/HT\ /T} - \log\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a2}K_{a3}}{10^{-2pH}}\right) \qquad (310)$$

$$\log[HPO_4^{2-}] = \log C_{H3T/H2T/HT\ /T} - \log\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{K_{a3}}{10^{-pH}}\right) \qquad (320)$$

$$\log[PO_4^{3-}] = \log C_{H3T/H2T/HT\ /T} - \log\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a3}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{10^{-3pH}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}\right) \qquad (330)$$

Per costruire a vista il grafico di un acido triprotico occorre tener presente quanto segue. Nel grafico di un acido triprotico vi sono tre punti sistema di ascissa pk_{a1}, pk_{a2} e pk_{a3} rispettivamente e tutti con la stessa ordinata determinata dalla concentrazione analitica totale del sistema acido-base nella soluzione(*i.e.* log[i]=log$C_{H3T/H2T/HT/T}$). Nella figura si sono anche indicati con grossi pallini il punto medio del primo e secondo punto sistema e il punto medio del secodo e terzo punto sistema. Riferendosi a questi cinque punti esaminiamo la curva di ciascuna specie. La curva di H_3PO_4 riferita al primo punto sistema è quella tipica di un acido, ed è nella forma identica a quella della forma acida di un acido diprotico eccetto per un dettaglio che può essere anche ignorato perché completamente ininfluente per gli usi del grafico. Infatti essa è costituita, procedendo da bassi pH, da una sequenza di quattro segmenti di pendenza rispettivamente 0→-1→-2→-3; i cambiamenti di pendenza si hanno in corrispondenza dei punti sistemi ed in particolare la transizione fra il segmento di pendenza –2 e –3 avviene in corrispondenza del terzo punto sistema e non è visibile poiché ha luogo fuori del campo delimitato dal grafico: ciò rende la curva di H_3PO_4 in tutto e per tutto identica nella forma a quella di H_2D nel grafico di un sistema diprotico. La curva della specie PO_4^{3-} è costituita da quattro segmenti che si susseguono da alti verso bassi pH assumendo le pendenze 0→1→2→3. Come nel caso di H_3PO_4 il segmento di pendenza 3 giace fuori dal campo del grafico e quindi la curva di PO_4^{3-} si traccia, rispetto al terzo punto sistema, seguendo le stesse regole usate per la forma basica di un acido diprotico. La curva di $H_2PO_4^-$ è quella tipica di una specie anfiprotica e va costruita riferendosi al primo punto medio. A pH a destra del primo punto medio $H_2PO_4^-$ è un acido diprotico e tale appare la sua curva riferita al secondo punto sistema; per contro a pH alla sinistra del primo punto medio $H_2PO_4^-$ è solo una base monoprotica e tale appare la sua curva riferita al primo punto sistema. La curva della specie anfiprotica HPO_4^{2-} deve essere costruita iniziando nel secondo punto medio. A pH alla sinistra del secondo punto medio si ha la protonazione di HPO_4^{2-} prima ad $H_2PO_4^-$ e poi ad H_3PO_4: la curva si HPO_4^{2-} è quindi rispetto al secondo punto sistema esattamente quella di una base diprotica. Per contro a pH alla destra del secondo punto medio HPO_4^{2-} appare come un acido monoprotico con pk_a= pk_{a3}. Può essere utile riassumere la situazione ricordando che tutti i segmenti a pendenza 0, +1 e –1 passerebbero se prolungati per un punto sistema, mentre il prolungamento di un segmento a pendenza –2 o +2 passerebbe per un punto medio. Un segmento a pendenza –3 appare nella curva di H_3PO_4 a pH oltre il terzo punto sistema e giace così in basso nel grafico che in pratica non è di alcun interesse. La stessa considerazione si applica al segmento di pendenza +3 che appare nella curva di PO_4^{3-} a pH alla sinistra del primo punto sistema.

Gli acidi cosiddetti forti hanno pk_a<<1, e una base coniugata che è così debole che in pratica non viene mai protonata in una misura apprezzabile. L'acido perclorico, $HClO_4$, ha per esempio pk_a=-4, e k_b dell'anione perclorato sarebbe quindi 10^{-18} : allora l'acido perclorico è completamente dissociato e il perclorato non è mai protonato in soluzione acquosa. Graficamente si può rappresentare un acido forte, senza che ciò introduca errori apprezzabili, assumendo che il punto sistema sia a pH → -∞ : ciò produce un grafico di una semplicità disarmante costituito da un segmento orizzontale rappresentante la forma basica del sistema. Il grafico dell'acido perclorico 0.01 M, che è identico a quello di tutti gli altri acidi monoprotici forti, è presentato nella Fig.A8 : esso è costituito dal solo segmento orizzontale, rappresentante ClO_4^- alla destra del punto sistema, situato a log[i]=log$C_{HClO4/ClO4-}$

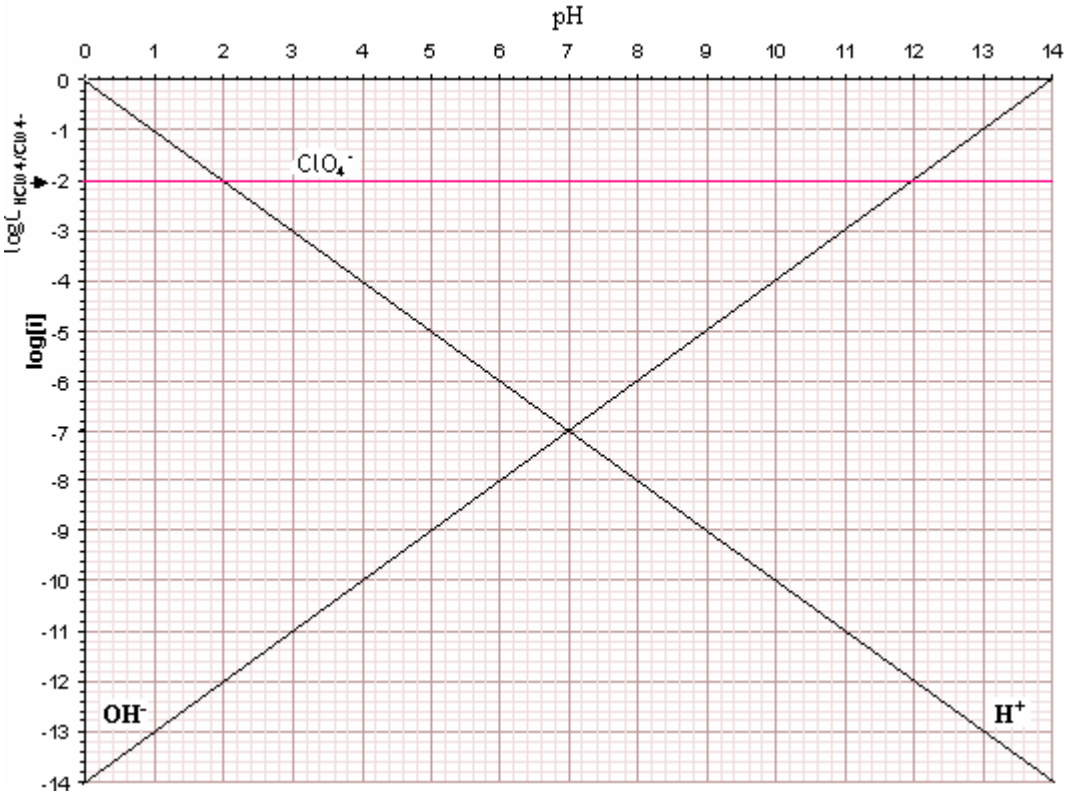


Fig.A8 Grafico di 0.01 M $HClO_4/ClO_4^-$; Il grafico di qualunque acido forte è, a parità di concentrazione, identico, con l'ovvia variazione che il simbolo ClO_4^- va sostituito con quello della base pertinente.

Simmetricamente, le basi forti derivano da acidi estremamente deboli e per scopi pratici si può supporre che tali sistemi acido-base abbiano un punto sistema situato a pH → +∞. Per esempio il grafico di una soluzione 0.01 M del sistema acido base $Na(H_2O)_x^+$/ $Na(H_2O)_{x-1}(OH)$ (cioè Na^+/NaOH) è costituito dal segmento orizzontale, situato a log[i]=log$C_{Na+/NaOH}$, che rappresenta Na^+ alla sinistra del punto sistema. Il grafico di Fig.A8 è quindi sostanzialmente anche il grafico di Na^+/NaOH 0.01 M, a patto di mutare ClO_4^- in Na^+, e di immaginare il punto sistema posto a +∞.
Come visto sopra sarà in generale possibile tracciare il grafico logaritmico di una soluzione a vista senza fare alcun calcolo. E' bene precisare che, nel caso dei sistemi poliprotici, ciò deriva dalla circostanza favorevole che le costanti di dissociazione consecutive soddisfano la condizione $pk_{a1} << pk_{a2} << pk_{a3} <<$ etc. Questo è un caso assai comune, specialmente per gli ossiacidi che sono quelli più frequentemente impiegati: la diminuzione della costante della dissociazione di protoni consecutivi deriva principalmente da un accumulo di carica negativa sulla molecola dell'acido al procedere delle dissociazioni, ed al fatto contestuale che l'allontanamento della carica positiva del protone da un acido che ha una carica negativa crescente diviene un processo energeticamente via via più sfavorito. Quando tale condizione viene meno, come nel caso di molti poliacidi organici e cationi metallici, non è più possibile utilizzare le semplici regole illustrate sopra per tracciare il grafico acido-base di una soluzione. Ciò è mostrato in Fig. A9, che è il grafico di 0.01 M Hg^{2+}(aq).

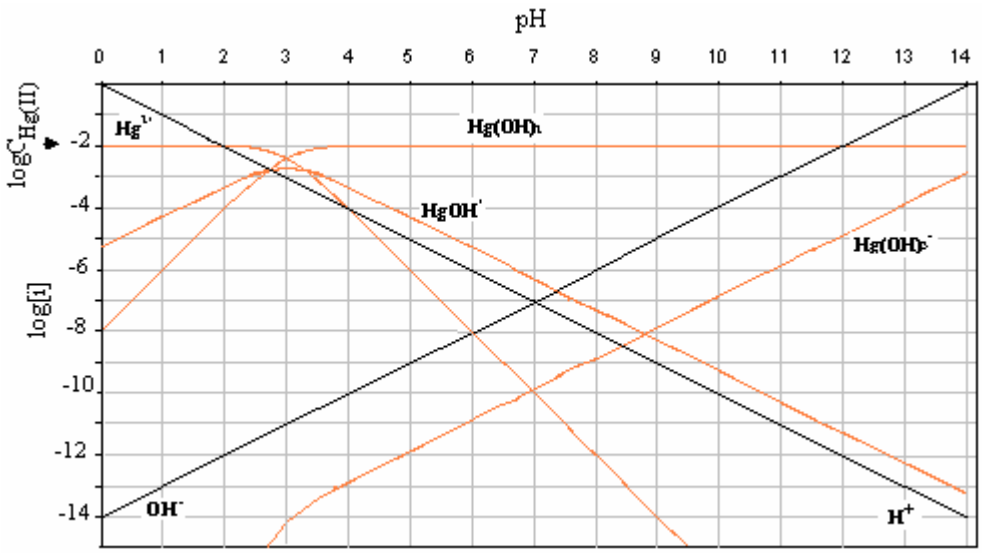
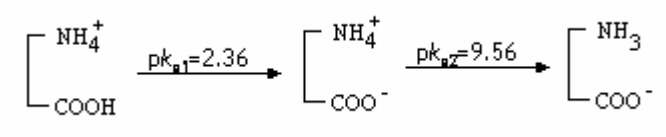


Fig.A9
Grafico log di una soluzione 0.01 M di un sale di Hg(II).
Lo ione Hg^{2+}(aq) è un acido triprotico con una sequeza di costanti di dissociazione inusuale:
pk_{a1}=3.3;
pk_{a2}=2.7
pk_{a3}=14.9

Hg^{2+}(aq) è un acido triprotico con pk_{a1}=3.3, pk_{a2}=2.7 e pk_{a3}=14.9. Il fatto inusuale che $pk_{a2} < pk_{a1}$ produce graficamente un inversione dei primi due punti sistema e la regione del grafico fra pH 2 e 4 appare piuttosto anomala e costituita da curve. In un caso simile il grafico deve essere tracciato facendo ricorso alle equazioni (300)-(330) che, dopo aver inserito gli appropriati valori delle costanti di dissociazione e della concentrazione del sistema acido base assegnate, consentono di calcolare un congruo numero di punti su ciascuna curva e il suo successivo tracciamento interpolando i punti calcolati. I fogli elettronici di calcolo, come per esempio Excel, consentono di costruire il grafico rapidamente anche nei casi più complicati.

La Fig.A10 è il grafico log acido-base di una soluzione 0.01 M del sistema dell'amminoacido glicina (Gly). L'amminoacido glicina, come molti altri amminoacidi, è caratterizzato da due costanti di dissociazione e schematicamente i due steps di dissociazione consecutiva sono:



(340)

La Fig.A10, con piccole variazione nelle costanti di dissociazione consecutive, è rappresentativa delle soluzioni di molti altri amminoacidi.

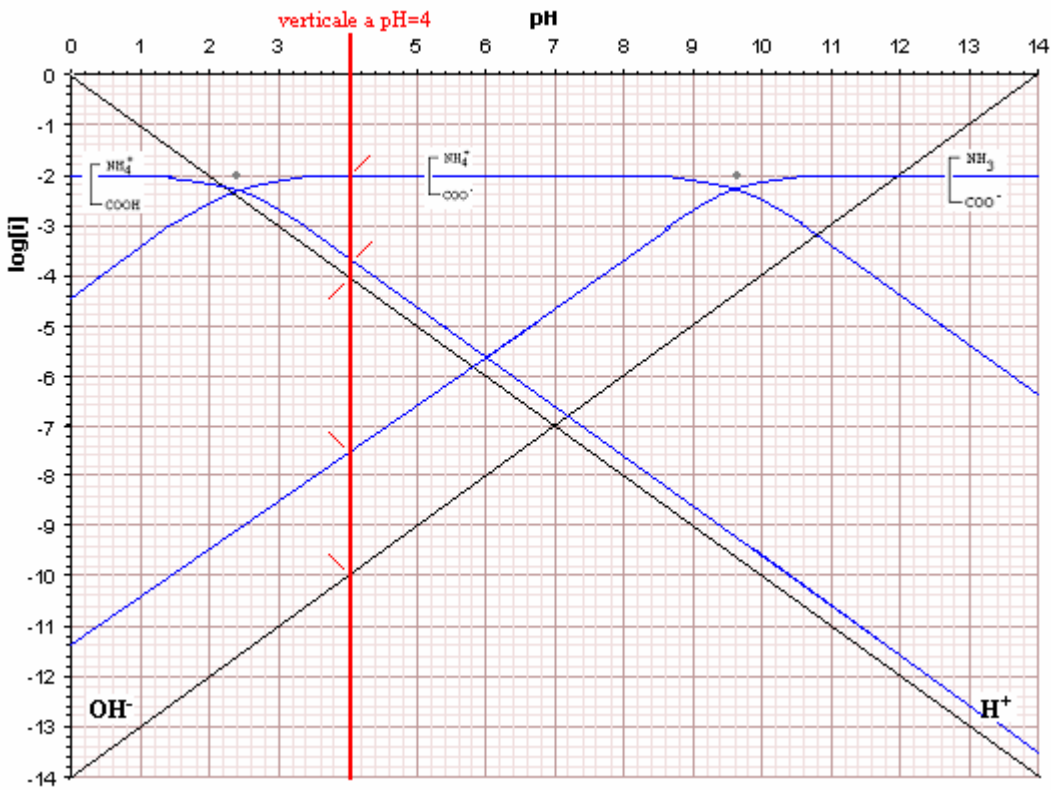


Fig.A10 Grafico log acido-base di una soluzione 0.01 M di glicina. E' evidenziata la verticale a pH=4 e sono indicati con slashes le intercette della verticale con ciascuna delle curve del grafico. Il grafico si "legge" muovendo la verticale lungo l'asse del pH.

Una vera e propria "lettura" del grafico si può eseguire immaginando una verticale che si muove lungo l'asse del pH. Quando la verticale è in una data posizione (p.e. pH=4 come mostrato in figura) l'intercetta della verticale con la curva di una data specie ha un'ordinata che è il log della concentrazione di equilibrio di quella specie. Dal grafico di Fig.A10 si può leggere che la concentrazione della specie anfiprotica HGly a pH=4 è [HGly]=10^{-2} M ; proseguendo verso il basso si legge in sequenza : [H_2Gly^+]= $10^{-3.6}$M; [H^+]= 10^{-4} M; [Gly^-] =$10^{-7.5}$ M; [OH^-]=10^{-10} M. Ad ogni pH quindi la specie presente a concentrazione più elevata è quella la cui curva giace più in alto nel grafico, e le altre specie si incontrano proseguendo verso il basso in ordine di concentrazione decrescente. Ovviamente, considerando ad un dato pH due qualunque specie, ha concentrazione più elevata la specie la cui curva è più in alto nel grafico, e il segmento staccato sulla verticale fra due qualunque curve è una misura del rapporto fra le due specie considerate: a pH= 4 il segmento compreso fra la curva di $HGly^+$ e la curva di Gly^- misura 5.5 unità log e ciò implica che il rapporto [HGly]/[Gly^-] vale a pH=4 ben $10^{5.5}$. Si può giudicare che, a causa della scala logaritmica del grafico, anche una modesta distanza fra due curve lungo la verticale corrisponde ad una relativamente elevata differenza fra le concentrazioni di equilibrio delle specie coinvolte. Sulla base di quanto esposto noi possiamo ora passare alla lettura del grafico di Fig.A10 per ricavare importanti indizi sulla chimica acido-base della glicina. A pH alla sinistra del primo punto sistema (pH<2.4) la specie prevalente è lo ione

glicinio che è la forma più protonata in questo sistema. La sua concentrazione a bassi pH è praticamente identica alla concentrazione analitica della glicina (*i.e.* 0.01 M), poiché le specie deprotonate, sebbene presenti, hanno concentrazioni basse rispetto alla concentrazione totale di glicina. E' necessario giungere ad un pH nell'immediato intorno del primo punto sistema affinché la concentrazione della specie anfiprotica, HGly, sia salita a valori paragonabili a quella di H_2Gly^+. Vi è un solo pH a cui le concentrazioni di HGly e H_2Gly^+ sono identiche e questo è il pH corrispondente al punto di incontro delle rispettive curve. Per costruzione noi sappiamo che questo pH=pK_{a1}. Allora qualunque soluzione, comunque complessa, che contenesse il sistema acido-base della glicina e che avesse pH =2.4 contiene uguali concentrazioni di equilibrio di HGly e H_2Gly^+. Il viceversa è anche vero: se una qualunque soluzione contiene uguali concentrazioni di equilibrio di HGly e H_2Gly^+ allora il suo pH è necessariamente 2.4. Si può vedere che in tutta la regione di pH dove predomina H_2Gly^+ la concentrazione della base Gly^-(glicinato) è del tutto insignificante e quindi ininfluente ai fini delle proprietà della soluzione. La specie anfiprotica HGly, che è globalmente neutra, ma che presenta una separazione di carica interna alla molecola (zwitterione) predomina in tuatta la regione di pH fra i due punti sistema, dove essa rende conto di quasi la totalità della glicina presente i soluzione. Quindi il pH di una soluzione deve essere impostato ad un valore compreso fra 2.4 e 9.6 se si desidera per qualche ragione regolare gli equilibri nella soluzione in modo da avere tutto l'amminoacido nella forma zwitterionica. Un punto particolarmente interessante dal punto di vista della distribuzione della carica elettrica nella soluzione è il punto di incontro fra le curve di H_2Gly^+ e Gly^-: questo punto ha per costruzione un pH corrispondente al punto medio dei due punti sistema, pH=6.0, e la soluzione a pH = 6.0 è una soluzione che contiene una concentrazione elevata della specie zwitterionica (che è elettricamente neutra) ed uguali concentrazioni della specie completamente protonata, che è carica positivamente, e della specie completamente deprotonata, che è carica negativamente : il pH a cui si verifica questo tipo di compensazione della carica delle varie specie nella soluzione di un amminoacido è chiamato pH-isoelettrico, e il pH-isoelettrico è imediatamente localizzato nel diagramma acido base di un amminoacido.

All'aumentare del pH le curve di HGly e Gly^- convergono verso il secondo punto sistema, e a pH=9.6 esse si incontrano: a questo pH la soluzione contiene uguali concentrazioni della specie anfiprotica e della base Gly^-. Oltre il secondo punto sistema inizia la regione di prevalenza del glicinato mentre la concentrazione dello zwitterione declina. Nella regione di prevalenza di Gly^- la concentrazione della specie completamente protonata resta a valori molto bassi. Poiché al variare della concentrazione analitica del sistema acido-base l'unico cambiamento che interviene nel grafico è una traslazione di tutte le curve, eccetto le rette di H_3O^+ e OH^-, lungo la verticale, risulta evidente che le sopra svolte considerazioni non dipendono dalla concentrazione.

Un interpretazione analoga è completamente possibile comunque complicata possa essere una soluzione e il corrispondente grafico. La Fig.A11 è per esempio il grafico di una soluzione 0.01 M di arseniato di ammonio $(NH_4)_3AsO_4$. Una tale soluzione si prepara a partire da un singolo sale ma porta in soluzione due diversi sistemi acido base e cioè NH_4^+/NH_3 e $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-/HasO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$ (pk_{a1} =2.2, pk_{a2} =7.0, pk_{a3} =11.5). La concentrazione analitica di NH_4^+/NH_3 è 0.03 M a causa della stechiometria del sale, e quindi l'ordinata del punto sistema di NH_4^+/NH_3 è –1.5, mentre quella dei punti sistema dell'acido arsenico è –2.

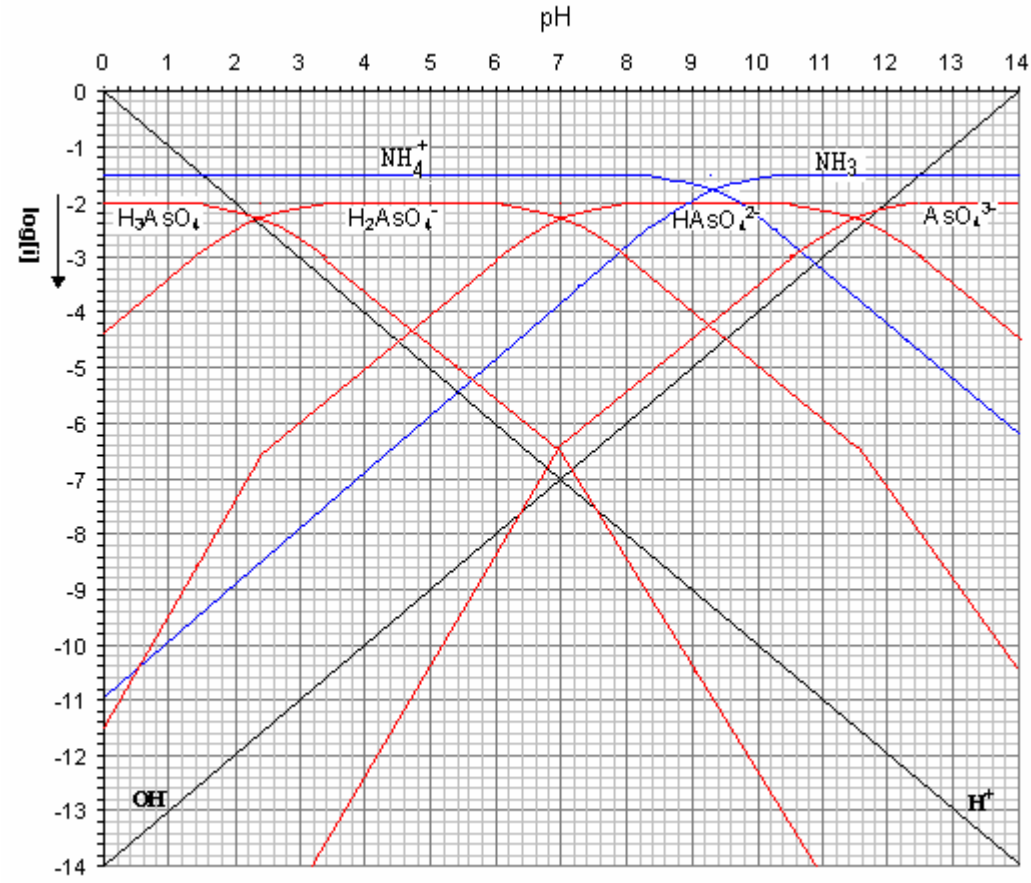


Fig.A11
Grafico acido-base di una soluzione 0.01 M di ammonio arseniato.

Osservando questo grafico possiamo fare alcune considerazioni, in aggiunta a quelle già svolte sopra. Considera insieme coppie di specie di cui una appartenente al sistema NH_4^+/NH_3 e l'altra al sistema dell'acido arsenico. NH_4^+ ed H_3AsO_4 sono due acidi e fra di questi non vi è alcuna reazione possibile: una soluzione che contiene i nostri due sistemi deve avere un pH inferiore a 2.2 se si desidera una soluzione che contiene contemporaneamente una concentrazione elevata (prevalente) di questi due acidi. NH_4^+ e $H_2AsO_4^-$ sono rispettivamente un acido e una specie anfiprotica e fra di essi è possibile una reazione acido base:

$NH_4^+ + H_2AsO_4^- = NH_3 + H_3AsO_4$ (350)

Tuttavia la costante di equilibrio di questa reazione è solo $10^{-7.1}$ e ciò deve significare che NH_4^+ e $H_2AsO_4^-$ possono coesistere all'equilibrio senza reagire in maniera apprezzabile. Questa stessa conclusione si può raggiungere graficamente: si vede che vi è una regione di pH all'incirca compresa fra 3 e 6 dove NH_4^+ è la specie principale del sistema NH_4^+/NH_3, e $H_2AsO_4^-$ è la specie principale del sistema dell'acido arsenico ; quando graficamente si verifica una tale situazione si deve intendere che le due specie possono coesistere all'equilibrio senza reagire in maniera apprezzabile, e che quindi una eventuale possibile reazione deve avere una costante piuttosto bassa. NH_4^+ è ancora in certa misura compatibile con $HAsO_4^-$, ma è assolutamente incompatibile con la presenza di concentrazioni elevate di AsO_4^{3-} . Infatti non esiste acun pH a cui uno può avere NH_4^+ e AsO_4^{3-} come specie prevalenti dei rispettivi sistemi: da ciò si deve intendere che queste due specie reagiscono pressoché quantitativamente secondo la reazione:

$NH_4^+ + AsO_4^{3-} = NH_3 + HAsO_4^-$ (360)

Sempre osservando il grafico si vede che NH_3 non reagisce (ovviamente) con PO_4^{3-}, ed è anche compatibile con la presenza dell'acido $HAsO_4^{2-}$; tuttavia l'ammoniaca reagirà in maniera considerevole con $H_2AsO_4^-$; e fra H_3AsO_4 e ammoniaca vi è una enorme incompatibilità, come si può giudicare dalla distanza lungo l'asse del pH della regione di prevalenza di NH_3 (a pH > 9.3) e la regione di prevalenza di H_3AsO_4 (a pH<2.2): il grafico mostra che una soluzione che contenesse concentrazioni elevate di ammoniaca può solo contenere concentrazioni irrilevanti di H_3AsO_4 (ciò accade a pH>9.3); per contro una soluzione che contiene concentrazioni elevate di H_3AsO_4 (a pH<2.2) può solo contenere tracce di ammoniaca; noi ne deduciamo quindi che la base ammoniaca deve reagire in maniera pressoché quantitativa con l'acido fosforico.
Quando noi dissolviamo in acqua arseniato di ammonio è allora facile prevedere dal grafico A11 che la reazione (360) avrà luogo fino a consumare pressoché tutto AsO_4^{3-}, che è presente ad una concentrazione più bassa dell'ammonio ed è il fattore limitante della reazione. Una volta che questa reazione è andata a compimento, nella soluzione si devono avere come specie principali NH_4^+, NH_3 e $HAsO_4^-$: il grafico mostra che ciò è completamente possibile poiché queste tre specie possono coesistere a concentrazioni elevate in un range di pH centrato intorno al punto sistema di NH_4^+/NH_3. Più in particolare siccome la reazione (360) produce uguali concentrazioni di ammoniaca e $HAsO_4^-$ nella soluzione all'equilibrio deve valere la condizione :

$[NH_3]=[HAsO_4^-]$ (370)

e ciò evidentemente si verifica nel punto di incontro fra la curva di NH_3 e quella di $HAsO_4^-$ a pH=8.9. Secondo la nostra previsione quindi il pH di una soluzione 0.01 M di $(NH_4)_3AsO_4$ è 8.9 e l'esatta composizione di equilibrio della soluzione si può leggere dalla Fig.A11 trcciando la verticale passante per pH =8.9; si può controllare che si ha: $[NH_4^+]$ =0.2 M, $[NH_3]$ = 0.1 M; $[HAsO_4^-]$=0.1 M, $[H_2AsO_4^-]$ = $10^{-3.8}$ M , $[AsO_4^{3-}]$= $10^{-4.6}$ M ; $[OH^-]$= $10^{-4.1}$ M , $[H_3AsO_4]$ =10^{-10} M. Nota come senza fare alcun calcolo noi siamo riusciti sulla base del grafico della soluzione ed esercitando un minimo di ragionamento chimico a fare una previsione sulla composizione di equilibrio di una soluzione, che sebbene preparata sciogliendo un singolo sale in acqua, contiene ben otto differenti specie chimiche all'equilibrio.

A4-USO SISTEMATICO DEI DIAGRAMMI LOGARITMICI ACIDO-BASE

La composizione analitica di una soluzione è completamente specificata elencando le concentrazioni analitiche di tutte le sostanze dissolte. Sulla base di questa informazione e rintracciando in letteratura le appropriate costanti di dissociazione acida, noi possiamo sempre costruire il grafico log acido-base della soluzione. Tuttavia, come noi abbiamo ripetuto diverse volte, il grafico logaritmico di una soluzione è indeterminato, nel senso che non rappresenta in realtà la singola soluzione che è servita per la sua costruzione, ma in astratto tutte le infinite soluzioni che contengono gli stessi sistemi acido-base della soluzione assegnata ciascuno alla concentrazione analitica assegnata. Il fatto è e sta che assegnata una soluzione resta univocamente definito un grafico, ma ad un assegnato grafico sono riconducibili le infinite soluzioni che verificano le condizioni imposte nel grafico sul numero, tipo e concentrazioni dei sistemi acido-base presenti. Una singola soluzione precisamente definita è rappresentata nel suo grafico log da un singolo punto sull'asse del pH. Il processo grafico di calcolo di equilibrio consiste quindi in due momenti: i) Costruzione del grafico logaritmico della soluzione. ii) Esplorazione del grafico alla ricerca del pH che rappresenta la soluzione data. Una volta che sull'asse del pH è stato identificato il punto che rappresenta la soluzione considerata, la sua composizione di equilibrio può essere letta dal grafico tracciando la verticale passante per il pH attribuito alla soluzione. L'identificazione del punto che rappresenta una particolare soluzione avviene attraverso la preventiva formulazione di una condizione fra le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti nella soluzione, e che deve essere unica e caratteristica di quella particolare soluzione. Il grafico è quindi esplorato alla ricerca di un pH in cui le concentrazioni di equilibrio verificano la condizione formulata e tale pH è identificato con il pH della soluzione.
Allora il punto centrale di tutto il processo è la formulazione di questa condizione che è una sorta di impronta digitale della soluzione assegnata e la distingue da tutte le altre che hanno lo stesso grafico. I calcoli di equilibrio acido-base possono essere graficamente risolti sulla base di una condizione che è detta *condizione del protone*. Una condizione del protone sufficiente agli scopi qui perseguiti può essere derivata in molti casi usando un semplice schema che verrà presentato in quel che segue. Solo casi per cui la formulazione della condizione del protone può essere ricondotta a tale schema verranno qui illustrati, in quanto l'inclusione a questo punto di una trattazione dettagliata della strategia necessaria a formulare una condizione del protone in tutti i casi possibili porterebbe la discussione al di fuori di quello che è necessario per una comprensione degli usi analitici delle reazioni acido base. Per contro vi sono soluzioni, all'apparenza anche piuttosto complesse, che possono essere risolte sulla base di condizioni basate su un minimo di ragionamento chimico senza far ricorso alla condizione del protone: la soluzione di ammonio arseniato del precedente paragrafo rientra in questi casi ed alcuni ulteriori esempi verranno presentati in quel che segue.

A4.1-Le Basi del Calcolo di Equilibrio con Metodi Grafici .

Considera il problema del calcolo del pH (o più in generale della composizione di equilibrio) di una soluzione 0.1 M di acido fluoridrico (HF : pk_a=3.3). Il grafico di questa soluzione è rappresentato in Fig.A12.

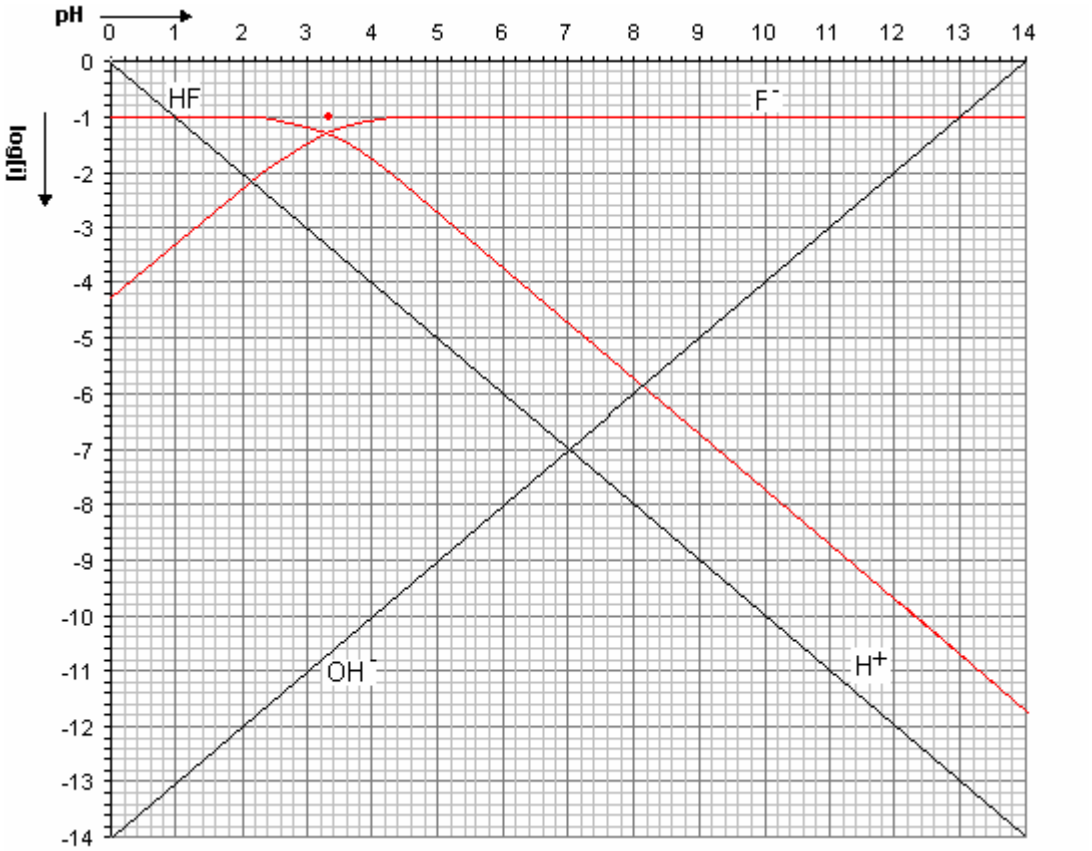


Fig.A12
Grafico log di
0.1 M
HF/F⁻
(pk_a=3.3)

Quando HF è dissolto in acqua vi sono solo due reazioni che possono aver luogo: la ubiquitaria reazione di autoprotolisi dell'acqua e la dissociazione di HF, i.e.:

$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ (380)

$HF + H_2O = H_3O^+ + F^-$ (390)

Se si considerano gli idrogenioni presenti nella soluzione si può vedere che essi provengono in parte dalla reazione di autoprotolisi dell'acqua e in parte dalla dissociazione di HF. Se ipoteticamente noi potessimo distinguere fra i protoni provenienti dall'una e dall'altra reazione, troveremmo che il numero di protoni provenienti dall'autoprotolisi dell'acqua è identico al numero di OH^-, e il numero di protoni provenienti dalla dissociazione dell'acido è identico al numero di ioni fluoruro, F^-: ciò è imposto dalla stechiometria delle reazioni (380) e (390). Trasferendo queste considerazioni alle concentrazioni di equilibrio risulta che nella soluzione assegnata deve essere:

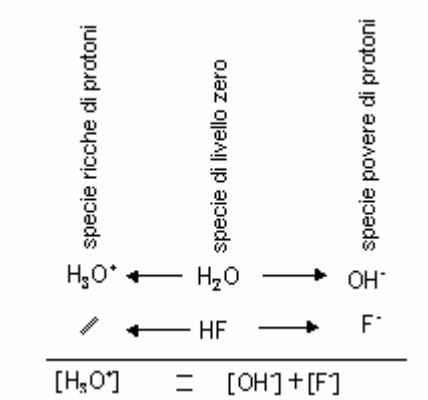
$[H_3O^+] = [OH^-] + [F^-]$ (400)

L'eq.(400) che è una sorta di bilancio di massa dei protoni nella soluzione di HF è la condizione del protone della soluzione assegnata. Benché il grafico di Fig.A12 rappresenti indifferentemente una soluzione 0.1 M di HF, o 0.1 M di NaF, o 0.05 M di HF/0.05 M di NaF, etc. solo la soluzione di HF fra queste verifica la condizione (400). Se noi individuiamo nel grafico il pH a cui le concentrazioni di equilibrio verificano la (400) allora il problema può considerarsi risolto. Apparentemente sembrerebbe ora difficile trovare a quale pH è verificata la condizione (400). Tuttavia considera che la soluzione data è la soluzione di un acido debole ad una concentrazione piuttosto elevata e si potrà concludere che benché parte dell'HF sia trasformato in fluoruro, la specie prevalente in questa soluzione è HF indissociato. Se tale considerazione è corretta il pH della soluzione deve giacere alla sinistra del punto sistema del grafico (dove appunto HF predomina): in questa regione la condizione del protone è subito semplificata alla forma:

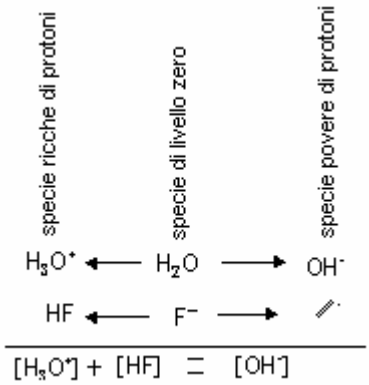
$[H_3O^+] = [F^-]$ (410)

Ciò perché, come si vede dal grafico, nella regione di prevalenza di HF, la curva di OH^- giace molto in basso rispetto a quella di F^- e quindi, senza errori apprezzabili: $[OH^-] + [F^-] = [F^-]$. Il punto che verifica l'eq.(410) è subito individuato nel grafico: è il punto di incontro fra la curva del fluoruro e la retta di H^+.

Tracciando la verticale per tale punto si possono leggere ordinatamente le seguenti concentrazioni di equilibrio: pH = 2.2 , [HF] = 0.1 M, $[F^-]= 10^{-2.2}$ M , [OH-] $=10^{-12.8}$ M.
Formalmente la condizione del protone (400) può essere subito scritta utilizzando lo schema seguente.



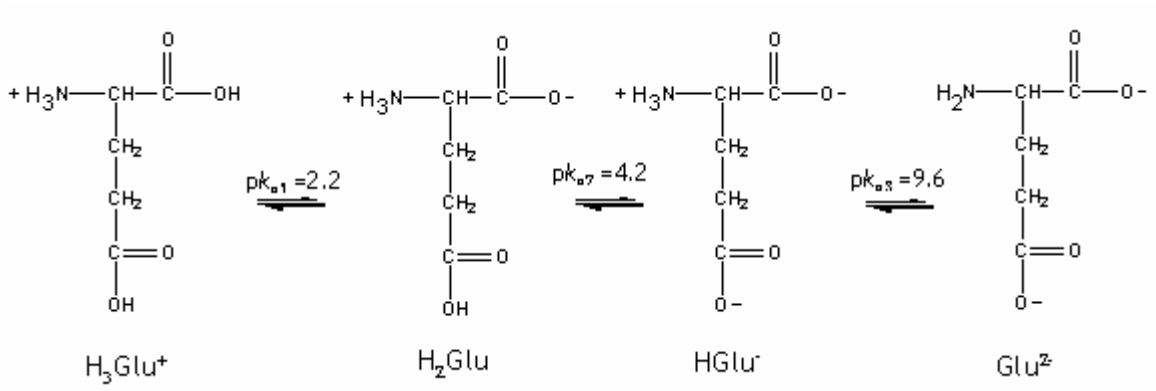
Su ogni riga dello schema è rappresentato un sistema acido base: la prima riga è sempre occupata dal sistema acido base dell'acqua. Nella colonna centrale di ogni riga sono posti i componenti con cui la soluzione è stata preparata: queste specie sono dette *specie di livello zero dei protoni* poiché essendo le sostanze di partenza non richiedono una reazione di trasferimento di protoni per essere formate. Nella colonna sulla destra sono poste specie deficienti di elettroni, che sono formate dalle specie di livello zero a seguito della cessione di protoni. Per contro nella colonna sulla sinistra compaiono specie con protoni in eccesso rispetto al livello zero.
Poiché i protoni liberi non esistono in soluzione, una qualche specie ricca di protoni deve essere formata ogni volta che nella soluzione compare una specie povera di protoni. Ciò implica che all'equilibrio la somma delle concentrazioni delle specie ricche di protoni deve essere uguale alla somma delle concentrazioni delle specie povere di protoni. Questa condizione, che occupa l'ultima riga dello schema, è la condizione del protone. È utile notare che, nell'utilizzare questo schema, nella colonna centrale (del livello zero) deve per ogni sistema acido-base comparire una singola specie: il valore di questo warning apparirà in quel che segue.
Si può utilizzare la Fig.A12 anche per calcolare pH e concentrazioni di equilibrio in una soluzione 0.1 M di NaF. Questa soluzione ha una condizione del protone diversa da quella precedente come si vede dallo schema seguente:



La differenza nella condizione del protone rispetto al caso precedente deriva dalla differente scelta della specie di livello zero, che nel presente caso è il fluoruro. Il pH di una soluzione di fluoruro di sodio è quello in cui la concentrazione di equilibrio degli ioni idrossile è uguale alla somma delle concentrazioni di equilibrio degli idrogenioni e dell'acido fluoridrico. La soluzione in questione è la soluzione di una base, ed ha quindi pH> 7: nella regione del grafico così delimitata la concentrazione di H_3O^+ è costantemente circa due ordini di grandezza più bassa di quella di HF(vedi grafico). Non si commette allora un errore apprezzabile se la condizione del protone è scritta nella forma semplificata:

$[HF]= [OH^-]$ (420)

La condizione (420) identifica immediatamente il pH corrispondente al punto di incontro della curva di HF con la retta si OH^- come rappresentativo della soluzione. Tracciando la verticale per tale punto si può leggere: pH =8.1 , [F-]= 0.1 M , [HF]= $10^{-5.8}$, $[OH^-]=10^{-5.8}$.
Qualunque miscela di HF e NaF di concentrazione analitica totale pari a 0.1 M può anche essere risolta sulla base del grafico di Fig.A12. Considera allora una soluzione : 0.02 M in HF/0.08 M in NaF. In questo caso l'utilizzo dello schema descritto sopra non è possibile a causa di difficoltà nella scelta della specie di livello zero del sistema HF/F^- : l'ambiguità deriva dal fatto che la soluzione è stata preparata utilizzando sia acido fluoridrico che fluoruro. In casi come questo non bisogna farsi tentare dal meccanismo, ed assumere come livello zero entrambe le forme poiché una tale scelta condurrebbe ad una condizione del protone erronea. Una tale soluzione è più semplicemente affrontata sulla base di semplici considerazione. HF è un acido debole già poco dissociato in acqua quando presente da solo; in presenza di F^- aggiunto dall'esterno la sua dissociazione è ulteriormente repressa. Un ragionamento analogo vale per la base F^-, la cui idrolisi è repressa dalla presenza di HF. Da tutto ciò sembra ragionevole assumere che nella soluzione assegnata le concentrazioni di equilibrio di HF e F^- siano identiche alle rispettive concentrazioni analitiche, cioè 0.02 e 0.08 M. Sotto una tale ipotesi il rapporto $[F^-]/[HF]$ = 0.08/0.02 = 4: il pH della soluzione è quindi quello in cui la curva di F^- giace 0.6 (= log4) unità logaritmiche al di sopra di quella di HF. Questa condizione individua il punto a pH =4 come rappresentativo della soluzione e non vi è intorno a questa soluzione altro da aggiungere.
In Fig.A13 è presentato il grafico logaritmico di una soluzione 0.01 M dell' α-amminoacido acido glutammico, che a partire dalla forma completamente protonata, H_3Glu^+, può dissociare tre protoni secondo la sequenza:



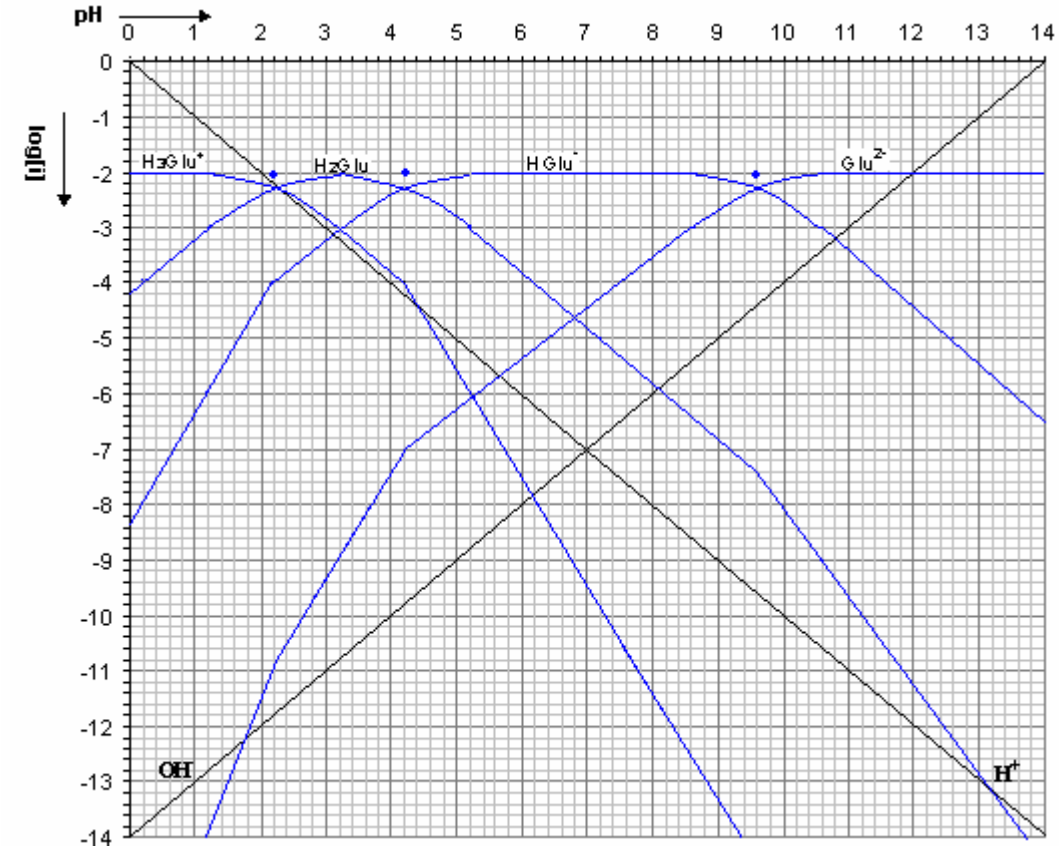
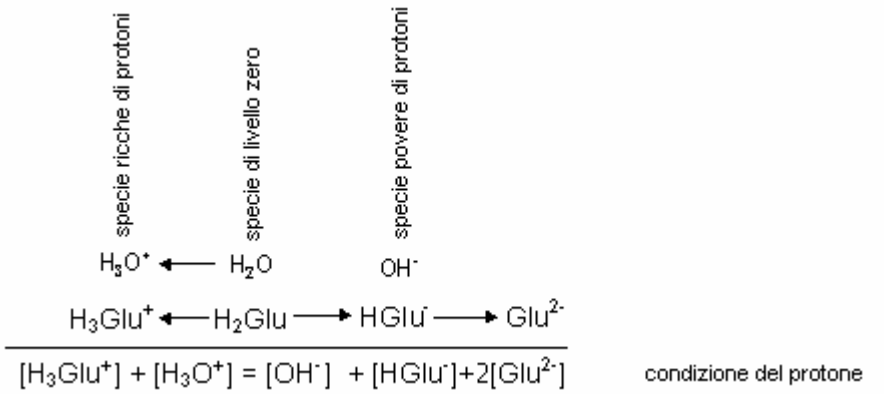


Fig.A12
Grafico acido-base di 0.01 M acido glutammico

Consideriamo una soluzione preparata sciogliendo in acqua 0.01 moli/l della forma neutra H_2Glu (acido glutammico). In base allo schema di dissociazione una soluzione di acido glutammico è una soluzione della specie anfiprotica H_2Glu, che può sia dissociarsi a $HGlu^-$ e poi a Glu^{2-}, ovvero idrolizzarsi alla forma completamente protonata H_3Glu. L'anfolita H_2Glu può anche reagire secondo la reazione di autoprotolisi:

$2H_2Glu = H_3Glu^+ + HGlu^-$ $\quad pk = pk_{a2} - pk_{a1} = 2.0$ (430)

La condizione del protone per questa soluzione si ottiene dallo schema:



Nota come $[Glu^{2-}]$ sia moltiplicata per il fattore due nella condizione del protone poiché a partire dal livella zero, H_2Glu, la formazione di Glu^{2-} libera due protoni. Per un certo numero di ragioni il problema proposto è alquanto insidioso: i)trovare nel grafico A12 il pH a cui è verificata la condizione del protone formulata appare problematico poiché questa contiene ora numerose concentrazioni di equilibrio; ii) una soluzione di un acido ha certo pH<7 e la soluzione di una base ha certo pH>7, il che agevola la ricerca del punto che verifica la condizione del protone nel caso di soluzioni di acidi e di soluzioni di basi rispettivamente, poiché di fatto la ricerca è confinata a metà del grafico; strettamente nel caso della soluzione di una specie anfiprotica non si può neanche prevedere immediatamente se il pH della soluzione sia acido o basico, e quindi noi ci troviamo nella sfavorevole situazione di dover esplorare tutto il grafico alla ricerca di un punto che verifica una condizione del protone che contiene numerosi termini. E' evidente che per pervenire ad un qualche risultato è necessario un minimo di strategia.
Questa strategia consiste nel procedere gradualmente verso il risultato finale. Prima di tutto noi esercitiamo un minimo di ragionamento chimico per cercare di capire, in base all'analisi delle reazioni possibili e delle loro costanti di equilibrio, quali siano le specie prevalenti (cioè presenti a concentrazione più alta) nella soluzione considerata. Come base H_2Glu è una base molto debole poiché ha pk_b=11.8. Quindi è ragionevole pensare sulla base del basso valore della sua costante di equilibrio che la reazione di idrolisi:

$H_2Glu + H_2O = H_3Glu^+ + OH^-$ (440)

non proceda in misura tale da consumare grosse quantità della specie iniziale, H_2Glu.
Come acido H_2Glu è un acido diprotico con una prima costante di dissociazione pari a $10^{-4.2}$. La reazione :

$H_2Glu + H_2O = HGlu^- + H_3O^+$ (450)

non dovrebbe, analogamente alla reazione (440), produrre sostanziali variazioni della quantità di H_2Glu nella soluzione. La reazione di autoprotolisi (430) ha una costante di equilibrio <<1, e si può pensare che benché una piccola quantità di H_2Glu sia trasformata in $HGlu^-$ e H_3Glu dalla reazione di autoprotolisi, questi ultimi non saranno le specie prevalenti all'equilibrio, come sarebbe se la reazione di autoprotolisi avesse una costante >1. Come risultato di tutto ciò appare che la più ragionevole previsione sia quella di pensare che nella soluzione all'equilibrio la specie prevalente sia pur sempre la specie iniziale, H_2Glu

(infatti dai valori delle costanti di equilibrio delle reazioni esaminate non sembra che nella soluzione vi sia una reazione in grado di trasformare quantità sostanziali di H_2Glu in prodotti). Se questa osservazione è corretta allora il pH che rappresenta la soluzione assegnata dovrebbe trovarsi fra i primi due punti sistema del grafico dell'acido glutammico, poiché questa è la regione del grafico in cui predomina H_2Glu : la nostra esplorazione del grafico è quindi confinata alla regione 2.2<pH<4.2. Si può vedere che questa è già di per sé una prima previsione poiché inizialmente non si conosceva assolutamente niente sul pH della soluzione.
Ora noi passiamo a considerare la condizione del protone, alla luce di ciò che si vede nel grafico della soluzione nel range di pH delimitato sopra. Al membro di destra della condizione del protone sia $[OH^-]$ che $[Glu^{2-}]$ possono essere ignorate poiché le loro concentrazioni (vedi grafico) sono ordini di grandezza più basse di quella di $HGlu^-$ (sempre considerando il range 2.2<pH<4.2). Per quanto riguarda il termine di sinistra della condizione del protone la situazione appare più problematica poiché si evince dall'esplorazione del grafico che $[H_3O^+]$ e $[H_3Glu]$ sono paragonabili: $[H_3Glu]$ tuttavia è appena maggiore di $[H_3O^+]$. Graficamente sarebbe molto conveniente ridurre la condizione del protone all'uguagliaza fra due concentrazioni di equilibrio, poiché evidentemente il punto che verifica tale condizione è immediatamente trovato come punto di incontro fra due curve. Nel caso che stiamo esaminando ciò non appare praticabile per via del fatto che $[H_3Glu] \approx [H_3O^+]$: in un caso sfavorevole come questo vi sono due vie di uscita. O brutalmente si ignora comunque $[H_3O^+]$, che in ognicaso è il minore dei due, e si usa la condizione del protone nella forma :

$$[H_3Glu] = [HGlu^-] \qquad (460)$$

ovvero in alternativa si considera $[H_3Glu]= [H_3O^+]$, e quindi la condizione del protone diventa:

$$2[H_3Glu] = [HGlu^-] \qquad (470)$$

E' facile convincersi che il pH della soluzione è in realtà compreso fra il pH a cui è soddisfatta la condizione (460) e il pH a cui è soddisfatta la (470). Osservando il grafico noi vediamo immediatamente che il pH a cui è verificata la (460) (corrispondente al punto di incontro della curve di $HGlu^-$ e di H_3Glu) è pH=3.2.
Il pH a cui è verificata la condizione (470) è invece quello in cui la curva di $HGlu^-$ passa 0.3 (=log2) unità logaritmiche al di sopra della curva di H_3Glu : pH =3.4. Questo risultato mostra che la situazione è molto meno grave di quello che si poteva pensare poiché si vede che sia l'approssimazione (460) che (470) della condizione del protone conducono ad un'ottima approssimazione del pH della soluzione, che si capisce è 3.3. Poiché per ragioni menzionate precedentemente difficilmente è significativo fare una previsione del pH di una soluzione con un grado di approssimazione inferiore a 0.1/0.2 unità di pH, noi, di qui in poi adottiamo la seguente strategia: ai fini del calcolo grafico del pH la condizione del protone viene ridotta alla semplice uguaglianza di due concentrazioni di equilibrio, tralasciando in ciascun membro le concentrazioni di tutte le specie eccetto la più grande (senza tenere in alcun conto se in effetti la concentrazione delle specie trascurate sia di molto o di poco più bassa rispetto a quella della specie a concentrazione più elevata); l'errore introdotto applicando questa strategia è in tutti i casi assolutamente trascurabile. Nel caso in considerazione, con l'uso della nostra strategia, il punto rappresentativo della soluzione si trova a pH=3.2. Tracciando nella Fig.A12 la verticale passante pr pH=3.2 si possono leggere in sequenza le seguenti concentrazioni di equilibrio: $[H_2Glu]=0.01M$,$[H_3Glu]=10^{-3}$ M, $[HGlu^-]=10^{-3}$ M , $[Glu^{2-}]$=10-9 M. E' evidente dall'ispezione del grafico che pH=3.2 è anche il pH-isoelettrico dell'acido glutammico, a causa della compensazione della carica positiva di H_3Glu^+ con la carica negativa di $HGlu^-$, che risulta dalla uguaglianza delle loro concentrazioni di equilibrio.
Consideriamo adesso la soluzione ottenuta sciogliendo in acqua ossalato di sodio, $Na_2C_2O_4$, e acido cloridrico, HCl, in quantità opportuna che la risultante soluzione abbia la composizione analitica: 0.01 M $Na_2C_2O_4$/0.02 M HCl. Apparentemente questa soluzione contiene due sistemi acido-base: il sistema dell'acido ossalico $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ e quello dell'acido cloridrico HCl/Cl^-. Tuttavia, da un punto di vista analitico la soluzione considerata è indistinguibile da una soluzione che venisse preparata sciogliendo $H_2C_2O_4$ e KCl in quantità tale da risultare : 0.01 M $H_2C_2O_4$/0.02 M KCl. Ciò risulta evidente se si considera che tutte le specie chimiche,*i.e.* H^+, K^+, $C_2O_4^{2-}$ e Cl^- sono presenti alle stesse concentrazioni analitiche in entrambi i casi. Un minimo di riflessione mostrerà che da un punto di vista del calcolo di equilibrio è molto conveniente considerare la soluzione data come 0.01 M $H_2C_2O_4$/0.02 M KCl, poiché, essendo la presenza di KCl irrilevante dal punto di vista acido-base, la scelta di questo punto di vista rende la soluzione data assimilabile ad una soluzione che contiene il solo sistema acido-base dell'acido ossalico. Allora il grafico logaritmico della soluzione assegnata è semplicemente quello mostrato in Fig.A13.

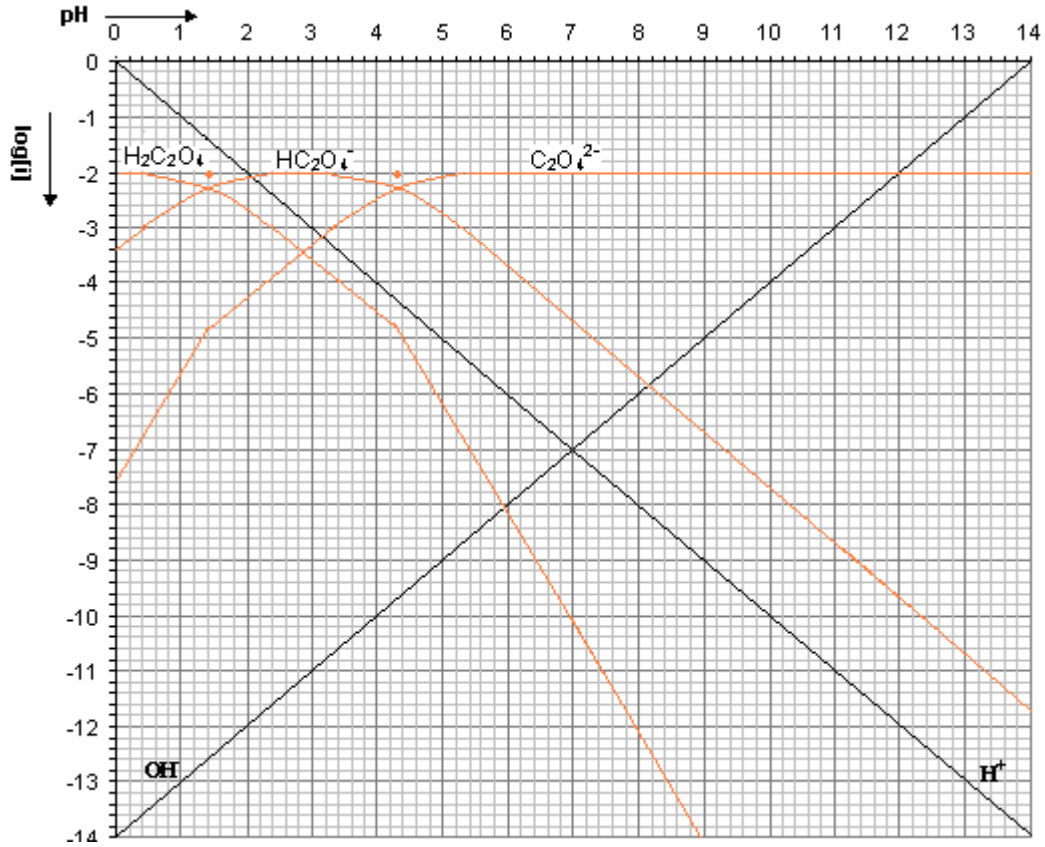
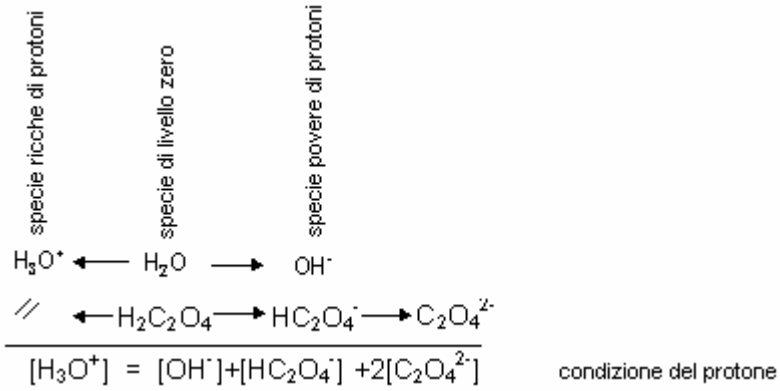


Fig.A13 Grafico logaritmico acido base di 0.01 M $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$: pk_{a1}=1.4 pk_{a2}=4.3

La condizione del protone per la soluzione in oggetto si ottiene applicando il solito schema che nella fattispecie diventa:



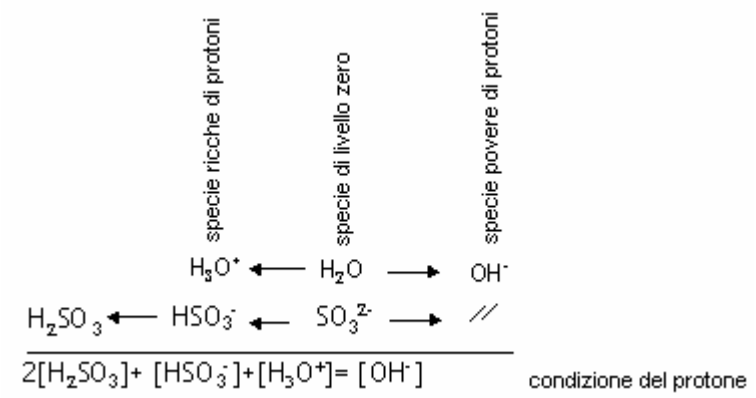
Osservando il grafico si può vedere come a tutti i pH acidi la concentrazione di OH^- e quella do $C_2O_4^{2-}$ siano assolutamente trascurabili rispetto ad $HC_2O_4^-$. La condizione del protone è quindi ridotta alla forma:

$[H_3O^+]= [HC_2O_4^-]$ (480)

che consente immediatamente di attribuire pH=2.1 alla soluzione in esame. Tracciando la verticale a pH=2.1 si possono leggere i seguenti valori: $[HC_2O_4^-]= 10^{-2.1}$ M, $[H_2C_2O_4] = 10^{-2.8}$, $[C_2O_4^{2-}]=10^{-4.1}$ M, $[OH-]=10^{-11.9}$.

Vi sono due questioni degne di rilievo nel presente problema: i) Benché l'acido ossalico sia un acido diprotico il suo pH è essenzialmente identico a quello di un acido monoprotico con $pk_a=pk_{a1}$=1.4; cioè la seconda dissociazione non contribuisce al pH della soluzione dell'acido. ii) Dai nostri risultati si può vedere che l'acido ossalico pur essendo considerato un acido debole è pressoché completamente dissociato nella soluzione considerata, tanto che la specie prevalente non è $H_2C_2O_4$ bensì $HC_2O_4^-$, la cui concentrazione rende conto di quasi 80% dell'ossalato totale in soluzione. E' facile constatare, immaginando lo spostamento verticle delle curve di $H_2C_2O_4/HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$ verso il basso, che a concentrazioni più baase di 0.01 M l'acido ossalico ben presto raggiunge la completa dissociazione, proprio come un acido forte. Per contro a concentrazioni più elevate di quella mostrata in Fig.A13 la dissociazione regredisce e l'acido ossalico riacquista la sua fisionomia di acido debole. Il comportamento che abbiamo

descritto si potrebbe parafrasare con un gioco di parole: un acido debole diventa forte (*i.e.* è completamente dissociato) all'aumentare della diluizione. La transizione fra il comportamento da acido debole a quello da acido forte avviene intorno ad una concentrazione dell'acido all'incirca pari alla sua costante di dissociazione. Così nelle soluzioni di acido acetico si osserverà una quasi completa dissociazione a concentrazioni al di sotto di 10^{-5} M. Tuttavia non tutti gli acidi nelle loro soluzioni mostrano la transizione acido debole-acido forte all'aumentare della diluizione. Gli acidi, come l'ammonio, che hanno $pk_a>7$, e un punto sistema nella regione alcalina del pH, non sono mai completamente dissociati nelle loro soluzioni. Ciò si può constatare facilmente dal grafico dell'ammonio in Fig.A3: immaginando lo spostamento verso il basso delle curve di NH_4^+/NH_3 e considerando che una soluzione infinitamente diluita di ammonio (come qualunque altra soluzione infinitamente diluita) ha un pH di 7, che è quello dell'acqua, si può vedere che anche nella soluzione infinitamente diluita di NH_4^+, lo ione ammonio permane come la specie prevalente.
Infine considera una soluzione che è preparata mescolando quantità appropriate di acido solforoso, H_2SO_3, e idrossido di sodio, NaOH, che la risultante soluzione sia analiticamente: 0.1 M H_2SO_3/0.2 M NaOH. Apparentemente questa soluzione è una soluzione con due sistemi acido-base contemporaneamente presenti e nella fattispecie il sistema $H_2SO_3/HSO_3^-/SO_3^{2-}$ e $NaOH/Na^+$. Come nel caso precedente l'adozione di un particolare punto di vista sotto cui osservare la soluzione assegnata consente una drastica semplificazione del calcolo di equilibrio. Analiticamente la soluzione assegnata è indistinguibile da una soluzione di solfito di sodio, Na_2SO_3, 0.1 M, che avrebbe in tutto e per tutto le stesse proprietà : che le cose stiano in questo modo si deduce dal fatto che la soluzione di Na_2SO_3 ha esattamente le stesse specie e alla stessa concentrazione analitica della soluzione iniziale (nota che 1 mole di H^+ da H_2SO4 elide 1 mole di OH^- da NaOH formando acqua). Il problema assegnato si risolve quindi immediatamente sulla base della



condizione del protone:

e del grafico di Fig.A14.

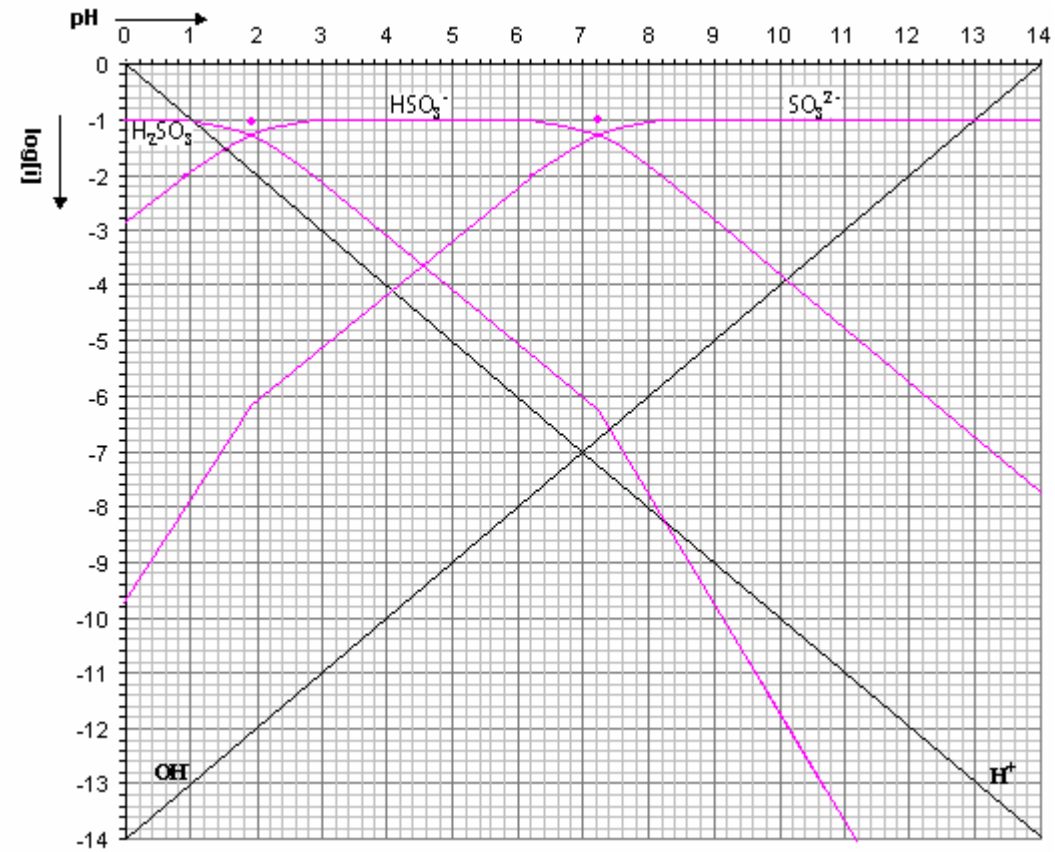


Fig.A14 Grafico logaritmico di 0.1 M $H_2SO_3/HSO_3^-/SO_3^{2-}$

Sulla base della osservazione del grafico la condizione del protone è immediatamente ridotta alla forma:

$[OH^-]=[HSO_3^-]$ (490)

che è verificata nel punto di pH=10.1 in corrispondenza del quale si possono leggere le seguenti concentrazioni di equilibrio: $[SO_3^{2-}]$=0.1 M, $[HSO_3^-]$= $10^{-3.9}$ M e $[H_2SO_3]$= $10^{-11.9}$ M.

A4.2-Tamponi Acido-base e CapacitàTamponante di una Soluzione

Se si aggiunge una certa quantità di acido o di base ad una soluzione acquosa il suo pH cambia: l'aggiunta di un acido produce una diminuzione di pH e l'aggiunta di una base un aumento. Le soluzioni tuttavia possono essere molto diverse sotto il profilo della variazione di pH prodotta dall'aggiunta di una certa quantità di acido o di base ad un dato volume della soluzione. L'acqua in assenza di soluti con proprietà acido-base mostra in assoluto la massima variabilità del pH. Così due goccia (=0.1 ml) di HCl 1 M in 1 litro di acqua spostano il suo pH da 7 a 4, e due gocce di idrossido di sodio nello stesso volume di acqua producono una soluzione che ha pH=10.
Aggiungendo lo stesso volume di acido o base forte ad un litro di soluzione in cui sono stati dissolti 0.05 M di KH_2PO_4 e 0.03 M di K_2HPO_4, che anche ha un pH di 7, produce una variazione di pH che solo con molte difficoltà può essere rilevata. Questa resistenza di certe soluzioni ad una perturbazione tendente a produrre un cambiamento della concentrazione degli idrogenioni è descritta come *potere tampone o capacità tamponante della soluzione*. A parte questa descrizione fenomenologica della capacità tamponante di una soluzione, ad un livello molecolare il poter tampone è connesso con la presenza nella soluzione di concentrazioni di equilibrio relativamente elevate di una base e del suo acido coniugato: il pH di una tale soluzione è imposto dal rapporto fra le concentrazioni di equilibrio delle due forme coniugate, e, fintanto che tale rapporto non è modificato in maniera sostanziale, il pH della soluzione non muta in maniera apprezzabile. Per esempio l'aggiunta di 0.1 ml di acido forte ad un litro della soluzione detta sopra, *i.e.* 0.05 M di KH_2PO_4/ 0.03 M di K_2HPO_4, il cui pH è espresso dall'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{a2} + \log\frac{[\mathrm{HPO}_4^{2-}]}{[\mathrm{H_2PO_4^-}]} = 7.2 + \log\frac{0.03}{0.05} = 7.0 \qquad (500)$$

trasforma solo 0.0001 moli dei 0.05 moli di HPO_4^{2-} in $H_2PO_4^-$, e ciò evidentemente non modifica apprezzabilmente il rapporto $[HPO_4^{2-}]$/ $[H_2PO_4^-]$ da cui dipende il pH. Nota che l'equazione di Henderson-Hasselbalch deriva da un semplice riarrangiamento dell'espressione della costante di dissociazione di un acido, che nella sua forma generale è stata data nell'eq.(100):

$$\mathrm{HA} + \mathrm{H_2O} \Leftrightarrow \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{A^-} \qquad K_a(\mathrm{HA}) = \frac{[\mathrm{A^-}][\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{HA}]} \qquad (100)$$

Risolvendo La (100) rispetto ad $[H_3O^+]$ e prendendo il logaritmo di entrambi i membri si ha:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = K_a(\mathrm{HA})\frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A^-}]} \Rightarrow \mathrm{pH} = \mathrm{p}k_a + \log\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]} \qquad \text{(eq.di Henderson - Hasselbalch)} \qquad (505)$$

L'equazione di Henderson-Hasselbalch consente un immediato calcolo del pH di soluzioni in cui è stata dissolta una concentrazione relativamente alta , rispetto ad altri soluti acido base eventualmente presenti, di un acido HA e della sua base coniugata A^-, poiché sotto tale condizione si possono sostituire le concentrazioni analitica C_{HA} e C_{A^-} assegnate, al posto delle rispettive concentrazioni di equilibrio [HA] ed $[A^-]$ che compaiono nella (505): ciò è appunto quanto è stato fatto nell'eq.(500).Lo stesso problema di calcolo del pH in soluzioni in cui il rapporto $[HA]/[A^-]$ è facilmente calcolato ammette anche una immediata soluzione grafica sulla base del grafico del sistema HA/A^-.

Soluzioni concentrate di acidi e di basi forti anche esibiscono un notevole potere tampone, che però qui è dovuto alla elevata concentrazione di idrogenioni o di ioni idrossile nella soluzione, che è difficilmente modificabile per il fatto stesso di essere elevata.
La pratica di controllare e stabilizzare il pH di una soluzione attraverso l'aggiunta di opportune concentrazioni di varie sostanze è assai utile e praticata nella chimica e nelle scienze correlate, poiché il decorso di un gran numero di reazioni e di fenomeni che hanno luogo in soluzione dipendono criticamente dal pH: questo è particolarmente vero per un gran numero di reazioni di uso analitico. Sarebbe quindi di grande utilità poter associare ad una soluzione assegnata un qualche numero che esprima il suo poter tampone su una qualche scala.
Ciò abbisogna prima di tutto di una definizione precisa del potere tampone. Poiché il potere tampone di una soluzione è una risposta ad una perturbazione introdotta dall'esterno occorre preventivamente definire la perturbazione a cui facciamo riferimento. La perturbazione in questione è l'aggiunta ad una data soluzione di una quantità infinitesima di base forte, e tale che dopo l'aggiunta la concentrazione della base forte è δC_b. All'aggiunta di base δC_b corrisponde in generale un aumento infinitesimo di pH, *i.e.* δpH. La capacità tamponante, η, di una soluzione è allora definita dalla relazione:

$$\eta = \frac{\delta C_b}{\delta \mathrm{pH}} \qquad (510)$$

La capacità tamponante di una data soluzione può allora essere interpretata come la concentrazione di base che è necessario realizzare nella soluzione per provocare un aumento unitario di pH. Occorre tuttavia comprendere che η è una proprietà della soluzione, così come può esserlo il pH, che dipende solo dalla sua composizione, e la perturbazione serve solo per la definizione o eventualmente per la sua misura. Dalla (510) si può vedere che il poter tampone ha le dimensioni di una concentrazione molare.
L'esercizio di ricavare un'espressione di η in funzione della composizione analitica e delle costanti di dissociazione dei sistemi acido base presenti è persino più laborioso del calcolo del pH di una soluzione. Tuttavia, poiché il pH di una soluzione è esso stesso una funzione della composizione analitica e delle costanti di dissociazione dei sistemi acido-base presenti nella soluzione , η può essere espressa come funzione del pH. Se si segue questa via il pH della soluzione deve essere calcolato prima di poter calcolare la capacità tamponante. Non esiste però niente di simile ad una universale funzione η(pH), e la capacità tamponante di ciascuna soluzione ha una specifica dipendenza dal pH: che le cose stiano in questo modo risulta dal fatto che soluzioni con lo stesso pH possono avere capacità tamponanti affatto diverse. Nei precedenti paragrafi noi abbiamo trovato che vi è un illimitato numero di soluzioni che condividono lo stesso grafico logaritmico acido base : tutte queste soluzioni sono accomunate dal fatto che contengono gli stessi sistemi acido-base alle stesse concentrazioni analitiche. Si può dimostrare che le soluzioni che condividono lo stesso grafico acido-base anche condividono la stessa funzione η(pH). Non dovrebbe a questo punto destare troppa sorpresa il fatto che la funzione η(pH) si può individuare graficamente dal grafico acido-base della soluzione assegnata. Si deve intendere da questo che vi è un modo semplice per aggiungere "a vista" al grafico acido-base di una soluzione una ulteriore curva, logη, che esprime la capacità tamponante della soluzione al variare del pH: allora una volta identificato sull'asse del pH il punto che rappresenta una specifica soluzione, secondo la procedura del precedente paragrafo, la verticale tracciata attraverso tale pH intercetta la curva logη in un punto la cui ordinata è appunto il log della capacità tamponante della soluzione assegnata. Se ciò può essere fatto, come può essere fatto, le ragioni per costruire un grafico logaritmico acido base aumentano notevolmente.
Risulta che è più facile tracciare nel grafico logaritmico della soluzione la curva log(η/2.3). Evidentemente η/2.3 è un numero altrettanto utile di η per caratterizzare la capacità tamponante delle soluzioni, e quindi, a causa delle semplificazioni grafiche che ciò comporta, noi in quel che segue discuteremo la capacità tamponante delle soluzioni utilizzando la funzione $\eta' = \eta$ /2.3: continueremo a chiamare η' capacità tamponante o potere tampone, ma resta inteso che la vera capacità tamponante secondo la definizione (510) è 2.3 volte il valore di η'.
η' rappresenta la concentrazione di base necessaria per modificare di 1/2.3= 0.43 unità il pH della soluzione, o anche, il numero di moli di base forte che occorre aggiungere ad 1 litro di soluzione per provocare una variazione del suo pH di 0.43 unità.

A4.3-Dal Grafico Logaritmico Acido-Base alla Curva della Capacità Tamponante di una Soluzione

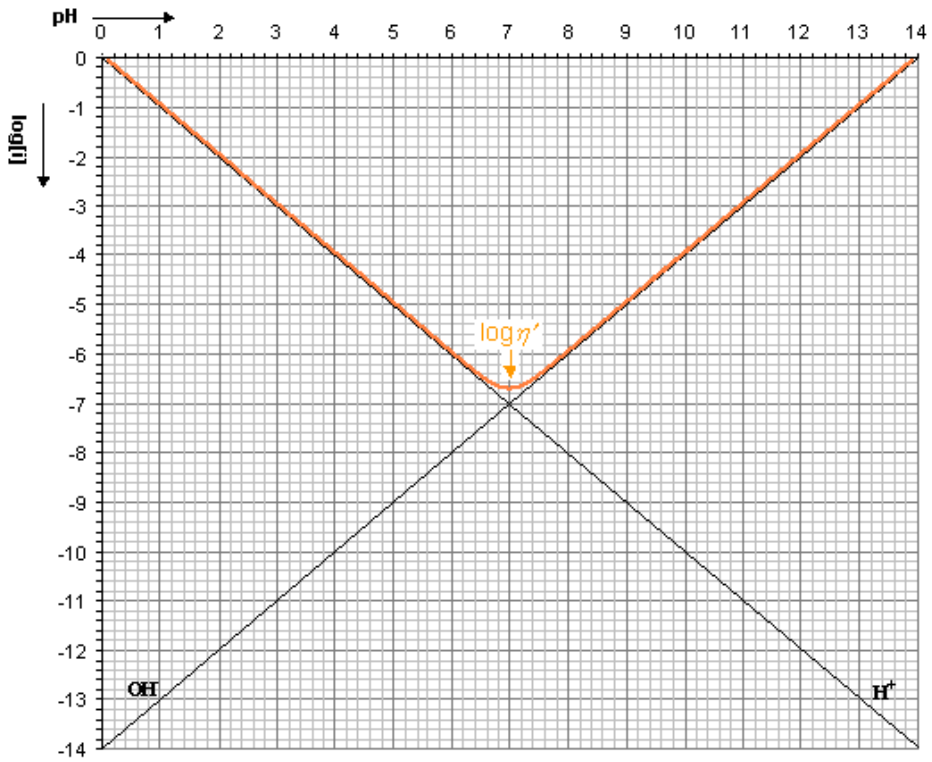


Fig.A15.1
Capacità tampone dell'acqua e di soluzioni di acidi e basi forti

Il grafico A15.1 è derivato dal grafico dell'acqua aggiungendo la curva logη' *vs*. pH, calcolata per l'acqua in assenza di soluti (curva in giallo). Si può vedere che la curva logη' aderisce, ad ogni pH, alla linea del grafico acido base dell'acqua che giace più in alto. Essa è costituita quindi da due segmenti rispettivamente di pendenza –1, a pH acidi, e +1 a pH alcalini. Il cambiamento di pendenza avviene in corrispondenza del punto di incontro delle linee di H^+ e OH^-, dove la curva passa 0.3 unità log al di sopra del punto di incontro. La relazione della curva logη' con le rette di H^+ e OH^- del grafico è, ad ogni pH, la seguente:

$$\log \eta' = \log\left([H^+] + [OH^-]\right) \qquad (520)$$

L'acqua in assenza di soluti ha pH=7, e si può vedere dal grafico che la capacità tamponante dell'acqua è $\eta'=10^{-6.7}$ M. Ciò significa che è necessario aggiungere ad 1 litro di acqua una concentrazione di NaOH pari a $10^{-6.7}$ M per aumentare il suo pH di 0.43 unità. Analogamente occorrerebbe una concentrazione di acido forte di $10^{-6.7}$ M per diminuire il pH dell'acqua a 6.57. Il grafico A15.1 può essere usato anche per valutare la capacità tamponante della soluzione di un acido forte o di una base forte, poiché si potrebbe dimostrare che la funzione η' (pH) di soluzioni di acidi e basi forti è identica a quella dell'acqua. Per esempio una soluzione 0.001 M di HCl ha pH=3, e nel grafico A15.1 si può leggere a pH=3 una capacità tamponante di 10^{-3} M. Allora se si aggiunge alla soluzione 0.001 M di acido cloridrico, 0.0001 M di NaOH l'aumento di pH della soluzione è:

$$\delta\,\mathrm{pH} \cong \frac{\delta C_b}{2.3\eta'} = \frac{0.0001}{2.3 * 0.001} = 0.04 \qquad (530)$$

La (530) usata con incrementi finiti della concentrazione della base fornisce risultati approssimati poiché strettamente la variazione ΔpH risultante dall'aggiunta di una concentrazione finita di base si calcola dall'integrale:

$$\Delta\,\mathrm{pH} \cong \int_0^{C_b} \frac{\delta C_b}{2.3\eta'} \qquad (540)$$

Si può vedere che capacità tamponanti molto elevate possono essere raggiunte con acidi e basi forti ad elevate concentrazioni: una capacità tamponante di 1 M si realizza in una soluzione 1 M di acido o di base forte. Quindi le soluzioni concentrate di acidi o di basi forti hanno elevatissime capacità tamponanti, ma sfortunatamente possono solo servire per stabilizzare il pH ai valori estremi della scala. In molti casi è

necessario controllare e stabilizzare il pH di una soluzione nell'intervallo di pH 4-11 e s'intende che ciò non può essere fatto con l'aggiunta di acidi o basi forti alla soluzione.

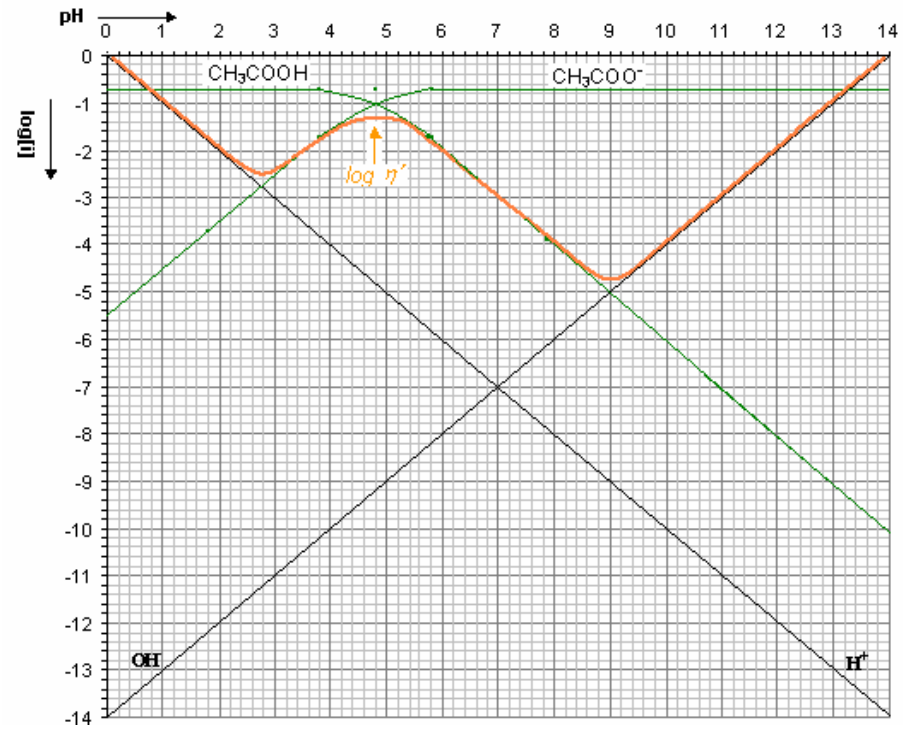


Fig.A15.2
Potere tampone di soluzioni di acidi e basi deboli

Il grafico mostrato a fianco è ottenuto dal grafico acido base di 0.2 M CH_3COOH/CH_3COO^-, aggiungendo la curva logη' (curva in giallo)appropriata per questo sistema. Da questo grafico è possibile leggere la capacità tamponante di qualunque miscela di CH_3COOH /CH_3COO^- che complessivamente abbia una concetrazione totale (acido acetico+acetato) di 0.2 M. Si può vedere che si rinnova qui la relazione fra il grafico log acido-base e la curva della capacità tamponante già notata in Fig.A15.1: la curva logη' *vs.* pH si dispiega attraverso il grafico logaritmico seguendo per ampi tratti il segmento di pendenza $\pm$ 1 che giace più in alto nel grafico. I cambiamenti di pendenza della curva hanno luogo nei punti di incontro di due curve, dove la curva logη' passa 0.3 unità log al di sopra o al di sotto del punto di incontro. Questo è in verità tutto quello che è necessario sapere per tracciare a vista la curva logη' a partire dal grafico acido base di un sistema monoprotico. Ad ogni pH la relazione della curva logη' con le curve del grafico logaritmico è la seguente:

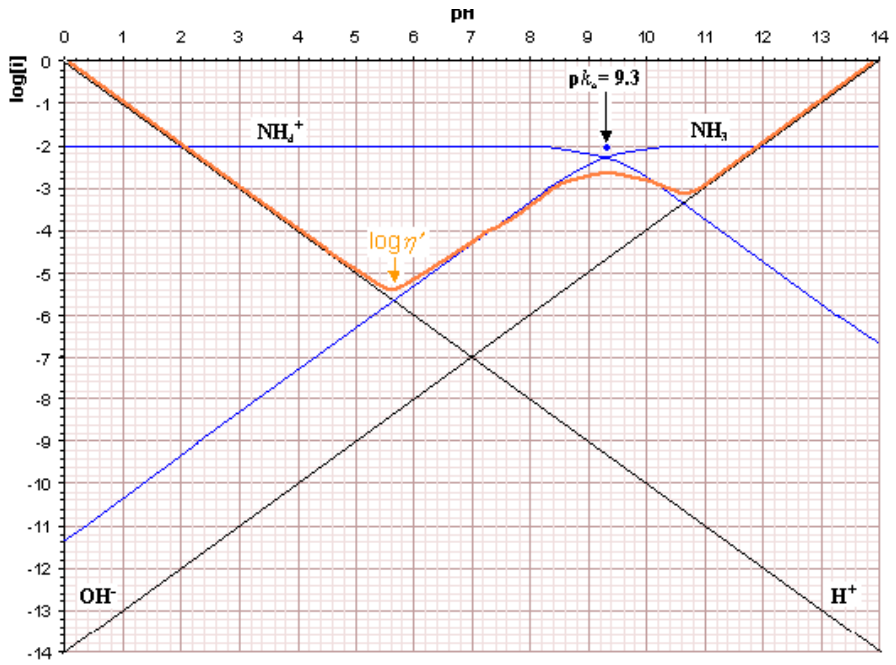
$$\log\eta' = \log\left([H^+] + [OH^-] + |s_{HAc}|[HAc] + |s_{Ac-}|[Ac^-]\right) \qquad (550)$$

$|s_{HAc}|$ e $|s_{Ac-}|$ rappresentano i valori assoluti delle pendenze delle curve di CH_3COOH e CH_3COO^- rispettivamente, al pH considerato. Considera per esempio una soluzione di CH_3COOH 0.2 M. Con la procedura di calcolo grafico illustrata nei precedenti paragrafi, si calcola facilmente che questa soluzione è rappresentata dal punto a pH=2.8, corrispondente al punto di incontro della curva di CH_3COO^- con la retta di H^+. Tracciando la verticale a pH=2.8 si possono leggere nel grafico le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che appaiono nella (550) e le pendenze delle rispettive curve: [CH_3COOH] si elide poiché $|s_{HAc}|$=0 a pH=2.8; per contro $|s_{Ac-}|$=1 e [CH_3COO^-]=$10^{-2.8}$ M ; infine [H^+] = $10^{-2.8}$ M e [OH^-] può essere ignorato, perché la sua concentrazione è evanescentemente piccola. Usando questi valori nella (550) si ha immediatamente logη'=log(2*$10^{-2.8}$)= -2.5, che è esattamente quello che si può leggere dalla curva logη' nel grafico . A pH=9.0, che è il pH di una soluzione 0.2 M di acetato di sodio, l'applicazione della (550) mostra che CH_3COO^- non contribuisce alla capacità tamponante a causa della pendenza nulla della corrispondente curva; la capacità tamponante, pari a $10^{-4.7}$ M , di questa soluzione è dovuta esclusivamente ai contributi di OH^- e CH_3COOH. Una soluzione 0.1 M di CH_3COONa e 0.1 M di CH_3COOH (che è una tipica composizione per un tampone acido acetico/acetato) ha un pH tale che il rapporto [CH_3COOH/[CH_3COO^-]=1: si vede dal grafico che il punto rappresentativo di questa soluzione è pH =pk_a=4.8. A questo pH sia il contributo di H^+ che quello di OH^- alla capacità tamponante sono trascurabili; il potere tamponante della soluzione è dovuta a CH_3COOH e CH_3COO^-. Per applicare la (550) occorre tener presente che in un grafico log acido base la pendenza delle curve dell'acido e della base coniugata in corrispondenza del loro punto di incontro è $\pm$0.25: dalla (550) si ha allora logη' =log(2*0.25*0.1)=-1.3. La curva logη' per pH=pk_a passa allora 0.6 unità di pH al di sotto del punto sistema

(la cui ordinata in 0.2 M CH_3COOH/CH_3COO^- è -0.7); o, che è lo stesso, 0.3 unità di pH al di sotto del punto di incontro delle curve dell'acido e della base coniugata. La capacità tamponante di 0.1 M CH_3COOH/0.1 MCH_3COO^- è quindi 0.05 M, ed è il massimo potere tampone che si può realizzare con la coppia CH_3COOH/CH_3COO^- ad una concentrazione totale di 0.2 M. La capacità tampone della soluzione declina sia a pH più elevati (che si possono realizzare con un rapporto CH_3COO^-/CH_3COOH >1) che a pH più bassi (che richiedono un eccesso di CH_3COOH rispetto a $NaCH_3COO$) di pH=pk_a=4.8. Si vede tuttavia che la capacità tamponante resta comunque alta se il pH non diverge molto da 4.8: per esempio la capacità tamponante è ancora circa 0.015 M a pH=5.8, ma oltre questo pH declina velocemente. Allora noi possiamo usare una miscela di acido acetico e acetato di sodio per controllare e stabilizzare il pH nell'immediato intorno di 4.8, regolando opportunamente il rapporto CH_3COOH/CH_3COO^-: questa coppia non è di nessuna utilità se si desidera tamponare il pH intorno per esempio a 8, dove il suo potere tampone è sceso a 10^{-4} M. Questo risultato è del tutto generale e si applica a qualunque coppia coniugata acido-base: il massimo potere tampone è in ogni caso ottenuto, con una data concentrazione totale del sistema, ad un pH=pk_a. Ritornando ora alla relazione fra la curva logη' e il grafico acido base è facile convincersi, esplorando la Fig.A15.2 che, eccetto i tre punti considerati, in generale il membro di destra della (550) si riduce ad un solo termine con una pendenza pari a ±1, che predomina su tutti gli altri: la curva logη' si identifica quindi con il segmento di pendenza ±1 più in alto nel grafico praticamente a tutti i pH, eccetto nei punti di incontro di due curve dove vi sono due specie che contribuiscono in egual misura alla capacità tamponante. Nota che una proprietà di particolare interesse dei tamponi costituiti da un acido debole e dalla sua base coniugata è che il loro pH non cambia se la soluzione viene diluita (entro certi limiti) con acqua: graficamente tale proprietà consegue dalla proprietà del diagramma acido- base di essere traslato lungo la verticale al variare della concentrazione analitica del sistema acido base; utilizzando l'equazione di Henderson-Hasselbalch ciò risulta dal fatto che il rapporto $[HA]/[A^-]$ non è modificato se sia il numeratore che il denominatore sono diminuiti dello stesso fattore, che è appunto ciò che accade aggiungendo il solvente.

Fig.A15.3
Potere tampone di miscele NH_4^+/NH_3 (tamponi ammonio/ammoniaca)

Il grafico log acido-base di 0.01 M NH_4^+/NH_3 con la corrispondente curva logη' ribadisce quanto esposto sopra per il sistema CH_3COOH/CH_3COO^-. La massima capacità tamponante di una soluzione che contiene complessivamente 0.01 M di NH_4^+/NH_3 è a pH=9.3 (η' =0.025 M; nota come la capacità tamponante massima sia per un sistema HA/A^- uguale ad ¼ della concentrazione analitica del sistema acido-base): questa soluzione può essere preparata per esempio con 0.01 M NH_4Cl e 0.005 M NaOH. Una soluzione 0.01 M



di ammonio cloruro ha un pH di 5.6, e la minima capacità tamponante di $10^{-5.3}$ M; per contro una soluzione 0.01 M di sola ammoniaca ha un pH=10.7, e una discreta capacità tamponante di circa $10^{-3.1}$ M. La comune pratica di tamponare il pH di una soluzione fra 9 e 10.5 mediante l'aggiunta di un appropriato rapporto di ammoniaca/ammonio cloruro, o ammoniaca/acido cloridrico o ancora di ammonio cloruro/idrossido di sodio in concentrazioni relativamente elevate è quindi pienamente giustificata

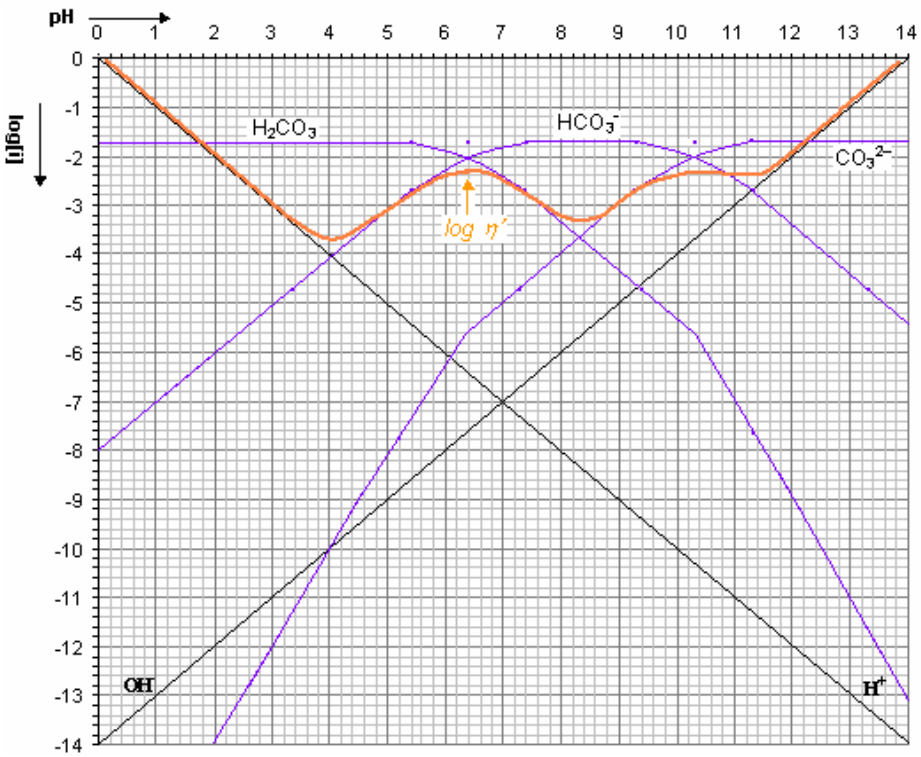


Fig.A15.4
Potere tampone del sistema acido base dell'acido carbonico

Nel grafico A15.4 viene presentato un sistema di estrema utilità per tamponare soluzioni nell'intorno di pH 7 e 10, *i.e.* H_2CO_3 / HCO_3^-/CO_3^{2-}. Nel grafico è stata assunta una concentrazione totale di acido carbonico + bicarbonato + carbonato di 0.02 M. La curva logη' si dipana ancora lungo il segmento a pendenza ±1 più in alto nel grafico, ma si vede che per un sistema acido-base diprotico i cambiamenti di pendenza sono più numerosi e la curva logη' va assumendo la fisionomia di un'onda che attraversa il grafico. La relazione fra la curva logη' e le curve del grafico log, ad ogni pH, è:

$$\log\eta' = \log\left([H^+] + [OH^-] + |s_{H_2CO_3}|[H_2CO_3] + |s_{HCO_3^-}|[HCO_3^-] + |s_{CO_3^{2-}}|[HCO_3^-] \right) \qquad (560)$$

Nonostante l'argomento del logaritmo al secondo membro della (560) possa apparire complesso a prima vista è facile convincersi che, quasi a tutti i pH, esso si riduce ad un solo termine, e quanto enunciato sopra, cioè che la curva logη' aderisce ai segmenti di pendenza ±1 più in alto nel grafico si applica anche in questo caso come in tutti gli altri casi. Infatti la relazione generale fra un qualunque grafico log acido base e la corrispondente curva logη', ad ogni pH, è :

$$\log\eta' = \log\left\{ [H^+] + [OH^-] + \sum_i |s_i|[i] \right\} \qquad (570)$$

in cui $|s_i|$ è la pendenza della curva della specie "i" presente alla concentrazione di equilibrio [i] al pH considerato. Benché la (570) può sempre essere usata per calcolare logη' ad ogni assegnato pH dal grafico log acido base di qualunque soluzione, comunque complessa , essa non è mai utilizzata in pratica poiché la curva logη' può in tutti i casi di interesse essere tracciata a vista. Una soluzione 0.02 M di bicarbonato di sodio, che ha un pH=8.3 corrispondente al punto di incontro delle curve di H_2CO_3 e CO_3^{2-}, ha una moderata capacità tamponante di circa $10^{-3.3}$ M. Tuttavia l'addizione di una piccola concetrazione di acido forte (p.e.HCl) sposta il pH a valori più acidi e trasforma parte del bicarbonato in acido carbonico producendo un aumento della capacità tamponante che, come al solito è massima per pH=pK_{a1}=6.4. Un tampone H_2CO_3/HCO_3^- leggermente sbilanciato verso il bicarbonato è responsabile della regolazione a pH=7.4 del pH del sangue. Un aumento della capacità tamponante del bicarbonato di sodio si può anche ottenere con l'aggiunta di una piccola concentrazione di NaOH che sposta il pH a valori più alcalini trasformando parte del bicarbonato in carbonato. Se non è richiesto uno stretto controllo del pH, l'aggiunta di bicarbonato ad una soluzione è un metodo efficace per mantenere il pH nel range 7-10. Dal grafico A15.4 si può vedere

che la capacità tamponante di un tampone HCO_3^-/CO_3^{2-} resta pressoché invariata in un ampio range di pH intorno a pk_{a2}=10.3.
Un modo molto elegante per tamponare il pH di una soluzione nell'immediato intorno di 9.3 con una singola operazione è quello di dissolvere nella soluzione una concentrazione elevata di ammonio carbonato, $(NH_4)_2CO_3$. Il grafico di una soluzione 0.2 M di ammonio carbonato (che contiene 0.4 M di NH_4^+) è presentato nella figura A15.5.

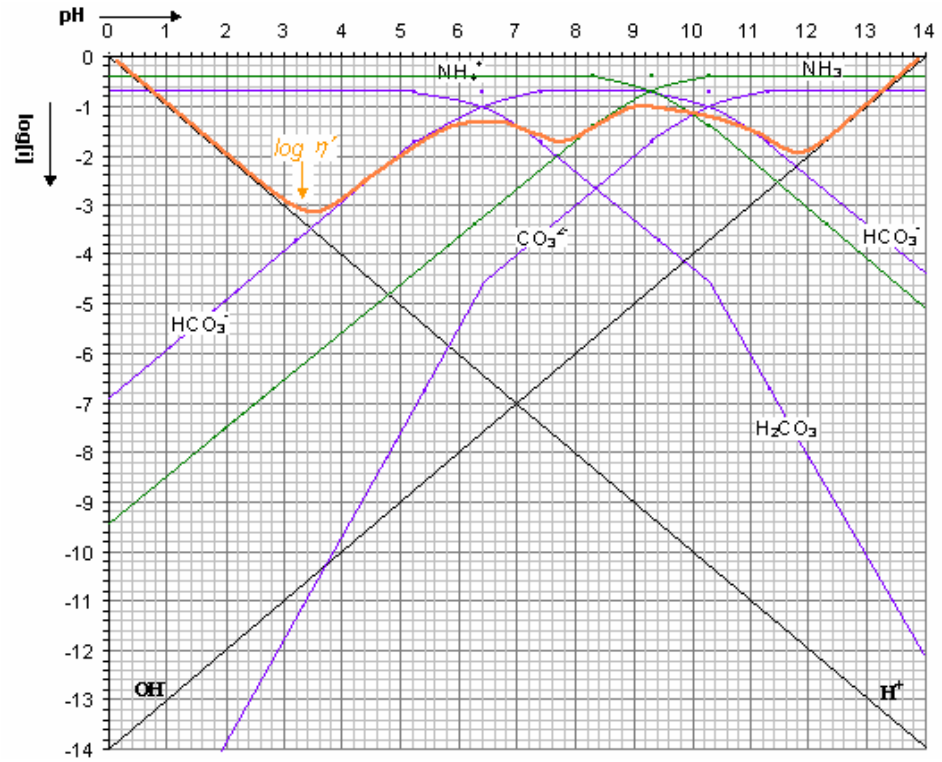


Fig.A15.5
Grafico log di 0.2 M
Ammonio Carbonato

Il pH di una soluzione di ammonio carbonato si trova con la solita procedura grafica essere il pH corrispondente all'intersezione della curva del bicarbonato con la curva dell'ammoniaca, *i.e.* pH= 9.3. La capacità tamponante della soluzione è 0.1 M. Sia la capacità tamponante che il pH della soluzione sono esattamente quelli di una soluzione 0.2 M NH_3/0.2 M NH_4^+.
E' istruttivo considerare, in opposizione al caso dell'ammonio carbonato, che una soluzione di acetato di ammonio ha una bassa capacità tamponante come si può vedere dalla Fig.A15.6, che è il grafico di una soluzione 0.1 M di NH_4CH_3COO.

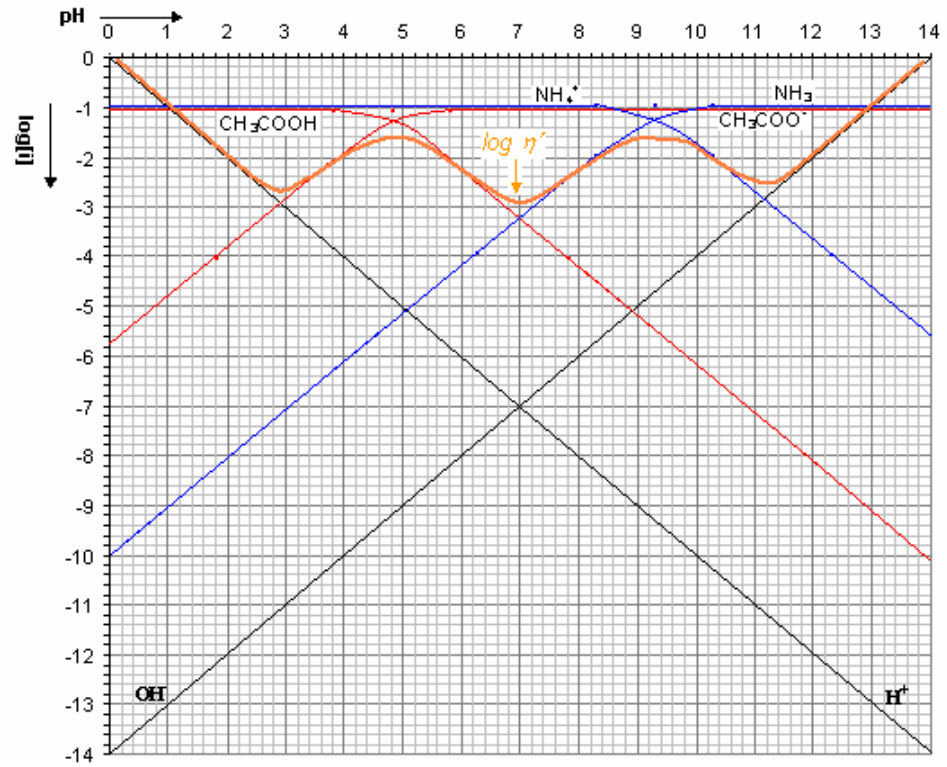


Fig.A15.6
Grafico log di 0.1 M
Ammonio Acetato

Il pH di una soluzione di ammonio acetato è nell'immediato intorno di 7, e graficamente corrisponde al punto di intersezione della curva di CH_3COOH con la curva di NH_3. La capacità tamponante è solo circa 0.001 M. L a comune pratica di tamponare una soluzione con ammonio acetato è giustificata nei casi in cui uno stretto controllo del pH non è necessario ed è sufficiente assicurare che il pH della soluzione resti nel range
5-9.

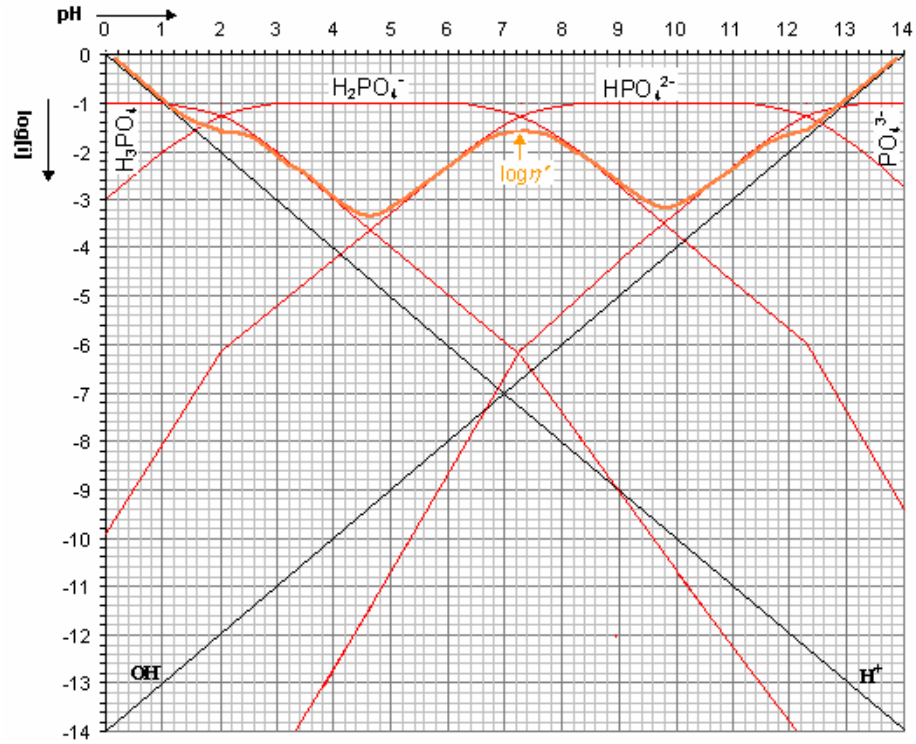
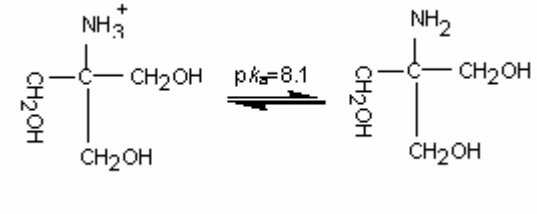


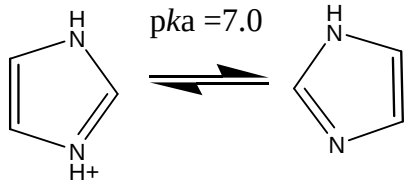
Fig.A15.7
Potere tampone del sistema acido base dell'acido fosforico

Il modo più utilizzato per tamponare soluzioni a pH nell'immediato intorno di 7 è senza dubbio quello di aggiungere alla soluzione una miscela all'incirca equimolecolare di fosfato monoacido e fosfato biacido di sodio o potassio. La Fig. A15.7 presenta il grafico log di una soluzione 0.1 M di $H_3PO_4/H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ e la relativa curva logη', che si dispiega attraverso il grafico come una vera e propria onda. Il sistema è dotato di elevate capacità tampone ai pH corrispondenti a pk_{a1}, pk_{a2} e pk_{a3}. I tamponi $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ non sono di grande utilità poiché raramente è necessario stabilizzare il pH di una soluzione a valori così bassi. In biochimica , biologia e chimica analitica tuttavia sorge frequentemente la necessità di assicurare che il pH di una soluzione resti ad un valore vicino a 7. Per esempio è necessario avere nel mezzo un pH all'incirca 7 durante il decorso di un gran numero di reazioni biochimiche catalizzate da enzimi, poichè l'attività catalitica di praticamente tutti gli enzimi declina rapidamente quando il pH diverge da 7. L'aggiunta ad una soluzione di NaH_2PO_4 e Na2HPO_4 in concentrazioni relativamente elevate e in un rapporto molare vicino a uno è molto efficace a tale fine. Si vede dal grafico A15.7 che la coppia $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ha un massimo potere tamponante a pH= pk_{a2} =7.3, che corrisponde al pH di una soluzione equimolecolare delle due forme. Modulando opportunamente il rapporto molare $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ è possibile tamponare il pH a qualunque desiderato valore fra 6.5 e 8, evenienza che nella pratica si presenta di frequente. I tamponi HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} sono di limitata utilità poiché hanno pH elevati, in una regione in cui le soluzioni sono di per sé dotate di un buon potere tamponante, dovuto all'elevata concentrazione di OH^-. Il fosfato di ammonio, $(NH_4)_3PO_4$, in concentrazioni relativamente elevate, può essere usato per preparare in una singola operazione un tampone solo leggermente più acido(pH=9.0) di quello ottenuto dissolvendo ammonio carbonato.
Si deve intendere da quanto esposto sopra che per controllare e stabilizzare il pH di una soluzione nel range 4<pH<11 concentrazioni relativamente elevate di un acido debole (di appropriato pk_a) e della sua base coniugata (normalmente sotto forma di un sale solubile di sodio o potassio) devono essere aggiunte alla soluzione. Le elevate concentrazioni in questione sono normalmente nell'intervallo 0.01-1 M, e la regola da seguire per un buon controllo del pH è che i componenti del tampone devono essere presenti ad una concentrazione di almeno dieci volte quella di altri reagenti presenti nella soluzione. Il tampone ideale, in una data situazione, è quello che oltre ad avere il pH appropriato, non interagisce in maniera indesiderata con altri componenti della soluzione o con i processi che si desidera controllare. E' inoltre desiderabile che i componenti del tampone siano facilmente ed economicamente reperibili in un elevato grado di purezza.

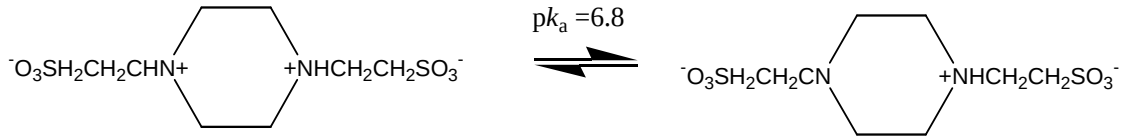
Poiché l'introduzione di impurezze indesiderate, e la partecipazione dei componenti del tampone a reazioni collaterali oltre a quelle acido-base per cui sono stati introdotti, sono evenienze tutt'altro che rare, anche a fronte delle elevate concentrazioni impiegate, il valore del pH di un dato sistema tampone non può essere l'unico criterio di scelta. Per questa ragione un gran numero di coppie coniugate acido-base sono state proposte e sono comunemente impiegate nella pratica per controllare il pH nel range 4-11 che è l'esigenza più frequente.
La coppia $H_3BO_3/H_2BO_3^-$, che ha pK_{a1}=9.2, è un'ottima alternativa alla coppia NH_4^+/NH_3 per tamponare pH intorno a 9, quando l'ammoniaca, che è un forte complessate per molti ioni metallici, è indesiderabile.
La coppia acido-base costituita dal tris(idrossimetil) amminometano (comunemente indicata come TRIS) e il suo acido coniugato,$TRISH^+$, ha un pk_a= 8.1 e, grazie alla sua stabilità, inerzia chimica e disponibilità in un elevato grado di purezza, è uno dei tamponi presentemente più frequentemente adoperati per controllare pH intorno a 8:



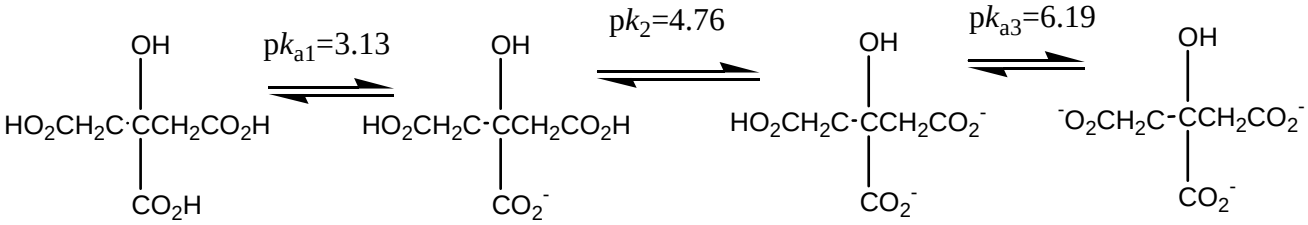
Quando il tampone $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ non può essere usato per tamponare pH intorno a 7 le più comunemente adoperate alternative sono:
i)una miscela pressoché equimolecolare di cloruro di imidazolinio e imidazolo :



ii) la piperazina –N,N'-bis(2-acido etansolfonico) comunemente indicata come PIPES:



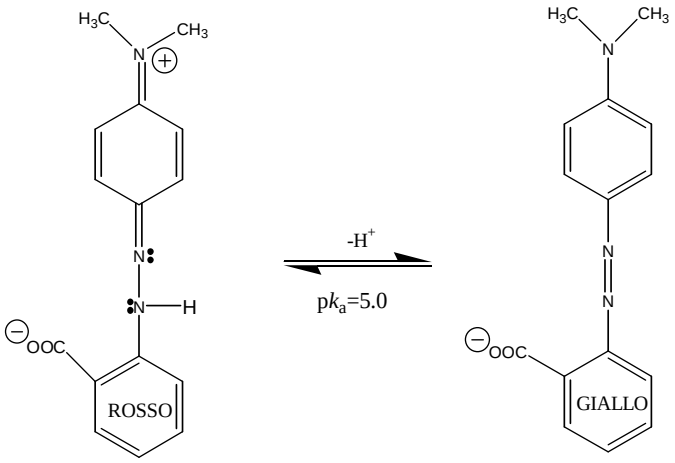
Il sistema acido base dell'acido citrico, che è un acido triprotico, H_3Cit, che si dissocia secondo la sequenza :



è molto popolare per stabilizzare pH intorno a 4.7 ($H_2Cit^-/HCit^{2-}$, in alternativa all'acido acetico/acetato) o anche pH intorno a 6.2 ($HCit^{2-}/Cit^{3-}$).
La recente disponibilità di amminoacidi ad un prezzo accessibile e in ottimi gradi di purezza ha anche spinto molti all'uso di questi sistemi di origine naturale come tamponi di pH : questo è principalmente il caso del controllo del pH di mezzi biologici di coltura, quando l'uso di altre sostanze ostacola o in qualche modo interferisce con la riproduzione e crescita dei microrganismi.

A4.4-Indicatori di pH

L'acido 4'-Dimetilamminoazobenzene-2-carbossilico, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, che è leggermente solubile in acqua, ma che si dissolve prontamente sia in alcol che in acido acetico glaciale, è chiamato un *indicatore di* pH (o un *indicatore acido -base*) poiché le due forme coniugate hanno colori differenti:



$$HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

Nella fattispecie la forma acida, HIn, della coppia impartisce alla soluzione una colorazione rossa, mentre la forma basica, In^-, è di colore giallo. La variazione di colore è il risultato della ridistribuzione della carica elettronica intramolecolare a seguito della dissociazione del protone. Il *cromoforo* della molecola considerata è un sistema integrato di *doppi legami coniugati*, tanto che l'assorbimento di radiazione visibile da parte del cromoforo di HIn è sostanzialmente diversa da quello di In^-, sebbene fra le due forme vi sia la mera differenza di un protone. L'indicatore considerato sopra è comunemente chiamato *rosso metile* dal colore della forma acida. Alcune gocce di una soluzione allo 0.1% dell'indicatore in etanolo (preparata sciogliendo 0.1 g di indicatore, che allo stato solido è una polvere microcristallina di colore rosso con tonalità blu, in 100 ml di alcol etilico) sono sufficienti ad impartire ad una soluzione un colore che dipende dal suo pH. Il diagramma log acido base di una soluzione diluita di rosso metile è presentato nella Fig.A16.

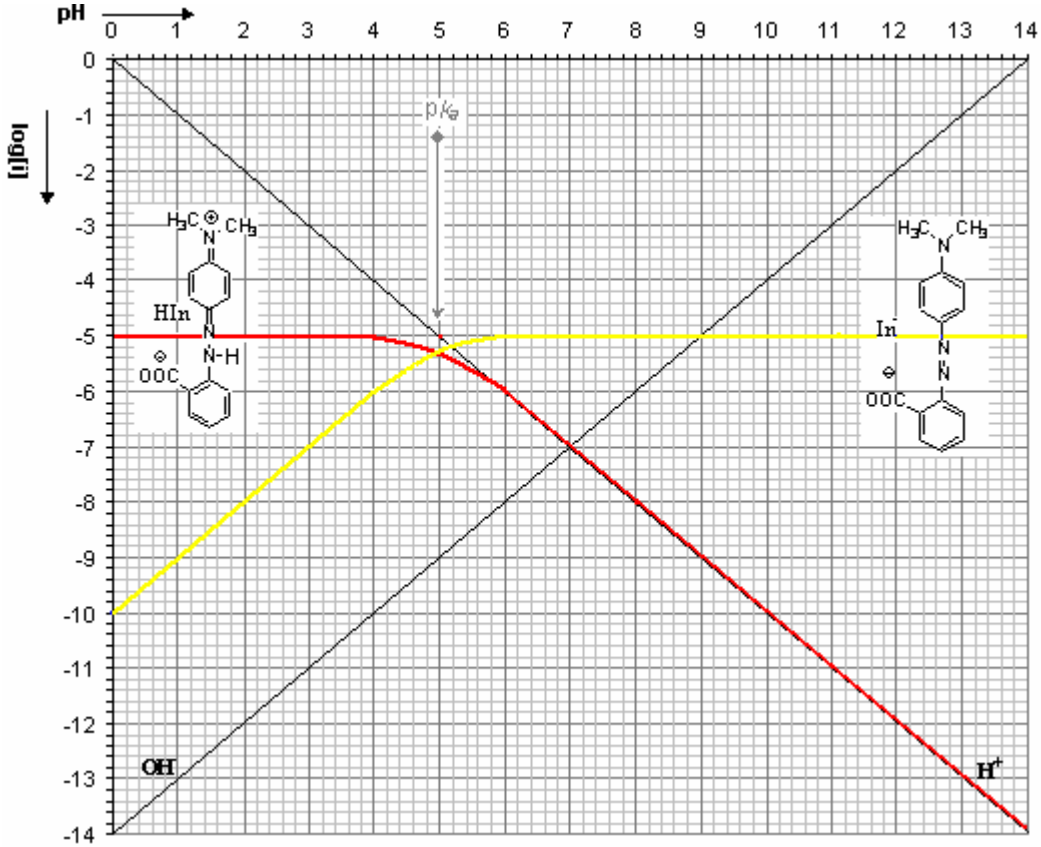


Fig.A16
Diagramma log acido base di 10^{-5} M rosso metile

Ad ogni pH una soluzione che contiene l'indicatore ha un colore che risulta dalla mescolanza di una componente rossa, proporzionale alla concentrazione di equilibrio [HIn], e di una componente gialla, proporzionale a [In^-]. L'occhio umano ha una limitata abilità a percepire una debole componente di un colore in presenza di una intensa componente di un altro colore. Così a pH molto acidi (alla sinistra del punto sistema) la componente gialla non può essere rivelata dall'occhio e la soluzione appare completamente del colore della forma rossa. Tuttavia se il pH della soluzione è gradualmente spostato verso il punto sistema del grafico, per esempio aggiungendo piccole quantità di idrossido di sodio, la componente gialla aumenta e la componente rossa diminuisce, cosicché ad un certo punto l'occhio comincia a percepire delle tonalità gialle: sperimentalmente si osserva che ciò accade a pH=4.4. Dal grafico si può leggere che a pH=4.4 il rapporto [HIn]/[In^-] = 4. Oltre pH= 4.4, l'intensità della componente gialla aumenta e quella della componente rossa diminuisce, cosicché la soluzione va via via assumendo prima una colorazione arancio, che risulta dalla somma delle due componenti, e infine una colorazione gialla. A pH=6.2 la soluzione appare nettamente gialla e il colore resta invariato per ulteriore aggiunta di alcali. Questo deve significare che a pH=6.2 la componente rossa è diventata così debole che l'occhio non è in grado di percepirla: a pH =6.2 il rapporto [In^-]/[HIn] = 16. L'intervallo di pH in cui si ha il passaggio completo dal colore della forma acida al colore della forma basica è chiamato *intervallo di transizione (o di viraggio) dell'indicatore*. L'intervallo di viraggio del rosso metile è allora 4.4-6.2, e ciò semplicemente significa che al di sotto di pH $\leq$ 4.2 il colore giallo della forma basica non è discernibile dall'occhio, mentre a pH $\geq$ 6.2 l'occhio è incapace di discernere la componente rossa del colore della forma acida. S'intende che l'intervallo di viraggio è situato nell'immediato intorno di pH=pk_a dell'indicatore, ma, come si può vedere dal caso del rosso metile, il punto pH=pk_a non è necessariamente il centro dell'intervallo di viraggio, e ciò perché l'occhio ha una diversa sensibilità ai diversi colori: l'occhio ha maggiori difficoltà a rivelare il giallo in presenza del rosso(ed infatti ciò è possibile quando la componente gialla è almeno ¼ di quella rossa) mentre la rivelazione del rosso in presenza del giallo è ancora possibile quando la componente rossa è scesa a circa 1/16 di quella gialla. Questa asimmetria dell'intervallo di viraggio è mostrata suggestivamente in Fig. A17.

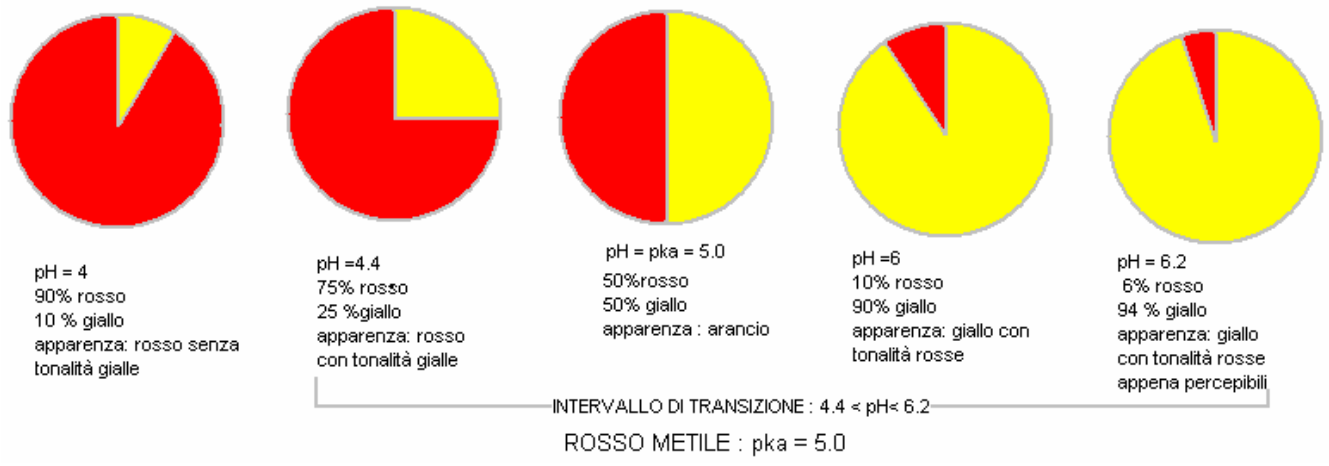


Fig. A17 Asimmetria dell'intervallo di viraggio dell'indicatore rosso metile rispetto a pH=pk_a.

Vi sono diverse centinaia di sostanze (alcune note sin dall'antichità) con proprietà acido base che, analogamente al rosso metile, esibiscono una forma protonata di colore diverso da quello della forma

deprotonata, e che costituiscono la variegata classe degli indicatori acido base. I diversi indicatori si distinguono non solo per i due colori della forma acida e della forma basica, ma anche (e ciò è di fondamentale importanza in chimica analitica) per il valore della costante di dissociazione acida, che individua, lungo la scala del pH, la posizione dell'intervallo di pH in cui avviene la transizione fra i due colori. Infatti benché come dimostrato sopra l'intervallo di viraggio di un indicatore debba essere determinato sperimentalmente, come guida generale si può assumere che quando il rapporto delle due componenti colorate è 1 a 10 solo la componente principale possa essere percepita dall'occhio: così quando la forma acida è presente ad una concentrazione di equilibrio che è 10 volte quella della forma basica (*i.e.* $[HIn]/[In^-] = 10$; ciò sempre avviene un'unità di pH alla sinistra del punto sistema del grafico dell'indicatore ovvero per $pH=pK_a-1$) noi in generale percepiamo solo il colore di HIn; analogamente quando la forma basica è presente ad una concentrazione che è 10 volte quella della forma acida (*i.e.* $[HIn]/[In^-] =0.1$, e ciò accade un'unità di pH al di sopra del punto sistema, ovvero per $pH=pK_a+1$) sarà percepibile solo il colore della forma In^-. Entro questa approssimazione l'intervallo di viraggio di un indicatore si può allora stimare dalla sua costante di dissociazione essendo :

intervallo di transizione dell'indicatore $\cong pk_a \pm 1$ (580)

Dalla (580) si può vedere che l'intervallo di viraggio di un indicatore dipende dalla sua costante di dissociazione acida, e quindi tutti i fattori che influenzano k_a, *in primis* la temperatura, e poi eventualmente la forza ionica e il solvente, modificano l'intervallo di transizione. Un elenco dei più comuni indicatori con i rispettivi intervalli di transizione è presentato in Fig.A18.

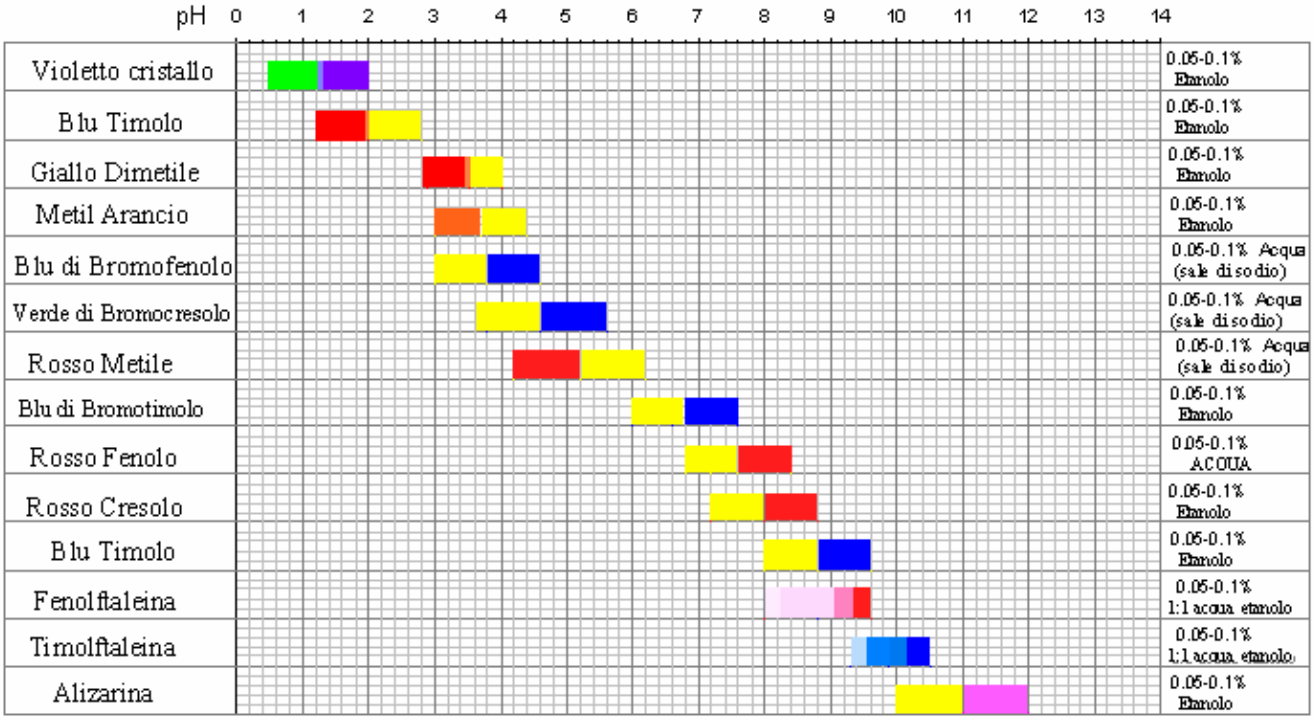
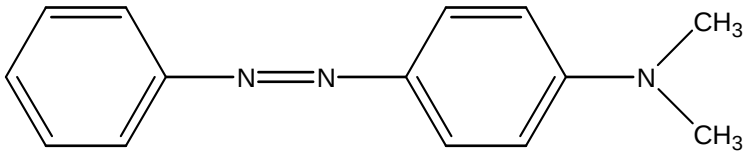


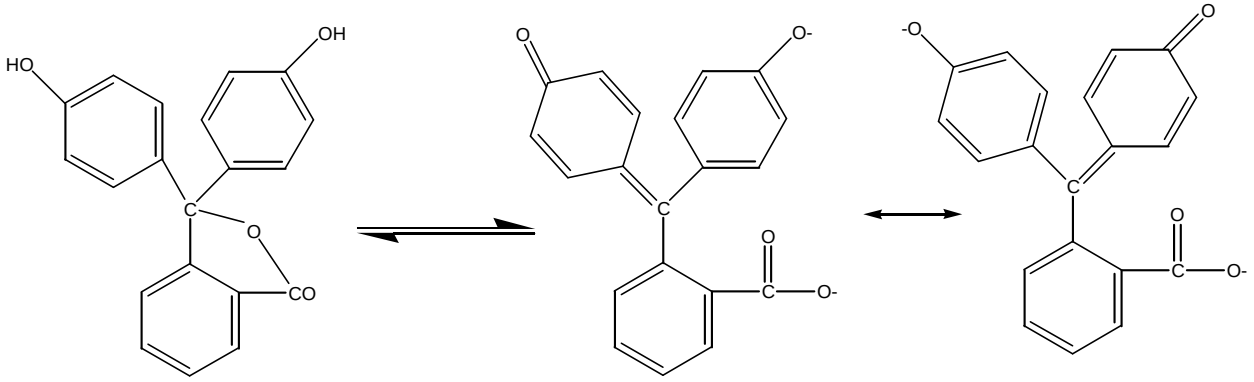
Fig.A18 Comuni indicatori di pH e relativi intervalli di transizione. Nella colonna a sinistra è riportata la composizione delle
soluzioni degli indicatori usate in laboratorio.

Molti degli indicatori della Fig.A18 condividono un comune motivo strutturale (cromoforo) che è responsabile dell'assorbimento di radiazione nel visibile. Indicatori della stessa famiglia sono prodotti introducendo su un comune cromoforo base gruppi funzionali appropriati per modulare il valore di pk_a, e quindi l'intervallo di viraggio, o per aumentare la solubilità in acqua, necessaria al loro uso in soluzioni acquose, poiché molti dei cromofori base hanno uno spiccato carattere idrofobico. Il cromoforo base di una numerosa classe di indicatori (azo-indicatori) è il composto *p*-dimetilamminoazobenzene (giallo dimetile):



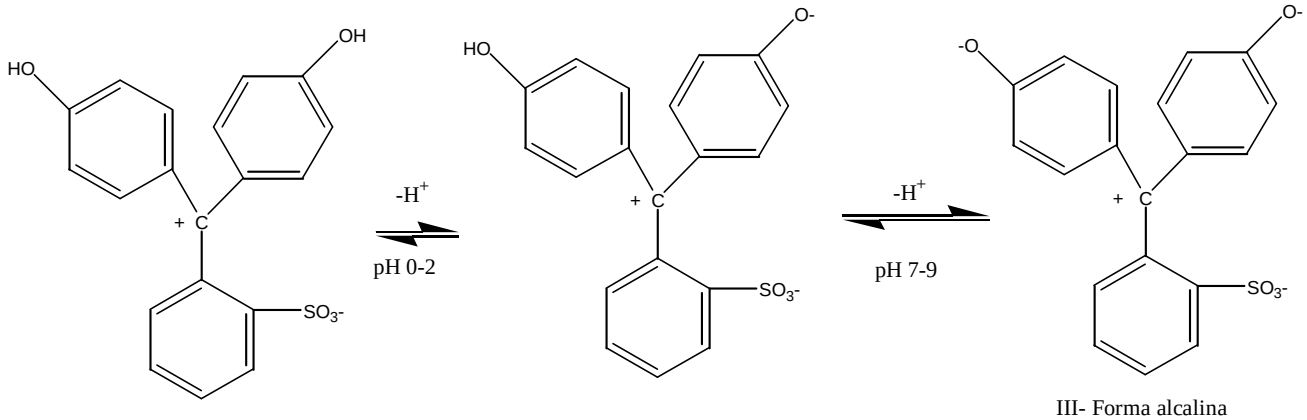
pDdimetilamminoazobenzene

Il giallo metile ha un intervallo di transizione fra pH 2.9 e 4, con un viraggio dal rosso al giallo, che è caratteristico di tutti gli indicatori basati su questo cromoforo. L'uso del giallo dimetile è alquanto problematico poiché la sua scarsa solubilità in acqua produce facilmente torbidità anche in soluzioni diluite. L'introduzione di gruppi polari solfonici (metilarancio) o di gruppi carbossilici (rosso metile) aumenta la solubilità ma, anche aumenta i valori di pk_a.
Gli indicatori della classe delle ftaleine hanno lo scheletro della fenolftaleina: in ambiente molto acido la fenolftaleina è presente nella forma lattonica (I), che non assorbe radiazione nel visibile ed è quindi incolore. All'aumentare del pH i due protoni dei gruppi fenolici sono dissociati pressoché contemporaneamente e il risultante anione (II) assorbe la componente blu della radiazione visibile, ed appare quindi di colore rosso.



Forma lattonica incolore ambiente acido I FENOLFTALEINA Forme chinoidi risonanti di colore rosso ambiente alcalino II

I due più comuni indicatori di questa classe sono appunto la fenolftaleina e la timolftaleina, che ha un viraggio a pH leggermente più alti della fenolftaleina e una forma basica blu. Sia la fenolftaleina che la timolftaleina decolorano in soluzioni fortemente alcaline, poiché la struttura risonante del cromoforo (II) è distrutta a seguito dell'addizione di OH^-.
Una serie di indicatori che risultano di grande utilità per l'intensità del colore e la nitidezza del viraggio derivano dallo stesso cromoforo base delle ftaleine sostituendo il gruppo carbossilico con un gruppo solfonico. Questa famiglia di indicatori è chiamata quindi delle sulfonftaleine, e la struttura base da cui essi derivano è quella del rosso fenolo:



I -Ambiente molto acido
forma di colore ross-arancio

II - Forma gialla

III- Forma alcalina
rossa

Sulfonftaleine(rosso fenolo)

Le sulfonftaleine sono acidi diprotici che esibiscono due dissociazioni con corrispondenti viraggi. La prima transizione avviene a pH acidi: da una forma completamente protonata (I), di colore rosso-arancio, si forma una specie intermedia di colore giallo (II). Questi indicatori però sono adoperati principalmente per la seconda transizione che di solito si verifica a pH fra 7 e 9 con il passaggio dal colore giallo di (II) al colore rosso di (III). Fra quelli elencati alla Fig.18 appartengono alla famiglia delle sulfonftaleine il Verde di Bromocresolo , il Blu di Bromofenolo, il Blu di Bromotimolo, il Rosso Cresolo e il Blu Timolo.
Si può interpretare la Fig.A18 nel senso che l'intervallo di transizione dell'indicatore individua tre regioni lungo la scala del pH. L'esame visuale del pH di una soluzione con l'uso di un indicatore può solo servire a stabilire in quale delle tre regioni cade il pH della soluzione esaminata. La massima informazione si ottiene quando il pH della soluzione cade nell'intervallo di viraggio, poiché questa è delle tre regioni quella più ristretta : in tale caso il pH della soluzione può essere stabilito all'incirca entro ±1 una unità di pH. Per raggiungere un tale obiettivo sarà in generale necessario testare sistematicamente la soluzione con diversi indicatori, con intervalli di transizione a differenti pH, fino a trovare l'indicatore il cui intervallo di transizione contiene il pH della soluzione esaminata. Ciò può essere convenientemente fatto impregnando un pezzettino di carta da filtro con una goccia della soluzione dell'indicatore, e quindi depositando una goccia della soluzione da testare nella regione della carta su cui è adsorbito l'indicatore. Quello che abbiamo appena descritto è il cosiddetto *uso esterno* degli indicatori. L'*uso interno* di un indicatore implica invece che una o più gocce (dipendentemente dal volume di soluzione da testare) di una soluzione diluita (di solito 0.05-0.1 % in peso in acqua/alcol metilico/etilico) dell'indicatore siano aggiunte direttamente nella soluzione da testare, nella quale eventualmente si sviluppa un colore che dipende dal suo pH. Una titolazione acido-base è un determinazione analitica della quantità di acidi o basi presenti in un campione, che è fondata su una scansione del pH della soluzione esaminata: rispettivamente da bassi verso alti pH durante la determinazione degli acidi e da alti verso bassi pH durante la determinazione delle basi. Un indicatore con un intervallo di transizione appropriato, aggiunto alla soluzione, segnala il momento in cui il pH, che è modificato continuamente durante la determinazione, attraversa l'intervallo di transizione : a questo punto, che è detto punto di fine della titolazione, la determinazione è arrestata e la quantità o la concentrazione dell'acido o della base nella soluzione può essere calcolata. Si vedrà più avanti che la precisione di una determinazione per titolazione acido-base dipende strettamente dall'ampiezza dell'intervallo di viraggio dell'indicatore impiegato: un intervallo di transizione ristretto consente una maggiore precisione. A tale riguardo si deve notare che vi sono transizioni di colore che l'occhio apprezza meglio e che portano a intervalli di transizione più ristretti. Vi sono due modi per modulare i colori fra cui avviene la transizione di un particolare indicatore in modo da avere un intervallo di transizione più favorevole. Il primo metodo consiste nell'aggiungere insieme all'indicatore una certa quantità di un colorante neutro, il quale impartisce alla soluzione un colore che è indipendente dal pH: con questo metodo i colori fra cui avviene la transizione dell'indicatore sono quelli risultanti dalla combinazione dei colori dell'indicatore con quello di fondo del colorante. Per esempio il caratteristico cambiamento di colore dal rosso al giallo degli azo-indicatori si può modificare ad una transizione dal verde (= rosso+blu) al blu (=giallo+blu), che è visualmente più favorevole, usando insieme all'indicatore una piccola quantità di blu di metilene. Il secondo metodo, che nel meccanismo è identico al primo, è quello di mescolare due indicatori che hanno differenti cambiamenti di colore su intervalli di pH leggermente diversi. Questi indicatori sono detti indicatori misti e diverse miscele sono state sperimentate con ottimi risultati. L'indicatore misto più usato è probabilmente una miscela in volumi uguali di una soluzione allo 0.1% in etanolo di rosso metile e allo 0.2 % di verde di bromocresolo: si

osserva una nettissima transizione, nell'immediato intorno di pH =5.1, dal rosso vino al verde. Le cosiddette cartine universali di pH operano sullo stesso principio degli indicatori misti. Queste sono strisce di carta assorbente impregnate con diversi indicatori di appropriato intervallo di viraggio e colore: quando una goccia della soluzione da testare è applicata alla carta indicatrice si sviluppa un colore che è la sovrapposizione dei colori, al pH della soluzione, dei colori degli indicatori che impregnano la cartina. Un indicatore universale di pH può essere preparato dissolvendo 0.1 g di fenolftaleina, 0.2 g di rosso metile, 0.3 g di giallo metile, 0.4 g di blu di bromotimolo, 0.5 g di blu timolo in 500 ml di alcol assoluto. I colori di questo indicatore ai vari pH sono : pH ≤1 rosso; pH ≈ 4, arancio; pH ≈ 6, giallo; pH ≈ 8 , verde; pH ≈ 10, blu; pH ≈12, violetto. Eccetto che per i valori estremi del pH, con una cartina indicatrice universale è possibile in genere fare una stima del pH entro ±1 o ± 2 unità di pH.

PARTE-B-TITOLAZIONI ACIDO-BASE

B1-PREMESSA

Considera la Fig.B1, che descrive un apparato sperimentale costituito dai seguenti componenti: i)un volume misurato, V_o, di una soluzione, a cui è applicato il termine di soluzione *titolata*, alloggiata in una cella di titolazione; ii) un sensore di temperatura e un *elettrodo a membrana di vetro combinato* per pH, immersi nella soluzione nella cella, che servono rispettivamente a misurare la temperatura e il pH della soluzione, che sono visualizzate sul display di un appropriato strumento (pH-metro); iii) una pompa peristaltica che dispensa una soluzione standard 0.100 M di NaOH (a cui è applicato il termine di soluzione *titolante*), presa da una riserva, alla test soln nella cella, ad una velocità di flusso accuratamente nota (p.e 1 ml/min); iii) un'unità di acquisizione dati che riceve i dati dal pH-metro ed è dotata di un adatto software per l'eleborazione e il display dei dati.

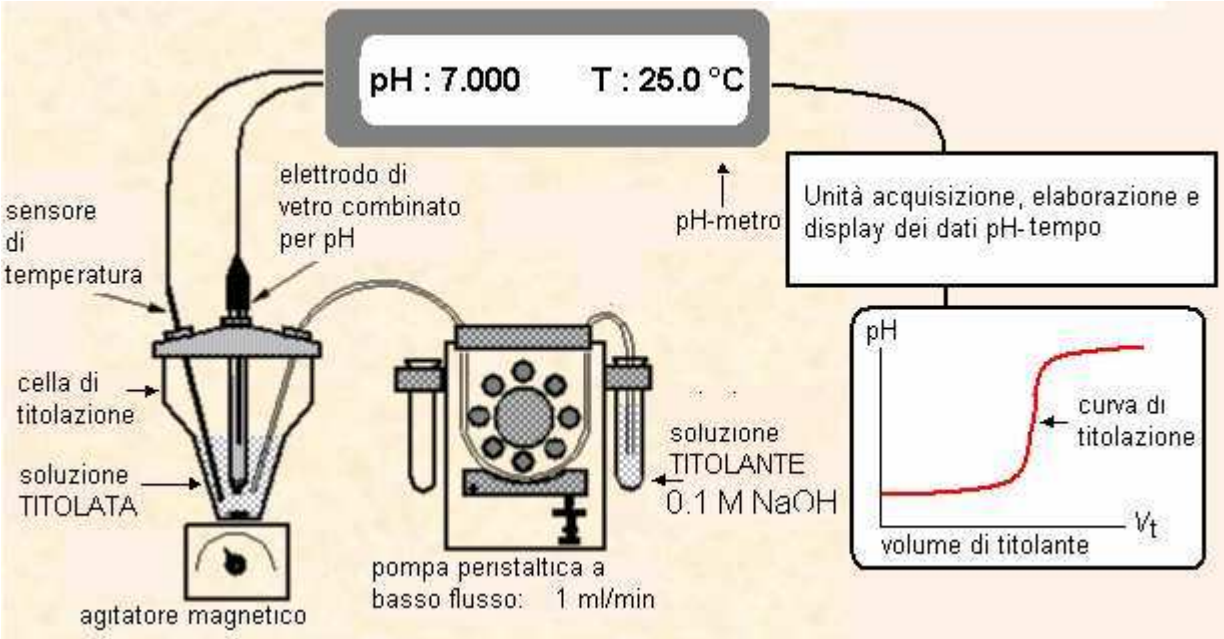


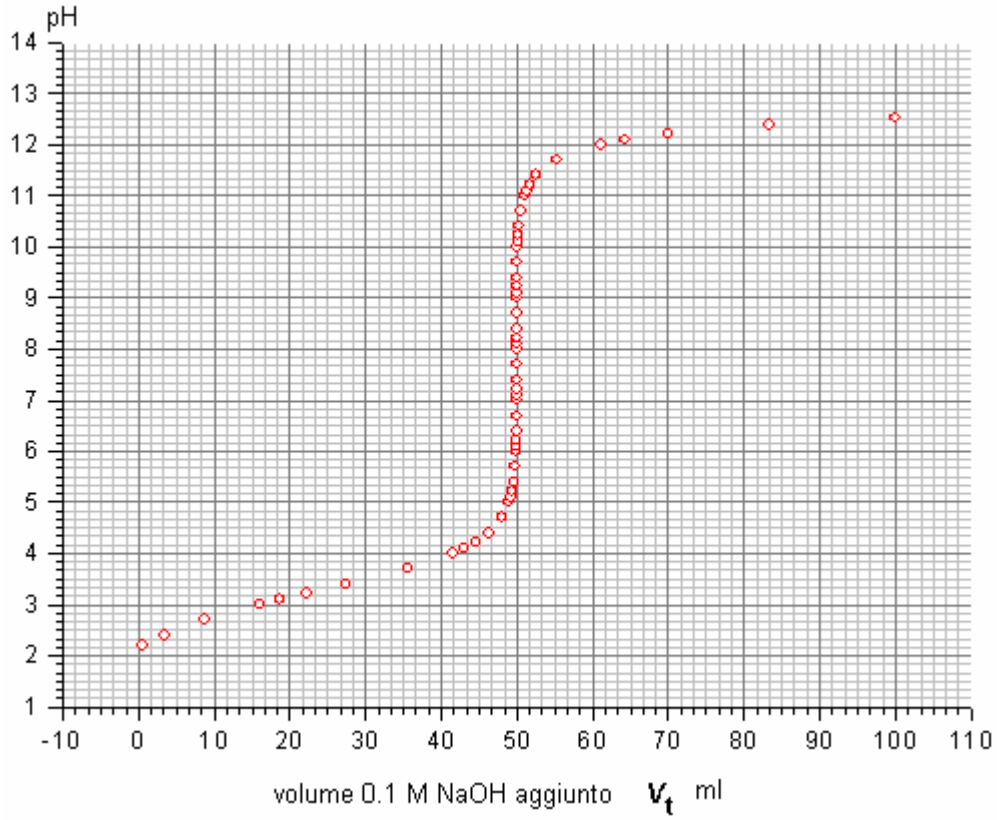
Fig.B1- Apparato per titolazioni acido base

Una titolazione acido-base è un esperimento che inizia al tempo t=0 avviando in maniera sincrona la pompa peristaltica e il cronometro interno dell'unità di acquisizione dati : un flusso costante di soluzione *titolante* di NaOH 0.1 M è dispensato dalla pompa alla soluzione *titolata* nella cella, e l'unità di acquisizione dati riceve dal pH-metro un flusso di valori di pH, che è campionato con una frequenza preselezionata. L'untità di acquisizione associa al pH campionato al tempo t, un volume di titolante, V_t, che rappresenta il volume di idrossido di sodio che è stato complessivamente aggiunto alla soluzione titolata all'istante t. Il software dell'unità di acquisizione dati calcola V_t dalla relazione:

$$V_t = (\textit{velocità}\ \text{di flusso, ml/sec}) \times \textit{tempo} = F_v \times t \qquad (10)$$

e prepara una tabella dei dati (pH,V_t) che conserva in memoria per le successive elaborazioni. Il risultato più immediato dell'esperimento è la *curva di titolazione*, che è un grafico dei dati pH *vs.* V_t, che può

essere visualizzata in tempo reale su un monitor, stampata su una stampante, o anche costruita manualmente su un foglio di carta millimetrata dalla tabetta di dati (pH, V_t). Se, come nell'apparato di Fig.B1, nella soluzione titolata è immerso un sensore di temperatura, per ogni punto della curva di titolazione è anche disponibile la corrispondente temperatura, che di solito è praticamente costante durante la titolazione, che può durare circa 10 minuti, o meno dipendentemente dalla velocità di flusso della pompa. La titolazione appena descritta è per la precisione una *titolazione alcalimetrica* e questa dizione deriva dal fatto che durante la titolazione viene misurato il volume della soluzione titolante, che è per l'appunto una soluzione alcalina. Una titolazione *acidimetrica* è un esperimento simmetrico rispetto ad una titolazione alcalimetrica, in cui la soluzione titolante di NaOH è sostituita con una soluzione titolante di un acido forte, normalmente 0.100 M HCl. In entrambi i casi, al fine dell'interpretazione quantitativa dei dati è necessario che la concentrazione del titolante, sia esso NaOH o HCl, sia nota con grande accuratezza: la concentrazione o *titolo* del titolante viene di solito stabilita da una titolazione preliminare di *standardizzazione del titolante*, come verrà detto più avanti.
Si deve capire da tutto questo che qualunque soluzione, indipendentemente dalla sua origine, storia e composizione, può essere sottoposta ad una titolazione alcalimetrica o acidimetrica e la corrispondente curva di titolazione può essere registrata. L'obiettivo dell'esperimento dipende dal fatto che dall'interpretazione della curva di titolazione è possibile ricavare informazioni sulla composizione analitica della soluzione.
Anche una superficiale riflessione mostrerà che il pH della soluzione titolata aumenta monotonicamente durante una titolazione alcalimetrica, e per contro diminuisce monotonicamente durante una titolazione acidimetrica. Una titolazione alcalimetrica è quindi un esperimento in cui viene eseguita una scansione del pH della soluzione titolata dal pH iniziale della soluzione (che naturalmente dipende dalla sua composizione analitica), ad un pH finale che non può per evidenti ragioni eccedere il pH della soluzione titolante, che è 13 nel caso si usi una soluzione titolante 0.1 M di NaOH. La curva di titolazione alcalimetrica di consueto esplora quindi l'intervallo di pH, pH_{in}-13, in cui pH_{in} è il pH della soluzione analizzata prima dell'aggiunta di titolante: l'esplorazione alcalimetrica di una soluzione è eminentemente utilizzata per soluzioni acide, poiché il range di pH esplorato è in questo caso più ampio e la curva di titolazione più informativa. Per contro, durante una titolazione acidimetrica viene eseguita una scansione del pH della soluzione analizzata nel range pH_{in}-1, poiché evidentemente il pH più basso raggiungibile è quello di 0.1 M HCl, se questa è la soluzione titolante: la scansione acidimetrica del pH è applicata a soluzioni inizialmente alcaline, per ragioni analoghe a quelle dette sopra.
Per derivare informazioni analitiche sulla composizione di una soluzione, dalla sua curva di titolazione, è evidentemente necessario conoscere in che modo la curva di titolazione si modifica al modificarsi della composizione della soluzione titolata e quali parametri della curva di titolazione siano utili per valutare quantitativamente la concentrazione degli analiti nella soluzione. È allora necessario un preventivo studio di un certo numero di sistemi modello tendente a stabilire le caratteristiche della curva di titolazione alcalimetrica o acidimetrica utili da un punto di vista analitico.



B2-CURVE DI TITOLAZIONI ALCALIMETRICHE

Considera la titolazione alcalimetrica, con una soluzione standard 0.100 M di NaOH, di 50.0 ml di una soluzione, che dalla preparazione conosciamo essere 0.100 M in HF. La curva di titolazione pH-V_t registrata con l'apparato di Fig.B1 è mostrata nella Fig.B2.

Fig.B2
Curva di titolazione alcalimetrica di
50 ml di 0.100 M HF
registrata con l'apparato di Fig.B1

In Fig.B3 è invece mostrato il grafico log acido-base di 0.100 M HF/F^-, in cui è mostrato il range di pH esplorato dalla titolazione alcalimetrica. Prendendo in Fig.B2 un punto corrispondente ad un qualunque pH, in Fig.B3 si può leggere la composizione di equilibrio della soluzione titolata; complessivamente muovendo la verticale dal pH_{in} al pH finale si può vedere come evolvono gli equilibri acido base nella soluzione titolata durante l'intera titolazione.

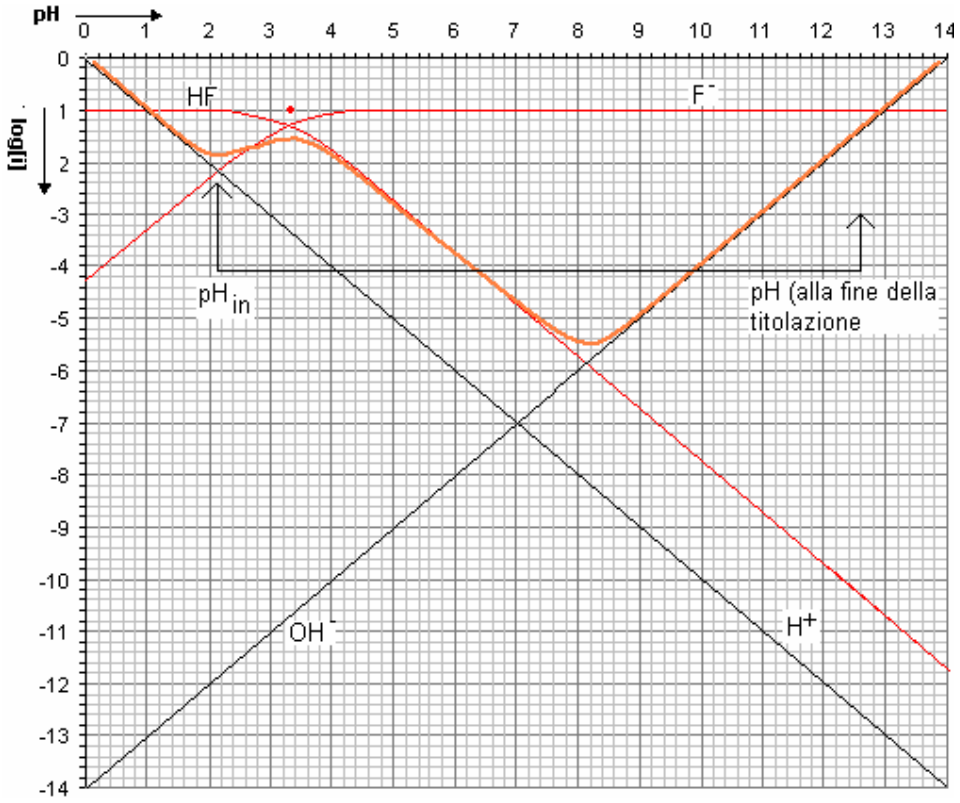


Fig.B3
Grafico logaritmico
acido-base di
0.100 M HF/F^-
La curva in giallo
rappresenta la capacità
tamponante della
soluzione ai vari pH
(logη'); è anche
visualizzato il range di pH
esplorato dalla
titolazione alcalimetrica
in Fig.B2.

La curva di titolazione inizia ad un pH che è quello di una soluzione 0.100 M di HF: questo è pH=2.2, corrispondente al punto di incontro della curva di F^- con quella di H^+ nel grafico log della soluzione titolata. Mentre il pH è aumentato per l'aggiunta di titolante, HF è trasformato in F^-: a pH = pK_a = 3.3, metà del HF è stato trasformato in fluoruro. A questo pH la curva di titolazione ha una pendenza minima (controlla in Fig.B2) e la capacità tamponante della soluzione è ad un massimo (controlla in Fig.B3). Una prima informazione può essere allora dedotta dall'esame della curva di titolazione: il pH a cui la pendenza

della curva di titolazione è minima coincide con il pk_a dell'acido: la costante di dissociazione di un acido può allora essere valutata dalla sua curva di titolazione alcalimetrica. Qualora l'identità dell'acido non fosse nota, sarebbe possibile in linea di principio identificarlo dalla sua curva di titolazione via il valore di pk_a.
Una volta superato pH= pK_a, la pendenza della curva di titolazione comincia ad aumentare parallelamente con la diminuzione della capacità tamponante. Mentre si aggiunge ancora NaOH, l'acido fluoridrico continua ad essere
trasformato in fluoruro. Nota ora che quando si è aggiunto un numero di moli di NaOH esattamente uguale (equivalente) al numero di moli di di acido fluoridrico inizialmente presenti, la soluzione è analiticamente una soluzione 0.100 M di fluoruro di sodio : il suo pH è quindi quello corrispondente al punto di incontro delle curve di HF e OH^- nel grafico log, e cioè 8.1 (vedi grafico B3). Controlla ora come il punto a pH=8.1 corrisponde sulla curva di titolazione ad un punto di ascissa V_t =50.0 ml. Questo è un punto di fondamentale importanza per l'analisi via titolazione ed è chiamato *punto equivalente* (e il pH e il volume di titolante ad esso corrispondenti saranno indicati rispettivamente con pH_{eq} e $(V_t)_{eq}$. Per assunto il punto equivalente è quello in cui il numero di moli di titolante aggiunto è uguale al numero di moli di titolato presenti, e quindi quando la soluzione ha raggiunto il punto equivalente vale la relazione:

$$C_t(V_t)_{eq} = C_x V_o \qquad (20)$$

in cui C_t è la concentrazione molare del titolante (nel presente caso 0.1 M), $(V_t)_{eq}$ è il volume (ml) in corrispondenza del punto equivalente (nel presente caso 50 ml), C_x è la concentrazione molare iniziale del titolato (nel presente caso 0.100 M) in V_O ml (nel presente caso 50 ml) di soluzione sottoposta alla titolazione. Lo scopo di qualunque titolazione a fini analiticici è in *primis* la determinazione del volume equivalente, $(V_t)_{eq}$. La ragione è presto detta: poiché l'equazione (20) vale al punto equivalente, e C_t è noto con grande accuratezza, $C_t(V_t)_{eq}$ è il numero di mmoli della sostanza titolata e C_t $(V_t)_{eq}$/ V_O è la sua concetrazione molare nella soluzione titolata. Ciò è quanto di solito ci si ripromette di stabilire con una titolazione. Ora nota che il nostro percorso è stato il seguente: noi abbiamo determinato il pH_{eq} dal grafico della soluzione titolata ed abbiamo quindi identificato sulla curva di titolazione il volume equivalente che per costruzione verifica l'eq.(20); ciò è stato possibile poiché noi conosciamo perfettamente come evolve la composizione analitica della soluzione titolata e conosciamo le caratteristiche acido base del sistema HF/F^-; questa procedura non è ovviamente praticabile nella vita reale, poiché noi eseguiamo una titolazione giusto appunto ripromettendoci di determinare la concentrazione dell'acido titolato e talvolta anche la sua natura. In generale tutto ciò di cui noi disponiamo per fare una valutazione analitica è la curva di titolazione. Il senso di quanto abbiamo fatto è quello di tentare di capire se esiste una particolare caratteristica della curva di titolazione che identifica il punto equivalente. Ritornando alla curva di Fig.B2 e al punto di coordinate (pH=8.1, 50 ml) che è il punto equivalente, si vede a colpo d'occhio che il punto equivalente coincide in questo caso, e sarà così in generale, con il punto di massima pendenza della curva di titolazione. Questo è ulteriormente evidenziato nella Fig.B4 che è un grafico della derivata della curva di titolazione in B2 in funzione del pH.

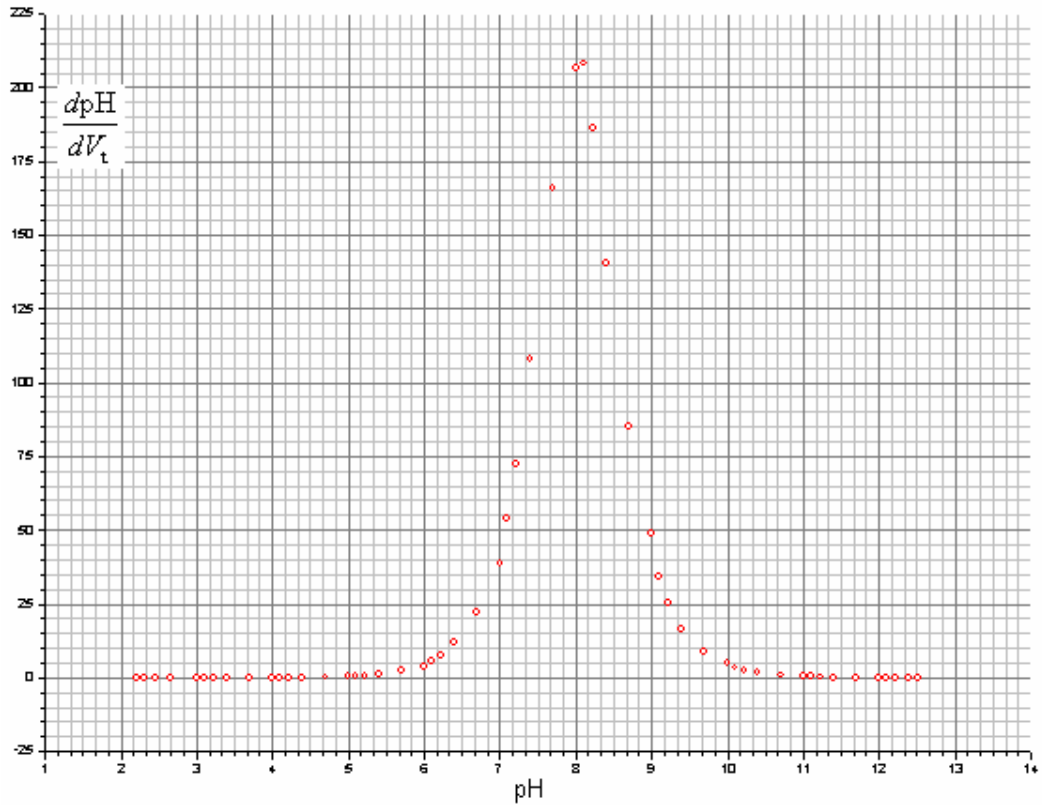


Fig.B4
Derivata della curva di titolazione della Fig.B2 in funzione del pH: 50 ml di 0.100 M HF titolati con NaOH 0.100 M,
.

Vi possono essere pochi dubbi osservando la Fig.B4 che nella curva di titolazione di un acido il punto equivalente può essere localizzato dalla posizione del picco della derivata della sua curva di titolazione. Nota come il valore massimo della derivata della curva di titolazione sia per questa particolare titolazione 210 unità di pH/ml.
Ora osserva come il massimo della pendenza della curva di titolazione corrisponda ad un minimo della capacità tamponante in Fig.B3, e capirai che vi è una relazione inversa fra la pendenza della curva di titolazione e la capacità tamponante della soluzione.

B2.1-Calcolo della Pendenza della Curva di Titolazione dal Grafico log Acido-Base della Soluzione Titolata.

Per ragioni che diverranno apparenti più avanti ora noi deriveremo la relazione quantitativa fra il picco di Fig.B4 e la curva della capacità tamponante nel grafico log della soluzione in Fig.B3. Se ciò si può fare allora sarà possibile valutare la pendenza della curva di titolazione di una soluzione semplicemente dall'ispezione del suo grafico log . La procedura consiste nel trovare quale trasformazione sia necessaria eseguire sul picco della Fig.B4 per ottenere la curva logη' vs. pH nella Fig.B2 .
Noi cominciamo moltiplicando i valori di dpH/dV_t in Fig.B4 per il fattore (C_xV_0/C_t) che nel presente caso, in cui C_t=C_x, vale 50 ml. Ciò produce un grafico simile a quello di Fig.B4 solo amplificato di un fattore 50. Quindi noi prendiamo il -log dei valori (dpH/dV_t)(C_xV_0/C_t), che quando riportati in grafico in funzione del pH producono la curva mostrata in Fig.B5.

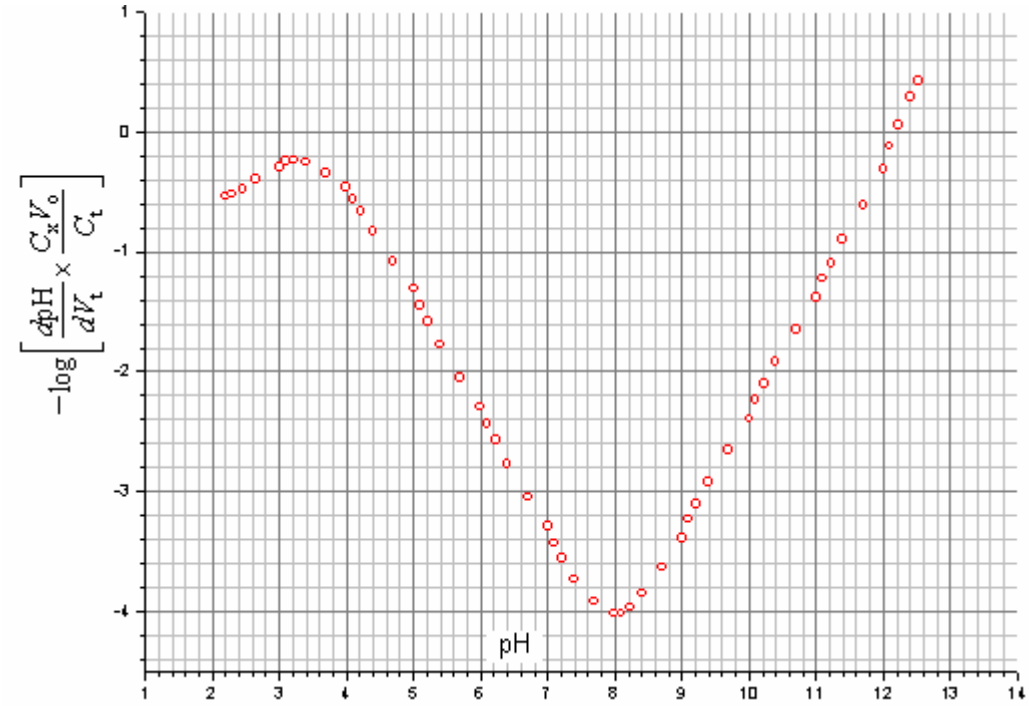


Fig.B5
Curva ottenuta prendendo il -log dei valori della derivata della curva di titolazione in Fig.B4 moltiplicati per il fattore (C_xV_0/C_t) (che nel presente caso vale 50 mL).

Si può notare a colpo d'occhio che la curva in Fig.B5 ha la stessa forma della porzione di curva logη' in Fig.B3 compresa fra il pH iniziale e il pH finale della titolazione : difatti esse sono sovrapponibili. Tuttavia l'ordinata di Fig.B5 non coincide con l'ordinata in Fig.B3, ma ne differisce di un valore costante che è -log C_x +0.4. Cioè in formula:

$$-\log\left[\frac{d\mathrm{pH}}{dV_\mathrm{t}}\times\frac{C_\mathrm{x}V_\mathrm{o}}{C_\mathrm{t}}\right]=\log\eta'-\log Cx+0.4 \qquad (30)$$

Per verificare la correttezza della relazione (30) considera il punto equivalente della titolazione a pH=8.1: nel grafico log della soluzione si può leggere logη'=5.5 e poiché logC_x=-1 dalla (30) si calcola:

$$-\log\left[\frac{d\mathrm{pH}}{dV_\mathrm{t}}\times\frac{C_\mathrm{x}V_\mathrm{o}}{C_\mathrm{t}}\right]=-5.5+1+0.4=-4.1 \qquad (40)$$

che entro l'incertezza di lettura dei grafici è il valore letto nella Fig.B5 in corrispondenza di pH=8.1.

La relazione (30) consente di prevedere quantitativamente la pendenza della curva di titolazione a ciascuno dei pH esplorati durante la titolazione dall'ispezione del grafico log acido base della soluzione titolata: verrà mostrato in quel che segue che questa è una informazione fondamentale per valutare l'accuratezza di una data titolazione. Vi sono diversi modi di utilizzare l'eq.(30) in congiunzione con il diagramma logaritmico: il più utile per le successive elaborazioni risulta essere il seguente.

Tenendo conto che per una data titolazione C_x, C_t, e V_o sono costanti, il primo membro dell'eq. (30) può essere riarrangiato nella forma:

$$-\log\left[\frac{d\mathrm{pH}}{dV_\mathrm{t}}\times\frac{C_\mathrm{x}V_\mathrm{o}}{C_\mathrm{t}}\right]\Rightarrow-\log\frac{d\mathrm{pH}}{dV_\mathrm{t}}-\log C_\mathrm{x}+\log\left(\frac{C_\mathrm{t}}{V_\mathrm{o}}\right)\Rightarrow-\log\xi-\log C_\mathrm{x}+\log\left(\frac{C_\mathrm{t}}{V_\mathrm{o}}\right) \qquad (50)$$

in cui $\qquad \xi=\dfrac{d\mathrm{pH}}{dV_\mathrm{t}} \qquad (60)$

è la pendenza della curva di titolazione. Sostituendo la (50) al primo membro della (30) si ha:

$$-\log\xi-\log C_\mathrm{x}+\log\left(\frac{C_\mathrm{t}}{V_\mathrm{o}}\right)=\log\eta'-\log Cx+0.4$$

$$\Downarrow$$

$$\left\langle \log\xi=-\log\eta'+\log\left(\frac{C_\mathrm{t}}{V_\mathrm{o}}\right)-0.4\right\rangle \qquad (70)$$

L'eq.(70) è l'obiettivo di tutta la nostra lunga elaborazione: essa mostra che il log della pendenza della curva di titolazione è, a meno di un fattore costante, che è determinato dalla concentrazione del titolante e dal volume di soluzione titolata, identificabile con il log cambiato di segno della capacità tamponante, -logη': il logaritmo della pendenza della curva di titolazione, ad ogni pH durante la titolazione, può allora immediatamente essere calcolato leggendo nel grafico log acido base della soluzione titolata il corrispondente valore di -logη' e sommando un valore costante. Per una data titolazione, per brevità noi porremo:

$$\log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = R \qquad (80)$$

e chiameremo *R rapporto di titolazione*. Con questa notazione la (70) assume la semplice forma:

$$\langle \log\xi = -\log\eta' + R \rangle \qquad (90)$$

R è uguale a -3.1 quando C_t= 0.1 M e V_0=50 ml, che è il caso più frequente nella pratica. Controlla ora la correttezza della relazione (90) per la titolazione di 50 ml 0.1 M HF con 0.1 M NaOH, considerando il punto a pH=7 della curva di titolazione: dal grafico log in Fig.B3 noi leggiamo -logη'= 4.7 e sommando *R*=-3.1, si ha : logξ=1.6; il che significa $\xi=10^{1.6}$= 40 unità di pH/ml, che, entro l'incertezza della lettura dei grafici, coincide con il valore che si può leggere nel grafico della derivata della curva di titolazione nella Fig.B4. Nota che *R* aumenta, e così la pendenza della curva di titolazione ad ogni pH a parità di -logη' (e cioè a parità della concentrazione del titolato): i) all'aumentare della concentrazione del titolante; ii) al diminuire del volume iniziale della soluzione titolata. Ciò è completamente comprensibile se si considera che la pendenza della curva di titolazione può essere interpretata come la variazione del pH della soluzione titolata a seguito dell'aggiunta di 1 ml di titolante.

B2.2-Dalla Pendenza della Curva di Titolazione all'Errore Sistematico di Titolazione

La concentrazione analitica C_x di un acido è valutata via una titolazione alcalimetrica usando la relazione:

$$C_x = \frac{C_t (V_t)_{eq}}{V_O} \qquad (100)$$

che è un semplice riarrangiamento della relazione (20), valida al punto equivalente della titolazione.
Se si assume che C_t e V_O che appaiono nella relazione (100) sono noti con un'incertezza trascurabilmente piccola, allora incertezze in C_x possono solo derivare dall'incertezza $\Delta(V_t)_{eq}$ sul volume equivalente determinato dall'analisi della curva di titolazione. $\Delta(V_t)_{eq}$ ovviamente non è mai zero per un certo numero di ragioni. Se noi eseguiamo una determinazione alcalimetrica con l'apparato di Fig.B1, e identifichiamo $(V_t)_{eq}$ con il punto di massima pendenza della curva di titolazione, $\Delta(V_t)_{eq}$ è determinato essenzialmente dall'accuratezza con cui il volume di titolante, dispensato dall'apparecchiatura di dosaggio, è misurato. L'inevitabile incertezza sul volume di titolante determinata dalla limitata accuratezza del dispositivo di dosaggio d è chiamata <<*errore della buretta*>> e verrà identificato in quel che segue con $\Delta(V_t)_{bur}$. Quando il titolante è dosato con una pompa peristaltica allora il fattore che determina $\Delta(V_t)_{bur}$ è essenzialmente la variazione nel tempo della velocità di flusso. Le moderne burette a pistone sono capaci di dosare il titolante più accuratamentee di una pompa peristaltica, ma sono comparativamente molto più costose. In ogni caso, con questo tipo di esperimento, $\Delta(V_t)_{eq}=\Delta(V_t)_{bur}$ è determinato dallo strumento di dosaggio del titolante impiegato, e come guida generale si può pensare che sia circa 0.01-0.05 ml.
Differenziando l'eq.(100) si può vedere che l'incertezza su ΔC_x derivante da un'incertezza $\Delta(V_t)_{bur}$ sul volume equivalente è:

$$\Delta C_x = \frac{C_t}{V_O} \Delta(V_t)_{bur} \qquad (110)$$

L'incertezza assoluta ΔC_x non è molto informativa, ed è meglio fare una stima dell'incertezza relativa della concentrazione, *i.e.* $\Delta C_x/C_x$. Dalla (110) si ha:

$$\frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{C_t}{C_x}\frac{\Delta(V_t)_{bur}}{V_O} = \frac{\Delta(V_t)_{bur}}{(V_t)_{eq}} \qquad (120)$$

Dalla (120) si può calcolare l'errore relativo sulla concentrazione del titolato derivante da un'assunta incertezza $\Delta(V_t)_{bur}$ sul volume equivalente. Se 50 ml di soluzione sono titolati con un titolante che è 0.1 M, dosando il titolante con un'incertezza $\Delta(V_t)_{bur}$= ±0.05 ml, l'errore relativo sulla concentrazione del titolato eccede 0.01 (cioè 1%) quando la sua concentrazione scende al di sotto di 0.01 M. Con un'apparecchiatura di dosaggio capace di dosare 0.01ml, è possibile titolare una concentrazione di 0.002 M (=2 mM) mantenendo l'errore al di sotto di 1%. Per diminuire l'incertezza relativa sulla concentrazione di titolato soluzioni di concentrazione inferiore a 1 mM sono meglio titolate con idrossido di sodio 0.01 M. Una possibile alternativa sarebbe quella di aumentare il volume della soluzione titolata, (poiché ciò aumenta $(V_t)_{eq}$, ma questo rimedio difficilmente, se mai, è messo in atto, sia perché più spesso che non il volume di campione è limitato; sia perché titolare soluzioni con volumi molto maggiori di 50 ml diventa altamente impraticabile. 50 ml di soluzione rappresentano già un limite superiore dei volumi di soluzione che sono impiegati nella pratica.
Tuttavia nella vita reale le cose non stanno sempre in questo modo. Le determinazioni acido-base sono ancora attualmente eseguite, per la loro praticità ed economia, con una tecnica tradizionale, che è basata sull'uso di un indicatore acido-base per determinare il punto equivalente della titolazione (***titolazioni con determinazione visuale del punto di fine)***. In pratica un indicatore appropriatamente scelto è aggiunto alla soluzione titolata, e il volume di titolante aggiunto quando si osserva la transizione dell'indicatore dal colore della forma acida a quella della forma basica, è, senza mezze misure, identificato con $(V_t)_{eq}$. Strettamente però il volume di titolante aggiunto fino al momento in cui la titolazione è arrestata (*punto di arresto* della titolazione) è $(V_t)_{arr}$ e questo non coincide, se non per caso, con $(V_t)_{eq}$. La ragione di ciò è semplicemente che il pH al punto di arresto della titolazione, pH_{arr}, non coincide, se non per caso, con il pH_{eq}. Per la natura stessa del funzionamento degli indicatori visuali, per la soggettività del giudizio circa il colore di una certa soluzione, etc., il pH al punto di arresto è, operando con particolare cura, almeno ± 0.5 unità di pH dal punto equivalente, e ne può distare anche molto di più se il pH del punto equivalente non cade all'interno dell'intervallo di viraggio dell'indicatore. Il fatto è e sta che per capire quale errore sulla concentrazione del titolato viene generato da una presunta differenza (pH_{eq}-pH_{arr}), noi abbiamo bisogno di valutare la corrispondente differenza ($(V_t)_{eq}$ - $(V_t)_{arr}$|): sarebbe completamente tollerabile arrestare la titolazione anche ad un pH relativamente lontano da pH_{eq}, purchè ciò non generi una differenza, |$(V_t)_{eq}$ - $(V_t)_{arr,}$| che è maggiore dell'incertezza $\Delta(V_t)_{bur}$. Anzi, all'inverso, è completamente ragionevole ed economico, rispetto all'errore di titolazione, mettere in atto misure per diminuire la differenza (pH_{eq}-pH_{arr}), solo per quel che basta a portare la corrispondente differenza ($(V_t)_{eq}$ - $(V_t)_{arr}$) al valore $\Delta(V_t)_{bur}$, imposto dall'apparecchiatura di dosaggio. Ora per valutare quale tolleranza sulla differenza (pH_{eq}-pH_{arr}) è consentita in un dato caso noi abbiamo bisogno di mettere in relazione l' intervallo (pH_{eq}-pH_{arr}) con il corrispondente intervallo ($(V_t)_{eq}$ - $(V_t)_{arr}$). Ciò richiede l'uso della pendenza della curva di titolazione, ed è la giustificazione della elaborazione condotta nel precedente paragrafo. In pratica, relativamente alla titolazione di 50 ml di HF 0.1 M del precedente paragrafo noi ci proponiamo di rispondere alla questione: benché il pH della soluzione al punto equivalente è riconosciuto essere 8.1, quale errore si commette sulla concentrazione dell'acido fluoridrico se la titolazione viene arrestata a pH=9 o anche a pH=8? Una tale domanda non è oziosa, poiché con l'uso di un indicatore visuale noi non saremo mai in grado di cogliere consciamente il punto equivalente: tutto ciò che è consentito dire con sicurezza è che l'ggiunta del titolante è stata arrestata quando il pH della soluzione ha raggiunto un non meglio specificato punto all'interno dell'intervallo di viraggio dell'indicatore. Se nella titolazione dell'acido fluoridrico si usa come indicatore la timolftaleina, e si arresta la titolazione quando compare la colorazione blu dell'indicatore, si può giudicare dalla Fig.A18 che ciò corrisponde grosso modo a specificare che la titolazione è stata arrestata ad un qualche pH fra 9.5 e 10.5: il punto chiave della questione è di capire se ciò è tollerabile o se ciò comporta un intollerabile errore nella concentrazione determinata.
Dalla definizione della pendenza,ξ , della curva di titolazione si ha:

$$dV_t = \frac{d\mathrm{pH}}{\xi} \qquad (130)$$

La differenza ($(V_t)_{eq}$ - $(V_t)_{arr}$) è quindi data dall'integrale del reciproco della pendenza della curva di titolazione sull'intervallo di pH :pH_{eq}-pH_{arr}, cioè:

$$(V_t)_{eq} - (V_t)_{arr} = \int_{pHarr}^{pHeq} \frac{dpH}{\xi} \qquad (140)$$

L'integrale a secondo membro della (140) non può essere valutato esplicitamente poiché ξ è una funzione complessa del pH ed è inoltre altamente caratteristica di ogni titolazione. Tuttavia, per i nostri scopi è solo necessaria una valutazione approssimata di questo integrale. Noi useremo la seguente approssimazione che fornisce una stima conservativa dell'errore di titolazione:

$$\int_{pHarr}^{pHeq} \frac{dpH}{\xi} \cong \frac{pH_{eq} - pH_{arr}}{\xi_{arr}} \qquad (150)$$

e quindi la (140) diventa:

$$(V_t)_{eq} - (V_t)_{arr} \cong \frac{pH_{eq} - pH_{arr}}{\xi_{arr}} \Rightarrow \Delta(V_t)_{ind} = \frac{\Delta pH}{\xi_{arr}} \qquad (160)$$

Secondo la (160) tutto ciò che occorre fare per valutare l'errore, causato dalla scarsa performance dell'indicatore, sul volume del titolante,$\Delta(V_t)_{ind}$ è dividere il presunto ΔpH per la pendenza della curva di titolazione in corrispondenza del punto di arresto. Ciò sarebbe oltremodo complicato in verità, se non fosse che con l'ausilio del grafico logaritmico acido-base della soluzione titolata e dell'eq.(90) noi siamo in grado di valutare velocemente ξ_{arr}. Se $\Delta(V_t)_{ind}$ che deriva dalla (160) è minore di $\Delta(V_t)_{bur}$ allora l'arresto alla distanza ΔpH e ininfluente ai fini dell'errore e l'errore di titolazione è determinato da $\Delta(V_t)_{bur}$: questa è la situazione ottimale in cui non è stato introdotto alcun errore in aggiunta a quello della buretta. Se tuttavia risulta $\Delta(V_t)_{ind}>\Delta(V_t)_{bur}$ allora la detrminazione è affetta da un errore sistematico dovuto all'incapacità di arrestare la titolazione al punto equivalente: in tali casi occorre mettere in atto dei rimedi per ridurre $\Delta(V_t)_{ind}$ a $\Delta(V_t)_{bur}$.
Considera di nuovo la titolazione di 0.1 M HF del paragrafo precedente e verifica l'idea, che può apparire stramba di usare, come indicazione del punto di arresto il viraggio dal rosso al giallo, del rosso metile. Noi sppiamo da quanto abbiamo precedentemente discusso che ciò significa titolare fino a pH ≅ 6.2. Nel grafico di Fig.B3 si può legger a pH=6.2: logη'=-3.8; dall'eq.(90):

$$\langle \log \xi = 3.8 - 3.1 \rangle = 0.7 \Rightarrow \xi = 10^{0.7} = 5 \text{ un. di pH/ml}$$

Quindi dalla (160):

$\Delta(V_t)_{ind}$ =1.9/5 = 0.38 ml

Si può giudicare che con questo metodo la titolazione verrebbe arrestata troppo presto, ben 0.38 ml prima del punto equivalente. Anche se ciò è molto al di sopra di 0.1 ml che è $\Delta(V_t)_{bur}$ di una buretta manuale, l'errore commesso sulla concentrazione di HF è solo:

$$\frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{\Delta(V_t)_{ind}}{(V_t)_{eq}} = \frac{0.38}{50} = 0.008 = 0.8\%$$

che per molti scopi potrebbe essere accettabile. Tuttavia la lezione che bisogna ricavare da questo esempio è che il rosso metile non è un indicatore appropriato per questa titolazione e che l'accuratezza può esserne migliorata usando un altro indicatore. Il rosso cresolo appare un indicatore più appropriato per questa titolazione. Non occorre tuttavia credere che con questa scelta si possa cogliere esattamente il punto equivalente. Se arrestiamo la titolazioneal momento in cui appare la colorazione rossa del rosso fenolo tutto ciò che si può dire con una certa confidenza è che ~7.6< pH<~8.4 che è un intervallo all'incirca corrispondente a metà dell'intervallo di transizione dell'indicatore. Con un calcolo analogo a quello precedente si vede che la pendenza della curva di titolazione a pH= 8.4 (ΔpH=-0.3) è ξ=190 un.pH/ml e dalla (160) si ottiene $(\Delta V_t)_{ind}$=-0.0015 ml. Essendo $(\Delta V_t)_{ind}<<(\Delta V_t)_{bur}$ noi ne concludiamo che il

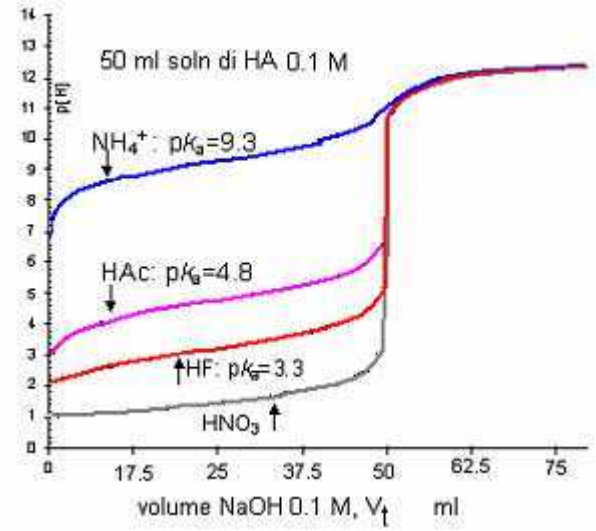
metodo è esente da errori sistematici ,e l'errore di titolazione dipende solo dalla buretta: il rosso fenolo è quindi l'indicatore consigliato per questa titolazione.

B2.3-Studio Sistematico delle Curve di Titolazione Alcalimetriche.

In quel che segue verranno analizzate alcune situazioni tipiche che servono a guadagnare confidenza con la problematica dell'analisi alcalimetrica e con i metodi di analisi delle curve di titolazione.
Le titolazioni alcalimetriche di soluzioni di acidi forti (HCl, HI ,$HClO_4$, HNO_3, etc.), o loro miscele, sono un caso limite e particolarmente semplice da analizzare alla luce della discussione del paragrafo precedente. La curva di titolazione di un acido forte (o miscela di acidi forti) ha sempre una semplice forma sigmoide con un punto di flesso che identifica il volume equivalente. La curva di titolazione inizia ad un pH_{in}= -logC_x (qui C_x rappresenta o la concentrazione analitica di un singolo acido forte o anche la somma delle concentrazioni analitiche dei singoli acidi, nel caso di una miscela di acidi forti; e raggiunge la massima pendenza a pH_{eq}=7, indipendentemente dalla concentrazione del titolato. Ciò perché la titolazione di uno o più acidi forti produce al punto equivalente una soluzione di un sale, che ha lo stesso pH dell'acqua. A parità di concentrazione, la curva di titolazione di un acido forte è quella che ha la massima pendenza intorno al punto equivalente: ciò si può vedere dalla Fig.B6 che confronta le curve di titolazione di vari acidi sotto identiche condizioni sperimentali.

Fig.B6 Evoluzione della curva di titolazione di un acido al variare della costante di dissociazione.

La diminuzione della pendenza della curva di titolazione al diminuire della costante di dissociazione è visibile a primo acchito: ciò deve significare che, a parità di altre condizioni, la titolazione di un acido forte è quella analiticamente più favorevole. Questa affermazione è rilevante soprattutto per le titolazioni visuali, e solo implica che vi è in questo caso una più ampia libertà di scelta dell'indicatore: normalmente anche un arresto relativamente lontano dal punto equivalente non produce un errore sistematico apprezzabile: l'errore durante una titolazione di un acido forte con una base forte è tipicamente controllato dall'errore della buretta.
La pendenza della curva di titolazione di un acido forte, ad ogni pH, si calcola dalla curva logη' associata con il grafico dell'acqua (Fig.A15.1) e dall'eq.(90): da un'ispezione della Fig.A.15.1 risulta facilmente che, ad ogni pH, logη',e quindi ξ, non dipendono dalla concentrazione dell'acido titolato : ciò è un caso unico poiché le pendenze delle curve di titolazione di acidi deboli al punto equivalente dipendono dalla concentrazione. La Fig.B7, che presenta i risultati di una simulazione delle titolazioni di 50 mL di 0.1, 0.01 M, 0.001, 0.0001 M e 0.00001 M acido forte con 0.1 M NaOH, convincentemente supporta tale analisi.



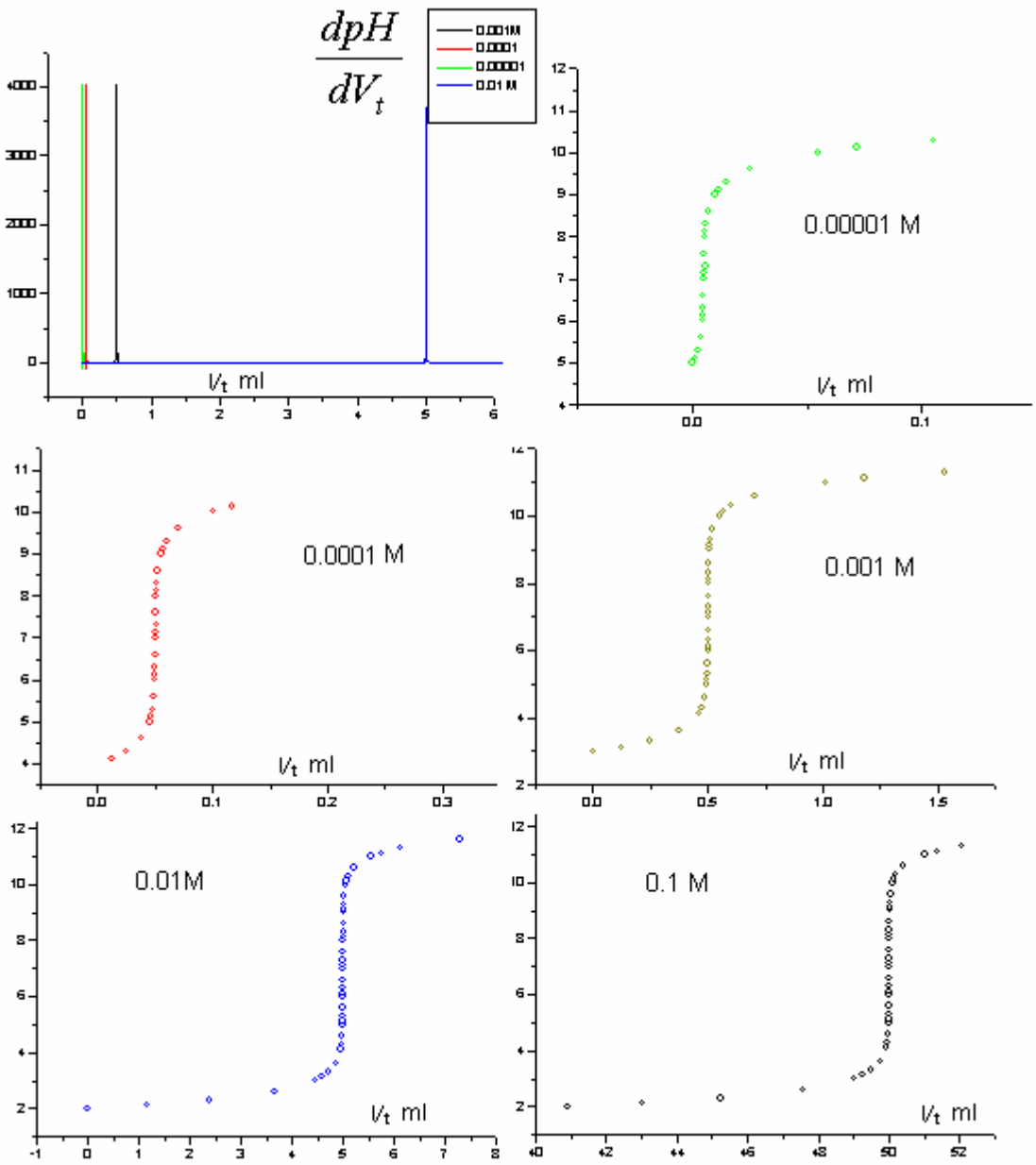


Fig.B 7 Simulazione al computer delle titolazioni di acidi forti fra 10^{-1} e 10^{-5} M Titolante: 0.1 M NaOH Volume titolato:50 ml

La pendenza delle curve di titolazione degli acidi forti è costantemente ~4000 unità di pH/ml al punto equivalente, e scende a circa 30 un.di pH/ml a pH 5 e 9 . Ciò implica che se anche si arresta la titolazione a pH_{arr}=5 o 9, $\Delta(V)_{ind}$ è solo 2/30 = 0.06 ml. Dalla Fig.A18 si può quindi vedere che vi è una vasta scelta di indicatori, dal rosso metile alla fenolftaleina, che sono in grado di fornire risultati accurati per questa titolazione. Non occorre tuttavia pensare che l'invarianza della pendenza della curva di titolazione al diminuire della concentrazione dell'acido titolato implichi che si possa accuratamente titolare una concentrazione di acido forte comunque bassa. La figura mostra che il volume equivalente diminuisce al

diminuire della concentrazione del titolato, e nel caso considerato nella Fig.B7, $(V_t)_{eq}$ = è solo 0.05 ml quando $C_x=10^{-4}$ M: anche disponendo di una buretta in grado di dosare 0.01 ml, l'errore relativo sulla concentrazione è già 0.2 (*i.e.*20%). 10^{-4} M appare quindi come il limite di concentrazione degli acidi determinabile alcalimetricamente con la tecnica di titolazione convenzionale. Questo limite può essere abbassato a circa 10^{-5} M utilizzando come titolante una soluzione standard di NaOH 0.01 M, ma in ogni caso si tratta di determinazioni puramente ipotetiche poiché in pratica l'intera titolazione è eseguita con una goccia di soluzione.
Rispetto alle titolazioni degli acidi forti, le titolazioni degli acidi molto deboli (cioè che hanno pk_a>7) presentano una situazione completamente invertita; nel senso che l'errore di titolazione passa ora sotto il controllo di $\Delta(V)_{ind}$. Ciò può essere dimostrato considerando la titolazione alcalimetrica (con 0.1 M NaOH) di 50 ml di una soluzione 10 mM di acido cianidrico (HCN), che è un acido debole con pka=9.2.
Il diagramma log acido base di HCN/CN^- 0.01 M (e relativa curva logη') è presentato alla Fig.B8.

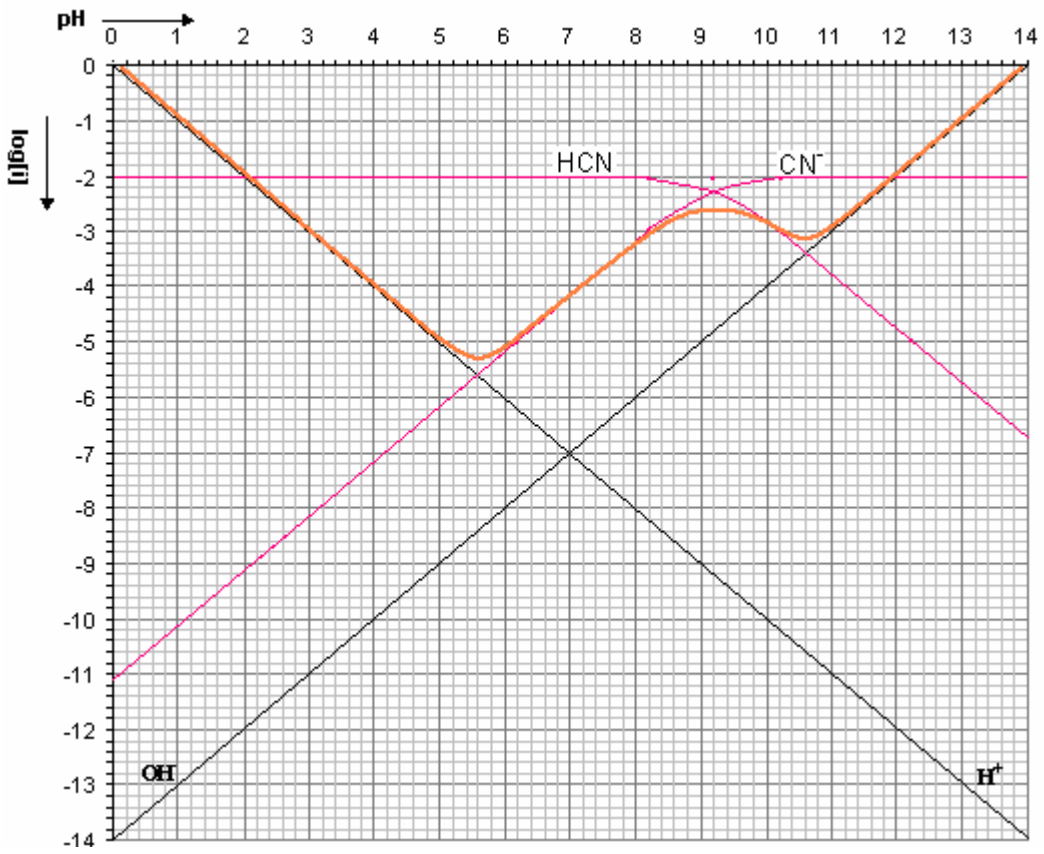


Fig.B8
Grafico log acido base di 0.01 M HCN/CN^-

Quando è stato aggiunto alla soluzione titolata un numero di moli di NaOH equivalenti a quelli di HCN presenti nei 50 ml di soluzione titolata, la soluzione è diventata analiticamente una soluzione 0.01 M NaCN. Il pH della soluzione al punto equivalente si trova graficamente come il punto di incontro fra la curva di HCN e quella di H^+: nel grafico si può leggere pH_{eq}=10.6. Guardando la curva della capacità tamponante al punto equivalente si capisce immediatamente che la pendenza della curva di questa titolazione intorno al punto equivalente non è elevata: infatti la curva logη' ha un minimo poco profondo e si può leggere : $(\log\eta')_{eq}$=-3.2. Inserendo questo valore nell'eq. (90), e tenendo presente che R=-3.1, si ha subito:

$$\langle \log\xi = -\log\eta' + R \rangle = 3.2 - 3.1 = 0.1 \Rightarrow \xi = 1.25 \text{ unità di pH/ml}$$

Una pendenza di 1.25 un.pH/ml al punto equivalente produce $\Delta(V_t)_{ind}$> 0.5/1.25 = 0.4 ml, anche se si sceglie un indicatore che consente di arrestare la titolazione entro 0.5 unità di pH dal punto equivalente: dalla Fig.A18 si può giudicare che probabilmente la timolftaleine è un indicatore che consente di cogliere il punto equivalente entro questi limiti; tuttavia poiché il volume di titolante impiegato per questa titolazione è 5 mL, l'errore sistematico incide pesantemente. Si può valutare facilmente che:

$$\frac{\Delta C_x}{C_x} = \frac{\Delta(V_t)_{ind}}{(V_t)_{eq}} > \frac{0.4}{5} = 0.08\ (\Rightarrow 8\%)$$

In un caso come questo per passare il controllo dell'errore a $\Delta(V_t)_{bur}$ è necessario diminuire $\Delta(V_t)_{ind}$ di almeno un fattore 10. La pendenza della curva di titolazione di un acido debole aumenta al diminuire della concentrazione: per esempio $\xi_{eq} \cong 3.2$ un.pH/ml per la titolazione di 0.001 M HCN: tale aumento di pendenza risulta dalla diminuzione di logη' associata con la traslazione, nel grafico log di Fig.B8, di una unità log verso il basso delle curve di HCN e CN^-, quando si passa da 0.01 a 0.001 M. Benché l'espediente di diluire 10 volte la soluzione considerata, e quindi prelevare 50 ml per la determinazione, diminuisca $\Delta(V_t)_{ind}$ a ~0.5/3.2=0.15 ml, di fatto non migliora l'accuratezza della determinazione. Infatti 50 ml della soluzione diluita dieci volte sono titolati con solo 0.5 ml di NaOH 0.1 M, e ciò in definitiva conduce ad un errore relativo di titolazione di almeno 0.15/0.5 =0.3 (30%): il rimedio appare peggiore del male. L'unico modo praticabile per migliorare l'accuratezza della titolazione, e avvicinarsi alla molto desiderabile situazione in cui $\Delta(V_t)_{bur}$ controlla l'errore, è quello di diminuire ΔpH: l'apparato potenziometrico di Fig.B1 consente di fare ciò. La Fig. B9 presenta la curva di titolazione potenziometrica della soluzione di acido cianidrico considerata e la corrispondente derivata.

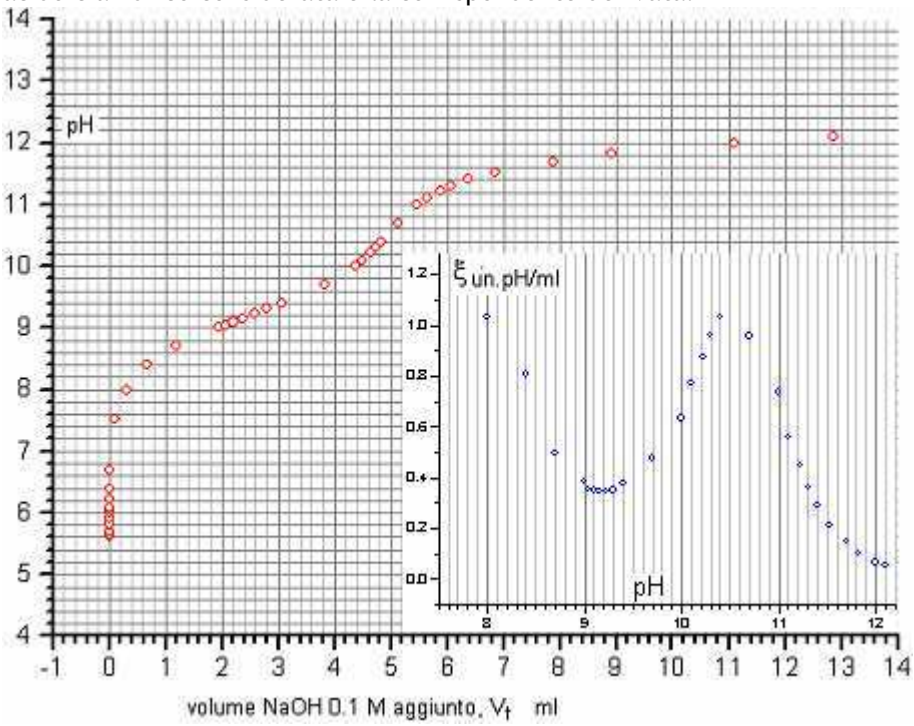


Fig.B9
Curva di titolazione e derivata di 50 ml di una soluzione 0.01 M di HCN titolata con soluzione standard 0.1 M di NaOH.

Dall'ampiezza del picco ξ vs.pH si può giudicare che il punto equivalente può essere localizzato con un incertezza di ±0.05 unità di pH (che è 10 volte più bassa di quella che si può realizzare con un indicatore operando con molta cura). $\Delta(V_t)_{ind}$ è allora diminuito a 0.05 ml e l'errore sistematico a circa 1%. Si vede che con questo tipo di titolazione provvedersi di un'apparecchiatura di dosaggio molto sofisticata, che è altamente redditizio durante la determinazione alcalimetrica degli acidi forti, non produce gli effetti che uno si aspetta. Una politica più remunerativa è quella di dotarsi di un pH-metro e del relativo elettrodo di vetro.

La titolazione alcalimetrica di acidi poliprotici produce curve di titolazione più articolate con più gradini (o steps) e punti di flesso. Usando come prototipo l'acido arsenico H_3AsO_4 (pk_{a1}=2.4, pk_{a2}=7.0, pk_{a3}=11.5) si possono analiticamente distinguere tre diversi punti equivalent: i) il primo punto equivalente è quello usuale quando sono stati aggiunti un numero di moli di NaOH pari al numero di moli di H_3AsO_4 presenti nella soluzione titolata; al primo punto equivalente,$(V_t)_{eq1}$, si applica la stessa relazione già usata per gli acidi monoprotici,*i.e.*:

$$Cx = \frac{C_t (V_t)_{eq1}}{V_O} \qquad (170)$$

Al primo punto equivalente la soluzione titolata, C_x M H_3AsO_4, è analiticamente, trascurando l'effetto della diluizione prodotta dall'aggiunta di titolante, una soluzione C_x M di NaH_2AsO_4: tenendo presente questa considerazione il pH al primo punto equivalente, pH_{eq1}, è facilmente calcolabile dal grafico log di C_x M $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$. Il secondo punto equivalente è definito come il punto in cui è stato aggiunto un numero di moli di NaOH pri a due volte il numero di moli di H_3AsO_4 presenti nella soluzione titolata. Qui si applica la relazione:

$$Cx = \frac{C_t (V_t)_{eq2}}{2V_O} \qquad (180)$$

e il pH del secondo punto equivalente, pH_{eq2}, è il pH di una soluzione che è analiticamente C_x M in Na_2HPO_4. Un ultimo e terzo punto equivalente, pH_{eq3} , è quello in cui la soluzione ha raggiunto il pH di una soluzione Cx M di Na_3PO_4: al terzo punto equivalente vale la relazione:

$$Cx = \frac{C_t (V_t)_{eq3}}{3V_O} \qquad (190)$$

Noi consideriamo in dettaglio la titolazione di 50 ml di una soluzione 0.01 M di H_3AsO_4 con NaOH 0.1 M. Seguendo l'evoluzione della titolazione dal grafico log di 0.01 M $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$ in Fig.B10 si possono fare le seguenti osservazione sulla presumibile forma della curva di titolazione.

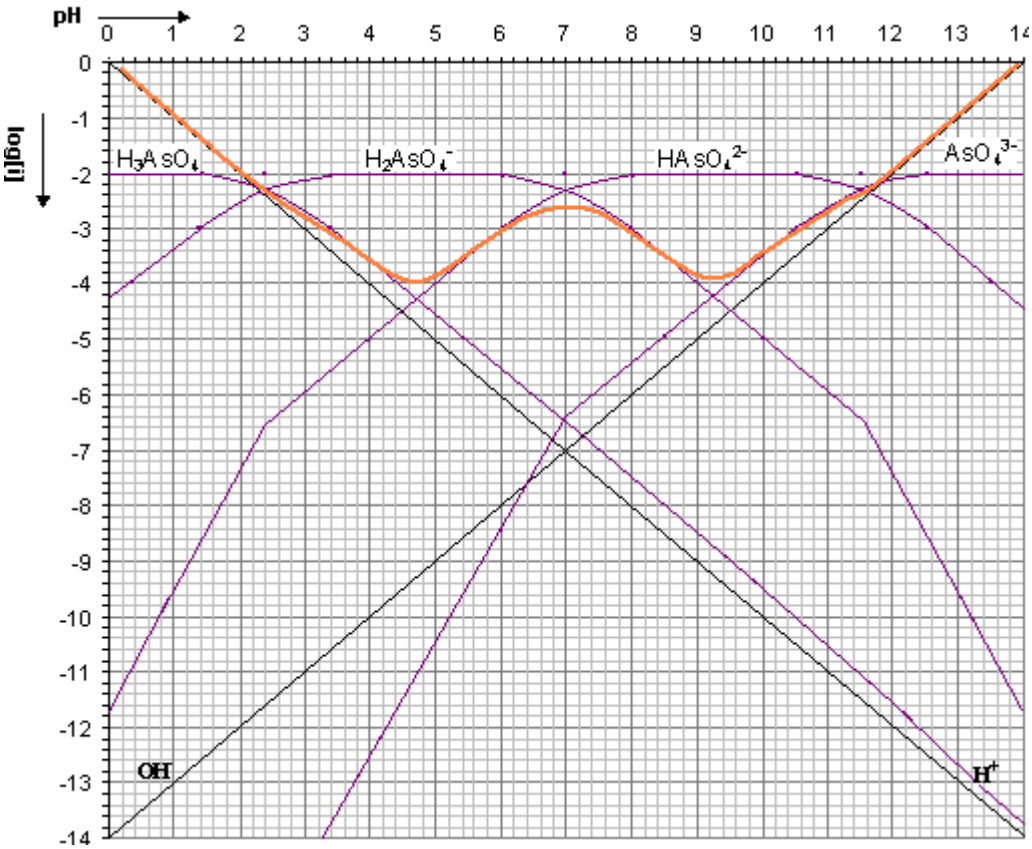


Fig.B10
Grafico log acido-base di 0.01 M $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$.

Il primo punto equivalente è rappresentato graficamente dal punto di incontro delle curve di H_3AsO_4 e $HAsO_4^{2-}$ ad un pH_{eq1}= 4.7 , nel range di prevalenza di $H_2AsO_4^-$. L'onda che rappresenta logη' ha un minimo di moderata profondità al primo punto equivalente, logη'=-4.0. Dall'eq.(90) consegue che logξ=4.0-3.1=0.9 (ξ_{eq}=8 un.pH/ml). Poiché la pendenza della curva di titolazione è relativamente bassa l'accuratezza della concentrazione di H_3AsO_4 determinata alcalimetricamente dipende decisivamente dalla scelta dell'indicatore. Dall'ispezione della Fig.A18 si può vedere che l'indicatore più adatto è il blu di bromofenolo: se la titolazione è eseguita con cura fino alla colorazione blu del bromofenolo è ragionevole pensare che l'arresto avvenga in qualunque punto fra 4.0 e 4.6: ΔpH=+0.6. Al pH di arresto logη'=-3.6 e quindi ξ_{arr}=3.2 un.pH/ml; ne consegue

$$\Delta(V_t)_{ind1} = 0.6/3.2 = 0.18\,\text{ml} \Rightarrow 100\Delta C_x/C_x = -18/5 = -3.6\%.$$

Inaspettatamente, se si considera che la prima costante di dissociazione dell'acido arsenico ($10^{-2.4}$) è relativamente elevata, la determinazione dell'acido arsenico al primo punto equivalente ha un errore controllato da $\Delta(V_t)_{ind1}$.

Nel secondo punto equivalente, che è in corrispondenza del secondo minimo dell'onda di logη', si riproduce, per quel che attiene alla pendenza della curva di titolazione, una situazione pressochè identica a quella del primo punto equivalente. Tuttavia, poiché in corrispondenza del secondo punto equivalente, il volume di titolante utilizzato sale a 10 ml, l'errore di titolazione è, a parità di altre condizioni, dimezzato . Se si deve realizzare l'intero vantaggio derivante dal raddoppio di $(V_t)_{eq}$ in corrispondenza del secondo punto equivalente, occorre che $\Delta(V_t)_{ind1} = \Delta(V_t)_{ind2}$. Ciò implica che l'indicatore sia scelto in modo da arrestare la titolazione entro 0.6 un. di pH da pH_{eq2}=9.2. (riproducendo il ΔpH della precedente titolazione al primo punto equivalente): dalla Fig.A18 si può vedere che l'uso attento sia del blu timolo che della fenolftaleina dovrebbero garantire un tale risultato. Infine l'acido arsenico può essere titolato al secondo punto equivalente con un errore relativo vicino al 2%. A colpo d'occhio si può giudicare dal grafico B10 che la titolazione al terzo punto equivalente dell'acido arsenico(pH_{eq1}=10.6) è completamente impraticabile visualmente (a causa della ridottissima pendenza della curva di titolazione che è molto minore di 1 un.pH/ml) e molto verosimilmente anche potenziometricamente.
La Fig.B11 supporta pienamente questa analisi.

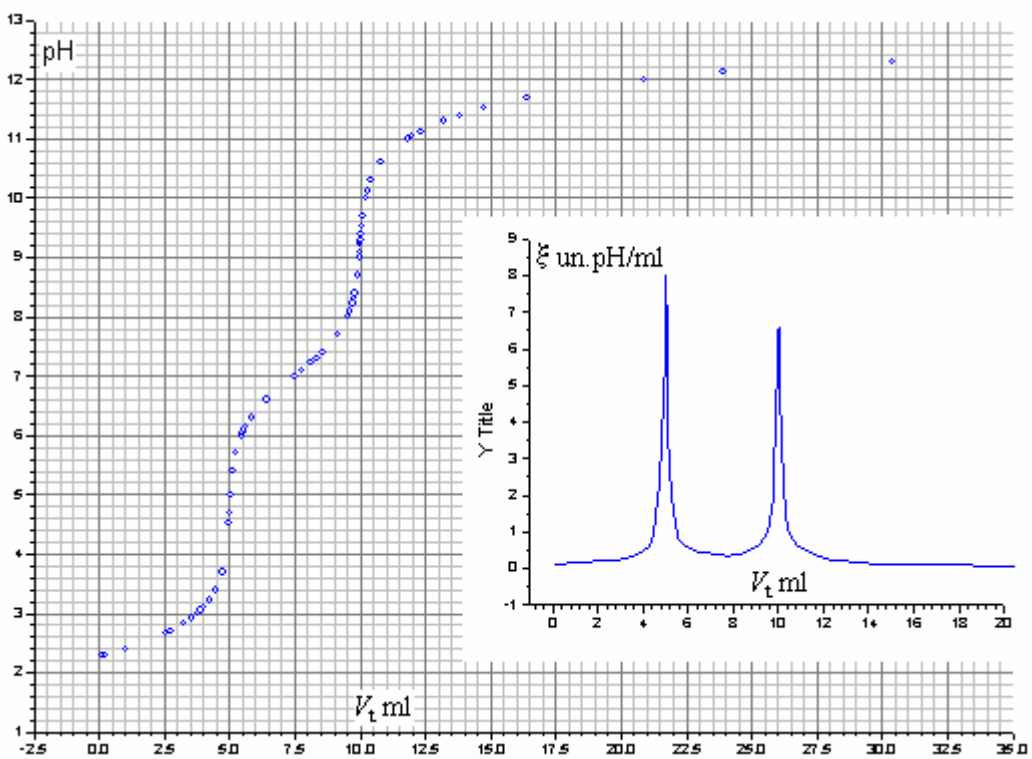


Fig.B11
Curva di titolazione potenziometrica e derivata di 50 ml di 0.01 M H_3AsO_4 con NaOH 0.100 M.

B2.3-Standardizzazione della Soluzione di Idrossido di Sodio(o Potassio) per Alcalimetria

Se NaOH potesse essere preparata allo stato solido in un elevato grado di purezza (almeno 99.9%), una soluzione di idrossido di sodio di concentrazione C_t M accuratamente nota, potrebbe essere preparata pesando su una bilancia analitica 40.0* C_t grammi di NaOH(s), trasferendoli in un matraccio tarato da 1 litro e portando a volume con acqua distillata ultrapura. Analogamente 56.1* C_t grammi di KOH(s) fornirebbero una soluzione C_t M di KOH, che potrebbe essere usata in alcalimetria al posto della soluzione di idrossido di sodio, poiché dal punto di vista dell'alcalimetria le soluzioni di KOH sono completamente equivalenti alle soluzioni di NaOH. Nella vita reale tuttavia sia NaOH che KOH solidi sono altamente igroscopici, e prontamente assorbono CO_2 dall'atmosfera (che trasforma lo strato superficiale di NaOH(s) o KOH(s) rispettivamente in Na_2CO_3 e K_2CO_3). La diretta dissoluzione di NaOH(s) e KOH(s) in acqua quindi di solito risulta in una soluzione che ha un titolo (concentrazione) nominale che si discosta in maniera piuttosto imprevedibile dal titolo reale, e che è più o meno pesantemente contaminata da carbonato, la cui presenza influisce sull'accuratezza delle titolazioni alcalimetriche. Vi sono due modi per evitare la contaminazione della soluzione titolante da parte del carbonato:i) Prima della dissoluzione le pasticche (pellets) di NaOH o KOH sono trattate velocemente con un piccolo volume di acqua distillata, che dopo aver dissolto lo strato superficiale di KOH e NaOH (che è il più pesantemente contaminato) è decantata via. La procedura è ripetuta due o tre volte, e se eseguita propriamente deve risultare nella dissoluzione di circa il 30% del NaOH o KOH iniziale. Così se inizialmente è stata pesata una quantità di NaOH o KOH di circa il 30-40% in eccesssso rispetto 40.0* C_t (o 56.1* C_t nel caso dell'idrossido di potassio) la dissoluzione delle pellets di NaOH o KOH, sopravvissute alla procedura di purificazione, in 1 litro di acqua distillata

dovrebbe produrre una soluzione non lontana da C_t M. In pratica se si intende preparare una soluzione circa 0.1 M (come in quel che segue verrà assunto) è necessario pesare inizialmente 5-6 grammi di NaOH o approssimativamente 8 grammi di KOH. Poiché l'acqua distillata che è stata conservata per lungo tempo contiene una piccola concentrazione di anidride carbonica, che contaminerebbe la soluzione con carbonato, è necessario usare acqua distillata di fresco per la preparazione delle soluzioni titolanti in alcalimetria; in alternativa, immediatamente prima dell'uso, si può far bollire e quindi raffreddare l'acqua distillata per allontanare la CO_2 dissolta. ii)Questo metodo è applicabile solo per la preparazione di soluzioni di NaOH esenti da carbonato, ed è quello consigliato per evitare quasi completamente la contaminazione da carbonato delle soluzioni di idrossido di sodio. Il metodo, che è attribuito a Sörensen, consiste nel preparare e mantenere nel laboratorio una soluzione satura di NaOH. La soluzione satura di NaOH è convenientemente preparata e preservata da contaminazioni aggiungendo circa 500 ml di acqua a 500 g di NaOH solido in una bottiglia di polietilene dotata di un tappo con un setto perforabile di materiale polimerico. Poiché Na_2CO_3(s) è praticamente insolubile in NaOH concentrata, esso si deposita sul fondo, e la soluzione sovrastante è libera da carbonato. Prelevando circa 7 ml di questa soluzione con una siringa (senza capovolgere la bottiglia) e diluendo ad un litro, con acqua distillata di fresco, produce una soluzione che è molto vicina a 0.1 M. Soluzioni 0.01 M di NaOH sono di solito preparate, quando richiesto, diluendo ad un litro 100 ml di soluzione 0.1 M. Nel moderno laboratorio analitico, dove il tempo è un costo, soluzioni a titolo certificato, ed aventi bassi livelli di contaminazione da carbonato, sono convenientemente preparate diluendo ad 1 litro un concentrato di NaOH acquistato da produttori specializzati. Questi concentrati di solito pervengono al laboratorio in ampolle di polietilene, dotate di alta resistenza chimica, come quelle mostrate nella Fig.B12, che sono studiate per consentire un rapido e completo trasferimento del concentrato ad un matraccio tarato. Ciascuna ampolla contiene uo specificato numero di moli di NaOH (per esempio 0.1 moli) e quando diluita ad 1 litro produce una soluzione 0.1000 M con un incertezza che non eccede 0.1%, per i prodotti di qualità certificata. Il livello di carbonato nelle soluzioni preparate da concentrati commerciali è trascurabilmente basso per la maggior parte delle applicazioni, a patto che l'acqua usata per la diluizione sia di qualità analitica. Naturalmente una volta preparate esenti da carbonato le soluzioni di idrossido di sodio o potassio possono facilmente assorbire anidride carbonica dall'atmosfera, e quindi esse devono essere preservate dal prolungato contatto con l'atmosfera. Per il lavoro più accurato si consiglia di preparare la soluzione titolante poco prima della titolazione.

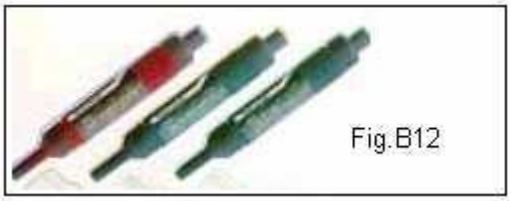


Fig.B12

Titolazioni alcalimetriche sono eseguite in vari settori della chimica e delle scienze correlate e nell'industria per stabilire parametri analitici di interesse di campioni liquidi, e dopo una titolazione uno può desiderare di verificare il titolo della soluzione titolante. Del resto se la soluzione titolante è preparata in laboratorio, da NaOH o KOH solidi, o diluendo la soluzione satura di NaOH, il titolo della soluzione titolante è noto solo molto approssimativamente, e quindi esso deve essere determinato prima dell'uso (o anche subito dopo). L'esperimento in cui viene determinata la concentrazione del titolante è una titolazione alcalimetrica *ad hoc* che è chiamata *standardizzazione*. Una standardizzazione è basata sull'applicazione della relazione:

$$C_x V_O = C_t (V_t)_{eq} \qquad (90)$$

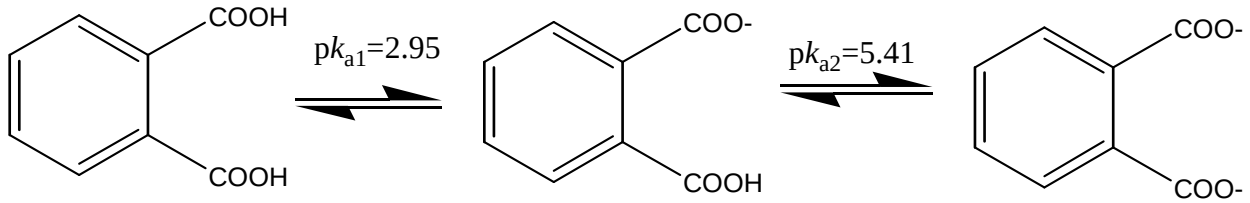
valida al punto equivalente della titolazione di un acido, sotto condizioni in cui la concentrazione C_x del titolato, che è di solito l'incognita, è invece accuratamente nota. Se questo è il caso la concentrazione del titolante può subito essere calcolata dalla relazione:

$$C_t = \frac{C_x V_O}{(V_t)_{eq}} \qquad (200)$$

in cui $(V_t)_{eq}$ rappresenta il volume di titolante impiegato per titolare un volume V_o di soluzione C_x M dell'acido usato come sostanza di confronto durante la standardizzazione. E' ovvio che la praticabilità di questa procedura dipende dalla disponibilità di una soluzione a titolo esattamente noto di un acido che possa essere accuratamente titolato. Poiché secondo l'eq.(200) C_t dipende solo dal prodotto C_xV_o, che è il numero di moli (mmoli se V_o è espresso in ml come è qui supposto), per l'accurata determinazione di C_t è solo necessario disporre di un volume di soluzione (che può anche non essere esattamente noto) che contenga un numero di moli esattamente noti dell'acido X. Ciò in verità è assai semplice da realizzare dissolvendo completamente un numero di moli esattamente noto di X in un volume approssimativo di

acqua. Tuttavia ciò richiede che l'acido di riferimento sia come si suol dire una sostanza *madre* (o *standard primario*). Uno standard primario è appunto per definizione *una sostanza di cui sia possibile prelevare un <<qualunque>> desiderato numero di moli per pesata su una bilancia analitica* (per bilancia analitica si intende una microbilancia capace di un'accuratezza almeno pari a ±0.1 mg). Ciò che in pratica questa definizione implica è che una sostanza standard primario ha come caratteri generali la natura di un solido di nota stechiometria e peso molecolare, stabile all'atmosfera (che non assorba acqua, anidride carbonica e/o reagisca con componenti dell'atmosfera). In subordine è anche desiderabile che la sostanza standard primario abbia un elevato peso molecolare poiché ciò abbassa il numero di moli minimo che possono essere prelevati per pesata, e la misura in cui l'errore di pesata (±0.1 mg) incide sul numero di moli prelevato. Nel caso specifico dell'alcalimetria è in aggiunta richiesto che lo standard primario sia un acido di forza tale che possa essere sottoposto ad una titolazione alcalimetrica sotto condizioni in cui l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'errore della buretta. Un acido forte, che soddisfa certamente a quest'ultima condizione, sarebbe uno standard alcalimetrico ideale. Sfortunatamente gli acidi forti non possono in genere essere ottenuti allo stato puro. Il potassio biiodato, $KH(IO_3)_2$, peso molecolare 389.94 uma, rappresenta l'unica eccezione a questo stato di cose ed è quanto di più vicino esista allo standard ideale per alcalimetria. Il prodotto commerciale certificato ha una purezza del 99.9%, non è igroscopico e può essere conservato indefinitamente. Una quantità di biiodato di potassio, pesata entro ±0.2 mg e vicina a 400 mg, contiene un numero di moli pari a 0.400/389.94 ±0.05%. Questi trasferiti quantitativamente ad una beuta per titolazioni con circa 100 ml di acqua costituiscono una soluzione che ha una concentrazione di acido forte intorno a 0.01 M? e la cui curva di titolazione è reperibile nella Fig.B7. La standardizzazione può essere condotta visualmente, senza alcuna perdita di accuratezza rispetto ad una titolazione potenziometrica, utilizzando un qualunque indicatore con un intervallo di viraggio nella regione pH 5-9. Nella standardizzazione dell'idrossido di sodio 0.1 M sono necessari circa 10 ml di soluzione, il che risulta in un'icertetezza dell'1%, se il volume del titolante è misurato con un'incertezza di ±0.1 ml. Con questo standard per risultati più accurati di 1% occorre misurare il volume di titolante meglio di 0.1 ml, poiché, a causa della scarsa solubilità del biiodato di potassio, il numero di moli titolati non può essere aumentato: questo è il principale svantaggio di questo prodotto. L'acido sulfamidico, NH_2SO_3H, è un acido forte con peso molecolare 97.09 uma che è stato proposto come standard alcalimetrico. Il prodotto è disponibile commercialmente in un grado di purezza soddisfacente e può essere usato con qualunque indicatore che viri fra pH 5 e 9 in una maniera analoga al biiodato di potassio.

Un gran numero di acidi deboli sono raccomandati come standards alcalimetrici, tra cui l'acido benzoico, l'acido clorobenzoico e l'acido furoico. Nel corso del tempo, tuttavia, il potassio biftalato si è imposto come lo standard alcalimetrico più comunemente usato. Il biftalato di potassio ha il vantaggio di un elevato peso molecolare (204.22 uma), è disponibile commercialmente in un elevatissimo grado di purezza, e il prodotto solido e le sue soluzioni sono stabili indefinitamente. L'inconveniente di questo prodotto dipende dal fatto che è un acido debole. Il biftalato è la specie anfiprotica che risulta dalla dissociazione dell'acido ftalico secondo lo schema:



Durante la procedura di standardizzazione è consigliabile trasferire circa 500 mg di ftalato acido di potassio accuratamente pesati e 50 ml di acqua in una beuta per titolazione e procedere alla standardizzazione. La soluzione nella beuta è circa 0.05 M e il volume di idrossido di sodio (o di potassio) impiegato fino al punto equivalente della titolazione è circa 25 ml: quindi anche se l'errore della buretta è così elevato come 0.1 ml, l'accuratezza della determinazione è circa 0.4%, operando sotto condizioni in cui l'errore di titolazione è controllato dalla buretta. Che questo sia il caso dipende dalla pendenza della curva di titolazione e dalla scelta dell'indicatore. Il diagramma logaritmico acido base di 0.05 M $H_2Ft/HFt^-/Ft^{2-}$ è presentato nella Fig.B13.

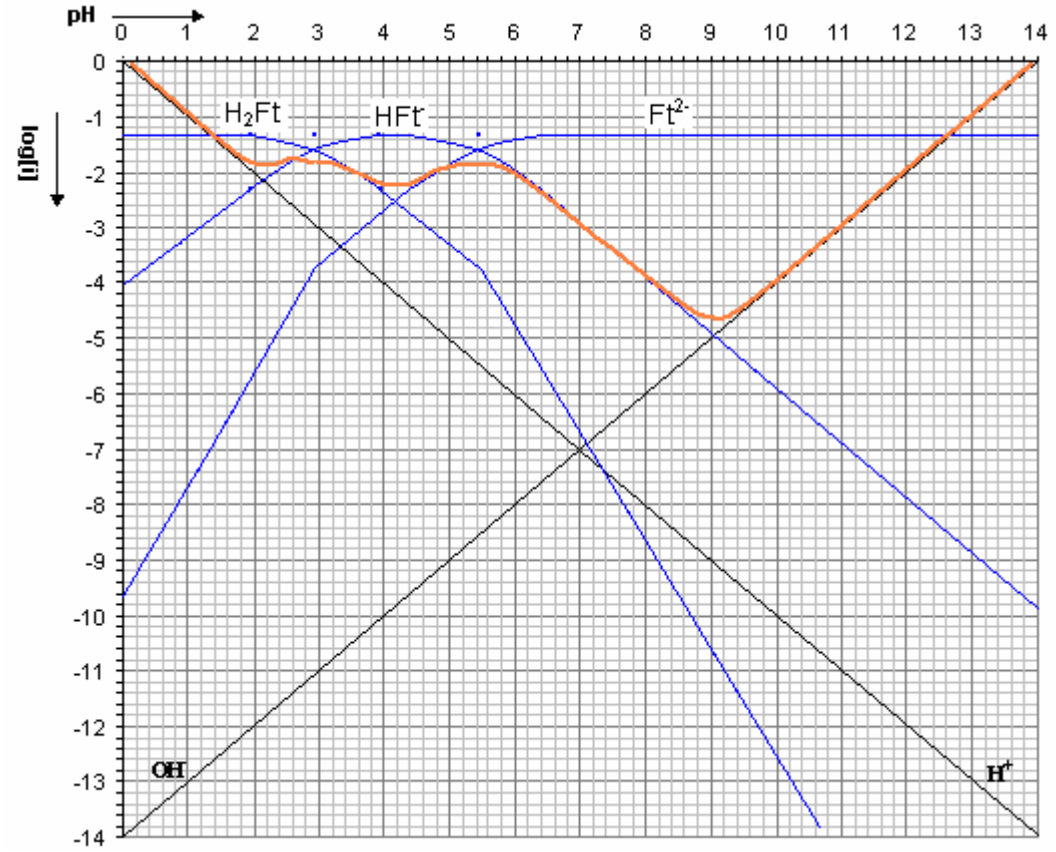


Fig.B13 Grafico log acido-base di 0.05 M $H_2Ft/HFt^-/Ft^{2-}$

La titolazione di 50 mM KHFt inizia a pH=4.2, in un punto che graficamente corrisponde al punto di incontro della curva di H_2Ft con la curva di Ft^{2-} nel grafico della soluzione. pH_{eq}= 9.0, e nel grafico corrisponde al punto di incontro della curva di HFt^- con la linea di OH^-. $Log(\eta')_{eq}$=-4.6 e la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente è $\log\xi$=4.6-3.1=1.5 ($\rightarrow$ ξ=32 un.pH/ml). La pendenza della curva di titolazione è tale che $\Delta(V_t)_{ind}$ può essere ridotto al di sotto di $\Delta(V_t)_{bur}$ con un'accorta scelta dell'indicatore (se la standardizzazione viene eseguita visualmente). Dalla Tab.A18 vediamo che la titolazione in presenza di blu timolo, fino ad una colorazione blu con tonalità gialle ancora percettibili, o in presenza di fenolftaleina fino al rosa pallido, può essere arrestata probabilmente entro pochi decimi di unità di pH dal punto equivalente. Assumendo conservativamente un errore di ±0.4 unità di pH sul punto equivalente si calcola quanto segue. La pendenza della curva di titolazione a 0.4 unità di pH dal punto equivalente è $\log(\xi)_{arr} = \log(\eta')_{arr}$-3.1 = 4.4-3.1 =1.3 = 20 un.pH/ml. Allora $\Delta(V_t)_{ind}$ =±0.4/20 = ±0.02 ml. L'errore relativo su C_t dovuto all'indicatore è solo 100*0.02/25=0.08% che è molto al di sotto dell'errore della buretta. L'uso del biftalato di potassio come sostanza standard di scelta per la standardizzazione delle soluzioni di idrossido di sodio o di potassio è così pienamente giustificato.

B3-CURVE DI TITOLAZIONI ACIDIMETRICHE

L'acidimetria è definita come la determinazione di una base mediante una titolazione con una soluzione standard di un acido forte, che nella stragrande maggioranza dei casi è acido cloridrico 0.100 M. La curva di titolazione acidimetrica di un campione è misurata con lo stesso apparato di Fig.B1 sostituendo la soluzione titolante di NaOH con l'appropriata soluzione di HCl. Una curva di titolazione acidimetrica rappresenta come il pH della soluzione titolata diminuisce mentre si aggiungono volumi accuratamente misurati della soluzione di titolante. Il punto equivalente di una titolazione acidimetrica è per definizione il punto della curva di titolazione in cui è stato aggiunto un numero di moli di HCl esattamente identico al numero di moli di base presenti nella soluzione titolata. Al punto equivalente della titolazione di una base monoprotica si applica dunque la relazione:

$$C_Y = \frac{C_t (V_t)_{eq}}{V_O} \qquad (210)$$

in cui C_Y indica la concentrazione di base Y nel volume V_O (ml) di soluzione titolata, e C_t (per cui abbiamo ritenuto lo stesso simbolo dei paragrafi precedenti) rappresenta ora la concentrazione dell'acido cloridrico titolante. Il pH del punto equivalente di una titolazione acidimetrica, pH_{eq}, si calcola tenendo presente che al punto equivalente la soluzione titolata è analiticamente (ignorando effetti di diluizione dovuti all'aggiunta del titolante) una soluzione C_Y M dell'acido coniugato della base titolata. Il calcolo può essere agevolmente fatto con l'ausilio del grafico log della soluzione titolata come nei paragrafi precedenti. Le basi poliprotiche possono essere titolate oltre che al primo punto equivalente, dove ancora si applica la relazione (210), ad un secondo, ad un terzo, etc., punto equivalente, dove vengono impiegati rispettivamente un numero di moli di acido titolante pari al doppio, triplo, etc., del numero di moli di base inizialmente presenti nella soluzione titolata. Il secondo membro della (210) deve essere moltiplicato per ½,1/3, etc., per calcolare C_Y dai volumi equivalenti $(V_t)_{eq2}$, $(V_t)_{eq3}$, $(V_t)_{eq..}$, misurati al secondo, al terzo, etc., punto equivalente. L'errore di titolazione, *i.e.* l'incertezza relativa sulla concentrazione della base, C_Y, è dato dalla relazione:

$$\frac{\Delta C_Y}{C_Y} = \frac{C_t}{C_Y}\frac{\Delta(V_t)_{eq}}{V_O} = \frac{\Delta(V_t)_{eq}}{(V_t)_{eq}} \qquad (220)$$

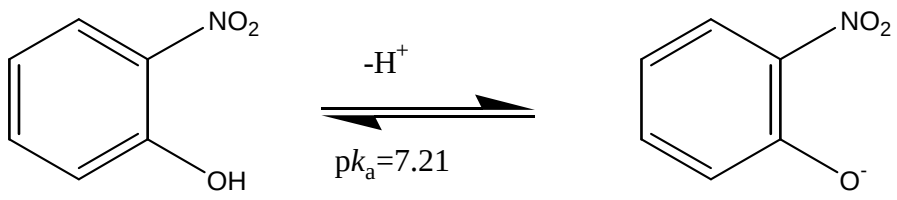
in cui, come in alcalimetria, $\Delta(V_t)_{eq}$ è uguale al maggiore fra $\Delta(V_t)_{bur}$ e $\Delta(V_t)_{ind}$. $\Delta(V_t)_{ind}$ è definito come l'errore sul volume di titolante causato dal fatto che durante una titolazione visuale il pH di arresto della titolazione non coincide con il punto equivalente. Il pH di una soluzione invariabilmente diminuisce per aggiunta di un acido, e ne deriva che la pendenza, $\xi = (dpH/dV_t)$, di una curva di titolazione acidimetrica è sempre negativa. La relazione fra $\Delta pH = (pH_{eq}-pH_{arr})$ e $\Delta(V_t)_{ind} = ((Vt)_{eq}-(Vt)_{arr})$ si scrive, come per le titolazioni alcalimetriche:

$$(V_t)_{eq} - (V_t)_{arr} \cong \frac{pH_{eq} - pH_{arr}}{\xi_{arr}} \Rightarrow \Delta(V_t)_{ind} = \frac{\Delta pH}{\xi_{arr}} \qquad (225)$$

ma poiché ξ_{arr} è negativo, ΔpH e $\Delta(V_t)_{ind}$ hanno in acidimetria segni opposti. Ciò implica che se la titolazione è arrestata ad un pH più alto del punto equivalente si commette un errore in difetto sul volume equivalente, e quindi sulla concentrazione C_Y calcolata dalla (210). Il contrario è vero se la titolazione è arrestata ad un pH più basso del punto equivalente. Ad ogni pH, la pendenza della curva di titolazione acidimetrica che è necessaria per calcolare $\Delta(V_t)_{ind}$ si calcola dal grafico log della soluzione titolata usando la relazione:

$$\left\langle \log(-\xi) = -\log\eta' + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 \right\rangle \qquad (230)$$

che è identica alla relazione (70), usata per valutare la pendenza di una curva di titolazione alcalimetrica, a parte il fatto che $-\xi$ è stato sostituito a ξ, per ovviare al fatto che in acidimetria ξ è negativa. Per provare la (230) noi consideriamo che una soluzione di un acido e una soluzione della sua base coniugata alle stesse concentrazioni analitiche condividono lo stesso grafico log acido base; e quindi, ad ogni pH, $\log\eta'$ ha lo stesso valore durante la titolazione alcalimetrica di un acido e durante la titolazione acidimetrica della sua base coniugata, a parità di concentrazione. Allora la (230) sancisce che la titolazione di un acido (alcalimetricamente) e della sua base coniugata (acidimetricamente) producono curve di titolazione che, ad ogni pH, hanno pendenze uguali ed opposte se sono soddisfatte le seguenti condizioni: i) la soluzione dell'acido e della sua base coniugata hanno uguali concentrazioni; ii) *V*o è lo stesso durante la titolazione alcalimetrica ed acidimetrica; iii)si utilizzano titolanti di identica concentrazione (p.e. NaOH e HCl entrambi 0.1M). Confronta allora la titolazione alcalimetrica di 50 ml di una soluzione 0.010 M dell'acido 2-nitrofenolo (HPhen) con 0.1 M NaOH, e poi la titolazione di 50 ml di una soluzione 0.01 M di nitrofenolato ($Phen^-$) di sodio con HCl 0.1 M. Il nitrofenolo è un acido debole che si dissocia secondo lo schema :



La Fig.B14 è il grafico log acido base di 0.01 M HPhen/Phen$^-$, che serve per le valutazioni di entrambe le titolazioni considerate. La stretta correlazione esistente fra l'alcalimetria di un acido e l'acidimetria della sua base coniugata comincia ad essere apparente considerando nella Fig.B14 il percorso delle due titolazioni dal punto iniziale al punto equivalente di ciascuna.

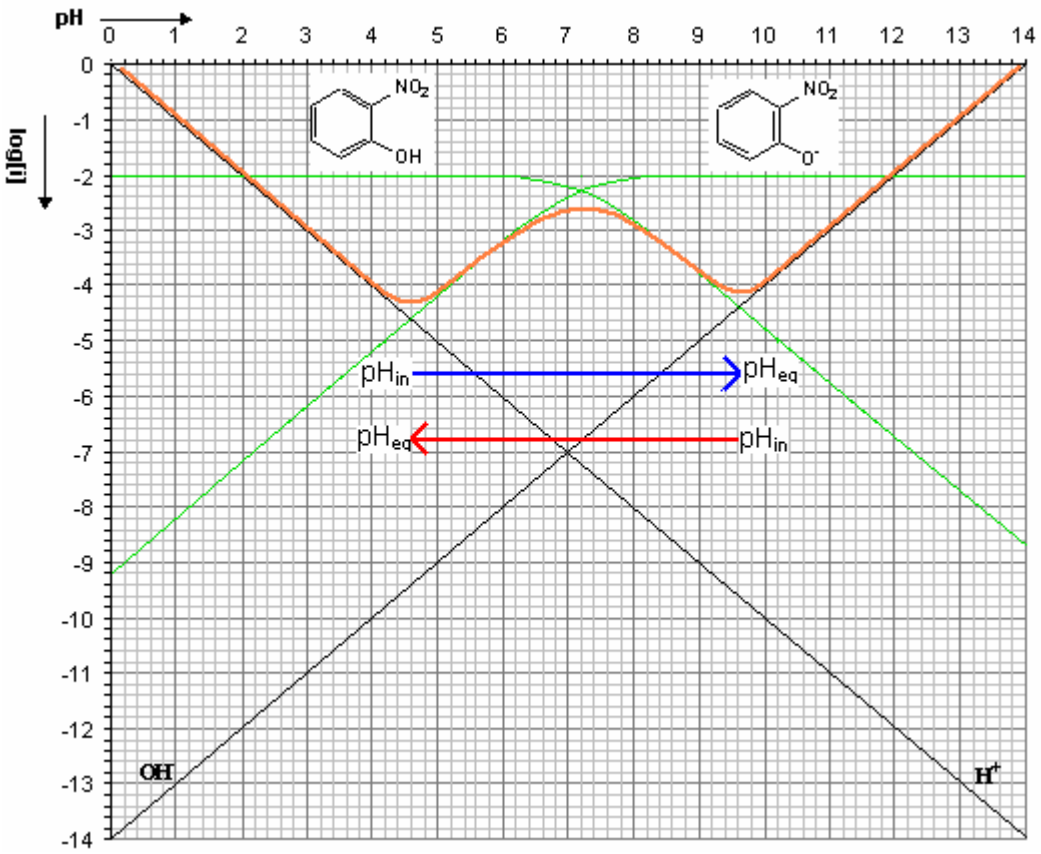


Fig.B14
Grafico log acido-base di 0.01 M Acido nitrofenolico/Fenolato
Il percorso della titolazione alcalimetrica del nitrofenolo è indicato dalla freccia blu, mentre la freccia rossa indica il percorso della titolazione acidimetrica del fenolato di sodio.

Eccetto che per piccoli effetti dovuti alla diluizione del titolato per aggiunta del titolante, una soluzione di nitrofenolo può essere titolata alcalimetricamente, lungo il percorso indicato dalla freccia blu, fino al pH_{eq} alcalimetrico, corrispondente al punto di incontro della curva di HPhen con la linea di OH- (pH=9.6); e quindi riportata alla condizione iniziale mediante una titolazione acidimetrica, lungo il percorso indicato dalla freccia rossa, fino al pH_{eq} acidimetrico, che è in corrispondenza del punto di incontro della curva di Phen$^-$ con la linea di H^+. In questo senso le titolazioni acidimetriche si possono considerare il processo opposto delle titolazioni alcalimetriche. Ad ogni pH, fra il pH iniziale e il pH_{eq}, la soluzione titolata ha la stessa composizione durante la titolazione alcalimetrica del nitrofenolo e durante la titolazione acidimetrica del fenolato. Ciò implica che la dipendenza dal pH della capacità tamponante della soluzione titolata è la stessa nei due casi. La curva di titolazione alcalimetrica del nitrofenolo e quella acidimetrica del fenolato sono confrontate nela Fig.B15.

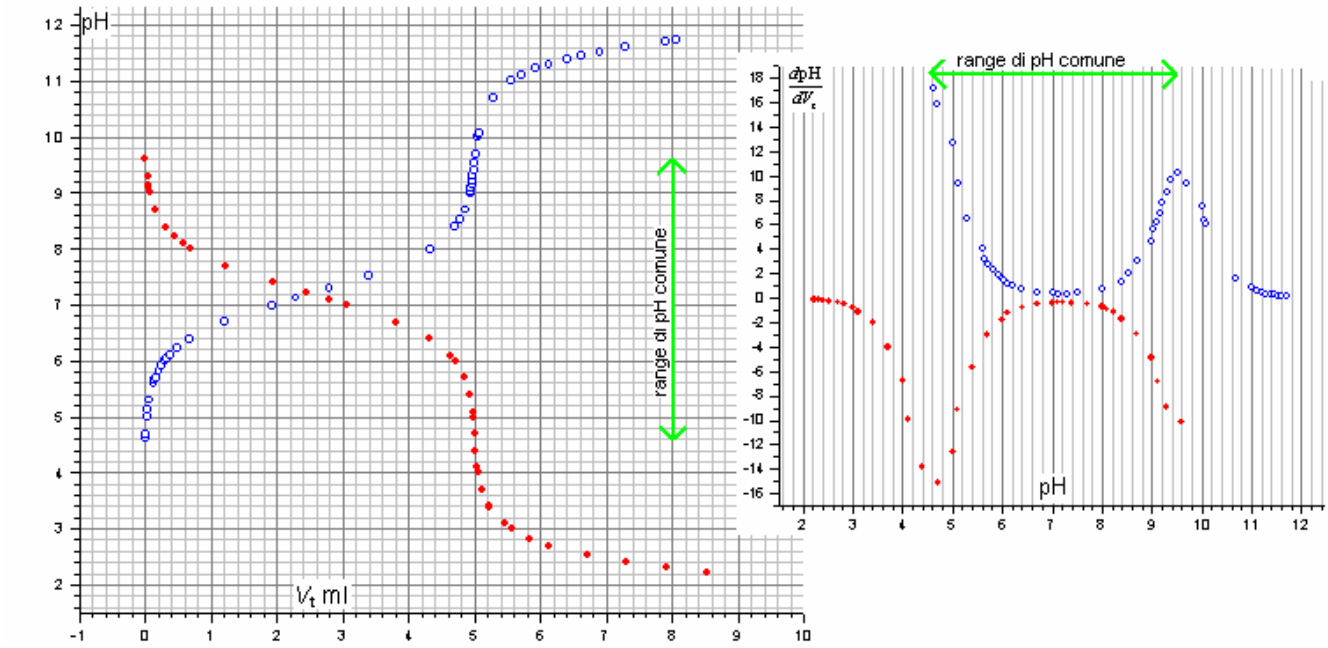


Fig.B15 Curva di titolazione alcalimetrica di 50 ml di acido nitrofenolico 0.01 M con 0.1 M NaOH (curva blu) e di 50 ml di nitrofenolato di sodio 0.01 con 0.1 M HCl. V_t rappresenta il volume aggiunto di HCl, per la titolazione acidimetrica,e il volume di NaOH per la titolazione alcalimetrica. Le derivate delle curve di titolazione in funzione del pH sono presentate nel riquadro a fianco.

Le due curve di titolazione si estendono su un comune range di pH che è indicato nella figura. Tuttavia la curva di titolazione alcalimetrica si estende in una regione di alti pH non esplorati dalla titolazione acidimetrica. Simmetricamente la curva di titolazione acidimetrica si estende in una regione di bassi pH dove la titolazione alcalimetrica non può pervenire. Le due curve si incontrano in un punto la cui ordinata è pH=pK_a e la cui ascissa è V_t=1/2(V_t)$_{eq}$: per ciascuna delle due titolazioni questo punto, in cui è stato aggiunto metà del titolante necessario alla completa neutralizzazione, è detto <<punto di mezzo>> della titolazione, e può essere usato per valutare il pK_a dell'acido dalla sua curva di titolazione alcalimetrica, o dalla curva di titolazione acidimetrica della sua base coniugata. Nel riquadro della Fig.B15 si può a colpo d'occhio vedere che le previsioni della (230), cioè che le pendenze delle due curve di titolazione sono ad ogni pH uguali ed opposte, trovano un puntuale riscontro.
Inoltre risulta che la pendenza della curva di titolazione del fenolato calcolata dalla (230) è in perfetto accordo con il valore che si può leggere nella Fig.B15. Per esempio la pendenza della curva di titolazione acidimetrica del fenolato al punto equivalente (pH$_{eq}$=4.6) è secondo la (230):

$$\left\langle \log\left(-\xi_{eq}\right) = -\log(\eta'_{eq}) + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = 4.3 - 3.1 = 1.2 \Rightarrow \xi eq = -10^{1.2} = -15\ \text{un.pH/ml} \right\rangle$$

che come si può vedere è anche il valore letto nel riquadro della Fig.B15. Di qui noi estrapoliamo la validità della (230) alla generica titolazione acidimetrica di una qualunque base, senza ulteriori dimostrazioni.

B3.1-Studio Sistematico delle Curve di Titolazione Acidimetriche.

Il pH del punto equivalente della titolazione del nitrofenolo 0.01 M con una soluzione standard 0.1 M di idrossido di sodio è 9.6, come si può vedere sia dal grafico log della soluzione che dalla derivata della curva di titolazione in Fig.B15. Dalla Fig.A18 si può vedere che, sia la titolazione visuale con blu tmolo, che con fenolftaleina dovrebbero consentire di cogliere il pH assai da vicino. Probabilmente in entrambi i casi la titolazione verrebbe arrestata alcuni decimi di unità di pH prima del punto equivalente. Supponi che pH$_{arr}$=9.2 e considera che la pendenza della curva di titolazione del nitrofenolo a questo pH è circa 7 un.pH/ml (vedi Fig.B15). Allora si ha:

$\Delta(V_t)_{ind}$=0.4/7 =0.05 ml

Poiché il volume equivalente è 5 ml, ciò implica un errore in difetto sulla concentrazione del nitrofenolo di circa 1%. Considera ancora che il pH al punto equivalente della titolazione di 0.1 M nitrofenolato di sodio con 0.1 M HCl è pH_{eq}=4.6, come si vede sia dal grafico log della soluzione che dalla Fig.B15. Se si sceglie un indicatore che consente di apprezzare il pH_{eq} entro 0.4 unità di pH, si può valutare che l'errore commesso nella titolazione del nitrofenolato è solo di poco inferiore a 1%. Allora la titolazione acidimetrica di 0.01 M nitrofenolo con NaOH 0.1 M e quella acidimetrica di 0.01M nitrofenolato di sodio con HCl 0.1 M, sono, a parità di ΔpH, affette dallo stesso errore sistematico. Questa simmetria del sistema nitrofenolo/nitrofenolato è un caso speciale, che vale per questo sistema in quanto la costante di dissociazione del nitrofenolo e la costante basica del nitrofenolato sono pressoché identiche. Una tale simmetria manca completamente per la maggior parte degli altri sistemi acido base in cui o i) K_a>>K_b o ii) k_b>>k_a. Nel primo caso la titolazione alcalimetrica dell'acido può essere condotta con un'accuratezza intrinsecamente maggiore, a parità di tutte le altre condizioni, della corrispondente titolazione acidimetrica della base coniugata. Il contrario è vero nel caso (ii).
Considera, per esempio, che al paragrafo B2.3 noi abbiamo mostrato che la titolazione di 0.01 M acido cianidrico con NaOH 0.1 M non può essere eseguita accuratamente con un indicatore visuale, a causa della bassa pendenza della curva di titolazione intorno al punto equivalente. Questo fatto di per sé assicura che la titolazione di 0.01 M cianuro di sodio (o di una soluzione di cianuro) in generale può essere eseguita accuratamente per via acidimetrica. Nella titolazione acidimetrica, con 0.1 M HCl, di una soluzione di cianuro di sodio 0.01 M, pH_{eq}= 5.6; che è il pH di una soluzione 0.01 M di HCN, individuato in Fig.B8 dal punto di incontro della curva di CN^- con la linea di H^+ . La pendenza della curva di titolazione acidimetrica al punto equivalente è, dalla (230):

$$\left\langle \log\left(-\xi_{eq}\right) = -\log(\eta'_{eq}) + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = 5.3 - 3.1 = 2.2 \Rightarrow \xi eq = -10^{2.2} = \text{-}158 \text{ un.pH/ml} \right\rangle$$

Il viraggio dal giallo al rosso con tonalità gialle del rosso metile dovrebbe consentire la localizzazione del punto equivalente con un'incertezza di non oltre 0.4 unità di pH. Anche considerando che al pH di arresto (intorno a 5.2) la pendenza della curva di titolazione acidimetrica è scesa a circa –100 un.pH/ml, ciò ancora comparta un errore sistematico di solo + 0.4 %, che è enormemente più piccolo di quello dell'analoga titolazione di HCN con NaOH (circa 10%). Il lettore può convincersi facilmente del caso opposto considerando la titolazione acidimetrica di 0.1 M fluoruro di sodio sulla base dei grafici del paragrafo B2: l'errore sistematico di titolazione è così elevato che il fluoruro non può essere titolato visualmente, e la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente è così bassa che è impossibile trovare il punto equivalente anche dalla curva di titolazione potenziometrica. Tutto ciò è correlato al fatto che l'acido fluoridrico può essere con grande accuratezza determinato alcalimetricamente.

B2.3-Standardizzazione della Soluzione di Acido Cloridrico per Acidimetria

L'acido cloridrico concentrato 36% in peso è circa 11 M, e una soluzione di HCl circa 0.1 M è di solito ottenuta diluendo il concentrato 100 volte con acqua ultrapura. 10 ml di HCl 36% sono misurati con un cilindro e versati in un matraccio tarato da un litro che è stato preventivamente riempito a metà di acqua. La soluzione è quidi portata a volume con altra acqua distillata. Evidentemente il titolo di questa soluzione è noto solo approssimativamente e deve essere standardizzato. Soluzioni di HCl di concentrazione inferiore a 0.1 M, se necessarie sono preparate diluendo accuratamente la soluzione 0.1 M standardizzata.
Non vi è una base forte che può essere usata come standard primario per la standardizzazione dell'acido cloridrico 0.1 M, e una base debole avente le caratteristiche di uno standard primario deve essere usata per la standardizzazione. Il carbonato di sodio o di potassio anidri (Na_2CO_3 o K_2CO_3) e il borace ($Na_2B_4O_7$*$10H_2O$) sono stati tradizionalmente usati come standard acidimetrici, e danno buoni risultati a patto che si osservino le appropriate precauzioni per la manipolazione dei prodotti e durante le titolazioni di standardizzazione. Più recentemente il tris(idrossimetil amminometano) [$H_2NC(CH_2OH)_3$] è stato proposto e utilizzato come standard acidimetrico.
Na_2CO_3 e K_2CO_3 sono leggermente igroscopici e vanno riscaldati a 270-300 ° per 1 ora e quindi raffreddati in un essiccatore prima dell'uso. Poiché essi facilmente riassorbono umidità dall'atmosfera andrebbero pesati il più rapidamente possibile. La titolazione di standardizzazione è arrestata in corrispondenza del

secondo punto equivalente del carbonato (*i.e.* quando il carbonato è stato trasformato in acido carbonico) e quindi la relazione da adoperare per il calcolo del titolo dell'acido cloridrico è:

$$C_t = \frac{<< \text{mmoli } Na_2CO_3 >>}{2V_{eq}} \qquad (240)$$

Per ridurre l'errore su C_t causato dall'errore della buretta entro limiti accettabili, è necessario che V_{eq} sia almeno 25 ml (ciò produce un errore dovuto alla buretta di 0.4% se la buretta è capace di dosare ±0.1 ml, come è il caso di una comune buretta manuale da 50 ml). A tal fine quindi non meno di 125 mg e non più di 150 mg di Na_2CO_3 sono rapidamente e accuratamente (entro ±0.2 mg) pesati e trasferiti con circa 50 ml di acqua in una beuta per titolazione. La soluzione di carbonato titolata durante la titolazione di standardizzazione è quindi non lontana da 0.025 M. Considera ora la titolazione acidimetrica di 0.025 M carbonato di sodio (o potassio) con l'ausilio del grafico log della soluzione titolata in Fig.B16.

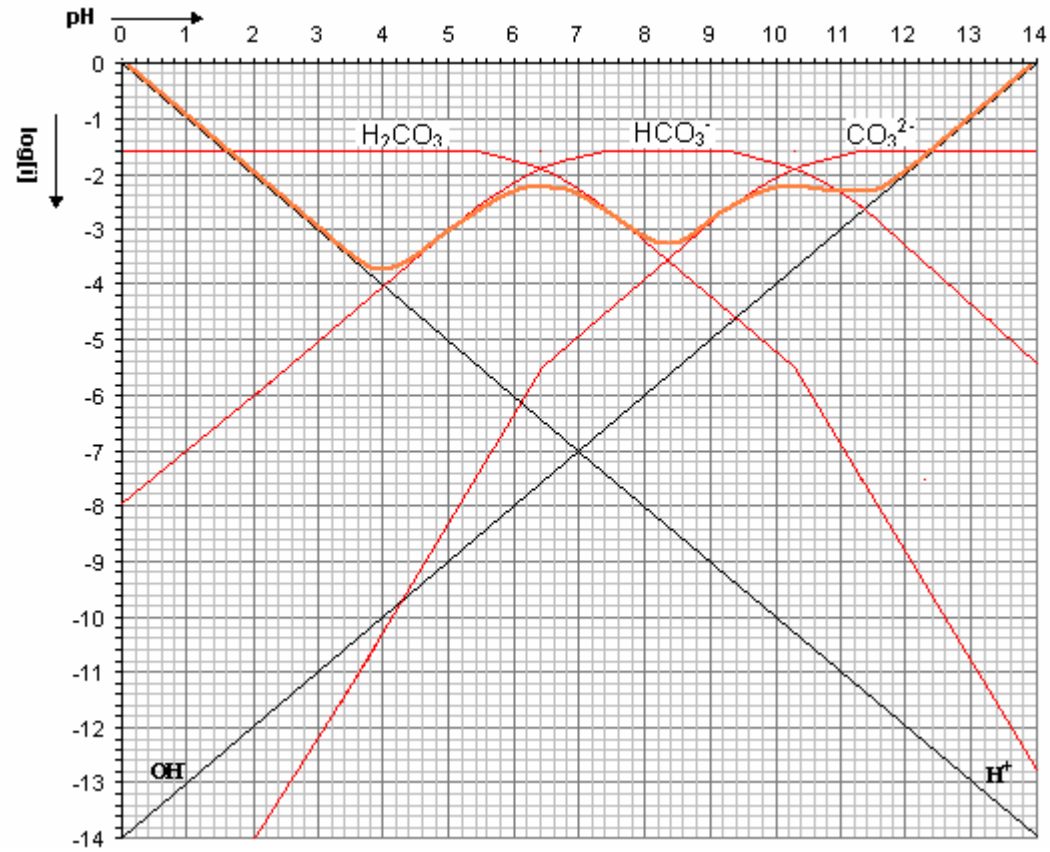


Fig.B16 Grafico log acido base di 0.025 M $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$

Una soluzione 0.025 M di carbonato di sodio ha pH =11.4, che graficamente corrisponde al punto d'incontro della curva del bicarbonato con la linea di OH^-: questo è anche il pH iniziale della titolazione di standardizzazione. Un primo punto equivalente si incontra quando è stato aggiunto un numero di moli di HCl esattamente uguali al numero di moli di carbonato inizialmente presenti, e la soluzione è analiticamente diventata una soluzione di bicarbonato di sodio. pH_{eq1} =8.4 e graficamente corrisponde al punto di incontro delle curve dell'acido carbonico e del carbonato. Nel primo punto equivalente la soluzione è piuttosto tamponata, e la pendenza della curva di titolazione è:

$$\left\langle \log\left(-\xi_{eq1}\right) = -\log(\eta'_{eq1}) + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = 3.3 - 3.1 = 0.2 \Rightarrow \xi eq = -10^{0.2} = -1.6 \text{ un.pH/ml} \right\rangle$$

Evidentemente il primo punto equivalente non può essere utilizzato per la standardizzazione poiché esso non può essere colto visualmente con sufficiente accuratezza, e sarebbe anche difficilmente individuabile dalla curva di titolazione potenziometrica. Quando sono stati aggiunti 2 moli di HCl per mole di CO_3^{2-}, la

soluzione è analiticamente una soluzione di H_2CO_3 0.025 M, che ha pH_{eq2} = 4.0. La pendenza della curva di titolazione al secondo punto equivalente è :

$$\left\langle \log\left(-\xi_{eq2}\right) = -\log(\eta'_{eq2}) + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = 3.7 - 3.1 = 0.6 \Rightarrow \xi eq = -10^{0.6} = -4 \text{ un.pH/ml} \right\rangle$$

Il secondo punto equivalente appare quindi più vantaggioso del primo, sia perché la pendenza della curva di titolazione è maggiore, sia perché $(V_t)_{eq2}=2(V_t)_{eq1}$, e ciò di per sé dimezza l'errore di titolazione rispetto al primo punto equivalente, a parità di altre condizioni. Non vi è dubbio che la titolazione di standardizzazione dell'acido cloridrico contro il carbonato debba essere proseguita fino al secondo punto equivalente. Tuttavia anche così la scelta dell'indicatore è cruciale per l'accuratezza del titolo determinato. Se si usa come indicatore il rosso metile, si vede dalla Fig.A18, l'arresto avviene prematuramente e presumibilmente a $pH_{arr} \cong 4.4$. Poiché la pendenza della curva di titolazione a pH=4.4 è solo:

$$\left\langle \log\left(-\xi_{arr}\right) = -\log(\eta'_{arr}) + \log\left(\frac{C_t}{V_o}\right) - 0.4 = 3.5 - 3.1 = 0.4 \Rightarrow \xi eq = -10^{0.4} = -2.5 \text{ un.pH/ml} \right\rangle$$

si ha :

$$(\Delta V_t)_{ind} = \frac{-0.4}{-2.5} = 0.16\text{ml} \Rightarrow \frac{\Delta C_t}{C_t} = -\frac{(\Delta V_t)_{ind}}{25} = -\frac{0.16}{25} = -0.0064\,(\Rightarrow -0.64\%)$$

Allora l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'indicatore piuttosto che della buretta, come sarebbe desiderabile per una titolazione di standardizzazione. Un'altra difficoltà sorge dal fatto che il viraggio dell'indicatore non è stabile ma il colore giallo della soluzione, prima del viraggio, si ripristina man mano che l'anidride carbonica prodotta nella soluzione durante la titolazione è persa nell'atmosfera. Il modo di rimediare a questa indesiderabile situazione è molto ingegnoso. La reazione di idrolisi del carbonato è :

$CO_3^{2-} + 2\ H_2O = H_2CO_3 + 2\ OH^- = CO_2(g) + H_2O + 2OH^-$ (250)

Supponi che la CO_2 prodotta dalla reazione di idrolisi del carbonato possa essere completamente allontanata in modo che la reazione di idrolisi sia portata a completezza. Allora in questo modo 2 moli di OH^- per mole di CO_3^{2-}
sarebbero prodotti nella soluzione, che potrebbero essere acidimetricamente titolati. Una tale titolazione sarebbe di gran lunga più accurata della corrispondente titolazione del carbonato, in quanto è la titolazione di una base forte con un acido forte. In questo metodo il carbonato funziona solo come un intermedio che serve a produrre un numero di moli di OH^- esattamente noti. Uno potrebbe per esempio pensare di portare la reazione (250) a completezza prima di iniziare la standardizzazione e quindi procedere con la titolazione. Tuttavia ciò non è praticamente fattibile poiché è impossibile allontanare completamente la CO_2 da una soluzione di carbonato. Un minimo di riflessione tuttavia mostrerà che lo stesso risultato si può conseguire allontanando l'anidride carbonica in un qualunque punto della titolazione di standardizzazione. Se ciò è fatto l'accuratezza dei risultati allora si deve valutare dalla pendenza al punto di arresto della titolazione di 50 ml di 0.05 M NaOH con HCl 0.1 M. In pratica si trova conveniente allontanare la CO_2 per ebollizione in corrispondenza del punto di arresto del rosso metile. Se ciò è fatto il colore giallo dell'indicatore è ripristinato a seguito del riscaldamento della soluzione, che dopo raffreddamento può essere rititolata fino al punto di arresto definitivo. Il punto di arresto è ancora a pH =4.4 ma $\Delta(V_t)_{ind}$ va ora valutato utilizzando la pendenza a pH =4.4 della curva di titolazione di una base forte con un acido forte. Questa si valuta da logη' letto nel grafico dell'acqua della Fig.A15.1 a pH=4.4. Si ha:

$$\left\langle \log\left(-\xi_{\text{arr}}\right) = -\log(\eta'_{\text{arr}}) + \log\left(\frac{C_{\text{t}}}{V_{\text{o}}}\right) - 0.4 = 4.3 - 3.1 = 1.2 \Rightarrow \xi\text{eq} = -10^{1.2} = \text{-}16\ \text{un.pH/ml} \right\rangle$$

Occorre però ora tener presente che il punto equivalente della titolazione di una base forte con un acido forte è pH_{eq}=7 e che quindi l'arresto della titolazione a pH=4.4 implica ΔpH=7-4.4=2.6. In definitiva si ha:

$$(\Delta V_{\text{t}})_{\text{ind}} = \frac{2.6}{\text{-}16} = -0.16\text{ml} \Rightarrow \frac{\Delta C_{\text{t}}}{C_{\text{t}}} = -\frac{(\Delta V_{\text{t}})_{\text{ind}}}{25} = +\frac{0.16}{25} = +0.0064\,(\Rightarrow +0.64\%)$$

Questo è un errore identico ma di segno opposto a quello commesso nella standardizzazione diretta al primo viraggio.
Quando si usa la standardizzazione dell'acido cloridrico contro il carbonato utilizzando il rosso metile come indicatore viene di solito raccomandata la seguente procedura: <<Aggiungere l'acido alla soluzione fredda di sodio carbonato finchè l'indicatore cambia colore dal giallo al rosso. Durante questa fase si sviluppa un'effervescanza nella soluzione ed occorre prestare attenzione alle gocce di soluzione pruzzate sulle pareti della beuta che devono essere riunite alla soluzione lavando con piccoli volumi di acqua. Bollire la soluzione per volatilizzare la CO_2 fino a che ritorna il colore giallo dell'indicatore. Raffreddare rapidamente la soluzione e continuare la titolazione ad un secondo punto di arresto. Ripetere il processo finchè il colore rosso dell'indicatore resiste all'ebollizione. Di solito è necessario bollire la soluzione due o tre volte>>. Una tale procedura è in stridente contrasto con i risultati riportati sopra, e difficilmente può essere giustificata. Risultati accurati possono essere ottenuti con questa procedura usando un indicatore che vira a pH vicini a 7, come il blu di bromotimolo, ma ciò produce la difficoltà che è difficile allontanare completamente la CO_2 a pH intorno a 7. In definitiva, e tutto sommato, probabilmente risultati accurati si potrebbero più semplicemente ottenere titolando con il rosso metile a freddo fino al primo viraggio dell'indicatore, e quindi aggiungendo 0.1/0.15 ml al volume equivalente letto sulla buretta, per compensare per l'arresto prematuro della titolazione. In alternativa
può essere raccomandata una standardizzazione potenziometrica con una buretta in grado di dosare 0.01 ml, se la massima accuratezza sulla concentrazione della soluzione di acido cloridrico è mandataria.
L'uso del Borace fino al punto di arresto del rosso metile è una possibile alternativa al carbonato. La reazione di standardizzazione dell'acido cloridrico con il borace è:

$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5\ H_2O = 4H_3BO_3$

ed è riportato avere un errore di titolazione insignificante. Probabilmente il più accurato metodo di standardizzazione visuale dell'acido cloridrico è quello che impiega l'ossido di mercurio, HgO, come standard primario. Un numero di moli accuratamente pesati di HgO (che è stabile, non igroscopico, dotato di elevato peso molecolare e disponibile commercialmente in un elevatissimo grado di purezza) sono sospesi in un appropriato volume di acqua ed un eccesso di ioduro, I^-, è aggiunto alla sospensione. Ciò provoca la dissoluzione dell'ossido di mercurio secondo la reazione:

$HgO + 4I^- = HgI_4^{2-} + 2OH^-$

e libera quindi in soluzione due moli di base forte per mole di ossido di mercurio. La titolazione di standardizzazione è quindi una titolazione base forte-acido forte, che può essere condotta molto accuratamente con qualunque indicatore che viri nell'intervallo di pH 6-8.
Come già per le soluzioni di NaOH, si possono acquistare concentrati di HCl, che quando diluiti ad un litro seguendo le direttive del produttore producono una soluzione che si discosta in maniera insignificante da 0.1000 M.

Prof. Francesco Salvatore
Dipartimento di Chimica
Complesso Universitario Monte Sant'Angelo
Università degli Studi DI Napoli "Federico II"
Via Cinthia- 80134 Napoli
salvatore@chemistry.unina.it

EQUILIBRI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI

PARTE-A-TEORIA DELLE REAZIONI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI

A1-PREMESSA
A2-REAZIONI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI IN ACQUA
A2.2-Stabilità dei Complessi
A2.3-Una Strategia per Affrontare gli Equilibri di Formazione di Complessi
A2.4-Dai Complicati Meccanimi di Reazione dei Leganti Monodentati ai Semplici Meccanismi dei Chelanti
A3-INDICATORI METALLOCROMICI

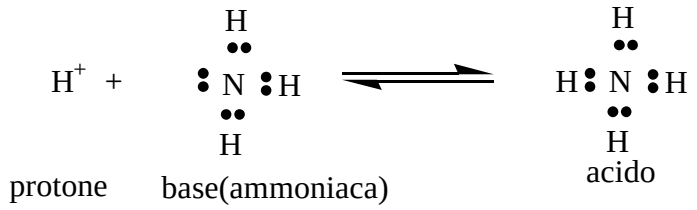
PARTE-B-TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE CON EDTA

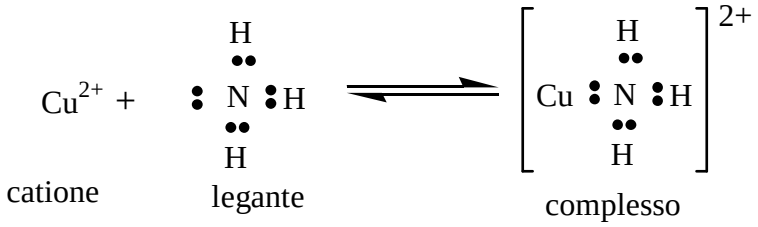
B1-PREMESSA
B2-STUDIO SISTEMATICO DELLE CURVE DI TITOLAZIONE COMPLESSOMETRICHE
B2.2-Calcolo del pM' e della Pendenza della Curva di Titolazione al Punto Equivalente
B2.3-Scelta dell'Indicatore e Valutazione dell'Errore Sistematico di Titolazione
B3-SCHEMI ALTERNATIVI DI TITOLAZIONE
B4-PREPARAZIONE E STANDARDIZZAZIONE DELLA SOLUZIONE DI EDTA 0.02 M

PARTE-A-TEORIA DELLE REAZIONI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI

A1-PREMESSA

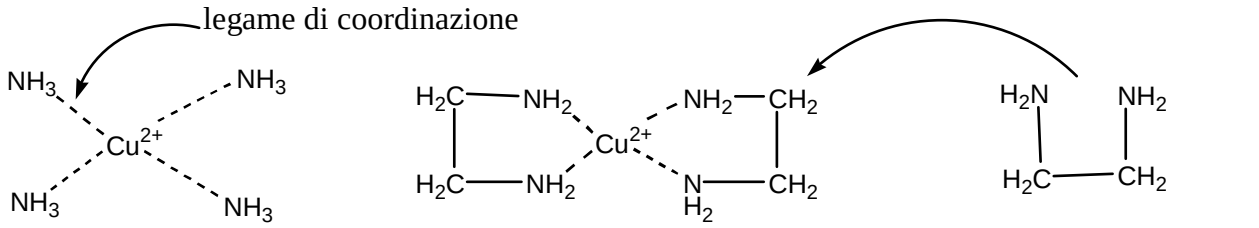
Dalla teoria delle reazioni acido-base, le basi emergono come molecole, o ioni, ricche di elettroni, in grado di dissipare l'anergia della loro carica elettronica sulla carica positiva del protone, formando gli acidi. La formazione di legami base-protone è, tuttavia, solo uno dei vari modi in cui le basi manifestano la loro attività nucleofilica (cioè la loro tendenza a stabilire legami con centri di carica positiva). In generale una base è capace di stabilire legami con un vasto numero di sostanze dotate di centri di carica positiva (elettofili). I cationi dei metalli, nei loro vari stati di ossidazione, sono evidentemente centri di elevata densità di carica positiva e





quindi suscettibili all'attacco da parte delle basi:

A seguito della reazione di una base con un catione metallico si forma un <<composto di coordinazione>> (o <<complesso metallico>>, o brevemente <<complesso>>) in cui è stabilito, fra la base e il catione metallico, un <<legame di coordinazione>>. In questo contesto generale le basi sono chiamate <<leganti>>. Un complesso è quindi un composto che si forma per reazione di un catione metallico con un legante. Il legame di coordinazione legante-metallo è formalmente costituito, nella maggior parte dei casi, dalla condivisione di una coppia di <<elettroni solitari>> provenienti dal legante, che vengono ospitati in un orbitale di legame, formato dalla sovrapposizione di un orbitale del legante con un orbitale del catione. I legami covalenti coordinati sono più deboli dei legami covalenti rinvenuti nei <<normali>> composti chimici; ciò conferisce ai composti di coordinazione una estrema flessibilità, nel senso che essi si formano e si decompongono attraverso reazioni che si possono condurre sotto condizioni blande, analogamente alle reazioni acido-base. I complessi svolgono un ruolo fondamentale nella chimica dei metalli, e sono estremamente diffusi in natura e nei sistemi biologici. Basti pensare che l'emoglobina, che trasporta l'ossigeno alle cellule animali è un complesso del ferro. Per lungo tempo l'esistenza dei complessi in chimica è stata ignorata, e la loro formazione scarsamente compresa (è a questo stato di cose che si allude con il termine <<complesso>>). Ciò è sorprendente se si pensa che la formazione di complessi in soluzione è spesso accompagnata da spettacolari cambiamenti di colore delle soluzioni. In ogni caso le reazioni di formazione di complesso sono ora ben comprese, anche se la chimica dei composti di coordinazione appare pur sempre complessa, a causa della enorme varietà di composti che sono stati descritti, e a cui è giustamente applicato il termine di complesso. Questa varietà dipende da due circostanze. La prima è banalmente che esistono una varietà di cationi metallici e una varietà ancora più grande di leganti. La classe dei leganti è estremamente vasta, tanto che è impossibile persino menzionarli tutti. I leganti vanno dalle comuni basi inorganiche e organiche fino alle macromolecole, poiché, in astratto, qualunque molecola dotata di una coppia di elettroni solitari è a buon diritto un legante. Nuovi leganti continuano ad essere progettati e sintetizzati, specialmente nell'industria, per preparare complessi metallici che abbiano proprietà desiderabili. Si pensi che un complesso dell'alluminio e titanio è il catalizzatore della polimerizzazione dell'etilene a bassa pressione, che ha condotto l'umanità nell'<<era del polietilene>>, e che un complesso del platino è uno dei più attivi agenti anticancro. La seconda circostanza è che un dato catione metallico può in generale formare con un dato legante diversi complessi. Il numero di coordinazione, *N*, è definito per ogni metallo come il numero di legami di coordinazione che esso può formare. Il numero di coordinazione non è in realtà una caratteristica del solo metallo, poiché un catione metallico può avere differenti numeri di coordinazione in differenti complessi. Tuttavia, tenedo presente questo warning, è usuale attribuire a ciascun catione metallico un proprio numero di coordinazione, che è quello che esso di solito esibisce sotto molte circostanze. Così al catione Cu^{2+} è di solito attribuito un numero di coordinazione di 4, poiché esso forma in generale quattro legami di coordinazione indipendentemente dalla natura del legante:

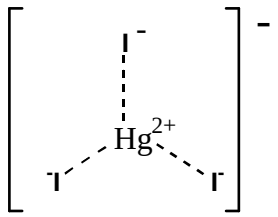


tetramminorame(II) bis(etilendiammina)rame(II) etilendiammina(en)

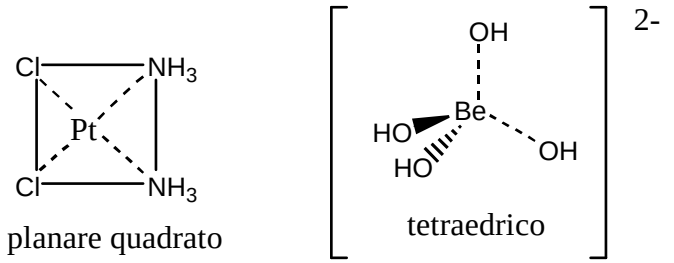
Le *N* posizioni di coordinazione (*N* può avere valori da 2 a 9) intorno a un catione metallico possono essere occupate da leganti diversi, e con un catione metallico, M, e due leganti, X e Y, si possono facilmente originare una pletora di complessi che vanno da $M(X)_N$ a $M(Y)_N$ (che sono detti <<complessi puri>>, poiché contengono un singolo legante) e comprendono tutte le specie

$M(X)_x(Y)_y$ (tali che $x+y = N$), che sono dette <<complessi misti>>. Questo meccanismo di sostituzione di vari tipi di leganti intorno a un catione metallico, enormemente dilata il numero di differenti complessi osservati, ed è una delle principali ragioni della complessità della chimica dei complessi. Il complesso 1:2 del rame(II) con l'etilendiammina mostra che i gruppi basici che occupano le posizioni di coordinazione intorno ad un metallo possono appartenere alla stessa molecola, ed essere collegati fra di loro da comuni legami covalenti. Leganti che sono dotati di gruppi basici dislocati lungo la struttura di una singola molecola sono detti <<polidentati>> (o <<chelanti>>) e i complessi da essi formati <<complessi chelati>>. Evidentemente la formazione di un chelato comporta la formazione di un ciclo, che contiene lo ione metallico, e le cui dimensioni dipendono dalla distanza fra i centri di coordinazione nel chelante. Per esempio, la chelazione di un metallo da parte dell'etilediammina comporta la formazione di un ciclo a cinque temini. Si conoscono e sono largamente impiegati nella chimica analitica, e altrove, chelanti tridentati, tetradentati, pentadentati, esadentati, etc. Una caratteristica primaria dei complessi è che le posizioni di coordinazione intorno ad un catione metallico sono geometricamente fissate dalla struttura elettronica del catione. La formazione di un complesso risulta nell'orientazione dei leganti secondo la geometria di coordinazione del metallo. Questo potere di orientare, per così dire, le molecole coordinate è alla base della funzione dei metalli in molti sistemi chimici. Vi è una forte correlazione fra il numero di coordinazione e la geometria dei complessi. I metalli che esibiscono numero di coordinazione 2 dispongono spesso i leganti secondo una geometria lineare. Tipici esempi sono $Cu(Cl)_2^-$
e $Ag(NH_3)_2^+$:

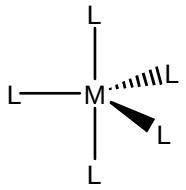
Come è facile immaginare la geometria più ricorrente nel caso di complessi tricoordinati è quella in cui i leganti occupano i vertici di un triangolo centrato intorno al metallo. Questo è il caso dell'anione HgI_3^-:



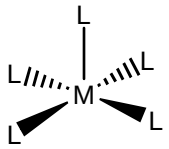
Il numero di coordinazione 4 è molto frequente. Nei complessi tetracoordinati i leganti sono orientati in modo da occupare o i vertici di un quadrato o i vertici di un tetraedro:



Il numero di coordinazione 5 non è molto diffuso. Vi sono due geometrie che sembrano essere più probabili, la bipiramide trigonale e la piramide a base quadrata:



bipiramide trigonale

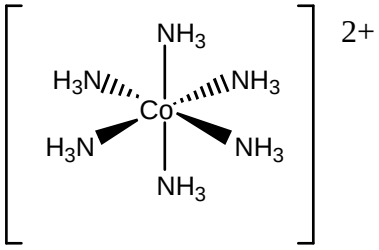


piramide a base quadrata

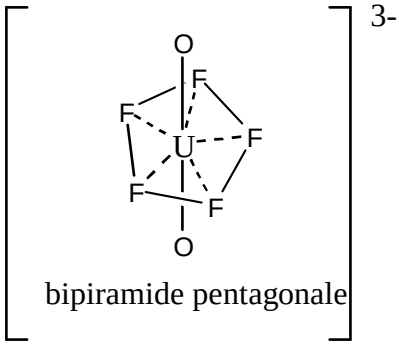
M = metallo

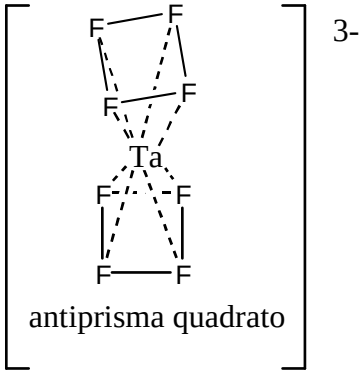
L = legante

Il numero di coordinazione sei è quello più diffuso, e quasi invariabilmente i leganti sono disposti ai vertici di un ottaedro il cui centro è occupato dal catione metallico. Un esempio è il complesso $Co(NH_3)_6^{2+}$:



I numeri di coordinazione superiori a sei sono rari. I complessi $UO_2F_5^{3-}$ e TaF_8^{3-} si possono menzionare come esempi di numeri di coordinazione 7 e 8:





A2-REAZIONI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI IN ACQUA

I cationi metallici in acqua esistono come acquocomplessi, per esempio: $Ag(H_2O)_2^+$, $Cu(H_2O)_4^{2+}$, $Ni(H_2O)_6^{2+}$,etc. Le reazioni di formazione di complessi in acqua sono reazioni di sostituzione dell'acqua coordinata da parte di un legante presente nella soluzione. Nel caso che questo legante (che verrà in seguito detto<<legante esterno>>) sia l'ammoniaca, si ha, per esempio:

$$H\text{-}OH_2^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad (10)$$

$$Ag(H_2O)_2^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + 2H_2O \qquad (20)$$

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} + 4H_2O \qquad (30)$$

$$Ni(H_2O)_6^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+} + 6H_2O \qquad (40)$$

La forza (o stabilità) dei complessi di un dato metallo con un dato legante è misurata dalla <<costante di formazione>>, che è la costante di equilibrio della reazione in cui il complesso è formato a partire dall'acquoione. Nella fattispecie le costanti di equilibrio delle reazioni (10), (20), (30) e (40) sono le costanti di formazione dei complessi NH_4^+, $Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$:

$$\beta_1 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} \qquad (50)$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2\,[Ag(H_2O)_2^+]} \qquad (60)$$

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4\,[Cu(H_2O)_4^{2+}]} \qquad (70)$$

$$\beta_6 = \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[NH_3]^6\,[Ni(H_2O)_6^{2+}]} \qquad (80)$$

Nota che alle costanti di formazione è riservato il simbolo β_n, in cui il pedice n indica il numero di posizioni di coordinazione occupate dal legante esterno intorno al catione metallico. Nota anche che nel presente contesto gli acidi sono riguardati come complessi della base con il protone, e la costante β_1 della reazione (50) è uguale a $(K_{a1})^{-1}$ dello ione ammonio. Il protone è unico fra i cationi poiché dispone di una sola posizione di coordinazione. Come già per altri tipi di reazione le costanti di formazione di complessi andrebbero strettamente espresse usando le <<attività>> di reagenti e prodotti invece delle concentrazioni. L'uso della legge di azione di massa con le concentrazioni al posto delle attività è solo un'approssimazione, che si ritiene non produca errorri apprezzabili in soluzioni diluite, ma che diventa meno attendibile in soluzioni concentrate. L'acqua, che è prodotta nelle reazioni di formazione di complessi, è omessa dall'espressione delle costanti di formazione, poiché la sua attività è con buona approssimazione unitaria (o, se si preferisce, perché la sua concentrazione è costante). In tal modo la scrittura delle reazioni di formazione di complessi in acqua diventa assai più agevole sottindendendo l'acqua, che vi è invariabilmente coinvolta. Le reazioni (10)-(40) sono quindi correntemente scritte:

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad (90)$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad (100)$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad (110)$$

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+} \qquad (120)$$

Le reazioni (90)-(120) producono facilmente l'idea erronea che le reazioni di formazione di complesso siano delle reazioni di addizione, in cui il legante occupa i siti di coordinazione vuoti del catione metallico: un tale processo è puramente ipotetico e non osservabile in pratica, poiché i cationi metallici in acqua sono idratati e i siti di coordinazione del metallo sono sempre completamente occupati da acqua o da altro legante.
In acqua è sempre presente un legante, che occupa una posizione privilegiata; questo legante è lo ione idrossile, OH^-. I complessi dei cationi metallici con OH^- sono chiamati <<idrossocomplessi>> e la loro stabilità è, come quella di qualsiasi altro complesso, specificata dai pertinenti valori di β_n. La particolarità degli idrossocomplessi in acqua dipende dal fatto che la loro formazione può essere formalmente trattata da due punti di vista: i) Gli idrossocomplessi sono le basi derivanti dalla dissociazione acida dell'acqua coordinata ai cationi metallici. ii) Gli idrossocomplessi sono complessi derivanti dalla sostituzione dell'acqua coordinata al catione metallico da parte del legante OH^-. Per esempio la formazione dell'idrossocomplesso $Cu(OH)_4^{3-}$ del rame può essere pensata avvenire secondo la reazione (130) o (140):

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-} + 4H_3O^+ \qquad (130)$$

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-} + 4H_2O \qquad (140)$$

La reazione (130) è più appropriata in un contesto acido-base, mentre la reazione (140) è quella che viene utilizzata nel contesto generale degli equilibri di formazione di complessi, di cui gli equilibri acido-base sono un caso particolare. Un caso molto suggestivo si verifica quando si considera la formazione di complessi del legante OH^- con il protone secondo la reazione:

$$H\text{-}H_2O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad \beta_w = [H_3O^+]^{-1}[OH^-]^{-1} = K_w^{-1} = 10^{14} \qquad (150)$$

Formalmente l'acqua appare come <<un complesso>> di H^+ con OH^-. Poiché la concentrazione del <<complesso acqua>> è costante in soluzione acquosa, ciò implica che vi è una semplice relazione fra $[H^+]$ e $[OH^-]$, che nel presente contesto è espressa da una costante di formazione β_w, invece che dalla più familiare K_w usata nel caso degli equilibri acido base.
Benchè a prima vista ciò possa non essere percepito, quanto è stato fin qui esposto costituisce la premessa di una situazione chimica che diventa assai spesso molto intricata per la concorrenza di due circostanze. *In primis*, la reazione di formazione di complessi fra un dato legante esterno e un catione metallico idratato non si limita mai alla formazione di un singolo complesso. Per esempio le reazioni (10)-(40) si limitano a considerare, per ciascun catione, la completa sostituzione dell'acqua coordinata da parte di un legante esterno (*i.e.* l'ammoniaca). Tuttavia la sostituzione dell'acqua non avviene in un singolo step ma in maniera graduale, attraverso una serie di reazioni in cui l'acqua è gradualmente sostituita dal legante. La serie completa di reazioni di sostituzione possibili fra un metallo e un legante costituisce il <<meccanismo di formazione di complessi>>. Per esempio il meccanismo di formazione di complessi fra Ag^+ e NH_3 è costituito dalle reazioni (160) e (170):

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad (160) \qquad \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[NH_3][Ag^+]} = 10^{3.31}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad (170) \qquad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2[Ag^+]} = 10^{7.22}$$

meccanismo di formazione di complessi Ag(I)-NH_3

I meccanismi di formazione di complessi fra Cu^{2+},Ni^{2+} e ammoniaca sono più complessi poiché sono costituiti

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+} \qquad (180) \qquad \beta_1 = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]}{[NH_3][Cu^{2+}]} = 10^{4.04}$$

$$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} \qquad (190) \qquad \beta_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[NH_3]^2[Cu^{2+}]} = 10^{7.47}$$

$$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} \qquad (200) \qquad \beta_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[NH_3]^3[Cu^{2+}]} = 10^{10.27}$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} \qquad (210) \qquad \beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4[Cu^{2+}]} = 10^{11.75}$$

meccanismo di formazione di complessi Cu(II)-NH_3

rispettivamente da 4 e da 6 reazioni di formazione e da altrettante costanti di stabilità:

$$Ni^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)^{2+} \qquad (120) \qquad \beta_1 = \frac{[Ni(NH_3)^{2+}]}{[NH_3][Ni^{2+}]} = 10^{2.72}$$

$$Ni^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_2^{2+} \qquad (220) \qquad \beta_2 = \frac{[Ni(NH_3)_2^{2+}]}{[NH_3]^2[Ni^{2+}]} = 10^{4.89}$$

$$Ni^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_3^{2+} \qquad (230) \qquad \beta_3 = \frac{[Ni(NH_3)_3^{2+}]}{[NH_3]^3[Ni^{2+}]} = 10^{6.55}$$

$$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_4^{2+} \qquad (240) \qquad \beta_4 = \frac{[Ni(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4[Ni^{2+}]} = 10^{7.67}$$

$$Ni^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_5^{2+} \qquad (250) \qquad \beta_5 = \frac{[Ni(NH_3)_5^{2+}]}{[NH_3]^5[Ni^{2+}]} = 10^{8.34}$$

$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+} \qquad (260) \qquad \beta_6 = \frac{[Ni(NH_3)_6^{2+}]}{[NH_3]^6[Ni^{2+}]} = 10^{8.31}$$

meccanismo di formazione di complessi Ni(II)-NH_3

La seconda circostanza è che, come è già stato detto, in acqua vi è sempre un ulteriore legante oltre a quello esterno, e cioè OH^-. Quindi è necessario considerare sempre la possibile formazione di idrossocomplessi del metallo considerato. Benchè noi possiamo desiderare di

sintetizzare i complessi del Cu(II) con l'ammoniaca, aggiungendo ad una soluzione di ioni rameici una certa concentrazione di ammoniaca, nella soluzione si potranno anche formare idrossocomplessi del rame, la cui stechiometria e stabilità è specificata dal pertinente meccanismo di formazione di complessi:

$$Cu^{2+} + OH^{-} \quad Cu(OH)^{+} \qquad \beta_1 = 10^{6.3} \qquad (270)$$

$$Cu^{2+} + 2\,OH^{-} = Cu(OH)_2 \qquad \beta_2 = 10^{12.8} \qquad (280)$$

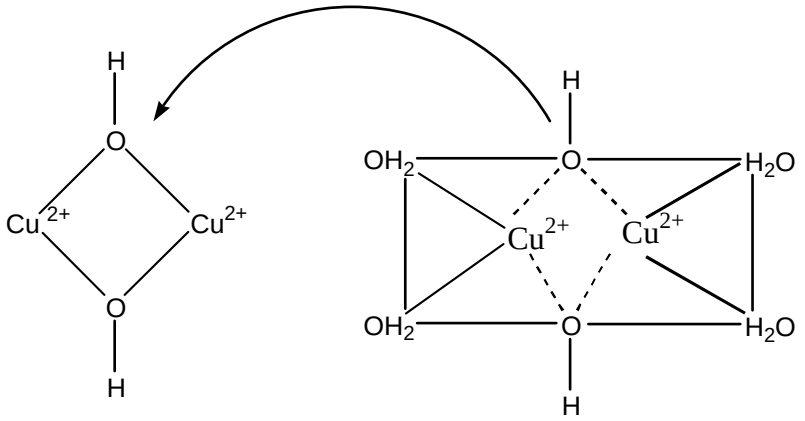
$$Cu^{2+} + 3\,OH^{-} = Cu(OH)_3^{-} \qquad \beta_3 = 10^{14.5} \qquad (290)$$

$$Cu^{2+} + 4OH^{-} = Cu(OH)_4^{2-} \qquad \beta_4 = 10^{15.6} \qquad (300)$$

$$2Cu^{2+} + 2OH^{-} = Cu_2(OH)_2^{2+-} \qquad \beta_{2,2} = 10^{17.3} = \frac{[Cu_2(OH)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2\,[OH^{-}]^2} \qquad (310)$$

meccanismo di formazione di complessi Cu(II)-OH^{-}
(*i.e.*Idrolisi di Cu^{2+})

Nota che il meccanismo di formazione di idrossocomplessi del Cu(II) è anche più complesso di quello che uno si poteva aspettare, in quanto viene formato un complesso <<polinucleare>>, cioè un complesso che contiene più ioni metallici (il complesso $Cu_2(OH)_2^{2+}$ è un complesso <<dinucleare>>). Gli idrossocomplessi polinucleari sono dovuti alla speciale capacità dgli ioni OH^{-} di porsi a ponte fra due ioni metallici:



ponti OH nel complesso $Cu_2(OH)_2^{2+}$

Vi sono vari altri leganti in grado di formare ponti fra ioni metallici, fra cui Cl^-, Br^-, I^-, etc., e i complessi polinucleari sono un'evenienza tuttaltro che rara. Essi tuttavia sono favoriti a concentrazioni relativamente elevate del metallo e nelle soluzioni diluite la loro formazione è spesso trascurabile. Sulla base di questa giustificazione, e del fatto che la presenza di complessi polinucleari produce notevoli complicazioni nella tratttazione quantitativa degli equilibri di formazione di complessi, essi saranno, per necessità più che per scelta, di qui in poi completamente ignorati. Anche trascurando la formazione di complessi polinucleari si vede che un abbondande schiera di idrossocomplessi possono essere prodotti in una soluzione di rame(II) . Purtroppo la questione non è ancora completamente esaurita, in quanto, ovviamente, occorre considerare i complessi misti, in cui alcune posizioni di coordinazione sono sostituite da OH^- ed altre dal generico legante esterno, <<L>>. I complessi misti hanno la formula generale $M(OH)_mL_n$ in cui *m* ed *n* sono due interi (tali che $m+n=N$ =numero di coordinazione di M). Nel caso del sistema Cu(II)-NH_3, i complessi misti hanno la stechiometria $Cu(OH)_m(NH_3)_n$ ($m+n=4$). I complessi misti sono molto difficili da caratterizzare e le informazioni sulla loro stabilità generalmente non sono reperibili, per cui, difficile dire se a torto o a ragione, essi vengono generalmente ignorati. Questa è un'approssimazione che può anche essere giusta, ma che, al momento appare difficile da giustificare. Del resto il legante esterno, è in genere una base in grado di formare complessi con H^+, che come OH^- è sempre presente in acqua. A questa regola si sottraggono solo i leganti che sono basi coniugate di acidi forti (nella fattispecie, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-,etc.) e che, ovviamente non formano complessi con H^+. In una soluzione di Cu(II) e ammoniaca, anche ignorando il complesso polinucleare e i complessi misti Cu(II)-OH—NH_3, si possono contare ben 13 differenti specie (includendo anche $[H^+]$ e $[OH^-]$) presenti contemporaneamente all'equilibrio. Il calcolo di equilibrio, il cui obiettivo è come al solito quello di calcolare la concentrazione delle varie specie all'equilibrio in una soluzione, sulla base delle conoscenza delle concentrazioni analitiche assegnate dei componenti e delle pertinenti costanti di stabilità, si trova evidentemente ad affrontare una situazione piuttosto intricata. Ovviamente in ciascuna soluzione vi saranno specie presenti a concentrazione relativamente elevata, ed altre a concentrazione bassa e magari trascurabile, ma a prima vista sembra molto arduo fare una previsione in proposito.

A2.2-Stabilità dei Complessi

A dispetto del fatto che i complessi metallici risultano dalla reazione di entità chimiche (*i.e.* il catione metallico idratato e il legante) capaci di esistere separatamente, e le cui proprietà possono essere studiate indipendentemente,
finora si è dimostrato impossibile prevedere accuratamente il meccanismo di formazione di complessi (cioè la stechiometria dei complessi formati e le rispettive costanti di formazione) dalle proprietà del metallo e del legante. Ciò deriva dalla molteplicità di fattori da cui dipende la stabilità dei complessi. Un meccanismo di formazione di complessi è quindi, allo stato attuale delle cose, il risultato di una indagine sperimentale, e la costante di stabilità determinata

sperimentalmente costituisce sia un'importante informazione chimica che la prova dell'esistenza di un dato complesso.
Una enorme mole di lavoro è stata necessaria per chiarire i meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con una sterminata schiera di leganti, e lo studio comparato di questi dati ha in parte chiarito i fattori che regolano la stabilità dei complessi metallici. *In primis*, quando si esamina il meccanismo di reazione di un dato metallo con un dato legante si trova, pressochè invariabilmente, che le costanti di stabilità, β_n, aumentano all'aumentare di *n*. E' facile riscontrare un tale andamento confrontando i valori delle costanti di formazione dei complessi di Ag^+, Cu^{2+},Ni^{2+} con NH_3 e OH^- riportati sopra. Ciò è facile da comprendere se si tiene conto del fatto che la costante di equilibrio di una reazione riflette la variazione di energia libera che si verifica nel trasformare i reagenti in prodotti. Se la variazione di energia libera della reazione (320) è Δ :

M + L = ML variazione di energia libera = Δ (320)

La variazione di energia libera della reazione (330) dovrebbe essere $n\Delta$:

M + *n*L =ML variazione di energia libera = $n\Delta$ (330)

In quanto la reazione (330) ripete *n* volte il processo della reazione (320), cioè la sostituzione di 1 molecola di acqua di coordinazione con il legante L. Se tale ipotesi è completamente verificata allora (a causa della relazione logaritmica fra la costante di equilibrio di una reazione e la variazione di energia libera) si dovrebbe avere:

$$\beta_n = (\beta_1)^n \qquad (340)$$

Si può constatare facilmente che le cose non stanno esattamente in questo modo, specialmente per i valori alti di *n*. Tuttavia ciò è più che ragionevole poiché l'ipotesi che la reazione (330) produca una diminuzione di energia libera pari a *n* volte la diminuzione osservata nella reazione (320), non può essere vera in assoluto a causa principalmente del gioco di due fattori. Il primo è di natura puramente statistica, ed attiene al fatto che la formazione del primo legame di coordinazione è molto più probabile che non la formazione dei legami successivi. Il primo legante ha *N* posizioni disponibili per formare un legame di coordinazione, mentre i successivi ne hanno solo *N-n*. Anzi, il legame dell'*n*-esimo legante avviene su una sfera di coordinazione che contiene già *n-1* leganti, i quali possono essere dissociati. In definitiva l'entrata dell'*n*-esimo legante è entropicamente sfavorita rispetto al primo, sia perché vi sono solo *N-n* posizioni disponibili, sia perché la formazione di un nuovo legame può essere accompagnata dalla dissociazione contestuale di un legante legato da una delle *n*-1 posizioni occupate. Quindi già da questo omnipresente effetto entropico noi dobbiamo convenire che :

$$\beta_n < (\beta_1)^n \qquad (350)$$

anche se la (340) può essere utile per prevedere grossolanamente il rapporto fra le costanti di formazione successive. Accanto all'effetto entropico, lungo un meccanismo di formazione di complessi di solito operano effetti entalpici, che portano ad una ulteriore diminuzione del rapporto fra costanti di formazione successive. Se il legante è un anione, (i leganti cationici sono rari) la sostituzione dell'acqua di coordinazione con l'anione porta gradualmente ad un accumulo di carica negativa sul complesso che naturalmente ostacola il legame di ulteriori leganti all'aumentare di *n*. Un analogo effetto entalpico è prodotto se il legante è una molecola ingombrante, poiché per alti valori di *n* vi è repulsione sterica fra i leganti legati. Quindi in definitiva, con possibili variazioni da caso a caso, le costanti di formazione consecutive seguono una sequenza del tipo:

$$\beta_1 \approx \sqrt{\beta_2} > \sqrt[3]{\beta_3} > \sqrt[4]{\beta_4} >> \sqrt[5]{\beta_5} >> \sqrt[6]{\beta_6} \quad ; \qquad \beta_1 << \beta_2 << \beta_3 < \beta_4 \leq \beta_5 \approx \beta_6 \tag{360}$$

Gli idrossocomplessi dei metalli sono stati intensivamente studiati per oltre mezzo secolo a causa della loro ubiquitarietà nelle soluzioni acquose dei cationi metallici. La stabilità relativa degli idrossocomplessi si può spiegare con buona approssimazione in base ad un modello elettrostatico che considera la formazione di idrossocomplessi dal punto di vista dell'interazione elettrostatica fra la carica negativa di OH^- e quella positiva del catione metallico. In base a questo modello è facile prevedere che le costanti di formazione aumentino all'aumentare della carica sul catione e al diminuire del raggio. L'effetto della carica è apparente quando si paragonano gli idrossocomplessi dello stesso metallo in stati di ossidazione diversi: gli idrossocomplessi nello stato di ossidazione più alto sono più stabili. Così la costante di formazione di $FeOH^+$ è $\beta_1=10^{4.5}$, mentre $FeOH^{2+}$ ha $\beta_1= 10^{11.8}$. L'operare dell'effetto carica è anche visibile dal fatto che l'idrossocomplesso UO_2OH^+ (che è il primo coplesso di OH- con l'uranio(VI), che però esiste in soluzione sotto forma di ione molecolare UO_2^{2+}, e quindi ha solo carica +2) è $\beta_1=10^{8.1}$, mentre il complesso UOH^{3+} dell'uranio (IV) ha $\beta_1=10^{13.3}$. L'effetto delle dimensioni ioniche è visibile nella sequenza:

$Be(OH)^+ \rightarrow \beta_1= 10^{8.6}$; $Mg(OH)^+ \rightarrow \beta_1= 10^{2.58}$; $Ca(OH)^+ \rightarrow \beta_1= 10^{1.3}$; $Sr(OH)^+ \rightarrow \beta_1= 10^{0.8}$; $Ba(OH)^+ \rightarrow \beta_1= 10^{0.1}$

In definitiva la stabilità degli idrossocomplessi aumenta all'aumentare del rapporto carica raggio secondo la seguente tabella di correlazione:

M^{z+}	Raggio ionico, Å	Rapporto Carica/raggio	β_1 $M^{z+}+OH^- = MOH^{(z-1)+}$
Li^+	0.60	1.7	$10^{0.36}$
Ca^{2+}	0.99	2.0	$10^{1.3}$
Ni^{2+}	0.69	2.9	$10^{4.1}$
Y^{3+}	0.93	3.2	$10^{6.3}$
Th^{4+}	1.02	4.0	$10^{10.8}$
Al^{3+}	0.50	6.0	$10^{9.0}$
Be^{2+}	0.31	6.5	$10^{8.6}$

Che queste generalizzazioni non vanno interpretate troppo rigidamente è dimostrato dallo ione Hg^{2+}, che con un rapporto carica/raggio di solo 1.8 esibisce una costante di formazione del complesso $HgOH^+$, $\beta_1= 10^{10.6}$.

Da quanto detto fin qui deve risultare che la descrizione della composizione di equilibrio di una soluzione acquosa costituita da una concentrazione analitica C_M M di un catione metallico, M, da una concentrazione, C_L M, di un legante esterno, L, ed eventualmente da una certa concentrazione di acido o base forte, è in generale un problema intricato. Tuttavia, una volta che siano assegnati il meccanismo di formazione di complessi del sistema M-L e M-OH, e le costanti di protonazione del legante L, il problema è da un punto di vista strettamente matematico ben definito. Occorre convogliare le informazioni analitiche sulla concentrazione dei costituenti della soluzione, e le informazioni sulla reattività delle varie sostanze nella soluzione, esposte nei meccanismi di formazioni di complessi, in appropriate relazioni, che complessivamente vanno a costituire un sistema di tante equazioni quante sono le differenti specie presenti nella soluzione. Tutto ciò che è richiesto per ottenere le concentrazioni di equilibrio delle varie specie presenti nella soluzione è appunto la soluzione di un tale sistema di equazioni. Nota che in questo, come in tutti i possibili casi, un calcolo di equilibrio è sempre riducibile alla soluzione di un sistema di equazioni. Il tratto caratteristico degli equilibri di formazione di complessi in acqua è costitutito dalla pletora di differenti specie presenti nella soluzione, in modo che il numero di incognite e di equazioni è relativamente elevato (per esempio 10 o più, anche in un caso relativamente semplice). Naturalmente la soluzione di un preciso sistema, con qualsivoglia numero di equazioni e incognite, può essere fatta in una frazione di secondo da un calcolatore dotato di un appropriato software. Questo è certamente di grande aiuto e utilità, ma, in questa sede, il problema non è riducibile banalmente alla soluzione di un sistema di equazioni, poiché il nostro prevalente interesse è di svelare la chimica che è facilmente nascosta sotto un mucchio di relazioni algebriche.
Tutte le difficoltà connesse con la trattazione e l'uso degli equilibri di formazione di complessi in acqua derivano dalla circostanza che le reazioni di formazione di complesso fra il metallo e un legante esterno hanno in genere luogo contestualmente ad altre reazioni indesiderate. In quanto da una parte il metallo è coinvolto in equilibri di formazione di idrossocomplessi e dall'altra il legante è coinvolto in equilibri di formazione di complessi con il protone.
Un generico meccanismo di formazione di complessi fra un metallo, M, ed un legante, L, è di solito rappresentato con una serie di reazioni di formazione di complesso generiche :

$$\left(\begin{array}{lll} \mathrm{M+L} \quad \mathrm{ML} & \beta_1 = \dfrac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]} & (362) \\ \mathrm{M+2L} = \mathrm{ML_2} & \beta_2 = \dfrac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2} & (364) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \\ \mathrm{M}+n\mathrm{L} = \mathrm{ML}_n & \beta_n = \dfrac{[\mathrm{ML}_n]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^n} & (366) \end{array}\right)$$

La generica reazione di formazione di complesso è perturbata dagli equilibri collaterali secondo lo schema della Fig.A1:

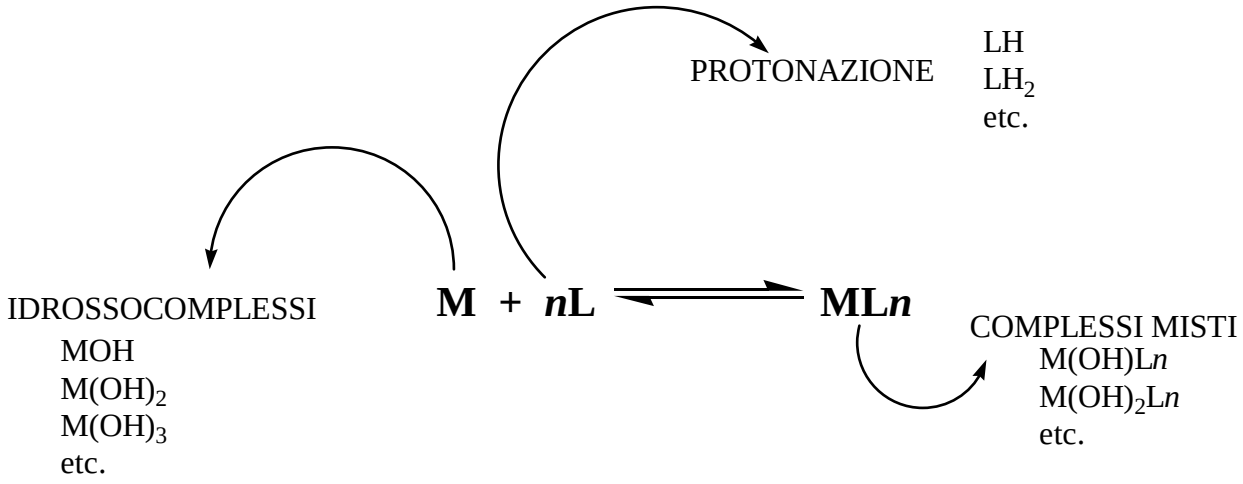


Fig.A1-Perturbazione di una reazione di formazione di complesso da parte di equilibri collaterali.

Considera ora il problema di manipolare chimicamente la composizione della soluzione in modo da isolare le reazioni di formazione di complesso del meccanismo (362)-(366); cioè di sopprimere le reazioni collaterali del metallo, del legante e del complesso. Una tale esigenza sorge in chimica per molteplici ragioni. Innanzitutto durante la determinazione sperimentale del meccanismo di formazione di complessi di un dato legante con un dato metallo. Poi, i metodi chimici di analisi sono in generale fondati su sistemi la cui chimica è estremamente semplice, e riducibile preferenzialmente ad una singola reazione, che avviene pressochè quantitativamente fra un analita e un appropriato reagente. Le reazioni di formazione di complessi sono lontane dal soddisfare questo requisito, e un loro uso analitico dipende *in primis* dalla possibilità di disconnettere le reazioni collaterali dalla reazione primaria. Vi sono due possibili strategie applicate nella pratica per conseguire un tale risultato.

i) Vi è una minoranza di leganti che sono le basi coniugate di acidi forti. Tipici rappresentanti di questa categoria sono gli alogenuri, Cl^-, Br^-, I^-. Questi leganti non possono essere protonati, ed occupano un posto di rilievo nel presente contesto, poiché non sono coinvolti in alcuna reazione collaterale di protonazione. Le reazioni di formazione di complessi degli alogenuri si possono facilmente isolare conducendo le reazioni in soluzioni molto acide (per esempio pH=0). In soluzioni sufficientemente acide la concentrazione di OH^- è evanescentemente bassa, e quindi le reazioni di formazione di idrossocomplessi e di complessi misti sono completamente soppresse. Tuttavia ciò richiede che venga aggiunto alla soluzione del metallo e dell'alogenuro un eccesso di un acido forte, HX. Ora, l'aggiunta di un eccesso di HX necessariamente introduce un eccesso di X^-, che in linea di principio può competere con L per il metallo: se HX non è scelto oculatamente noi rischiamo, con una tale procedura, di complicare ulteriormente la situazione chimica nella soluzione, introducendo un secondo legante esterno. Se la nostra strategia di isolamento del meccanismo di reazione dei metalli con gli alogenuri deve essere praticabile, allora si deve poter disporre di un acido forte HX molto speciale: HX deve essere un acido il cui

anione X^- non forma complessi con il metallo considerato, M. Fortunatamente questo speciale acido forte esiste, ed è l'acido perclorico, $HClO_4$. Il grosso anione perclorato, ClO_4^-, è incapace di complessare i cationi metallici, e i complessi dei metalli con il perclorato si possono a tutti gli effetti considerare inesistenti. In aggiunta, il perclorato è anche inattivo da un punto di vista redox, il che evita la possibile ossidazione del catione metallico o del legante in soluzioni molto acide. L'acido perclorico è in chimica di coordinazione un reagente insostituibile, poiché consente la manipolazione del pH delle soluzioni senza introdurre un anione che possa in qualche modo dar luogo a indesiderate reazioni collaterali di formazione di complessi o redox. Il meccanismo di formazione di complessi degli alogenuri si può osservare, senza le complicazioni introdotte dalle reazioni collaterali, aggiungendo alla soluzione del metallo e del legante un eccesso di acido perclorico. Per esempio in una soluzione 1 M di $HClO_4$ e che contenga variabili concentrazioni di mercurio (II) e cloruro, le uniche reazioni che hanno luogo sono le reazioni di formazione di complessi fra Hg^{2+} e Cl^-, a dispetto del fatto che Hg^{2+} forma idrossocomplessi

$$Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+ \qquad \beta_1 = 10^{7.07} \qquad (368)$$

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2 \qquad \beta_2 = 10^{13.98} \qquad (370)$$

$$Hg^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons HgCl_3^+ \qquad \beta_3 = 10^{14.7} \qquad (372)$$

$$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl4^+ \qquad \beta_4 = 10^{16.2} \qquad (374)$$

Meccanismo di formazione di complessi Hg(II)-Cl^-

$$Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)^+ \qquad \beta_1 = 10^{10.6} \qquad (376)$$

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2^+ \qquad \beta_2 = 10^{21.8} \qquad (378)$$

$$Hg^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_3^- \qquad \beta_3 = 10^{20.9} \qquad (380)$$

Meccanismo di idrolisi del mercurio(II)

estremamente stabili:

ii) La strategia di isolamento del meccanismo di formazione di complessi nel sistema M-L descritta sopra non è applicabile se non ad alcuni leganti particolari. La maggior parte dei leganti sono basi coniugate di acidi deboli (per esempio ammoniaca, etilendiammina etc.). L'acidificazione della soluzione con un eccesso di acido perclorico potrebbe servire ancora a sopprimere le reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi, ma sfortunatamente porta anche alla completa protonazione del legante, il che ovviamente risulta nella soppressione anche della reazione primaria (*i.e.* la reazione di formazione di complesso). Allora, sia sancito esplicitamente, i complessi di un metallo con leganti che sono basi coniugate di acidi deboli sono soppressi dall'aggiunta di un eccesso di acido forte.
Considera tuttavia gli equilibri di formazione di complessi fra il metallo M e il legante L in una soluzione il cui pH sia mantenuto costante con l'aggiunta di un appropriato tampone. Si possono raccogliere le concentrazioni delle numerose specie presenti in soluzione in tre gruppi:

a) In questo gruppo sono poste tutte le concentrazioni di specie che contengono il metallo, eccetto quelle che contengono contemporaneamente il metallo e il legante esterno considerato, L. Cioè in questo gruppo sono posti il metallo libero e tutti i suoi idrossocomplessi. Questo gruppo sarà indicato con M', a ricordare che contiene il metallo con tutti i prodotti di reazioni collaterali alla reazione primaria di formazione di complesso. La concentrazione [M'] è una <<concentrazione di gruppo>>, definita come la somma delle concentrazioni del metallo libero e dei prodotti collaterali, cioè:

$$[\mathrm{M'}] = [\mathrm{M}] + [\mathrm{MOH}] + [\mathrm{M(OH)_2}] + \ldots = [\mathrm{M}]\left(1 + \beta_1[\mathrm{OH}] + \beta_2[\mathrm{OH}]^2 + \ldots\ldots\right) = [\mathrm{M}]\alpha_{\mathrm{M}} \qquad (382)$$

b) In questo gruppo vengono raccolte tutte le specie che contengono il legante , L, eccetto le specie che contengono anche il metallo, M. Questo gruppo, indicato con L', contiene il legante libero e tutti i suoi prootti collaterali di protonazione. Si ha:

$$[\mathrm{L'}] = [\mathrm{L}] + [\mathrm{LH}] + [\mathrm{LH_2}] + \ldots = [\mathrm{L}]\left(1 + \beta_1[\mathrm{H^+}] + \beta_2[\mathrm{H^+}]^2 + \ldots\ldots\right) = [\mathrm{L}]\alpha_{\mathrm{L}} \qquad (384)$$

Nota che le costanti β che appaiono nella (384) sono le costanti di protonazione del legante.
c) In questo gruppo, per ciascuna specie ML_n, prodotta dalla reazione fra il metallo e il legante esterno secondo il meccanismo di reazione, vengono raccolte tutte le specie che contengono il metallo e il legante nel rapporto 1:*n*, indipendntemente se esse contengono altri leganti, nella fattispecie OH^-, oltre al legante primario, L. Quindi, applicando a tale gruppo il simbolo ML_n', si ha

$$[\mathrm{ML}_n{}'] = [\mathrm{ML}_n] + [\mathrm{ML}_n\mathrm{OH}] + [\mathrm{ML}_n(\mathrm{OH})_2] + \ldots = [\mathrm{ML}_n]\left(1 + \beta_{n1}[\mathrm{OH}] + \beta_{n2}[\mathrm{OH}]^2 + \ldots\ldots\right) = [\mathrm{ML}_n]\alpha_{\mathrm{ML}_n} \qquad ($$

Osserva che nella (390) le costanti β_{ni} sono le costanti di equilibrio delle reazioni in cui la specie mista, con *i* OH^-, è formata a partire dalla specie ML_n:

$$\mathrm{ML}_n + i\mathrm{OH}^- = \mathrm{ML}_n\mathrm{OH}_i \qquad \beta_{ni} = \frac{[\mathrm{ML}_n\mathrm{OH}_i]}{[\mathrm{ML}_n][\mathrm{OH}^-]^i} \qquad (400)$$

α_M, α_L e α_{ML_n} che appaiono nelle equazioni (382), (384) e (390) sono funzioni del pH e, rispettivamente, delle costanti di formazione degli idrossocomplessi, di protonazione del legante e delle costanti di formazione (400) dei complessi misti. A pH costante i coefficienti α sono costanti.
La generica reazione di formazione di complesso:

$M + nL = ML_n$ (402)

delinea sempre una distinzione fra metallo libero (M), legante libero (L) e complesso ML_n. In una soluzione, in cui vi sono altre reazioni oltre alla (402), i tre gruppi definiti sopra, M', L', ML', ripropongono in maniera generalizzata questa distinzione. Viene considerato <<metallo libero>> non solo l'acquoione, ma anche tutte le altre specie che comunque contengono il metallo non complessato con il legante primario, L. Analogamente viene considerato legante libero, non solo il legante L come tale, ma anche quello presente sotto altre forme, che non implichino la coordinazione con il metallo . Infine ML'_n è il complesso generalizzato, che fa riferimento a tutte le specie nella soluzione in cui *n* posizioni di coordinazione intorno al metallo sono occupate dal legante L, indipendentemente dall'occupazione degli altri *N-n* siti di coordinazione. Sulla scia della logica della reazione (402), che configura un processo in cui il metallo libero reagisce con il legante per produrre un complesso, si può configurare una reazione di formazione di complesso generalizzata, in cui le specie del gruppo M' reagiscono con

quelle del gruppo L' per produrre una specie del gruppo ML_n'. Un tale concetto di reazione di formazione di complesso è descritto dalla reazione:

$$M' + nL' = ML_n' \qquad (404)$$

La reazione (404) è un'idea di reazione di formazione di complesso meno precisa della reazione (402), poichè include tutti i processi che risultano nell'occupazione da parte del legante di *n* siti di coordinazione intorno al metallo, senza riguardo alla specifica forma chimica dei reagenti da cui un tale risultato viene prodotto. In assenza di reazioni collaterali le reazioni (402) e (404) sono identiche. Applicando questa idea generalizzata di reazione di formazione di complesso a tutte le reazioni del meccanismo di reazione di interesse si ha:

$$\left(\begin{array}{lll} M'+ L' \quad ML' & \beta_1' = \dfrac{[ML_1']}{[M'][L']^1} & (450) \\ M' + 2L' = ML_2' & \beta_2' = \dfrac{[ML_2']}{[M'][L']^2} & (460) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ M'+ nL' = ML_n' & \beta_n' = \dfrac{[ML_n']}{[M'][L']^n} & (470) \end{array}\right)$$

Nota che la struttura stechiometrica del meccanismo di reazione (450)-(470) è identica alla struttura stechiometrica del meccanismo di formazione di complessi scritto nella maniera canonica secondo le reazioni (362)-(366).
Ora considera l'espressione della costante di formazione, β_n, del complesso *n*-esimo, ML_n, ed una espressione analoga contenente al posto delle concentrazioni delle singole specie, [M], [L] e $[ML_n]$, le corrispondenti concentrazioni di gruppo segnate con l'apice. Cioè considera le correlazioni rappresentate nella Fig.A2:

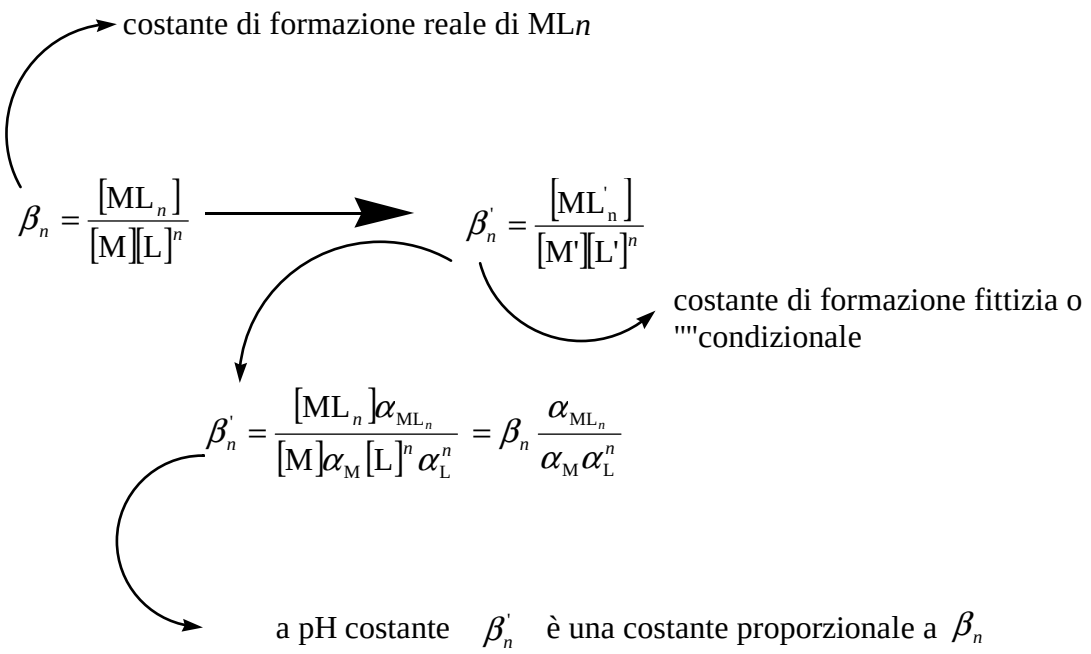


Fig.A2- Correlazione fra le costanti di formazione reali e le costanti di formazione condizionali a pH costante.

Si deve dedurre dalla Fig.A2 che le concentrazioni di gruppo (<<segnate>>) soddisfano, a pH costante, ad una relazione analoga alla legge di azione di massa per la reazione di formazione del complesso *n*-esimo, ma con una costante di formazione condizionale (<<segnata>>), dipendente dal pH, sostituita al posto della costante di formazione reale. La costante condizionale di formazione dell'*n*-esimo complesso è valutabile dalla costante di formazione reale e dal pH usando la relazione (410):

$$\beta_n^{'} = \frac{[\mathrm{ML}_n^{'}]}{[\mathrm{M}'][\mathrm{L}']^n} = \frac{[\mathrm{ML}_n]\alpha_{\mathrm{ML}_n}}{[\mathrm{M}]\alpha_{\mathrm{M}}[\mathrm{L}]^n\alpha_{\mathrm{L}}^n} = \beta_n \frac{\alpha_{\mathrm{ML}_n}}{\alpha_{\mathrm{M}}\alpha_{\mathrm{L}}^n} \qquad (410)$$

L'uso della (410) implica il calcolo dei coefficienti α, che sono espressi dalle relazioni:

$$\alpha_{\mathrm{M}} = \frac{[\mathrm{M}']}{[\mathrm{M}]} = 1 + \beta_1[\mathrm{OH}] + \beta_2[\mathrm{OH}]^2 + \ldots\ldots \qquad (420) \quad \beta_i = \text{costante di formazione dell'idrossocomplesso M(O}$$

$$\alpha_{\mathrm{L}} = \frac{[\mathrm{L}']}{[\mathrm{L}]} = 1 + \beta_1[\mathrm{H}^+] + \beta_2[\mathrm{H}^+]^2 + \ldots\ldots \qquad (430) \quad \beta_i = \text{costante di formazione (protonazione) di LH}_i$$

$$\alpha_{\mathrm{ML}_n} = \frac{[\mathrm{ML}_n^{'}]}{[\mathrm{ML}_n]} = 1 + \beta_{n1}[\mathrm{OH}] + \beta_{n2}[\mathrm{OH}]^2 + \ldots. \qquad (440) \quad \beta_{ni} = \text{costante di formazione di complessi misti di ML}$$

Il punto chiave di tutta la discussione è il seguente. A pH costante, il meccanismo di formazione di complessi espresso secondo le reazioni segnate (450)-(470), corredate delle corrispondenti costanti di formazione segnate, descrive gli equilibri di formazione di complessi in termini di concentrazioni di gruppo e, per definizione, non vi sono reazioni collaterali, le quali sono state incluse nella definizione delle concentrazioni di gruppo. Quindi sotto tali condizioni la soluzione può essere trattata, e le concentrazioni di gruppo calcolate, secondo lo schema di un puro meccanismo di formazione di complessi, senza le complicazioni introdotte dalle reazioni collaterali.
Infine con la presente strategia (pH = costante) non viene isolato il meccanismo di formazione di complessi in senso stretto, ma un super-meccanismo di formazione di complessi con la stessa struttura stechiometrica del meccanismo reale e con costanti di formazione condizionali al posto delle costanti di formazione reali. L'utilità di una tale strategia risulta dal fatto che i metodi chimici di analisi basati su reazioni di formazione di complessi vengono di norma eseguiti, per varie ragioni, tenendo uno stretto controllo del pH. Sotto tali condizioni le questioni di rilievo analitico, che di solito attengono alla resa delle reazioni di formazione di complessi, possono essere affrontate e risolte sulla base delle concentrazioni di gruppo, evitando le intricate questioni che sorgono quando l'analisi viene spinta al livello di singole specie. In pratica tutto ciò significa che le costanti e le concentrazioni segnate si usano, a pH costante, rispettivamente, come costanti di formazione reali e concentrazioni di singole specie, senza preoccuparsi del fatto che esse tali non sono. L'uso di questa strategia richiede che siano, al pH di interesse, valutate le costanti di formazioni condizionali, a partire dalle costanti di formazione reali e dai coefficienti α. Nota che dalle definizioni (420), (430) e (440) segue che tutti i coefficienti α sono maggiori o uguali a 1. Se al pH della soluzione tutti i coefficienti α sono unitari, allora le concentrazioni segnate coincidono con le concentrazioni non segnate, e le costanti condizionali coincidono con le costanti reali. A parte questo caso eccezionale, che in pratica è assai poco

probabile, le costanti condizionali risultano più basse delle costanti reali a causa delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi e di protonazione del legante, che aumentano rispettivamente i valori di α_M e α_L. Per contro le reazioni collaterale del prodotto della reazione, ML_n, producono un aumento delle costanti condizionali, aumentando il valore di α_{MLn}.
Se ciò è accettato senza ulteriori dimostrazioni noi possiamo convenire che, o attraverso l'aggiunta di un eccesso di acido perclorico, o mantenendo costante il pH, è possibile disconnettere le reazioni collaterali dalle reazioni di formazione di complesso. Nel primo caso la disconnessione è reale e nella soluzione non vi sono in effetti altre reazioni. Nel secondo caso la disconnessione è fittizia, nel senso che nella soluzione vi possono essere un gran numero di reazioni che hanno luogo contemporaneamente e che non sono di interesse analitico. A pH costante, le reazioni collaterali possono essere ignorate, e l'effetto di tutte le reazioni collaterali è riversato in una modifica delle costanti di formazione (al posto delle quali vanno usate le costanti condizionali), mentre la struttura stechiometrica del meccanismo di formazione di complessi resta invariata, a parte il fatto che le concentrazioni di gruppo vengono sostituite alle concentrazioni delle singole specie.
Un esempio può chiarire meglio il dispositivo alla base della seconda strategia.
Considera una soluzione in cui ad una certa concentrazione di Ag^+, sia stata aggiunta ammoniaca. In questa soluzione si formano i complessi amminici dell'argento:

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad (160) \qquad \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[NH_3][Ag^+]} = 10^{3.31}$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad (170) \qquad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2[Ag^+]} = 10^{7.22}$$

e quindi gli idrossocomplesssi:

$$Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons Ag(OH) \qquad (480) \qquad \beta_1 = \frac{[AgOH]}{[Ag^+][OH^-]} = 10^{2.0}$$

$$Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_2^- \qquad (490) \qquad \beta_2 = \frac{[Ag(OH)_2]}{[Ag^+][OH^-]^2} = 10^{3.99}$$

Infine l'ammoniaca può essere protonata ad ammonio:

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH^{4+} \qquad (500) \qquad \beta_1 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} = 10^{9.25}$$

Questo caso è stato scelto di proposito per la sua semplicità, in quanto l'argento ha un numero di coordinazione 2. Tuttavia nella soluzione vi sono 8 differenti concentrazioni di equilibrio incognite che devono essere valutate. Se alla soluzione viene aggiunto un tampone che mantiene, per esempio, un pH =11, e se noi solo siamo interessati a sapere quanto argento venga complessivamente trasformato in ciascuno dei due complessi amminici, allora possiamo condurre i calcoli ignorando sia la formazione di idrossocomplessi che la protonazione dell'ammoniaca. Ciò è formalmente fatto supponendo che nella soluzione le uniche due reazioni possibili siano:

$$\left(\begin{array}{lll} Ag' + NH_3' \rightleftharpoons Ag(NH_3)' & (510) & \beta_1^{'} = \dfrac{[AgNH_3^{'}]}{[Ag'][NH_3']} \\ \\ Ag' + 2NH_3' \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2' & (520) & \beta_2^{'} = \dfrac{[Ag(NH_3)_2^{'}]}{[Ag'][NH_3']^2} \end{array}\right)$$

Complessivamente, da questo approccio, risultano 4 concentrazioni di gruppo da valutare, e cioè [Ag'], [$AgNH_3$'], [$Ag(NH_3)_2$'] e [NH_3']. Dal valore di [$AgNH_3$'] e [$Ag(NH_3)_2$'] noi possiamo valutare il grado di conversione dell'argento nei rispettivi complessi amminici e questo è quanto interessa da un punto di vista analitico. Tuttavia per eseguire questo calcolo abbiamo disogno di valutare le costanti di equilibrio delle reazioni di formazione di complesso segnate, *i.e.* eq.(510) e (520). Usando le definizioni si ha:

$$\alpha_{Ag} = 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 = 1 + 10^2 * 10^{-3} + 10^{3.99} * 10^{-6} = 1.11 \qquad (530)$$

$$\alpha_{NH3} = 1 + \beta_1[H^+] = 1 + 10^{9.3} * 10^{-11} = 1.02 \qquad (540)$$

$$\alpha_{AgNH3} = \alpha_{Ag(NH3)2} = 1 \qquad (550)$$

Usando i valori calcolati in (530), (540) e (550), nella definizione di costanti condizionali (410), si ha:

$$\beta_1^{'} = \beta_n \frac{\alpha_{AgNH3}}{\alpha_{Ag}\alpha_{NH3}} = 10^{3.31} \frac{1}{1.11 * 1.02} = 10^{3.25} \qquad (560)$$

$$\beta_2^{'} = \beta_2 \frac{\alpha_{Ag(NH3)2}}{\alpha_{Ag}\alpha_{NH3}^2} = 10^{7.22} \frac{1}{1.11 * (1.02)^2} = 10^{7.16} \qquad (570)$$

Si può vedere che a pH=11 la reazione di protonazione dell'ammoniaca è quasi completamente soppressa, mentre la formazione di idrossocomplessi dell'argento non è trascurabile. Ciò risulta in una diminuzione, sebbene non drammatica, delle costanti condizionali rispetto alle costanti reali. Per trovare le concentrazioni segnate occorre ora risolvere il seguente sistema di quattro equazioni nelle quattro concentrazioni di gruppo incognite:

$$\frac{[AgNH_3']}{[Ag'][NH_3']} = 10^{3.25} \qquad (580)$$

$$\frac{[Ag(NH_3)_2']}{[Ag'][NH_3']^2} = 10^{7.16} \qquad (590)$$

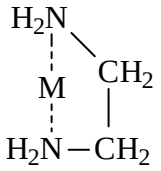
$$[Ag'] + [AgNH_3'] + [Ag(NH_3)_2'] = C_{Ag} \qquad (600)$$

$$[AgNH_3'] + 2[Ag(NH_3)_2'] + [NH_3'] = C_{NH3} \qquad (610)$$

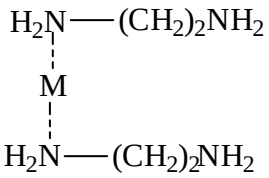
Nonostante il sistema considerato sia in assoluto il più semplice, in quanto si formano solo due ammino- e due idrosso-complessi, e il legante è solo una base monoprotica, mentre molti leganti importanti sono basi poliprotiche; e nonostante l'introduzione della condizione di un pH assegnato e costante, che consente l'uso delle concentrazioni di gruppo al posto delle concentrazioni di singole specie, noi ancora dobbiamo risolvere un sistema di quattro equazioni in quattro incognite per accertare il grado di complessazione dell'argento(I) da parte dell'ammoniaca , in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche, C_{Ag} e C_{NH3}.

A2.4-Dai Complicati Meccanimi di Reazione dei Leganti Monodentati ai Semplici Meccanismi dei Chelanti.

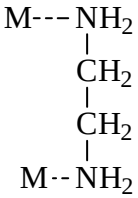
Un legante polidentato è un agente chimico che dispone in una singola molecola di due o più centri ricchi di elettroni in grado di formare legami di coordinazione. I centri di legame dei leganti polidentati sono atomi di ossigeno, azoto, zolfo, etc., e quindi della stessa natura di quelli dei leganti monodentati. Se i centri di coordinazione di un legante polidentato occupano posizioni appropriate entro la molecola del legante, in modo che essi possano, senza eccessive distorsioni, essere portati nelle posizioni geometricamente fisse di coordinazione intorno ad un singolo ione metallico, allora il legante polidentato è chiamato <<chelante>>. Grazie all'operare di un preciso principio termodinamico, un chelante impiega preferenzialmente i suoi siti di coordinazione per occupare le posizioni di coordinazione intorno ad un singolo catione metallico. L'alternativa possibile, e cioè che un legante polidentato impieghi i suoi centri di legame indipendentemente per coordinare cationi diversi (con la conseguente formazione di complessi polinucleari), è, per un chelante, entropicamente sfavorita.
Per esempio una molecola di etilendiammina, NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 (en), può in astratto utilizzare le due coppie di elettroni basiche degli atomi di azoto in differenti modi, come mostrato sotto:



A) en in funzione chelante con anello chelato a 5 membri



B) en come legante monodentato



C) en come legante a ponte fra due cationi

Tutti e tre i complessi (A), (B) e (C) realizzano due legami di coordinazione M-NH_2 di energia paragonabile, e da questo punto di vista uno si aspetterebbe che le soluzioni del catione

metallico, M, e di etilendiammina contengano una miscela di (A), (B) e (C). Tuttavia il complesso (A) è largamente favorito poiché la reazione:

$M + en = M(en)$ (A)

comporta una variazione di entropia più positiva che non le reazioni (B) e (C) :

$M + 2en = M(en)_2$ (B)

$2M + en = M_2(en)$ (C)

Ciò è perché la reazione (B) sottrae al disordine della soluzione una molecola di en, e la reazione (C) un catione M, in più rispetto alla reazione (A). Del resto due molecole di acqua coordinata sono liberate a seguito di ognuna di queste reazioni. Il risultato netto è che le reazioni (B) e (C) sono sostanzialmente proibite, e il chelato M(en) (o (A)) è l'unico complesso 1:1 trovato nelle soluzioni del metallo M e di etilendiammina.

Un complesso chelato inevitabilmente espone una struttura ciclica, ed è ben stipulato che gli anelli a cinque e a sei termini sono i più stabili. Ciò presume che gli atomi donatori della struttura del chelante siano seperati da tre o quattro legami. I leganti polidentati inorganici di solito non hanno dimensioni tali da soddisfare questa richiesta, e solo le molecole o ioni organici possono avere le dimensioni minime richieste per un efficace chelazione del metallo. Naturalmente è possibile immaginare strutture di leganti polidentati con diversi gruppi donatori, appropriatamente distanziati nella molecola, in grado di formare 3,4,5 etc., legami di coordinazione con lo stesso catione metallico. Tali complessi esibiscono strutture contenenti diversi anelli a cinque o a sei termini (fusi o interlocked). Benché ad un'attenta analisi i singoli legami di coordinazione presenti in un complesso chelato policiclico siano della stessa natura, e di energia paragonabile ai legami dei semplici leganti monodentati inorganici con lo stesso atomo donatore, due preminenti aspetti sono esibiti dai meccanismi di formazione di complessi che coinvolgono chelanti. Il primo è che il numero di complessi prodotti all'equilibrio diminuisce via via che aumenta il numero di gruppi donatori sul chelante. Così un chelante bidentato di norma forma al massimo *N*/2 differenti complessi, ed un tridentato solo *N*/3 etc. Al limite un chelante può essere in grado di occupare tutte le posizioni di coordinazione intorno al metallo, ed in tal caso verrebbe presumibilmente formata una sola specie di stechiometria 1:1 . Il secondo aspetto è che, poiché nella reazione di formazione del chelato 2, 3 … *N* legami di coordinazione sono formati contemporaneamente in un solo step, è possibile osservare valori delle costanti di formazione molto più elevati che non durante la formazione di complessi con leganti unidentati. In aggiunta <<l'effetto chelante>> anche opera nella direzione di un ulteriore aumento della stabilità dei complessi formati per reazione di un metallo con un agente chelante. Per esempio se si considera la reazione :

$Cu^{2+} + en = Cu(en)^{2+}$ $\beta_1 = [Cu(en)^{2+}]/[Cu^{2+}][en] = 10^{10.5}$

si troverà che la costante di formazione del complesso $Cu(en)^{2+}$ è $\beta_1 = 10^{10.5}$. Questa costante di formazione è ovviamente enormemente più grande della costante di formazione del complesso $Cu(NH_3)^{2+}$:

$Cu^{2+} + NH_3 = CuNH_3^{2+}$ $\beta_1 = [CuNH_3^{2+}]/[Cu^{2+}][NH_3] = 10^{6.76}$

con la stessa stechiometria, per via del fatto che in $Cu(en)^{2+}$ sono presenti due legami di coordinazione Cu-N mentre in $CuNH_3^{2+}$ ve ne è uno solo. Ma anche se si considera la diminuzione di energia libera della reazione:

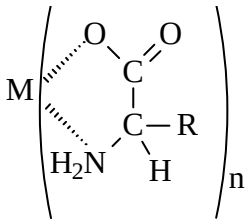
$Cu^{2+} + 2NH_3 = Cu(NH_3)_2^{2+}$ $\beta_2 = [Cu(NH_3)_2^{2+}]/[Cu^{2+}][NH_3]^2 = 10^{9.9}$

in cui sono formati due legami Cu-N , come nella reazione di formazione di $Cu(en)^{2+}$, si riscontrerà una diminuzione di energia libera maggiore nel caso della formazione di $Cu(en)^{2+}$, che non nel caso di $Cu(NH_3)_2^{2+}$. Questa diminuzione extra di energia libera, che si verifica per la formazione di un complesso con un chelante, rispetto ad un analogo complesso in cui lo stesso numero di legami è stabilito con un legante monodentato, recante lo stesso centro di coordinazione, è l'effetto chelante. In sintesi vi è un esteso sinergismo fra la semplificazione del meccanismo di formazione di complessi e l'aumento di stabilità dei complessi formati: i meccanismi di formazione di complessi di metalli con i chelanti espongono un numero inferiore di steps di complessazione, e costanti di formazioni più elevate, dei meccanismi di formazione di complessi con leganti monodentati.

Un generico chelante ha una struttura aperta e flessibile che gli consente di formare complessi, stabilizzati dall'effetto chelante, in pratica indipendentemente dalla natura del catione metallico e dalla geometria di coordinazione di quest'ultimo. Ne consegue che in genere i chelanti sono agenti complessanti scarsamente selettivi.

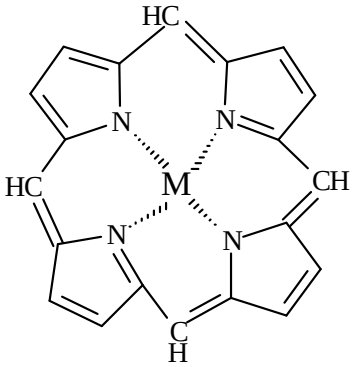
Per contro molti leganti naturali e specialmente biologici sono chelanti estremamente specializzati, e quasi sempre esibiscono un'elevata e talvolta estrema selettività verso un particolare metallo o gruppo di metalli. Ad un esame approfondito si trova che tali leganti invariabilmente esibiscono strutture estremamente rigide, con gli atomi donatori che occupano posizioni geometricamente fisse. I cationi metallici sono così discriminati in prima istanza sulla base della loro geometria di legame, che deve essere complementare a quella del sito di coordinazione del chelante, e poi eventualmente sulla base delle dimensioni; i cationi troppo voluminosi saranno incapaci di penetrare il sito di coordinazione, e quelli troppo piccoli non saranno legati stabilmente, in quanto i legami di coordinazione avranno lunghezze maggiori di quelle corrispondenti al minimo di energia. L'ingombro sterico nell'immediato intorno del sito di legame può produrre elementi complementari di selettività. La rigidità e la geometria del sito di coordinazione è riconosciuta come un importante elemento di reale e generale selettività di un chelante. In astratto sembra possibile progettare chelanti che esibiscano qualunque desiderato grado di selettività, e questo rappresenta un importante settore di ricerca della chimica di coordinazione.

Gli amminoacidi, $NH_2CHRCOOH$, che sono fra i più comuni chelanti incontrati nei sistemi naturali, sono chelanti bidentati che formano anelli eterociclici a cinque termini, e che sono in grado di complessare un gran numero di cationi.



Struttura del legame chelato di un generico amminoacido $RHCNH_2COO$

La maggior parte dei meccanismi di reazione degli amminoacidi con vari metalli espongono due o tre specie di stechiometria ML, ML_2 e ML_3. Per contro la porfirina, e i suoi derivati, offrono un esempio di chelante specializzato, capace di complessare solo un ristretto numero di cationi in grado di adattarsi al suo indeformabile sito di coordinazione. I leganti porfirinici costituiscono un gruppo di grande importanza nei sistemi biologici dove fungono da trasportatori di ioni specifici (ionofori):



Struttura di base di un chelato metallo porfirina che mette in evidenza
i quattro anelli a sei membri interlocked che sono trovati in un gran
di leganti porfirinici di origine biologica.

Il motivo di base dei complessi della porfirina, con quattro anelli a sei termini interlocked, può essere variamente modulato attraverso opportune sostituzioni sugli anelli pirrolici, o addirittura inglobato nella struttura di una proteina, originando un gran numero di chelanti dotati di eccellente selettività. Può essere una fertile strategia cercare ispirazione dalla struttura e dalla funzione dei chelanti naturali per progettare *ex novo* strutture di leganti che realizzano un desiderato obiettivo.

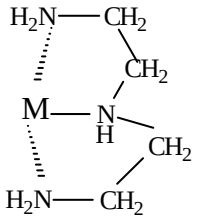
L'etilendiammina, en, è un chelante di sintesi che, come mostrato sopra, è in grado di coordinare un ampio numero di cationi attraverso la formazione di anelli eterociclici a cinque termini. Essa tuttavia è una base diprotica di forza paragonabile all'ammoniaca :

$en + H^+ = Hen^+$ $\qquad [Hen^+]/[H^+][en] = \beta_1 = 10^{9.9}$

$en + 2H^+ = H_2en^{2+}$ $\qquad [H_2en^{2+}]/[H^+]^2[en] = \beta_2 = 10^{16.9}$

e pertanto perde repentinamente le sue capacità complessanti in soluzioni anche debolmente acide.

Un vasto numero di chelanti multidentati possono essere sintetizzati legando tra di loro diverse unità en. La dietilentriammina (dien) contiene due unità en con un atomo di azoto in comune:

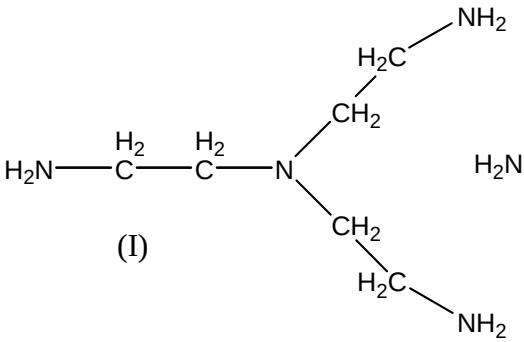


$H_2NCH_2CH_2NH\ CH_2CH_2NH_2$

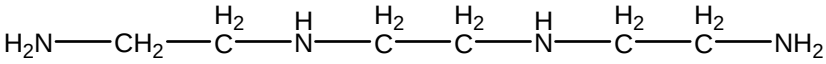
Dietilentriammina (dien)

La dien è una base triprotica, ed in linea di principio un legante tridentato in grado di formare complessi che contengono due anelli e cinque termini fusi.

Ci sono due alternative per aggiungere un'ulteriore unità en:



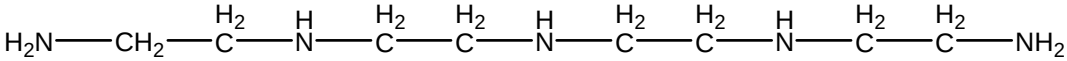
(I)



(II)

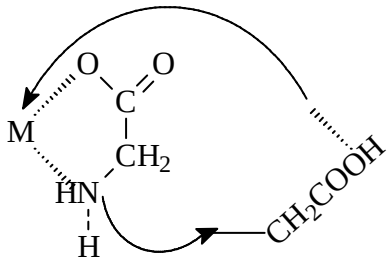
TRIEN

Questi due leganti possono essere descritti entrambi come <<trien>>, e sono in principio leganti tetradentati, che danno origine a meccanismi di reazione molto semplici, spesso riducibili a un solo complesso ML; per il Ni^{2+} tuttavia è stata riportata anche la specie $M(trien)_2$. Ci sono ancora due strutture che possono essere descritte come <<tetren>>. La tetraetilenepentammina (tetren) a struttura lineare (rappresentata sotto) contiene cinque gruppi coordinanti ed è quella più efficace



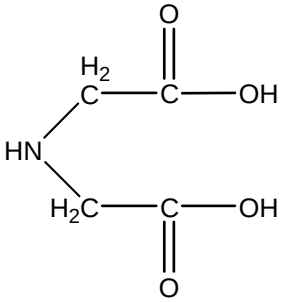
TETREN

In sintesi le poliammine sono forti coordinatori in grado di formare sistemi di anelli multipli, e dispiegano a pieno la loro forza nei riguardi dei cationi di transizione dipositivi, che sono acidi relativamente deboli (*i.e.* Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, e Hg^{2+}).
Un altro gruppo di chelanti si ottiene estendendo il motivo strutturale presente nell'amminoacido glicina. Qui, in maniera analoga alla serie delle polietilenammine, leganti in grado di formare più anelli eterociclici a cinque termini fusi si ottengono sostituendo gli atomi di idrogeno sull'azoto con radicali acetile $-CH_2COOH$:



estensione del motivo strutturale della glicina

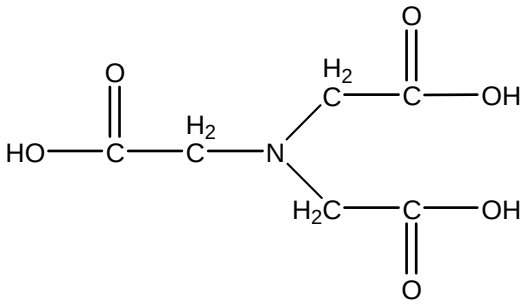
Il primo rappresentante di questa strategia è l'acido imminodiacetico (IDA), che è un legante tridentato di estremo interesse:



IDA (Acido Diimminodiacetico)

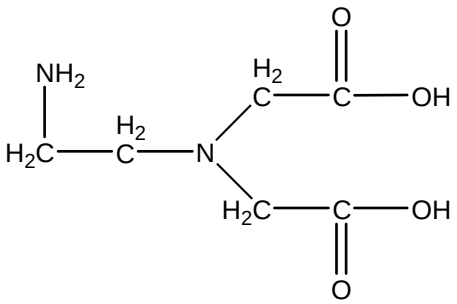
E' una base triprotonica, con costanti di protonazione $\beta_1 = 10^{9.8}$, $\beta_2 = 10^{12.6}$, $\beta_3 = 10^{14.5}$. L'IDA è un chelante in grado di complessare un vasto numero di cationi, dai voluminosi cationi dei

metalli alcalino terrosi fino ai piccoli e fortemente acidi cationi tripositivi dei metalli di transizione. I gruppi carbossilato sono solo debolmente basici e in tal modo la ubiquitaria reazione di protonazione e disattivazione del legante risulta molto ridimensionata.
L'acido trinilotriacetico presenta tre radicali $-CH_2COOH$ su un atomo di azoto:



Acido Trinitrilotriacetico (NTA)

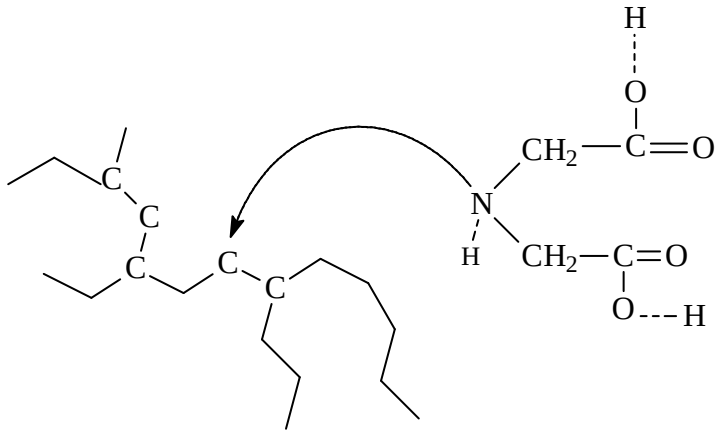
L'NTA estende il motivo strutturale dell'IDA. Questo è un chelante tetradentato, molto efficace, in grado di complessare praticamente tutti i cationi metallici.
Un chelante, che dovrebbe presentare sia le capacità coordinanti dell'IDA, che



Acido N-(2-Aminoetildiacetico)

dell'etilendiammina, è l'acido N-(2-Aminoetil)iminodiacetico, che corrisponde alla struttura

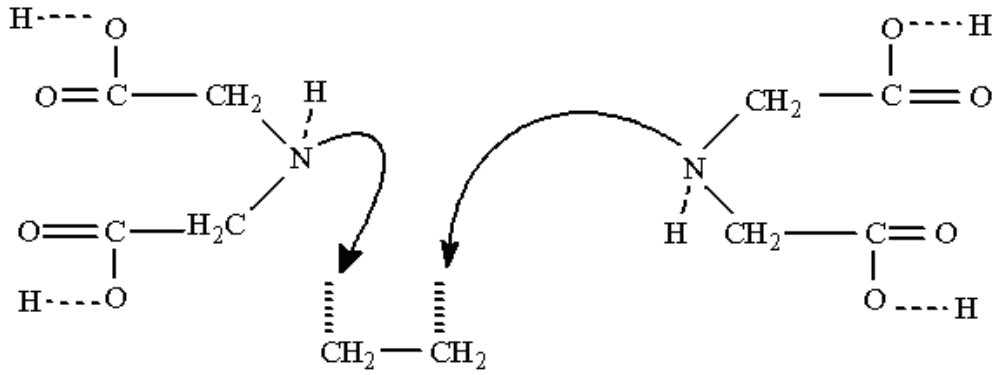
Tuttavia esso non sembra presentare particolari vantaggi rispetti alle polietilendiammine.
Una strategia che si è rivelata di successo consiste nel sintetizzare derivati dell'acido imminodiacetico (IDA), trasferendo il sito di legame dell'IDA in consciamente selezionate posizioni dello scheletro di atomi di carbonio di un gran numero di composti organici. Uno ,due o più gruppi imminodiacetici possono essere sostituiti producendo leganti pluridentati che sono potenti agenti chelanti. La struttura recante gruppi imminoacetici può essere progettata per conferire al legante che ne risulta le proprietà desiderate.



Sostituzione di gruppi imminodiacetici su una catena di atomi di carbonio

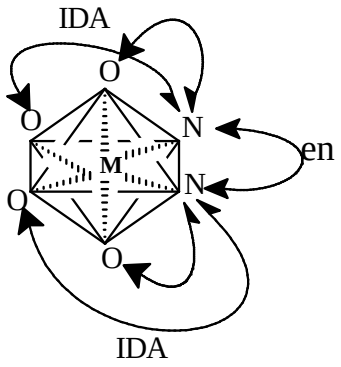
Il gruppo imminodiacetico è un chelante tridentato, e due gruppi imminodiacetici opportunamente distanziati e orientati l'uno rispetto all'altro danno origine ad un chelante

esadentato, che, in astratto, può essere in grado di occupare fino a sei posizioni di coordinazione intorno al metallo, e di sostenere meccanismi di reazione che presentano un solo complesso di stechiometria 1:1.
Il più semplice ed anche il più fortunato legante ottenuto da questa strategia è l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA), che è costituito da due gruppi imminodiacetici separati da due atomi di carbonio metilenici:



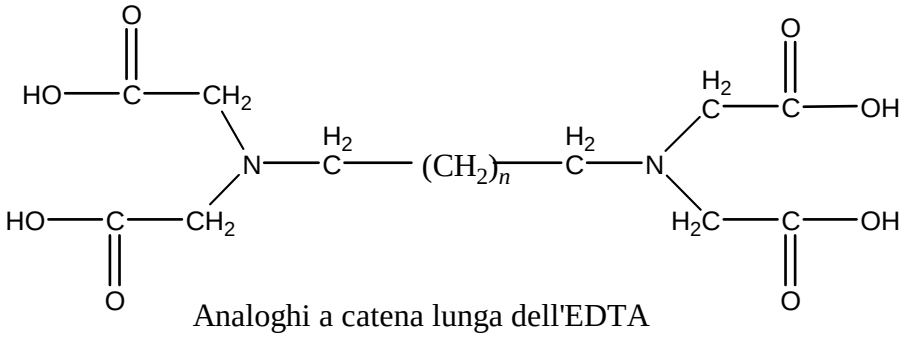
Sintesi dell'EDTA per sostituzione di due gruppi imminodiacetici sull'etilene

La ragione della grande efficienza di questo chelante risiede nella circostanza che esso sintetizza il motivo strutturale dell'IDA con quello dell'etilendiammina, come si può vedere dal fatto che gli atomi di azoto dell'EDTA sono situati l'uno rispetto all'altro come nell'etilendiammina. I complessi dell'EDTA sono costituiti da due gruppi di due anelli a cinque termini, che rappresentano il motivo strutturale dell'IDA. I quattro anelli sono quindi fusi in una singola struttura da un ulteriore anello a cinque termini, che coinvolge i due atomi di azoto, secondo il motivo strutturale presente nell'etilendiammina:



La logica strutturale dell' EDTA . Si osservi la formazion
di 5 anelli interlocked a 5 membri.

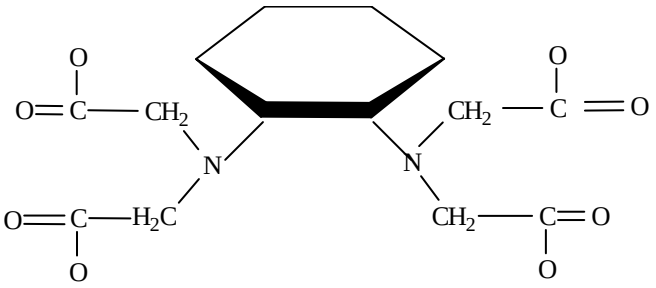
Aumentando la lunghezza della catena metilenica che separa i due gruppi imminodiacetici si può produrre una serie di leganti di formula generale:



Analoghi a catena lunga dell'EDTA

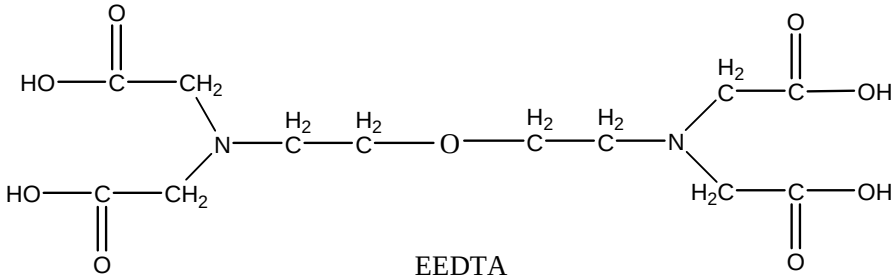
Il primo membro di questa serie , l'acido trimetilendinitrilotetracetico (TMDTA, n = 1), è molto simile all'EDTA, con la sola differenza che nella struttura dei complessi di questo legante l'anello a cinque membri dell'en, presente nell'EDTA, è sostituito dall'anello a sei membri della trimetilendiammina. Come facilmente prevedibile si osserva una graduale caduta della stabilità dei complessi per $n \geq 2$, poiché ciò richiede la chiusura di anelli con più di sei termini.

L'acido (1,2-cicloesilene)dinitrilotetracetico (CDTA) ha due gruppi imminodiacetici sull'anello del cicloesano, producendo una situazione che è molto simile a quella dell'EDTA, benché una certa rigidità ed ingombro strutturale sia introdotta dalla presenza dell'anello idrocarburico:

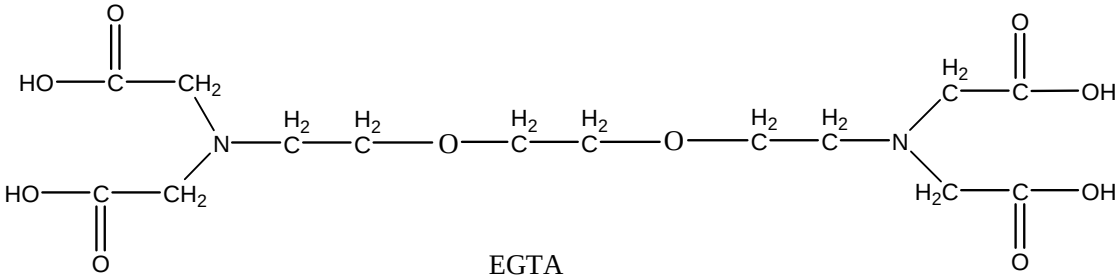


Sostituzione di due gruppi imminodiacetici su un anello di cicloesano che formalmente produce il CDTA
Sono possibili due forme cis e trans rispettivamente . La forma trans è il chelante più efficace.

E' stata studiata sia la forma *cis* che la forma *trans* del CDTA. Il *trans*-CDTA è uno dei più forti complessanti noti, mentre la forma *cis* è molto meno efficace, probabilmente a causa di una sfavorevole orientazione dei due gruppi imminodiacetici l'uno rispetto all'altro. Sono anche stati studiati gli analoghi del trans-CDTA, ottenuti dal ciclobutano e dal ciclopentano (CPDTA).
L'EEDTA e l'EGTA corrispondono alle strutture seguenti:

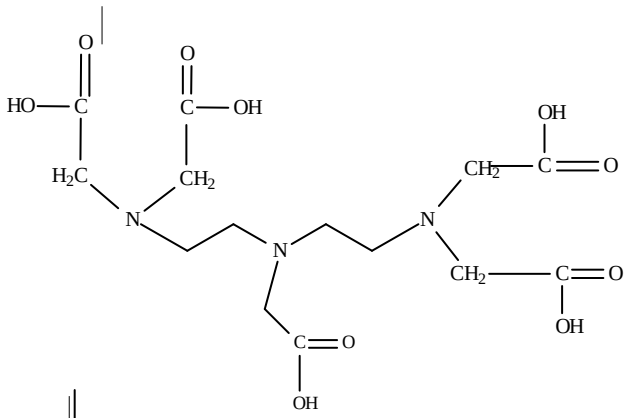


EEDTA

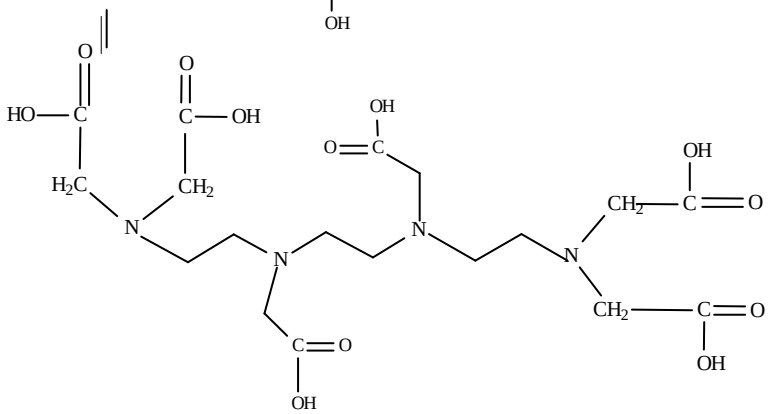


EGTA

Di questi, l'EGTA è quello più impiegato nella pratica. I tioanaloghi di EEDTA e di EGTA sono anche stati studiati, ma non sono di impiego comune nella pratica analitica.
Infine tra gli innumerevoli derivati dell'acido imminodiacetico è d'obbligo menzionare il DTPA e il TTHA che sono agenti complessante di estrema potenza:



DTPA



TTHA

DTPA = acido dietilenetrinitrilopentaacetico; TTHA = acido trietilenetetranitrilotetraacetico .

Di gran lunga il più noto e largamente usato dei derivati dell'acido imminodiacetico è l'EDTA, ma il trans CDTA , EGTA ed DTPA sono valide alternative. Tutti questi leganti sono acidi multiprotonici H_nL, con *n* variabile fra 4 e 6, ed in tal modo essi sono variamente protonati dipendentemente dal pH. Nella Fig.A3 sono raccolte le costanti di protonazione di $EDTA^{4-}$($\rightarrow H_6EDTA^{2+}$), $CDTA^{4-}$($\rightarrow H_5CDTA^{+}$) ,$EGTA^{4-}$ ($\rightarrow H_4EGTA$) e $DTPA^{5-}$($\rightarrow H_5DTPA$).

Costanti di protonazione dei 4 più comuni agenti chelanti impiegati nella pratica

$$L + nH^+ = LH_n \qquad \beta_n = \frac{[LH_n]}{[L][H^+]^n}$$

forma deprotonata	forma completam. protonata	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
$EDTA^{4+}$	H_6EDTA^{2+}	10.5	16.7	19.4	21.4	22.9	22.8
$CDTA^{4+}$	H_5CDTA^{+}	12.3	18.4	21.9	24.3	26	
$EGTA^{4+}$	H_4EGTA	9.4	18.2	20.9	22.9		
$DTPA^{5-}$	H_5DTPA	10.5	19.1	23.4	26.0	27.8	

Fig.A3
Costanti di protonazione dei chelanti multidentati di uso più comune.

I meccanismi di reazione di questi leganti con un gran numero di metalli sono estremamente semplici riducendosi, in ampi intervalli di pH, alla reazione :

$M + L \leftrightarrows ML$

Nel complesso ML il chelante occupa completamente la sfera di coordinazione del metallo. Tuttavia i singoli legami di coordinazione M-L sono gradualmente scissi all'aumentare dell'acidità della soluzione, con formazione di complessi protonati di stechiometria MHL, MH_2L, etc. In soluzioni molto basiche, OH^- è anche in grado di scindere uno o più legami M-L con formazione di specie basiche miste MOHL , $M(OH)_2L$,etc. Solo nel caso del TTHA, che chiaramente ha un numero di siti di coordinazione ampiamente in eccesso rispetto alle esigenze della maggior parte dei cationi, sono formate specie polinucleari di stechiometria M_2L.
Nella Tab.1 è riportata una selezione di dati di equilibrio per i complessi di numerosi metalli con EDTA , CDTA, EGTA e DTPA, che sono analiticamente i chelanti più interessanti di questo vasto gruppo. E' evidente dalla Tab. 1 che questi chelanti formano complessi stabili con praticamente tutti i cationi metallici, e la stabilità generalmente aumenta, *in primis,* all'aumentare della carica sul catione, e *in secundis* al diminuire del suo raggio ionico secondo uno schema ben collaudato. L'abilità dei leganti qui in discussione di complessare in maniera scarsamente selettiva quasi tutti i metalli è da un lato un fatto desiderabile, in quanto è in linea di principio possibile pensare allo sviluppo di determinazioni analitiche applicabili a tutti i metalli. L'aspetto negativo di questa diffusa capacità di complessazione è la scarsa selettività verso i metalli, che durante le applicazioni analitiche crea gravi problemi di interferenza fra cationi, in particolar modo fra quelli di carica e dimensione simile. Per esempio ognuno di questi leganti è perfettamente adatto per la determinazione di Ca o Mg in un campione, mediante una titolazione complessometrica, se presenti da soli. In una miscela di Ca e Mg sarà solo possibile determinare la somma di questi due metalli, a meno che uno dei due non venga preventivamente separato. Ciò dipende dal fatto che, benchè i complessi del Mg siano invariabilmente meno stabili di quelli del Ca, il gap fra le costanti di formazione non è sufficiente a consentire la determinazione separata dell'uno in presenza dell'altro. Da questo punto di vista il legante più promettente, nel particolare caso di calcio e magnesio, è l'EGTA, che esibisce una inusuale caduta della costante di formazione nel passare da Ca a Mg. Ciò fornisce una giustificazione per considerare un vasto numero di chelanti diversi dall'EDTA , che è il più largamente usato, nella speranza di svelare sporadici elementi di selettività, che

possano essere messi a profitto per semplificare la pratica analitica, evitando la necessità di ricorrere a lunghe separazioni.

Costanti di formazione di complessi di cationi metalli ci co EDTA, trans-CDTA, EGTA e DTPA. Lecostanti riportate hanno il seguente significato:

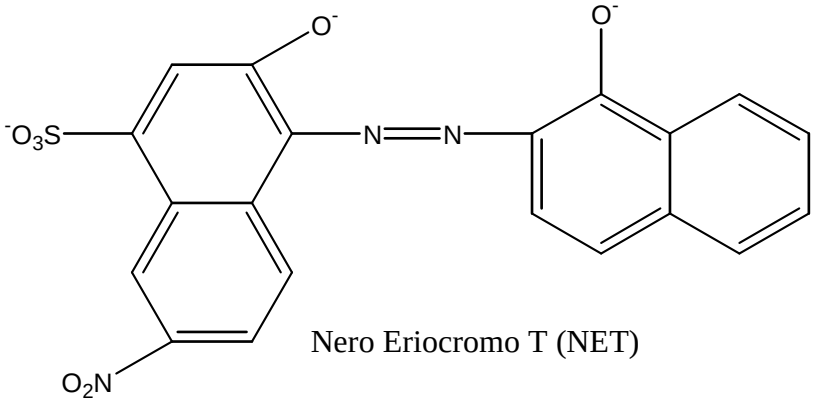
$M + L \rightleftharpoons ML \quad \beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \qquad ML + OH^- \rightleftharpoons MLOH \quad \beta_{MLOH} = \frac{[MLOH]}{[ML][OH]} \qquad ML + H^+ \rightleftharpoons MLH \quad \beta_{MLH} = \frac{[MLH]}{[ML][H^+]}$

Cationi	logβ EDTA			trans-CDTA			EGTA			DTPA		
	ML	MLH	MLOH	ML	MLH	MLOH	ML	MLH	MLOH	ML	MLH	MLOH
Li^+	2.79									3.1		
Na^+	1.64											
K^+	0.8											
Ag^+	7.32	6.01		9.0			6.9	7.5				
Tl^+	6.54	5.77		6.7			4.0	9.1				
Be^{2+}	9.2			11.51								
Mg^{2+}	8.83	3.85		11.05			5.3	7.6		9.3	7.0	
Ca^{2+}	10.69	3.18		13.2			10.9	3.8		10.8	6.1	
Sr^{2+}	8.68	3.93		10.6			8.4	5.3		9.7	5.4	
Ba^{2+}	7.86	7.57		8.7	6.9		8.3	5.3		8.8	5.4	
Mn^{2+}	13.81	3.1		17.43	2.8		12.2	4.1		15.5	4.4	
Fe^{2+}	14.27	2.75	4.93	18.9	2.7		11.8	4.3		16.5	5.3	5.0
Co^{2+}	16.26	3.0		19.6	2.9		12.4	5.0		19.2	4.9	
Ni^{2+}	18.52	3.2	1.8	20.2	2.7		13.5	5.1		20.2	5.7	
Cu^{2+}	18.7	3.0	2.5	22.0	3.1		17.6	4.3		21.4	4.8	
Zn^{2+}	16.5	3.0	2.1	19.4	2.9		12.7	5.0		18.3	5.6	
Cd^{2+}	16.4	2.9		19.9	3.0		16.5	3.5		19.1	4.2	
Hg^{2+}	21.5	3.1	4.9	24.9	3.1	3.5	23.0	3.1		26.5	4.2	
Sn^{2+}	18.3	2.5		17.8	3.1		18.7	2.7		20.7	4.1	
Pb^{2+}	17.9	2.8		20.2	2.8		14.6	5.2		18.7	4.5	
Sc^{3+}	23.1	2.0	3.3	26.1		2.6	18.2			24.4		
Y^{3+}	18.1			19.9	2.2		17.2			22.1	1.9	
La^{3+}	15.5	2.2		17.0	2.2		15.8			19.5	2.6	
Ce^{3+}	15.9			17.5			16.1			20.3		
Fe^{3+}	25.0	1.3	6.5	30.0		4.3	20.5			28.0	3.6	3.9
Co^{3+}	41.4	3.0										
Al^{3+}	16.5	2.5	8.2	19.6	2.3	6.2	13.9	4.0	5.2	18.7	4.3	6.6
Ga^{3+}	20.3	1.8	8.4	23.2	2.4	6.5				25.5	4.4	6.5
In^{3+}	25.0	1.5	5.4	28.8		5.0				29.0		2.1
Tl^{3+}	38.0		8.0	38.3						46.0		
Bi^{3+}	27.8	1.4	3.0	31.9	1.3	3.0				35.6	2.6	2.7
U^{4+}	25.7		9.3				27.6		9.2			
Th^{4+}	23.2	1.98	7	25.6	2.5	6.2				28.8	2.2	4.9

Tab1 Costanti di stabilità di complessi di EDTA, Trans-DCTA, EGTA, DTPA. I valori riportati sono i logaritmi delle costanti indicate.

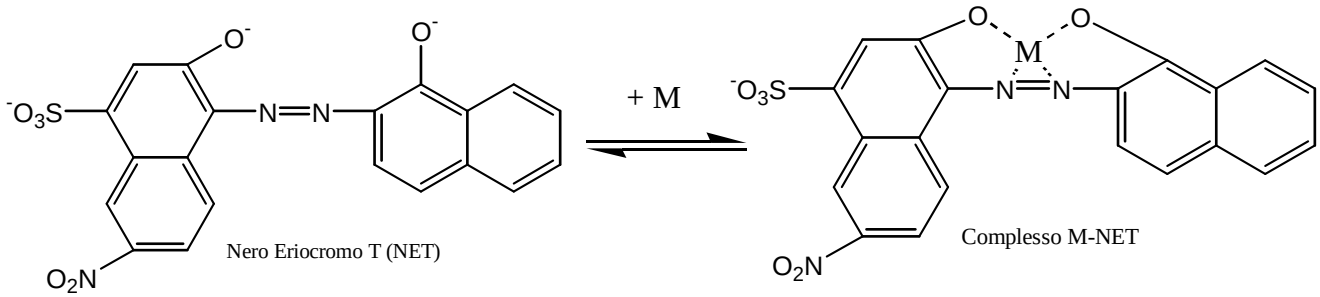
A3-INDICATORI METALLOCROMICI

Secondo la definizione, un indicatore metallocromico, In, è un agente chelante la cui forma libera (*i.e.* non complessata) ha un colore diverso dal complesso, MIn, che esso forma con un generico metallo M. In astratto, quindi, quando ad una soluzione contenente l'indicatore viene aggiunto il metallo, M, si osserverà un cambiamento di colore della soluzione, che passa dal colore di In al colore di MIn, nel momento in cui è stato aggiunto sufficiente metallo da trasformare l'indicatore, quasi completamente, nel corrispondente complesso MIn. Si può vedere che il meccanismo alla base del cambiamento di colore di un indicatore metallocromico è analogo al meccanismo di variazione del colore di un indicatore acido-base, con il metallo sostituito al posto del protone.
Per esempio un comune indicatore metallocromico, il Nero Eriocromo T (o NET), è un chelante che in soluzione alcalina corrisponde alla struttura:



Nero Eriocromo T (NET)

Il NET è capace di complessare diversi cationi, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, etc. La coordinazione del metallo via la reazione:



Nero Eriocromo T (NET)

Complesso M-NET

altera la struttura elettronica del NET e, conseguentemente, l'assorbimento di radiazione da parte del cromoforo. I complessi del NET assorbono nella regione di basse lunghezze d'onda del

visibile e sono invariabilmente di colore rosso. Il colore del NET libero dipende dal pH: a pH fra 7 e 11 le soluzioni di NET sono blu, per cui il passaggio dell'indicatore dalla forma libera alla forma complessata risulta in un netto viraggio dal blu al rosso.
Nella maggior parte dei casi di interesse pratico il meccanismo di formazione di complessi di un metallo con un indicatore metallocromico è assai semplice, e si riduce ad una singola reazione:

$$\mathrm{M} + \mathrm{In} = \mathrm{MIn} \qquad (620) \qquad \beta_1 = \frac{[\mathrm{MIn}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{In}]}$$

Riarrangiando la (620) nella forma:

$$\log\beta_1 = \mathrm{p[M]} + \log\frac{[\mathrm{MIn}]}{[\mathrm{In}]} \qquad (630)$$

si può vedere che quando uguali concentrazioni della forma complessata e della forma libera sono presenti nella soluzione, la concetrazione di equilibrio del metallo soddisfa la condizione :

$$\mathrm{p[M]}_{\mathrm{trans}} = \mathrm{pM}_{\mathrm{trans}} = \log\beta_1 \qquad (640)$$

pM_{trans} è detto punto di transizione, ed identifica la concenetrazione di equilibrio del metallo a cui si ha il passaggio dalla prevalenza della forma libera alla prevalenza della forma complessata dell'indicatore, con conseguente cambiamento di colore. A pM >pM_{trans} prevale la forma libera dell'indicatore, mentre a pM<pM_{trans} prevale la forma complessata. Se come al solito noi assumiamo semplificativamente che quando il rapporto:

$$\frac{[\mathrm{MIn}]}{[\mathrm{In}]} \geq 10$$

sia visibile solo il colore della forma complessata; mentre quando il rapporto:

$$\frac{[\mathrm{MIn}]}{[\mathrm{In}]} \leq 10$$

sia visibile solo il colore della forma libera, allora risulta che il completo viraggio dell'indicatore metallocromico avviene entro ±1 unità di pM intorno al punto di transizione. Poiché il pM_{trans} coincide con il logaritmo della costante di formazione del complesso metallo indicatore, log β_1, ne risulta che il viraggio dell'indicatore è regolato dalla stabilità del complesso metallo indicatore. Nel gergo degli indicatori metallocromici un indicatore che con un dato metallo forma un complesso più stabile rispetto ad un altro indicatore è detto più sensibile. Si può vedere che un indicatore di alta sensibilità ha pM_{trans} relativamente elevato, e il cambiamento di colore avviene a concentrazioni relativamente basse del metallo.
La trattazione dell'equilibrio metallo indicatore svolta sopra è alquanto astratta poiché considera la reazione di formazione del complesso metallo-indicatore isolata. La reazione metallo-indicatore è tuttavia affetta, come qualunque altra reazione di formazione di complesso, dalle complicazioni introdotte dalle reazioni collaterali. Un indicatore metallocromico è come tutti i chelanti una base multiprotonica, che può essere variamente protonata. La protonazione dell'indicatore è una reazione di complessazione del protone, che ha luogo sugli stessi siti basici, che vengono impiegati nella coordinazione del metallo. Da ciò segue che la protonazione dell'indicatore metallocromico può produrre, e di solito produce, una variazione di colore, che molto spesso è analoga alla variazione di colore prodotta dalla complessazione del metallo. Da questa circostanza conseguono tre fatti di rilievo:i) un

indicatore metallocromico è anche un indicatore acido base; ii) i colori fra cui avviene il viraggio dell'indicatore metallocromico dipendono dal pH (soprattutto il colore della forma libera dell'indicatore); ii) la resa della reazione di formazione del complesso metallo-indicatore dipende dal pH. Esaminiamo ciascuno di questi punti separatamente.
Nella Fig.A4 è presentato il diagramma logaritmico acido base del NET, il quale per protonazione agli atomi di ossigeno fenolici e al gruppo solfonico produce la forma neutra H_3NET, che peraltro esiste in concentrazioni apprezzabili soltanto in soluzioni molto acide (le costanti di protonazione sono $\beta_1=10^{11.6}$, $\beta_2= 10^{18.4}$, $\beta_3=10^{18.4}$). Nella Fig.A4 è presentato il diagramma logaritmico acido base del sistema $H_3NET/H_2NET^-/HNET^{2-}/NET^{3-}$.

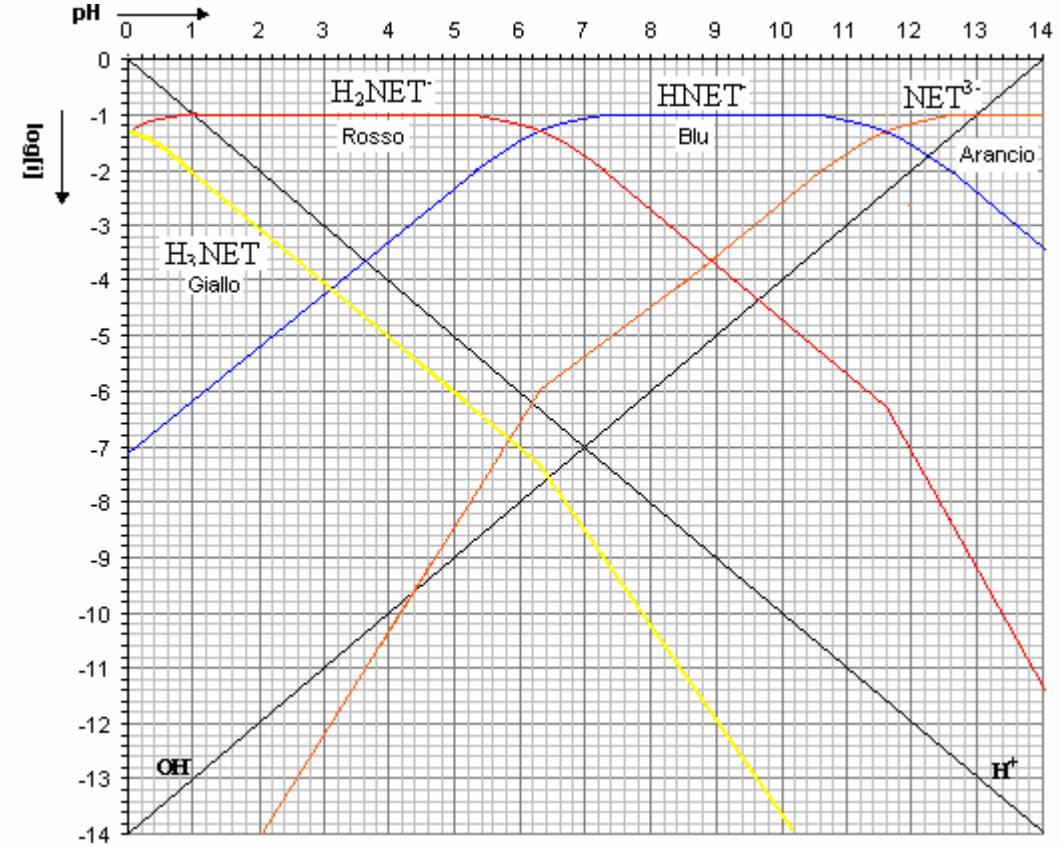


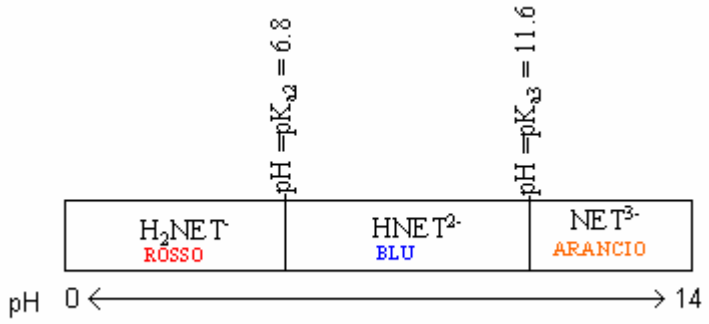
Fig.A4
Diagramma logaritmico acido-base dell'indicatore metallocromico H_3NET ($pK_{a1}=0$; $pK_{a2}=6.3$; $pK_{a3}=11.6$)

Si vede immediatamente che il NET è un indicatore acido-base con un primo intervallo di viraggio intorno a $pH_{trans}=6.3$ (dal rosso al blu) e un secondo intervallo di viraggio intorno a $pH_{trans}=11.6$ (dal blu all'arancio). Tenendo presente che i complessi Metallo-NET sono di colore rosso, risulta completamente apparente che, se la reazione metallo indicatore ha luogo a pH>12, si avrà un indefinito viraggio dall'arancio al rosso. Nella regione di pH fra 7 e 11 il viraggio è fra blu e rosso. In soluzione acida la formazione del complesso non produce alcuna variazione di colore, in quanto sia la forma libera che quella complessata sono dello stesso colore. E' evidente che il NET non è di alcuna utilità come indicatore metallocromico in soluzioni acide. La variazione di colore più netta si ha a pH fra 7 e 11, mentre a pH molto alcalini il cambiamento di colore è piuttosto vago. Da ciò si può dedurre che l'utilità di un indicatore metallocromico dipende fondamentalmente dal pH a cui è impiegato. Durante l'uso di un indicatore metallocromico è necessario preventivamente decidere, sulla base del colore dei complessi e delle varie forme dell'indicatore, in quale regione di pH l'indicatore può essere usato. Un diagramma logaritmico dell'indicatore metallocromico, come quello di Fig. A4 è

persino eccessivo per risolvere una tale questione, che può essere affrontata rapidamente con uno schema come quello di Fig.A5.

Fig.A5
Variazione dei colori con il grado di protonazione dell'indicatore metallocromico Nero Eriocromo T.

I dati necessari per costruire schemi come quello di Fig.A5 per un certo numero di indicatori di uso comune sono riportati nella Fig.A6.



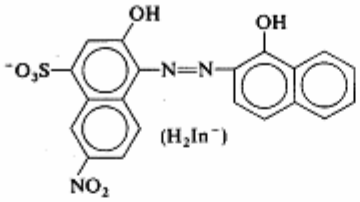
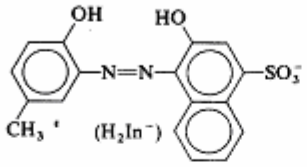
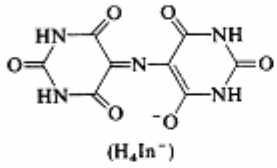
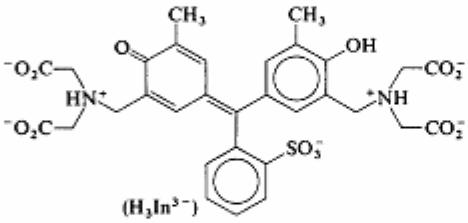
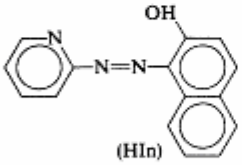
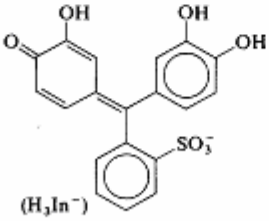
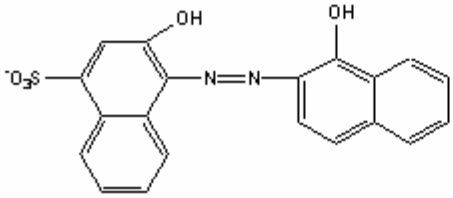
NOME	Struttura	costanti di dissociazione acida	colori delle varie forme protonate	Colore dei complessi
Nero Eriocromo T (NET)		$pK_2 = 6,3$ $pK_3 = 11,6$	H_2In^- – rosso HIn^{2-} – blu In^{3-} – arancione	Rosso vino
Calmagite		$pK_2 = 8,1$ $pK_3 = 12,4$	H_2In^- – rosso HIn^{2-} – blu In^{3-} – arancione	Rosso vino
Muresside		$pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 10,9$	H_4In^- – rosso-viola H_3In^{2-} – viola H_2In^{3-} – blu	Giallo con Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} Rosso con Ca^{2+}
Arancio Xilenolo		$pK_2 = 2,32$ $pK_3 = 2,85$ $pK_4 = 6,70$ $pK_5 = 10,47$ $pK_6 = 12,23$	H_5In^- – giallo H_4In^{2-} – giallo H_3In^{3-} – giallo H_2In^{4-} – viola HIn^{5-} – viola In^{6-} – viola	Rosso
Piridilazonaftolo (PAN)		$pK_a = 12,3$	HIn – arancione-rosso In^- – rosa	Rosso
Violetto di Pirocatechina		$pK_1 = 0,2$ $pK_2 = 7,8$ $pK_3 = 9,8$ $pK_4 = 11,7$	H_4In – rosso H_3In^- – giallo H_2In^{2-} – viola HIn^{3-} – rosso-porpora	Blu
Calcon		$pK_1 = 1$ $pK_2 = 7.3$ $pK_3 = 13.5$	H_2In^- – rosso HIn^{2-} – blu In^{3-} – rosa	Rosa

Fig.A6- Principali caratteristiche di alcuni degli indicatori metallocromici più comuni.

In un certo numero di casi la formazione di complessi misti dei metalli con l'indicatore e OH^- (complessi basici) provoca una dipendenza dal pH anche del colore del complesso. Deve risultare da quanto esposto che l'uso di un indicatore metallocromico richiede un certo numero di informazioni, che non possono essere riassunte in un singolo parametro come nel caso di altri tipi di indicatori.
Ad ogni selezionato pH vi è un effetto sulla resa della reazione di formazione del complesso metallo-indicatore da parte delle reazioni collaterali del metallo, del legante ed eventualmente del complesso M-In, secondo quanto è stato detto in precedenza per la generale reazione di formazione di complesso. Anzi questo è un caso particolarmente favorevole per illustrare l'utilità delle concentrazioni di gruppo introdotte precedentemente. Qui noi siamo proprio interessati a conoscere, sotto determinate condizioni di pH, in che misura M', cioè le specie che appartengono al gruppo comprendente l'acquocatione e gli idrossocomplessi, sia trasformato in MIn', cioè in specie complesse metallo-indicatore, per reazione con le specie del gruppo In', cioè con le varie specie corrispondenti a diversi livelli di protonazione del legante. I dettagli delle reazioni sono ininfluenti poichè il colore della soluzione dipende dal rapporto:

$$\frac{[MIn']}{[In']} \qquad (645)$$

Applicando la strategia precedentemente sviluppata per isolare un meccanismo di reazione a pH controllato, e ragionando esclusivamente in termini di concentrazioni di gruppo risulta quanto segue.
La reazione metallo-indicatore, ad un dato pH, è:

$$M'+In' = MIn' \qquad (650) \qquad \beta_1' = \frac{[MIn']}{[M'][In']}$$

La costante condizionale del complesso metallo indicatore si calcola dalla relazione:

$$\beta_1' = \beta_1 \frac{\alpha_{MIn}}{\alpha_M \alpha_{In}} \qquad (660)$$

in cui :

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + ... \qquad (680) \quad \beta_i = \text{cos tan te di formazione dell'idrossocomplesso M(}$$

$$\alpha_{In} = \frac{[In']}{[In]} = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + ... \qquad (690) \quad \beta_i = i - \text{esima costante di protonazione di In}$$

$$\alpha_{MIn} = \frac{[MIn']}{[MIn]} = 1 \qquad (700) \ \text{per semplicità si assume che non vi siano altri complessi oltre}$$

Riarrangiando la (650) si ha ora:

$$p[M'] = \log \beta_1' + \log \frac{[MIn']}{[In']} \qquad (710)$$

Come è stato detto precedentemente il pH deve essere scelto in modo che il colore di In' sia diverso da quello delle specie comprese nel gruppo MIn'(che sotto l'assunzione fatta è una soltanto). Se così stanno le cose, il passaggio dalla prevalenza di In' a quella di MIn' e la conseguente variazione di colore si osserva quando [M'] ha raggiunto il valore dato dalla (720):

$$p[M]'_{trans} = pM'_{trans} = \log \beta_1' \qquad (720)$$

Quindi la sensibilità di un indicatore dipende dalla costante condizionale di formazione del complesso metallo- indicatore al pH a cui esso è impiegato. Nota che ciò è sostanzialmente diverso da quello che avviene per un indicatore acido base, per cui il pH_{trans} è fissato ad un definito ed invariabile valore per ciascun indicatore. Il punto di transizione
di un indicatore metallocromico, espresso da pM'_{trans}, dipende dal pH a cui è condotta la reazione metallo-indicatore, Infatti pM'_{trans} coincide con il logaritmo della costante condizionale di formazione del complesso metallo-indicatore,

calcolata al pH della soluzione. L'utilità del trattamento sopra presentato risulta dalla circostanza che per l'uso pratico
di un indicatore metallocromico è solo richiesto il valore di pM'_{trans}, e quindi in definitiva la capacità di calcolare la costante condizionale del complesso metallo-indicatore sotto determinate condizioni.

Considera la situazione in cui il Nero Eriocromo T è usato come indicatore per il magnesio, Mg^{2+}. La costante di formazione del complesso MgNET è:

$$Mg^{2+} + NET^{3-} = MgNET^{-} \qquad (730) \qquad \beta_1 = \frac{[MgNET^{-}]}{[Mg^{2+}][NET^{3-}]} = 10^{7.0}$$

Poiché il complesso MgNET è di colore rosso, l'uso del NET come indicatore del magnesio è ragionevole solo nell'intervallo di pH fra 7 e 11. Supponi che con un tampone NH_3/NH_4^+ sia imposto alla soluzione pH=10. Si vede dal diagramma di Fig.A5 che al pH scelto il colore della soluzione vira dal blu dell'indicatore libero ($HNET^{2-}$) al rosso di MgNET. Passando alle concentrazioni di gruppo, la reazione metallo indicatore si scrive:

$$Mg' + NET' = MgNET' \qquad (740) \qquad \beta_1' = \frac{[MgNET']}{[Mg'][NET']}$$

Per calcolare la costante di equilibrio condizionale occorre conoscere le costanti di protonazione dell'indicatore, il meccanismo di idrolisi del magnesio e le costanti di eventuali reazioni collaterali del complesso $MgNET^-$, come, per esempio, la formazione di complessi basici MgOHNET o complessi acidi MgHNET. In questo caso si può assumere che l'unico complesso formato fra il metallo e l'indicatore sia il complesso $MgNET^-$. Poiché non vi sono reazioni collaterali del complesso allora:

$$\alpha_{MgNET} = \frac{[MNET']}{[MNET]} = 1 \qquad (750)$$

Per le reazioni di protonazione del NET si ha (eq.(690)):

$$\alpha_{NET} = \frac{[NET']}{[NET]} = 1 + 10^{11.6}10^{-10} + 10^{18.4}(10^{-10})^2 + .10^{18.4}(10^{-10})^3 = 1 + 39.8 + 0.025 = 40.8 \qquad (760)$$

Il magnesio forma deboli idrossocomplessi, ed è riportata una sola specie di composizione $MgOH^+$:

$$Mg^{2+} + OH^- = MgOH^+ \qquad (770) \qquad \beta_1 = \frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}][OH^-]} = 10^{2.58}$$

Allora dall'eq.(680)

$$\alpha_{Mg} = \frac{[Mg']}{[Mg^{2+}]} = 1 + 10^{2.58} * 10^{-4} = 1.04 \qquad (780)$$

Con i valori dei coefficienti α valutati sopra e dalla (660) si ha :

$$\beta_1^{'} = \beta_1 \frac{\alpha_{\mathrm{MgNET}}}{\alpha_{\mathrm{Mg}}\alpha_{\mathrm{NET}}} = 10^{7.0} \frac{1}{1.04 * 40.8} = 10^{5.3} \qquad (790)$$

Dalla (790) risulta che se il NET è usato come indicatore del magnesio a pH=10 il punto di transizione è:

$$\mathrm{p\,M}^{'}_{\mathrm{trans}} = \log \beta_1' = 5.3 \qquad (800)$$

Si può giudicare dalla (800) che, a causa principalmente delle reazioni di protonazione dell'indicatore (in questo particolare caso l'idrolisi del metallo è molto limitata ed ha un effetto secondario), il NET è un indicatore di sensibilità molto più bassa di quello che si poteva giudicare dal valore della costante di formazione di $MgNET^-$ (*i.e.* 10^7).
Nella Fig.A6 è mostrata la sensibilità del Nerio Eriocromo T per il magnesio in funzione del pH.

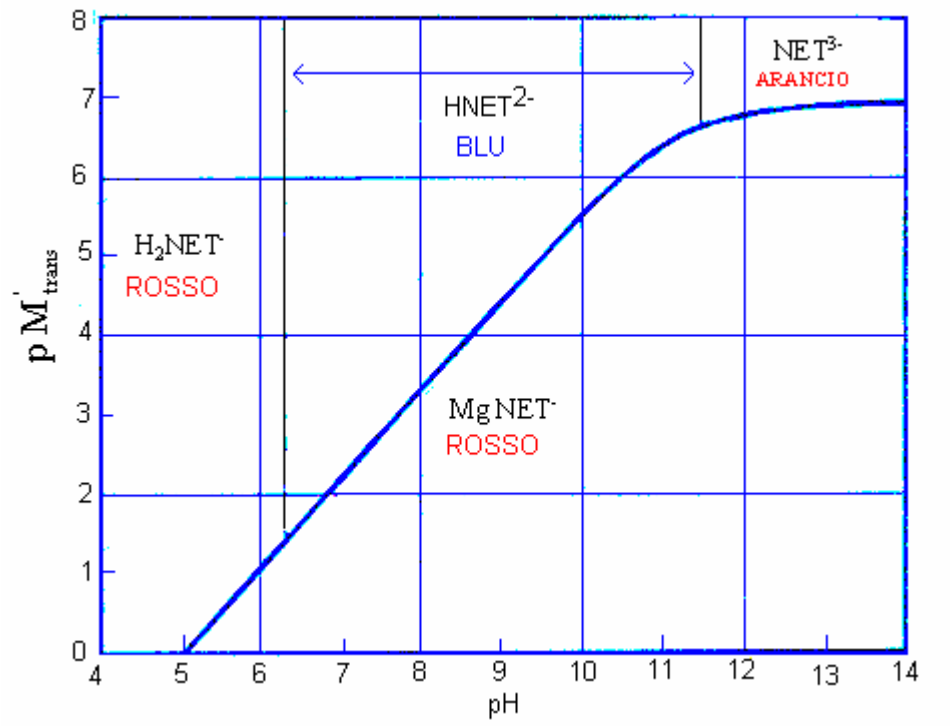


Fig.A6
Sensibilità
dell'indicatore NET per
il magnesio a vari pH.

La sensibilità (*i.e.* pM'_{trans}) diminuisce all'aumentare dell'acidità della soluzione a causa delle reazioni di protonazione dell'indicatore. Questo è un andamento che si verifica con tutti gli indicatori metallocromici. La sensibilità del NET per il magnesio è massima a pH maggiori di circa 12, ma qui l'indicatore non può essere usato a causa di un viraggio difficile da apprezzare a causa della somiglianza dei colori della forma libera e complessata del NET. Per molti metalli, che sono più fortemente idrolizzati del magnesio, la sensibilità degli indicatori metallocromici declina anche in soluzione alcalina. La curva di sensibilità è di solito dotata di un massimo a pH intermedi. L'uso degli indicatori metallocromici con metalli diversi dagli alcalino-terrosi introduce delle modifiche nel calcolo dalla sensibilità dell'indicatore. Quando un indicatore metallocromico è impiegato per rivelare i cationi dei metalli di transizione, come Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, etc., in una soluzione tamponata ad un definito pH con un tampone acido-base, il

metallo è coinvolto non solo negli ubiquitari equilibri collaterali di formazione di idrossocomplessi, ma anche in equilibri collaterali di formazione di complessi con i componenti del tampone. Ciò sostanzialmente implica una modifica nel calcolo di α_M, che è necessario per calcolare la costante condizionale di formazione del complesso Metallo-Indicatore. In tali casi la costante condizionale dipende sia dalla natura che dalla concentrazione del tampone impiegato per mantenere il pH al valore desiderato. Sotto queste circostanze occorre dedicare la dovuta attenzione anche alla scelta del tampone. Questo problema non sorge con i metalli alcalino-terrosi che non formano in genere complessi stabili con i componenti dei comuni tamponi di pH. Le modifiche necessarie nella procedura di calcolo della sensibilità dell'indicatore può essere illustrata dalla valutazione della sensibilità del Nero Eriocromo T verso lo zinco in una soluzione tamponata a pH=9.3, con un tampone 0.1M NH_3/0.1 M NH_4^+.
Il complesso, di colore rosso del NET con lo zinco è formato via la reazione:

$$Zn^{2+} + NET^{3-} = ZnNET^{-} \qquad (810) \qquad \beta_1 = \frac{[ZnNET^-]}{[Zn^{2+}][NET^{3-}]} = 10^{12.3}$$

E la costante contizionale della reazione:

$$Zn' + NET' = ZnNET' \qquad (820) \qquad \beta_1^{'} = \frac{[ZnNET']}{[Zn'][NET']}$$

deve essere valutata dalla relazione:

$$\beta_1^{'} = 10^{12.3} \frac{\alpha_{ZnNET}}{\alpha_{Zn}\alpha_{NET}} \qquad (830)$$

Non vi è alcuna variazione in questo problema per quanto attiene alla valutazione di α_{ZnNET}, che come precedentemete è assunto unitario; né vi è alcuna variazione per quel che riguarda il calcolo di α_{NET}, che è valutato nel solito modo tenendo conto che il pH della soluzione è 9.3. Si ha applicando la (690):

$$\alpha_{NET} = \frac{[NET']}{[NET]} = 1 + 10^{11.6}10^{-9.3} + 10^{18.4}(10^{-9.3})^2 + .10^{18.4}(10^{-9.3})^3 = 1 + 199.5 + 0.0 = 200.5 \qquad (840)$$

La concentrazione di gruppo [Zn'] è ora così composta:

$[Zn'] = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$ (850)

Di qui :

$$\alpha_{Zn(OH,NH3)} = \frac{[Zn']}{[Zn]} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4 + \beta_1^{NH3}[NH_3] + \beta_2^{NH3}[NH_3]^2 + \beta_3^{NH3}[NH_3]^3 + \beta_4^{NH3}[NH_3]^4$$

Si può vedere dalla (860) che in pratica:

$$\alpha_{Zn(OH,NH3)} = \alpha_{Zn(OH)} + \alpha_{Zn(NH3)} \qquad (870)$$

Cioè il coefficiente α dovuto alle reazioni collaterali e contemporanee di formazione di complessi con due leganti diversi, è la somma dei corrispondenti coefficienti ottenuti considerando ciascun gruppo di reazioni collaterali autonomamente. A parte ciò, inserendo gli appropriati valori delle costanti di formazione dei complessi Zn-OH e Zn-NH_3 nella (860), e tenendo presente che $[OH^-] = 10^{-4.7}$ M e $[NH_3]$= 0.1 M , si ha:

$$\alpha_{Zn(OH,NH3)} = \frac{[Zn']}{[Zn]} = 1 + 10^{5}10^{-4.7} + 10^{11.1}(10^{-4.7})^2 + 10^{13.6}(10^{-4.7})^3 + 10^{14.8}(10^{-4.7})^4 +$$

$$+10^{2.28}(0.1) + 10^{4.50}(0.1)^2 + 10^{6.86}(0.1)^3 + 10^{8.89}(0.1)^4 = 10^{4.58} \qquad (870)$$

Si può giudicare che la reazione collaterale di formazione di amminocomplessi produce un enorme valore di α_M, il che deprime la resa della reazione di formazione del complesso metallo indicatore. Infatti usando i valori di α fin qui calcolati nella relazione (830) si ha :

$$\beta_1' = 10^{12.3}\frac{1}{200.5 * 10^{4.58}} = 10^{5.5} = pZn'_{trans} \qquad (880)$$

Da questo calcolo si può giudicare che la presenza di 0.1 M ammoniaca nella soluzione ostacola la reazione dello zinco con l'indicatore e ne deprime la sensibilità di circa 7 ordini di grandezza. Concentrazioni di ammoniaca più alte di 0.1 M deprimono ulteriormente la sensibilità. In una soluzione in cui l'ammoniaca è 1 M probabilmente il complesso ZnNET non si forma affatto, se non in un largo eccesso di zinco. E' facile concludere che il NET può essere usato come indicatore dello zinco solo se l'ammoniaca è al di sotto di 0.1 M e se non è richiesto un indicatore di elevata sensibilità. Nota infine che nonostante la costante di formazione del complesso MgNET sia oltre 5 ordini di grandezza più bassa di quella del complesso ZnNET, in ambiente ammoniacale il NET ha sensibilità paragonabili per Zn^{2+} e Mg^{2+}.

PARTE-B-TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE CON EDTA

B1-PREMESSA

Tutte le titolazioni a scopi analitici sono fondate su una reazione che provoca la scomparsa dell'analita dalla soluzione titolata durante l'aggiunta del titolante. Poichè l'aggiunta di un appropriato legante ad un campione che contiene un catione di un metallo provoca la scomparsa del catione dalla soluzione, una reazione di formazione di complesso può costituire la base di una <<titolazione complessometrica>>. S'intende che una titolazione complessometrica può servire ugualmente bene per la determinazione di un legante, per titolazione con una soluzione standard di un catione metallico, ma questo modo di titolazione è usato solo sporadicamente.
Di fatto la titolazione di un catione metallico con un legante è praticabile se sono soddisfatte tre condizioni: i) è disponibile un metodo per indicare la scomparsa dello ione metallico dalla soluzione; ii) la reazione di formazione di complesso è stechiometrica; iii) la reazione è sufficientemente rapida. Il decorso di una titolazione complessometrica è descritto da una curva di titolazione, che è il grafico della concentrazione dell'analita, nella soluzione titolata, in

funzione del volume di titolante aggiunto. Durante una titolazione complessometrica l'aggiunta del titolante alla soluzione del catione metallico M^{z+} (o M) provoca una variazione della sua concentrazione, $[M^{z+}]$, di diversi ordini di grandezza, ed è quindi pratica generale riportare, nel grafico della curva di titolazione, pM (= - log$[M^{z+}]$) in funzione del volume di titolante, V_t. Questa è la stessa pratica impiegata per le curve di titolazione acido-base e redox, in cui, rispettivamente, pH e pE sono riportati in funzione di V_t.
Una titolazione complessometrica può essere eseguita in maniera soddisfacente se nella curva di titolazione vi è un punto in cui la concentrazione del metallo varia in maniera repentina (il metallo scompare pressochè completamente dalla soluzione) per aggiunta di un piccolo volume di titolante. Il punto di massima pendenza della curva di titolazione individua il <<punto equivalente>>, dove esiste una relazione semplice fra il numero di moli del titolato e del titolante, che dipende dalla stechiometria del complesso formato nella reazione titolato-titolante. I calcoli standard dell'analisi volumetrica consentono di ricavare il numero di moli di analita nella soluzione titolata dal numero di moli di titolante aggiunti fino al punto equivalente.
Le titolazioni complessometriche in cui il titolante è un agente chelante in grado di occupare numerose posizioni di coordinazione intorno al metallo titolato sono più convenienti delle titolazioni con leganti monodentati. Un agente chelante (nella fattispecie l'EDTA) viene indicato nelle formule e nelle equazioni con la lettera <<Y>> (se è necessario specificare la carica o il grado di protonazione si usano le normali convenzioni, cioè H_nY,…..Y^{n-}); mentre un generico legante monodentato è indicato con la lettera <<L>>. Considera il caso ipotetico della titolazione di un metallo M, alternativamente con un legante monodentato L, e con un chelante Y. Assumi per semplicità che il meccanismo di formazione di complessi di M con L sia costituito da solo due reazioni :

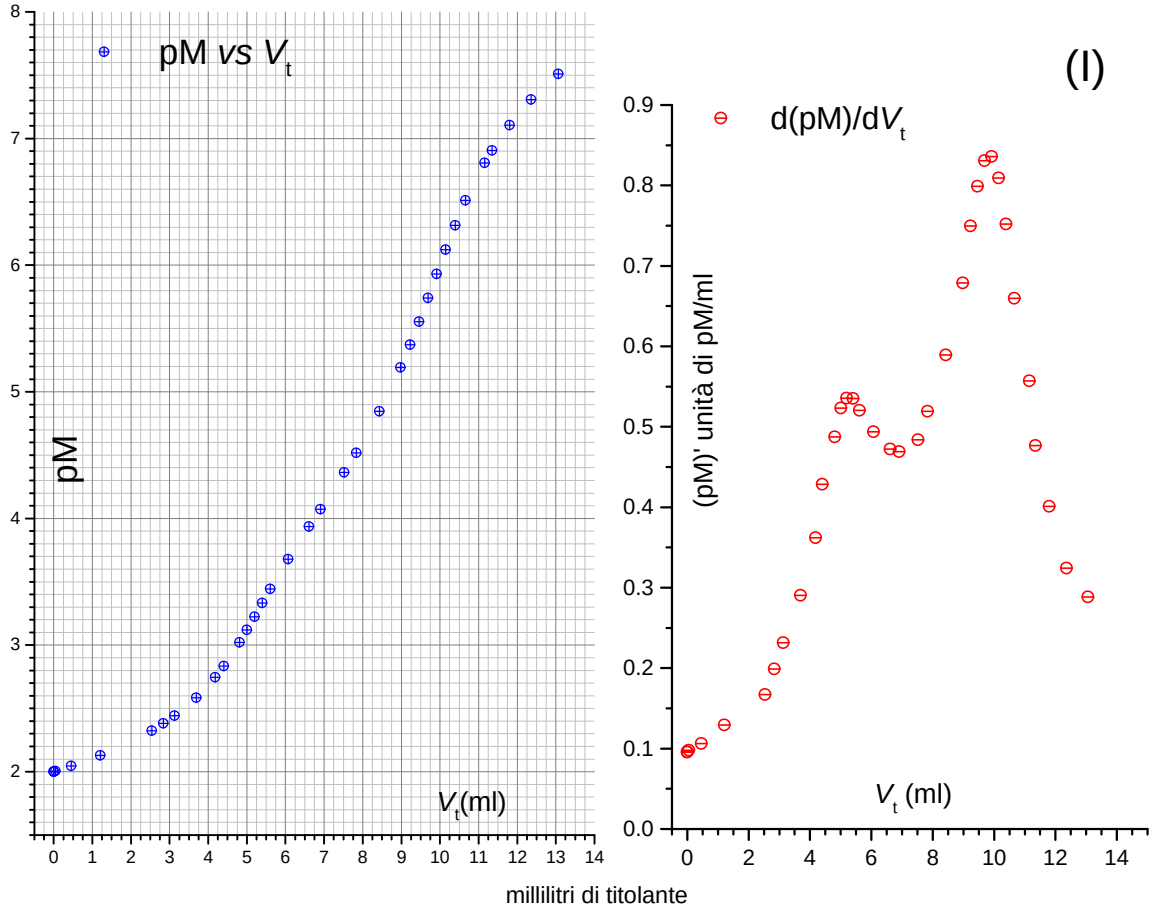
$$\mathrm{M + L = ML} \qquad (10) \qquad \beta_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]} = 10^6$$

$$\mathrm{M + 2L = ML_2} \qquad (20) \qquad \beta_2 = \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]^2} = 10^{10}$$

Si può per concretezza pensare che il metallo sia Ag^+ , che di norma ha numero di coordinazione 2, e che il legante sia l'ammoniaca, anche se le costanti di formazione assunte non corrispondono a quelle degli amminocomplessi dell'argento. Supponiamo ora che sia possibile riunire due gruppi leganti L in una singola molecola , Y, che forma quindi con il metallo un singolo complesso MY secondo la reazione:

$$\mathrm{M + Y = MY} \qquad (30) \qquad \beta_Y = \frac{[\mathrm{MY}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{Y}]} = 10^{10}$$

Si può notare che noi abbiamo conservativamente assunto che $\beta_Y = \beta_2$, anche se probabilmente in un caso reale sarebbe $\beta_Y > \beta_2$, a causa dell'effetto chelante. Ancora per concretezza si può pensare che Y sia l'atilendiammina. Quindi in definitiva noi stiamo confrontando una ipotetica titolazione dell' Ag^+ con ammoniaca o con etilendiammina, avendo assunto deliberatamente che il complesso 1:2 dell'argento con l'ammoniaca abbia la stessa costante di formazione del complesso con etilendiammina, in modo da mettere in evidenza l'effetto sulla titolazione della struttura stechiometrica del meccanismo di reazione. Le curve di titolazione, pM vs. V_t, ottenute nei due casi, durante l'ipotetica titolazione di 50 mL di un soluzione 0.01 M del metallo con una soluzione 0.1 M dei due tipi di legante, sono mostrate nella Fig.B1.


pM vs V_t
pM
V_t(ml)
(I)
d(pM)/dV_t
(pM)' unità di pM/ml
V_t (ml)
millilitri di titolante

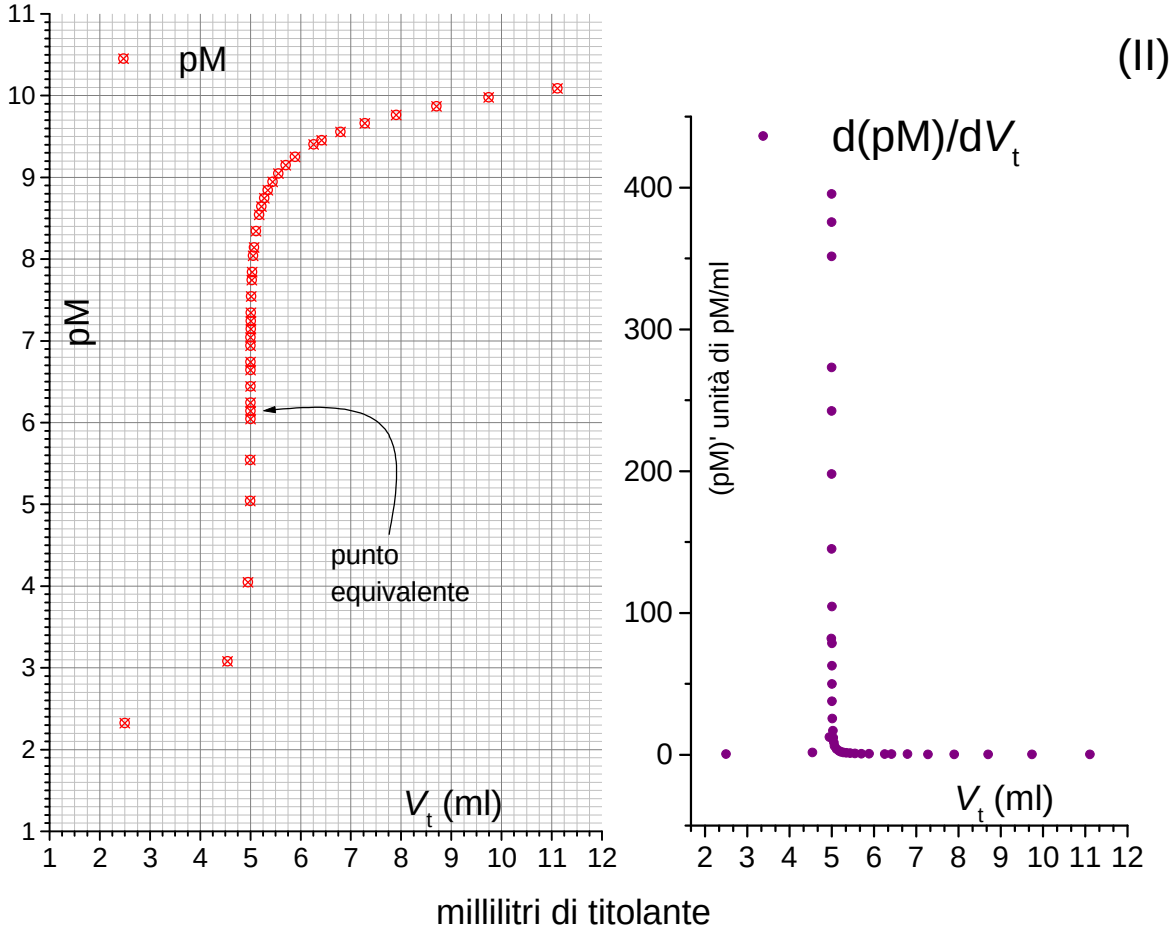

(II)
pM
pM
punto
equivalente
V_t (ml)
d(pM)/dV_t
(pM)' unità di pM/ml
V_t (ml)
millilitri di titolante

Fig.B1 Ipotetiche titolazioni complessometriche di 50 ml di una soluzione 0.01 M di un metallo M. (I) :titolazione con una soluzione di un legante monodentato, che forma due complessi con il metallo (ML: $\beta_1 = 10^6$; ML_2: $\beta_2 = 10^{10}$). (II) titolazione con un chelante che forma un singolo complesso (MY : $\beta_Y = 10^{10}$).

La titolazione del metallo con il legante monodentato ha una curva di titolazione, mostrata nella Fig.B1(I), che ascende dolcemente, mentre il metallo scompare dalla soluzione per aggiunta del legante. In linea di principio vi sono due punti equivalenti in cui la titolazione può essere arrestata (come si vede dai massimi della derivata della curva di titolazione), e cioè in corrispondenza della formazione del complesso ML o di ML_2. Tuttavia il volume di titolante corrispondente ai due punti equivalenti può essere determinato solo con molta difficoltà, poiché in corrispondenza dei punti equivalenti non vi è un salto chiaramente distinguibile nella curva di titolazione. La situazione è completamente diversa nel caso della Fig.B1 (II), dove in prossimità del punto equivalente il metallo scompare repentinamente dalla soluzione, rendendo così agevole la determinazione del momento in cui ciò si verifica, anche se la concentrazione del metallo durante la titolazione è monitorata con un mezzo molto rudimentale, come può essere un indicatore metallocromico.
Alla luce di questi fatti difficilmente può sorprendere che le titolazioni complessometriche basate su leganti inorganici, che sono tipicamente monodentati, e che danno luogo a meccanismi di complessazione con molti steps, sono nella pratica analitica di limitatissima, o nessuna, utilità. Infatti i metodi per la determinazione dei metalli via una titolazione complessometrica sono diventati pratica comune in chimica analitica soltanto con l'introduzione di un certo numero di chelanti, nella fattispecie l'EDTA, che esibiscono meccanismi di formazione di complessi estremamente semplici, e riducibili ad una sola specie. Prima dell'introduzione, relativamente recente, dei chelanti in chimica analitica, solo un ridottissimo numero di titolazioni erano basate su una reazione di formazione di complessi. Infatti vi sono alcuni meccanismi di formazione di complessi di metalli, con leganti monodentati inorganici, che, per il gioco di numerosi fattori specifici, risultano particolarmente semplici, e su cui è possibile basare una titolazione complessometrica. Nella fattispecie, quasi tutte queste titolazioni <<classiche>> coinvolgevano preminentemente l'Argento(I) e il Mercuri(II). Il primo forma complessi stabili con molti leganti, e mostra pochi steps di complessazione poiché ha numero di coordinazione 2. Nel caso dei complessi di Ag^+ con il cianuro, il complesso AgCN è così poco stabile, che si può assumere che l'unico complesso formato è $AgCN)_2^-$. $Ag(CN)_2^-$ è un complesso estremamente stabile ($\beta_2=10^{20.5}$), cosicchè, in pratica, la titolazione del cianuro con una soluzione standard di Ag^+, è una titolazione molto favorevole. Il <<metodo di Liebig>>, per la determinazione del cianuro, consiste appunto in una titolazione complessometrica con Ag^+, che viene arrestata quando nella soluzione incomincia la precipitazione di AgCN(s). Il caso del mercurio (II) è analogo, in quanto il mercurio(II), benchè abbia un numero di coordinazione di 4, forma complessi 1:2 che sono particolarmente stabili (come se avesse un numero di coordinazione effettivo di 2). Allora un soddisfacente punto di arresto si può ottenere in corrispondenza della formazione di HgL_2, in un certo numero di casi. Classicamente la determinazione di alcuni leganti (Cl^- in particolare) per titolazione complessometrica con una soluzione standard di mercurio(II), era chiamata <<mercurimetria>>. Queste titolazioni sono ora solo di interesse storico.

Contemporaneamente ad un certo numero di soddisfacenti agenti chelanti da impiegare nelle titolazioni complessometriche dei metalli, sono stati sviluppati un gran numero di idicatori metallocromici di elevata sensibilità, che possono essere usati per la determinazione del punto di fine, e ciò in pratica ha reso le titolazioni complessometriche popolari per affrontare il ricorrente problema del dosaggio dei metalli in un gran numero di campioni: l'EDTA è stato usato per la titolazione di oltre 40 cationi.
La curva di titolazione complessometrica può essere acquisita analogicamente in un certo numero di casi, impiegando elettrodi <<ionoselettivi>>. Un elettrodo che risponde indirettamente alla concentrazione di EDTA è anche disponibile. Tuttavia il modo consueto per le titolazioni complessometriche è la determinazione visuale del punto di fine, con l'impiego di un indicatore metallocromico.
Occorre ora notare che le titolazioni complessometriche con EDTA sono più complicate delle altre titolazioni per un certo numero di fatti. La reazione dell'EDTA con un metallo può essere in generale scritta:

$$M^{z+} + Y^{4-} = MY^{(4-z)} \qquad (40) \qquad \beta_Y = \frac{[MY^{(4-z)}]}{[M^{z+}][Y^{4-}]}$$

Tuttavia la reazione (40) difficilmente, se mai, può aver luogo in assenza di reazioni collaterali durante una titolazione.
Durante una titolazione complessometrica visuale, il pH della soluzione è mantenuto costante con l'aggiunta di un appropriato tampone. La ragione di ciò è che solo se il pH della soluzione è mantenuto costante è possibile attribuire con certezza il cambiamento di colore di un indicatore metallocromico alla variazione della concentrazione del metallo nella soluzione. Nel caso che il pH non fosse controllato, un indicatore metallocromico, che è anche un indicatore acido base, può cambiare colore anche a seguito di un cambiamento di pH. Questo è come dire che un indicatore metallocromico è tale solo a pH costante. Il pH della soluzione durante la titolazione, e il tampone aggiunto per controllare il pH, influenzano il decorso della reazione (40). La concentrazione di Y^{4-} nella soluzione dipende dal pH, poiché l'EDTA è una base multiprotonica, che può essere trasformato in HY^{3-}, H_2Y^{2-},H_3Y^- e H_4Y. Per sottolineare questo aspetto della questione in Fig.A2 è presentato il diagramma acido base del sistema H_4Y /H_3Y^-/ H_2Y^{2-}/HY^{3-}/Y^{4-}.

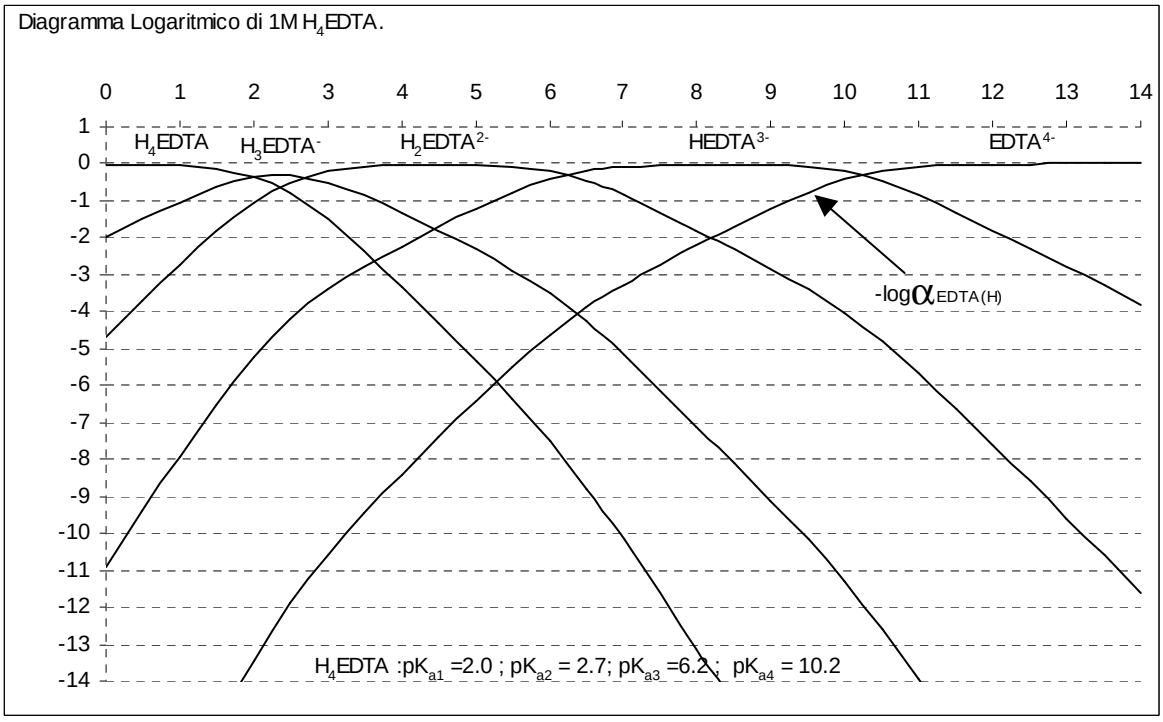


Fig.A2 Diagramma log acido base di 1M H_4Y /H_3Y^-/ H_2Y^{2-} /HY^{3-} /Y^{4-}.

Si può vedere che la concentrazione di Y^{4-}, è indipendente dal pH, e coincidente con la concentrazione totale di EDTA nella soluzione, C_Y, solo ad alti pH, *i.e.* al pH >pK_{a4}. A pH inferiori a 11 frazioni crescenti di Y^{4-} sono trasformate in specie protonate. Y^{4-} è solo una specie secondaria in soluzioni acide. Naturalmente la protonazione del legante deprime la resa della reazione titolato-titolante.
Frazioni variabili e dipendenti dal pH del metallo totale nella soluzione, C_M, sono trasformate in idrossocomplessi, M(OH),$M(OH)_2$, etc. L'effetto è più marcato all'aumentare del pH e per i metalli di transizione di carica elevata. La base del tampone aggiunto alla soluzione per controllare il pH, o anche un altro legante aggiunto alla soluzione di proposito per controllare il decorso della reazione con l'EDTA, sono chiamati <<leganti ausiliari>>. S'intende che il legante ausiliario in generale può formare complessi con il metallo titolato, e queste reazioni di formazione di complessi sottraggono il metallo alla reazione primaria, analogamente alla formazione di idrossocomplessi. L'EDTA è un agente scarsamente selettivo e la scelta di un pH appropriato, o l'aggiunta di leganti ausiliari capaci di mascherare selettivamente cationi interferenti presenti nella soluzione, costituiscono mezzi per aumentare la selettività della reazione primaria. Sia la base del tampone, che un eventuale legante ausiliario, hanno di norma concentrazioni relativamente elevate rispetto a quella dell'analita, e si può supporre, senza errori drammatici, che essi restino costanti durante la titolazione.
Come si può vedere dalla Tab.1 della parte-A in soluzioni alcaline uno dei legami Metallo-EDTA può essere scisso e sostituito da un legame M-OH, con la formazione di complessi basici. La formazione di complessi basici, che peraltro ha luogo solo a pH molto alti, aumenta la resa della reazione (40). Un analogo effetto hanno i complessi acidi MYH, che sono formati solo in soluzioni molto acide.
Nonostante tutte le complicazioni descritte sopra, l'analisi in una titolazione complessometrica, eseguita sotto le condizioni descritte (pH e concentrazione dei leganti ausiliari costanti) è nella pratica altrettanto semplice che se la reazione di formazione di complesso avvenisse in assenza di reazioni collaterali. Ciò si ottiene sostituendo alla reazione di formazione di complesso (40) la sua forma generalizzata, in cui alle concentrazioni delle singole specie M^{z+}, Y^{4-} e $MY^{(4-z)}$ sono sostituite le concentrazioni di gruppo M', Y', e MY':

$$\mathrm{M'} + \mathrm{Y'} = \mathrm{MY'} \qquad (50) \qquad \beta_{\mathrm{Y}}^{'} = \frac{[\mathrm{MY'}]}{[\mathrm{M'}][\mathrm{Y'}]} = \beta_{\mathrm{Y}} \frac{\alpha_{\mathrm{MY}}}{\alpha_{\mathrm{M}}\alpha_{\mathrm{Y}}}$$

Secondo la strategia esposta in dettaglio nella parte-A , la curva di titolazione e tutte le valutazioni connesse possono essere basate sulla semplice reazione formale (50), e sulla costante condizionale β_Y': l'effetto delle reazioni collaterali è completamente riversato sul valore della costante condizionale, che dipende dalle condizioni sperimentali (in primis pH e concentrazione e natura dei leganti ausiliari). L'unica difficoltà in questo approccio è costituita dalla valutazione della costante condizionale, che richiede un certo numero di precise informazioni sulla chimica di coordinazione del metallo considerato.
La concentrazione di gruppo [Y'] e α_Y hanno il seguente significato:

$$[\mathrm{Y'}] = [\mathrm{Y}^{4-}] + [\mathrm{HY}^{3-}] + [\mathrm{H_2Y}^{2-}] + [\mathrm{Y}^{4-}] = [\mathrm{Y}^{4-}]\left(1 + \beta_1[\mathrm{H}^+] + \beta_2[\mathrm{H}^+]^2 + \beta_3[\mathrm{H}^+]^3 + \beta_4[\mathrm{H}^+]^4.\right) = [\mathrm{Y}^{4-}]\alpha_{\mathrm{L}} \qquad (60$$

in cui le costanti β_n sono le costanti di protonazione dell'EDTA già riportate nella Fig.A3. Inserendo i valori delle costanti di protonazione dell'EDTA nell'eq.(60) si ha :

$$\frac{[Y']}{[Y^{4-}]} = \alpha_L = 1 + 10^{10.2}[H^+] + 10^{16.4}[H^+]^2 + 10^{19.1}[H^+]^3 + 10^{21.1}[H^+]^4 \qquad (70)$$

Il valore di $\log\alpha_L$ si può leggere ad ogni pH, con un'incertezza di ±0.1 unità logaritmiche, dal

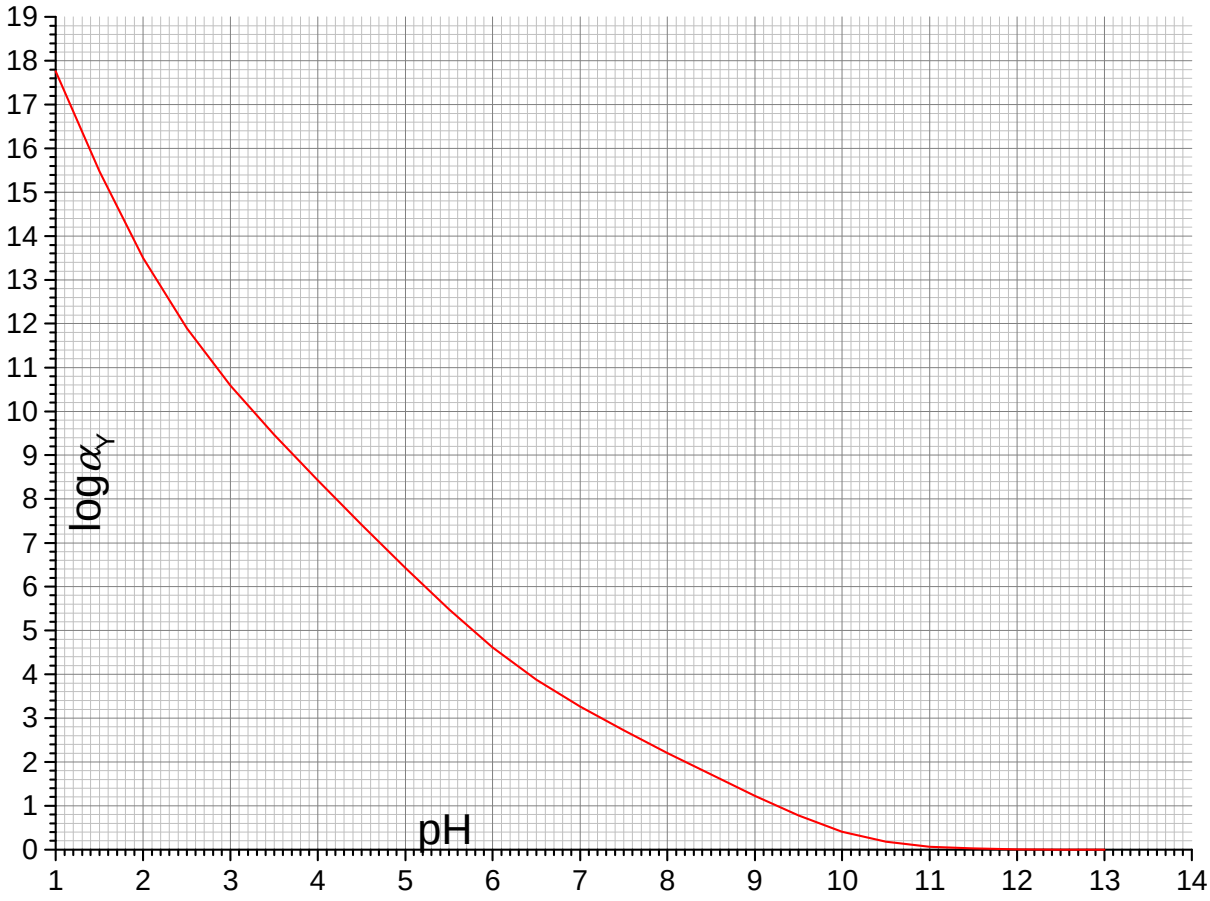


grafico di Fig.B2

Fig.B2
Grafico per valutare α_Y
in funzione del pH.

Gli enormi valori di α_Y, a pH acidi, determinano una caduta della costante condizionale, e della resa della reazione di complessazione del metallo da parte dell'EDTA. Per esempio a pH=5, dove $\log\alpha_Y$=6.4, la protonazione dell'EDTA produce una costante condizionale che è $10^{6.4}$ più più bassa della costante di formazione reale. Ciò significa che il potere complessante dell'EDTA a pH=5 è molto diminuito.
La concentrazione di gruppo [M'] è costituita da un numero di termini che dipende dalle condizioni sperimentali. Al minimo, [M'] contiene i prodotti delle reazioni di idrolisi del metallo. Se vi è nella soluzione un legante ausiliario (per esempio NH_3, quando si adopera un tampone NH_4^+/NH_3) allora occorre includere in [M'] i complessi del metallo con il legante ausiliario. Nel caso generale, α_M, che appare nell'eq.(50), e che è necessario per il calcolo della costante condizionale, può essere pensato come la somma di due contributi:i)il contributo delle reazioni di formazione di idrossocomplessi, che è denotato $\alpha_{M(OH)}$; ii) il contributo del legante ausiliario; convenendo di denotare il generico legante ausiliario con X, questo contributo verrà denotato con $\alpha_{M(X)}$. Allora in definitiva si avrà:

$$\alpha_M = \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(X)} \qquad (80)$$

Per valutare $\alpha_{M(OH)}$ è necessario conoscere il meccanismo di formazione di idrossocomplessi del metallo, in quanto:

$$\alpha_{M(OH)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2 + \beta_3[OH]^3 ..... \qquad (90)$$

In cui le β_n sono le costanti di formazione degli idrossocomplessi. Come detto nella parte-A, i meccanismi di formazione di idrossocomplessi di quasi tutti i metalli sono noti, e vi sono estese compilazioni di costanti di formazione di idrossocomplessi da cui è possibile attingere i valori di β_n necessari nell'eq.(90). L'effetto della reazione collaterale di formazione di idrossocomplessi è altamente individuale e dipende dal particolare metallo considerato. Cationi di carica elevata e di dimensioni ridotte hanno valori elevati di β_n, e α_M può raggiungere valori notevoli già a pH relativamente bassi. In Fig.B3 è presentato come esempio il valore di $\alpha_{Zn(OH)}$ in funzione del pH per lo ione Zn^{2+}.

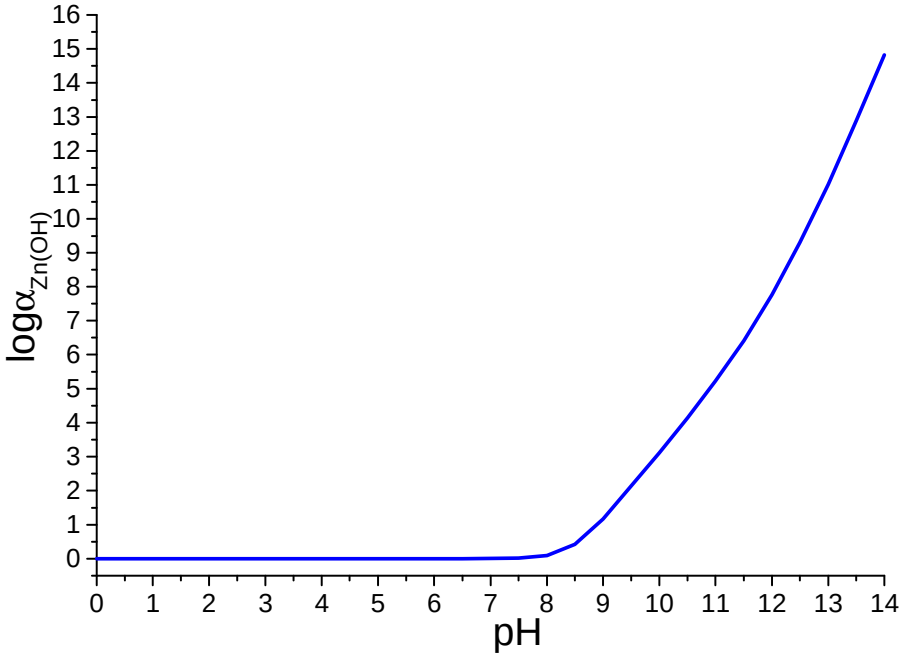


Fig.B3
$\alpha_{Zn(OH)}$ in funzione del pH. La curva è stata calcolata dall'eq.(90) assumendo le seguenti costanti di

stabilità degli idrossocomplessi dello zinco(II):
$\beta_1=10^{5.0}$, $\beta_2=10^{11.1}$, $\beta_3=10^{13.6}$, $\beta_{1=}10^{14.8}$;

Gli idrossocomplessi dello zinco sono di forza moderata, e l'effetto della formazione di idrossocomplessi comincia a pH intorno a 8. Tuttavia $\alpha_{Zn(OH)}$ aumenta repentinamente e raggiunge valori intorno a 100 a pH fra 9 e 10. S'intende che, a pH fra 9 e 10 e in assenza di leganti ausiliari, la costante condizionale del complesso Zn-EDTA è diminuita di 2 ordini di grandezza, rispetto alla costante reale per, effetto della reazione collaterale di formazione di idrossocomplessi. Occorre anche considerare che vi è la possibilità di precipitazione dell'idrossido solido del metallo. Questo evento dipende dalla concentrazione del metallo e può aver luogo a pH relativamente bassi per alcuni metalli; mentre per altri (per esempio i metalli alcalino terrosi) questo evento non si verifica se non in soluzioni molto alcaline. Le titolazioni complessometriche vanno in ogni caso condotte sotto condizioni tali da evitare la precipitazione dell'idrossido. In molti casi in cui è necessario, per ragioni che saranno dette più avanti, mantenere un pH alcalino durante la titolazione, la precipitazione dell'idrossido del metallo può solo essere evitata aggiungendo un legante ausiliario. Questo rappresenta probabilmente la ragione più frequente per introdurre un legante ausiliario nella soluzione titolata.
Per calcolare il secondo contributo ad α_M (*i.e.* $\alpha_{M(X)}$) è necessario conoscere il meccanismo di formazione di complessi fra il metallo e il legante ausiliario, e la sua concentrazione [X] nella soluzione titolata. Infatti si ha :

$$\alpha_{M(X)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \beta_3[X]^3 ..... \qquad (100)$$

Nell'eq.(100) le β_n sono le costanti di formazione dei complessi MX_n , che possono, in genere, essere reperite in compilazioni di costanti di stabilità. Il caso più frequente è che un tampone NH_4^+/NH_3 venga usato per controllare il pH a valori fra 8 e 10, e il legante ausiliario è l'ammoniaca, la cui concentrazione è di solito fra 0.1 e 1 M. Allora le costanti di stabilità necessarie al calcolo di $\alpha_{M(X)}$ sono le costantidi formazione degli amminocomplessi del metallo considerato.
Nella Fig.B4 è esemplificativamente riportato il calcolo di $\alpha_{Zn(NH3)}$ a varie concentrazioni di ammoniaca.

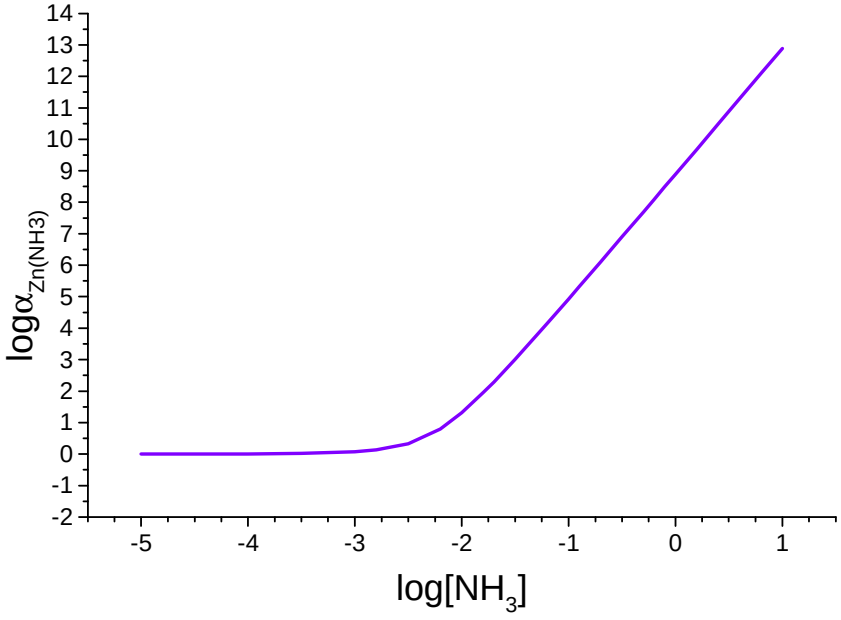


Fig.B4

Variazione di $\alpha_{Zn(NH3)}$ al variare della concentrazione dell'ammoniaca libera nella soluzione titolata.

Infine per valutare α_M si avrà, in moltissimi casi pratici, bisogno di conoscere le costanti di formazione degli idrossocomplessi e degli ammino complessi del metallo considerato. E' utile riscrivere la relazione fra la costante reale e condizionale della reazione Metallo-EDTA, presentata nell'eq.(50), introducendo esplicitamente l'espressione (80) di α_M. Si ha:

$$\beta_Y^{'} = \beta_Y \frac{\alpha_{MY}}{\left(\alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(X)}\right)\alpha_Y} \qquad (110)$$

Finalmente la concentrazione di gruppo [MY'] contiene termini dovuti alla formazione di eventuali complessi acidi (MYH) e basici MYOH :

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]} = 1 + \beta_{MYH}[H^+] + \beta_{MYOH}[OH^-] \qquad (120)$$

in cui β_{MYH} e β_{MYOH} sono, rispettivamente, le costanti di equilibrio delle reazioni (130) e (140):

$$MY + H^+ = MYH \qquad \beta_{MYH} = \frac{[MYH]}{[MY][H^+]} \qquad (130)$$

$$MY + OH^- = MYOH \qquad \beta_{MYH} = \frac{[MYOH]}{[MY][OH^-]} \qquad (140)$$

Le costanti β_{MYH} e β_{MYOH} per molti complessi Metallo-EDTA sono riportate nella Tab.1 della parte A. Si può vedere che i valori di β_{MYH} e β_{MYOH} sono tali che, eccetto che a pH estremamente alcalini o estremamente acidi, α_{MY}=1. Cioè nelle usuali condizioni di titolazione si può assumere che il complesso MY non sia coinvolto in reazioni collaterali. In ogni caso dalla (110) si può vedere che valori di α_{MY} >1 producono un aumento della costante condizionale rispetto alla costante reale. Ciò infine produce un aumento del potere complessante dell'EDTA, ma l'effetto è tuttavia molto contenuto. Per esempio, il valore di logα_{ZnY} *vs.* pH, per Zn^{2+}, il cui complesso con l'EDTA, ZnY^{2-}, può essere protonato a $ZnYH^-$ (β_{ZnYH}= $10^{3.0}$), o reagire con OH^- per produrre $ZnYOH^{3-}$ (β_{MYOH}= $10^{2.1}$), è presentato in Fig.B5. Si può vedere che

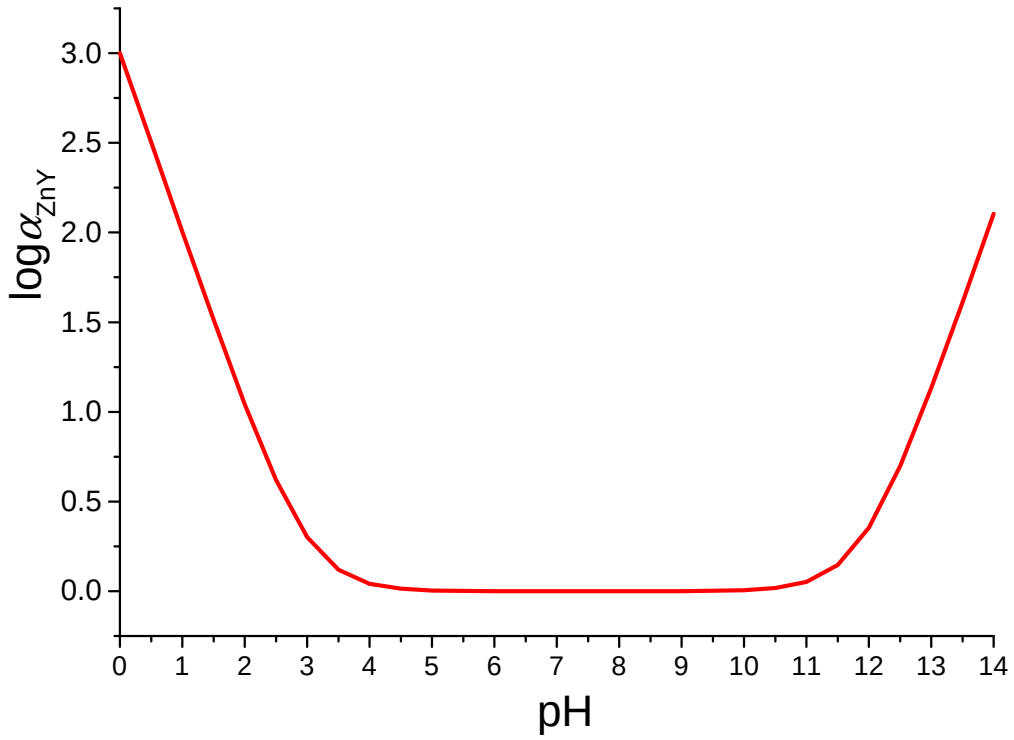


Fig.B5 Il coefficiente α_{ZnY} In funzione del pH per il complesso Zinco-EDTA. La curva è stata calcolata dall'eq.(120) con: β_{MYH} =$10^{3.0}$e β_{MYOH}=$10^{2.1}$.

α_{ZnY}= 1 in tutto il range di pH fra 4 e 11. Questo andamento è tipico per molti complessi MY e come guida generale la formazione di complessi acidi o basici può essere ignorata all'interno di questo range di pH.

Nella maggior parte dei casi pratici la costante condizionale di formazione dei complessi Metallo-EDTA (*i.e.* la costante di equilibrio della reazione (50)) è inferiore alla costante reale della reazione (40), e l'efficienza dell'EDTA è in varia misura diminuita dalle reazioni collaterali. La protonazione dell'EDTA diventa più pronunciata al diminuire del pH e la formazione di idrossocomplessi aumenta all'aumentare del pH. Il risultato di questi due effetti contrapposti è che vi è, per ogni metallo, un pH a cui la costante condizionale dei complessi con l'EDTA ha un valore massimo. Ciò è dimostrato nella Fig.B6, che sintetizza le Fig.B2-B5. Come si può vedere in assenza di leganti ausiliari la costante condizionale del complesso Zn-EDTA è massima a pH fra 8 e 9. In corrispondenza del masimo β_Y' =$10^{14.3}$, che è, comunque, oltre due ordini di grandezza più basso di β_Y =$10^{16.5}$. L'introduzione dell'ammoniaca come legante ausiliario diminuisce ulteriormente il valore della costante condizionale secondo quanto previsto dall'eq.(110).

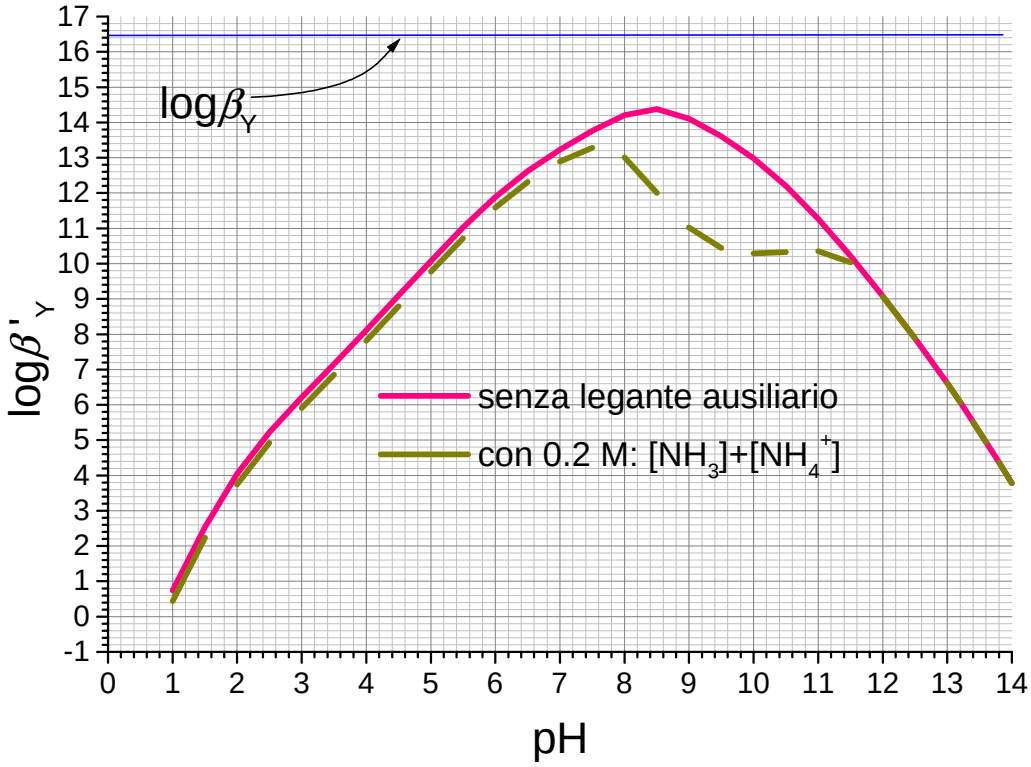
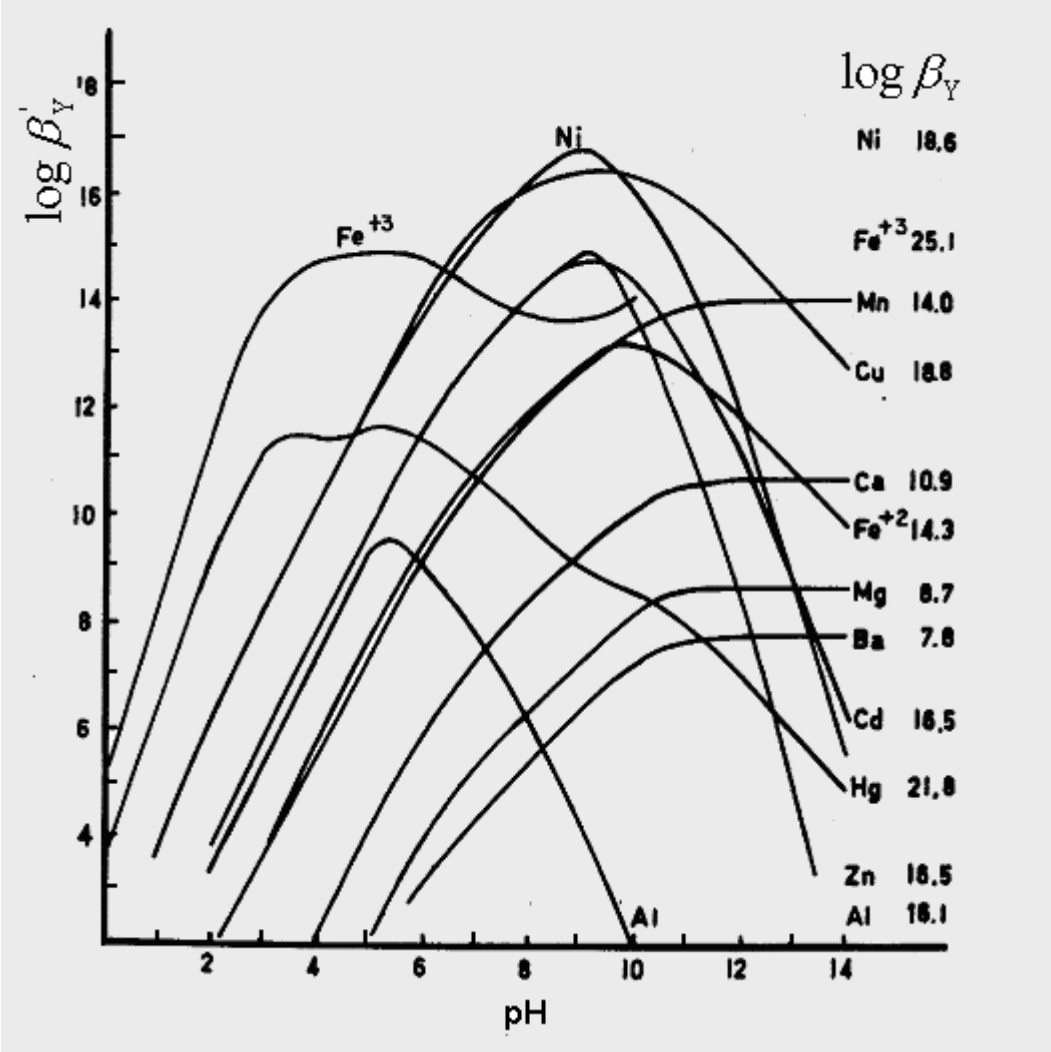


Fig.B6 Costante condizionale del complesso Zn-EDTA in funzione del pH, in presenza ed in assenza di ammoniaca. Questa figura è una sintesi delle Fig.B2-B5.

Poiché, come sarà dimostrato più avanti, al crescere della costante condizionale della reazione titolante-titolato la titolazione diventa analiticamente più favorevole, si deve dedurre, come guida generale, che le titolazioni complessometriche vanno eseguite ad un pH vicino al massimo della curva della costante condizionale in funzione del pH. Quasi invariabilmente ciò significa che i valori estremi di pH vanno evitati, a causa della caduta della costante condizionale in ambiente molto acido e in ambiente molto alcalini.



FigB7
Costanti di formazione condizionali di un certo numero di comuni cationi metallici con EDTA. Le costanti sono state calcolate considerando solo l'effetto della protonazione dell'EDTA, della formazione di idrossocomplessi del catione metallico e di complessi acidi e basici MYH e MYOH. In presenza di un legante ausiliario che complessa il catione metallico le costanti vanno modificate secondo le prescrizioni dell'eq.(110).

Nella Fig.B7 è mostrata la dipendenza dal pH delle costanti condizionali di formazione del complesso Metallo-EDTA per un certo numero di cationi. Da questo grafico si può giudicare che i cationi di carica elevata, che sono acidi forti, come Fe^{3+}, Al^{3+} ,etc, devono preferenzialmente essere titolati a pH acidi, per esempio in un tampone acido acetico/acetato. Ciò evita anche la precipitazione dell'idrossido. In questo gruppo rientra anche il mercurio(II) che forma idrossocomplessi eccezionalmente forti e che è preferenzialmente titolato a pH intorno a 3 per evitare la precipitazione del suo molto insolubile idrossido. La maggior parte degli altri metalli possono esere titolati a pH fra 8 e 10 (per esempio in un tampone NH_3/NH_4^+ o acido borico/borato). I metalli alcalino terrosi possono in linea di principio essere titolati anche in idrossido di sodio diluito. Tuttavia spesso si opera a pH intorno a 10 per evitare la precipitazione dell'idrossido.

B2-STUDIO SISTEMATICO DELLE CURVE DI TITOLAZIONE COMPLESSOMETRICHE

Una volta che sotto definite condizioni sperimentali, la costante di equilibrio della reazione:

$$M' + Y' = MY' \qquad (50) \qquad \beta'_Y = \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \beta_Y \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

fra il metallo e l'EDTA è stata calcolata, la curva di titolazione teorica si può calcolare con poche manipolazioni algebriche delle relazioni fra le concentrazioni [M'], [Y'] e [MY'] nella soluzione titolata. Un esame della curva di titolazione, e della sua derivata, consente allora di valutare se le condizioni sperimentali pianificate sono idonee alla determinazione accurata di un metallo in un campione. Ciò anche cosente di scegliere correttamente l'indicatore da usare per la determinazione visuale del punto di fine.
Oltre alla costante condizionale della reazione di formazione del complesso del metallo con l'EDTA la curva di titolazione dipende dalle sguenti variabili analitiche:

C^o_M = concentrazione analitica molare (incognita) del metallo nella soluzione iniziale;

C^o_M = concentrazione analitica molare di EDTA nella buretta;

V_0= volume iniziale di soluzione titolata (ml);

V_t= volume totale di titolante aggiunto incrementalmente durante la titolazione (ml)

$C_M = \frac{C^o_M V_o}{V_o + V_t}$ = concentrazione analitica del metallo nella soluzione titolata dopo che è stato aggiunto un volume V_t ml di soluzione titolante

$C_Y = \frac{C^o_Y V_t}{V_o + V_t}$ = concentrazione analitica di EDTA nella soluzione titolata dopo che è stato aggiunto un volume V_t ml di soluzione titolante.

Nota che il pH e la concentrazione dei leganti ausiliari, se presenti, influenzano la curva di titolazione esclusivamente attraverso il valore della costante condizionale, e non sono più considerate nella successiva derivazione.
Nella soluzione titolata vi sono tre concentrazioni di equilibrio incognite, e cioè [M'], [Y'], [MY']; e si possono scrivere immediatamente tre relazioni fra di esse che costituiscono un sistema di tre equazioni:

$$\left(\begin{array}{ll} \frac{[MY']}{[M'][Y']} = \beta'_Y & (60) \\ [M'] + [MY'] = C_M = \frac{C^o_M V_o}{V_o + V_t} & (70) \\ [Y'] + [MY'] = C_Y = \frac{C^o_Y V_o}{V_o + V_t} & (80) \end{array} \right)$$

Dalle eq.(60), (70) e (80) si può ottenere la seguente relazione fra la concentrazione del metallo [M'] e il volume di titolante, V_t:

$$V_t = \frac{V_o\left(C_M^o - [M']\right)}{C_Y^o - \dfrac{C_Y^o}{1+\beta_Y^{'}[M']} + [M']} \qquad (90)$$

L'eq. (90) può essere usata per calcolare il grafico pM'*vs.* V_t per ogni assegnato valore di C_Y^o, C_M^o, V_o e $\beta_Y^{'}$. Nella pratica i valori tipici di C_Y^o e V_o sono rispettivamente 0.02 M e 50 ml. E' interessante vedere, usando questi valori, come si modifica la curva di titolazione al variare di C_M^o e $\beta_Y^{'}$. Le curve di titolazione di una soluzione 0.01 M di metallo a diversi valori della costante condizionale sono presentate in Fig.B8.

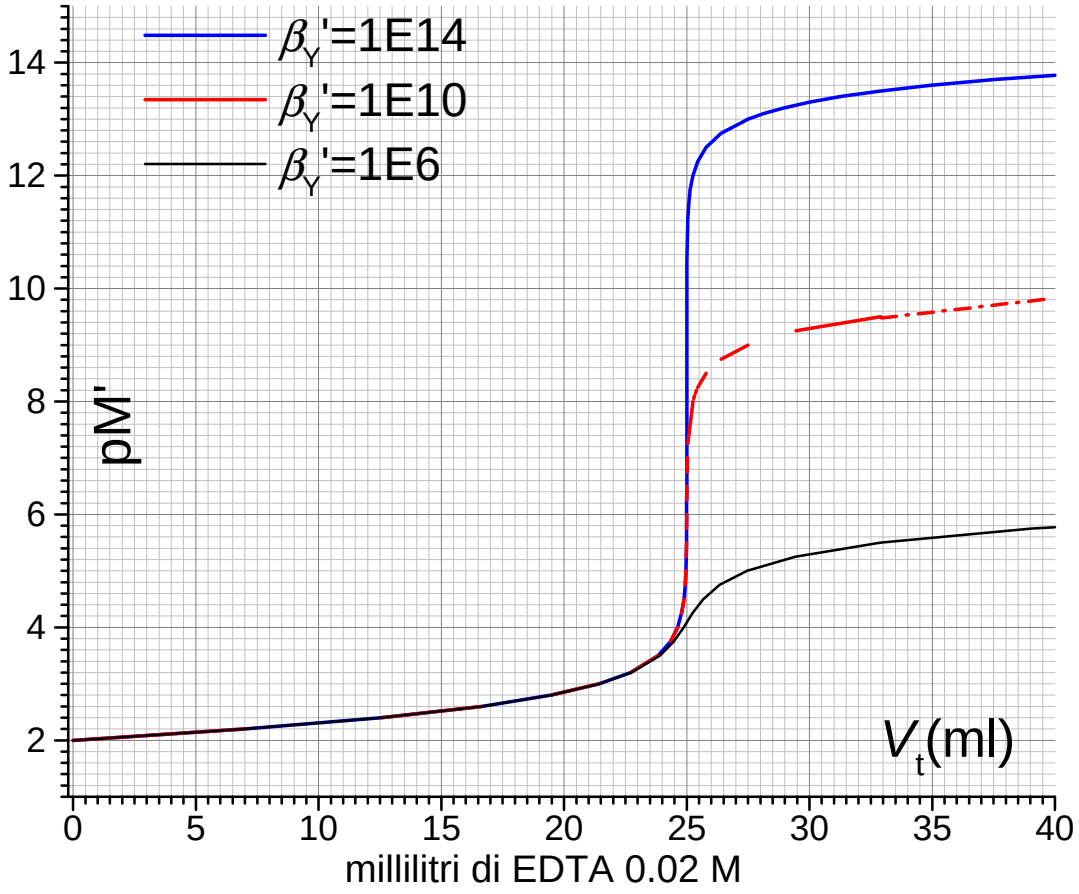


Fig.B8 Titolazione di 50 ml di soluzione 0.01 M di un catione metallico con EDTA 0.02 M, a vari valori della costante condizionale.

Ad una concentrazione costante di metallo (0.01 M) la curva di titolazione diventa al diminuire della costante condizionale via via meno favorevole. Vicino al punto equivalente (a V_t = 25 ml) il metallo scompare dalla soluzione via via più lentamente, e pM'_{eq}, diminuisce al diminuire della costante condizionale. Ciò si può vedere anche meglio nella Fig.B9, che è il grafico delle derivate delle curve di titolazione di Fig.B8: la pendenza della curva di titolazione in corrispondenza del punto equivalente diminuisce regolarmente al diminuire di β'_Y.

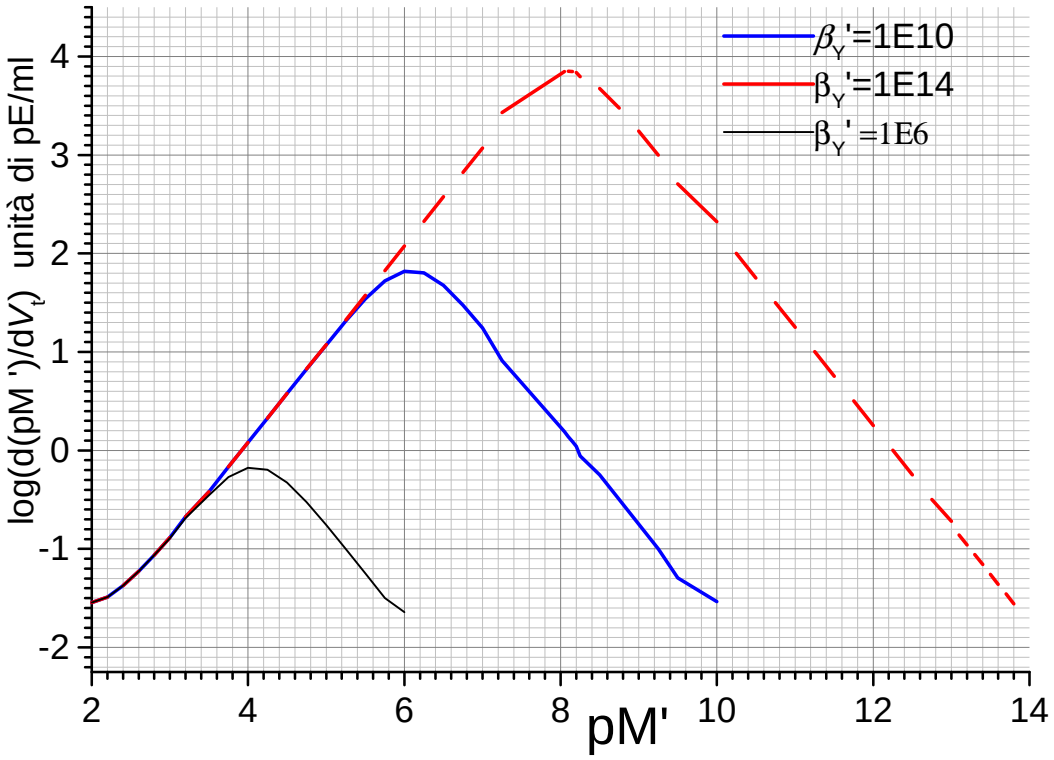


Fig.B9 Pendenza delle curve di titolazione di Fig.B8.

In Fig.B10 sono presentate le curve di titolazione calcolate ad un valore costante della costante condizionale $(\beta'_Y = 10^{12})$ e variando la concentrazione del metallo fra 0.01 e 0.001 M.

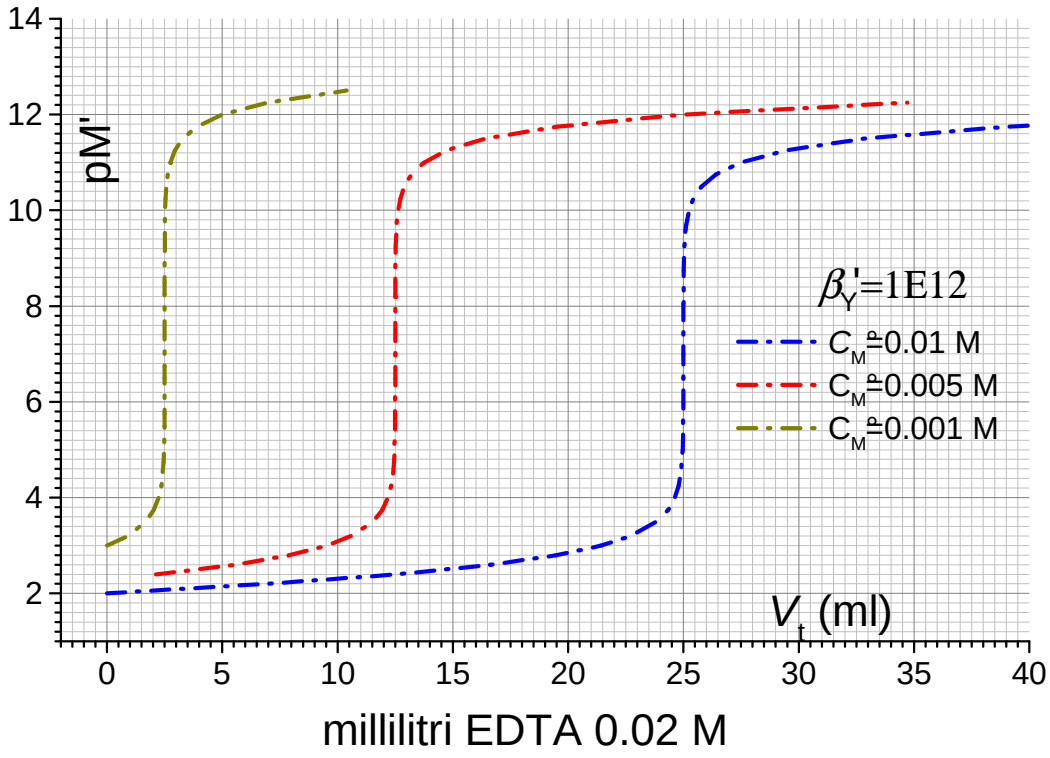


Fig.B10 Curve di titolazione complessometriche con EDTA 0.02 M di 50 ml di soluzione di un catione metallico al variare della concentrazioni del metallo. Tutte le curve sono state calcolate con un valore costante della costante condizionale $(\beta'_Y = 10^{12})$.

Dallo studio della Fig. B10 risulta che la pendenza della curva di titolazione intorno al punto equivalente, aumenta al diminuire della concentrazione del metallo.Ciò è mostrata in maniera più diretta nella Fig.B11, che presenta la derivata delle curve di Fig.B10.

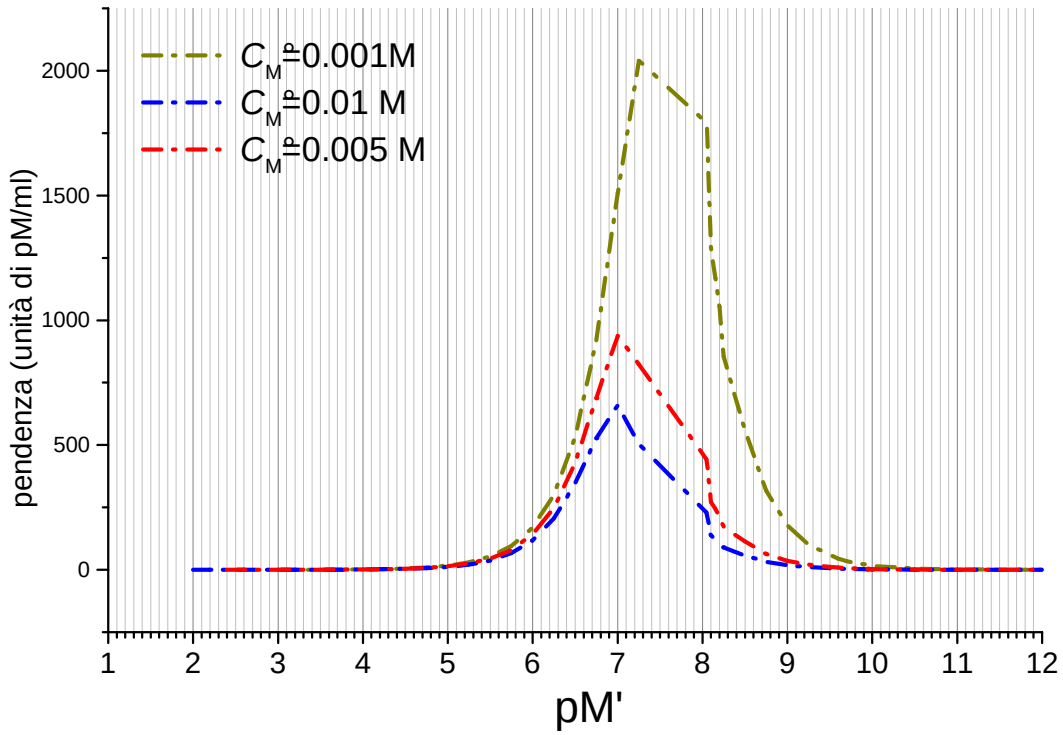


Fig.B11 Derivate delle curve di titolazione di Fig.B10.

Confrontando, a parità di altre condizioni, due titolazioni con concentrazioni diverse del metallo si trova che il volume della soluzione al punto equivalente è più basso nel caso della soluzione più diluita. L'aggiunta del titolante è più efficace nel caso della soluzione a bassa concentrazione di metallo proprio perché il volume di titolante aggiunto è diluito in un minor volume di soluzione titolata, e provoca perciò una maggiore variazione della concentrazione del metallo.

B2.2-Calcolo del pM' e della Pendenza della Curva di Titolazione al Punto Equivalente

Vi sono due informazioni importanti che devono essere acquisite durante la progettazione di una titolazione complessometrica:i) la concentrazione condizionale del metallo al punto equivalente, pM'_{eq}, che serve per la scelta dell'indicatore metallocromico da impiegare. ii) la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente che serve, secondo quanto indicato sotto, a valutare l'errore sistematico di titolazione, dovuto al fatto che la titolazione non è mai arrestata esattamente al punto equivalente. La prima questione è facilmente risolta riflettendo sul significato del punto equivalente di una titolazione complessometrica con EDTA. Durante la titolazione la seguente reazione ha luogo fra il titolato e il titolante:

$$M' + Y' = MY' \qquad \beta'_Y = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \qquad (50)$$

Il punto equivalente è il punto in cui il numero di moli di EDTA aggiunto è esattamente uguale al numero di moli del catione metallico, cioè:

$$C^\circ_Y V_{eq} = C^\circ_M V_o \qquad (100)$$

Allora al punto equivalente si ha :

$$C_{\mathrm{Y}} = C_{\mathrm{M}} \qquad (110) \text{ al punto equivalente}$$

Poiché la reazione (50) consuma una mole del metallo per ogni mole di EDTA aggiunto, dalla (110) consegue facilmente che al punto equivalente deve essere:

$$[\mathrm{M'}]_{\mathrm{eq}} = [\mathrm{Y'}]_{\mathrm{eq}} \qquad (120)$$

Poiché in tutte le situazioni di pratico interesse la reazione fra titolato e titolante avviene con una resa prossima al 100%, non si introduce un errore apprezzabile assumendo che al punto equivalente tutto il metallo è stato trasformato in complesso e quindi ponendo:

$$[\mathrm{MY'}]_{\mathrm{eq}} \cong C_{\mathrm{M}} \cong C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}} \qquad (130)$$

Utilizzando le eq. (120) e (130) nell'espressione della costante di equilibrio della reazione (50) si ha :

$$\beta_{\mathrm{Y}}^{'} = \frac{[\mathrm{MY'}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{M'}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{Y'}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}}}{[\mathrm{M'}]_{\mathrm{eq}}^{2}} \qquad \Rightarrow [\mathrm{M'}]_{\mathrm{eq}} = \sqrt{\frac{C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}}}{\beta_{\mathrm{Y}}^{'}}} \qquad (140)$$

e finalmente:

$$\boxed{\mathrm{pM}_{\mathrm{eq}}^{'} = \frac{1}{2}\log\beta_{\mathrm{Y}}^{'} - \frac{1}{2}\log C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}} \qquad (150)}$$

Allora, nella titolazione di una soluzione di un metallo a concentrazione $C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}}$, il $\mathrm{pM}_{\mathrm{eq}}^{'}$ si calcola semplicemente sommando a $\frac{1}{2}\log\beta_{\mathrm{Y}}^{'}$ il termine positivo concentrazione dipendente $-\frac{1}{2}\log C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}}$. Nota che $\mathrm{pM}_{\mathrm{eq}}^{'}$ aumenta di solo 0.5 unità diminuendo la concentrazione del metallo di un ordine di grandezza. Poiché la maggior parte delle titolazioni complessometriche sono eseguite per concentrazioni di metallo fra 0.02 e 0.001 *M*, il termine concentrazione dipendente nella (150) ha normalmente un valore fra 1 e 2, e $\mathrm{pM}_{\mathrm{eq}}^{'}$ è di solito fra 1 e 2 unità maggiore di $\frac{1}{2}\log\beta_{\mathrm{Y}}^{'}$.

La seconda questione, concernente il calcolo della pendenza della curva di titolazione al punto equivalente (che di qui in poi verrà indicata con ξ_{max}, ed espressa in unità di pM' per ml di titolante aggiunto) può essere risolta sulla base della Fig.B12 che mostra la correlazione esistente fra ξ_{max} e il parametro di titolazione, *P*:

$$P = \frac{\left(\beta_{\mathrm{Y}}^{'} C_{\mathrm{M}}^{\mathrm{o}}\right)^{1/2}}{V_{\mathrm{eq}}} \qquad (160)$$

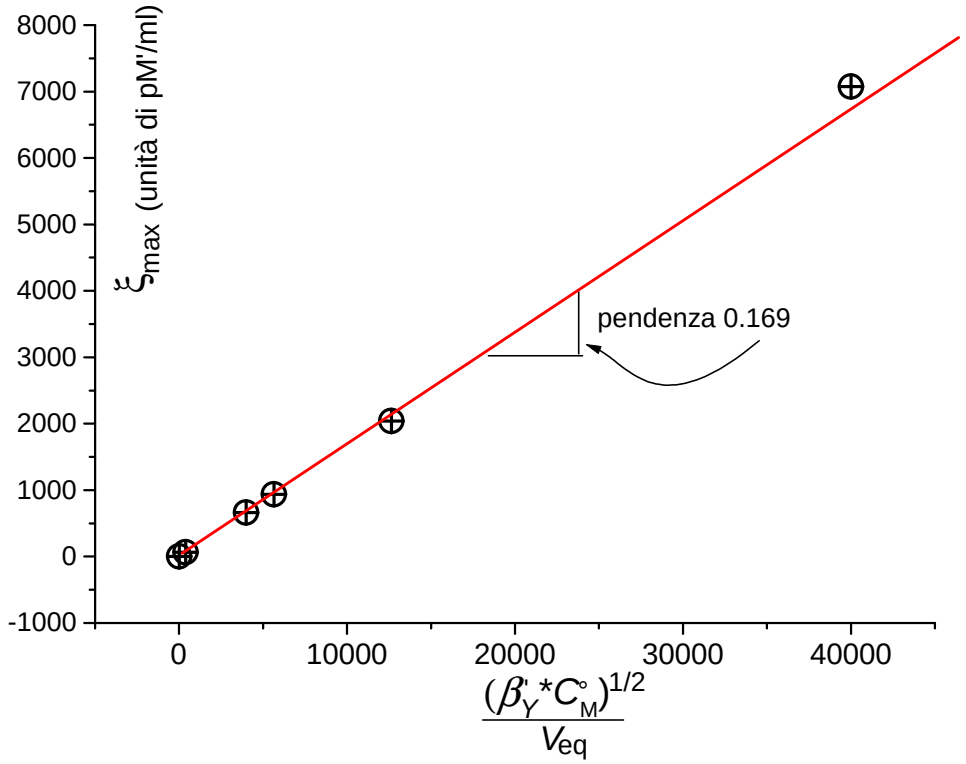


Fig.B12 Correlazione della pendenza della curva di titolazione con il parametro di titolazione *P*.

Secondo la Fig.B12 la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente può essere calcolata (con un'incertezza che non eccede circa il 5%) dalla relazione:

$$\xi_{\max} = 0.169 * \frac{\left(\beta'_{\mathrm{Y}} C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{M}}\right)^{1/2}}{V_{\mathrm{eq}}} = 0.169 * P \qquad (170)$$

In pratica per una progettata titolazione $C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Y}}$, $C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{M}}$, V_{o} e β'_{Y} sono noti e V_{eq} è subito calcolato riarrangiando l'eq.(100):

$$V_{\mathrm{eq}} = \frac{C^{\circ}_{\mathrm{M}} V_{\mathrm{o}}}{C^{\circ}_{\mathrm{Y}}} \qquad (180)$$

Quindi $\mathrm{pM}'_{\mathrm{eq}}$ e $\xi_{\max}$ sono immediatamente calcolati impiegando rispettivamente l'eq.(150) e (170).

B2.3-Scelta dell'Indicatore e Valutazione dell'Errore Sistematico di Titolazione

L'indicatore metallocromico scelto per seguire visualmente una titolazione complessometrica deve essere di sensibilità adeguata. Dalla trattazione degli indicatori metallocromici svolta nella Parte-A risulta che la sensibilità di un indicatore metallocromico, $\mathrm{pM}'_{\mathrm{trans}}$, coincide con la costante condizionale di formazione del complesso Metallo-Indicatore:

$$M' + In' = MIn' \qquad (190) \qquad \beta'_{In} = \frac{[MIn']}{[M'][In']}$$

sotto le descritte condizioni della titolazione complessometrica. Allora:

$$pM'_{trans} = \log \beta'_{In} \qquad (200)$$

Durante una titolazione complessometrica con EDTA l'indicatore aggiunto inizialmente è presente sotto forma del suo complesso con il metallo titolato. All'aumentare di pM', per aggiunta di titolante, il complesso metallo indicatore viene gradualmente decomposto. Quando pM' della soluzione ha raggiunto il valore dato dalla (200), 50% dell'indicatore è nella forma complessata e 50% è nella forma libera: il colore della soluzione è allora intermedio fra quello della forma complessata e quello della forma libera. In pratica per avere il completo viraggio dell'indicatore è spesso necessario giungere ad un valore di pM' nella soluzione che è circa un'unità al di sopra di pM'_{trans}. Probabilmente la completa transizione di colore per molti indicatori metallocromici ha luogo quando la soluzione ha raggiunto un pM' nell'intervallo:

$$pM'_{trans} < pM' < pM'_{trans} + 1. \qquad (210)$$

L'indicatore adatto per una data titolazione è quindi quello in cui il punto equivalente cade all'interno dell'intervallo definito dalla (210). Per semplicità tuttavia è meglio definire univocamente il criterio di scelta dell'indicatore. A tal fine la cosa più ragionevole è quella di scegliere un indicatore la cui sensibilità coincide con il punto equivalente della titolazione. Allora il nostro criterio di scelta dell'indicatore è così espresso sulla base della (150) e (200):

$$pM'_{trans} = \log \beta'_{In} = \frac{1}{2}\left(\log \beta'_{Y} - \log C^{o}_{M}\right) \qquad (220)$$

In generale, tuttavia, comunque accuratamente si possa scegliere un indicatore il primo membro della (220) non coincide con il secondo membro, cioè il punto di arresto non coincide con il punto equivalente. La differenza:

$$\Delta pM' = pM'_{trans} - pM'_{eq} = \log \beta'_{In} - \frac{1}{2}\left(\log \beta'_{Y} - \log C^{o}_{M}\right) \qquad (230)$$

genera l'errore sistematico di titolazione. Come in altri tipi di titolazione, l'arresto prima o dopo il punto equivalente implica l'aggiunta di un certo volume di titolante in meno o in più, rispetto al volume teorico di titolante richiesto per raggiungere il punto equivalente. Si ha:

$$\Delta(V_t)_{ind} = V_{arresto} - V_{eq} \qquad (240)$$

Idealmente la titolazione dovrebbe essere condotta sotto condizioni in cui l'errore $\Delta(V_t)_{ind}$, generato dall'arresto in un punto diverso dal punto equivalente, sia inferiore all'errore sul volume di titolante, $\Delta(V_t)_{bur}$, commesso a causa della limitata accuratezza dell'apparecchiatura di dosaggio del titolante. Per un buretta manuale da 50 ml probabilmente $\Delta(V_t)_{bur} \approx$0.1-0.05 ml. Burette automatiche di vario tipo possono invece dispensare il titolante con un errore sul volume che è dell'ordine di 0.01 ml o poco meno. Questa condizione può essere riassunta brevemente dicendo che la titolazione deve essere condotta sotto condizioni in cui l'errore della titolazione sia sotto il controllo dell'errore della buretta. Cioè deve essere:

$$\Delta(V_t)_{ind} < \Delta(V_t)_{bur} \qquad (250)$$

Sia $\Delta(V_t)$ il maggiore dei due possibili errori sul volume, (*i.e.* $\Delta(V_t)_{ind}$ o $\Delta(V_t)_{bur}$), l'errore relativo percentuale sulla concentrazione del metallo titolato sarà:

$$\frac{\Delta C_M^o}{C_M^o}\times 100 = \frac{\Delta(V_t)}{V_{eq}}\times 100 \qquad (260)$$

La prospettata titolazione di un metallo con un dato indicatore, sotto determiminate condizioni sperimentali, è arrestata ad una distanza dal punto equivalente caratterizzata dal ΔpM' valutato dall'eq.(230). Per calcolare quale sia $\Delta(V_t)_{ind}$, corrispondente ad un dato ΔpM', è necessario conoscere la pendenza della curva di titolazione. Per semplicità noi useremo la relazione:

$$\Delta(V_t)_{ind} > \frac{\Delta pM'}{\xi_{max}} = \frac{\Delta pM'}{0.169 * P} \qquad (270)$$

che consente una stima per difetto di $\Delta(V_t)_{ind}$. L'uso della (270) è estremamente semplice poiché ξ_{max} può essere valutato dall'eq.(170) e dal parametro di titolazione *P*. Il valore di $\Delta(V_t)_{ind}$ calcolato dalla (270) può essere confrontato con l'accuratezza con cui il volume di titolante è dispensato dalla buretta per valutare se l'errore di titolazione è sotto il controllo della buretta. In caso che l'errore dell'indicatore fosse maggiore dell'errore sulla buretta, allora vale la pena di cambiare l'indicatore per diminuire $\Delta pM'$, o le condizioni di titolazione, per aumentare *P*. Nel caso che l'errore di titolazione sia sotto il controllo della buretta l'unica misura efficace per migliorare l'accuratezza della titolazione è di migliorare l'accuratezza con cui viene misurato il volume di titolante. E' anche interessante sostituire la relazione (270) nella (260) per valutare l'errore relativo sulla concentrazione del metallo dovuto all'indicatore. Si ha:

$$\left(\frac{\Delta C_M^o}{C_M^o}\right)_{ind}\times 100 = \frac{\Delta(V_t)_{ind}}{V_{eq}}\times 100 = \frac{\Delta pM'}{V_{eq}\dfrac{0.169(\beta_Y^{'} C_M^o)^{1/2}}{V_{eq}}}\times 100 = 5.9\times\frac{\Delta pM'}{(\beta_Y^{'} C_M^o)^{1/2}}\times 100 \qquad (280)$$

Secondo la (280) l'errore relativo sulla concentrazione del metallo dipende essenzialmente dal prodotto della costante condizionale per la concentrazione del metallo. Ciò significa che quando la costante condizionale è mantenuta costante, l'errore relativo sulla concentrazione del metallo aumenta al diminuire della concentrazione. Per contro, se la concentrazione del metallo è tenuta costante, una diminuzione della costante condizionale produce un aumento dell'errore relativo di titolazione dovuto all'indicatore. Supponi ora che si desideri durante il lavoro complessometrico mantenere l'errore relativo di titolazione al di sotto di 1%. Allora dalla (280) si ottiene:

$$\beta_Y^{'} C_M^o > 3.5 * 10^5 (\Delta pM')^2 \qquad (280)$$

Poiché in molte titolazioni visuali $\Delta pM' \approx 1$, la condizione (280) si riduce a :

$$\beta_Y^{'} C_M^o > 3.5 * 10^5 \qquad (290)$$

Dalla (290) si vede che una concentrazione 0.01 M di un metallo può essere determinata per titolazione con EDTA, con un errore sistematico di titolazione inferiore a 1% ,solo se la costante condizionale del complesso metallo EDTA è fra 10^7 e 10^8. Come guida generale quindi una titolazione complessometrica visuale non produce risultati soddisfacenti se $\beta_Y^{'}$ cade al di sotto di 10^7-10^8. Dalla Fig.B7 noi vediamo che la costante condizionale dei complessi dei metalli con l'EDTA invariabilmente diminuisce al diminuire del pH. Allora, poiché un valore minimo di

β'_Y =10^7-10^8 è in generale richiesto, per mantenere entro limiti accettabili l'errore sistematico di titolazione, ciò deve significare che per ogni metallo deve esistere un valore minimo del pH al di sotto del quale non è più possibile condurre accuratamente la titolazione. Questo valore minimo del pH può essere dedotto dalla Fig.B7 e corrisponde al valore del pH in cui la costante condizionale cade al di sotto di 10^7-10^8. Questa stessa informazione è riprodotta in maniera più esplicita nel diagramma di Fig.B13. Nella suggestiva Fig.B13 ciascun metallo è individuato da un punto la cui ordinata è $\log \beta_Y$ e la cui ascissa è il pH minimo a cui il metallo può essere titolato senza incorrere in un intollerabile errore di titolazione.

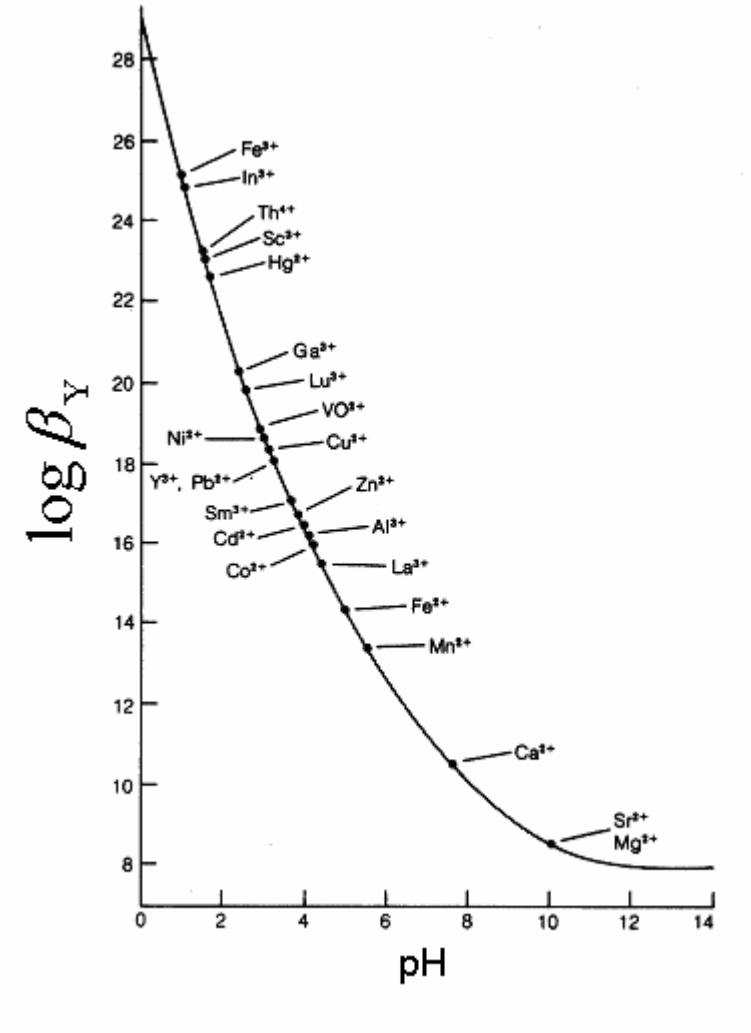


Fig.B13
Valori minimi di pH per titolare vari cationi metallici con EDTA. Il valore minimo del pH è stato arbitrariamente assunto uguale a quello al quale la costante condizionale raggiunge il valoe di 10^8.

Considera, alla luce di quanto detto sopra la titolazione di 100 ml di un campione 0.001 M di zinco con soluzione standard 0.02 M di EDTA usando come indicatiore il Nero Eriocromo T. Supponi che la soluzione venga tamponata a pH =9.3 con 0.1 M NH_3/0.1 M NH_4^+. La costante di formazione del complesso Zn-EDTA è β_Y =16.5 e la costante del complesso Zinco-NET, β_{In}=$10^{12.9}$.
Per valutare se questa titolazione è analiticamente favorevole occorre preventivamente calcolare le costanti condizionali sia del coplesso Zinco-EDTA che del complesso Zinco-NET, sotto le condizioni sperimentali descritte. Ciò richiede in sostanza la valutazione di tre coefficienti α e cioè α_{Zn}, α_{NET} e α_{EDTA}; noi assumiamo che α_{ZnNET} e $_{ZnEDTA}$ siano unitari poiché al pH considerato non sono formati in concentrazione apprezzabile né complessi basici né complessi acidi (vedi per esempio Fig. B5). Ovviamente per calcolare i coefficienti α necessari occorre conoscere il meccanismo di formazione degli idrossocomplessi e dei complessi amminici dello zinco e le costanti di protonazione di EDTA e NET.
Come detto in precedenza il coefficiente α_{Zn} è ottenuto come somma di $\alpha_{Zn(OH)}$ e $\alpha_{Zn(NH3)}$ o in alternativa dalla sua definizione:

$$\alpha_{Zn(OH,NH3)} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4 + \beta_1^{NH3}[NH_3] + \beta_2^{NH3}[NH_3]^2 + \beta_3^{NH3}[NH_3]^3 + \beta_4^{NH3}[NH_3]^4$$

inserendo gli appropiati valori delle costanti di formazione degli idrossocomplessi ed amminocomplessi. Si ha:

$$\alpha_{Zn} = 1 + 10^5 10^{-4.7} + 10^{11.1}(10^{-4.7})^2 + 10^{13.6}(10^{-4.7})^3 + 10^{14.8}(10^{-4.7})^4 +$$

$$+ 10^{2.28}(0.1) + 10^{4.50}(0.1)^2 + 10^{6.86}(0.1)^3 + 10^{8.89}(0.1)^4 = 10^{4.58}$$

$\alpha_{Zn=}10^{4.58}$ si applica sia per il calcolo della costante condizionale del complesso Zn-EDTA che del complesso Zn-NET.
Il valore di α_{EDTA} si può ottenere immediatamente dalla Fig.B2: in corrispondenza di pH= 9.3 si legge log (α_{EDTA})=1 e quindi α_{EDTA}=10. La costante α_{NET} deve essere calcolata dalle sue costanti di protonazione riportate in Fig.A6. Si ha:

$$\alpha_{NET} = 1 + 10^{11.6}10^{-9.3} + 10^{18.4}(10^{-9.3})^2 + .10^{18.4}(10^{-9.3})^3 = 1 + 199.5 + 0.63 + .. = 201.1$$

Dalle definizioni delle costanti condizionali si calcola facilmente:

$$\beta_Y^{'} = \beta_Y \frac{\alpha_{ZnY}}{\alpha_{Zn}\alpha_Y} = 10^{16.5}\frac{1}{10^{4.58} * 10} = 10^{10.92}$$

$$\beta_{In}^{'} = \beta_{In} \frac{\alpha_{ZnIn}}{\alpha_{Zn}\alpha_{In}} = 10^{12.9}\frac{1}{10^{4.58} * 201.1} = 10^{6.0}$$

Il punto equivalente della titolazione è ora immediatamente calcolato dall'eq.(150) e risulta:

$$p[M']_{eq} = \frac{1}{2}(\log \beta_Y^{'} - \log C_M^o) = \frac{1}{2}(10.92 + 1.5) = 6.21$$

D'altra parte la sensibilità dell'indicatore è :

$$p[M']_{trans} = \log \beta_{In}^{'} = 6.0$$

Si vede che nelle condizioni descritte il NET ha una sensibilità adeguata per la titolazione dello zinco, essendo $\Delta pM'$ appena 0.21 unità di pM. Il volume equivalente della titolazione è evidentemente :

$$V_{eq} = \frac{C_M^{\circ} V_o}{C_Y^{\circ}} = \frac{0.001 * 100}{0.02} = 5.0\,\text{ml}$$

In tal modo la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente è (vedi eq.(170)) :

$$\xi_{max} = \frac{0.169(\beta_Y^{'} C_M^o)^{1/2}}{V_{eq}} = \frac{0.169 * (10^{10.92} * 0.001)^{1/2}}{5} = 308\,\text{unità di pM'}$$

Dalla (270) si valuta che l'errore sul volume di titolante dovuto al fatto che la titolazione è arrestata 0.21 unità di pM' prima del punto equivalente è:

$$\Delta(V_t)_{ind} > \frac{\Delta pM'}{\xi_{max}} = \frac{0.21}{308} = 0.0006\ ml$$

che è assolutamente trascurabile, anche considerando che il valore calcolato è solo un limite inferiore dell'errore sul volume. La titolazione descritta è sotto il controllo dell'errore della buretta. Se si usa un buretta manuale $\Delta(V_t)_{bur}$ è almeno 0.05 ml, e l'errore percentuale sulla concentrazione del metallo calcolato dall'eq.(260) è:

$$\frac{\Delta C_M^o}{C_M^o} \times 100 = \frac{\Delta(V_t)}{V_{eq}} \times 100 = \frac{0.05}{5} \times 100 = 1\%$$

L'incertezza di questa determinazione dello zinco può essere diminuita al di sotto di 1% esclusivamente dotandosi di uno strumento più accurato per il dosaggio del titolante.

B3-SCHEMI ALTERNATIVI DI TITOLAZIONE

Si trova conveniente contemplare schemi di titolazione alternativi alla titolazione diretta fin qui considerata per superare eventuali inadeguatezze della reazione di formazione di complesso fra il metallo e il titolante e/o fra il metallo e l'indicatore.
Benché la reazione di formazione del complesso con il titolante (*e.g.* EDTA) sia in genere sufficientemente rapida, vi sono casi ben noti di cationi (specialmente cationi tri- e tetrapositivi che formano complessi estremamente stabili , *e.g.* Al^{3+}, Zr^{4+}) che reagiscono lentamente. Sono anche noti casi in cui la decomposizione del complesso metallo-indicatore, che deve indicare il punto di fine, è cineticamente lenta, e così l'indicatore inevitabilmente resta bloccato senza dare la desiderata variazione di colore, o almeno dando una variazione graduale su un esteso intervallo di volume di titolante (il complesso $CaNET^-$ ne è un esempio). Il realizzarsi dell'una o dell'altra di tali situazioni, provoca un errore in eccesso, irriproducibile e difficilmente quantificabile, rendendo inattuabile la titolazione. Un'ovvia misura per accelerare la velocità della reazione metallo-titolante è quella di ricorrere ad un aumento di temperatura durante la titolazione, ma ciò non sempre è sufficiente.

Un modo più generale e alternativo di risolvere la questione è quello di ricorrere ad una <<titolazione in ritorno>>. In questa versione delle titolazioni complessometriche viene aggiunto in un singolo step un volume accuratamente misurato di soluzione standard di titolante (EDTA), calcolato in modo da contenere un numero di moli di titolante leggermente in eccesso (circa doppio), rispetto a quelli richiesti stechiometricamente per complessare il metallo presente nella soluzione titolata. L'eccesso residuo di EDTA è quindi determinato in ritorno con una soluzione standard di un catione metallico usando un opportuno indicatore. Il metallo usato per la titolazione in ritorno dell'EDTA è in pratica un catione che può essere titolato accuratamente con EDTA conformemente alla procedura diretta . Questo schema permette di superare la lentezza della reazione di titolazione poiché il metallo resta esposto ad un eccesso di legante per un prolungato periodo di tempo prima di iniziare la titolazione di ritorno, che, al limite, può anche essere eseguita il giorno successivo. Il blocco dell'indicatore è evitato in quanto esso può essere aggiunto subito prima della titolazione di ritorno. In questo schema si osserva una variazione di colore al punto equivalente corrispondente al passaggio dell'indicatore dalla forma libera al complesso con il metallo titolante, e quindi via un processo inverso rispetto a quello osservato in una titolazione diretta. Un requisito necessario per ottenere risultati accurati è che il metallo usato per la titolazione in ritorno non decomponga il complesso dell'analita con l'EDTA (<<reazione di metatesi>>), mettendo in libertà di nuovo il legante, e quindi causando un errore in eccesso sulla concentrazione di EDTA residua, ed in difetto sulla concentrazione dell'analita. Quest'ultima viene infatti calcolata sottraendo dall'eccesso noto di EDTA, aggiunto inizialmente, la concentrazione di

EDTA residua determinata nella titolazione di ritorno. In pratica il complesso dell'analita con l'EDTA deve essere sufficientemente stabile, da potersi ritenere che la quantità stechiometrica di EDTA resti bloccata sotto forma di complesso con l'analita durante l'esecuzione della titolazione in ritorno. In effetti questo significa che il complesso dell'EDTA con il metallo determinato deve essere notevolmente più stabile di quello con il metallo impiegato nella titolazione in ritorno. In pratica però la reazione di metatesi dei due metalli non è mai un problema essendoci un perfetto sinergismo fra questo schema di titolazione e la lentezza della reazione primaria, che ovviamente si traduce in un altrettanto lenta reazione di trasposizione del metallo, una volta che il complesso si è formato. Tuttavia questo aspetto della questione va sorvegliato attentamente se la titolazione in ritorno viene eseguita per superare il problema del blocco dell'indicatore. Per esempio nel caso del blocco del NET da parte di Ca^{2+} sarebbe difficilmente proponibile titolare in ritorno con una soluzione standard di Ni^{2+} poiché il Nichel sposterebbe il Calcio dal complesso Ca-EDTA durante la titolazione di ritorno.
Un ulteriore e molto ingegnoso schema di titolazione può essere impiegato per superare le sopra menzionate difficoltà. Questa strategia, che per ragioni che saranno subito evidenti, è detta <<titolazione per spostamento>>, impiega come reattivo ausiliario una <<soluzione titolata>> di Mg^{2+} (o anche di un altro metallo che forma complessi non eccezionalmente forti con l'EDTA). Una soluzione titolata di Mg^{2+} è una soluzione che contiene una certa concentrazione del complesso $Mg(EDTA)^{2-}$, come potrebbe essere la soluzione al punto equivalente della titolazione del Magnesio con EDTA o anche meglio una soluzione del sale $Na_2MgEDTA$. L'aggiunta di un eccesso di soluzione titolata di Magnesio alla soluzione che contiene il metallo da titolare risulta invariabilmente nello spostamento quantitativo dello ione Mg^{2+} dal complesso con l'EDTA. Ciò perché il Magnesio è uno dei metalli che forma i complessi più deboli con l'EDTA (vedi Tab.1 parte A). Il risultato della trasposizione del magnesio da parte dell'analita è la produzione nella soluzione di una concentrazione di Mg^{2+} libero esattamente uguale a quella del metallo da determinare. La titolazione diretta del Magnesio secondo il metodo usuale permette di calcolare la concentrazione incognita del metallo. In pratica è possibile ridurre la determinazione di qualunque metallo che forma con EDTA un complesso più forte di quello con il Magnesio (e cioè quasi tutti) alla determinazione del Magnesio. La semplicità e la genialità di questa procedura è del tutto evidente. Non è del tutto inverosimile che uno possa essere in grado di determinare tutti i metalli solo usando una soluzione standard di EDTA, NET e una soluzione titolata di MgEDTA. Il principale ed unico svantaggio di una tale metodologia è che l'errore di titolazione nella titolazione per spostamento di un dato analita è ovviamente più alto se confrontato con quello della titolazione diretta dell'analita, se opportune condizioni ed un opportuno indicatore possono essere assicurati. Infatti l'errore di titolazione è sempre lo stesso, ed è quello che si commette nella titolazione diretta del Magnesio, che non è tra i più bassi, acausa del valore relativamente basso della costante di formazione di $MgEDTA^{2-}$. Se impiegabile una soluzione titolata di Calcio consentirebbe risultati più accurati. E' bene sottolineare che anche nella titolazione in ritorno l'errore di titolazione è maggiore, paragonato con quello di una titolazione diretta dell'analita, per il fatto che la concentrazione incognita è ottenuta come differenza tra due concentrazioni, ciascuna affetta da un errore. Pure supponendo che l'eccesso noto di EDTA sia conosciuto con estrema accuratezza, l'errore ancora sarebbe relativamente grande. Infatti l'errore di titolazione è dell'ordine dell'errore della titolazione diretta del metallo usato come titolante nella titolazione di ritorno, ad una concentrazione pari a quella del metallo a concentrazione incognita. In un modo più occulto anche le titolazioni in ritorno sostituiscono la determinazione di un dato metallo con la determinazione di un altro alla stessa concentrazione.
Un caso particolare di titolazione di spostamento è basato sull'uso di una soluzione di tetracianonichelato, $NiCN_4^{2-}$, ed è utile per la determinazione di Ag^+, Pd^{2+} ed altri metalli nobili. In questo metodo l'aggiunta di un eccesso noto di $NiCN_4^-$ alla soluzione contenente il catione da determinare ,*i.e.* Ag^+, Pd^{2+} …. risulta nello spostamento di una concentrazione stechiometrica di Ni^{2+} secondo le reazioni:

$2Ag^+ + Ni(CN_4)^{2-} \leftrightarrows 2Ag(CN)_2^- + Ni^2$ $\beta_2 = 10^{10.7}$

$2Pd^{2+} + Ni(CN_4)^{2-} \leftrightarrows 2Pd(CN)_4^{2-} + Ni^{2+}$ $\beta_2 = 10^{12.2}$

Il Ni^{2+} liberato è quindi determinato con una soluzione standard di EDTA secondo il metodo usuale. Ovviamente in questo caso l'eccezionale stabilità di complessi con il cianuro ha un ruolo essenziale, poiché consente di determinare il Nichel libero senza trasporre i metalli bloccati sotto forma di cianuro-complessi.
Alcuni anioni possono essere determinati precipitando il sale di un catione titolabile con EDTA. Il precipitato è quindi separato, lavato e ridissolto e il catione del sale determinato complessometricamente. Il fosfato può essere determinato precipitando $MgNH_4PO_4$ e titolando il magnesio. Il solfato può essere determinato precipitandolo con un eccesso noto di Ba^{2+} e titolando in ritorno il Bario residuo.

Esempio -L'Alluminio non può essere titolato direttamente con EDTA a causa della lentezza con cui è formato il complesso $AlEDTA^-$ ($\beta'_Y = 10^{16.5}$). Il metodo volumetrico più importante per la determinazione dell'alluminio consiste nell'aggiungere alla soluzione di alluminio un eccesso noto di soluzione standard di EDTA 0.05M, e dopo aver tenuto a caldo la soluzione per un congruo periodo di tempo (per completare la reazione fra Al^{3+} e $EDTA^{4-}$ che è lenta anche in presenza di un eccesso di EDTA) di retrotitolare l'EDTA residuo con soluzione standard di $ZnSO_4$ 0.05M.
La retrotitolazione è condotta nello stesso ambiente della determinazione diretta dello Zinco con EDTA (pH=4.5 con tampone CH_3COOH/CH_3COO^-. Il Ditizone è usato come indicatore dello Zinco. La retrotitolazione è arrestata al viraggio dal verde-grigio al rosso dei complessi Zinco-Ditizone.
Esempio-Lo zirconio (che forma lentamente complessi con l'EDTA) viene determinato in una soluzione acida retrotitolando un eccesso noto di EDTA con soluzione standard 0.05 M di Fe(III) secondo la seguente procedura: alla soluzione di zirconio è aggiunta una concentrazione circa doppia di EDTA, prelevando con una buretta un opportuno volume di soluzione standard, e quindi un tampone CH_3COOH/CH_3COO^- a pH = 5.5 . La soluzione è scaldata all'ebollizione per due minuti, e dopo raffreddamento si aggiungono circa 200mg di acido sulfosalicilico come indicatore del ferro, calcolati in maniera che la concentrazione dell'indicatore nella soluzione sia circa 10mM. La soluzione incolore è retrotitolata con Fe(III) 0.05M fino alla comparsa del colore rosso dei complessi del ferro con l'acido sulfosalicilico.

B4-PREPARAZIONE E STANDARDIZZAZIONE DELLA SOLUZIONE DI EDTA 0.02 M

Attualmente sono disponibili commercialmente in un grado di purezza analitico sia l'acido etilendiammino tetraacetico (H_4EDTA, peso molecolare 292.25 uma) che il suo sale disodico diidrato ($Na_2H_2EDTA*2H_2O$, peso molecolare 372.25 uma).
L'acido etilendiammino tetracetico ha il grado di purezza di uno standard primario e necessita solo di essere essiccato per qualche ora a una temperatura compresa fra 130 e 140°C. Tuttavia esso è insolubile in acqua e deve essere sciolto per aggiunta di soda. Un litro di soluzione a titolo noto di EDTA, che non abbisogna di standardizzazione può essere preparata pesando accuratamente un'appropriata quantità di H_4EDTA, e trasferendola in un beaker con circa 500 ml di acqua. Si aggiungono poi una per volta delle pellets di NaOH fino a completa dissoluzione dell'acido. La soluzione è quindi trasferita quantitativamente dal beker ad un matraccio tarato da un litro, e, dopo raffreddamento, a temperatura ambiente è portata a volume; infine è trasferita ad una bottiglia di polietilene. Infatti il titolo delle soluzioni di EDTA conservate in vetro diminuisce in ragione del fatto che l'EDTA reagisce con i metalli del vetro. Il titolo della soluzione così preparata è accurato entro 0.1% se l'accqua impiegata è esente da tracce di metalli. Le tracce di rame sono particolarmente temibili poiché bloccano diversi indicatori fra cui il Nero Eriocromo T.
L'uso del sale disodico diidrato dell'acido etilendiammino tetracetico per la preparazione di soluzioni standard di EDTA presenta il vantaggio che è direttamente solubile in acqua. Tuttavia il

sale di solito contiene circa il 3% in più di acqua adsorbita, che può essere rimossa solo con una prolungata (alcuni giorni) essiccazione a 80°C. Temperature più alte non possono essere usate a causa del rischio di perdita dell'accqua di cristallizzazione. In generale quando si usa $Na_2H_2EDTA*2H_2O$, per la preparazione della soluzione standard di EDTA, si procede successivamente ad una standardizzazione. Per preparare un litro di soluzione di EDTA 0.02 M semplicementa si pesano circa 7.4 g di $Na_2H_2EDTA*2H_2O$ e si trasferiscono in una bottiglia di polietilene con un litro di acqua di qualità analitica. La soluzione può quindi essere standardizzata contro una soluzione di calcio di concentrazione accuratamente nota. Si pesano accuratamente circa 0.250 g di carbonato di calcio di purezza analitica e si trasferiscono in un beker da 250 ml con poca acqua. Si aggiungono quindi lentamente circa 10 ml di HCl 1M fino a completa dissoluzione di $CaCO_3$. La soluzione è quindi quantitativamente trasferita in un matraccio tarato da 250 ml e portata a volume (la concentrazione del calcio nella soluzione è circa 0.01 M e deve essere nota accuratamente). 50.0 ml di soluzione di calcio standard (prelevati con una pipetta o con una buretta) sono trasferiti in una beuta da 50 ml, dove sono aggiunti 20 ml di tampone NH_3/NH_4^+ a pH 10 (preparare il tampone sciogliendo 7 g di NH_4Cl in 57 ml di NH_3 28-30 % (sotto cappa), e aggiungere acqua fino a 100 ml; trasferire immediatamente in una bottiglia di polietilene). Aggiungere alcuni ml di soluzione 0.1 M di $Na_2MgEDTA$, ed alcune gocce di soluzione allo 0.5 % di Nero Eriocromo T in etanolo. Titolare fino al viraggio dal rosso del complesso $MgNET^-$ al blu del NET libero a pH 10. Si deve intendere che la titolazione di standardizzazione dell'EDTA contro il calcio è condotta per sostituzione con il magnesio. Questa procedura è necessaria poiché il calcio provoca il blocco dell'indicatore. Ciò significa che il complesso $CaNET^-$ reagisce molto lentamente con l'EDTA al punto di fine e ciò provoca la comparsa ritardata del colore blu dell'indicatore libero. Il magnesio elimina questo problema, poichè in presenza di magnesio si forma il complesso $MgNET^-$, che è più stabile del complesso $CaNET^-$ e che libera prontamente il NET al punto di fine.
Come per altri reagenti dell'analisi volumetrica è possibile acquistare da produttori specializzati concentrati di EDTA, che diluiti ad 1 litro producono una soluzione di EDTA di titolo accuratamente noto. E' disponibile un vasto assortimento di concentrati che servono a preparare 1 litro di soluzione di EDTA di titolo variabile fra 0.01 e 0.1 M.

Prof. Francesco Salvatore
Dipartimento di Chimica
Complesso Universitario Monte Sant'Angelo
Università degli Studi DI Napoli "Federico II"
Via Cinthia- 80134 Napoli
salvatore@chemistry.unina.it

EQUILIBRI E TITOLAZIONI REDOX

PARTE-A-TEORIA DEGLI EQUILIBRI REDOX

A1-PREMESSA
A2-DALLE COSTANTI DI EQUILIBRIO AI POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE DELLE SEMIREAZIONI
A2.1-Scale di Attività dell'Elettrone
A2.2-Equazione di Nernst per una Reazione Redox

A3-CARATTERISTICHE REDOX dell'ACQUA

A4-INDICATORI DI OSSIDIRIDUZIONE

PARTE B-TITOLAZIONI REDOX

B1-TITOLAZIONI REDOX E REAZIONI DI TITOLAZIONE

B2-STUDIO SISTEMATICO DELLE CURVE DI TITOLAZION OSSIDIMETRICHE
B2.2-Soluzioni di Titolanti Standard per Ossidimetria e Principali Applicazioni
B2.3-Pretrattamento del Campione Prima della Titolazione Ossidimetrica

B3-TITOLAZIONI REDOX IN RIDUZIONE
B3.2-Soluzione Standard 0.100 M di Tiosolfato di Sodio.
B3.3-Quattro Determinazioni Iodometriche Usate nella Pratica.

B4- SOLUZIONI STANDARD DI RIDUCENTI DIVERSI DAL TIOSOLFATO

APPENDICI
1) Tabella 1- Serie Elettrochimica.
2) Uso della Tabella della Serie Elettrochimica

PARTE-A-TEORIA DEGLI EQUILIBRI REDOX

A1-PREMESSA

La reazione più importante sulla terra è la reazione di <<ossidoriduzione>>:

$$H_2O + CO_2 \underset{}{\overset{\text{luce}}{\rightleftharpoons}} CH_2O + O_2 \qquad (10)$$

che è il primo atto della fotosintesi nei cloroplasti delle cellule delle piante superiori.
Una reazione di ossidoriduzione (o redox) è una reazione in cui vengono trasferiti elettroni fra due specie chimiche. In particolare noi saremo prevalentemente interessati a reazioni di

trasferimento di elettroni fra specie chimiche presenti in una soluzione acquosa, che rappresentano una grossa parte dei processi redox di interesse analitico e industriale. Ciònondimeno, in molti casi, si dovranno considerare equilibri di natura eterogenea, poichè uno dei reagenti o dei prodotti della reazione redox è spesso una fase pura allo stato solido o gassoso.
Il postulato trasferimento di elettroni durante la reazione (10) è tuttaltro che evidente a prima vista, e questo è solo un esempio del fatto generale che l'equazione di un processo redox non contiene alcuna esplicita indicazione
né della specie che cede o acquista gli elettroni, né del numero di elettroni che sono trasferiti. Questa insufficienza dell'equazione della reazione redox, a descrivere il dettaglio del processo di trasferimento di elettroni, ha la sua origine nella circostanza che la formula usata per descrivere una specie chimica, o una sostanza in generale, non contiene alcuna informazione sul numero di elettroni costituenti tale specie o sostanza. Per ovviare a questa insufficienza sono state sviluppate due differenti strategie che consentono: i)di stabilire se un'assegnata reazione chimica è di natura redox; ii)di individuare fra i reagenti il donatore e l'accettore di elettroni; iii) di specificare il numero di elettroni trasferiti durante la reazione.
La prima strategia consiste essenzialmente nel banale conteggio del numero di elettroni intorno agli atomi di ciascun elemento che prende parte alla reazione. Un tale conteggio talvolta richiede che si scriva la formula di struttura del composto considerato, in modo da evidenziare il numero e tipo di legami chimici presenti nel composto, ma, con l'ausilio di un certo numero di regole, ricavate dalla chimica comparata degli elementi, può in genere essere fatto molto rapidamente. La strategia è fondata sull'attribuzione ad ogni atomo, fra i reagenti e i prodotti di una reazione, di un numero intero, positivo o negativo, che è chiamato <<numero di ossidazione>>, e che rappresenta la differenza fra il numero di elettroni dell'atomo neutro e il numero di elettroni dell'atomo in un dato composto o specie chimica. Un numero di ossidazione negativo semplicemente significa che, in un dato composto, sono stati contati intorno ad un dato atomo un numero di elettroni maggiore che il numero di elettroni nell'atomo neutro. Un tale fatto è interpretato dicendo che l'atomo nel composto è presente in uno <<stato ridotto>> rispetto all'atomo neutro: quindi un elemento sarà tanto più ridotto quanto maggiore è il numero di elettroni che gli sono attribuiti. Il caso opposto, cioè di un elemento a cui è attribuito un numero di ossidazione positivo, significa che sono stati contati intorno all'atomo, in una data situazione chimica, un numero di elettroni più basso che nell'atomo allo stato neutro. Ciò è descritto dicendo che l'atomo è in uno <<stato ossidato>> rispetto all'atomo neutro. Gli stati di un atomo nei suoi vari composti possono essere quindi graduati su una scala in base al numero di ossidazione. Un elemento in un primo composto si dirà in uno stato ossidato rispetto allo stesso elemento in un secondo composto, se il suo numero di ossidazione nel primo è più alto (in senso relativo) che nel secondo. La stessa situazione si può esprimere dicendo che l'elemento nel secondo composto (numero di ossidazione più basso in senso relativo) è in uno stato ridotto rispetto al primo. Sulla base del numero di ossidazione è possibile dare una risposta immediata alle questioni relative alla natura redox di una certa reazione: una reazione sarà chiamata di ossidoriduzione se e solo se si può stabilire che il numero di ossidazione di almeno due elementi partecipanti alla reazione è cambiato in senso opposto passando dai reagenti ai prodotti. L'elemento il cui numero di ossidazione aumenta (in senso relativo) viene ossidato, e perde durante la reazione, per ciascun atomo dell'elemento, un numero di elettroni pari alla differenza dei due numeri di ossidazione nei prodotti e nei reagenti.; per contro l'elemento il cui numero di ossidazione diminuisce viene ridotto, ed acquista un numero di elettroni, per ciascun atomo ridotto, pari alla differenza dei numeri di ossidazione ad esso attribuiti fra i reagenti e i prodotti. Nella reazione (10) due atomi di ossigeno cambiano il loro numero di ossidazione da –2, fra i reagenti, a 0 fra i prodotti, e quindi vengono ossidati, perdendo complessivamente 4 elettroni; per contro l'atomo di carbonio viene ridotto poiché il suo numero di ossidazione diminuisce da +4 (fra i reagenti) a 0 (fra i prodotti), acquistando complessivamente 4 elettroni. Quindi la reazione (10) è una reazione redox, in cui vengono scambiati 4 elettroni fra due atomi di ossigeno, che vengono ossidati, e un singolo atomo di carbonio che viene durante la reazione ridotto.

La seconda strategia è più elaborata ma permette di stabilire un reticolo di relazioni che consentono un'efficace classificazione dei processi redox e agevolano la loro trattazione quantitativa. Essa è fondata su un'espansione dell'equazione chimica di una reazione di ossidoriduzione, che rende immediatamente riconoscibile la natura redox di una reazione, il numero di elettroni coinvolti nel processo, e gli elementi che sono ossidati o ridotti. Si considera che il processo di scambio di elettroni avvenga formalmente in due steps distinti e complementari. Gli elettroni ceduti dall'atomo che si ossida si immaginano prima liberati nel mezzo di reazione attraverso un processo che è puramente fittizio, vista l'estrema instabilità e reattività chimica degli elettroni : tale processo è una <<reazione elettrochimica>> di ossidazione, a sottolineare che in tale reazione gli elettroni compaiono esplicitamente fra i prodotti. Questo primo step elettrochimico di reazione è quindi seguito da un secondo step, anche esso di natura elettrochimica, ma in cui gli elettroni presenti nel mezzo vengono assunti dal mezzo all'elemento che si riduce. Il secondo step è quindi una reazione elettrochimica con gli elettroni che compaiono esplicitamente fra i reagenti (riduzione). La reazione di ossidoriduzione è quindi pensata come la somma di una reazione elettrochimica di ossidazione e una reazione elettrochimica di riduzione, combinate in maniera che nel processo complessivo di ossidoriduzione, che è quello che sperimentalmente si può osservare, gli elettroni ceduti ed acquistati si elidano. Ciò è necessario poiché un processo, in cui gli elettroni compaiono fra i reagenti o fra i prodotti, è sempre un processo fittizio, che non corrisponde, nel presente contesto, ad alcun processo reale, vista l'estrema instabilità dell'elettrone in acqua, o in genere in tutti i sistemi condensati. Nella fattispecie la reazione (10) è espansa secondo lo schema:

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$ reazione elettrochimica di ossidazione

$$CO_2 + 4H+ + 4e \longrightarrow CH_2O + H_2O$$ reazione elettrochimica di riduzione

---

$$H_2O + CO_2 \underset{}{\overset{luce}{\rightleftharpoons}} CH_2O + O_2 \qquad (10)$$ reazione redox

L'espansione di una reazione di ossidoriduzione attraverso due reazioni elettrochimiche (o semireazioni) può apparire laboriosa da un punto di vista grafico, ma ha un ulteriore vantaggio concettuale, oltre quelli di rendere esplicito il trasferimento di elettroni e gli elementi che si ossidano o si riducono: essa mette in evidenza la flessibilità dei processi redox, nel senso che mostra che qualunque elettron donatore può, in linea di principio, originare una reazione redox se messo in contatto con un qualunque accettore di elettroni. Benché le reazioni elettrochimiche siano nel presente contesto dei processi fittizi, nulla vieta di elencare tutte le reazioni elettrochimiche dedotte, in una circostanza o nell'altra, dalla decomposizione di reazioni di ossidoriduzione effettivamente osservate. Si troverà che un gran numero di processi redox condividono la stesse semireazioni, e che combinando fra di loro due qualunque semireazioni, in modo da elidere gli elettroni, si produce in generale una reazione redox, che può essere sperimentalmente osservata. Considera ora che una reazione elettrochimica ha formalmente un significato molto intrigante, nel senso che essa trasforma un elettron donatore (per esempio l'acqua nella reazione (10)) in un potenziale elettron accettare (p.e.l'ossigeno): allora una semireazione evidenzia sia le caratteristiche dell'acqua come elettron donatore che le caratteristiche dell'ossigeno come elettron accettare. La conseguenza di ciò è che, nella nostra classificazione delle semireazioni, è completamente superfluo elencare l'acqua fra gli elettron donatori (inserendo nell'elenco la semireazione di ossidazione dell'acqua a ossigeno) e poi l'ossigeno fra gli elettron accettori (inserendo nell'elenco la semireazione opposta): una singola semireazione è sufficiente a sancire sia la capacità dell'acqua a donare protoni, che quella dell'ossigeno ad acquistarne. E' bene quindi convenire una volta per tutte un verso secondo il quale elencare le semireazioni. La convenzione sul verso con cui elencare le semireazioni ha avuto alterne vicende nel corso degli anni, ma presentemente la convenzione

universalmente adottata è quella di elencare le semireazioni come reazioni elettrochimiche di riduzione. Allora noi possiamo selezionare a caso una qualunque semireazione, e subito stabilire che il reagente è un elettron accettare, e può essere usato come tale, mentre il prodotto è un potenziale elettron donatore, e può essere usato come tale. Due qualunque semireazioni, scelte dall'elenco delle semireazioni, combinate in maniera da portare fra i reagenti un elettron accettare ed un elettron donatore (ciò implica che una semireazione debba essere sottratta dall'altra), e ciascuna moltiplicata per un appropriato coefficiente intero, tale che gli elettroni si elidano nella combinazione delle due semireazioni, producono una reazione di ossidoriduzione, che in generale può essere sperimentalmente osservata: questo è davvero un potente mezzo per immaginare reazioni di ossidoriduzione, e fornisce una giustificazione all'impegno profuso nel mantenere aggiornato l'elenco delle semireazioni di riduzione. Un elenco piuttosto completo e aggiornato di semireazioni di riduzione, preso da <<Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press) è presentato nella Tabella 1 in appendice. L'elenco delle semireazioni di riduzione è brevemente indicato come <<Serie Elettrochimica>> .
La generica reazione elettrochimica della tabella della Serie Elettrochimica verrà per semplicità scritta:

$$AOx + ae = ARed \qquad (20)$$

in cui AOx rappresenta la forma ossidata della generica sostanza A (o B o C etc.) e ARed è ancora la sostanza A (o B o C etc.) dopo il trasferimento di *a* (o *b* o *c* etc.) elettroni via una semireazione come la (20). Dall'ispezione della tabella della Serie Elettrochimica si può vedere che la semireazione (20) non è affatto della forma più generale, poiché in molte semireazioni sono coinvolte altre sostanze, che sono necessarie alla semireazione pur senza subire un'ossidazione o una riduzione. In particolare molte semireazioni espongono H^+, OH^- o il solvente fra i reagenti o i prodotti; ma nonostante questa limitazione noi useremo la reazione (20) per rappresentare la generica reazione elettrochimica, e si farà ricorso a forme più generali nei casi in cui ciò fosse necessario.
Quanto detto sopra a proposito della combinazione di due semireazioni in una reazione di ossidoriduzione è allora sintetizzato efficacemente attraverso il seguente schema di combinazione:

$$b\,(AOx + ae \rightleftharpoons ARed) \qquad (30)$$

$$-a\,(BOx + be \rightleftharpoons BRed) \qquad (40)$$

$$bAOx + aBRed \rightleftharpoons bARed + aBOx \qquad (50)$$

Essendo le semireazioni puramente fittizie è ovvio che non ha strettamente senso parlare della costante di equilibrio di una semireazione. Se ciò non fosse, la costante di equilibrio di una semireazione di riduzione potrebbe ben servire a classificare le varie sostanze AOx sulla base della loro tendenza ad acquistare elettroni, in modo da costruire una scala quantitativa, elencando le semireazioni in base al valore della loro costante di equilibrio. Una costante di equilibrio elevata significherebbe che AOx è un forte elettron accettare e ARed un debole elettron donatore. Inoltre se ad una reazione elettrochimica si potesse attribuire una costante di equilibrio, allora la costante di equilibrio della reazione di ossidoriduzione complessiva si potrebbe dedurre dalle costanti di equilibrio delle semireazioni componenti. Infatti se le costanti di equilibrio delle reazioni (30) e (40) sono:

$$ {}^{e}k_{A} = \frac{[\mathrm{ARed}]}{[\mathrm{AOx}][e]^{a}} \qquad (60) \qquad\qquad {}^{e}k_{B} = \frac{[\mathrm{BRed}]}{[\mathrm{BOx}][e]^{b}} \qquad (70) $$

consegue : $\Downarrow$

$$ k_{\mathrm{redox}} = \frac{\left({}^{e}k_{A}\right)^{b}}{\left({}^{e}k_{B}\right)^{a}} = \frac{[\mathrm{ARed}]^{b}[\mathrm{BOx}]^{a}}{[\mathrm{AOx}]^{b}[\mathrm{BRed}]^{a}} \qquad (80) $$

In cui k_{redox} è la costante di equilibrio della generica reazione di ossidoriduzione (50). In particolare l'uso della relazione (80) renderebbe possibile raccogliere l'informazione sulla costante di equilibrio di uno sterminato numero di reazioni redox in una forma compatta.
La difficoltà introdotta nel sopra descritto progetto dalla non determinabilità delle costanti di equilibrio delle semireazioni è superata, senza conseguenze pratiche di rilievo, semplicemente identificando la costante di equilibrio della generale semireazione (20) con la costante di equilibrio della reazione di ossidoriduzione (100):

$$ \mathrm{AOx} + a\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{ARed} \qquad (20) $$

$$ - \frac{a}{2}\,(2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{H}_{2}(\mathrm{g})) \qquad (90) $$

$$ \mathrm{AOx} + \frac{a}{2}\,\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) \rightleftharpoons \mathrm{ARed} + a\mathrm{H}^{+} \qquad (100) $$

Ciò implica che gli elettron accettori sono paragonati sulla base della costante di equilibrio della loro reazione con un comune elettron donatore, che per accordo internazionale è l'idrogeno allo stato gassoso. La costante di equilibrio della reazione (100), k_A, differisce di un fattore costante dalla corrispondente ${}^{e}k_A$. Applicando alla reazione (100), la relazione (80) si ha infatti:

$$ k_{A} = \frac{\left({}^{e}k_{A}\right)}{\left({}^{e}k_{H}\right)^{a/2}} = \frac{[\mathrm{ARed}]\,[\mathrm{H}^{+}]^{a}}{[\mathrm{AOx}](P_{\mathrm{H2}})^{a/2}} \qquad (110) $$

in cui ${}^{e}k_H$ è la costante di equilibrio della semireazione:

$$ 2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e} = \mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) \qquad (115) $$

che per accordo internazionale è la semireazione di riferimento, rispetto a cui viene misurata la forza degli elettron accettori. Considera ora una seconda coppia BOx/BRed. k_B della reazione redox:

$$ \mathrm{BOx} + \frac{a}{2}\,\mathrm{H}_{2}(\mathrm{g}) \rightleftharpoons \mathrm{BRed} + a\mathrm{H}^{+} \qquad (120) $$

È data, in analogia con la (110) da:

$$ k_{B} = \frac{\left({}^{e}k_{B}\right)}{\left({}^{e}k_{H}\right)^{b/2}} = \frac{[\mathrm{BRed}]\,[\mathrm{H}^{+}]^{b}}{[\mathrm{BOx}](P_{\mathrm{H2}})^{b/2}} \qquad (130) $$

Si può ora vedere che quando le costanti di equilibrio k_A e k_B sono usate nella relazione (80), al posto delle corrispondenti ${}^e k_A$ e ${}^e k_B$, si ottiene lo stesso valore, e cioè la costante di equilibrio della reazione di ossidoriduzione generica (50).
Da tutto ciò si può finalmente concludere: i) Le costanti k_A, k_B etc. possono essere sostituite alle non determinabili costanti di semireazione ${}^e k_A$, ${}^e k_B$, etc., per valutare la costante di equilibrio di una reazione di ossidoriduzione dalle costanti delle semireazioni componenti (*i.e.* relazione(80)). ii) Formalmente si può dire che la costante di equilibrio di una semireazione è misurata su una scala in cui alla reazione elettrochimica di riferimento è attribuito arbitrariamente un valore unitario (*i.e.* :${}^e k_H$=1$\Rightarrow$ k_A= ${}^e k_A$, ${}^e k_B$ = k_B etc.). ii)Imporre un valore unitario alla costante di equilibrio della reazione di riferimento implica anche imporre un valore arbitrario alla concentrazione degli elettroni, poiché dalla posizione ${}^e k_H$=1 facilmente consegue :

$$ {}^e K_H = \frac{P_{H2}}{[H^+]^2 [e]^2} \quad \Rightarrow \quad 1 = \frac{P_{H2}}{[H^+]^2 [e]^2} \quad \Rightarrow \quad [e] = \sqrt{\frac{P_{H2}}{[H^+]^2}} \qquad (140) $$

E' bene distinguere allora che il rapporto : $(P_{H2})^{1/2}/[H^+]$ non è una <<vera>> concentrazione degli elettroni, ma piuttosto una concentrazione <<fittizia>>, derivante dall'avere attribuito valore unitario alla costante della semireazione di riferimento. Possiamo per esempio osservare che secondo l'eq. (140) si avrebbe una concentrazione unitaria di elettroni in una soluzione con $[H^+]$=1M (come potrebbe essere una soluzione 1 M di un acido forte) in cui viene gorgogliato idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm. Il fatto è e sta che, in una tale soluzione, la concentrazione elettronica è evanescentemente piccola; e quindi si deve intendere che la (140) stabilisce la concentrazione degli elettroni su una scala arbitraria, che è implicitamente definita quando è fatta l'assunzione ${}^e k_H$=1. Per non perdere di vista tutto ciò noi sostituiremo la (140) con la relazione:

$$ \{e\} = \sqrt{\frac{P_{H2}}{[H^+]^2}} \qquad (150) $$

in cui {e} è chiamata attività dell'elettrone, e come detto, rappresenta la concentrazione degli elettroni su una scala relativa ed arbitraria. Su una tale scala per definizione all'attività degli elettroni in una soluzione a pH=0 ed equilibrata con idrogeno a pressione atmosferica è attribuito valore unitario. Come si vede dalla (150) l'attività elettronica aumenta al declinare di $[H^+]$ e all'aumentare di (P_{H2}), ed aumenta quando queste variabili cambiano in maniera contraria.
Usando la definizione di attività dell'elettrone, data dalla (150), nella relazione (130), risulta finalmente che la generica semireazione della tabella della Serie Elettrochimica:

AOx + *a*e = ARed (20)

Può essere corredata da una costante di equilibrio che può così essere espressa:

$$ k_A = {}^e k_A = \frac{[ARed]}{[AOx]\{e\}^a} \qquad (160) $$

Nota che l'eq.(160) è proprio ciò che si ottiene applicando la legge di azione di massa alla reazione elettrochimica (20), con la sola differenza che alla concentrazione dell'elettrone è stata sostituita l'attività. Questo si può intendere come un esempio del fatto generale che, effettuando il cambiamento della concentrazione dell'elettrone nell'attività, alle fittizie semireazioni si applicano formalmente le stesse regole e leggi applicate alle comuni reazioni chimiche.

Si deve capire da quanto detto sopra che l'attività dell'elettrone in una soluzione acquosa, almeno nel presente contesto, è una variabile perfettamente misurabile, e che il rapporto fra le attività dell'elettrone in due soluzioni diverse è praticamente identico al corrispondnte rapporto delle concentrazioni degli elettroni. Tutto ciò a dispetto del fatto che la concentrazione degli elettroni in qualunque soluzione resti immisurabilmente bassa.

A2-Dalle Costanti di Equilibrio ai Potenziali Standard di Riduzione delle Semireazioni.

Anche un'ispezione superficiale della tabella della Serie Elettrochimica mostrerà che per ciascuna semireazione non è riportato il valore della costante di equilibrio, come uno si sarebbe aspettato dalla precedente discussione, bensì una grandezza a cui è applicato il termine di <<Potenziale Standard di Riduzione>>. Questo è solo un modo convenzionale di riportare la costante di equilibrio di una reazione elettrochimica, che si è consolidato nel corso degli anni, ed è in relazione con i metodi sperimentali (basati su misure potenziometriche della forza elettromotrice di appropriate celle galvaniche) attraverso cui sono state determinate la maggior parte delle costanti di equilibrio delle semireazioni.
La forma logaritmica della legge di azione di massa, per la generica semireazione (20), si deriva facilmente prendendo il log di entrambi i membri dell'eq.(160). Si ottiene:

$$\log\left({}^{e}k_{A}\right) = -a\log\{e\} \quad + \log\frac{[\mathrm{ARed}]}{[\mathrm{AOx}]} \qquad (170)$$

L'eq.(170) è riarrangiata dopo aver moltiplicato entrambi i membri per il fattore costante:

$$U_{N} = 2.3\frac{RT}{F} \qquad (180) \quad \text{<< potenziale di Nernst >>}$$

Il potenziale di Nernst, U_N, è un fattore che ha le dimensioni di volts, e che ricorre ripetutamente nella discussione degli equilibri redox. U_N è proporzionale alla temperatura T (°K), ma, ad una data temperatura, esso è una costante, poiché è definito attraverso la costante di Faraday, F(=96485 coulomb/mole) e la costante universale dei gas R(= 8.314 J mol^{-1} K^{-1}). A 25 °C, U_N=0.05916 volts, e in quel che segue noi ci riferiremo a questa temperatura a meno che non diversamente indicato. Dalla (170) consegue facilmente:

$$\frac{U_{N}}{a}\log\left({}^{e}k_{A}\right) = -U_{N}\log\{e\} \quad + \frac{U_{N}}{a}\log\frac{[\mathrm{ARed}]}{[\mathrm{AOx}]} \qquad (190)$$

$$\Downarrow$$

$$-U_{N}\log\{e\} \quad = \frac{U_{N}}{a}\log\left({}^{e}k_{A}\right) - \frac{U_{N}}{a}\log\frac{[\mathrm{ARed}]}{[\mathrm{AOx}]} \qquad (200)$$

$$\Downarrow$$

$$U_{N}\,\mathrm{pE} \quad = \frac{U_{N}}{a}\log\left({}^{e}k_{A}\right) + \frac{U_{N}}{a}\log\frac{[\mathrm{AOx}]}{[\mathrm{ARed}]} \qquad (210)$$

$$\Downarrow$$

$$E \quad = E^{O}_{\mathrm{AOx/ARed}} + \frac{U_{N}}{a}\log\frac{[\mathrm{AOx}]}{[\mathrm{ARed}]} \qquad (220) \quad \text{<< Equazione di NERNST >>}$$

Il lettore non dovrebbe essere impressionato dalla sequenza di equazioni (190)-(220), poiché esse niente altro sono se non semplici riarrangiamenti della legge di azione di massa (160), e

derivano da questa la loro validità all'equilibrio. Tuttavia diverse nuove variabili sono state introdotte, nel passare dalla usuale forma della legge di azione di massa alla forma più frequentemente adoperata in relazione alle reazioni elettrochimiche, che è l'eq.(220), o equazione di Nernst. Soffermiamoci prima di tutto sulla costante, $E^{\mathrm{O}}_{\mathrm{AOx/ARed}}$, che è appunto il <<Potenziale Standard>> della generica coppia AOx/Ared. Confrontando la (220) con la (210) si può vedere che la relazione fra il potenziale standard di una semireazione e la sua costante di equilibrio è semplicemente:

$$E^{\mathrm{O}}_{\mathrm{AOx/ARed}} = \frac{U_{\mathrm{N}}}{a}\log\left({}^{\mathrm{e}}k_{\mathrm{A}}\right) \qquad (240) \qquad \Rightarrow \log\left({}^{\mathrm{e}}k_{\mathrm{A}}\right) = \frac{a}{U_{\mathrm{N}}}E^{\mathrm{O}}_{\mathrm{AOx/ARed}} \qquad (250)$$

Allora è molto semplice calcolare la costante di equilibrio di una semireazione dal suo potenziale standard, e viceversa. Dalla (250) si vede che se il potenziale standard di una semireazione è nullo ciò implica che la sua costante di equilibrio è unitaria. Nella fattispecie la semireazione di riferimento ha per assunto una costante di equilibrio unitaria, e ciò anche implica che per assunto il suo potenziale standard è nullo: si può vedere che ciò è consistente con il valore del potenziale della reazione di riferimento nella tabella della Serie Elettrochimica. Analogamente una semireazione con un potenziale standard positivo ha una costante di equilibrio maggiore di uno, e una semireazione con un potenziale standard negativo risulta avere una costante minore di uno. Tenendo conto del significato della costante di equilibrio di una semireazione si può dire che le sostanze con potenziali standard positivi sono ridotte dall'idrogeno, o che quest'ultimo non è in grado di ridurre le sostanze con un potenziale standard negativo (ciò va inteso solo in un senso qualitativo, poiché il decorso di una reazione dipende non solo dalla costante di equilibrio ma anche dalle concentrazioni di reagenti e prodotti). La relazione lineare fra il potenziale standard delle reazioni elettrochimiche e il logaritmo della costante di equilibrio è visualizzato nella Fig.A1.

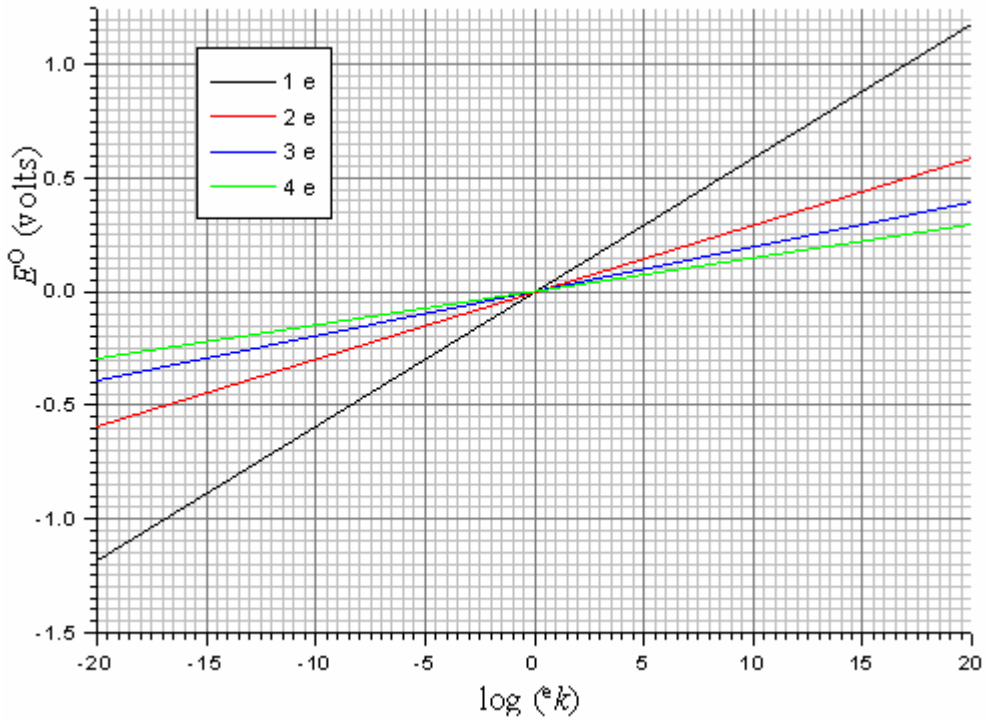


Fig.A1
Grafico per la conversione dei potenziali standard delle semireazioni in costanti di equilibrio ,e viceversa.

A2.1-Scale di Attività dell'Elettrone

Nel passare dall'eq.(200) all'equazione (210) è stata fatta al primo membro la sostituzione:

-log {e}=pE (260)

Difficilmente la (260) abbisogna di un commento poiché si tratta dello stesso cambiamento di variabile eseguito nell'ambito delle reazioni acido base con la definizione del pH. Il pE è solo il log negativo dell'attività dell'elettrone, e rappresenta un modo alternativo, ma equivalente di esprimere l'attività dell'elettrone in una soluzione; la cui convenienza risiede nell'evitare la scomoda manipolazione di numeri molto grandi o molto piccoli. Un ulteriore modo di esprimere l'attività dell'elettrone è introdotto nel passare dall'eq.(210) alla (220) dove è stata fatta la posizione:

$E = U_N pE = -U_N \log\{e\}$ (270)

La variabile *E*, che appare al primo membro dell'eq.di Nernst, è detta potenziale della semireazione ed è espressa in volts (o mvolts). Si vede dalla (270) che il potenziale di semireazione è solo un modo di esprimere l'attività dell'elettrone : *E* esprime l'attività dell'elettrone su una scala logaritmica inversa, che ha come unità di misura il potenziale di Nernst. A 25° un cambiamento di +59.16 mV nel potenziale di una soluzione implica che l'attività dell'elettrone nella soluzione è diminuita di un ordine di grandezza; per contro, un cambiamento di –59.16 mV in *E* è un modo di esprimere il fatto che in una soluzione l'attività elettronica è aumentata di un ordine di grandezza. La relazione lineare fra *E* e pE è mostrata nella Fig. A2.

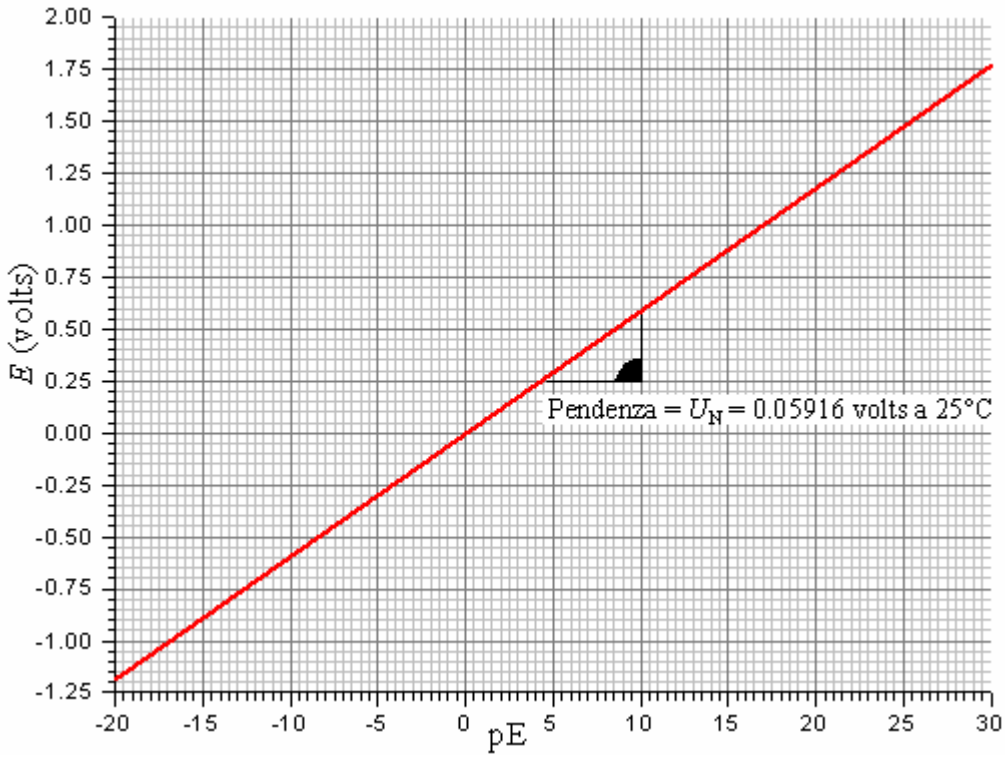


Fig.A2
Grafico per l'interconversione dell'attività dell'elettrone fra le scale *E* e pE.

L'equazione di Nernst:

$$E = E^{O}_{AOx/ARed} + \frac{U_N}{a}\log\frac{[AOx]}{[ARed]} \qquad (220)$$

esprime la condizione di equilibrio di una reazione elettrochimica attraverso le nuove variabili del potenziale della semireazione, *E*, e del potenziale standard di riduzione, $E^{O}_{AOx/ARed}$, che per ogni semireazione può essere letto nella tabella della Serie Elettrochimica. Da un altro punto di vista l'eq. di Nernst fornisce la relazione fra il potenziale di una soluzione e le concentrazioni di equilibrio della forme ossidata (AOx) e della forma ridotta (ARed) di una coppia redox presente

nella soluzione. Il potenziale della soluzione aumenta all'aumentare della concentrazione di equilibrio della forma ossidata, e per contro diminuisce all'aumentare della concentrazione di equilibrio della forma ridotta. Per esempio una soluzione che contiene la coppia redox Fe^{3+}/Fe^{2+} ha un potenziale all'equilibrio che può essere calcolato dall'appropriata equazione di Nernst:

$$E = 0.770 + 0.05916\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (280)$$

Ciò deve significare che se in una data soluzione sono presenti uguali concentrazioni di equilibrio di Fe^{3+} e Fe^{2+}, allora il suo potenziale è identico al potenziale standard di riduzione della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+}, cioè 0.770 V; il contrario è anche vero, e cioè se una soluzione che contiene la coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} ha un potenziale di 0.770 V, allora in tale soluzione Fe^{3+} e Fe^{2+} devono essere presenti ad uguali concentrazioni di equilibrio. Può essere di aiuto notare che vi è una stretta analogia di significato fra l'equazione di Nernst nell'ambito delle reazioni redox e l'equazione di Henderson-Hasselbalch nell'ambito delle reazioni acido base. E' del tutto evidente che se in una soluzione sono contemporaneamente presenti più coppie redox (come è normalmente il caso), ciascuna in equilibrio via la corrispondente semireazione, l'equazione di Nernst si applica a ciascuna coppia redox in equilibrio nella soluzione. Tuttavia poiché l'attività dell'elettrone, e quindi il potenziale della soluzione, che ne è una sua espressione, può avere ovviamente uno ed un solo valore, ne deriva che tutte le coppie redox in equilibrio in una data soluzione condividono la stessa attività elettronica, e quindi lo stesso potenziale. Allora il potenziale di una soluzione può essere calcolato dall'equazione di Nernst per una qualunque delle diverse coppie redox presenti nella soluzione. Considera per esempio il caso di una soluzione che è stata preparata dissolvendo una certa concentrazione di un sale solubile di Ferro(II) e di Permanganato di potassio. In una tale soluzione sono presenti due coppie redox in equilibrio via le semireazioni:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \qquad (290)$$

e

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad (300)$$

Le equazioni di Nernst per queste due semireazioni si scrivono:

$$E = 0.770 + 0.05916\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (280)$$

e

$$E = 1.49 + \frac{0.05916}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \qquad (310)$$

All'equilibrio il potenziale della soluzione può essere calcolato indifferentemente dalla (280) o dalla (310), poiché, evidentemente, più coppie redox nella stessa soluzione condividono la stessa attività dell'elettrone, che ha un unico valore in una data soluzione.

A2.2-Equazione di Nernst per una Reazione Redox

Qualunque coppia di semireazioni che coesistono in una data soluzione può essere combinata in una reazione di ossidoriduzione. Considera il caso della soluzione di permanganato e ferro(II) del precedente paragrafo per dedurre alcune relazioni che si applicano a tutte le reazioni redox. Dall'abituale schema di combinazione delle semireazioni si può ricavare la reazione redox (320):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (300)$$

$$-5\,(Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}) \qquad (290)$$

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + H_2O \qquad (320)$$

La condizione di equilibrio per la reazione redox (320) è ovviamente:

$$k_{\text{redox}} = \frac{{}^{e}k_{\text{Mn}}}{\left({}^{e}k_{\text{Fe}}\right)^5} = \frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8} \qquad (330)$$

La forma logaritmica della legge di azione di massa (330) è:

$$\log\left[\frac{{}^{e}k_{\text{Mn}}}{\left({}^{e}k_{\text{Fe}}\right)^5}\right] = \log\left(\frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8}\right) \qquad (340)$$

che può essere riarrangiata:

$$\Downarrow$$

$$\log\left({}^{e}k_{\text{Mn}}\right) - 5\log\left({}^{e}k_{\text{Fe}}\right) = \log\left(\frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8}\right)$$

$$\Downarrow$$

$$0 = \frac{U_N}{5}\log\left({}^{e}k_{\text{Mn}}\right) - U_N\log\left({}^{e}k_{\text{Fe}}\right) - \frac{U_N}{5}\log\left(\frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8}\right) \qquad (350)$$

$$\Downarrow$$

$$0 = \left(E^0_{\text{Mn}} - E^0_{\text{Fe}}\right) - \frac{U_N}{5}\log\left(\frac{\left[Mn^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]^5}{\left[MnO_4^-\right]\left[Fe^{2+}\right]^5\left[H^+\right]^8}\right) \qquad (360)$$

← Eq. di Nernst della reazione redox

La (360) è detta equazione di Nernst della reazione redox (320), e la differenza $E^{\text{O}}_{\text{Mn}} - E^{\text{O}}_{\text{Fe}} = \Delta E^{\text{O}}$, che ivi appare è detta potenziale standard della reazione redox. Nota che in generale il potenziale standard di una reazione redox è definito come la differenza semplice fra i potenziali standard delle semireazioni componenti (*i.e.*, potenziale standard della semireazione scritta come riduzione meno potenziale standard della semireazione scritta come ossidazione durante la combinazione), senza riguardo ai coefficienti con cui le semireazioni sono combinate. Confrontando la (360) con la (350) si può vedere che la seguente relazione sussiste fra il potenziale standard e la costante di equilibrio della reazione (320):

$$\Delta E^{\text{O}} = E^{\text{O}}_{\text{Mn}} - E^{\text{O}}_{\text{Fe}} = \frac{U_N}{5}\log\left({}^{e}k_{\text{Mn}}\right) - U_N\log\left({}^{e}k_{\text{Fe}}\right) \quad \Rightarrow \quad \log k_{\text{redox}} = \frac{5\Delta E^{\text{O}}}{U_N} \qquad (370)$$

Secondo la relazione (370) il log della costante di equilibrio di una reazione redox si calcola moltiplicando il suo potenziale standard per il numero di elettroni scambiati durante la reazione, e quindi dividendo per il potenziale di Nernst. La relazione (370) può essere usata per calcolare la costante di equilibrio di una reazione redox dai potenziali delle semireazioni componenti, senza il passaggio intermedio attraverso le costanti di equilibrio delle semireazioni. Si può vedere che (come già nel caso della relazione fra costante di equilibrio e potenziale standard di una semireazione) valori del potenziale standard di una reazione redox rispettivamente, positivi, negativi e nulli, implicano costanti di equilibrio maggiori, minori e uguali all'unità. Il coefficiente del termine logaritmico dell'equazione di Nernst per una reazione redox è il potenziale di Nernst diviso per il numero di elettroni scambiati durante la reazione. E infine, l'argomento del logaritmo dell'equazione di Nernst per una reazione redox è lo stesso rapporto di concentrazioni che esprime la costante di equilibrio della reazione (vedi eq.(330)). Sulla base di queste regole uno dovrebbe essere in grado di scrivere l'equazione di Nernst per qualunque reazione redox, calcolarne il potenziale standard, ed eventualmente la costante di equilibrio.
E' consueto scrivere l'eq. di Nernst (360) per una reazione redox nella forma:

$$\Delta E = \Delta E^{\mathrm{O}} - \log \frac{\left[\mathrm{Mn}^{2+}\right]\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]^5}{\left[\mathrm{MnO}_4^{-}\right]\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]^5\left[\mathrm{H}^{+}\right]^8} \qquad (380)$$

in cui ΔE è chiamato potenziale della reazione di ossidoriduzione. Come abbiamo dimostrato sopra quando la reazione è all'equilibrio ΔE=0, ed infatti questo è solo un modo di sancire che la legge di azione di massa è soddisfatta. Se il potenziale della reazione redox calcolato inserendo nell'argomento del logaritmo della (380) presunte concentrazioni di equilibrio risulta diverso da zero, ciò deve significare che le concentrazioni usate non sono concentrazioni di equilibrio. Se, nella fattispecie, uno calcola ΔE >0, ciò implica che le concentrazioni di Mn^{2+} e Fe^{3+} adoperate sono più basse, e quelle di MnO^{4-}, Fe^{2+} e H^+ più alte rispetto ai valori di equilibrio. Una situazione contraria, con ΔE<0, si riscontra quando si usano, rispetto ai valori di equilibrio, concentrazioni più alte per Mn^{2+} e Fe^{3+} , e più basse per MnO^{4-}, Fe^{2+} e H^+. Allora se ΔE > 0 la reazione redox deve procedere in modo da aumentare la concentrazione dei prodotti e diminuire quella dei reagenti (cioè da sinistra a destra, o nel verso positivo in cui è scritta), poiché una tale modifica delle concentrazioni fa convergere a zero ΔE . La reazione deve procedere nel verso negativo (cioè da destra a sinistra) per far convergere a 0 un ΔE <0. Il significato di questo genere di ragionamento, per la verità molto comune, è facilmente frainteso ed è bene chiarirlo attraverso un esempio limite. Supponi di preparare una soluzione con una concentrazione di Ferro(II) pari a 0.01 M e di permanganato pari a 0.005 M, tamponata a pH=0 con acido solforico. Ovviamente 0.01 M e 0.05 M sono le concentrazioni analitiche di Fe^{2+} e MnO^{4-}, e uno certo non si può aspettare che ponendo arbitrariamente:

$$[Fe^{2+}] = 0.01\ M\ ;\ [MnO^{4-}] = 0.05\ M\ ;\ [Mn^{2+}] = 0\ \text{ e }\ [Fe^{3+}] = 0$$

nell'eq.(370) si ottenga ΔE=0; ciò sarebbe equivalente a pretendere che inserendo tali arbitrari valori delle concentrazioni di equilibrio nella (330) si ottenesse k_{redox}. Di fatto con tali valori noi troveremmo che:

$$\frac{\left[\mathrm{Mn}^{2+}\right]\left[\mathrm{Fe}^{3+}\right]^5}{\left[\mathrm{MnO}_4^{-}\right]\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]^5\left[\mathrm{H}^{+}\right]^8} \rightarrow 0 << k_{\mathrm{redox}} = 10^{60.85}$$

e non vi è dubbio che le concentrazioni utilizzate non corrispondono a quelle di equilibrio: rispetto alle concentrazioni ipotizzate come di equilibrio, le concentrazioni dei prodotti devono essere aumentate e quelle dei reagenti diminuite, affinché il rapporto di concentrazioni che esprime la costante di equilibrio diventi in effetti identico a k_{redox}: ciò è come dire cha la

reazione (320) deve procedere verso destra. La stessa conclusione si raggiunge con l'eq.(370), che con i valori arbitrari delle concentrazioni adoperati fornirebbe $\Delta E \rightarrow +\infty$.

A3-CARATTERISTICHE REDOX dell'ACQUA

L'acqua si decompone spontaneamente secondo la reazione:

$$2\ H_2O = 2H_2(g) + O_2(g) \qquad (390)$$

e la decomposizione continua fino a che non è raggiunto l'equilibrio. E' facile vedere che la reazione (390) è in realtà una reazione redox in cui l'ossigeno è ossidato e l'idrogeno dell'acqua è ridotto. La decomposizione della (390) secondo il solito schema delle semireazioni è:

$$-(O_2(g) + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O) \qquad E°=1.229\ V \qquad (400)$$

$$2\ (2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)) \qquad E° = 0.00\ V \qquad (410)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta E° = -1.229\ V \qquad (420)$$

Dal valore di $\Delta E°$ risulta che la costante di equilibrio della reazione di decomposizione dell'acqua, k_{wr}, è:

$$\log k_{wr} = \frac{4}{U_N}\Delta E° = -83.097 \qquad \Rightarrow \qquad k_{wr} = 8.00*10^{-84} \qquad (430)$$

L'acqua ha quindi una duplice natura anche da un punto di vista redox, essendo sia un accettare che un donatore di elettroni benché il valore di k_{wr} sia estremamente basso. Supponi però che l'acqua sia posta in un ambiente evacuato in modo che tutto l'idrogeno e l'ossigeno presenti nell'ambiente provenga dalla sua decomposizione. Allora risulta dalla stechiometria della reazione (420) che all'equilibrio il numero di moli di idrogeno presenti deve essere il doppio del numero di moli di ossigeno e quindi fra la pressione di idrogeno e di ossigeno sussiste la relazione:

$$2\ P_{O2} = P_{H2} \qquad (440)$$

Naturalmente all'equilibrio anche deve valere la relazione:

$$K_{Wr} = P_{O2} * (P_{H2})^2 = 8.00*10^{-84}\ atm^3 \qquad (450)$$

E le relazioni (440) e (450) costituiscono insieme un sistema di due equazioni nelle due incognite P_{O2} e P_{H2}.
La soluzione di tale sistema è:

$$P_{O2} \times (P_{H2})^2 = 4(P_{O2})^3 = k_{wr} \qquad \Rightarrow \qquad P_{O2} = \sqrt[3]{\frac{k_{wr}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8.00*10^{-84}}{4}} = \sqrt[3]{2*10^{-84}} = 1.268*10^{-28}\,atm$$

$$P_{H2} = 2P_{O2} = 2.536*10^{-28}\,atm$$

Quindi la pressione di idrogeno e di ossigeno prodotti dall'acqua è evanescentemente bassa. Ciònondimeno le equazioni di Nernst delle semireazioni (400) e (410) sono rispettivamente:

$$E = 1.229 + \frac{0.05916}{4}\log\left(P_{O2}\left[H^+\right]^4\right) \qquad (460)$$

$$E = 0.000 + \frac{0.05916}{2}\log\left(\frac{\left[H^+\right]^2}{P_{H2}}\right) \qquad (470)$$

Con i valori di P_{O2} e P_{H2} calcolati sopra e con l'addizionale osservazione che $[H^+]=10^{-7}$ M, in acqua in assenza di soluti, è ora possibile calcolare (usando indifferentemente la (460) o la (470)) il potenziale dell'acqua infinitamente pura in assenza di atmosfera. Si ha :

$$E = 0.00 + \frac{0.05916}{2}\log\frac{10^{-14}}{2.536*10^{-28}} = 0.402 \text{ volts a } 25\,°\text{C} \qquad (480)$$

Come detto ai paragrafi precedenti assegnare all'acqua un preciso valore del potenziale è un modo per assegnare una specifica attività elettronica che si può ora calcolare convertendo il potenziale *E* alla scala dei pE. Il pE dell'acqua è :

$$\text{pE} = \frac{E}{U_N} = \frac{0.402}{0.05916} = 6.798 \qquad \Rightarrow \{e\} = 10^{-pE} = 10^{-6.798} = 1.592*10^{-7} \text{ (adimensionale)}$$

Tutto ciò significa semplicemente che nell'acqua vi è una popolazione elettronica che è $1.592*10^{-7}$ più piccola che in una soluzione a pH=0, equilibrata con idrogeno a pressione atmosferica. Non occorre pensare che in acqua vi sia una concentrazione elettronica di $1.592*10^{-7}$ M poiché di fatto la concentrazione molare degli elettroni in acqua non è nota ed è presumibilmente decine di ordini di grandezza al di sotto di $1.592*10^{-7}$ M.
In analogia con gli equilibri acido base una soluzione acquosa verrà considerata <<elettrochimicamente neutra>> se la sua attività elettronica è uguale a quella dell'acqua pura , ovvero se il suo pE = 6.798 a 25 °C. Soluzioni con una attività elettronica più elevata (pE più bassi) dell'acqua pura saranno dette *riducenti* e per contro soluzioni con pE più elevati di 6.798 ed attività elettroniche comparativamente basse saranno dette *ossidanti*.
L'acqua in assenza di soluti è da considerarsi ovviamente neutra sia dal punto di vista acido base che dal punto di vista elettrochimico. Una qualunque soluzione acquosa, con pE e p[H] uguali a quelli dell'acqua infinitamente pura in assenza di atmosfera, sarà detta <<assolutamente neutra>> ad indicare appunto la duplice neutralità acidobase ed elettrochimica. A 25°C una soluzione assolutamente neutra ha pE = 6.798 e p[H] = 7.
Sia l'equazione di Nernst (460) che (470) mostrano che vi è una stretta correlazione fra il pE di una soluzione e il pH. Questa si può meglio vedere riarrangiando queste due equazioni nella forma:

$$\text{pE} = 20.774 + \frac{1}{4}\log\left(P_{O2}\right) - \text{pH} \qquad (490)$$

e

$$\text{pE} = 0.000 - \frac{1}{2}\log\left(P_{H2}\right) - \text{pH} \qquad (500)$$

Le (490) e (500) derivano rispettivamente dalle (460) e (470) dividendo primo e secondo membro per il potenziale di Nernst. Si vede che vi è una relazione lineare fra il pE e il pH di una soluzione, in particolare il pE diminuisce e la soluzione diventa più riducente 8° parità di altre

condizioni) all'aumentare del pH, e viceversa. E' bene notare che la validità di tale affermazione non è limitata all'acqua infinitamente pura in assenza di atmosfera, ma si estende a tutte le possibili soluzioni, in base a due considerazioni: i)le equazioni di Nernst (490) e (500) devono essere sempre verificate in acqua, poiché le semireazioni da cui esse derivano sono sempre presenti in acqua; ii) il potenziale di una soluzione, e quindi il suo pE, deve essere lo stesso qualunque sia la semireazione impiegata per il calcolo, fra quelle che hanno luogo nella soluzione. Il fatto che la (490) e la (500) devono sempre essere verificate in acqua ha un'altra conseguenza importante. Considera una soluzione che è equilibrata con idrogeno a pressione atmosferica. Secondo la (500) una tale soluzione deve avere necessariamente:

pE =-pH (510) (soluzione equilibrata con idrogeno e con P_{H2}=1)

In un grafico i cui assi (x,y) rappresentano rispettivamente il pE e il pH, le soluzioni sature di idrogeno sono rappresentate, secondo la (510), da una retta di pendenza –1, e di intercetta (0,0). Ciò è rappresentato dalla linea rossa nel grafico di Fig.B3. D'altra parte si vede dalla (500) che una diminuzione della pressione di idrogeno su una soluzione aumenta il suo pE: se ne deve concludere quindi che la linea rossa della Fig.A3 rappresenta il valore minimo di pE, che può essere raggiunto in acqua (almeno se si lavora a pressione ambiente come è quasi sempre il caso).

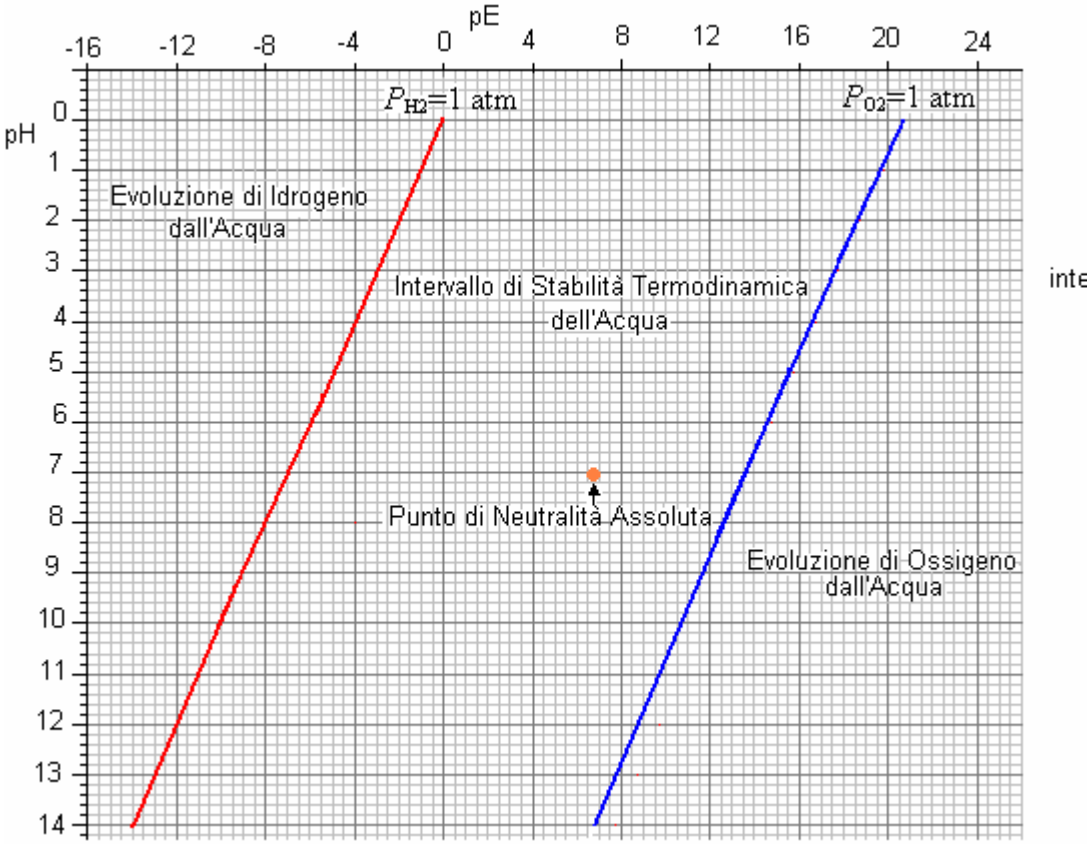


Fig.A3 Diagramma di Stabilità Termodinamica dell'Acqua

D'altra parte, secondo la (490), in una soluzione in cui viene gorgogliato ossigeno da una bombola sotto la pressione di 1 atmosfera, il pE della soluzione è semplicemente dato dalla relazione:

pE =20.774 –pH (520) (soluzione equilibrata con ossigeno e con P_{O2}=1atm)

Tali soluzioni sono rappresentate nel grafico (pE,pH) dalla linea blu. Poiché secondo la (490) se la pressione di ossigeno sulla soluzione viene diminuita, il suo pE aumenta, la linea blu in Fig.B3 rappresenta il valore massimo di pE raggiungibile in acqua (in sistemi aperti a pressione ambientale). Quindi ad ogni pH vi è un limite minimo al pE di una soluzione che è posto dalla (510) ed un limite massimo che è posto dalla (520): nessuna soluzione acquosa può essere in equilibrio se le sue coordinate (pE,pH) cadono al di fuori della sezione del piano delimitata dalle

linee rossa e blu. Cio nondimeno si può complessivamente esplorare in acqua un range di pE di oltre 34 unità: ciò implica che l'attività dell'elettrone in acqua può essere variata su un range di oltre 34 ordini di grandezza.

A4-INDICATORI DI OSSIDIRIDUZIONE

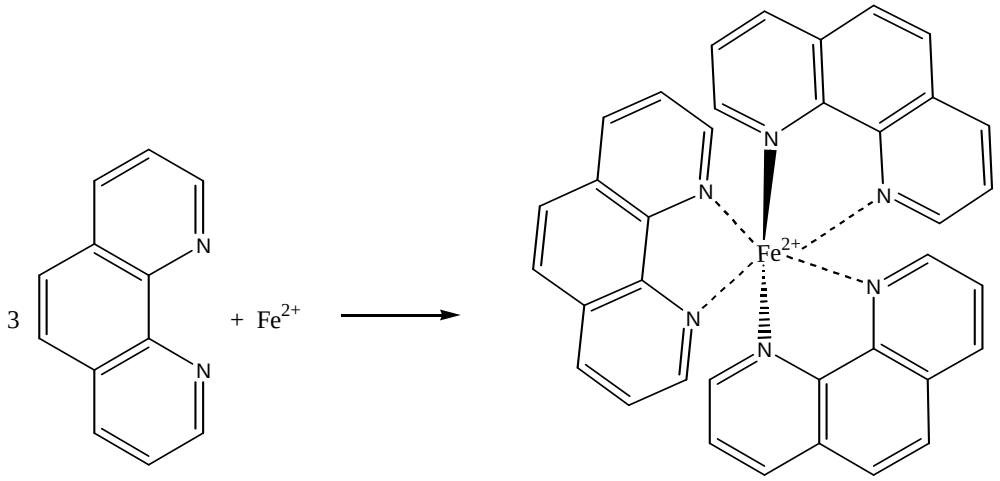
Un indicatore di ossidoriduzione è una sostanza che cambia colore quando viene ossidata o ridotta; cioè un indicatore di ossidoriduzione è un sistema redox in cui la forma ossidata e la forma ridotta hanno colori diversi.
A parte ciò, agli indicatori di ossidoriduzione si applicano le stesse considerazioni generali svolte sopra concernenti il trattamento delle reazioni di ossidoriduzione. Vi è quindi una semireazione che connette la forma ossidata e la forma ridotta di un indicatore di ossidoriduzione, e che può essere scritta in una forma generale o nel seguente modo:

$Ind_{ox} + n_{ind}e = Ind_{red}$ (512)

Ovvero nella forma (514), poichè ioni idrogeno partecipano alla semireazione di molti sistemi indicatori:

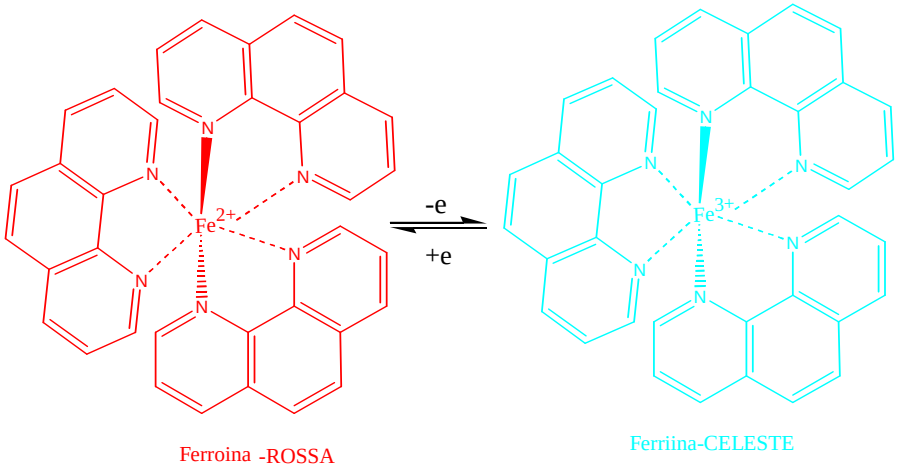
$Ind_{ox} + n_{ind}e + hH^{+} = Ind_{red}$ (514)

h può essere positivo o negativo.
L'indicatore ferroina, che è uno dei più comuni indicatori redox usati nella pratica analitica, corrisponde chimicamente al complesso 1:3 del Ferro (II) con il legante organico 1,10-fenandrolina :



1,10-Fenantrolina Ferroina

Il ferro(II) della ferroina, che è di colore rosso, può essere ossidato a Fe(III) originando la ferriina, che è di colore celeste pallido:



Il potenziale standard della coppia Ferroina/Ferriina è 1.06 volts, e l'equazione di Nernst per questa coppia si può scrivere a 25°C:

$$pE = \frac{E°}{0.05916} + \log\frac{[\text{Ferriina}]}{[\text{Ferroina}]} = pE° + \log\frac{[\text{Ferriina}]}{[\text{Ferroina}]} = 17.91 + \log\frac{[\text{Ferriina}]}{[\text{Ferroina}]} \qquad (516)$$

Dall'equazione (516) si vede che il rapporto Ferriina/Ferroina dipende dal pE della soluzione. In particolare quando pE=pE° le due forme sono presenti in uguale concentrazione, quando pE<pE°prevale la ferroina, e quando pE>pE° prevale la ferriina. Quindi il pE°= E°/0.05916 identifica sulla scala del pE il punto in cui si ha il passaggio dalla regione di prevalenza di una forma a quella di prevalenza dell'altra: per tale ragione pE=pE° è chiamato <<punto di transizione dell'indicatore>>: il punto di transizione della ferroina è quindi a pE=17.91 (o 1.06 volts). Si può giudicare che il pE° di un indicatore di ossidoriduzione svolge sulla scala del pE l'identico ruolo svolto dal pk_a sulla scala del pH nel caso degli indicatori acido base. Intorno al punto di transizione di un indicatore di ossidoriduzione vi è un intervallo di transizione, che è determinato sperimentalmente osservando il colore di soluzioni con rapporti variabili delle due forme dell'indicatore. Il significato dell'intervallo di transizione di un indicatore redox è lo stesso che per gli indicatori acido base, ed è dimostrato nella Fig.A4 per la ferroina.

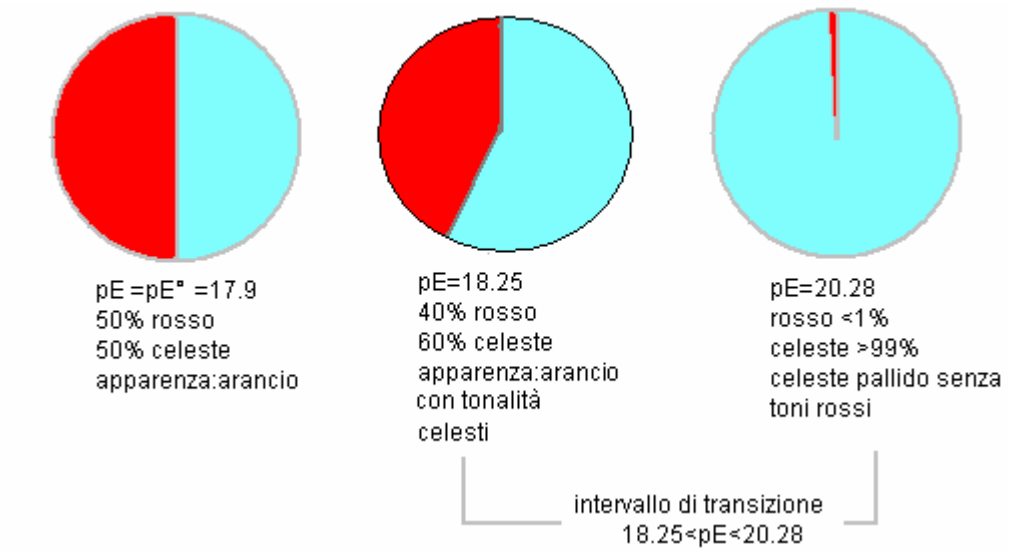


Fig.A4- Intervallo di transizione della Ferroina.

In pratica il limite inferiore dell'intervallo di transizione coincide con il pE a cui l'occhio apprezza solo il colore della forma ridotta e la tonalità del colore della forma ossidata è appena percepibile.Il limite superiore dell'intervallo di transizione è il pE a cui è solo visibile il colore della forma ossidata e le tonalità del colore della forma ridotta non sono più percepibili. Si vede che

l'intervallo di transizione della ferroina è situato completamente a pE più elevati del punto di transizione: ciò è dovuto alla circostanza che l'intensità del colore della forma rossa è molto maggiore di quella della forma celeste.
Nel caso più generale delle due forme di un indicatore connesse via la semireazione (512) o (514) l'equazione di Nernst può essere scritta:

$$pE = pE^{o}_{\text{trans}} + \frac{1}{n_{\text{ind}}}\log\frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]} \qquad (518)$$

in cui si è posto :

$$pE^{o}_{\text{trans}} = pE^{o}_{ind} + \frac{h}{n_{\text{ind}}}\log[\text{H}^{+}] \qquad (520)$$

E^{o}_{ind} è il potenziale standard della semireazione (512) o (514) e

$$pE^{o}_{ind} = \frac{E^{o}_{ind}}{0.05916} \qquad (522)$$

Si può vedere che quando sono coinvolti idrogenioni nella semireazione che connette le due forme dell'indicatore il punto di transizione dipende dal pH della soluzione. A parte ciò al punto di transizione coesistono sempre all'equilibrio uguali concentrazioni delle due forme. Se l'intensità dei due colori di un indicatore non è troppo diversa (questo non è il caso della ferroina), è una buona approssimazione pensare che il colore di una forma non è più percepibile quando rappresenta solo circa il 10% del totale. Allora dall'eq.(518) il colore della forma ridotta non è più percepibile quando il pE supera il valore dato dalla (524) :

$$pE = pE^{o}_{\text{trans}} + \frac{1}{n_{\text{ind}}}\log\frac{10}{1} \;\Rightarrow\; pE = pE^{o}_{\text{trans}} + \frac{1}{n_{\text{ind}}} \qquad (524)$$

Per contro il colore della forma ossidata scompare dalla soluzione a pE inferiori a quello dato dalla (526):

$$pE = pE^{o}_{\text{trans}} + \frac{1}{n_{\text{ind}}}\log\frac{1}{10} \;\Rightarrow\; pE = pE^{o}_{\text{trans}} - \frac{1}{n_{\text{ind}}} \qquad (526)$$

L'intervallo di transizione di un indicatore redox è quindi :

$$\text{intervallo di transizione:} \qquad pE^{o}_{\text{trans}} - \frac{1}{n_{\text{ind}}} < \text{pE} < pE^{o}_{\text{trans}} + \frac{1}{n_{\text{ind}}} \qquad (528)$$

ovvero usando la scala del potenziale:

$$\text{intervallo di transizione:} \qquad E^{o}_{\text{trans}} - \frac{0.05916}{n_{\text{ind}}} < E < E^{o}_{\text{trans}} - \frac{0.05916}{n_{\text{ind}}} \;\text{ volts} \qquad (530)$$

Un indicatore in cui n_{ind}=1 cambia colore completamente entro due unità di pE (o 120 mV) intorno al punto di transizione; un indicatore con n_{ind}=2 cambia colore entro 1 unità di pE (o 60 mV) intorno al punto di transizione, etc. Al variare del pE, un cambiamento più repentino di colore è ottenuto all'aumentare di n_{ind}. Molti sistemi indicatori hanno n_{ind}=1 o 2. In Fig.A5 sono elencati alcuni comuni indicatori di ossidoriduzione.

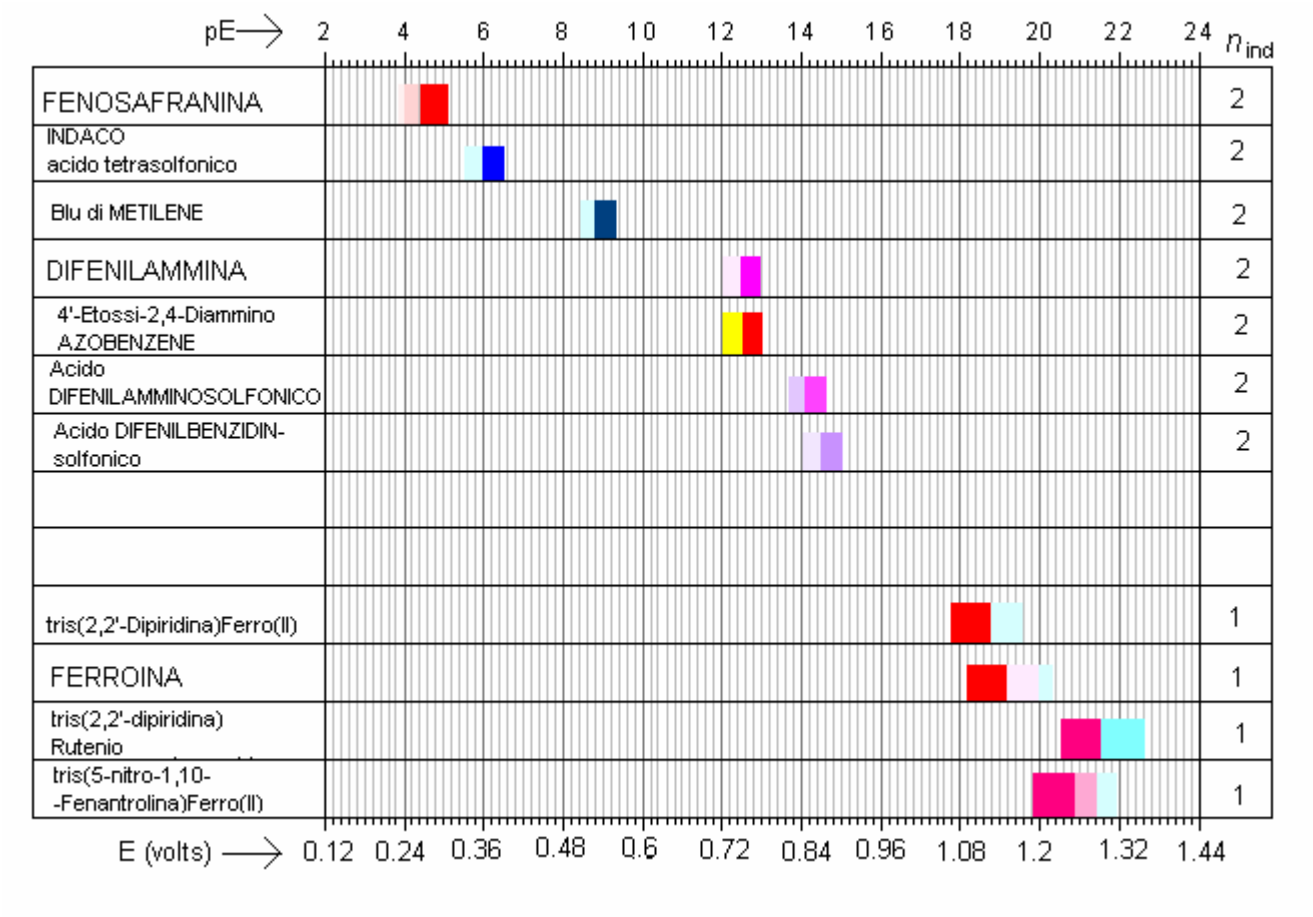
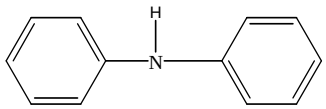


Fig.A5- Intervallo di viraggio di alcuni comuni indicatori di ossidoriduzione. Molti degli indicatori nella figura hanno intervalli di transizione dipendenti dal pH (quello rappresentato in figura è l'intervallo di transizione a pH=0).

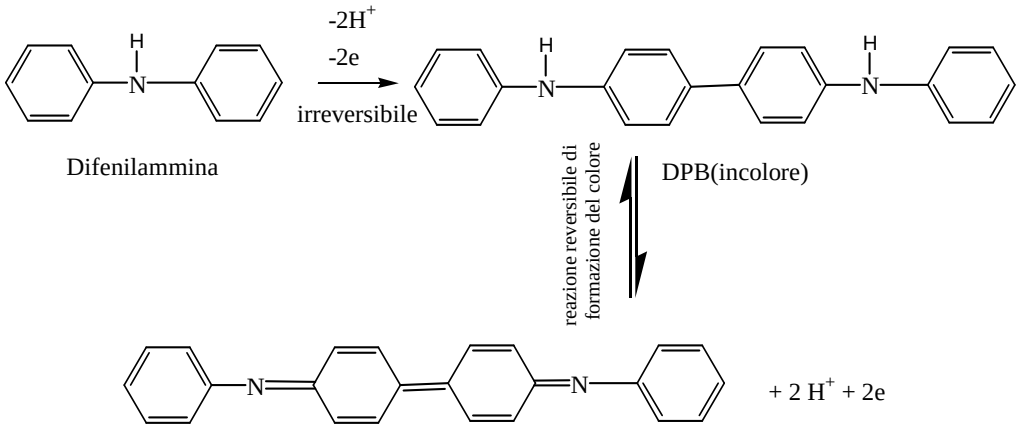
Gli indicatori di ossidoriduzione sono una variegata famiglia di composti fra di loro anche molto diversi in natura chimica. In genere sono molecole ricche di elettroni la cui struttura elettronica

subisce accentuti cambiamenti a seguito del processo di trasferimento elettronico. Alcuni composti esibiscono varie trasformazioni al variare del pE. Per esempio la difenilammina che corrisponde alla struttura:



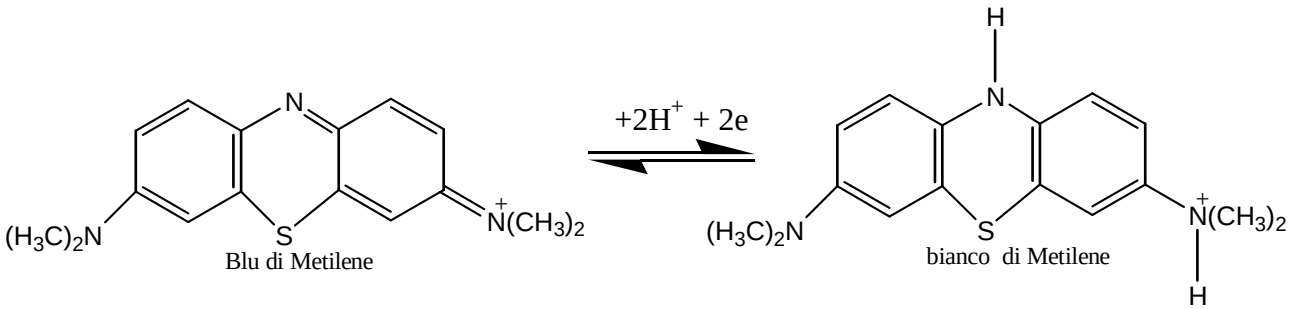
Difenilammina

è una molecola incolore che di per sé non è un indicatore. Tuttavia in soluzione essa subisce, già a potenziali relativamente bassi (intorno a 0.4 volts), una reazione di ossidazione irreversibile, ed è trasformata in una molecola più complessa, la difenilbenzidina (o DPB). Quest'ultima rappresenta la forma ridotta e incolore della coppia reversibile DPB/DPBV, che è un sistema indicatore (con un potenziale standard di 0.75 volts) poiché la forma ossidata DPBV (o violetto di difenil benzidina) è di colore rosso-viola:

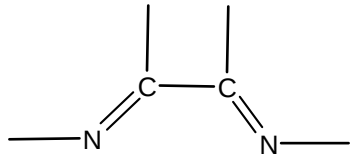


Violetto di difenil benzidina, DPBV : rosso-violetto

Molti derivati della difenilammina (come per esempio l'acido difenilamminosolfonico presentato nella Fig.A5) sono stati sintetizzati ed hanno proprietà di indicatori redox sulla base di un meccanismo di formazione del colore come quello mostrato sopra per la difenilammina. D'altra parte sono stati direttamente sintetizzati ed usati come indicatori derivati della difenilbenzidina come l'acido difenilbenzidinosolfonico. Sono anche stati studiati un gran numero di alogeno-derivati della benzidina (o 4,4'-diamminobifenile) che hanno utili proprietà di indicatori redox.
Il metilene blue è uno dei più antichi indicatori redox conosciuti. Esso è ridotto ad una forma incolore, bianco di metilene, via una semireazione che coinvolge due elettroni e due protoni (pE°_{trans} = 8.8):



La ferrroina presentata sopra è solo il rappresentante più noto di una famiglia di indicatori redox che hanno come comune caratteristica quella di essere dei complessi di metalli di transizione con un legante che contiene il sito chelante α-α'diimmino:



I complessi di ferro, rutenio e osmio con 1,10 fenantrolina e 2,2' dipiridina (e un numeroso gruppo di fenantroline e dipiridine variamente sostituite) si sono dimostrati i più utili per le caratteristiche favorevoli dei colori fra cui avviene la transizione.

L'elevato potenziale standard della semireazione di riduzione, che è la principale ragione dell'utilità di questa classe di indicatori, è originato dalla proprietà piuttosto inusuale che hanno i leganti α-α'diimminici di stabilizzare il metallo nello stato di ossidazione più basso.

PARTE B-TITOLAZIONI REDOX

B1-TITOLAZIONI REDOX E REAZIONI DI TITOLAZIONE

Una titolazione redox è il processo analitico che colloca lo schema tipico delle determinazioni volumetriche per titolazione (*i.e.* titolato/titolante/reazione titolato-titolante/indicatore del punto di fine) su una reazione di ossidoriduzione fra l'analita ed un appropriato titolante.
Attraverso le equazioni (10)-(30) è presentato uno schema di reazione titolante-titolato (o reazione di titolazione) entro cui è possibile collocare la maggior parte delle reazioni di titolazione impiegate nella pratica analitica. E' stata esplicitamente prevista la partecipazione degli ioni idrogeno fra i reagenti (*h* positivo) o fra i prodotti (*h* negativo), della reazione di titolazione, poiché una tale situazione è assai frequente nella pratica . La presenza di H^+ fra i prodotti o i reagenti della reazione di titolazione, pone il suo decorso sotto il diretto controllo della concentrazione degli idrogenioni nella soluzione titolata. La reazione (80), che è la reazione di titolazione dell'acido arsenioso con il permanganato, è un esempio che aiuta ad interpretare il formalismo impiegato per rappresentare la generale reazione di titolazione.

$$b\,(\,\mathrm{AOx} + h_a\mathrm{H}^+ + a\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{ARed} + \mathrm{x}_a\mathrm{H_2O}\,) \qquad (10)$$

$$-a\,(\,\mathrm{BOx} + h_b\mathrm{H}^+ + b\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{BRed} + x_b\mathrm{H_2O}\,) \qquad (20)$$

$$b\mathrm{AOx} + a\mathrm{BRed} + h\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons b\mathrm{ARed} + a\mathrm{BOx} + x\mathrm{H_2O} \qquad (30)$$

$$h = bh_a - ah_b \qquad (40) \qquad\qquad x = bx_a - ax_b \qquad (50)$$

$$2\,(MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O) \qquad (60)$$

$$-5\,(H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O) \qquad (70)$$

$$5\,MnO_4^- + 5\,HAsO_2 + 6H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 5H_3AsO_4 \qquad (80)$$

*h = 2*8 - 5*2 =* 6 (90) *x =2*4 - 5* 2=* -2 (100)

Dalle equazioni (110), (120) e (130) si può vedere come la costante di equilibrio della reazione di titolazione possa essere rapidamente derivata dai valori dei potenziali standard delle semireazioni componenti, i quali, in genere, possono essere reperiti nella tabella della Serie Elettrochimica.

$$\log\left({}^{e}k_{A}\right) = \frac{aE_{A}^{O}}{U_{N}} \Rightarrow \log\left({}^{e}k_{Mn}\right) = \frac{5*1.49}{0.05916} = 125.9 \qquad (110)$$

$$\log\left({}^{e}k_{B}\right) = \frac{bE_{B}^{O}}{U_{N}} \Rightarrow \log\left({}^{e}k_{As}\right) = \frac{2*0.58}{0.05916} = 19.6 \qquad (120)$$

$$\log\left(k_{redox}\right) = \frac{a*b\left(E_{A}^{O} - E_{B}^{O}\right)}{U_{N}} \Rightarrow 2\log\left({}^{e}k_{Mn}\right) - 5\log\left({}^{e}k_{As}\right) = 2*125.9 - 5*19.6 = 153.8 \qquad (130)$$

Una titolazione redox risulta analiticamente tanto più favorevole quanto maggiore è il valore della costante di equilibrio della reazione titolante-titolato. Dalla (130) si vede che una tale condizione implica che $\left(E_{A}^{O} >> E_{B}^{O}\right)$.
Vi sono, nell'ambito delle titolazioni redox, due schemi di titolazione: **titolazioni redox in riduzione** e **titolazioni redox in ossidazione**. La classificazione di una titolazione redox secondo uno di questi due tipi dipende dalla natura del titolante. Nelle titolazioni redox in riduzione è impiegata come titolante una soluzione a titolo noto di un riducente, cioè della forma ridotta di una coppia redox con un potenziale standard di riduzione relativamente basso. In questo tipo di titolazioni l'analita è per contro una sostanza in uno stato ossidato (e quindi riducibile), che viene ridotta durante la titolazione. Lo schema in Fig.B4 connette le titolazioni in riduzione alla generale reazione di titolazione (30), e riassume i principali titolanti impiegati nella pratica. Le titolazioni redox in riduzione hanno, per ragioni che saranno dette successivamente, un ruolo piuttosto marginale nell'ambito delle titolazioni redox.

TITOLAZIONI REDOX IN RIDUZIONE

$$b\text{AOx} + a\text{BRed} + hH^+ \rightleftharpoons b\text{ARed} + a\text{BOx} + xH_2O \qquad (30)$$

TITOLANTE

TITOLATO

(TITOLAZIONI REDOX IN RIDUZIONE: il titolante è un riducente forte di una coppia redox con un potenziale standard basso (o negativo) di cui sia

Fig.B4- Sintesi dei metodi redox in riduzione

Il più nutrito gruppo di metodi è quello in cui il titolante è una soluzione a titolo noto di un ossidante, che è la forma ossidata di una coppia redox con un elevato potenziale standard: l'analita è qui una sostanza in uno stato ridotto (e quindi ossidabile), e viene ossidata durante la titolazione. La Fig.B5 fornisce una rappresentazione schematica dei principali metodi redox in ossidazione .

TITOLAZIONI OSSIDIMETRICHE

$$b\mathrm{AOx} + a\mathrm{BRed} + h\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons b\mathrm{ARed} + a\mathrm{BOx} + x\mathrm{H_2O} \qquad (30)$$

TITOLATO

TITOLANTE

(TITOLAZIONI REDOX IN OSSIDAZIONE: il titolante è un ossidante forte con un potenziale standard elevato e positivo di cui sia possibile preparare una soluzione a titolo accuratamente noto)

$$2\,\mathrm{MnO_4^-} + 5\,\mathrm{HAsO_2} + 6\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{H_2O} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Mn}^{2+} + 5\mathrm{H_3AsO_4} \qquad (80)$$

Fig.B5- Sintesi dei metodi redox in ossidazione.

E' utile fare una premessa sul concetto di reazione di titolazione come usato nell'ambito delle titolazioni redox. Una titolazione redox è identificata dal processo di trasferimento di elettroni fra un elemento che si ossida ed un elemento si riduce. Così la titolazione dell'arsenico con permanganato implica l'ossidazione dell'Arsenico(III) ad Arsenico(V) da parte del Manganese (VII), che viene ridotto a Manganese (II):

2Mn(VII) + 5As(III) = 2Mn(II) + 5As(V) (140)

Il trasferimento di elettroni abbinato ad una titolazione redox si può in generale condurre sulla base di numerose reazioni di titolazione, che attuano il suddetto trasferimento di elettroni sotto differenti condizioni sperimentali (*i.e.* in differenti ambienti chimici di titolazione). Così in un eccesso di acido forte ed in un ambiente non complessante il trasferimento di elettroni (140) corrisponde realmente alla reazione di titolazione seguente:

$$2\ MnO_4^- + 5\ HAsO_2 + 6H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+} + 5H_3AsO_4 \qquad (80)$$

D'altra parte se la stessa titolazione è condotta ad un pH più elevato, per esempio pH=3, allora la reazione di titolazione è più appropriatamente:

$$2\ MnO_4^- + 5\ HAsO_2 + H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2\ Mn^{2+} + 5H_2AsO_4^- \qquad (150)$$

Ciò perché a pH=3 l'acido arsenico non è più presente nella forma completamente protonata, ma è principalmente presente nella forma $H_2AsO_4^-$. Quindi un primario problema da risolvere nel discutere e interpretare una titolazione redox è quello di scrivere un'appropriata reazione di ossidoriduzione, che, in un dato ambiente di titolazione, dà pratica attuazione al processo di trasferimento elettronico della titolazione. Fra i fattori che determinano la natura e il decorso

della reazione di titolazione di primaria importanza sono: i) la concentrazione degli ioni idrogeno (pH) nella soluzione durante la titolazione; ii) la natura e la concentrazione dei leganti presenti nell'ambiente di titolazione. Gli ioni idrogeno possono esercitare un'influenza poiché determinano lo stato di protonazione di sostanze partecipanti alla reazione, che hanno proprietà acido base (questo era il caso dell'esempio precedente). I leganti presenti nella soluzione possono formare complessi con alcuni dei reagenti o dei prodotti della reazione (soprattutto ioni metallici) , ed in tal modo possono determinano la natura specifica di uno o più dei partecipanti alla reazione. Una prima conseguenza della dipendenza della reazione di titolazione dalla composizione dell'ambiente di titolazione è che, se l'ambiente di reazione muta durante la titolazione (soprattutto rispetto al pH e alla concentrazione dei leganti presenti) l'idea stessa di una reazione di titolazione perde di significato. In un tale caso evidentemente non vi è una singola reazione che descriva compiutamente l'interazione titolato-titolante durante tutta la titolazione; e sotto tali condizioni di variabilità l'analisi e l'uso di una titolazione redox diventano proibitivamente complessi. Quindi durante una titolazione redox, al minimo, il pH della soluzione titolata è mantenuto costante(o con un appropriato tampone o, molto spesso, aggiungendo un eccesso di un acido forte). Benché in genere in una maniera meno stretta, un certo controllo è anche esercitato sulla natura e concentrazione dei leganti presenti, nei casi in cui ciò sia reputato necessario. Una seconda conseguenza è che la natura della reazione di titolazione dipende dal valore del pH e dalle concentrazioni dei leganti presenti nell'ambiente di titolazione: occorre una certa dose di conoscenza della chimica (principalmente acido-base e di coordinazione) delle sostanze coinvolte nella titolazione, prima che, sotto descritte condizioni, si possa correttamente formulare la reazione di titolazione, le corrispondenti semireazioni, e procedere alla valutazione delle pertinenti costanti di equilibrio.
Un ovvio corollario di questo stato di cose è che una titolazione redox può in generale essere condotta con risultati alquanto diversi in diversi ambienti di titolazione: la manipolazione conscia del pH e della concentrazione dei leganti nella soluzione titolata costituisce un potente mezzo per conferire ad una titolazione redox caratteristiche analiticamente favorevoli.
Esiste una strategia *ad hoc* che consente di prescindere dalle questioni concernenti l'esatta rappresentazione della reazione di titolazione in un dato ambiente. Questa strategia consiste nell'identificare la reazione di titolazione con il processo formale di trasferimento di elettroni, su cui è basata la titolazione, scritto secondo lo schema dell'equazione (580); e in cui sono semplicemente indicati i simboli chimici e gli stati di ossidazione degli elementi che si ossidano o si riducono. Questa reazione formale è considerata, analogamente ad una reale reazione di ossidoriduzione, risultante da due semireazioni formali. Con questa strategia la titolazione dell'acido arsenioso con permanganato, in qualunque ambiente di titolazione, sarà sempre analizzata formalmente sulla base del seguente schema:

$$2(Mn(VII) + 5e \rightleftharpoons 2Mn(II) + \qquad (160)$$

$$5(As(III) + 2e \rightleftharpoons As(V) \qquad (170)$$

$$2Mn(VII) + 5As(III) \rightleftharpoons 2Mn(II) + 5As(V) \qquad (140)$$

Si può dimostrare che se l'ambiente chimico è tenuto invariante durante la titolazione, tutte le informazioni necessarie alla valutazione della performance di una data titolazione, sotto le condizioni assegnate, possono essere dedotte con un processo di calcolo in cui le semireazioni formali (160) e (170) e la reazione formale (140) sono trattate alla stregua di semireazioni e reazioni reali. L'implementazione di questo processo richiede che alle semireazioni formali venga abbinato un potenziale (standard) formale, e alla reazione redox formale una costante di equilibrio formale(che si calcola nella maniera usuale dai potenziali formali delle semireazioni formali componenti). Si può vedere che con questo approccio la dipendenza della reazione di titolazione, e di conseguenza delle semireazioni componenti, dall'ambiente di titolazione viene completamente soppressa, e per una data titolazione viene creato uno schema invariante entro cui analizzare la titolazione. L'effetto del pH e dell'ambiente di titolazione sulla titolazione

viene completamente riversato sui potenziali formali delle semireazioni, i quali si assume dipendano *in primis* dal pH, o più in generale dall'ambiente di titolazione. Anche se ciò può apparire insolito, le cose stanno proprio in questo modo: una titolazione redox può essere completamente analizzata ed analiticamente valutata anche se la reale reazione titolato-titolante non è nota, a patto che si possano assegnare dei valori ai potenziali formali delle semireazioni componenti. Ci si può convincere di ciò riflettendo al fatto che il valore analitico di una titolazione redox dipende esclusivamente dalla resa complessiva del processo di trasferimento di elettroni fra il titolato e il titolante, che è appunto specificata dai potenziali e dalla costante formale; la conoscenza della natura chimica delle specie partecipanti alla reazione, sebbene desiderabile, è dal punto di vista analitico del tutto superflua.
I calcoli necessari per valutare il grado di performance di una reazione redox, usando il simbolismo dei potenziali formali, subiscono una drastica semplificazione; e molti autori fanno un uso sistematico dei potenziali di semireazione formali anche nei casi in cui la chimica della reazione di titolazione è nota o deducibile dai dati della letteratura. Noi giudichiamo l'uso sistematico dei potenziali formali troppo involuto per la presente trattazione, e limiteremo la loro applicazione a pochi casi illustrativi, in cui i potenziali formali pertinenti sono direttamente reperibili nella tabella della Serie Elettrochimica. In tutti gli altri casi l'analisi di una data titolazione verrà svolta sulla base di una reazione di titolazione reale, o presunta tale, che da vicino rappresenta l'interazione titolato-titolante sotto assegnate condizioni sperimentali, *i.e.* pH e concentrazione di leganti.
Nota che nella tabella della Serie Elettrochimica un potenziale formale è semplicemente differenziato da un potenziale standard indicando in parentesi il mezzo a cui si riferisce. Così nel caso della semireazione:

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ (180)

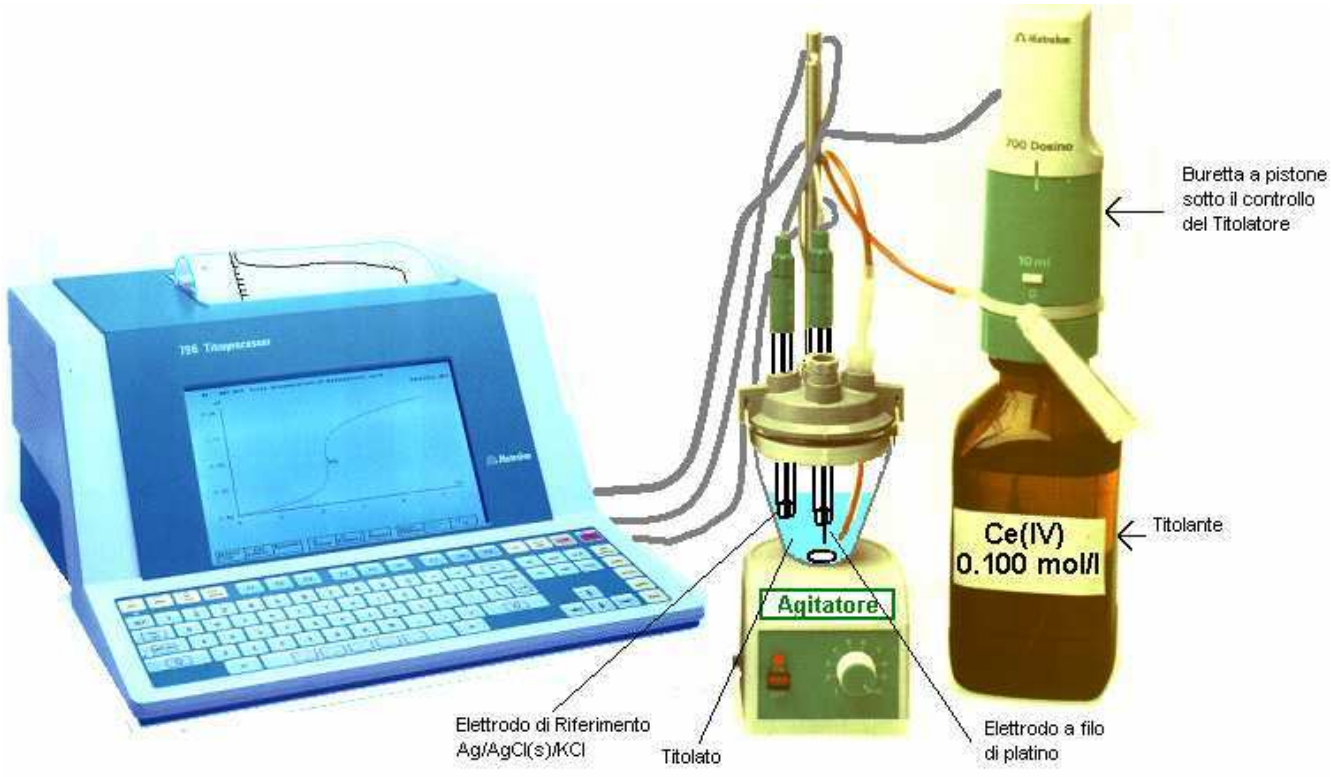
sono riportati ben 5 valori del <<potenziale standard>>: in pratica solo il primo (*i.e.* 0.770 V) è un potenziale standard, e i rimanenti sono potenziali formali che si applicano nel mezzo indicato in parentesi, cioè (1 M HCl), (1M$HClO_4$), (1M H_3PO_4), (0.5 M H_2SO_4). Nel caso dei potenziali formali sarebbe stato meglio indicare la semireazione formale:

Fe(III)+ e = Fe(II) (190)

invece della (180), che convoglia l'idea che le specie partecipanti alla reazione siano sempre Fe^{3+} ed Fe^{2+}, mentre la ragione prima di usare un potenziale formale è proprio quella di prescindere da una tale assunzione.

B2-STUDIO SISTEMATICO DELLE CURVE DI TITOLAZION OSSIDIMETRICHE

I fatti analiticamente rilevanti di una titolazione redox si possono dedurre dalla curva di titolazione, che rappresenta il pE della soluzione titolata in funzione del volume di titolante aggiunto, V_t, ml. Se la titolazione è eseguita con l'apparato potenziometrico mostrato in Fig.B1 si può determinare la curva di titolazione analogica.



Fib.B1 Apparato sperimentale per la registrazione delle curve di titolazioni redox pE *vs*.Volume Titolante (V_t)

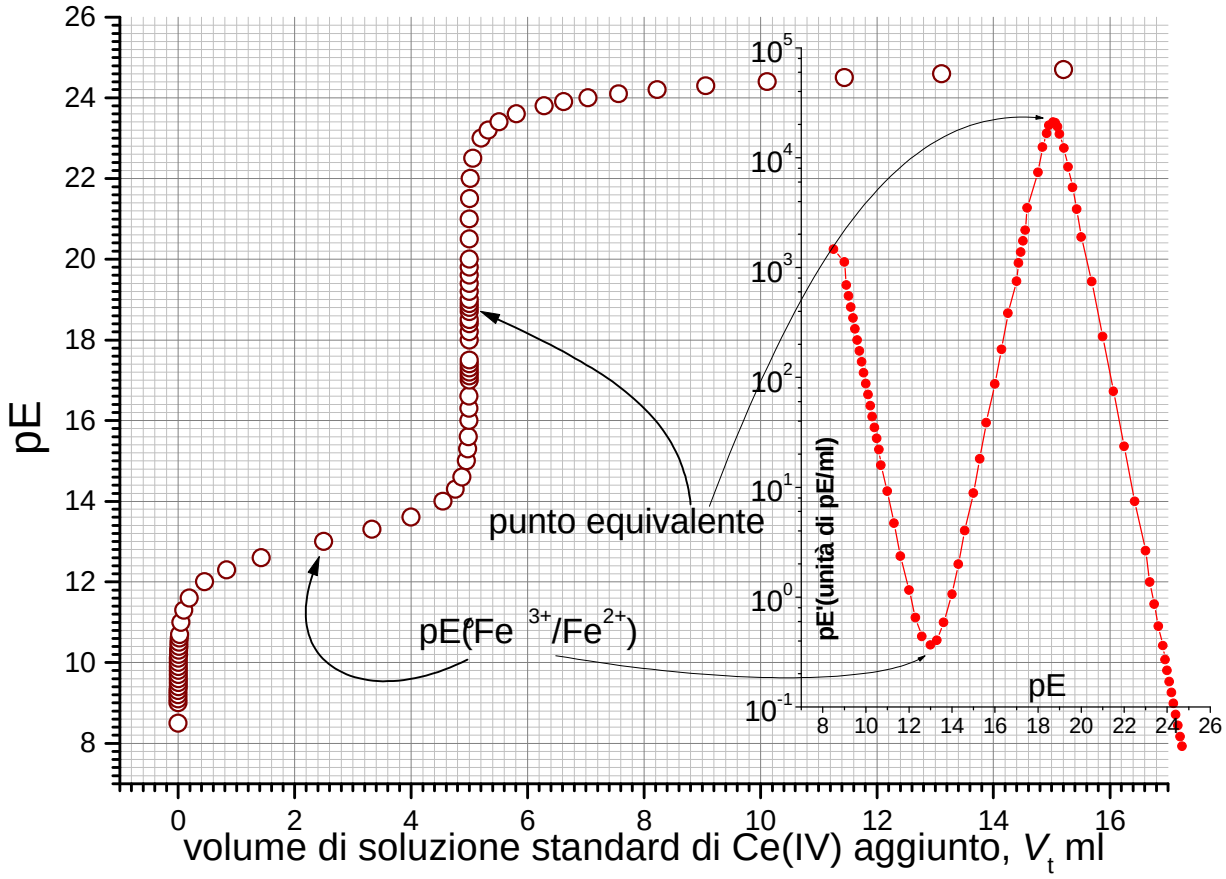
Il fulcro dell'apparato, oltre al <<titolatore automatico>>, che gestisce la titolazione secondo un programma stabilito dall'utente, acquisisce ed elabora i dati, è la cella di titolazione. Questa ospita la soluzione titolata, normalmente 20-50 ml, in cui sono immersi un <<elettrodo di riferimento>>, che nella figura è un elettrodo ad Ag/AgCl(s)/KCl, ed un elettrodo <<redox>> a filo di platino, che, per così dire, è un sensore che misura il potenziale della soluzione, ovvero il pE. L'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di platino immersi nella soluzione costituiscono una cella galvanica. La caduta di potenziale ai capi della cella galvanica è misurata dal voltmetro interno del titolatore, e costituisce il segnale che, appropriatamente elaborato, consente di

valutare il pE (ovvero l'attività elettronica nella soluzione). Il titolatore aggiunge volumi accuratamente noti di titolante via una <<buretta automatica a pistone>> che è posta sotto il suo controllo. La buretta è montata su una apposita bottiglia per reagenti, che contiene la soluzione a titolo accuratamente noto di titolante. Un laboratorio moderno dispone di numerose burette automatiche, ognuna montata sulla bottiglia di un diverso titolante, le quali possono anche essere connesse contemporaneamente al titolatore, che è in grado di gestire numerose burette simultaneamente. Come mostrato in figura la curva pE-V_t appare in tempo reale sul dispay del titolatore.

Una soluzione titolante 0.100 M di cerio(IV) è il titolante usato in <<cerimetria>>, che è uno dei più comuni metodi redox in ossidazione. Il cerio (IV) è ridotto a Ce(III) durante una titolazione cerimetrica, e il potenziale standard della semireazione:

$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$ (210)

è a 25°C 1.443 V. La cerimetria è eseguita invariabilmente mantenendo un ambiente nettamente acido nella soluzione titolata, a causa della precipitazione del molto insolubile biossido di cerio già a pH relativamente bassi. Di solito è consigliabile imporre un pH intorno a 0, con H_2SO_4 o $HClO_4$ (nota che per ragioni non ancora ben chiarite il potenziale formale della coppia Ce(IV)/Ce(III) in 1 M $HClO_4$ è 1.7 volts, e questo potenziale formale deve essere usato per la semireazione (210), se la cerimetria è condotta in ambiente di acido perclorico). A causa dell'elevato potenziale standard della coppia titolante, la cerimetria è un metodo di ampia applicabilità. Infatti anche riducenti piuttosto deboli danno origine ad una favorevole curva di



titolazione cerimetrica. Ciò è dimostrato nella Fig.B2 che è la curva di titolazione cerimetrica di 50 ml di una soluzione 0.01 M di ferro(II) in 1M H_2SO_4.

Fig.B2- Titolazione di 50 ml di ferro(II) 0.01 M con soluzione standard 0.1 M di Cerio(IV) in 1M $HClO_4$.

La reazione di titolazione, in questo semplice caso, può essere scritta senza ambiguità, ed è ottenuta combinando la semireazione (210) con la semireazione di riduzione:

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\qquad E° = 0.77$ volts $\qquad$ (220)

Si ha :

$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{2+}$ $\qquad \Delta E° = 1.443-0.77 = 0.67$ V $\qquad$ (230)

La costante di equilibrio della reazione di titolazione è log$K$ = 0.67/0.05916 = 11.32. Questo elevato valore della costante di equilibrio della reazione di titolazione, che è un fatto caratteristico dei metodi redox, è responsabile della elevata pendenza della curva di titolazione, come si può giudicare dalla sua derivata mostrata in Fig.B2. Da un punto di vista strettamente analitico l'obiettivo di una titolazione redox, come di tutte le titolazioni, è la determinazione del punto equivalente. Per definizione il punto equivalente di una titolazione redox è il punto in cui è stato aggiunto un numero di moli di titolante <<equivalente>> al numero di moli di titolato presenti nella soluzione, secondo la stechiometria della reazione di titolazione. Allora il numero di moli di titolato presenti inizialmente diviso il suo coefficiente nella reazione di titolazione è, al punto equivalente, uguale al numero di moli di titolante aggiunti diviso per il suo coefficiente nella reazione di titolazione. Nella fattispecie della reazione (230) in cui il rapporto di reazione è 1:1, tutto ciò si riduce alla relazione:

$$C_t (V_t)_{eq} = C_x V_o \qquad (240)$$

in cui C_t è la concentrazione molare del titolante (nel presente caso 0.100 M), $(V_t)_{eq}$ è il volume (ml) in corrispondenza del punto equivalente, C_x è la concentrazione molare iniziale del titolato in V_O ml di soluzione titolata. Allora la concentrazione incognita del titolato è subito calcolata dalla (240) se $(V_t)_{eq}$ è stato determinato da una titolazione. Il punto equivalente è il punto di massima pendenza della curva di titolazione (vedi Fig.B2), e la derivata della curva di titolazione riportata in funzione del pE, ha un massimo in corrispondenza del pE del punto equivalente,pE_{eq}. Si può giudicare dalla figura che $pE_{eq} \cong 18.8$ nel presente caso. Il pE del punto equivalente di questa titolazione si può facilmente calcolare dai dati riportati sopra.
L'espressione della costante di equilibrio della reazione di titolazione è:

$$\frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} = 10^{11.32} \qquad (250)$$

Al punto equivalente sia le concentrazioni di Ce(IV) che di Fe(II) sono molto basse (a causa dell'elevato valore della costante di equilibrio della reazione di titolazione), e comunque uguali:

$[Ce^{4+}]_{eq}=[Fe^{2+}]_{eq}$ (260)

Lo stesso può dirsi per le concentrazioni di Ce(III) e Fe(III) che non solo sono uguali, ma anche facilmente calcolabili, in quanto al punto equivalente praticamente tutto il ferro(II) iniziale è stato trasformato in ferro(III) producendo un ugual numero di moli di Fe^{3+} e di Ce^{3+}. Si ha:

$$[Ce^{3+}]_{eq} = [Fe^{3+}]_{eq} = \frac{C_x V_o}{V_o + (V)_{eq}} = \frac{0.01*50}{50+5} = 0.0091 \text{ M} \qquad (270)$$

Inserendo la (270) e la (260) nella (250) si può ora calcolare :

$[Ce^{4+}]_{eq}=[Fe^{2+}]_{eq}= 1.99*10^{-8}$ M (280)

Noi possiamo ora calcolare il pE della soluzione inserendo i valori delle concentrazioni così calcolati, indifferentemente nell'equazione di Nernst per la coppia Ce(IV)/Ce(III) o F(III)/Fe(II). Dall'equazione di Nernst per la coppia Ce(IV)/Ce(III) si ottiene:

$$pE_{eq} = pE° + \log\frac{[Ce^{4+}]_{eq}}{[Ce^{3+}]_{eq}} = 24.39 + \log\frac{1.99*10^{-8}}{0.0091} = 18.73 \qquad (290)$$

Nota il perfetto accordo fra il calcolo e la Fig.B2. Nota adesso che il risultato del calcolo stechiometrico eseguito sopra coincida con il risultato ottenuto applicando la seguente formula:

$$pE_{eq} = \frac{pE^{o}_{Ce(IV)/Ce(III)} + pE^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}}{2} = 18.71 \qquad (300)$$

ovvero

$$E_{eq} = \frac{E^{o}_{Ce(IV)/Ce(III)} + E^{o}_{Fe(III)/Fe(II)}}{2} = 1.106 \text{ volts} \qquad (310)$$

Se le relazioni (300) e (310) sono accettate senza ulteriore dimostrazione, allora si può concludere che il pE_{eq} della titolazione considerata è indipendente dalle concentrazioni del titolato e del titolante, e solo dipende dai potenziali standard delle due coppie coinvolte nella titolazione. Verrà dimostrato più avanti che, anche quando la reazione di titolazione è del tipo generale (540), il pEeq può essere calcolato dai potenziali standard delle due coppie redox coinvolte, e mantiene l'indipendenza dalle concentrazioni del titolato e del titolante. Si deve intendere che, piuttosto inaspettatamente, il calcolo del pE (o del potenziale) al punto equivalente di una titolazione redox è quasi sempre un affare assai semplice, eccetto pochi sporadici casi, che verranno menzionati al momento opportuno, e che richiedono un calcolo stechiometrico come quello presentato sopra.
Se la titolazione viene eseguita potenziometricamente il pE_{eq} risulta dall'analisi della curva di titolazione insieme con il volume equivalente. Se tuttavia la titolazione viene eseguita visualmente utilizzando un indicatore redox, il pE_{eq} deve essere valutato in anticipo poiché il suo valore determina la scelta dell'indicatore: da questo punto di vista le titolazioni redox sono un caso estremamente favorevole. L'indicatore deve essere scelto in maniera che il cambiamento di

colore avvenga il più vicino possibile al punto equivalente. Il pE aumenta e la soluzione diventa più ossidante man mano che una titolazione redox in ossidazione, come quella cerimetrica, procede. Il cambiamento di colore dell'indicatore corrisponde quindi al passaggio dal colore della forma ridotta al colore della forma ossidata. In generale l'indicatore adatto per una data titolazione deve avere un punto di transizione nell'immediato intorno del punto equivalente cioè :

$$pE^{o}_{trans} \approx \mathrm{pE}_{eq} \qquad (320)$$

Ma comunque accuratamente possa un indicatore essere scelto, con le titolazioni redox visuali sorge una questione identica a quella già discussa nel caso delle titolazioni visuali acido-base. E cioè che il pE a cui la titolazione è arrestata, pE_{arr}, non coincide mai, se non per caso, con il pE_{eq}, e ciò genera un errore che deve essere tenuto al di sotto dell'errore dovuto alla buretta. Questa questione è stata già svolta in dettaglio trattando delle titolazioni acido base, e siccome, *mutatis mutandis*, lo stesso trattamento si applica alle titolazioni redox, noi menzioneremo qui solo i fatti essenziali. La valutazione dell'errore di titolazione dovuto all'arresto della titolazione ad un pE diverso da pE_{eq} si valuta attraverso il volume $\Delta(V_t)$ di titolante aggiunto in più(se la titolazione è arrestata dopo il punto equivalente, cioè $pE_{arr}>pE_{eq}$), o in meno (se la titolazione è arrestata prima del punto equivalente, cioè $pE_{arr}<pE_{eq}$). Per la presente discussione il segno di $\Delta(V_t)$ è irrilevante, e solo il suo valore assoluto è necessario.
Per un presunto valore di $\Delta pE = pE_{arr}-pE_{eq}$, il valore di $\Delta(V_t)$ si calcola dalla relazione:

$$\Delta(V_t) = \frac{\Delta \mathrm{pE}}{\xi_{arr}} \ \mathrm{ml} \qquad (330)$$

dove ξ_{arr} denota la pendenza della curva di titolazione espressa in unità di pE/ml:

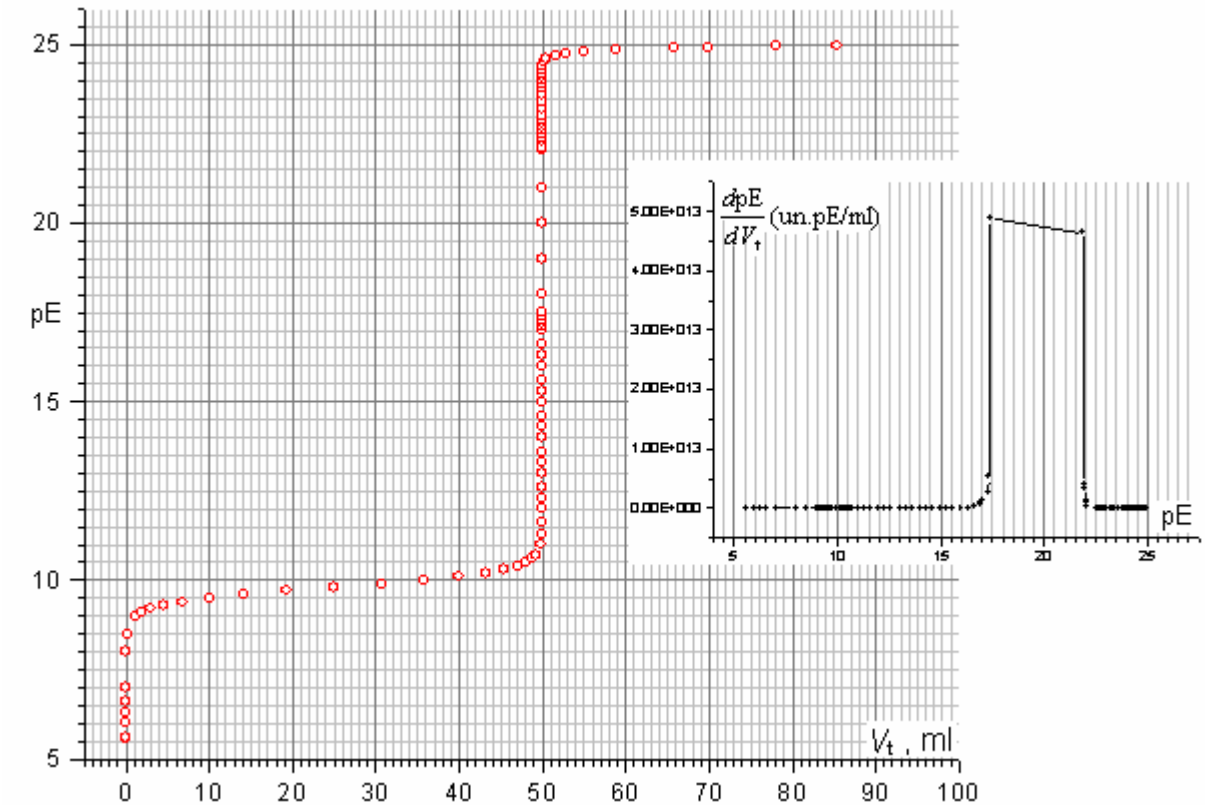
$$\xi = \frac{d\mathrm{pE}}{dV_t} \qquad (335)$$

Una volta che $\Delta(V_t)$ è stato valutato, l'errore sistematico di titolazione dovuto all'indicatore sulla concentrazione dell'analita è semplicemente:

$$\Delta C_x = \frac{\Delta(V_t)}{(V)_{eq}} \qquad (340)$$

Le curve di titolazione redox hanno di solito pendenze elevatissime in una regione piuttosto ampia di pE intorno al punto equivalente, e ciò si può vedere nella Fig.B2 per la perimetria del ferro. Quindi, eccetto il caso in cui la titolazione è arrestata molto lontano dal punto equivalente con una scelta impropria dell'indicatore, l'errore di titolazione dovuto all'indicatore è trascurabilmente basso, e non si è lontano dal vero dicendo che l'errore di titolazione per le titolazioni redox è quasi sempre sotto il controllo dell'errore della buretta. A conferma di ciò si può verificare, con l'ausilio della Fig.B2, che nel caso della determinazione cerimetrica del ferro(II), la pendenza della curva di titolazione è ancora maggiore di circa 100 unità di pE/ml a pE così bassi come 16, o così alti come 21. Anche se la titolazione fosse arrestata a $pE_{arr}=16$ o $pE_{arr}=21$ (il che implica $\Delta pE\approx 2$),secondo la (330), $\Delta(V_t)$ non eccederebbe circa 0.02 ml. Questo valore di $\Delta(V_t)$ è certamente al di sotto dell'incertezza sul volume di titolante dovuto alla buretta, $\Delta(V_t)_{bur}$, se si usa una buretta manuale: quindi l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'errore della buretta, e non ha senso sforzarsi di arrestare la titolazione più vicino al punto equivalente. Sarebbe remunerativo cogliere più da vicino il punto equivalente solo nel caso che la titolazione venisse eseguita con una buretta automatica, come quella di Fig.B1, che ha, se appropriatamente adoperata, $\Delta(V_t)_{bur} \approx 0.005$ ml. La Fig.B2 mostra che la pendenza sale così rapidamente muovendosi verso il punto equivalente, che l'arresto della titolazione in qualunque

punto fra pE=17 e pE=20.5, ridurrebbe l'errore dovuto all'indicatore ad un valore trascurabilmente basso. Nella Fig.A5 vi sono almeno due indicatori che consentono di arrestare questa titolazione a meno di una unità di pE da pE_{eq}=18.7, e cioè la tris(2,2'-Dipiridina)Ferro(II) e la Ferroina: quest' ultimo indicatore è tuttavia la scelta di default poiché il tris(2,2'-Dipiridina)Ferro(II) si decompone in ambiente così acido come quello normalmente usato in cerimetria.
In Fig.B3 è mostrata una titolazione eseguita con una soluzione standard di permanganato di potassio 0.02 M, che è probabilmente il titolante più usato nelle titolazioni redox in



ossidazione.
Fig.B3-Titolazione di 50 ml di soluzione di acido arsenioso 0.05 M con soluzione standard 0.02 M di permanganato a pH=0. Nel riquadro piccolo sulla destra la derivata (dpE/dV_t)della curva di titolazione riportata in funzione di pE.

I campi di applicazione della cerimetria e della <<permanganatometria>> sono largamente sovrapposti, ed entrambi i reagenti sono adoperati in ambiente nettamente acido per titolare riducenti anche relativamente deeboli. Vi sono tuttavia differenze cinetiche fra il Ce(IV) e il permanganato che possono in taluni analiti orientare la scelta verso l'uno o l'altro dei due reagenti.
Il permanganato in ambiente di acido solforico o di acido perclorico viene ridotto a manganese (II) secondo la semireazione:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ E° = 1.491 volts (pE° = 25.20) a 25°C (350)

Il potenziale standard della semireazione di riduzione del permanganato è sufficientemente elevato, che esso è in grado di sviluppare ossigeno dall'acua. Tuttavia le soluzioni standard di permanganato se appropriatamente preparate e preservate hanno, per ragioni cinetiche, una sufficiente stabilità, ed il loro uso routinario non presenta particolari inconveniente. In Fig.B3 una soluzione standard 0.02 M di permanganato è adoperata per titolare 50 ml di acido arsenioso 0.05 M a pH=0, secondo la reazione di titolazione varie volte menzionata sopra:

$$2\,MnO_4^- + 5\,HAsO_2 + 6H^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 5H_3AsO_4 \qquad (80)$$

Poiché il potenziale standard di riduzione dell'acido arsenico ad arseniato è 0.58 volts, a 25°C, la costante di equilibrio della reazione di titolazione è $K=10^{153.82}$. Ciò spiega l'enorme pendenza della curva di titolazione permanganometrica dell'acido arsenioso in una vasta regione intoro al punto equivalente. E' assai istruttivo calcolare la posizione esatta del punto equivalente di questa titolazione, in quanto la reazione di titolazione è della forma generale (540). Il volume equivalente della titolazione si trova applicando la forma generale dell'eq.(240):

$$\frac{C_t(V_t)_{eq}}{2} = \frac{C_x V_o}{5} \qquad (360)$$

Dalla (360) si ha :

$$(V_t)_{eq} = \frac{2C_x V_o}{5C_t} = \frac{2*0.05*50}{5*0.02} = 50\,\text{ml} \qquad (370)$$

La costante di equilibrio della reazione di titolazione è:

$$K[H^+]^6 = K_{cond} = \frac{[H_3AsO_4]^5\,[Mn^{2+}]^2}{[MnO_4^-]^2\,[HAsO_2]^5} \qquad (380)$$

Nella (380) noi abbiamo definito una costante di equilibrio condizionale, K_{cond}, che è pH dipendente e che semplifica i calcoli successivi. A pH=0, come nel presente caso $K_{cond}=K=10^{153.82}$; K_{cond} diminuisce rapidamente, tuttavia, se il pH a cui la titolazione è condotta aumenta.
Al punto equivalente le concentrazioni di equilibrio di Mn(VII) e di As(III) sono evanescente basse, e fra di loro sussiste la stessa relazione stechiometrica che fra le concentrazioni analitiche del titolato e del titolante, cioè:

$$\frac{[MnO_4^-]_{eq}}{2} = \frac{[HAsO_2]_{eq}}{5} \qquad (390)$$

Per contro al punto equivalente la reazione di titolazione è praticamente completa, e tutto l'acido arsenioso iniziale, C_xV_o, è stato trasformato in arseniato producendo un numero di moli equivalenti di Mn^{2+}. Al punto equivalente si ha quindi :

$$\frac{[Mn^{2+}]_{eq}}{2} = \frac{[H_3AsO_4]_{eq}}{5} = \frac{1}{5}\frac{CxVo}{\left((V_t)_{eq}+V_o\right)} = \frac{0.05*50}{5*100} = 0.005\,\text{M} \qquad (400)$$

Dalla (400) si ricava:

$$[Mn^{2+}]_{eq} = 0.01\ \text{M}\ \text{e} \qquad [H_3AsO_4]_{eq} = 0.025\ \text{M} \qquad (410)$$

Usando le concentrazioni calcolate in (410) e la relazione (390) nell'espressione della costante di equilibrio condizionale della reazione di titolazione si ha:

$$K_{cond} = \frac{[H_3AsO_4]^5\,[Mn^{2+}]^2}{[MnO_4^-]^2\left(\frac{5}{2}[MnO_4^-]\right)^5} = \frac{(0.01)^2*(0.025)^5}{[MnO_4^-]^7\left(\frac{5}{2}\right)^5} \qquad (420)$$

Dalla (420) si ottiene facilmente:

$$\left[MnO_4^-\right]_{eq} = 5.01*10^{-13}\,M \qquad e \quad \left[HAsO_2\right]_{eq} = 1.25*10^{-12}\,M \qquad (430)$$

A questo punto noi conosciamo la composizione di equilibrio della soluzione al punto equivalente, sia per quel che attiene alla coppia Mn(VII)/Mn(II), che alla coppia As(III)/As(II). L'equazione di Nernsts di una qualunque delle due coppie può essere utilizzata per trovare pE_{eq}. Le equazioni di Nernst delle due coppie si possono scrivere:

$$pE = pE^{o}_{As(V)/As(III)} + \frac{1}{2}\log\left[H^+\right]^2 + \frac{1}{2}\log\frac{\left[H_3AsO_4\right]}{\left[HAsO_2\right]} = pE^{O}_{cond1} + \frac{1}{2}\log\frac{\left[H_3AsO_4\right]}{\left[HAsO_2\right]} \qquad (440)$$

$$pE = pE^{o}_{Mn(VII)/Mn(II)} + \frac{1}{5}\log\left[H^+\right]^8 + \frac{1}{5}\log\frac{\left[MnO_4^-\right]}{\left[Mn^{2+}\right]} = pE^{O}_{cond2} + \frac{1}{5}\log\frac{\left[MnO_4^-\right]}{\left[Mn^{2+}\right]} \qquad (450)$$

Nelle eq.(440) e (450) sono stati introdotti i potenziali standard condizionali, pH dipendenti, inglobando il termine dell'equazione di Nernst dipendente da $[H^+]$ entro i potenziali standard o pE° di ciascuna coppia. Questi potenziali condizionali risulteranno molto utili per valutare l'effetto del pH sulla titolazione in modo semplice.

$$pE^{O}_{cond1} = pE^{o}_{As(V)/As(III)} + \log\left[H^+\right] \qquad (452)$$

$$pE^{O}_{cond2} = pE^{o}_{Mn(VII)/Mn(II)} + \frac{8}{5}\log\left[H^+\right] \qquad (454)$$

Dalla (440) o (450) noi otteniamo:

pE_{eq}= 20.80 o E_{eq}=1.23 volts ((460)

pE_{eq} corrisponde come al solito al massimo della derivata della curva di titolazione, che non può essere precisamente individuato in FigB2 poiché il valore della pendenza intorno al punto equivalente è così alto da cadere fuori scala. Tuttavia individuando sulla curva di titolazione il punto pE_{eq}=20.8, si noterà che esso cade in una posizione asimmetrica rispetto al segmento quasi verticale della curva di titolazione. Questa asimmetria del punto equivalente si verifica quando le due semireazioni che compongono la reazione di titolazione coinvolgono un diverso numero di elettroni (nella fattispecie 2 elettroni per la coppia As(V)/As(III) e 5 per la coppia Mn(VII)/Mn(II)).
Nota ora come il pE_{eq} calcolato sopra possa semplicemente essere ottenuto dalla relazione:

$$pE_{eq} = \frac{5*pE^{o}_{cond}\,(Mn(VII)/Mn(II)) + 2*pE^{o}_{cond}\,(As(V)/As(III))}{5+2} = \frac{5*25.18+2*9.80}{7} = 20.79 \qquad (470)$$

ovvero

$$E_{eq} = \frac{5*E^{o}_{cond}\,(Mn(VII)/Mn(II)) + 2*E^{o}_{cond}\,(As(V)/As(III))}{5+2} = \frac{5*1.49+2*0.58}{7} = 1.23\ \text{volts} \qquad (480)$$

Secondo la (470) e (480) il pE_{eq} (o E_{eq}) di una titolazione permanganometrica è indipendente dalle concentrazioni, e dipende solo dai potenziali standard condizionali di titolato e titolante. In particolare ciò che si vede nelle eq.(470) e (480) è che il pE_{eq} (o E_{eq}) corrisponde alla media

pesata secondo il numero di elettroni, dei pE° condizionali (o dei potenziali standard condizionali),al pH della titolazione, delle due coppie coinvolte nella titolazione.
Nella Fig.B4, che mostra le curve di titolazione dell'acido arsenioso, e le corrispondenti derivate, a varie concentrazioni, si può trovare conferma dell'indipendenza del pE del punto equivalente (e della pendenza della curva di titolazione intorno al punto equivalente) dalla concentrazione del titolato.

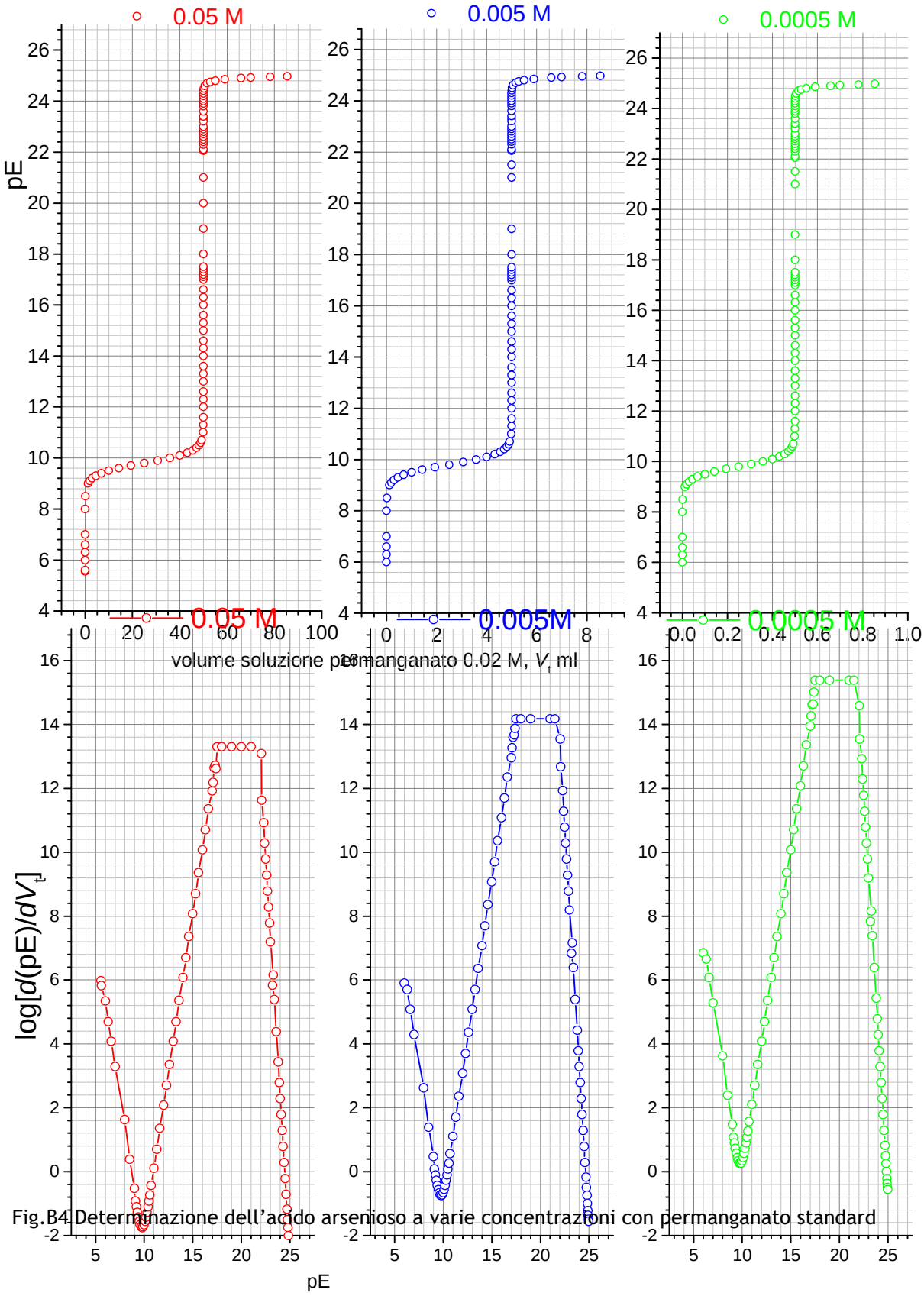


Fig.B4 Determinazione dell'acido arsenioso a varie concentrazioni con permanganato standard

0.02 M a pH=0;Volume soluzione titolata:50 ml

Nota che nella Fig.B4 è riportato il log della pendenza della curva di titolazione in funzione del pE, il che consente di apprezzare meglio gli elevati valori della pendenza in un vasto intervallo intorno al punto equivalente. Dalle curve delle derivate si può vedere che la pendenza delle curve di titolazione resta al di sopra di 10^4 unità di pE/ml in tutta la regione di pE: 13<pE<23.5. E' facile convincersi che la titolazione permanganometrica dell'acido arsenioso può essere arrestata ovunque nell'intervallo di pE fra 13 e 23.5, e quindi relativamente lontano dal punto equivalente, senza commettere un errore apprezzabile sul volume di titolante(vedi relazione (330). Un'altra caratteristica degna di nota, dei grafici della pendenza delle curve di titolazione in funzione del pE, è la presenza di un punto di minimo (oltre che naturalmente di un punto di massimo) che identifica il punto equivalente. E' facile convincersi osservando la Fig.B4 che il punto di minimo nella presente situazione cade a :

$$\mathrm{pE} = \mathrm{p}E^{\circ}_{\mathrm{cond}}\left(\mathrm{As(V)/As(III)}\right) = 9.8 \quad \text{a} \quad \mathrm{pH} = 0 \qquad (490)$$

Cioè la pendenza della curva di titolazione ha un minimo ad un pE corrispondente al pE° condizionale della coppia titolata. Osserva ora che il minimo della pendenza corrisponde sulla curva di titolazione ad un punto in cui è stato aggiunto metà del volume di titolante necessario per raggiungere il punto equivalente. Sulla curva di titolazione il <<volume di mezza titolazione>> capita ad un pE che coincide con il pE° condizionale della coppia titolata. Naturalmente il fatto che in astratto la curva di titolazione permanganometrica dell'acido arsenioso resti identica al diminuire della concentrazione del titolato, non implica affatto che si possano determinare concentrazioni comunque basse di arsenico. Infatti al diminuire della concentrazione di arsenico il volume di permanganato standard necessario per la titolazione anche diminuisce progressivamente, e ben presto diviene evanescentemente basso. Così la titolazione di 50 ml di 0.0005 M $HAsO_2$, presentata nella Fig.B4, richiede un volume di titolante di soli 0.5 ml, e rappresenta probabilmente la minima concentrazione di arsenico determinabile permanganometricamente : una tale titolazione richiede molta cura, e può essere eseguita, con una precisione accettabile solo dosando il titolante con una buretta automatica come quella della Fig.B1.
In tutte le relazioni sviluppate sopra compaiono i pE°(o E°) condizionali del titolato e del titolante, i quali dipendono dal pH a cui è condotta la titolazione (vedi definizioni (452)e (454)). Il potenziale standard condizionale del permanganato diminuisce all'aumentare del pH della soluzione titolata, il che implica che il permanganato diventa a pH più elevati un ossidante meno energico (vedi eq.(454)): questa è una delle ragioni per cui la permanganometria è condotta in soluzioni nettamente acide. Nel presente caso anche il pE° condizionale della coppia titolata dipende dal pH, e diminuisce all'aumentare del pH:ciò implica che l'ossidazione dell'As(III) diventa più facile all'aumentare del pH. L'effetto combinato della dipendenza dal pH dei pE° condizionali della coppia titolante e titolata produce, complessivamente, una dipendenza dal pH della curva di titolazione permanganometrica. Ciò è mostrato in Fig.B5, che riporta le ipotetiche curve di titolazione dell'acido arsenioso con permanganato fino ad pH=6.

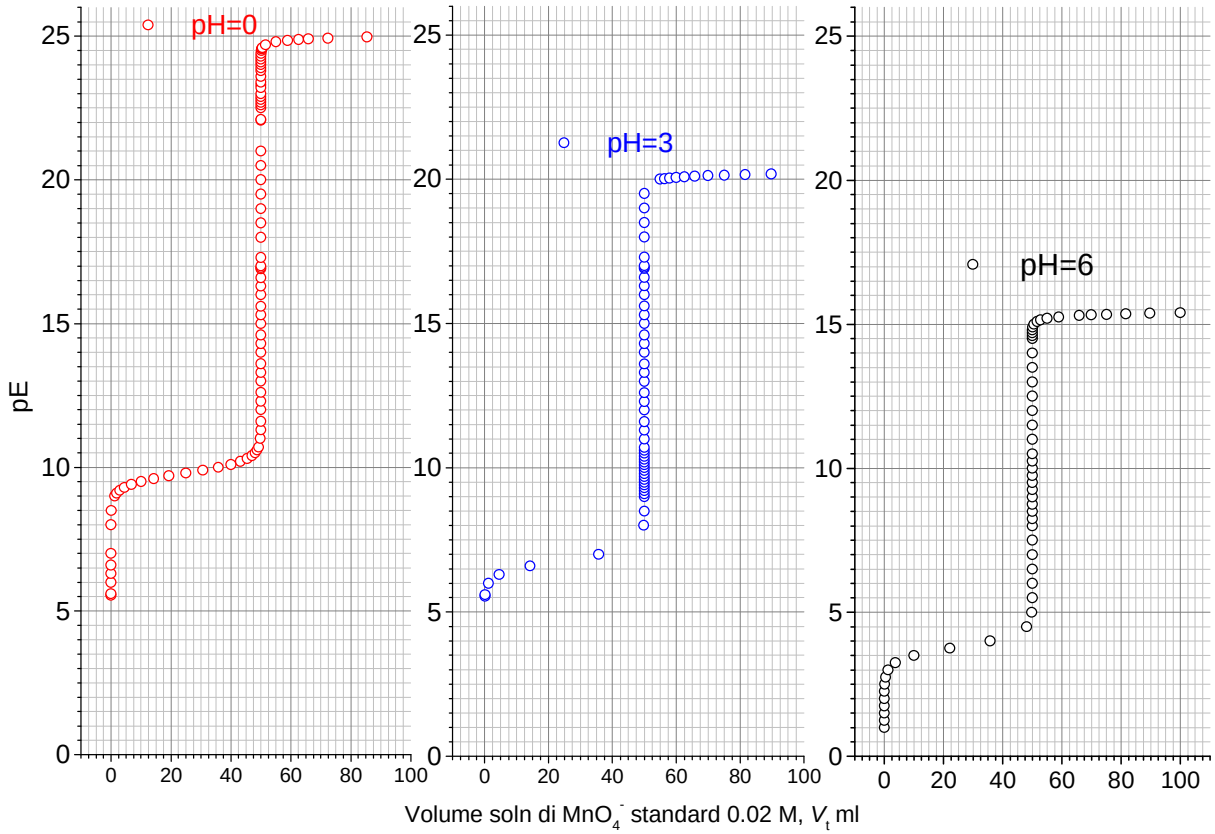


Fig.B5- Titolazione di 50 ml di soluzione di acido arsenioso 0.05 M con soluzione standard 0.02 M di permanganato a pH= 0, 3 e 6.

E' del tutto evidente dalla Fig.B5 che la curva di titolazione si modifica in maniera analiticamente sfavorevole all'aumentare del pH. Il punto equivalente della titolazione capita a pE (o a potenziali) più bassi all'aumentare del pH. In ogni caso, qualunque possa essere il pH della soluzione titolata, il pE_{eq} (o E_{eq}) si calcola dalle relazioni (470) e (480), sostituendo gli appropriati valori di pE° condizionali (o dei potenziali standard condizionali) cacolati dalle definizioni (452) e (454). Le titolazioni permanganometriche vengono normalmente arrestate al primo comparire della colorazione viola di permanganato, e non richiedono l'uso di indicatori.
In Fig.B6 e B7 sono presentate due ulteriori applicazioni che dimostrano le possibilità della permanganometria, o più in generale dei metodi redox in ossidazione. La Fig.B6 rappresenta la determinazione ossidimetrica contemporanea di due metalli separatamente, titanio e ferro .

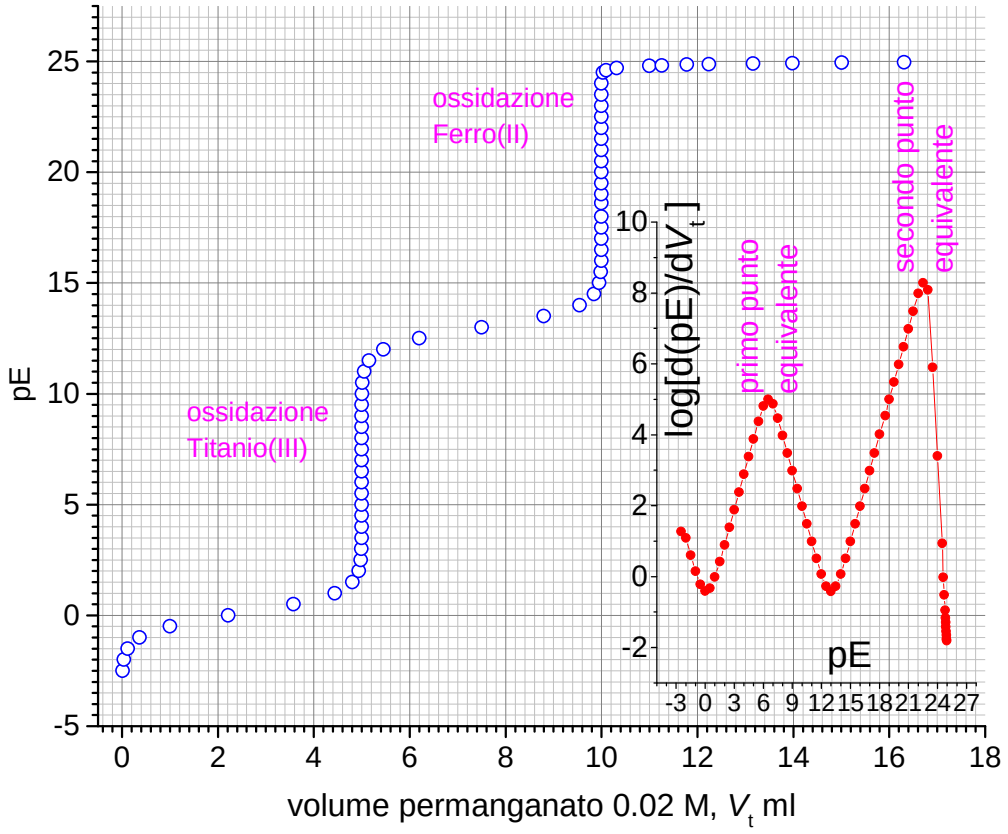


Fig.B6 Titolazione contemporanea di 0.010 M Titanio(III) e 0.010 M di Ferro(II) con soluzione standard di permanganato 0.02 M a pH=0.

Il metodo trova impiego nella pratica per la determinazione contemporanea del titanio e del ferro in alcuni materiali siderurgici. Il materiale è prima dissolto in 1M H_2SO_4, e la risultante soluzione trattata con amalgama di zinco per ridurre i due metalli rispettivamente a Ti(III) e Fe(II), i quali sono in contemporanea titolati in ossidazione

con permanganato standard. Sono chiaramente distinguibili due differenti punti equivalenti, uno corrispondente alla ossidazione del Ti(III), a bassi pE, e l'altro all'ossidazione del Fe(II), a pE piu elevati . Il Titanio(III) è ossidato dal permanganato a Titanio(IV) secondo la semireazione:

$Ti(OH)^{3+} + H^{+} + e = Ti^{3+} + H_2O$ $\qquad E^{\circ}$ =0.06 volts (500)

E analogamente il permanganato ossida il ferro(II) a ferro(III):

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\qquad E^{\circ}$ = 0.77 volts (510)

Il primo punto equivalente capita a $pE_{eq1} \cong 6$, mentre il secondo punto equivalente è a $pE_{eq2} \cong 23$, come si può vedere dalla curva della pendenza della curva di titolazione. pE_{eq2} si può calcolare applicando la relazione (470) alle coppie Mn(VII)/Mn(II) e Fe(III)/Fe(II). Si ha:

$$pE_{eq2} = \frac{5*25.2+1*13.0}{5+1} = 23.2 \ (\rightarrow E_{eq2} = 1.37 \text{ volts}) \qquad (520)$$

Il calcolo di pE_{eq2} è tuttavia più complesso poiché al primo punto equivalente la soluzione contiene Fe(II), e non può essere fatto semplicemente applicando la reelazione (470). La rivelazione di entrambi i punti equivalenti richiede che la titolazione venga seguita potenziometricamente. Se ciò non è possibile, e si desidera impiegare un indicatore visuale è possibile prima determinare la la somma Ti(III) + Fe(II) titolando con permanganato fino al secondo punto equivalente, e quindi determinare su un'altra aliquota della soluzione il Ti(III) titolando in ossidazione con una soluzione standard di Fe(III), che come si può dedurre dalla Fig.B6 è in grado di ossidare il Ti(III) a Ti(IV).

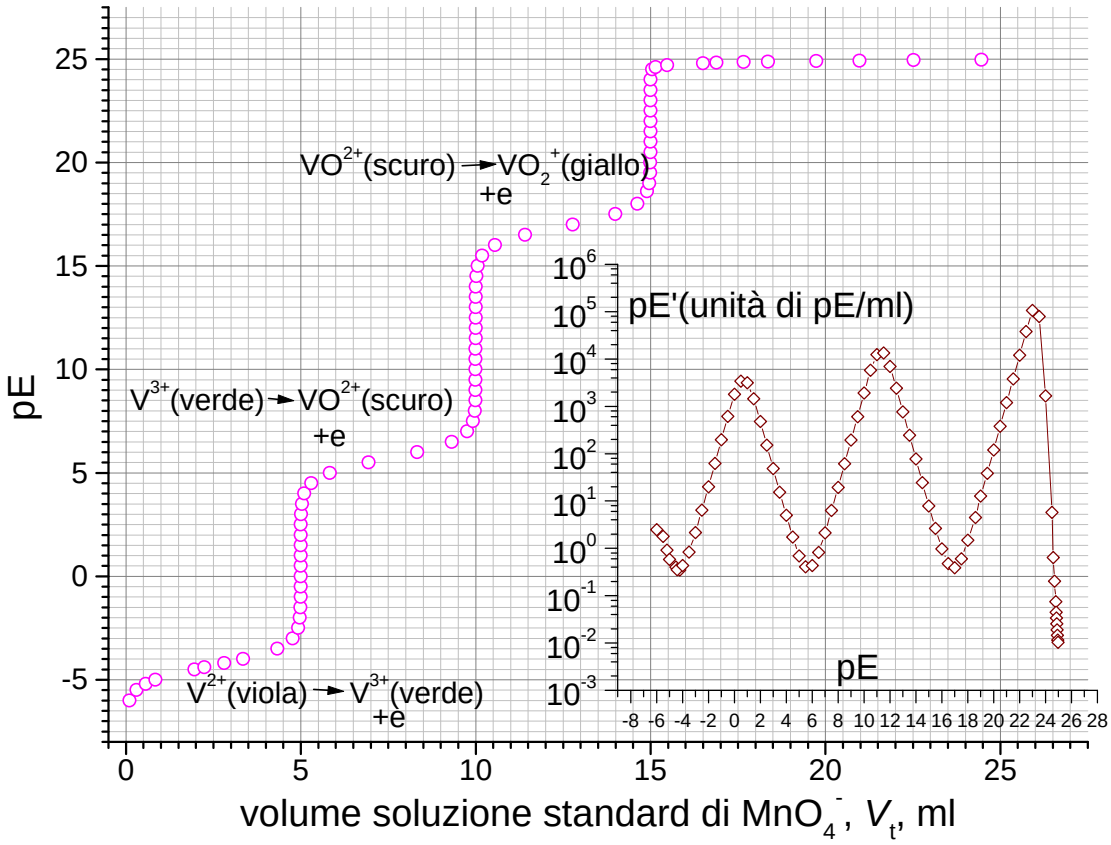


Fig.B7
Titolazione di 50 ml di 0.010 M di Vanadio(II) a pH=0 con soluzione standard 0.02 M di permanganato.

La Figura B7 presenta la curva di titolazione della spettacolare titolazione permanganometrica del Vanadio(II).
Si vede che il Vanadio(II) è ossidato dal permanganato in tre step successivi prima a Vanadio(III), poi a Vanadio(IV) (che appare come ione vanadile, VO^{2+}) e infine a Vanadio (V) (o pervanadile,VO_2^+). Vi sono tre punti equivalenti chiaramente discernibili lungo la curva di titolazione permanganometrica corrispondenti ai tre massimi della derivata della curva di titolazione. Poiché, come indicato in Figura, il vanadio assume diverse colorazioni nei diversi stati di ossidazione, durante la titolazione si osserva una spettacolare sequenza di cambiamenti di colore della soluzione titolata. E' evidente che il Vanadio può essere determinato in ossidazione a partire da V^{2+}, con arresto ad uno qualunque dei tre punti equivalenti. In pratica quale step di ossidazione del Vanadio debba essere utilizzato in un particolare caso dipende dalla valutazione sulla presenza di altri ioni interferenti presenti nel campione. Per esempio se questo contiene Ferro, una possibile procedura è quella di ridurre completamente il vanadio e il ferro, rispettivamente a V(II) e Fe(II); e titolare in ossidazione il Vanadio arrestando la titolazione a V(III), prima dell'ossidazione del Fe(II). D'altra parte se il campione contiene Sn questa procedura non è possibile poiché lo stagno viene ossidato da Sn(II) a Sn(IV) contemporaneamente al vanadio.
Una soluzione standard 0.1 o 0.05 M di bromato di potassio ($KBrO_3$), facilmente preparata per pesata del potassio bromato dopo essicazione a 140°C, è un titolante molto conveniente in ossidimetria, a causa dell'elevato potenziale standard della semireazione:

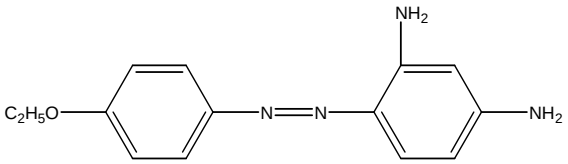
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3\ H_2O \qquad E° = 1.45\ V \qquad (530)$

Le titolazioni con bromato, <<bromatometria>>, sono analogamente alle titolazioni con permanganato e cerio(IV), eseguite in ambiente acido (pH=0) per acido cloridrico, solforico o perclorico. Alla fine di una titolazione bromatometrica, il bromato aggiunto in eccesso reagisce con il bromuro prodotto durante la titolazione per produrre bromo, Br_2 :

$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- = 3Br_2 + 3\ H_2O \qquad (540)$

Il bromo in soluzione è di colore giallo pallido e, se la soluzione è incolore, la comparsa della colorazione del bromo serve per arrestare la titolazione. In alternativa un gran numero di indicatori per bromatometria sono disponibili. Un indicatore per bromatometria è di solito una sostanza colorata che subisce una reazione di bromurazione irreversibile da parte del bromo,

alla fine della titolazione. L'indicatore ideale per bromatometria non dovrebbe essere bromurato troppo velocemente, poiché in tal caso il rischio di un arresto prematuro della titolazione è molto alto. L'indicatore può infatti reagire con il bromo transiente che si sviluppa localmente nella soluzione nel punto dove cade la goccia di titolante; un tale evento modifica irreversibilmente il colore dell'indicatore dando l'impressione che il punto di fine sia stato raggiunto. D'altra parte la reazione di bromurazione non può essere troppo lenta, il che produrrebbe l'errore opposto. Il metil-arancio e il rosso metile che sono di colore rosso nell'ambiente acido della bromometria sono decolorati per bromurazione e sono stati fra i primi indicatori ad essere usati. Con questi indicatori la titolazione bromatometrica è arrestata quando si ha il viraggio dal rosso al giallo (dovuto al bromo) della soluzione titolata. Un interessante indicatore per bromatometria che funziona sulla base di un meccanismo reversibile è la p-etossicrisoidina:



para-Etossicrisoidina
di colore rosso in soluzioni acide

Questa sostanza è di colore rosso sotto le condizioni acide della bromatometria. Durante la titolazione bromatometrica essa cattura le tracce di bromo formate localmente e il suo colore rosso si intensifica a seguito di una reazione di bromurazione. La sostanza bromurata si comporta come un indicatore redox reversibile che nella forma ossidata (che si produce alla fine della titolazione bromometrica) è incolore. Quindi usando questo indicatore la soluzione passa da un colore rosso profondo al colore giallo del bromo alla fine della titolazione, sulla base del meccanismo tipico degli indicatori redox. La titolazione con bromato è stata utilizzata per la determinazione fra l'altro dell'arsenico(III), antimonio (III), idrazina e tallio(I). La detrminazione bromatometrica del tallio(I) presenta un aspetto caratteristico delle titolazioni redox che è di importanza generale. Infatti la titolazione bromatometrica del tallio(I) è condotta con risultati molto soddisfacenti in 1M HCl. Tuttavia se in alternativa 1 M $HClO_4$ è impiegato come mezzo di titolazione i risultati non sono altrettanto favorevoli. Ciò si capisce a colpo d'occhio dalla Fig.B8 che presenta le curve di titolazione, e rispettive derivate, del tallio(I) in 1M HCl e 1M $HClO_4$.

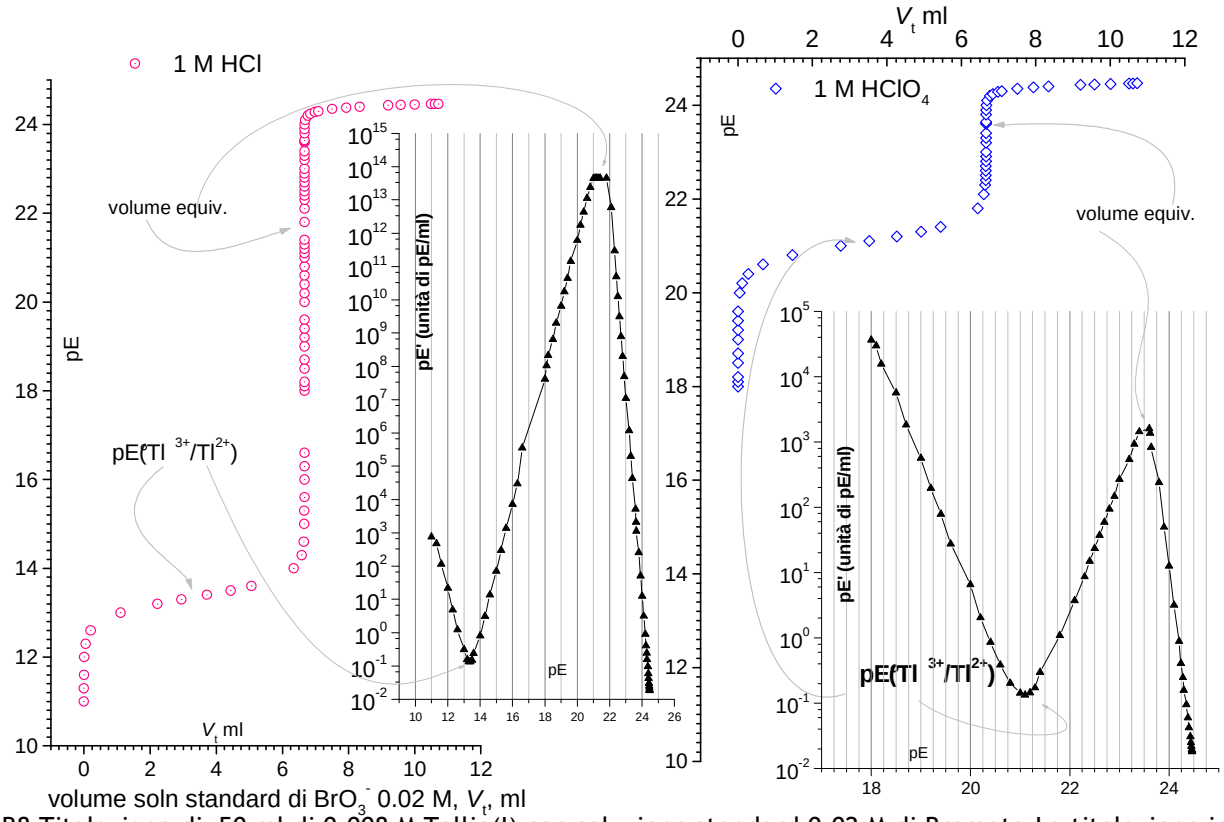


Fig.B8 Titolazione di 50 ml di 0.008 M Tallio(I) con soluzione standard 0.02 M di Bromato.La titolazione in

acido cloridrico è più favorevole che in acido perclorico a causa della formazione di complessi cloridrici del tallio che stabilizzano il tallio(III) rispetto al tallio (I).

L'eccezionale effetto del mezzo di titolazione su questa determinazione è facilmente spiegato dall'osservazione che la reazione di titolazione non è la stessa nei due acidi. In acido perclorico la reazione di titolazione è semplicemente:

$BrO^{3-} + 6H^+ + 3Tl^+ = Br^- + 3Tl^{3+} + 3H_2O$ (550)

Che a causa dell'elevato potenziale standard di riduzione della semireazione:

$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$ $E° = 1.247$ V (560)

Ha una costante relativamente bassa bassa, pari a $K=10^{20.58}$. In HCl 1 M sia il Tallio(I) che il Tallio(III) sono presenti sottoforma di clorocomplessi e la semireazione di riduzione del tallio si scrive:

$TlCl_4^- + 2e = TlCl_2^- + 2Cl^-$ $E° = 0.781$ V (570)

Poiché i complessi cloridrici del tallio(III) sono molto più stabili di quelli del tallio(I), il potenziale standard della semireazione (570) è molto più basso che non quello dello stesso trasferimento elettronico in $HClO_4$. In 1M HCl la reazione di titolazione è pertanto la seguente:

$BrO^{3-} + 6H^+ + 3TlCl_2^- + 6Cl^- = Br^- + 3TlCl_4^- + 3H_2O$ (580)

La costante di equilibrio della (580) è $K = 10^{67.8}$, il che spiega l'enorme pendenza della curva di titolazione in acido cloridrico visibile in Fig.B14. Nota che tutta questo affare avrebbe potuto essere gestito in maniera molto più sbrigativa, ma anche più oscura, prendendo atto che il potenziale formale della coppia Ti(III)/Ti(II) è solo 0.781 volts in 1 M HCl.
La <<iodimetria>> è un metodo redox in ossidazione basato sull'uso di una soluzione a titolo noto (0.1/0.05 M) di triioduro, I_3^-,*i.e.* una soluzione di I_2 in eccesso di ioduro.
La coppia redox triioduro/ioduro ha un potenziale standard di riduzione notevolmente piu basso di quello di altre coppie titolanti riportate sopra:

$I_3^- + 2e = 3I^-$ $E° = 0.53$ V (590)

Tuttavia la maggior parte degli ossidanti forti perdono rapidamente il loro potere ossidante all'aumentare del pH, mentre il triioduro dispiega immutata la sua capacità ossidante fino a p[H] di circa 9. Tale caratteristica lo rende assai utile in casi in cui un pH acido non può essere mantenuto durante la titolazione. A pH oltre 10 il triioduro è instabile, ed è quasi completamente convertito in ioduro e acido ipoiodoso (HIO), che in pochi minuti si decompone a iodato e ioduro. Le soluzioni standard di triioduro possono essere accuratamente preparate in vari modi, e sono stabili a pH neutri o leggermente alcalini; se acide tuttavia il loro titolo aumenta nel tempo a causa dell'ossidazione dello ioduro, presente in eccesso, a iodio da parte dell'ossigeno atmosferico.
A parte questo, il trioduro è , quando impiegabile , un titolante assai conveniente, fra l'altro perchè esistono una varietà di semplici metodi per rivelare il punto di arresto della titolazione. Infatti le soluzioni acquose di I_3^- hanno una colorazione giallo brillante già a concentrazioni molto basse, cosicchè, se la soluzione titolata è incolore, la fine della titolazione è semplicemente indicata dall'apparire della colorazione gialla del triioduro.
Se questo non è il caso, allora si può aggiungere alla soluzione titolata amido solubile che è in grado di rivelare specificamente lo iodio, che è adsorbito sulle grosse molecole di carboidrato formando un complesso di colore blu. Una soluzione di amido (o salda d'amido) allo 0.2% è usata come indicatore in iodimetria, in proporzione di alcuni ml per ogni 100 ml di soluzione titolata. L'indicatore ha una sensibilità elevata e impartisce alla soluzione titolata una netta colorazione blu già quando è stato aggiunto un eccesso di iodio di soli 10^{-5} M.

E' ancora possibile rivelare lo iodio, che si accumula nella soluzione titolata alla fine della titolazione, aggiungendo un piccolo volume di tetracloruro di carbonio. La titolazione è continuata sotto vigorosa agitazione fino all'apparizione della colorazione viola dello iodio nella fase organica.
In Fig.B9 è riportata la curva di titolazione iodimetrica, e relativa derivata, dell'arsenico(III) in una soluzione tamponata con bicarbonato di sodio (pH=8.3).

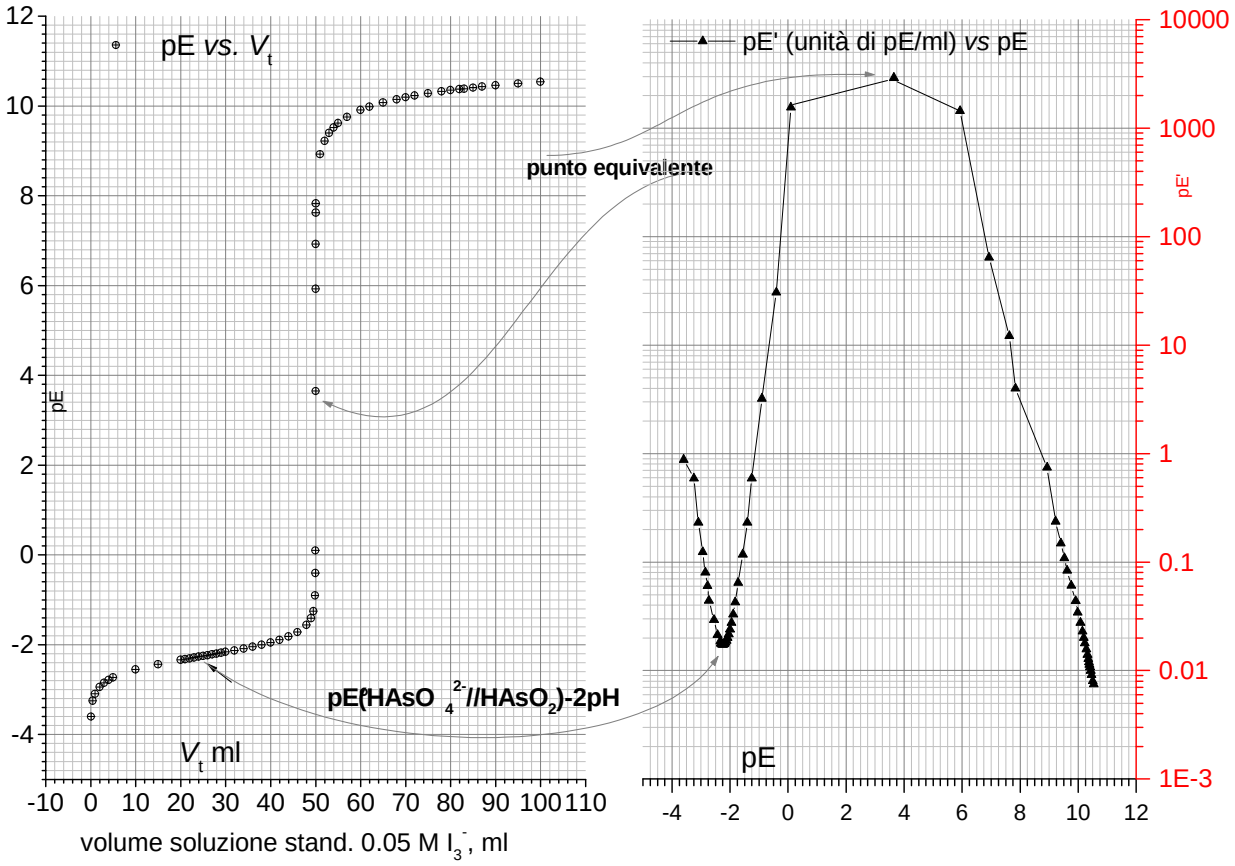


Fig.B9- Titolazione di 50 ml di 0.05 M acido arsenioso ($HAsO_2$) con una soluzione standard di iodio (I_3^-) 0.05 M, contenente un eccesso di 0.1 M di ioduro di potassio; soluzione tamponata a pH=8.3 con bicarbonato di sodio.

Nota l'elevata pendenza della curva di titolazione in un intrvallo di pE di almeno sei unità intorno al punto equivalente. Al pH della titolazione, la reazione di titolazione risulta dalla combinazione delle semireazioni:

$$-1*(HAsO_4^{2-} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O) \qquad E° = 0.85\ V \qquad (600)$$

$$I_3^- + 2e = \rightleftharpoons 3I^- \qquad E° = 0.53\ V \qquad (590)$$

$$HAsO_2 + I_3^- + 2H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + 3I^- + 4H^+ \qquad (610)$$

Il potenziale standard condizionale della reazione di riduzione dell'arsenico a pH=8.3 si ottiene elaborando l'equazione di Nernst per la semireazione (600):

$$E = \left(0.85 + \frac{0.05916}{2}\log\left[H^+\right]^4\right) + \frac{0.05916}{2}\log\frac{\left[HAsO_4^-\right]}{\left[HAsO_2\right]} = -0.19 + \frac{1}{2}\log\frac{\left[H_3AsO_4\right]}{\left[HAsO_2\right]} \qquad (600)$$

Si vede allora che la costante di equilibrio condizionale della reazione di titolazione a pH =8.3 è:

$$K_{cond} = \frac{2*(0.53+0.13)}{0.05916} = 10^{22.3} \qquad (610)$$

Nota che il potenziale standard condizionale della coppia I_3^-/I^- è identico al suo potenziale standard, e indipendente dal pH, poiché H^+ non appare esplicitamente nella semireazione (590). Considera però che il pEeq≅3.6 di questa titolazione, non può essere derivato semplicemente come <<media pesata>> dei potenziali condizionali delle semireazioni (590) e (600), perché il presente caso costituisce un'eccezione alla regola generale sviluppata precedentemente. La particolarità di questo caso dipende dal fatto che il coefficiente del triioduro (forma ossidata) e dello ioduro (forma ridotta) nella semireazione (590) sono diversi. Le semireazioni in cui i coefficienti della forma ossidata e di quella ridotta non sono uguali verranno dette <<disomogenee>>. Quindi se la reazione di titolazione è composta con una semireazione disomogenea il pE_{eq} deve essere valutato da un calcolo stechiometrico, e la regola della media dei potenziali standard strettamente non si applica. Inoltre nel presente caso vi è una ulteriore ragione che rende inapplicabile la regola della media pesata, ed è che la soluzione titolante oltre che contenere una concentrazione nota di triioduro, anche contiene un eccesso della forma ridotta (lo ioduro): questo è del tutto tipico della iodimetria e non ricorre in nessun altro caso. Considera allora il calcolo del pEeq della titolazione presentata in Fig.B9, in cui 50 ml di soluzione 0.05 M di $HAsO_2$ sono titolati con una soluzione standard 0.050 M di I_3^-, che anche contiene un eccesso pari a 0.1 M di ioduro. Il punto equivalente della titolazione si calcola nel solito modo, ed è 50 ml. La costante di equilibrio condizionale della reazione di titolazione è stata calcolata sopra e si scrive:

$$K_{\text{cond}} = \frac{\left[\text{HAsO}_4{}^{2-}\right]\left[\text{I}^-\right]^3}{\left[\text{I}_3{}^-\right]\left[\text{HAsO}_2\right]} = 10^{22.3} \qquad (620)$$

Al punto equivalente della titolazione l'arsenico(III) e il triioduro hanno concentrazioni molto basse, che comunque sono identiche:

$[I_3^-]=[HAsO_2]$ (630)

Poiché 0.05*50 mmoli di trioduro sono stati aggiunti al punto equivalente, e la reazione di titolazione e pressochè completa, si saranno prodotti un egual numero di mmoli di As(V); quindi:

$$\left[\text{HAsO}_4{}^{2-}\right]_{\text{eq}} = \frac{0.05*50}{\left((V_{\text{t}})_{\text{eq}} + V_{\text{o}}\right)} = \frac{0.05*50}{100} = 0.025\ \text{M} \qquad (640)$$

Il numero di moli di ioduro presenti al punto equivalente risultano in parte dalla riduzione dello ioduro, in parte dal fatto che la soluzione titolante contiene 0.1 M di I^- come tale. Complessivamente si ha:

$$\left[\text{I}^-\right]_{\text{eq}} = \frac{3*0.05*50 + 0.1*50}{\left((V_{\text{t}})_{\text{eq}} + V_{\text{o}}\right)} = \frac{12.5}{100} = 0.125\ \text{M} \qquad (650)$$

Inserendo le concentrazioni di equilibrio di ioduro e arsenico(V) calcolate nella (640) e (650), nell'espressione della costante di equilibrio condizionale, ed usando la relazione (630), si ha:

$$10^{22.37} = \frac{\left[\text{HAsO}_4{}^{2-}\right]\left[\text{I}^-\right]^3}{\left[\text{I}_3{}^-\right]\left[\text{HAsO}_2\right]} = \frac{0.025*(0.125)^3}{\left[\text{I}_3{}^-\right]^2}$$

$$\Downarrow$$

$$\left[\text{I}_3{}^-\right] = \sqrt{\frac{0.025*(0.125)^3}{10^{22..3}}} = 4.9*10^{-14}\ \text{M} = \left[\text{HAsO}_2\right] \qquad (660)$$

L'equazione di Nernst della coppia titolante al punto equivalente fornisce :

$$E_{\text{eq}} = 0.53 + \frac{0.05916}{2}\log\frac{\left[\text{I}_3{}^-\right]_{\text{eq}}}{\left[\text{I}^-\right]_{\text{eq}}^3} = 0.53 + \frac{0.05916}{2}\log\left(\frac{4.9*10^{-14}}{(0.125)^3}\right) = 0.53 - 0.34 = 0.22\ \text{volts} \quad (670)$$

Allora la titolazione considerata ha pE_{eq}=3.7, che è esattamente quello che si vede nella Fig.B9.

B2.2-Soluzioni di Titolanti Standard per Ossidimetria e Principali Applicazioni

a)Soluzioni Standard di Cerio(IV).

Le soluzioni standard di Ce(IV) contengono normalmente un eccesso di un acido forte per impedire la precipitazione del molto insolubile biossido di cerio. L'acido solforico è il più comunemente usato , benchè possano anche essere impiegati l'acido nitrico o perclorico. L'acido cloridrico non può essere usato a causa della lenta ossidazione del cloruro a cloro da parte del Cerio(IV). Le concentrazioni di cerio impiegate nella pratica analitica sono 0.1 o 0.05

M. Diversi sali sono commercialmente disponibili per la preparazione delle soluzioni, fra cui il solfato cerico ($Ce(SO4)_2$), il solfato doppio di cerio e ammonio $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4*2H_2O$, o il nitrato doppio di cerio e ammonio, $(NH_4)_4Ce(NO_3)_8$.
1 litro di soluzione 0.1 M di Cerio(IV) in acido solforico è preparato aggiungendo a 65 g di $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4*2H_2O$ (che è commercialmente disponibile in un grado di purezza di almeno 99% ed è un solido cristallino di colore arancio) 50 ml di acido solforico concentrato e 500 ml di acqua in un beaker. La soluzione è agitata fino a che non si nota ulteriore dissoluzione e, se è presente un residuo, è decantata o filtrata in un matraccio da 1 litro; quindi portata a volume. Il titolo esatto della soluzione ottenuta dipende dalla qualità del sale impiegato e dai dettagli della procedura di preparazione. La soluzione è stabile per molto tempo, ma è stato riportato che impurezze di fosfato presenti nel sale di partenza provocano la lenta precipitazione di piccole quantità di cerio fosfato dalla soluzione, e il titolo è quidndi alterato. Le soluzioni di cerio solfato sono di norma standardizzate per titolazione contro una quantità nota di acido arsenioso. Nella procedura di standardizzazione lo standard primario è l'ossido arsenioso, As_2O_3, che è facilmente reperibile in un elevato grado di purezza. As_2O_3 è prima dell'uso essiccato per due ore a 105-110°C, e quindi raffreddato in un essiccatore. Circa 0.15-0.2 g di ossido arsenioso sono quindi accuratamente pesati e trasferiti in una beuta, a cui vengono poi aggiunti 10-15 ml di soluzione di idrossido di sodio 2M. As_2O_3 è quindi completamente dissolto per gentile riscaldamento. La soluzione è quindi acidificata con 25 ml di una miscela di 1 parte di acido solforico concentrato e 5 parti di acqua, e finalmente è portata a circa 100 ml con acqua. La soluzione nella beuta contiene a questo punto un numero di moli di $HAsO_2$ esattamente noto e pari al doppio del numero di moli di As_2O_3 pesati inizialmente. Prima della titolazione finale di standardizzazione, che è basata sulla reazione:

$$2Ce^{4+} + HAsO_2 + 2H_2O = 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+ \qquad (750)$$

si aggiungono alcune gocce di una soluzione 0.01 M di tetraossido di osmio in 1M acido solforico, per catalizzare la reazione (750), che altrimenti procede lentamente, e alcune gocce di soluzione di ferroina come indicatore. La soluzione è titolata fino a che il colore rosso-arancio intenso della ferroina cambia all'azzurro pallido.
Le applicazioni analitiche del Ce(IV) sono praticamente le stesse del permanganato.

b)Soluzioni Standard di Permanganato.

Una soluzione standard di permanganato 0.02 M (che è la concentrazione più popolare per questo reagente) è preparata dissolvendo permanganato di potassio ($KMnO_4$). Le soluzioni di permanganato sono instabili poiché il permanganato sviluppa lentamente ossigeno dall'acqua. La loro durata dipende dalla presenza di eventuali catalizzatori delle reazioni di decomposizione del permanganato, dalla esposizione alla luce e da altri fattori che devono essere considerati, se si desidera preparare una soluzione standard di permanganato, che conserva il suo titolo per almeno alcuni mesi dopo la standardizzazione. Il principale problema è costituito da tracce di biossido di manganese, che contaminano il permanganato di potassio, e che catalizzano la decomposizione del permanganato. La decomposizione del permanganato una volta iniziata produce ulteriore biossido di manganese, e via via che la decomposizione procede la soluzione diventa alcalina. E' dubbio se la ricristallizzazione del permanganato di potassio elimini il problema. Del resto biossido di manganese può essere prodotto da eventuali tracce di riducenti nell'acqua usata per la preparazione della soluzione. Nella preparazione delle soluzioni di permanganato allora i risultati più soddisfacenti sono ottenuti impiegando $KMnO_4$ e acqua della massima purezza, bollendo la soluzione per qualche minuto, e quindi lasciandola riposare per consentire la separazione del biossido di manganese. La filtrazione finale, e la conservazione in una bottiglia scura in un luogo protetto dall'irradiazione diretta della luce, garantiscono una soluzione che conserva il suo titolo per alcuni mesi. 3.25 g di $KMnO_4$ sono sciolti in 1.1 litri di acqua in un beaker da due litri, e la soluzione riscaldata a gentile ebollizione per qualche minuto. Dopo aver riposato per almeno una notte, la soluzione fredda viene decantata cautamente, attraverso un filtro di vetro sinterizzato, in una bottiglia per reagenti ambrata, con

tappo di vetro smerigliato. La bottiglia dovrebbe essere perfettamente pulita con <<misto cromico>> o altro detergente ossidante. La soluzione durante l'uso non dovrebbe venire in contatto con tappi e tubi di gomma.
Da tutto quanto esposto sopra risulta evidente che le soluzioni di permanganato abbisognano di standardizzazione prima dell'uso. Vi sono diversi metodi soddisfacenti di standardizzazione, ma i più comunemente usati sono la standardizzazione contro acido arsenioso e contro ossalato di potassio, essendo quest'ultima, per semplicità, la scelta di default. In quest'ultimo caso la reazione di standardizzazione è:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2\ (g) + 8H_2O \qquad (760)$$

Si pesano accuratamente 0.3 g di sodio ossalato ($Na_2C_2O_4$) ultrapuro, preventivamente essiccato a 105-110 °C,
e si sciolgono in 50-100 ml di acido solforico diluito (5 ml di acido solforico concentrato in 100 ml di acqua). Si aggiungono poi rapidamente 20 o 30 ml di soluzione 0.02 M di potassio permanganato (o comunque un volume di titolante non eccedente il volume equivalente, calcolato in base alla quantità di ossalato pesato e al titolo nominale del permanganato; 0.39 g di ossalato di sodio corrispondono esattamente a 44.73 ml di permanganato 0.02 M). La reazione (760) è lenta inizialmente ma è autocatalizzata dal Mn^{2+} formato dalla reazione stessa. Si riscalda quindi cautamente a 50-60 °C per favorire il decorso iniziale della reazione, e si lascia riposare la soluzione fino a che la colorazione rosa del permanganato scompare. La titolazione è quindi continuata con cura e sotto continua agitazione fino a comparsa di una colorazione rosa pallido, dovuta ad un leggero eccesso di permanganato. La titolazione è evidentemente soggetta ad un errore in eccesso, che può essere corretto misurando il volume di soluzione standard necessario a sviluppare un colore identico a quello di arresto della titolazione, in un bianco costituito da un egual volume di acido solforico diluito come detto sopra.
Una nota applicazione della permangatometria è la determinzione dei perossidi, nella fattispecie il perossido di idrogeno (o acqua ossigenata). La reazione di titolazione è :

$$2MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8\ H_2O \qquad (762)$$

ed è condotta in ambiente nettamente acido (di solito per acido solforico). Poiché la reazione stenta a partire all'inizio è usuale aggiungere qualche cristallo di un sale di Mn^{2+} che catalizza la reazione di titolazione.
La titolazione del ferro(II) con permanganato ha ricevuto molta attenzione specialmente in relazione alla sua realizzazione in presenza di cloruro. Benchè il permanganato di per sé non ossida il cloruro a cloro ad una velocità apprezzabile, si è trovato che durante la reazione di ossidazione del ferro(II) da parte del permanganato in presenza di cloruro viene prodotto cloro. Ciò è stato interpretato assumendo che la reazione di ossidazione del ferro <<induce>> l'ossidazione del cloruro. Fu successivamente dimostrato che la presenza di un eccesso di Mn^{2+} durante la titolazione sopprimeva l'ossidazione del cloruro. La titolazione del ferro(II) con permanganato in presenza di cloruro è quindi eseguita dopo aver preventivamente aggiunto un leggero eccesso di solfato manganoso ($MnSO_4$). Un ulteriore problema che si verifica durante questa titolazione è il fatto che lo ione Fe^{3+}, che si forma durante la titolazione impartisce una colorazione rosa alla soluzione, che induce l'arresto prematuro della titolazione. Questo problema è evitato dall'aggiunta di alcuni ml di H_3PO_4 concentrato che forma con Fe^{3+} il complesso incolore, $FeH_2PO_4^{2+}$.
La determinazione del molibdeno è un'ulteriore utile applicazione della permanganatometria. Il Molibdeno(III) reagisce con il permanganato, in circa 1 M H_2SO_4, secondo la reazione di titolazione:

$$3MnO_4^- + 5\ Mo^{3+} + 4H^+ = 3Mn^{2+} + 5MoO_2^{2+} + 2\ H_2O \qquad (764)$$

c)Soluzione Standard di Bromato.

Il potassio bromato è disponibile commercialmente in un grado di purezza superiore al 99.9%, e può essere, se mai fosse necessario, ulteriormente purificato per ricristallizzazione da acqua poiché la sua solubilità è solo 31 g per litro a 0°C. Il potassio bromato è quindi uno standard primario, e la preparazione di soluzioni a titolo noto richiede solo che il reagente sia essiccato a 120°C per 1 ora per liberarlo da eventuale acqua adsorbita. Il potassio bromato è un sale stabile, e anche le sue soluzioni sono dotate di un'eccellente stabilità. E' stato riportato che il titolo di una soluzione di bromato era variato di solo 1 parte per mille in un anno. La concentrazione più comune delle soluzioni di potassio bromato è 0.02 M. 1 litro di una tale soluzione è preparato pesando accuratamente 3.34 g di $KBrO_4$ ultrapuro ed essiccato a 120°C, trasferendoli in un matraccio da un litro e portando a volume con acqua distillata. La semplicità della preparazione delle soluzioni a titolo noto di bromato è un notevole vantaggio di questo reagente. Qualora fosse necessaria una standardizzazione, le soluzioni di bromato possono essere standardizzate contro ossido arsenioso.
L'idrazina può essere determinata in ambiente acido per titolazione diretta con bromato sulla base della reazione:

$3N_2H_4 + 2BrO_3^- = Br^- + 3\ N_2 + 6H_2O$ (766)

La bromatometria ha trovato numerose applicazioni in campo organico per la determinazione di composti che, come per esempio il fenolo, sono sensibili alla bromurazione. Le titolazioni vengono eseguite in presenza di un eccesso di bromuro che per reazione con il bromato produce Br_2, che è l'agente bromurante. Un esempio di questo tipo di applicazione è discusso più avanti.

d) Soluzioni Standard di Iodato

Quanto è stato detto a proposito delle soluzioni standard di bromato può essere ripetuto per le soluzioni standard di iodato, in quanto lo iodato di potassio (KIO_3) è un ottimo standard primario. Le soluzioni di iodato sono stabili indefinitamente e la concentrazione più comune è 0.025 M. Per preparare una tale soluzione 5.3504 g di sale ultrapuro sono pesati dopo essiccazione per 1 o 2 ore a 120°C e raffreddamento in essiccatore. Il sale pesato è quindi trasferito quantitativamente in un matraccio da 1 litro e portato a volume con acqua distillata. Ad ogni buon fine la standardizzazione di una soluzione di iodato può essere convenientemente eseguita contro ossido arsenioso in HCl 3-5 M. Sotto queste condizioni la reazione di standardizzazione è:

$IO_3^- + Cl^- + 2H^+ + 2HAsO_2 + H_2O = ICl + 2H_3AsO_4$ (770)

Piuttosto singolarmente, il prodotto finale di riduzione dello iodato dipende dalle condizioni che sono adoperate durante la titolazione. In un ambiente non estremamente acido per acido cloridrico (circa 0.1-1 M) e con riducenti forti la riduzione procede fino a ioduro secondo la semireazione:

$IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3\ H_2O$ $E° = 1.08$ V (771)

Molti riducenti forti, come per esempio lo ione titanio(III) possono essere determinati sulla base di una reazione del tipo:

$IO_3^- + 6Ti^{3+} + 3H_2O = 6TiOH^{3+} + I^-$ (772)

Sotto queste condizioni le titolazioni con iodato sono molto simili a quelle con bromato. Alla fine della titolazione la reazione :

$IO_3^- + 6H^+ + 5I^- = 3I_2 + 3\ H_2O$ (773)

Produce iodio che può essere messo in evidenza con gli stessi metodi impiegati in iodimetria.Tuttavia i riducenti blandi non possono essere titolati in questo modo poiché la reazione (773) comincia a produrre iodio e dà un viraggio prematuro prima che l'ossidazione del titolato sia completa.
In acido cloridrico più concentrato di circa 3 M, la riduzione dello iodato si ferma allo stato di ossidazione +1. La semireazione :

$IO_3^- + 6H^+ + 4e = I^+ + 3\ H_2O$ (774)

produce il catione I^+, che è quindi stabilizzato per reazione con il cloruro:

$I^+ + Cl^- = ICl$ (775)

Il processo complessivo di riduzione dello iodato è allora:

$IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 4e = ICl + 3\ H_2O$ E° =1.24 volts (776)

Vari riducenti, come per esempio lo ione tallio(I), possono essere titolati in acido cloridrico concentrato sulla base di una reazione del tipo:

$IO_3^- + Cl^- + 6H^+ + 2Tl^+ = ICl + 2Tl^{3+} + 3\ H_2O$ (777)

In ambiente acido per acido solforico e in presenza di acido cianidrico lo iodato è ridotto invece secondo la semireazione :

$IO_3^- + 5H^+ + HCN + 4e = ICN + 3\ H_2O$ (778)

che produce cianuro di iodio. La semireazione (778) può essere impiegata per titolare un certo numero di riducenti (metodi al cianuro di idrogeno), ma tutto sommato è meglio evitarla poiché non è piacevole lavorare in un'atmosfera di acido cianidrico.

e) Soluzioni Standard di Dicromato.

Le soluzioni standard di dicromato sono preparate dal sale ($K_2Cr_2O_7$) che è facilmente disponibile nel grado di purezza di uno standard primario e sono stabili indefinitamente. Per ragioni storiche in molti laboratori sono adoperate soluzioni standard 0.0166 M di dicromato, che sono preparate dissolvendo 4.9035 g di $K_2Cr_2O_7$ ultrapuro in un litro di acqua. Prima della pesata il sale è essiccato a 140-150 °C, raffreddato in un essiccatore e ridotto ad una fine polvere in un mortaio di vetro.
Il bicromato è un ossidante energico in soluzioni acide:

$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ E° =1.35 V (779)

In pratica tuttavia il bicromato è un agente ossidante notevolmente meno energico del permanganato e del Ce(IV) poiché il suo potenziale formale in HCl 1 M o H_2SO_4 2 M è soltanto 1.0 e 1.1 volts rispettivamente.
La forza ossidante del bicromato declina velocemente all'aumentare del pH e le sue reazioni procedono spesso lentamente. Tutto ciò limita gli impieghi del dicromato a poche specifiche applicazioni, come, per esempio, la determinazione del Ferro(II), che può essere eseguita anche in acido cloridrico, dove l'impiego del permanganato può creare qualche problema. La possibilità di determinare accuratamente il ferro(II) con bicromato, anche in presenza di cloruro, è alla base di un certo numero di metodi indiretti per la determinazione di sostanze ossidanti, in grado di ossidare quantitativamente il ferro(II) a ferro(III). Questi metodi consistono nel trattare il campione contenente l'ossidante da determinare con un eccesso noto di ferro(II), e di

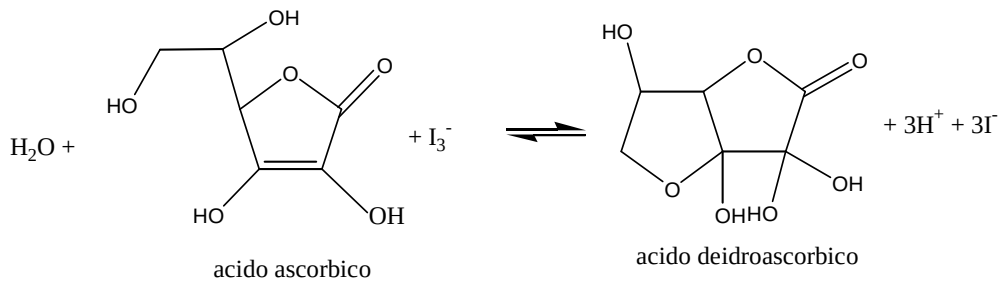
titolare in ritorno, con dicromato, il ferro(II) che non ha reagito. Durante la titolazione del ferro(II) con dicromato è usuale aggiungere alcuni ml di acido fosforico concentrato alla soluzione. In presenza di acido fosforico il potenziale formale della coppia Fe(III)/Fe(II) diminuisce (a causa della formazione di complessi del ferro(III) con il fosfato), e il punto equivalente della titolazione si sposta a potenziali più bassi ed è meglio definito. L'indicatore consigliato è l'acido difenilamminosolfonico, che è aggiunto nella misura di circa 10 gocce di soluzione allo 0.2% per ogni 50 ml di soluzione titolata. Il cambiamento di colore al punto di fine è da verde (che è il colore del cromo(III)) a blu-violetto intenso ed è molto netto.

f) Soluzioni Standard di Iodio.

Le soluzioni titolanti di iodio hanno una concentrazione di 0.05 M(o talvolta 0.1 M). Il modo classico di preparare una soluzione standard di iodio (strettamente di triioduro) è di pesare approssimativamente, su una bilancia tecnica, circa 12.7 grammi di iodio solido, e trasferirli velocemente in un apposito matraccio tarato da 1 litro (matraccio da iodio). Lo iodio solido è disponibile in un elevatissimo grado di purezza, ma la sua pesata accurata è difficile a causa della sua volatilità. Si aggiungono quindi al matraccio 40 g (0.24 moli) di potassio ioduro solido (KI) e 100 ml circa di acqua. Si agita fino a completa dissoluzione dello iodio. Si aggiunge ancora acqua fin quasi a volume e la soluzione è agitata vigorosamente. Infine si porta il volume totale della soluzione ad 1 litro nel solito modo.
Il metodo consigliato per la standardizzazione della soluzione di iodio è una titolazione contro una soluzione di acido arsenioso 0.05 M. La soluzione 0.05 M di acido arsenioso è preparata dissolvendo esattamente 2.473 g di As_2O_3(preventivamente essiccato a 110°C) in 20 ml di NaOH 1 M . La soluzione viene quindi neutralizzata con acido solforico o cloridrico 1M e poi trasferita e portata a 500 ml in un matraccio tarato. Per la standardizzazione vengono prelevati 20 o 25 ml di soluzione 0.05 M di As(III) con una pipetta, e trasferiti in una beuta per titolazione. Il pH della soluzione è tamponato intorno a 8 aggiungendo 1 g circa di sodio bicarbonato, e come indicatore sono usati 3 ml di soluzione di amido solubile allo 0.1%. La titolazione è continuata fina alla comparsa di una colorazione blu permanente dovuta al complesso amido-iodio. Permanente qui significa che il colore deve persistere per qualche minuto sotto agitazione. I migliori risultati sono ottenuti con soluzioni di amido preparate di fresco. Quando la soluzione dell'indicatore è deteriorata, alla fine della titolazione appare una colorazione viola-rossastra invece che blu: soluzioni di indicatore che danno questo fenomeno devono essere scartate. Per prolungare la vita delle soluzioni indicatrici di amido è usuale aggiungere 10 mg/l di ioduro mercurico come antimuffa e antibatterico.
Un eccellente metodo alternativo per preparare una soluzione standard di iodio che non abbisogna di standardizzazione consiste nel preparare una soluzione a titolo noto di iodato in eccesso di ioduro, dissolvendo una quantità accuratamente pesata di KIO_3 e portando a volume. Da una tale soluzione si può, per acidificazione, generare, quando necessario, per semplice acidificazione a pH intorno a zero una soluzione che contiene una concentrazione di triioduro pari a tre volte la concentrazione di iodato presente. Infatti in ambiente acido e in presenza di ioduro in eccesso la reazione :

$$IO_3^- + 6H^+ + 8I^- = 3I_3^- + 3\ H_2O \qquad (780)$$

procede quantitativamente. Le soluzioni standard di iodio preparate in questo modo non possono essere conservate, e vanno protette dall'atmosfera in quanto lo ioduro è ossidato a iodio, in ambiente acido, dall'ossigeno atmosferico. Poiché le soluzioni generate in questo modo sono acide esse trovano scarso impiego in iodimetria, che è della massima utilità in ambiente neutro o leggermente alcalino.
Fra le applicazioni dirette della iodimetria di speciale interesse è la determinazione della vitamina C. (o acido ascorbico). La vitamina C è un agente riducente che è facilmente ossidato ad acido deidroascorbico dal triioduro, in ambiente tamponato con bicarbonato di sodio:



Naturalmente la salda d'amido è usato come indicatore, e la titolazione è arrestata all'apparire di una colorazione blu persistente.
Tutte le soluzioni descritte sopra possono essere preparate in maniera rapida ed accurata acquistando da ditte specializzate concentrati appositamente preparati. Questi concentrati sono trasferiti quantitativamente in un matraccio tarato del volume indicato sull'etichetta del prodotto (di solito 1 litro), e la soluzione portata a volume con acqua distillata di qualità. I concentrati in questione sono venduti in contenitori di polietilene *ad hoc*,
che agevolano il trasferimento quantitativo del concentrato al matraccio tarato.

B2.3-Pretrattamento del Campione Prima della Titolazione Ossidimetrica

Una titolazione ossidimetrica serve solo a determinare la concentrazione di un dato elemento, o analita, presente nel campione analizzato nello stato di ossidazione con cui compare nella reazione di titolazione. Forme ossidate dello stesso analita che non reagiscono con il titolante non sono ovviamente determinabili ossidimetricamente. Una detrminazione ossidimetrica è, per così dire, specifica per un particolare stato di ossidazione di un analita.
Tuttavia l'analisi di un dato analita in un campione spesso mira alla concentrazione totale dell'analita, indipendentemente dal suo stato di ossidazione. Un tale risultato può essere conseguito con una titolazione ossidimetrica eseguendo un appropriato pretrattamento del campione, il cui obiettivo è quello di portare tutto l'analita presente nella forma sotto cui appare nella reazione di titolazione. La determinazione del ferro in un dato campione, per esempio, allude alla concentrazione totale del ferro indipendentemente se esso è presente come ferro(II) o ferro(III); tuttavia una titolazione ossidimetrica, per esempio con dicromato, rivela il ferro(II) mentre il ferro(III) passa non determinato attraverso l'analisi. Nella maggior parte dei casi, che sono simili a quello del ferro esemplificato sopra, si tratta di effettuare una preventiva reazione di riduzione con un appropriato agente riducente, per portare l'analita alla forma ridotta determinabile ossidimetricamente. Non un qualunque riducente può essere tuttavia utilizzato; poiché, evidentemente, è necessario che dopo la reazione di riduzione dell'analita, l'eccesso di riducente non utilizzato possa essere allontanato, o in qualche modo decomposto, o esso interferirà durante la titolazione, essendo esso stesso ossidabile. Il trattamento del campione con idrogeno gassoso, che è sia un riducente forte sia facilmente eliminabile dalla soluzione gorgogliando azoto, è scarsamente, se mai, utilizzato a causa della lentezza delle reazioni di riduzione dell'idrogeno (anche in presena di catalizzatori come il nero di platino). Le soluzioni di stagno(II) sono state invece spesso impiegate per eseguire la riduzione preventiva del campione, poiché lo stagno(IV) prodotto non interferisce nella successiva titolazione, e l'eccesso di Sn(II) può essere eliminato trasformandolo a Sn(IV) per aggiunta di cloruro mercurico:

$$Sn(II) + Hg^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2(s) + Sn(IV) \qquad (790)$$

È ovviamente necessario che il mercurio(II) non riossidi nuovamente insieme allo stagno anche l'analita. Questo metodo è stato utilizzato in particolare per la riduzione del campione prima dell'analisi del ferro con dicromato.
Nel caso della riduzione del ferro sono anche stati impiegati acido solforoso e acido solfidrico, che pur non essendo riducenti così efficaci come lo Sn(II), possono facilmente essere allontanati per ebollizione dela soluzione dopo la reazione. L'acido solforoso e solfidrico, quando impiegabili, sono due riducenti molto convenienti nel presente contesto. L'uso del Cromo(II), per

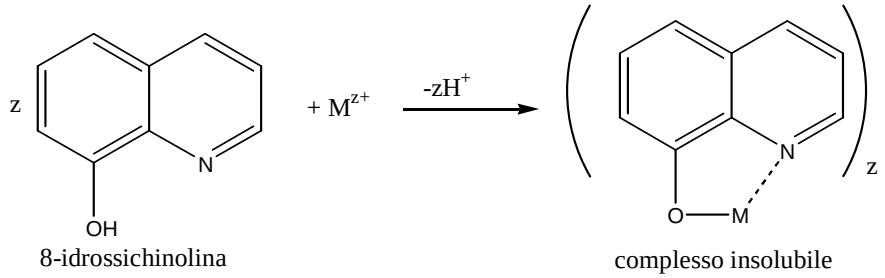
la preriduzione del campione, è in astratto molto conveniente in quanto esso è un riducente potente, e l'eccesso può facilmente essere trasformato a cromo (III), che non interferisce, passando aria attraverso il campione. L'uso del cromo(II) non appare frequente a causa della difficoltà di preparare e preservare le sue soluzioni. Del resto molti metalli allo stato puro metallico sono degli ottimi riducenti ed hanno il vantaggio che l'eccesso di metallo può meccanicamente essere separato prima della titolazione. Lo zinco metallico, che è ossidato a Zn^{2+}, è un potente riducente:

$Zn^{2+}+2e = Zn$ $E^\circ = -0.8$ volts (800)

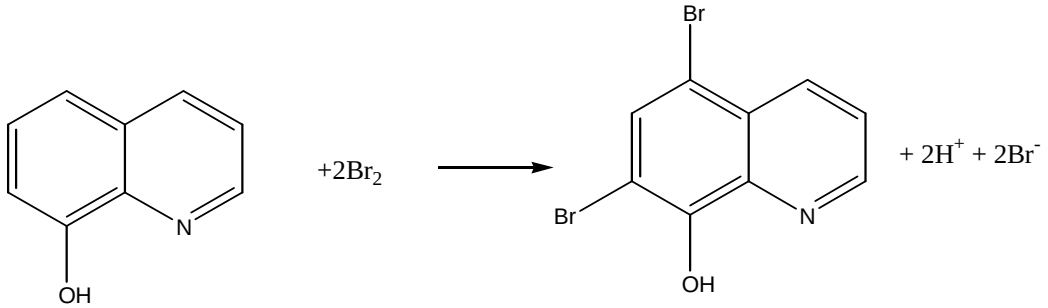
è usato molto frequentemente. Tuttavia le reazioni di riduzione dei metalli possono essere piuttosto lente e ciò ne limita l'impiego come tali. Lo zinco dissolto in mercurio, a formare un amalgama di zinco più o meno concentrato, è molto più attivo che non lo zinco metallico. Le amalgama di zinco, e anche di cadmio, godono di una vasta popolarità per questo tipo di applicazione. Nella fattispecie un amalgama di zinco è facilmente preparato trattando dello zinco in pellets con una soluzione circa 0.1 M di cloruro mercurico. IL mercurio viene depositato sulla superficie dello zinco (che diventa quindi un'amalgama attivo) via la reazione :

$Zn + Hg^{2+} = Zn^{2+} + Hg$ (810)

Un modo molto conveniente di condurre una riduzione con amalgama di zinco è quello di impaccare i grani di zinco in una colonna per cromatografia: allora la riduzione avviene semplicemente facendo percolare la soluzione attraverso la colonna. Un tale apparato si chiama <<riduttore di Jones>>. Un trattamento con il riduttore di Jones è un mezzo di riduzione molto potente in grado di ridurre anche sostanze difficilmente riducibili. Per esempio l'uranio, che è normalmente presente come uranile (UO_2^{2+}) può essere determinato ossidimetricamente con permanganato standard, dopo preventiva riduzione ad uranio (IV), per passaggio attraverso il riduttore di Jones. Il Titanio è completamente ridotto a titanio(III) e il vanadio a vanadio(II) dal riduttore di Jones. L'analisi di questi elementi è tuttavia complicata dal fatto che essi sono facilmente riossidati dall'ossigeno atmosferico all'uscita del riduttore. Un ingegnoso metodo indiretto consente di evitare completamente il problema della riossidazione dell'analita all'uscita del riduttore di Jones. In questo metodo la punta della colonna che ospita l'amalgama di zinco è immersa in una soluzione di Fe(III), e il campione da analizzare, dopo la riduzione preventiva, fluisce direttamente nella soluzione di Fe(III). Qui la forma ridotta dell'analita reagisce con il ferro(III) producendo un numero di moli <<equivalenti>> di ferro(II). Il ferro(II) così formato è sufficientemente stabile all'aria da poter ignorare la sua ossidazione da parte dell'ossigeno, e può essere accuratamente titolato con dicromato standard in presenza di acido fosforico. Il numero di moli dell'analita sono calcolati dal numero di moli di ferro(II) prodotti, tenendo in conto la stechiometria della reazione Fe(III)-analita.
Fra i metodi di pretrattamento del campione rientrano anche alcune manipolazioni chimiche della soluzione che sono necessarie nei cosidetti metodi indiretti di determinazione. Per esempio un numeroso gruppo di metalli (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, etc.) possono essere precipitati quantitativamente dalle loro soluzioni sotto forma di ossalati insolubili. Ciò in pratica richiede il trattamente del campione con ossalato di sodio ad un appropriato pH.
Il precipitato può essere separato dalla soluzione, lavato e quindi ridissolto in acido. Nella soluzione risultante l'ossalato può essere determinato ossidimetricamente con permanganato standard. Dal numero di moli di ossalato determinati è un affare assai semplice risalire al numero di moli di metallo presenti nel campione analizzato, se la stechiometria del sale è nota. Con questo metodo possono esere determinati tutti i metalli che danno ossalati insolubili.
Un metodo estremamente elegante per la determinazione indiretta di molti metalli è basato sul trattamento del campione con 8-idrossichinolina ad un opportuno pH. La 8-idrossichinolina è un chelante che forma coplessi spesso insolubili con molti cationi metallici, ed è per quest utulizzato in gravimetria:



l'8-idrossichinolina viene bromurata dal bromo elementare secondo la reazione:



Aggiungendo un eccesso di bromuro alla soluzione da titolare, il bromo elementare necessario alla reazione di bromurazione è generato *in situ* da bromato e bromuro via la reazione:

$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- = 3Br_2 + 3\ H_2O$ (540)

che procede quantitativamente. Formalmente la reazione di titolazione di 8-idrossichinolina con bromato ha la seguente stechiometria:

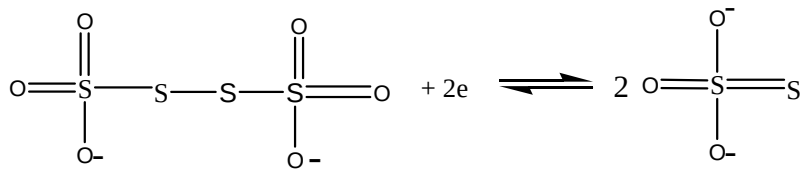
$3\ IDRH_2 + 2BrO_3^- + 6H^+ + 4Br^- = 3\ IDRBr_2 + 3\ H_2O$ (820)

che serve per i calcoli stechiometrici tipici dell'analisi volumetrica. Naturalmente la titolazione è condotta in ambiente nettamente acido (HCl 1-3 M), e l'indicatore usato è il rosso metile (alcune gocce di soluzione allo 0.1%). La titolazione è arrestata al viraggio dal rosso al giallo. Evidentemente la precipitazione, separazione, lavaggio e ridissoluzione in acido del complesso insolubile di un metallo con 8-idrossichinolina, seguita dalla determinazione bromatometrica della 8-idrossichinolina nel precipitato, costituisce un metodo per la determinazione della numerosa schiera di metalli che formano complessi insolubili con 8-idrossichinolina (*i.e.* Mg, Al, Zn, Co,Cu, Mn, etc.).

B3-TITOLAZIONI REDOX IN RIDUZIONE

L'obiettivo delle titolazioni redox in riduzione è la determinazione di sostanze riducibili, cioè di sostanze che si trovano o possono essere portate, con un appropriato trattamento preliminare del campione, in una forma ossidata. Il titolante è di norma un riducente energico, di cui sia possibile preparare una soluzione a titolo accuratamente noto. E' conosciuto un nutrito gruppo di reagenti che soddisfano questo requisito, e questi sono elencati in Fig.B4. Le soluzioni di riducenti forti necessarie per l'esecuzione delle titolazioni redox in riduzione condividono tuttavia un comune problema: esse devono essere preparate e manipolate in assenza di ossigeno, o la concentrazione del titolante diventa più o meno incerta, poiché l'ossigeno è termodinamicamente in grado di ossidare completamente gli agenti riducenti impiegati nei

metodi redox in riduzione. L'esecuzione di una titolazione in assenza di aria è un affare piuttosto laborioso, ed è la ragione per cui le titolazioni redox in riduzione sono accuratamente evitate, a meno che non vi siano alternative al loro uso. L'uso conscio di un metodo redox in riduzione al minimo richiede la frequente ristandandardizzazione del titolante, in alcuni casi immediatamente prima della titolazione. L'eccezione a questo stato di cose naturalmente esiste; ed è costituita dalla coppia redox tiosolfato/tetrationato. Il potenziale standard della semireazione:



Tetrationato Tiosolfato

E° =0.09 volts a 25 °C

mostra che il tiosolfato è un potente riducente, in grado quindi di ridurre anche sostanze con un potenziale standard relativamente basso. Ciònondimeno le soluzioni di tiosolfato se appropriatamente preparate e preservate sono stabili all'atmosfera, poiché apparentemente la reazione di ossidazione da parte dell'ossigeno è estremamente lenta. Tuttavia la chimica redox dello zolfo è piuttosto complessa poiché questo elemento può assumere nei suoi numerosi composti diversi stati di ossidazione (da –2 a +7). Ciò implica che non necessariamente il prodotto di ossidazione del tiosolfato è il tetrationato, ed infatti il decorso della reazione di ossidazione del tiosolfato dipende dal potenziale e dalla natura dell'agente ossidante. L'ossidazione del tiosolfato da parte di ossidanti forti, come il cromato, il permanganato,etc., procede oltre lo stato di ossidazione +2.5 del tetrationato, e produce una pletora di prodotti diversi, fra cui solfato. Questo è un notevole inconveniente, poiché compromette l'univocità della reazione di titolazione e la procedura di titolazione, che è fondamentalmente basata su questa assunzione. Quindi le soluzioni standard di tiosolfato sono inidonee alla titolazione della maggior parte degli ossidanti. Tuttavia il tiosolfato reagisce univocamente e quantitativamente con lo lo iodio (triioduro) secondo la reazione:

$$-(S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\ S_2O_3^{2-}) \qquad E° = 0.09 \text{ volts} \qquad (830)$$

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \qquad E° = 0.535 \text{ volts} \qquad (840)$$

$$2\ S2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-} \qquad \log K = 15.04 \qquad (850)$$

Si deve intendere che una soluzione standard di tiosolfato può essere usata per titolare accuratamente lo iodio.
Questo è dimostrato nella Fig.B10.

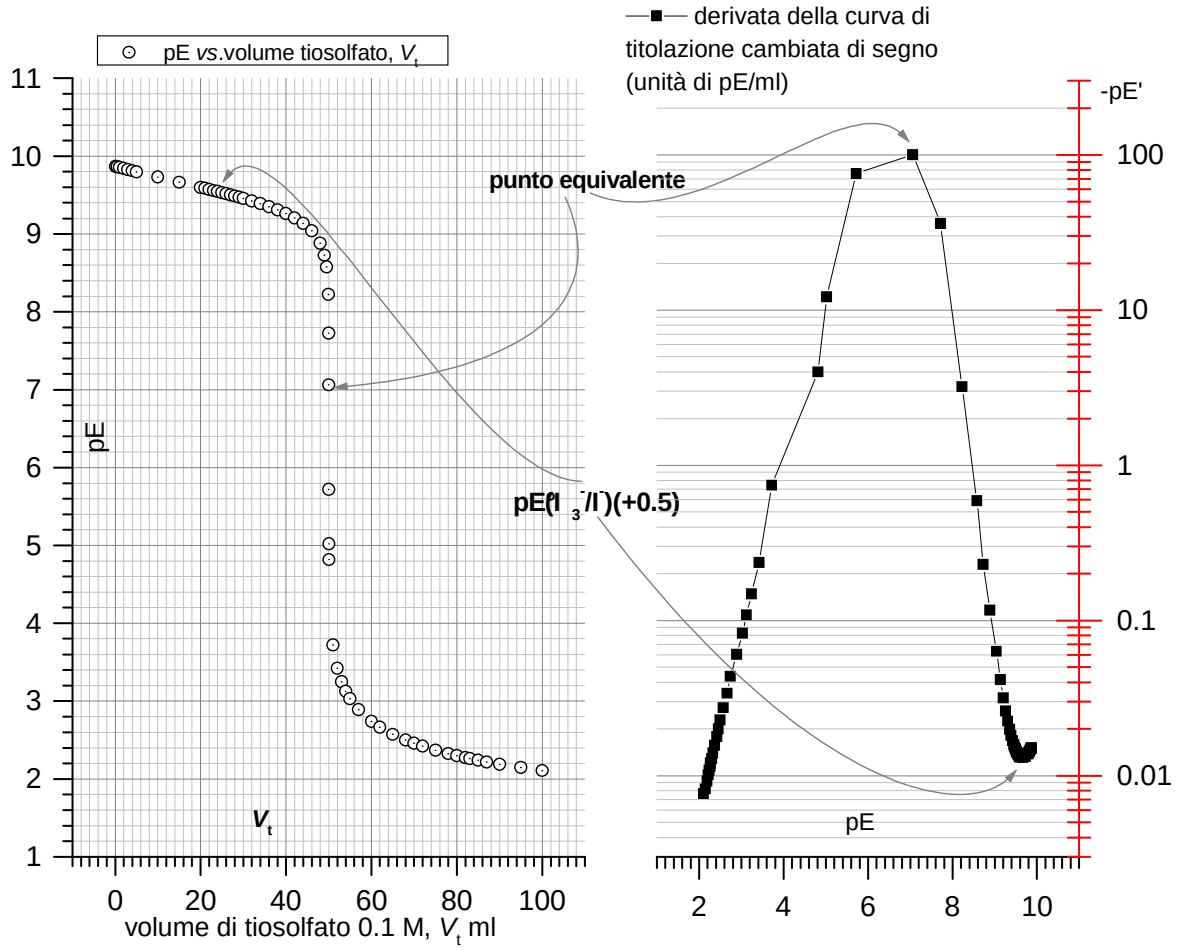


Fig.B16- Titolazione di 50 ml di iodio 0.05 M in un eccesso di ioduro(0.05 M I_3^-/0.1 M I^-) con soluzione standard di tiosolfato ($S_2O_3^{2-}$) 0.1 M.

Ciò però è vero solo in soluzione acida o leggermente alcalina, in quanto a pH più elevati lo iodio si decompone a ipoiodito (HIO), il quale ossida in parte il tiosolfato a solfato. In ogni caso nota l'andamento della curva di titolazione che si dispiega da alti verso bassi pE. E nota che la pendenza della curva di titolazione è conseguentemente negativa. La titolazione dello iodio con tiosolfato presentata nella Fig.B16 ha pE_{eq}=7.1 ma, poiché la reazione di titolazione (850) è composta da due semireazioni disomogennee, pEeq dipende in certa misura dalle concentrazioni di iodio e tiosolfato, e la regola della media pesata dei potenziali standard non si applica a questa titolazione. La pendenza della curva di titolazione non è eccezionalmente elevata intorno al punto equivalente, e l'arresto della titolazione deve essere fatto non oltre ±2 unità di pE dal punto equivalente, o l'errore dell'indicatore non sarà trascurabile. Da questo punto di vista la titolazione dello iodio con tiosolfato gode di un altro vantaggio operativo, e cioè della possibilità di avvalersi dell'amido come indicatore di elevata sensibilità dello iodio. Se amido è presente durante questa titolazione, la soluzione assume un colore blu, che permane fintanto che la concentrazione dello iodio è maggiore di circa 10^{-5} M. E' possibile arrestare la titolazione quando scompare la colorazione blu del complesso amido-iodio, e se si opera con cura è ragionevole ritenere che la concentrazione dello iodio sia in tale circostanza stata ridotta a circa 10^{-6} M. Supponendo che la concentrazione dello ioduro, che è di norma presente in eccesso durante questa titolazione, sia, per esempio, 0.2 M, si ha dall'eq.di Nernst della coppia I_3^-/I^-:

$$pE_{arr} = 8.96 + \frac{1}{2}\log\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} = 8.96 + \frac{1}{2}\log\frac{[10^{-6}]}{[0.2]^3} = 7 \qquad (860)$$

Quindi il metodo è capace di grande accuratezza, visto che è in genere possibile arrestare la titolazione entro pochi decimi di pE dal punto equivalente. Per sfruttare a pieno le possibilità del metodo si è trovato necessario evitare di aggiungere l'amido immediatamente all'inizio della titolazione poiché in tal caso possono facilmente verificarsi arresti prematuri. Se l'amido è aggiunto sin dall'inizio, quando nella soluzione è presente una concentrazione relativamente elevata di iodio, è prodotta una concentrazione piuttosto alta del complesso iodio-amido, che a causa della sua bassa solubilità precipita dalla soluzione. Benchè per aggiunta di tiosolfato il complesso dovrebbe ridisciogliersi, accade che ciò non avvenga completamente, e che lo iodio adsorbito sulle molecole di carboidrato non vengano titolate. Ciò si può evitare molto facilmente aggiungendo l'indicatore solo verso la fine della titolazione, o almeno dopo che si è superato il punto di mezzo. La soluzione è inizialmente giallo-marrone a causa della presenza dello iodio, e diventa via via più pallida man mano che la titolazione converge al punto equivalente. L'indicatore è di norma aggiunto quando si è avuta una netta caduta del colore iniziale verso il giallo pallido, che è il colore di una soluzione diluita di iodio.
La facilità e l'accuratezza con cui è possibile determinare lo iodio per titolazione con una soluzione standard di tiosolfato in presenza di amido come indicatore è stata estremamente feconda in chimica analitica poiché è alla base di un nutrito gruppo di metodologie che sono dette <<iodometriche>>. Tutte le determinazioni iodometriche hanno come step analitico finale una determinazione dello iodio con tiosolfato, e rientrano quindi a buon diritto nei metodi redox in riduzione. Anzi, viste le difficoltà connesse con l'uso di riducenti diversi dal tiosolfato, la maggior parte della discussione dei metodi redox in riduzione verte sulla iodometria.
La determinazione iodometrica di un dato analita è sempre una detrminazione indiretta eseguita secondo due principali strategie:i)Un analita, che è un ossidante sufficientemente forte da ossidare lo ioduro a iodio, può essere determinato titolando lo iodio prodotto nella soluzione, da un eccesso di ioduro aggiunto alla soluzione. Per sufficientemente forte qui si deve intendere un analita che è la forma ossidata di una coppia redox con un potenziale standard di almeno 1 volt. E' bene anche notare che la reazione fra lo ioduro e l'analita spesso richiede condizioni nettamente acide. Un caso tipico è la determinazione iodometrica del perossido di idrogeno in un disinfettante commerciale, che in generale può avere una concentrazione del 3% (≈ 1 M). Il campione da analizzare è diluito 10 volte con acqua distillata, e 25 ml di soluzione diluita sono prelevati ed alloggiati in una beuta per titolazione. Dopo essere stato acidificato con 10 ml di acido solforico circa 2 M, si aggiunge al campione nella beuta un eccesso di ioduro (1 g di KI). Il perossido di idrogeno reagisce quantitativamente con lo ioduro secondo la reazione:

$$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ = I_3^- + 2H_2O \qquad (870)$$

E produce nella soluzione un egual numero di moli di iodio, che sono titolati con una soluzione standard 0.100 M di tiosolfato. Una delle principali cause di errore in questa forma di iodometria è dovuta al fatto che in ambiente acido lo ioduro è abbastanza velocemente ossidato dall'ossigeno atmosferico secondo la reazione:

$$6I^- + 4H^+ + O_2 = 2I_3^- + 2H_2O \qquad (880)$$

da modificare apprezzabilmente la concentrazione dello iodio prodotta dalla reazione dello ioduro con l'analita (*i.e.* la reazione (870)), se non viene esercitata una qualche cura per proteggere la soluzione da titolare dal contatto con l'atmosfera, e/o se la titolazione non è iniziata immediatamente dopo l'aggiunta di ioduro. Questo produce un errore in eccesso sull'analita che può essere facilmente scoperto poiché i risultati di titolazioni successive non sono riproducibili. La reazione (880) può talvolta essere inaspettatamente accelerata dalla presenza nella soluzione di tracce di sostanze estraanee che funzionano da catalizzatori. E' stato

descritto che tracce di rame e di nitriti sono particolarmente temibili. Il rame(II), Cu^{2+}, è ridotto a rame(I), Cu^{+}, dallo ioduro:

$$3I^- + 2Cu^{2+} = Cu^+ + I_3^- \qquad (890)$$

Sfortunatamente Cu^+ è di nuovo e molto rapidamente ossidato dall'ossigeno a Cu^{2+}, il quale attraverso la reazione (890) produce di nuovo iodio e Cu^+; e ciò continua indefinitamente, e in definitiva risulta in una rapida produzione di iodio nella soluzione. Un meccanismo analogo è postulato anche per spiegare la rapida produzione di iodio da parte dell'ossigeno in presenza di nitrito. In casi estremi può persino accadere che in presenza di rame e/o nitrito non si riesca ad avere un viraggio permanente dell'indicatore, in quanto il colore blu viene ripristinato continuamente, dopo un apparente arresto, dalla produzione di nuovo iodio nella soluzione.
ii) Un analita che è un riducente sufficientemente energico da ridurre quantitativamente lo iodio a ioduro può essere determinato aggiungendo alla soluzione un eccesso controllato e accuratamente noto di I_2, e titolando in ritorno, con tiosolfato, lo iodio residuo, che non ha reagito con l'analita. La concentrazione dell'analita è determinata dalla differenza fra lo iodio totale aggiunto e lo iodio residuo, tenuto conto della stechiometria della reazione iodio-analita. Si può considerare che un analita riduca quantitativamente lo iodio se esso è la forma ridotta di una coppia redox con un potenziale standard inferiore a 0.1 volts. In questa forma di iodometria sono usate in linea di principio due soluzioni standard, e cioè una soluzione a titolo noto di iodio, come quella impiegata in iodimetria, e la soluzione standard di tiosolfato. Un volume di soluzione di iodio accuratamente misurato è aggiunto con una buretta al campione, e lo iodio aggiunto viene calcolato dal volume e dal titolo della soluzione di iodio. Si deve aggiungere un volume di soluzione di iodio abbastanza grande da lasciare in soluzione tanto iodio residuo, che possa essere titolato con non meno di 10 ml di soluzione di tiosolfato 0.1 M. Quando la reazione dello iodio con l'analita è arrivata a completezza, lo iodio residuo è titolato con tiosolfato, avendo cura di aggiungere l'indicatore soltanto verso la fine della titolazione. Se è possibile condurre la procedura in ambiente neutro o alcalino, il metodo è sostanzialmente esente da errori dovuti all'ossidazione dello iodio da parte dell'ossigeno atmosferico, poiché la reazione fra ioduro ed ossigeno è molto rallentata in ambiente alcalino. Se questo non è il caso, dopo l'aggiunta della soluzione di iodio occorre iniziare la titolazione di ritorno il più presto posibile. Nota che, paradossalmente, in questa forma di iodometria un metodo in riduzione è impiegato per titolare un riducente, e questa metodologia sostanzialmente è idonea alla determinazione di tutte le sostanze che si possono detrminare iodimetricamente. Per esempio la determinazione iodimetrica della vitamina C, presentata precedentemente, può essere eseguita iodometricamente, aggiungendo al campione un volume misurato di soluzione standard di iodio, e titolado in ritorno con titosolfato lo iodio residuo. Il principale inconveniente di questa metodologia risiede nell'uso della soluzione standard di iodio, che presenta gli aspetti sfavorevoli discussi a proposito della iodimetria. Tuttavia vi sono modi alternativi per aggiungere un numero di moli noto di iodio in una soluzione, che evitano l'uso della soluzione standard di iodio. Questi modi consistono nella generazione *in situ* dello iodio da ioduro e da una quantità pesata di dicromato di potassio o di iodato di potassio. Considera per esempio il caso in cui un numero di moli esattamente noto, per pesata su una bilancia analitica, di dicromato di potassio ultrapuro siano aggiunti al campione, che è successivamente acidificato con acido solforico. Nel momento in cui alla soluzione venisse aggiunto ioduro di potassio in eccesso (per esempio 1 g di KI) la reazione (920) :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e \rightleftharpoons 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad E° = 1.33 \text{ volts} \qquad (900)$$

$$-3\,(\,I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-\,) \qquad E° = 0.535 \text{ volts} \qquad (910)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14\,H^+ \rightleftharpoons 3I_3^- + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \qquad \log K = 13.5 \qquad (920)$$

produce un numero di moli di iodio pari a tre volte il numero di moli di dicromato aggiunti. La reazione (780) è un'analoga reazione che consente di produrre in una soluzione acida un numero di moli esattamente noti di iodio da una quntità pesata di iodato:

$$IO_3^- + 6H^+ + 8I^- = 3I_3^- + 3\,H_2O \qquad (780)$$

In linea di principio le due procedure di generazione *in situ* dello iodio descritte sopra sono intrinsecamente molto accurate, in quanto sia il dicromato che lo iodato di potassio sono sostanze standard primari; di fatto però in queste procedure vi è una soluzione acida di ioduro che viene titolata in presenza di ossigeno, e le determinazioni così eseguite sono soggette ad errori in difetto, dovuti alla diverse volte menzionata ossidazione dello ioduro da parte dell'ossigeno in soluzione acida. Questo errore può essere in certa misura evitato aggiungendo al campione prima dell'acidificazione una punta di spatola di bicarbonato di sodio. La CO_2(g) sviluppata a seguito dell'acidificazione, e prima dell'aggiunta di ioduro, protegge la soluzione dal contatto con l'atmosfera.

B3.2-Soluzione Standard 0.100 M di Tiosolfato di Sodio.

Il prodotto generalmente usato nella preparazione di soluzioni di tiosolfato è $Na_2S_2O_3$*$5H_2O$, che non è uno standard primario poiché non contiene in genere la quantità stechiometrica di acqua. Circa 25 g di tiosolfato di sodio in un litro di acqua bollita di fresco e raffreddata, e a cui sono stati aggiunti circa 0.1 g di carbonato di sodio per impartire un pH leggermente alcalino, danno una soluzione circa 0.1 M. Che una volta standardizzata e alloggiata in una bottiglia ambrata per reagenti, provvista di un tappo ermetico, conserva il titolo per vari mesi, anche se conservata all'aria. L'acqua distillata utilizzata nella preparazione deve essere di alta qualità con un contenuto assolutamente trascurabile di metalli pesanti, specialmente ioni rameici. Questi ultimi sono in grado di ossidare il tiosolfato a tetrationato. Cu^+, prodotto dalla reazione di ossidazio del tiosolfato da parte del rame(II), è rapidamente riossidato dall'ossigeno atmosferico a Cu(II), il quale viene quindi nuovamente ridotto dal tiosolfato a Cu^+. Il risultato netto di questo processo è una ossidazione catalizzata del tiosolfato a tetrationato da parte dell'ossigeno atmosferico. Del resto se la soluzione di tiosolfato è leggermente acida, come sono le soluzioni preparate dissolvendo $Na_2S_2O_3$*$5H_2O$ in acqua non bollita, che contiene una certa concentrazione di anidride carbonica, il tiosolfato disproporziona secondo la reazione:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow SO_3^{2-} + S \qquad (930)$$

Che produce un'opalescenza nella soluzione dovuta allo zolfo colloidale. In una tale eventualità la soluzione deve essere ripreparata e ristandardizzata. In ogni caso i problemi prodottti dal rame e dall'anidride carbonica sono in buona misura evitati con l'aggiunta di carbonato di sodio, che innalza il pH e maschera il rame, che forma complessi con il carbonato. La sterilità dell'acqua usata nella preparazione è un ulteriore fattore da cui dipende la durata delle soluzioni standard di tiosolfato. Infatti sono note sia muffe che batteri che crescono in tiosolfato. Anche se tutti i fattori descritti sopra sono debitamente coniderati durante la preparazione delle soluzioni di tiosolfato, è bene prendere atto che le soluzioni in oggetto non hanno mai una durata illimitata e abbisognano di frequenti standardizzazioni, se la massima accuratezza è mandataria.

Sono disponibili una varietà di metodi per la standardizzazione della soluzione di tiosolfato. I metodi più popolari sono quelli iodometrici in cui una quantità esattamente nota di iodio,

generata in situ è determinata con la soluzione da standardizzare in presenza di amido come indicatore. Sia la generazione *in situ* di iodio via dicromato che via iodato sono capaci di grande accuratezza, e sono essenzialmente identiche nell'esecuzione. Nella standardizzazione con dicromato, circa 200 mg di dicromato di potassio ultrapuro sono pesati accuratamente sulla bilancia analitica e trasferiti con circa 50 ml di acqua in una beuta per titolazione. Aggiungere 0.5 g di bicarbonato di sodio e quindi 2 g circa di ioduro di potassio. Infine aggiungere cautamente 8 ml di HCl concentrato, tappare la beuta e lasciar riposare per qualche minuto, fino a completa ossidazione dello ioduro da parte del cromato. Se sono stati pesati esattamente 0.2000 g di $K_2Cr_2O_7$ la soluzione contiene esattamente (vedi reazione (920)) 2.039 mmoli di I_3^-, che richiedono per la titolazione 40.78 ml di tiosolfato 0.100 M. Titolare velocemente con la soluzione di tiosolfato fino a che il colore da bruno diventa verde giallastro ed aggiungere 2-4 ml di soluzione di salda d'amido. Continuare la titolazione agitando efficacemente fino al viraggio dell'indicatore dal blu al verde pallido (dovuto al Cr^{3+}). Se questa procedura è condotta con cura l'errore dovuto all'ossidazione dello ioduro da parte dell'aria dovrebbe essere trascurabile. Ciò può essere confermato ripetendo la titolazione tre volte e confrontando i risultati: la dispersione non dovrebbe eccedere 0.1 %.

Salda d'amido. Una soluzione di amido in acqua è indissolubilmente legata all'uso del tiosolfato. L'amido è un polisaccaride contenuto nelle radice, nei semi e nei frutti delle piante, e rappresenta uno dei principali alimenti del mondo animale. Per idrolisi l'amido fornisce esclusivamente glucosio. Però per trattamento con acqua a caldo, l'amido dà due frazioni: un residuo insolubile, amilopectina, ed un componente solubile, amilosio. Quello che in genere è chiamto <<amido solubile>> è l'amilosio, che è la molecola attiva dell'indicatore dello iodio. Le lunghe catene polimeriche di amilosio, formate da unità di glucosio, si avvolgono a spirale. La spirale ha una condotto interno che può essere penetrato da varie specie chimiche. Nella fattispecie, il triioduro ha una particolare affinità per lo spazio interno della spirale di amilosio, che occupa creando lunghi filamenti di atomi di iodio. Questa struttura complessa di ioni triioduro-amilosio presenta una intensa banda di assorbimento nella regione delle alte lunghezze d'onda del visibile, che è responsabile dell'intenso colore blu del complesso. L'occhio umano percepisce ancora una colorazione blu, da una soluzione contenente una frazione di percento di amilosio e $4*10^{-5}$ M di ioduro, quando la concentrazione dello iodio è 10^{-5} M. Evidentemente l'amilosio è un sensibile rivelatore visuale dello iodio in una soluzione, e questa proprietà è estensivamente adoperata in iodimetria e iodometria, e costituisce uno dei fattori principali che contribuiscono alla convenienza analitica di queste tecniche. La soluzione impiegata come indicatore in iodometria e iodimetria è una soluzione al 1-0.2% di amido solubile in acqua. Essa è preparata nella maniera più semplice versando 1g di amido solubile (*i.e.* amilosio) in 100 ml di acqua tenuta in gentile ebollizione. Una tale soluzione deve essere usata immediatamente dopo la preparazione, in quanto si degrada con estrema rapidità a causa dell'azione di microorganismi. Una soluzione di amido che può essere usata su un periodo di alcuni mesi si può preparare triturando in un mortaio 2 g di amido e 10 mg di ioduro mercurico (HgI_2) con un poco di acqua. La miscela è quindi versata in 500 ml di acqua bollente, che è tenuta sotto agitazione e in gentile ebollizione fino a che diventa chiara. La soluzione è infine divisa in piccole aliquote in bottiglie ambrate, che sono utilizzate secondo le necessità. L'indicatore può essere comperato già pronto da varie ditte di prodotti chimici.

B3.3-Quattro Determinazioni Iodometriche Usate nella Pratica.

A)Determinazione del Cloro Attivo nella Candeggina.

La candeggina che viene comunemente impiegata come detergente per uso domestico è una soluzione di ipoclorito di sodio (NaClO), che è il componente attivo e da cui dipende il <<potere sbiancante>> del prodotto.

La concentrazione dell'ipoclorito di sodio nei comuni prodotti commerciali è normalmente 10±5 %. L'ipoclorito è la base coniugata dell'acido ipocloroso (HClO) che è un acido debole con pK_a=

7.53 e quindi le soluzioni di ipoclorito hanno pH leggermente alcalino, e l'ipoclorito è stabile in tali condizioni. In ambiente acido l'ipoclorito è un potente ossidante :

$HClO + H^+ + e = Cl^- + H_2O$ $E° = 1.49$ volts (930)

$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$ $E° = 1.63$ volts (940)

L'ipoclorito reagisce con il cloruro eventualmente presente producendo cloro, Cl_2, che è un intermedio importante per l'azione sbiancante e disinfettante dell'ipoclorito:

$HClO + Cl^- * H^+ = Cl_2(g) + H_2O$ $\log K = 2.3$ (950)

Il controllo della concentrazione dell'ipoclorito in un prodotto commerciale serve a stabilire se il prodotto in effetti contiene la concentrazione di componente attivo dichiarata in etichetta ed è di norma fatto iodometricamente. Il prodotto commerciale può avere una concentrazione di ipoclorito di 1-2 M, e viene diluito 10 volte prima di procedere all'analisi. A tal fine 50 ml di campione prelevati con una pipetta possono essere diluiti a 1 litro in un pallone tarato. 20 ml del campione diluito vengono quindi trasferiti con una pipetta tarata in una beuta per titolazione. Nella beuta vengono aggiunti in sequenza 2 g circa di KI e 10-15 ml di acido solforico circa 2 M. Nella soluzione nella beuta l'acido ipocloroso reagisce con lo ioduro producendo iodio secondo la reazione:

$HClO + 3I^- + H^+ = Cl^- + I_3^- + H_2O$ $\log K = 16.2$ (960)

In ambiente di acido solforico la reazione (960) decorre rapidamente e la titolazione dello iodio liberato con tiosolfato può iniziare immediatamente, e proseguita fino a che la colorazione marrone o giallo intensa iniziale della soluzione sbiadisce. Si aggiungono allora alcuni ml di salda di amido e la titolazione è continuata fino a decolorazione del colore blu dello iodio. Il numero di moli di tiosolfato impiegato nella titolazione diviso per 2 è uguale al numero di moli di ipoclorito presenti in 50 ml di campione diluito. Tenendo conto della diluizione effettuata ciò è quanto necessario per calcolare la percentuale in peso dell'ipoclorito nel prodotto analizzato. La diluizione e i volumi indicati sopra sono adatti ad un campione al 10% di ipoclorito, nel qual caso verranno impiegati circa 40 ml di soluzione di tiosolfato. Se il prodotto analizzato ha concentrazione molto diversa da 10% lo step di diluizione e/o il volume prelevato per la titolazione devono essere adattati.

B) Determinazione del Rame.

Il Rame (II) ossida lo ioduro formando iodio e ioduro rameoso, che è poco solubile ($K_{ps} = 5*10^{-12}$) e precipita a seguito della reazione:

$2Cu^{2+} + 6I^- = 2CuI(s) + 2I_3^-$ (970)

La reazione (970) è condotta in ambiente poco acido (pH= 3-4) poiché in ambiente acido lo ioduro è ossidato velocemente a iodio dall'ossigeno atmosferico (questa reazione è catalizzata da Cu(II)). Del resto ad acidità trppo basse la reazione (970) diviene troppo lenta per essere di utilità pratica. Il pH è convenientemente controllato con l'aggiunta di bifluoruro di ammonio (NH_4HF), che in pratica produce un tampone HF/F^- con un pH vicino a 3.3. Lo iodio prodotto dalla reazione (970) è titolato con soluzione standard di tiosolfato in presenza di amido come indicatore. Durante la determinazione un errore in difetto sulla concentrazione di rame è prodotto dall'adsorbimento dello iodio sulla superficie del precipitato di CuI(s). L'errore può essere evitato aggiungendo alla soluzione, verso la fine della titolazione dello iodio, tiocianato di ammonio (NH_4SCN): lo ione tiocianato (SCN^-) sposta lo iodio dalla superficie del precipitato e lo rende disponibile alla titolazione. In presenza di tiocianato si ottiene un viraggio molto netto dal blu all'incolore. Il metodo è nella pratica applicato alla determinazione del rame nei

minerali di rame dopo digestione del campione in acido nitrico concentrato. Durante la determinazione del rame in un campione reale occorre tener presente quanto segue. I leganti che complessano Cu^{2+} interferiscono poiché diminuiscono la resa della reazione (970). Gli ossidanti, che al pH della titolazione, ossidano lo ioduro a iodio danno errori in eccesso sul rame determinato. L'arsenico (V) e l'antimonio (V) che ossidano lo ioduro in ambiente molto acido non interferiscono poiché la loro forza ossidante è molto diminuita nell'ambiente poco acido della titolzione. Il Fe(III) non interferisce poiché è mascherato come FeF_6^{3-} dal fluoruro del tampone. I riducenti come As(III) e Sb(III) che riducono lo iodio in linea di principio producono errori in difetto. Se si sospetta una tale interferenza As(III) e Sb(III) possono essere ossidati a As(V) e Sb(V) con un poco di nitrito che è quindi distrutto aggiungendo urea alla soluzione. Il nitrato non interferisce.
Operare come segue su una soluzione che contiene 0.1-0.3 grammi di rame (per esempio 50 ml di soluzione 30 mM di rame). Neutralizzare la soluzione con ammoniaca e aggiungere 2 g di bifluoruro di ammonio, che tampona la soluzione e complessa il ferro(III) eventualmente presente. Aggiungere 3 g di ioduro di potassio. Titolare quindi con tiosolfato standard aggiungendo verso la fine della titolazione alcuni ml di salda d'amido e 1-2 g di tiocianato di ammonio. Osservare la soluzione per alcuni minuti dopo la scomparsa della colorazione blu dello iodio. La ricomparsa della colorazione blu indica la presenza di interferenti.

C) Determinazione del Solfuro

In ambiente acido il solfuro è ossidato a zolfo elementare dallo iodio secondo la reazione:

$$I_3^- + H_2S = 3I^- + S(s) + 2H^+ \qquad (980)$$

In ambiente alcalino l'ossidazione del solfuro da parte dello iodio procede invece secondo la reazione:

$$4\ I_3^- + S^{2-} + 4\ H_2O = 12I^- + SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad (990)$$

La reazione (980) è in genere usata per la determinazione iodometrica dello zolfo negli acciai o l'acido solfidrico dissolto come tale nelle acque minerali e termali. Il solfito che anche ossida lo ioduro a iodio:

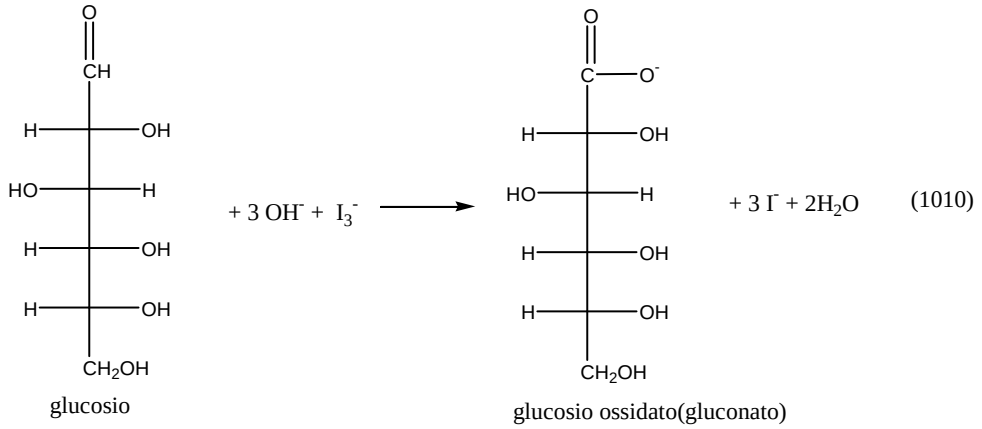
$$H_2SO_3 + I_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + 3I^- + 4H^+ \qquad (1000)$$

viene determinato insieme con il solfuro. La determinazione del solfuro (+ solfito) è fattta semplicemente aggiungendo al campione un volume misurato di soluzione standard di iodio e quindi acidificando con acido cloridrico. Lo iodio residuo è quindi determinato per titolazione in ritorno con il tiosolfato standard. Il numero di moli di solfuro nel campione analizzato è dato dalla differenza fra il numero di moli di iodio totale aggiunto e il numero di moli di iodio rimasti nella soluzione dopo la reazione con il solfuro. Occorre aggiungere un volume di soluzione standard di iodio abbastanza grande, così che lo iodio residuo possa essere accuratamente titolato con tiosolfato. In caso di interferenze, e per la massima accuratezza, si può precipitare il solfuro di zinco (ZnS) dal campione, aggiungendo zinco acetato 1 M al campione preventivamente tamponato a pH intorno a 9 con un tampone ammoniaca/ ammonio. ZnS è quindi separato, lavato e il solfuro determinato nel modo seguente.
Trasferire il solfuro di zinco in una beuta e aggiungere 30-50 ml di soluzione di iodio 0.1 M, e quindi alcuni ml di acido cloridrico concentrato. Agitare energicamente aiutandosi con una bacchetta di vetro. Lo zolfo che si produce forma degli agglomerati che nascondono lo zinco solfuro e ne impediscono la dissoluzione. Frantumare il precipitato con la bacchetta di vetro e continuare fino a che tutto il solfuro è stato ossidato. Fintanto che è presente solfuro si formano delle macchie bianche nei punti dove lo iodio scompare e si forma zolfo. Quando la reazione è terminata lo iodio residuo è determinato come al solito titolando con soluzione standard di tiosolfato in presenza di amido come indicatore.

Il metodo appena descritto può essere evidentemente adattato per determinare lo zinco in una soluzione, dopo precipitazione del suo solfuro, per esempio con solfuro di sodio, e successiva determinazione iodometrica del solfuro nel precipitato. Vi è una nutrita schiera di metalli (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, etc.,) che possono essere precipitati quantitativamente dalle loro soluzioni ad un opportuno pH. Tutti questi metalli sono in linea di principio determinabili iodometricamente, via il loro solfuro, con la procedura descritta per lo zinco solfuro. Queste determinazioni sono tuttavia laboriose a causa dello step di precipitazione e separazione del solfuro del metallo.

D) Determinazione degli Zuccheri Riducenti.

Gli zuccheri con un gruppo aldeidico, come per esempio il glucosio, possono essere dosati iodometricamente. Infatti essi ossidano quantitativamete lo iodio a ioduro in ambiente alcalino secondo una reazione del tipo:



Un volume misurato e in eccesso di soluzione standard di iodio è aggiunto ad una soluzione alcalina degli zuccheri. Dopo che la reazione (1010) è andata a completezza la soluzione è leggermente acidificata con HCl , e lo iodio residuo è determinato con la usuale titolazione con tiosolfato. Lo iodio consumato è una misura del contenuto in zuccheri riducenti del campione analizzato.

B4- SOLUZIONI STANDARD DI RIDUCENTI DIVERSI DAL TIOSOLFATO

A)Soluzione Standard 0.1 M di Cromo(II).

Il cromo (II), Cr^{2+}, è il più potente riducente impiegato, seppure sporadicamente, nelle titolazioni redox in riduzione, come si può giudicare dal potenziale standard della reazione :

$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$ E° =-0.41 volts (1020)

Dal valore del potenziale standard si può vedere che le soluzioni di cromo(II) sono, non solo ossidate dall'ossigeno, ma sono anche intrinsecamente instabili, in quanto Cr^{2+} sviluppa idrogeno dall'acqua. Tuttavia la reazione di riduzione dell'acqua è sufficientemente lenta da consentire l'uso delle soluzioni di cromo(II) come titolanti nella pratica analitica. Tuttavia, poiché la stabilità delle soluzioni è fondata su un fattore cinetico, occorre usare per la loro preparazione solo reagenti e acqua della massima purezza, per evitare di introdurre catalizzatori della decomposizione del cromo(II). 1 litro di soluzione 0.1 M di cromo(II) è preparatp pesando 14.71 g

di dicromato di potassio ultrapuro. Questo è dissolto in acqua ossigenata a 30 volumi dove il cromo(VI) è ridotto a cromo (III) dalla reazione:

$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8\ H^+ = 2Cr^{3+} + 3\ O_2(g) + 7\ H_2O$ (1030)

L'acqua ossigentata in eccesso è decomposta lasciando bollire la soluzione per una ventina di minuti. Dopo di che la soluzione è raffreddata, trasferita quantitativamente in un matraccio da 1 litro e portata a volume. In una <<bottiglia di lavaggio>>, è preparato a parte un amalgama di zinco, depositando mercurio sulla superficie di una manciata di zinco granulare, da una soluzione di cloruro mercurico, acidificata con acido cloridrico. L'amalgama di zinco è quindi lavato con acqua ed asciugato. La soluzione 0.1 M di Cr^{3+} è quindi versata nella bottiglia di lavaggio, attraverso cui è avviato un flusso di idrogeno. La riduzione del cromo(III) a cromo(II) da parte dell'amalgama di zinco:

Zn(amalgama) * $2\ Cr^{3+} = Zn^{2+} + Cr^{2+}$ (1040)

è completa dopo qualche ora. La soluzione può essere trasferita infine (insieme all'amalgama) nell'apparato di Fig.B17 che ne agevola l'uso fuori dal contatto con l'atmosfera. L'apparato di Fig.B17 è utile se si devono eseguire molte titolazioni in serie. Quasi tutte le sostanze riducibili possono essere titolate con la soluzione di cromo(II).

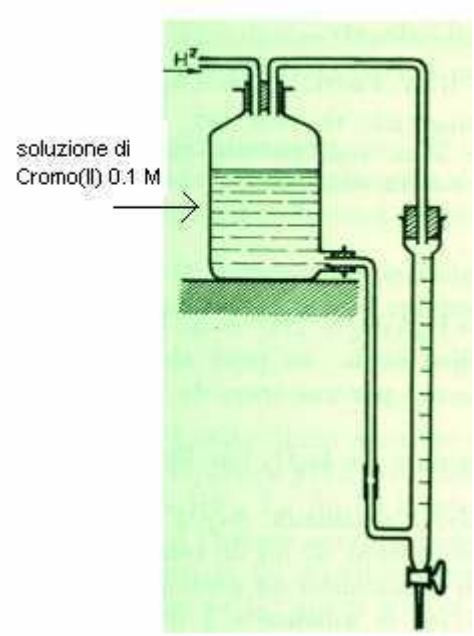


Fig.B17- Apparato tradizionale per la conservazione e il dosaggio delle soluzioni standard di cromo(II). L'apparato può essere anche utilizzato per le soluzioni standard di altri riducenti che temono l'ossigeno.

Se si parte da una quantità pesata di dicromato di potassio, e i trsferimenti delle soluzioni previste dalla procedura di preparazione sono fatti quantitativamente, la soluzione non abbisogna di standardizzazione. Tuttavia in caso se ne voglia controllare il titolo, la soluzione può essere standardizzata contro Rame(II).
Una soluzione cloridrica contenente un numero di moli noti di un sale di Rame(II) viene titolata con la soluzione standard di Cr(II). Vi sono due possibili punti di arresto:

$Cu^{2+} + Cr^{2+} = Cu^{+} + Cr^{3+}$ (1050)

$Cu^{2+} + 2Cr^{2+} = Cu + 2Cr^{3+}$ (1060)

Il primo punto equivalente è il più netto, ma, poiché questa standardizzazione va eseguita potenziometricamente, si possono mettere in evidenza entrambi i punti equivalenti. Titolando con la soluzione di cromo(II) si ottengono risultati accurati solo se l'ossigeno è preventivamente eliminato dalla soluzione titolata, o in generale se l'intera titolazione è condotta in assenza di aria, per esempio in un'atmosfera di anidride carbonica.

B)Soluzione Standard 0.1 M di Titanio(III).

Le soluzioni di Titanio(III) sono degli energici riducenti come si vede dal potenziale standard della reazione:

$Ti(OH)^{3+} + e + H^{+} = Ti^{3+} + H_2O$ $E^{\circ} = 0.06$ volts (1070)

La soluzione di Titanio (III) è preparata facilmente diluendo una soluzione commerciale di cloruro titanoso al 15% con HCl 0.1 M, in assenza di ossigeno. Essa viene conservata e utilizzata in atmosfera di idrogeno. In genere viene standardizzata contro ferro(III) sulla base della reazione:

$Ti^{3+} + Fe^{3+} + H_2O = Ti(OH)^{3+} + H^{+}$ (1080)

Si pesano accuratamente 2 grammi di allume ferrico, $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4*24H_20$, di purezza garantita, e si trasferiscono in una beuta per titolazione con 20-30 ml di acido cloridrico 1 M. Si aggiungono 2 ml di soluzione al 10% di tiocianato di potassio, che produce una intensa colorazione rossa nella soluzione, dovuta ai complessi Fe^{3+}-tiocianato. Si titola quindi con la soluzione standard di Titanio(III) fino a scomparsa della colorazione rossa.
Le soluzioni di Titanio(III) sono intrinsecamente instabili poiché Ti^{3+} riduce H^{+} a idrogeno. Tuttavia la reazione è abbastanza inerte, e le soluzioni standard di Titanio(III) conservano il loro titolo piuttosto a lungo, se conservate al riparo dell'atmosfera e della luce.

C)Soluzione Standard 0.1 M di Fe(II).

Il Ferro(II) è un blando riducente come si vede dal potenziale standard della semireazione:

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $E^{\circ} = 0.77$ V (1090)

Le soluzioni di Fe(II), come titolanti in riduzione, sono di utilità limitata, essendo solo in grado di ridurre ossidanti che hanno un potenziale standard di riduzione di oltre 1 volt. Tuttavia poiché le soluzioni standard di Ferro(II) sono facilmente preparate, e sono stabili indefinitamente se conservate in assenza di aria, esse sono spesso usate nella pratica analitica per standardizzare le soluzioni di ossidanti forti usati in ossidimetria, come quelle di Ce(IV), MnO_4^{-}, Cr_2O7^{2-}, etc.
Una soluzione che contiene solo Fe(II) a concentrazione accuratamente nota può essere preparata in una varietà di modi dipendentemente dai prodotti disponibili. Il ferro metallico è corroso dalle soluzioni acide con formazione di Fe(II) . Così una soluzione a titolo accuratamente noto di Fe(II) si può preparare sciogliendo una quantità pesata di ferro metallico di elevata purezza (Ferro elettrolitico), in un eccesso di acido sotto un flusso di gas inerte, che allontana l'idrogeno prodotto dalla reazione di dissoluzione del ferro. In alternativa si può sciogliere una quantità pesata di $Fe(SO_4)*(NH_4)_2SO_4*6H_2O$ di purezza garantita in 1M acido solforico, sotto un flusso di gas inerte. Ancora, è possibile ridurre quantitativamente a Fe(II), una soluzione a titolo noto di Fe(III). Quest'ultima può essere preparata sciogliendo una quantità pesata di allume, $Fe_2(SO4)_3*(NH_4)_2SO_4*24H_2O$, in acido solforico. La riduzione della soluzione di Fe(III) può essere convenientemente effettuata con Zn metallico.
Alle soluzioni titolate con Fe(II) viene aggiunto di solito qualche ml di acido fosforico concentrato, che forma con Fe^{3+} un complesso 1:1 ($FeH_2PO_4^{2+}$) incolore, che coglie un duplice risultato . Da una parte elimina dalla soluzione la colorazione rosa pallido di Fe^{3+}, che può variamente interferire con la determinazione visuale del punto di fine, e dall'altro abbassa il potenziale standard della coppia titolante aumentando (anche se di poco, in verità) il potere riducente del Fe(II).

C)Soluzione Standard 0.05 M di As(III)

L'utilità delle soluzioni standard di acido arsenioso in chimica analitica è praticamente la stessa di quella delle soluzioni di Ferro(II), come si può giudicare dall'elevato potenziale standard della semireazione:

$H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ = HAsO_2 + 2H_2O$ $\qquad E^\circ = 0.58$ volts $\qquad$ (1100)

Le soluzioni standard di As(III) sono facilmente preparate per pesata di As_2O_3, che è uno standard primario. Un litro di soluzione 0.05 M di acido arsenioso è preparata pesando accuratamente 4.946 g di As_2O_3, che sono trasferiti in una beaker da 500 ml. Si aggiungono quindi 10 ml di NaOH 10 M e si riscalda blandamente fino a completa dissoluzione. Si aggiungono 200 ml circa di acqua e si neutralizza con acido solforico 1-2 M. Finalmente la soluzione è trasferita quantitativamente in un matraccio tarato da 1 litro e portata a volume.
Le soluzioni di As(III) sono stabili ma, non diversamente da altre soluzioni riducenti, conservano accuratamente il titolo solo se conservate fuori dal contato con l'atmosfera.

C) Soluzione di Riducenti Vari

Le soluzioni di Vanadio(II), che è un riducente di forza paragonabile al Cromo(II), le soluzioni di Stagno(II), le soluzioni di nitrato mercuroso, $Hg_2(NO_3)_2$, e le soluzioni di acido ascorbico sono state utilizzate talvolta come titolanti nei metodi redox in riduzione.

APPENDICI

BackA1 BackA2

Appendice 1

Tabella 1 – SERIE ELETTROCHIMICA (SE)

REAZIONE	Potenziale Volts
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.7996
$Ag^{+2} + e^- \rightleftharpoons Ag^{+1}$(4f $HClO_4$)	1.987
$AgAc + e^- \rightleftharpoons Ag + Ac^-$	0.64
$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.0713
$AgBrO_3 + e^- \rightleftharpoons Ag + BrO_3^-$	0.680
$AgC_2O_4 + 2e^- \rightleftharpoons Ag + C_2O_4^{-2}$	0.4776
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.2223
$AgCN + e^- \rightleftharpoons Ag + CN^-$	−0.02
$Ag_2CO_3 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{-2}$	0.4769
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{-2}$	0.4463
$Ag_4Fe(CN)_6 + 4e^- \rightleftharpoons 4Ag + Fe(CN)_6^{-4}$	0.1943
$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0.1519
$AgIO_3 + e^- \rightleftharpoons Ag + IO_3^-$	0.3551
$Ag_2MoO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + MoO_4^{-2}$	0.49
$AgNO_2 + e^- \rightleftharpoons Ag + NO_2^-$	0.59
$Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	0.342
$Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2AgO + 2OH^-$	0.74
$2AgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ag_2O + 2OH^-$	0.599
$AgOCN + e^- \rightleftharpoons Ag + OCN^-$	0.41
$Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^{-2}$	−0.7051
$Ag_2S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + H_2S$	−0.0366
$AgSCN + e^- \rightleftharpoons Ag + SCN^-$	0.0895
$Ag_2SeO_3 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SeO_3^{-2}$	0.3629
$Ag_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{-2}$	0.653
$Ag_2(WO_4) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + WO_4^{-2}$	0.466
$Al^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ (0.1f NaOH)	−1.706
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	−2.35
$As + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons AsH_3$	−0.54
$As_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2As + 3H_2O$	0.234
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As + 2H_2O$	0.2475
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons As + 4OH^-$	−0.68
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$(1f HCl)	0.58
$AsO_4^{-3} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	−0.71
$AsO_4^{-3} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$ (1f NaOH)	−0.08
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.68
$Au^{+3} + 2e^- \rightleftharpoons Au^{+1}$	1.29
$Au^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1.42
$AuBr_2^- + e^- \rightleftharpoons Au + 2Br^-$	0.963
$AuBr_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.858
$AuCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	0.994
$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Au + 3H_2O$	1.45
$H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^- \rightleftharpoons BH_4^- + 8OH^-$	−1.24
$H_2BO_3^- + H_2O + 3e^- \rightleftharpoons B + 4OH^-$	−2.5
$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B + 3H_2O$	−0.73
$Ba^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	−2.90
$Ba^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(Hg)$	−1.570
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ba + 2OH^- + 8H_2O$	−2.97

REAZIONE	Potenziale Volts
$Ce^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Ce(Hg)$	−1.4373
$Ce^{+4} + e^- \rightleftharpoons Ce^{+3}$	1.4430
	(1.61)
$Ce^{+4} + e^- \rightleftharpoons Ce^{+3}$(0.5f H_2SO_4)	1.4587
$CeOH^{+3} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ce^{+3} + H_2O$	1.7134
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.3583
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + H_2O$	1.63
$HClO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	1.49
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.90
$ClO_2 + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	1.15
$ClO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HClO_2$	1.27
$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64
$HClO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1.63
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1.56
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO^- + 2OH^-$	0.59
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4OH^-$	0.76
$ClO_2(aq) + e^- \rightleftharpoons ClO_2^-$	0.954
$ClO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	1.15
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	1.21
	(1.23)
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1.45
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + 2OH^-$	0.35
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^-$	0.62
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19
$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 4H_2O$	1.34
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1.37
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	0.17
$(CN)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HCN$	0.37
$2HCNO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons (CN)_2 + 2H_2O$	0.33
$(CNS)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2CNS^-$	0.77
$Co^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	−0.28
$Co^{+3} + e^- \rightleftharpoons Co^{+2}$(3f HNO_3)	1.842
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	−0.2
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0.49
$Co(NH_3)_6^{+3} + e^- \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{+2}$	0.1
$Co(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Co + 2OH^-$	−0.73
$Co(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	0.2 (0.17)
$Cr^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cr$	−0.557
$Cr^{+3} + e^- \rightleftharpoons Cr^{+2}$	−0.41
$Cr^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	−0.74
$Cr^{+6} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{+3}$(2f H_2SO_4)	1.10
$Cr^{+6} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{+3}$(1f NaOH)	−0.12
$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 7H_2O$	1.33
$CrO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr + 4OH^-$	−1.2
$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{+3} + 4H_2O$	1.195
$CrO_4^{-2} + 4H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	0.12

Serie Elettrochimica - Tabella 1 °continua°

REAZIONE	Potenziale Volts
$GeO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons GeO + H_2O$	−0.12
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ge + 3H_2O$	−0.13
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000
$1/2H_2 + e^- \rightleftharpoons H^-$	−2.23
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	−0.8277
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.776
$HfO^{+2} + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Hf + H_2O$	−1.68
$HfO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Hf + 2H_2O$	−1.57
$HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Hf + 4OH$	−2.60
$Hg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.851
$2Hg^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{+2}$	0.905
$1/2Hg_2^{+2} + e^- \rightleftharpoons Hg$	0.7986
$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0.7961
$Hg_2(AcO)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2AcO^-$	0.5113
$Hg_2Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Br^-$	0.1396
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.2682
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$(0.1f NaOH)	0.3419
	(0.268)
$Hg_2HPO_4 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + H_2PO_4^-$	0.639
$Hg_2I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$	−0.0405
$Hg_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2OH^-$	0.123
$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	0.0984
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{-2}$	0.6158
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1.5
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.535
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.5338
$In^{+2} + e^- \rightleftharpoons In^{+1}$	−0.40
$In^{+3} + e^- \rightleftharpoons In^{+2}$	−0.49
$In^{+3} + 2e^- \rightleftharpoons In^{+1}$	−0.40
$In^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons In$	−0.338
$H_3IO_6^{-2} + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3OH^-$	~0.70
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	~1.7
$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + H_2O$	1.45
$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0.99
$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0.49
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + 3H_2O$	1.195
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1.085
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.19
$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons IO^- + 4OH^-$	0.56
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$IrCl_6^{-2} + e^- \rightleftharpoons IrCl_6^{-3}$	1.02
$IrCl_6^{-3} + 3e^- \rightleftharpoons Ir + 6Cl^-$	0.77
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2Ir + 6OH^-$	0.1
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2.924
	(−2.923)
$La^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons La$	−2.37
$La(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons La + 3OH^-$	−2.76
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3.045
	(−3.02)
$Mg^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	−2.375
$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	−2.67
$Mn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	−1.029
$Mn^{+3} + e^- \rightleftharpoons Mn^{+2}$	1.51
[illegible]	1.208

REAZIONE	Potenziale Volts
$NO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons NO + 2OH^-$	−0.46
$2NO_2^- + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O_2^{-2} + 4OH^-$	−0.18
$2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O + 6OH^-$	0.15
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	0.81
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$2NO_3^- + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 4OH^-$	−0.85
$Np^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Np$	−1.9
$Np^{+4} + e^- \rightleftharpoons Np^{+3}$(1fHClO$_4$)	0.155
$Np^{+5} + e^- \rightleftharpoons Np^{+4}$(1fHClO$_4$)	0.739
$Np^{+6} + e^- \rightleftharpoons Np^{+5}$(1fHClO$_4$)	1.137
$1/2O_2 + 2H^+(10^{-7}M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	0.815
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.682
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	−0.076
$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$	−0.146
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	1.24
$O_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2.42
$OH + e^- \rightleftharpoons OH^-$	1.4
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0.87
$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O$	0.85
$P + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	−0.04
$P + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g) + 3OH^-$	−0.87
$Pb^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0.1263
	−0.126)
$Pb^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg)$	−0.1205
$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + 2Br^-$	−0.275
$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + 2Cl^-$	−0.262
$PbF_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + 2F^-$	−0.3444
$PbHPO_4 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + HPO_4^=$	−0.2448
$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + 2I^-$	−0.358
$PbO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2OH^-$	−0.576
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{+2} + 2H_2O$	1.46
$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	−0.54
$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0.28
$PbO_2 + SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.685
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{-2}$	−0.356
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(Hg) + SO_4^{-2}$	−0.3505
$Pd^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	0.83
$Pd^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$(1fHCl)	0.623
$Pd^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$(4f HClO$_4$)	0.987
$PdCl_4^{-2} + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	0.623
$PdCl_6^{-2} + 2e^- \rightleftharpoons PdCl_4^{-2} + 2Cl^-$	1.29
$Pd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 2OH^-$	0.1
$H_2PO_2^- + e^- \rightleftharpoons P + 2OH^-$	−1.82
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons P + 2H_2O$	−0.51
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	−0.50
	(−0.59)
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons P + 3H_2O$	−0.49
$HPO_3^{-2} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-$	−1.65
$HPO_3^{-2} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons P + 5OH^-$	−1.71

Serie Elettrochimica - Tabella 1 -continua-

REAZIONE	Potenziale Volts
$S_2O_6^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0.6
$S_2O_8^{-2} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{-2}$	2.0
	(2.05)
$S_4O_6^{=} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{-2}$	0.09
	(0.10)
$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons H_3Sb$	−0.51
$Sb^{+5} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{+3}$(3.5f HCl)	0.75
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$	0.1445
	(0.152)
$Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2H_2O$	0.69
$Sb_2O_{5(s)} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0.64
$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb + 2H_2O$	0.212
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons Sb + 4OH^-$	−0.66
$SbO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SbO_2^- + 2OH^-$	−0.59
$Sc^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Sc$	−2.08
$Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{-2}$	−0.78
$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(aq)$	−0.36
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.74
$SeO_3^{-2} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Se + 6OH^-$	−0.35
$SeO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.15
$SeO_4^{-2} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{-2} + 2OH^-$	0.03
$SiF_6^{-2} + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6F^-$	−1.2
$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si + 2H_2O$	−0.84
$SiO_3^{-2} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6OH^-$	−1.73
$Sn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	−0.1364
$Sn^{+4} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{+2}$	0.15
$Sn^{+4} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{+2}$(0.1f HCl)	0.070
$Sn^{+4} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{+2}$(1f HCl)	0.139
$HSnO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$	−0.79
$Sn(OH)_6^{-2} + 2e^- \rightleftharpoons HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	−0.96
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	−0.08
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.45
$2SO_3^{-2} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{-2} + 4OH^-$	−1.12
$2SO_3^{-2} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{-2} + 6OH^-$	−0.58
$SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$2SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{-2} + H_2O$	−0.2
$SO_4^{-2} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{-2} + 2OH^-$	−0.92
$Sr^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	−2.89
$Sr^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Sr(Hg)$	−1.793
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sr + 2OH^- + 8H_2O$	−2.99
$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta + 5H_2O$	−0.71
$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons TcO_{2(s)} + 2H_2O$	0.738
$Te + 2e^- \rightleftharpoons Te^{-2}$	−0.92
$Te + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Te(Ag)$	−0.69
	(−0.72)

REAZIONE	Potenziale Volts
$TeO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Te + 4H_2O$	0.472
$H_6TeO_{6(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TeO_{2(s)} + 4H_2O$	1.02
$Th^{+4} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	−1.90
$ThO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Th + 2H_2O$	−1.80
$ThO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Th + 4OH^-$	−2.64
$Ti^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	−1.63
$Ti^{+3} + e^- \rightleftharpoons Ti^{+2}$	−2.0
$TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	−0.86
$Ti(OH)^{+3} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{+3} + H_2O$	0.06
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	−0.3363
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg)$	−0.3338
$Tl^{+3} + e^- \rightleftharpoons Tl^{+2}$	−0.37
$Tl^{+3} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^{+1}$	1.247
$Tl^{+3} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^{+1}$(1f HCl)	0.783
$TlBr + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg) + Br^-$	−0.606
$TlCl + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg) + Cl^-$	−0.555
$TlI + e^- \rightleftharpoons Tl(Hg) + I^-$	−0.769
$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^-$	0.02
$TlOH + e^- \rightleftharpoons Tl + OH^-$	−0.3445
$Tl(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons TlOH + 2OH^-$	−0.05
$Tl_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Tl(Hg) + SO_4^{-2}$	−0.4360
$U^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons U$	−1.8
$U^{+4} + e^- \rightleftharpoons U^{+3}$	−0.61
$U^{+4} + e^- \rightleftharpoons U^{+3}$(1f $HClO_4$)	−0.631
$U^{+5} + e^- \rightleftharpoons U^{+4}$(1f HCl)	1.02
$U^{+6} + e^- \rightleftharpoons U^{+5}$(1f $HClO_4$)	0.063
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{+4} + 2H_2O$	0.62
$UO_2^{+2} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	0.062
$UO_2^{+2} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{+4} + 2H_2O$	0.334
$UO_2^{+2} + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons U + 2H_2O$	−0.82
$V^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons V$	−1.2
$V^{+3} + e^- \rightleftharpoons V^{+2}$	−0.255
$V^{+5} + e^- \rightleftharpoons V^{+4}$(1f NaOH)	−0.74
$VO^{+2} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{+3} + H_2O$	0.337
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{+2} + H_2O$	1.00
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{+2} + 3H_2O$	1.00
$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons V + 4H_2O$	−0.25
$W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2WO_2 + H_2O$	−0.04
$WO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons W + 2H_2O$	−0.12
$WO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W + 3H_2O$	−0.09
$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2O$	−0.03
$Y^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons Y$	−2.37
$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0.7628
$Zn^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(Hg)$	−0.7628
$ZnO_2^{-2} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1.216

Appendice 2-Uso della Tabella della Serie Elettrochimica.

Appendice 2.1- MECCANISMI DI ACCOPPIAMENTO DI REAZIONI ELETTROCHIMICHE CON REAZIONI CHIMICHE

E' impossibile riportare tutte le semireazioni note in una singola Tabella e quelle riportate nella Tabella 1 sono da considerarsi solo un ridotto campionario. Le semireazioni della tabella identificano un trasferimento di elettroni che collega due stati di ossidazione di un elemento. Un tale trasferimento elettronico può però essere attuato in molteplici modi, dipendentemente dalla natura chimica dei composti che contengono l'elemento interessato dal trasferimento elettronico. Normalmente la tabella della serie elettrochimimica riporta solo un particolare modo di attuare un dato trasferimento elettronico, il quale viene caratterizzato con un potenziale standard. Da questo unico potenziale standard è possibile calcolare il potenziale standard di un indefinito numero di semireazioni, che attuano lo stesso trasferimento elettronico, sotto condizioni chimiche diverse.
La riduzione dell'Argento(I) ad Argento (0) è di norma caratterizzata dalla semireazione:

$Ag^+ + e = Ag$ $\qquad E^\circ = 0.7996$ V $\qquad$ (Ap.10)

Tuttavia la seguente semireazione attua lo stesso trasferimento elettronico della semireazione (Ap.10):

$AgCl + e = Ag + Cl^-$ $\qquad E^\circ = ?$ $\qquad$ (Ap.20)

nel caso che Ag(I) sia presente allo stato solido come argento cloruro.
Il punto centrale della presente discussione è che il potenziale standard della semireazione (Ap.20), e di una miriade di altre semireazioni, che attuano lo stesso trasferimento di elettroni, può essere calcolato dal potenziale standard della semireazione (Ap.10), utilizzando informazioni chimiche facilmente reperibili.
Infatti considera che la semireazione (Ap.20) risulta dalla seguente combinazione della semireazione (Ap.10), con una ben nota e caratterizzata reazione chimica secondo il seguente schema:

$AgCl = Ag^+ + Cl^-$ $\qquad K_{ps} = 10^{-9.74}$ $\qquad$ (Ap.30))

$Ag^+ + e = Ag$ $\qquad E^\circ_{Ag+/Ag} = 0.7996$ V $\qquad$ (Ap.10)

$AgCl + e = Ag + Cl^-$ $\qquad E^\circ_{AgCl/Ag}$? $\qquad$ (Ap.20)

Ovviamente la costante di equilibrio della reazione (Ap.20) è semplicemente il prodotto delle costanti di equilibrio delle reazioni (Ap.30) e (Ap.10).
La costante di equilibrio della semireazione Ag^+/Ag è:

$\log^e K_{Ag+/Ag} = 0.7996/0.05916 = 13.51$

e quindi la costante di equilibrio della semireazione AgCl/Ag è:

${}^{e}K_{AgCl/Ag} = 10^{13.51}*10^{-9.74} = 5.89*10^{3}$

Se noi ora desideriamo il potenziale standard della semireazione (Ap.20), tutto ciò che è necessario fare è di eseguire la solita trasformazione della costante di equilibrio di una reazione elettrochimica nel corrispondente potenziale standard, cioè:

$E^{\circ}_{AgCl/Ag} = 0.05916*\log({}^{e}K_{AgCl/Ag}) = 0.05916*\log(5.89*10^{3}) = 0.223$ volts

Considera ora l'esempio di sopra sotto un profilo generale. Vi è la reazione chimica (o C) che produce una specie, che viene ridotta in una semireazione (o E). La somma della reazione C e della semireazione E produce ancora una semireazione, che è indicata come CE poichè ottenuta con un meccanismo CE (Chimico + Elettrochimico). Il calcolo eseguito sopra è un caso particolare della seguente formula generale che collega la costante di equilibrio della reazione C, $K_{c,}$ il potenziale standard della reazione E, E_E°, e il potenziale standard della semireazione CE, E_{CE}°:

$$E^{o}_{CE} = E^{o}_{E} + \frac{0.05916}{n}\log K_{c} \qquad \text{(Ap.40)}$$

in cui *n* è il numero di elettroni coinvolti nel trasferimento elettronico.
Applicando la relazione (Ap.40) per calcolare il potenziale standard di riduzione di AgCl/ Ag si ha :

$$E^{o}_{CE} = E^{o}_{Ag+/Ag} + 0.05916\log K_{ps} = 0.7996 + 0.05916*(-9.74) = 0.223 \text{ volts}$$

Un ulteriore esempio di meccanismo CE è il seguente :

$Cu(NH_3)_4^{2+} = Cu^{2+} + 4NH_3$ (C) $(\beta_4)^{-1} = 10^{-11.75} \rightarrow \log K_C = -11.75$

$Cu^{2+} + 2e = Cu(s)$ (E) $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0.340$ V

$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cu + 4NH_3$ (CE) $E^{\circ}(Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) + (0.05916/2)*\log(\beta_4)^{-1} =$

$= 0.340 - 0.02958*11.75 = -0.008$ V

Ancora un esempio di meccanismo CE, in cui lo step chimico è di natura acido-base è il seguente :

$HCrO_4^{-} = H^{+} + CrO_4^{2-}$ (C) $K_{a2} = 10^{-6.51}. \rightarrow \log K_C = -6.51$

$CrO_4^{2-} + 8H^{+} + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$ (E) $E_E^{\circ} = 1.323$ V

$HCrO_4^{-} + 7H^{+} + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$ (CE) $E^{\circ}(HCrO_4^{-}/Cr^{3+}) =$

$= E^{\circ}(CrO_4^{2-}/Cr^{3+}) + (U_N/3)\log(K_{a2})$

$= 1.323 - 0.01972*6.51 = 1.195$ volts

La relazione generale (Ap.40) fra la costante di equilibrio dello step chimico, C, e i potenziali standard delle reazioni elettrochimiche E e CE, può essere riarrangiata come segue :

$$\frac{n\left(E^{o}_{CE} - E^{o}_{E}\right)}{0.05916} = \log K_{c} \qquad \text{(Ap.50)}$$

E' quindi possibile valutare la costante di equilibrio della reazione chimica dai potenziali standard di due reazioni elettrochimiche collegate da un meccanismo CE. Nella Tabella della Serie Elettrochimica sono riportate molte reazioni elettrochimiche che sono collegate da un meccanismo CE . Combinando secondo l'eq.(Ap.50) i corrispondenti potenziali standard è possibile dedurre dalla Tabella la costante di equilibrio di un gran numero di reazioni chimiche.
Così in Tabella 1 si trovano riportate le seguenti reazioni elettrochimiche :

$Ag^+ + e = Ag$ $\quad E^\circ = 0.7996$ V (E)

Ag_2CrO_4 (s) + 2e = 2 Ag + CrO_4^{2-} $\quad E^\circ = 0.446$ V (CE)

che sono collegate dal seguente step chimico :

Ag_2CrO_4 (s) = 2 Ag^+ + CrO_4^{2-} $\quad$ log Kps ? (C)

Applicando la (Ap.50) si ha :

$$\frac{2*(0.446-0.7996)}{0.05916} = \log K_{ps} = -11.95$$

La tabella della serie elettrochimica riporta quindi in forma implicita anche l'informazione relativa a svariate reazioni chimiche.
Un secondo importante schema di accoppiamento di una reazione elettrochimica è costituito dal meccanismo EC, in cui uno step elettrochimico è seguito da una reazione chimica che trasforma uno dei prodotti della semireazione . Questo è esemplificato sotto :

$HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$ $\quad E^\circ = 1.195$ (E)

$Cr^{3+} + Cl^- = CrCl^{2+}$ $\quad (\beta_1) = 10^{0.05} \rightarrow \log K_C = 0.05$ (C)

$HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3e = CrCl^{2+} + 4H_2O$ $\quad E^\circ$? (EC)

E' facile vedere, con una procedura analoga a quella seguita per il meccanismo CE, che la relazione fra il potenziale standard dello step E, la costante di equilibrio dello step C, e il potenziale standard della reazione elettrochimica risultante,EC, è :

$$E^{\circ}_{EC} = E^{\circ}_{E} + \frac{0.05916}{n}\log K_c \qquad \text{(Ap.60)}$$

Il secondo membro della eq.(Ap.60) è di fatto uguale a quello della (Ap.40). Tuttavia si noti bene che quando lo stesso step chimico è coinvolto alternativamente in un meccanismo CE ed EC, la K_C che appare nella (Ap.40) è il reciproco della K_C che appare nell'eq.(Ap.60) . In ogni caso nella (Ap.40) o (Ap.60) va adoperata la costante di equilibrio della reazione chimica scritta nel verso che appare nello schema di combinazione.
E' possibile anche accoppiare una reazione elettrochimica con uno step chimico che precede, come nel meccanismo CE, e con uno step chimico che segue, come nel meccanismo EC . Ne risulta uo schema di accoppiamento CEC, che è esemplificato di seguito.

$Fe(CN)_6^{3-} = Fe^{3+} + 6\,CN^-$ $\quad (\beta_6)^{-1} = 10^{-43.6} \rightarrow \log K_{c1} = -43.6$ (C)

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\quad E^\circ = 0.770$ V (E)

$Fe^{2+} + 6\,CN^- = Fe(CN)_6^{4-}$ $\quad *\beta_6 = 10^{35.4} \rightarrow \log K_{c2} = 35.4$ (C)

$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$ E° ? (CEC)

Combinando le formule (Ap.40) e (Ap.60) è subito visto che :

$$E^{o}_{CEC} = E^{o}_{E} + \frac{0.05916}{n}\log K_{c1} + \frac{0.05916}{n}\log K_{c2} = \frac{0.05916}{n}\log(K_{c1}K_{c2}) \qquad \text{(Ap.70)}$$

Quindi il potenziale standard della semireazione CEC dipende dal prodotto delle costanti di equilibrio delle due reazioni chimiche accoppiate con una data semireazione.
Applicando l'eq.(Ap.70) alla riduzione del ferricianuro al ferrocianuro si ha :

$E^\circ_{(Fe(CN)63- \ / \ Fe(CN)64-)} = E^\circ_{(Fe3+ \ / \ Fe2+)} + 0.05916 * \log K_{C1} + 0.05916 \log K_{C2} =$

$= 0.770 + 0.05916 \log (\beta_6) - 0.05916 \log \beta_6 =$

$= 0.770 + 2.09 - 2.58 = 0.28$ volts

Appendice 2.2- MECCANISMI DI ACCOPPIAMENTO DI REAZIONI ELETTROCHIMICHE.

E' formalmente possibile generare una nuova reazione elettrochimica da due semireazioni quando il prodotto (la forma Red) della prima può essere ulteriormente ridotta in una successiva reazione elettrochimica. In pratica il presente caso riguarda la combinazione di due reazioni elettrochimiche che hanno in comune una specie a stato di ossidazione intermedio, che funge da forma Red in uno step elettrochimico, e da forma Ox nello step successivo. Tale meccanismo di accoppiamento , che verrà di seguito indicato come meccanismo EE , risulta dal seguente schema generale di accoppiamento :

$AOx + a_1 e = ARed$ $E^\circ(AOx/ARed)$ (E)

$ARed + a_2 e = ARedRed$ $E^\circ(ARed/ARedRed)$ (E)

$AOx + (a_1+a_2)e = ARedRed$ $E^\circ(AOx/ARedRed)$? (EE)

Utilizzando la solita relazione fra le costanti di equilibrio e i potenziali standard delle reazioni elettrochimiche si ha :

$E^\circ(AOx/ARed) \rightarrow \log[{}^eK(AOx/ARed)] = (a_1/0.05916)E^\circ(AOx/ARed)$ (Ap.80)

$E^\circ(Red/RedRed) \rightarrow \log[{}^eK(Red/RedRed)] = (a_2/0.05916)E^\circ(ARed/ARedRed)$ (Ap.90)

e sommando le relazioni (Ap.80) e (Ap.90) si ha :

$\log[{}^eK(AOx/ARed)] + \log[{}^eK(ARed/ARedRed)] = (a_1/0.05916)*E^\circ(AOx/ARed) + (a_2/0.05916)*E^\circ(ARed/ARedRed) =$

$= \log[{}^eK(AOx/ARedRed)]$ (Ap.100)

Dalla (Ap.100) consegue :

$$\frac{0.05916}{a_1+a_2}\log\left({}^{e}k(\mathrm{AOx/ARedRed})\right)=E^{\circ}(\mathrm{AOx/ARedRed})=\frac{a_1E^{\circ}(\mathrm{AOx/ARed})+a_2E^{\circ}(\mathrm{ARed/ARedRed})}{a_1+a_2} \quad \text{(Ap.110)}$$

Secondo l'eq.(Ap.110) il potenziale standard della reazione EE, E°(AOx/ARedRed), che coinvolge (a_1 + a_2) elettroni, è la <<media pesata>> secondo i pesi a_1 e a_2 (*i.e.* secondo il numero di elettroni) dei potenziali standard degli step elettrochimici parziali
Un esempio di meccanismo EE è il seguente :

Fe^{3+} + e = Fe^{2+} (E) $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$=0.770 V

Fe^{2+} + 2e = Fe (E) $E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe)$ = - 0.409 V

Fe^{3+} + 3e = Fe (EE) $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe)$=1/3 (0.770 –2*0.409) = -0.016 volts

E' ovviament superfluo riportare nella tabella della serie elettrochimica una reazione EE il cui potenziale standard si può ottenere dai potenziali standard degli step parziali E . Quindi molte reazioni EE non sono esplicitamente riportate in Tabella 1.
Per esempio la reazione di riduzione dell'acido arsenico ad arsenico elementare

H_3AsO_4 + 5e + 5H^+ = As + 4H_2O (Ap.120))

non compare nella tabella della serie elettrochimica, ove invece appaiono le semireazioni (Ap.130) e (Ap.140) :

H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ = $HAsO_2$ + 2H2O E°(H_3AsO_4 / $HAsO_2$) = 0.58 V (Ap.130)

$HAsO_2$ + 3e + 3H^+ = As + 2H2O E°($HAsO_2$/As) = 0.248 V Ap.140)

Poiché è evidente che la reazione (Ap.120)) risulta dalle (Ap.130) e (Ap.140) secondo il meccanismo EE, il suo potenziale standard si ottiene immediatamente applicando la relazione (Ap.110):

E°(H_3AsO_4/As) = 1/5 (2*0.58 +3*0.248) = 0.381 volts

La relazione (Ap.110) può essere facilmente generalizzata a meccanismi EEE, o in genere EEE..E, che concatenano diversi steps elettrochimici parziali. Si può facilmente vedere che quando *n* steps elettrochimici, ciascuno con un proprio potenziale standard E_i° e coinvolgente a_i elettroni, danno origine ad un meccanismo EEE…E, l'eq. (Ap.110) diventa :

$$E^{\circ}_{\mathrm{EEE..}}=\frac{\sum a_i E_i^{\circ}}{\sum a_i} \quad \text{(Ap.150)}$$

Come esempio di meccanismo EEE si può citare la semireazione (Ap.160) in cui l'acido arsenico è ridotto direttamente ad arsina :

H_3AsO_4 + 8e + 8H^+ = AsH_3 + 4H2O (Ap.160)

La reazione (Ap.160) risulta attraverso una concatenazione EEE delle reazioni elettrochimiche (Ap.130),(Ap.140) e (Ap.170) :

H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ = $HAsO_2$ + 2H2O (E_1) E°(H_3AsO_4 / $HAsO_2$) = 0.58 V (Ap.130)

$HAsO_2 + 3e + 3H^+ = As + 2H2O$ (E_2) $E^\circ(HAsO_2/As) = 0.248$ V (Ap.140)

$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$ (E_3) $E^\circ(As/AsH_3) = -0.54$ V (Ap.170)

$H_3AsO_4 + 8e + 8H^+ = AsH_3 + 4H2O$ EEE $E^\circ(H_3AsO_4/AsH_3) = ?$ (Ap.160)

Quindi utilizzando la relazione (Ap.150) si ha :

$$E^\circ(H_3AsO_4/AsH_3) = \frac{2*0.58+3*0.248-3*0.54}{2+3+3} = 0.0355 \text{ volts}$$

In sintesi le formule date al paragrafo precedente, che riguardano la concatenazione di reazioni chimiche ed elettrochimiche, e quelle del presente paragrafo, concernenti la concatenazione di reazioni elettrochimiche, si possono razionalizzare tenendo presente quanto segue.
I potenziali standard sono costanti di equilibrio espresse su una scala logaritmica . Tuttavia l'unità di misura della scala dei potenziali standard è variabile a seconda del numero di elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica . L'unità di misura è U_N/a (U_N=0.05916 volts a 25°C), per una reazione elettrochimica che coinvolge a elettroni. Il prodotto aE° esprime invece la costante di equilibrio di una reazione elettrochimica su una scala logaritmica, in cui l'unità di misura è identica, ed uguale a U_N, per tutte le reazioni elettrochimiche. Quindi i prodotti aE°di reazioni elettrochimiche diverse sono grandezze omogenee, e possono essere sommate e sottratte l'una dall'altra. Tuttavia le costanti di equilibrio, espresse come aE°, non sono ancora omogenee ai log$K$ di reazioni chimiche, poiché l'unità di misura della scala log$K$ è diversa da quella di aE°. Dividendo aE° per U_N, si ottiene una scala logaritmica delle costanti delle reazioni elettrochimiche omogenea alla comune scala log$K$ delle reazioni chimiche. Le costanti aE°/U_N si possono quindi sommare fra di loro e con i log$K$ delle reazioni chimiche . Allora per qualunque concatenazione di reazioni chimiche ed elettrochimiche, che genera una reazione elettrochimica finale che coinvolge a elettroni si avrà :

$$\frac{aE^\circ}{U_N} = \frac{a_1E_1^o}{U_N} + \frac{a_2E_2^o}{U_N} + ... + \log K_{c1} + \log K_{c2} + ... \quad \text{(Ap.180)}$$

in cui E_1°, E_2° .. sono i potenziali standard degli steps elettrochimici concatenati, coinvolgenti rispettivament a_1, a_2… elettroni e log K_{c1} , log K_{c2}…. i log delle costanti di equilibrio delle reazioni chimiche accoppiate. Si può verificare che l'eq.(Ap.180) comprende come casi particolari tutti i meccanismi CE, EC , CEC , EE , EEE, e può essere applicata anche a schemi di concatenazione molto complessi .
Una situazioone particolare ma che si può senz'altro trattare con l'eq.(Ap.180) è il seguente schema di accoppiamento :

$Cu^{2+} + 2e = Cu$ $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.340$ V (E)

$Cu^+ + e = Cu$ $E^\circ(Cu^+/Cu) = 0.522$ V (E)

$Cu^{2+} + e = Cu^+$ $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = ?$ (E-E)

La riduzione del rame(II) a rame (I) si può considerare come risultante dai due step E, secondo un meccanismo E-E (E meno E) . Questo meccanismo si può includere sotto la formula (Ap.180), considerando negativo il numero di elettroni dello step –E (meno E). Nel presente caso si ha quindi :

$$\frac{1*E^{\circ}\left(Cu^{2+}/Cu^{+}\right)}{0.05916}=\frac{2E_1^{o}\left(Cu^{2+}/Cu^{+}\right)}{0.05916}+\frac{-1*E_2^{o}\left(Cu^{+}/Cu\right)}{0.05916}=\frac{2*0.340-0.522}{0.05916}=2.67$$

da cui finalmente :

$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+})$ = 2.67*0.05916 = 0.158 volts

L'eq.(Ap.180) è facile da ricordare e non si dovrebbe omettere di memorizzarla, in quanto essa consente di valutare i potenziali standard di un gran numero di reazioni elettrochimiche non riportate nella tabella della Serie Elettrochimica.

∇Esempio- Valutare il potenziale standard della reazione elettrochimica :

$2HgCl_4^{2-} + 2e = Hg_2Cl_2(s) + 2Cl^-$ (Ap.190)

Nella Tabella della SE è immediatamente reperibile il potenziale standard della riduzione del mercurio(II) a mercurio (I) :

$2\,Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$ $E^{\circ}(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0.905$ (Ap.200)

La reazionne (Ap.190) si può collegare alla (Ap.200) attraverso il seguente meccanismo CEC :

$Hg(Cl)_4^{2-} = Hg^{2+} + 4Cl^-$	(C)	$\log K_{c1} = -14.9$
$2\,Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	(E)	$E^{\circ}(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0.905$
$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2(s)$	(C)	$\log K_{c2} = 17.85$
$2HgCl_4^{2-} + 2e = Hg_2Cl_2(s) + 2Cl^-$	(CEC)	$E^{\circ}(HgCl_4^{2-}/Hg_2Cl_2(s))=?$ (Ap.190)

Di conseguenza dalla (Ap.180) si ha :

$$\frac{2*E^{\circ}(HgCl_4^{2-}/Hg_2Cl_2(s))}{0.05916}=\frac{2*0.905}{0.05916}-14.9+16.88=32.57$$

$$\Downarrow$$

$$E^{\circ}\left(HgCl_4^{2-}/Hg_2Cl_2(s)\right)=\frac{0.05916*32.57}{2}=0.99\text{volts}$$

1) SOLIDI IONICI E SOLUZIONI ELETTROLITICHE

- I solidi ionici (Sali) sono costituiti da ioni tenuti insieme nel reticolo cristallino da forze di attrazione colombiane.
- La dissoluzione in acqua di un solido ionico comporta la disgregazione del reticolo cristallino del solido e conseguente dispersione degli ioni nella risultante soluzione.
- La forza traente del processo di dissoluzione è l'interazione ed idratazione (solvatazione) fra gli ioni e le molecole <<polari>> dell'acqua che fornisce l'energia necessaria alla disgregazione del solido.
- Le soluzioni di solidi ionici in acqua conducono la corrente elettrica e sono dette <<elettrolitiche>>.

2) SOLUBILITA'

- La <<solubilità di un solido>> è la quantità massima di solido che può essere dissolta in 1 litro di solvente(acqua). In unità chimiche la solubilità ha quindi le dimensioni di una concentrazione e può quindi essere espressa in moli/litro (M) ovvero anche in grammi/litro o altra conveniente unità di concentrazione.
- Una soluzione che contiene la massima concentrazione di un dato sale è detta <<satura>> e un campione di un sale posto in contatto con la sua soluzione satura resta indissolta.
- Una comune classificazione fa riferimento alla solubilità dei Sali in acqua. I Sali vengono detti :
  - <<Insolubili>>: se la loro solubilità (in acqua) è inferiore a 0.001 M
  - <<Solubili>>: se la loro solubilità è meno di 0.1 M.
  - <<Leggermente solubili>>:se la loro solubilità è fra 0.001 e 0.1 M.

3) REGOLE DI SOLUBILITA'

REGOLE DI SOLUBILITA' di COMPOSTI IONICI IN ACQUA
Sali Solubili
1. Gli ioni Na^+, K^+ e NH_4^+ formano sali solubili. Quindi, NaCl, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2S e $(NH_4)_2CO_3$ sono *solubili*.
2. Lo ione nitrato (NO_3^-) forma sali solubili. Quindi, $Cu(NO_3)_2$ e $Fe(NO_3)_3$ sono *solubili*.

3. Lo ione cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), e ioduro (I^-), generalmente formano sali *solubili*. Eccezioni a questa regola includono i sali di Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, e Cu^+. $ZnCl_2$ è *solubile* ma CuBr è *insolubile*.
4. Lo ione solfato (SO_4^{2-}) generalmente forma sali *solubili*. Le eccezioni includono $BaSO_4$, $SrSO_4$, e $PbSO_4$, che sono *insolubili*, e Hg_2SO_4, Ag_2SO_4 e $CaSO_4$, che sono *leggermente solubili*
5. Lo ione perclorato (ClO_4^-) forma sali generalmente *solubili*. Il perclorato di potassio, $KClO_4$, è *leggermente solubile*.
Sali Insolubili
1. I solfuri (S^{2-}) sono di solito *insolubili*. Le eccezioni includono Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$, MgS, CaS, SrS e BaS.
2. Gli ossidi (O^{2-}) sono di solito *insolubili*. Le eccezioni includono Na_2O, K_2O, SrO, e BaO, che sono *solubili*, e CaO e MgO che sono *leggermente solubili*.
3. Gli idrossidi (OH^-) sono di solito *insolubili*. Le eccezioni includono NaOH, KOH, $Sr(OH)_2$, e $Ba(OH)_2$, che sono *solubili*, e $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ che sono *leggermente solubili*.
4. I cromati (CrO_4^{2-}) sono di solito *insolubili*. Le eccezioni includono Na_2CrO_4, K_2CrO_4, $(NH_4)_2CrO_4$, e $MgCrO_4$.
5 . I fosfati (PO_4^{3-}) e carbonati (CO_3^{2-}) sono di solito *insolubili*. Le eccezioni includono i sali di Na^+, K^+, e NH_4^+ .

4) FORMALISMO PER RAPPRESENTARE UN SOLIDO IONICO GENERICO: B*m*A*n*:

$\mathbf{B_mA_n(s)}$

Rappresentazione generale di un solido ionico.

B^{b+} = catione di carica *b*+
(Na^+, NH^{4+}, Ca^{2+} Hg_2^{2+}, Fe^{3+}, etc)

A^{a-} = anione di carica *a*-
(Cl^-, SCN^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, etc.)

m, *n*: interi *mb* - *na* = 0 (condizione di elettroneutralità del solido)

AgCl(s):	*m*=1, *n*=1
CaC_2O_4(s)	*m*=1, *n*=1
Hg_2Cl_2(s):	*m*=1, *n*=2
$Pb_3(PO4)_2$(s):	*m*=3, *n*=2

➢ Solubilità di B*m*A*n* = S_{BmAn} (moli/litro)

5) IL PROBLEMA GENERALE DELLA SOLUBILTA'

I. Sia data una soluzione S_x di composizione analitica esattamente definita e nota(non è escluso il caso in cui S_x è semplicemente l'acqua.
II. Sia dato un solido di formula generale B*m*A*n*(s).
III. La solubilità di B*m*A*n* in S_x si determina con un semplice esperimento in cui un eccesso di B*m*A*n* è equilibrato con un volume noto di soluzione S_x in modo da consentire la saturazione della soluzione.
IV. La solubilità di B*m*A*n* in S_x deriva da una successiva analisi della soluzione.
V. Sperimentalmente è facile constatare che :
la solubilità di B*m*A*n* (S_{BmAn}) dipende dalla composizione di Sx

I. Per un dato solido la solubilità può essere modificata variando la composizione della soluzione S_x.
II. Per un dato solido vi sono infiniti problemi di solubilità. Quando si parla della solubilità di un solido senza ulteriori specificazioni ci si riferisce alla solubilità in acqua (i.e. S_x = H_2O)

Esempi di differenti problemi di solubilità:

1. Calcolare la solubilità di AgCl in acqua.
2. Calcolare la solubilità di AgCl in 1 M HCl
3. Calcolare la solubilità di AgCl in 0.1 M NH_3
4. etc.
5. etc.

1) Perché la solubilità dipende dalla composizione di S_x ?

i. Primo step della dissoluzione di un sale ionico in acqua:

$$B_mA_n(s) \leftrightarrows m\,B^{b+}(aq) + nA^{a-}(aq) \qquad (1)$$

ii. Prodotto di solubilità (i.e. costante di equilibrio di (1)):

$$[B^{b+}]^m[A^{a-}]^n = K_{ps} \qquad (2)$$

iii. Compilazioni di prodotti di solubilità:

TABLE 60.1. Solubility products of the most important analytical precipitates at room temperature

Precipitate	Ionic product	L	p_L
$Ag[Ag(CN)_2]$	$[Ag^+]\cdot[Ag(CN)_2^-]$	$2\cdot10^{-12}$	11·7
Ag_3AsO_4	$[Ag^+]^3\cdot[AsO_4^{3-}]$	$1\cdot10^{-22}$	22·0
AgBr	$[Ag^+]\cdot[Br^-]$	$4{\cdot}1\cdot10^{-13}$	12·3
$AgBrO_3$	$[Ag^+]\cdot[BrO_3^-]$	$5\cdot10^{-5}$	4·3
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\cdot[CO_3^{2-}]$	$6\cdot10^{-12}$	11·2
$Ag_2C_2O_4$ (oxalate)	$[Ag^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$5\cdot10^{-12}$	11·3
$AgC_5H_9O_2$ (valerianate)	$[Ag^+]\cdot[C_5H_9O_2^-]$	$8\cdot10^{-5}$	4·1
$AgC_7H_5O_2$ (benzoate)	$[Ag^+]\cdot[C_7H_5O_2^-]$	$9{\cdot}3\cdot10^{-5}$	4·03
$AgC_7H_5O_3$ (salicylate)	$[Ag^+]\cdot[C_7H_5O_3^-]$	$1{\cdot}4\cdot10^{-5}$	4·85
AgCl	$[Ag^+]\cdot[Cl^-]$	$1{\cdot}1\cdot10^{-10}$	9·96
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2\cdot[CrO_4^{2-}]$	$2\cdot10^{-12}$	11·7
$Ag_2Cr_2O_7$	$[Ag^-]^2\cdot[Cr_2O_7^{2-}]$	$2\cdot10^{-7}$	6·7
$Ag_4Fe(CN)_6$	$[Ag^+]^4\cdot[Fe(CN)_6^{4-}]$	$1{\cdot}6\cdot10^{-41}$	40·8
AgI	$[Ag^+]\cdot[I^-]$	$1\cdot10^{-16}$	16
$AgIO_3$	$[Ag^+]\cdot[IO_3^-]$	$2\cdot10^{-8}$	7·7
Ag_2MoO_4	$[Ag^+]^2\cdot[MoO_4^{2-}]$	$3{\cdot}2\cdot10^{-11}$	10·5
AgOH	$[Ag^+]\cdot[OH^-]$	$2\cdot10^{-8}$	7·7
Ag_2S	$[Ag^+]^2\cdot[S^{2-}]$	$1{\cdot}6\cdot10^{-49}$	48·8
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\cdot[SO_4^{2-}]$	$6{\cdot}3\cdot10^{-5}$	4·2
AgSCN	$[Ag^+]\cdot[SCN^-]$	$4{\cdot}9\cdot10^{-11}$	10·3
$AgVO_3$	$[Ag^+]\cdot[VO_3^-]$	$1{\cdot}3\cdot10^{-10}$	9·9
Ag_2WO_4	$[Ag^+]^2\cdot[WO_4^{2-}]$	$5\cdot10^{-10}$	9·3
$Al(C_9H_6ON)_3$ (oxinate)	$[Al^{3+}]\cdot[C_9H_6ON^-]^3$	$5\cdot10^{-33}$	32·3
$Al(OH)_3$	$[AlO_3H_2^-]\cdot[H^+]$	$1{\cdot}6\cdot10^{-14}$	13·8
$AlPO_4$	$[Al^{3+}]\cdot[PO_4^{3-}]$	$1\cdot10^{-6}$	6
As_2S_3	$[As^{3+}]^2\cdot[S^{2-}]^3$	$4\cdot10^{-29}$	28·4
As_2S_5	$[As^{5+}]^2\cdot[S^{2-}]^5$	$1\cdot10^{-30}$	30
$BaCO_3$	$[Ba^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$	$7\cdot10^{-9}$	8·16
BaC_2O_4 (oxalate)	$[Ba^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$1{\cdot}7\cdot10^{-7}$	6·77
$BaCrO_4$	$[Ba^{2+}]\cdot[CrO_4^{2-}]$	$2\cdot10^{-10}$	9·7
$Ba(IO_3)_2$	$[Ba^{2+}]\cdot[IO_3^-]^2$	$6\cdot10^{-10}$	9·22
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]$	$1\cdot10^{-10}$	10
$Be(OH)_2$	$[Be^{2+}]\cdot[OH^-]^2$	$1\cdot10^{-20}$	20·0
$Bi(OH)_3$	$[Bi^{3+}]^2\cdot[OH^-]^3$	$2\cdot10^{-16}$	15·7
BiOCl	$[BiO^+]\cdot[Cl^-]$	$2\cdot10^{-9}$	8·7
$BiPO_4$	$[Bi^{3+}]\cdot[PO_4^{3-}]$	$3{\cdot}2\cdot10^{-20}$	19·5
Bi_2S_3	$[Bi^{3+}]^2\cdot[S^{2-}]^3$	$1{\cdot}6\cdot10^{-72}$	71·8
$CaCO_3$	$[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$	$1{\cdot}2\cdot10^{-8}$	7·92
CaC_2O_4 (oxalate)	$[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$2\cdot10^{-9}$	8·7
$CaC_4H_4O_6$ (tartrate)	$[Ca^{2+}]\cdot[C_4H_4O_6^{2-}]$	$7{\cdot}7\cdot10^{-7}$	6·11
CaF_2	$[Ca^{2+}]\cdot[F^-]^2$	$3{\cdot}4\cdot10^{-11}$	10·46

TABLE 60.1 *(contd.)*

Precipitate	Ionic product	L	p_L
$Ca(IO_3)_2$	$[Ca^{2+}]\cdot[IO_3^-]^2$	$6{\cdot}5\cdot10^{-7}$	6·19
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3\cdot[PO_4^{3-}]^2$	$1\cdot10^{-25}$	25
$CaSO_4$	$[Ca^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]$	$6{\cdot}1\cdot10^{-5}$	4·22
CdC_2O_4 (oxalate)	$[Cd^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$1{\cdot}1\cdot10^{-8}$	7·96
CdS	$[Cd^{2+}]\cdot[S^{2-}]$	$4\cdot10^{-29}$	28·4
$Ce_2(C_2O_4)_3$ (oxalate)	$[Ce^{3+}]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]^3$	$2{\cdot}6\cdot10^{-29}$	28·39
$Ce_2(C_4H_4O_6)_3$ (tartrate)	$[Ce^{3+}]^2\cdot[C_4H_4O_6^{2-}]^3$	$9{\cdot}7\cdot10^{-20}$	19·01
$Ce(IO_3)_3$	$[Ce^{3+}]\cdot[IO_3^-]^3$	$3{\cdot}5\cdot10^{-10}$	9·46
CuBr	$[Cu^+]\cdot[Br^-]$	$4{\cdot}1\cdot10^{-8}$	7·39
CuC_2O_4 (oxalate)	$[Cu^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$2{\cdot}9\cdot10^{-8}$	7·54
CuCl	$[Cu^+]\cdot[Cl^-]$	$1\cdot10^{-6}$	6
CuI	$[Cu^+]\cdot[I^-]$	$5\cdot10^{-12}$	11·3
$Cu(IO_3)_2$	$[Cu^{2+}]\cdot[IO_3^-]^2$	$1{\cdot}4\cdot10^{-7}$	6·85
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{2+}]\cdot[OH^-]^2$	$1{\cdot}4\cdot10^{-19}$	18·85
Cu_2S	$[Cu^+]^2\cdot[S^{2-}]$	$2\cdot10^{-47}$	46·7
CuS	$[Cu^{2+}]\cdot[S^{2-}]$	$8{\cdot}5\cdot10^{-45}$	44·07
CuSCN	$[Cu^+]\cdot[SCN^-]$	$1{\cdot}6\cdot10^{-11}$	10·80
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{3+}]\cdot[OH^-]^3$	$1\cdot10^{-30}$	30
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3$	$1{\cdot}1\cdot10^{-36}$	35·96
$Ga(OH)_3$	$[Ga^{3+}]\cdot[OH^-]^3$	$1\cdot10^{-35}$	35
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{2+}]\cdot[Br^-]^2$	$1{\cdot}3\cdot10^{-21}$	20·89
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{2+}]\cdot[Cl^-]^2$	$3{\cdot}1\cdot10^{-18}$	17·5
Hg_2CrO_4	$[Hg_2^{2+}]\cdot[CrO_4^{2-}]$	$2\cdot10^{-9}$	8·7
Hg_2I_2	$[Hg_2^{2+}]\cdot[I^-]^2$	$1{\cdot}2\cdot10^{-28}$	27·92
HgI_2	$[Hg^{2+}]\cdot[I^-]^2$	$3{\cdot}2\cdot10^{-29}$	28·5
HgO (+ H_2O)	$[Hg^{2+}]\cdot[OH^-]^2$	$1{\cdot}4\cdot10^{-26}$	25·9
HgS	$[Hg^{2+}]\cdot[S^{2-}]$	$4\cdot10^{-53}$	52·4
$In(OH)_3$	$[In^{3+}]\cdot[OH^-]^3$	$1\cdot10^{-33}$	33
$K[B(C_6H_5)_4]$	$[K^+]\cdot[B(C_6H_5)_4^-]$	$2{\cdot}25\cdot10^{-8}$	7·65
$KHC_4H_4O_6$ (bitartrate)	$[K^+]\cdot[HC_4H_4O_6^-]$	$3\cdot10^{-4}$	3·5
$K_2NaCo(NO_2)_6$	$[K^+]^2\cdot[Na^+]\cdot[Co(NO_2)_6^{3-}]$	$2\cdot10^{-11}$	10·7
K_2PtCl_6	$[K^+]^2\cdot[PtCl_6^{2-}]$	$1\cdot10^{-5}$	5
$La_2(C_2O_4)_3$ (oxalate)	$[La^{3+}]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]^3$	$2\cdot10^{-28}$	27·7
$La_2(C_4H_4O_6)_3$ (tartrate)	$[La^{3+}]^2\cdot[C_4H_4O_6^{2-}]^3$	$2\cdot10^{-19}$	18·7
$La(IO_3)_3$	$[La^{3+}]\cdot[IO_3^-]^3$	$5{\cdot}9\cdot10^{-10}$	9·23
$MgCO_3$	$[Mg^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$	$2\cdot10^{-4}$	3·7
MgC_2O_4 (oxalate)	$[Mg^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]$	$8{\cdot}6\cdot10^{-5}$	4·07
$Mg(C_9H_6ON)_2$ (oxinate)	$[Mg^{2+}]\cdot[C_9H_6ON)^-]^2$	$2{\cdot}5\cdot10^{-17}$	16·6
MgF_2	$[Mg^{2+}]\cdot[F^-]^2$	$7\cdot10^{-9}$	8·16
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{2+}]\cdot[NH^+]\cdot[PO_4^{3-}]$	$2{\cdot}5\cdot10^{-13}$	12·6
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{2+}]\cdot[OH^-]^2$	$1{\cdot}2\cdot10^{-11}$	10·92
$Mn(OH)_4$	$[Mn^{4+}]\cdot[OH^-]^4$	$1\cdot10^{-56}$	56

TABLE 60.1 *(contd.)*

Precipitate	Ionic product	L	p_L
$PbCO_3$	$[Pb^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$	13·48
PbC_2O_4 (oxalate)	$[Pb^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$	10·47
$PbCl_2$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$	$2 \cdot 10^{-4}$	3·7
$PbCrO_4$	$[Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$	13·75
PbF_2	$[Pb^{2+}] \cdot [F^-]^2$	$7 \cdot 10^{-9}$	7·5
PbI_2	$[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$	7·5
$Pb(IO_3)_2$	$[Pb^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-13}$	12·92
PbS	$[Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-29}$	29
$PbSO_4$	$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-8}$	8
Sb_2S_3	$[SbO^+]^2 \cdot [H_2S]^3$	$3 \cdot 10^{-27}$	26·5
$Sn(OH)_4$	$[SnO_3^{2-}] \cdot [H^+]^2 + H_2O$	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-33}$	32·1
$SrCO_3$	$[Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$	8·80
SrC_2O_4 (oxalate)	$[Sr^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]$	$5 \cdot 10^{-8}$	7·3
$Sr(IO_3)_2$	$[Sr^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	9·6
$SrSO_4$	$[Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$	6·56
$TlBr$	$[Tl^+] \cdot [Br^-]$	$4 \cdot 10^{-6}$	5·7
$TlBrO_3$	$[Tl^+] \cdot [BrO_3^-]$	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	4·07
$TlCl$	$[Tl^+] \cdot [Cl^-]$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	3·82
TlI	$[Tl^+] \cdot [I^-]$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$	7·55
$TlIO_3$	$[Tl^+] \cdot [IO_3^-]$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	5·66
Tl_2S	$[Tl^+]^2 \cdot [S^{2-}]$	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-23}$	22·35
TiO_3H_2	$[TiO^{2+}] \cdot [OH^-]^2$	$1 \cdot 10^{-30}$	30
$Ti(OH)_3$	$[Ti^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	$1 \cdot 10^{-35}$	35
$Th(IO_3)_4$	$[Th^{4+}] \cdot [IO_3^-]^4$	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-16}$	15·91
$ZnCO_3$	$[Zn^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$	$2 \cdot 10^{-8}$	7·7
ZnS	$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-23}$	23

iv. Gli equilibri collaterali del catione e dell'anione del sale, che dipendono dalla composizione della soluzione in cui esso è dissolto, influenzano la solubilità:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{1.Idrolisi di } B^{b+} \\ \text{2.Formazione di complessi fra } B^{b+} \\ \text{e un legante presente nella soluzione.} \\ \text{3.Ossidazione o riduzione di } B^{b+}\end{array}\right\}$$

$$B_mA_n(s) \leftrightarrows m\,B^{b+}(aq) + nA^{a-}(aq) \qquad (1)$$

$$\left\{\begin{array}{l}\text{1.Protonazione dell'anione} \\ \text{2.Formazione di complessi di } A^{a-} \\ \text{con cationi nella soluzione.} \\ \text{3.Ossidazine o riduzione di } A^{a-}\end{array}\right\}$$

v. Il calcolo generale della solubilità può diventare un problema complicato e richiede una conoscenza dettagliata della chimica del catione e dell'anione del sale (non solo del prodotto di solubilità).
vi. Tuttavia, in assenza di reazioni collaterali, la solubilità di un qualunque sale può essere calcolata dal suo prodotto di solubilità secondo lo schema generale presentato di seguito. Tale schema si applica spesso alla solubilità dei Sali ionici in acqua.

- Solubilità di $B_mA_n(s)$ in Acqua

1. Relazione fra la solubilità di $B_mA_n(s)$ e la concentrazione di equilibrio di

B^{b+} ($[B^{b+}]$)
e
A^{a-} $[A^{a-}]$

$$S_{BmAn} = \frac{[B^{b+}]}{m} = \frac{[A^{a-}]}{n} \qquad (1)$$

2. Se la reazione :

$$B_mA_n(s) \leftrightarrows m\,B^{b+} + nA^{a-} \qquad (2)$$

è la sola reazione che ha luogo, allora si ha all'equilibrio nella soluzione satura :

$$\left(\begin{array}{ll} [B^{b+}]^m[A^{a-}]^n = K_{ps} & \text{(I)} \\ n\,[B^{b+}] = m\,[A^{a-}] & \text{(II)} \end{array}\right)$$

Le equazioni (I) e (II) costituiscono un sistema di due equazioni nelle incognite $[B^{b+}]$ e $[A^{a-}]$ alla cui soluzione è ricondotto il calcolo della solubilità del sale $B_mA_n(s)$ in acqua sotto le presenti assunzioni.

Dall'eq.(II) si ha :

$$[A^{a-}] = \frac{n}{m}[B^{b+}] \qquad (3)$$

e sostituendo la (3) nella (II) si ha :

$$[B^{b+}]^m\left(\frac{n}{m}[B^{b+}]\right)^n = K_{ps} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[B^{b+}] = (K_{ps})^{\frac{1}{m+n}} \times \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m+n}} \qquad \textbf{(4)}}$$

Infine sostituendo la **(4)** nella **(3)** :

$$[A^{a-}] = \frac{n}{m}[B^{b+}] = \frac{n}{m}(K_{ps})^{\frac{1}{m+n}} \times \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m+n}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[A^{a-}] = (K_{ps})^{\frac{1}{m+n}} \times \left(\frac{m}{n}\right)^{-\frac{m}{m+n}} \qquad \textbf{(5)}}$$

Secondo la nostra definizione, la solubilità è quindi data da:

$$S_{BmAn} = \frac{[B^{b+}]}{m} = \frac{[A^{a-}]}{n} = \frac{1}{m}(K_{ps})^{\frac{1}{m+n}}\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m+n}} = \frac{(K_{ps})^{\frac{1}{m+n}}}{m^{\frac{m}{m+n}}\,n^{\frac{n}{m+n}}} \qquad (6)$$

La (6) può essere riarrangiata in una forma più agevole da ricordare, elevando entrambi i membri ad *m+n :*

$$(S_{BmAn})^{m+n} = \frac{(K_{ps})}{m^m n^n} \qquad (7)$$

L'eq.(7) completamente risolve il presente problema, e può essere esplicitamente scritta per sali

BA , BA_2 e B_2A che sono i più comuni :

$$m = n = 1 : \qquad S_{BA} = (K_{ps})^{1/2} \qquad (8)$$

$$m = 1 , n = 2 : \; S_{BA2} = (K_{ps})^{1/3}/(2)^{2/3} = 0.63\,(K_{ps})^{1/3} \qquad (9)$$

$$m = 2 , n = 1 : S_{B2A} = (K_{ps})^{1/3}/(2)^{2/3} = 0.63\,(K_{ps})^{1/3} \qquad (10)$$

- ESEMPI:

1) **Per il cloruro di argento si ha:**

$$S_{AgCl} = (K_{ps})^{1/2} = (1.8*10^{-10})^{1/2} = 1.3*10^{-5}\ M.$$

2) **La solubilità del cloruro mercuroso Hg_2Cl_2 (s) (calomelano : $Hg_2Cl_2(s) \leftrightarrows Hg_2^{+} + 2Cl^{-}$) è :**

$$S_{Hg2Cl2} = 0.63(K_{ps})^{1/3} = 0.63\,(1.6*10^{-18})^{1/3} = 7.4*10^{-7}\ M$$

1) **Ancora, per il cromato di argento , Ag_2CrO_4 si ha :**

$$S_{Ag2CrO4} = 0.63\,(K_{ps})^{1/3} = 0.63*(2.0*10^{-12}) = 7.9*10^{-5}\ M.$$

-Solubilità di B*m*A*n*(s) in Soluzioni del Catione Comune, B^{b+}

1) Se si può assumere che nella soluzione Sx vi è già presente una concentrazione analitica del catione metallico, $°C_B$, tale che la concentrazione del catione proveniente dalla dissoluzione del sale sia trascurabile cioè se vale la condizione:

$$[B^{b+}] \sim °C_B >> [A^{a-}]$$

allora la solubilità del sale può essere ottenuta dalla semplice relazione:

$$(^{\circ}C_B)^m \times [A^{a-}]^n = K_{ps}$$

$$\Downarrow$$

$$S_{BmAn} = \frac{1}{n}\left(\frac{(K_{ps})^{1/n}}{(^{\circ}C_B)^{m/n}}\right)$$

- Nota che la solubilità di un sale in una soluzione del catione comune diminuisce all'aumentare di $^{\circ}C_B$. Tale diminuzione di solubilità è nota come effetto del catione comune).
  - Per esempio la solubilità di AgCl in una soluzione che fosse 1 M in $AgNO_3$ sarebbe solo pari a K_{ps} M (e cioè $10^{-9.8}$ M) mentre la sua solubilità in acqua è $(Kps)^{1/2}$ (e cioè $10^{-4.9}$ M).

Solubilità di $B_mA_n(s)$ in Soluzioni dell'Anione Comune, A^{a-}

1) Se si può assumere che nella soluzione Sx vi è già presente una concentrazione analitica dell'anione, $^{\circ}C_A$, tale che la concentrazione dell'anione proveniente dalla dissoluzione del sale sia trascurabile cioè se vale la condizione:

$$[A^{a-}] \sim {}^{\circ}C_A >> [B^{b+}]$$

Allora la solubilità del sale può essere ottenuta dalla semplice relazione:

$$[B^{b+}]^m (^{\circ}C_A)^n = K_{ps}$$

$$\Downarrow$$

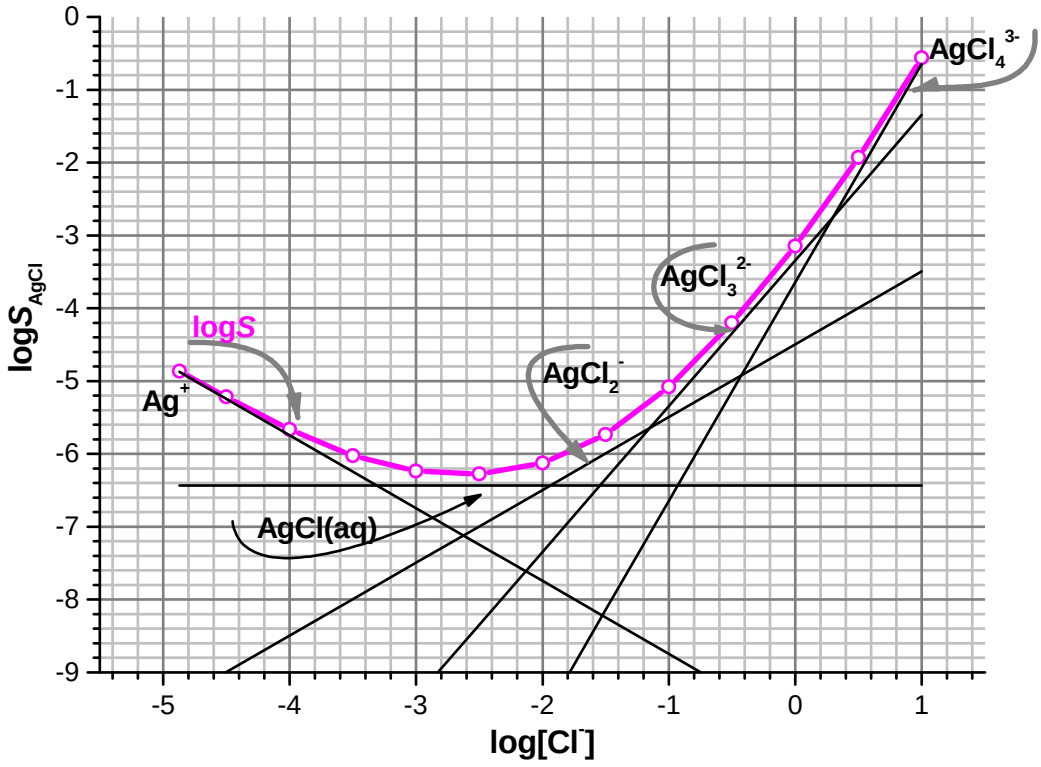
$$S_{BmAn} = \frac{1}{m}\left(\frac{(K_{ps})^{1/m}}{(^{\circ}C_A)^{n/m}}\right)$$

- Nota che la solubilità di un sale diminuisce se nella soluzione è già presente una concentrazione dell'anione costituente il sale (effetto dell'anione comune).

- La solubilità dell'argento cloruro in una soluzione 1 M di HCl sarebbe solo pari a K_{ps} (cioè $10^{-9.8}$ M).

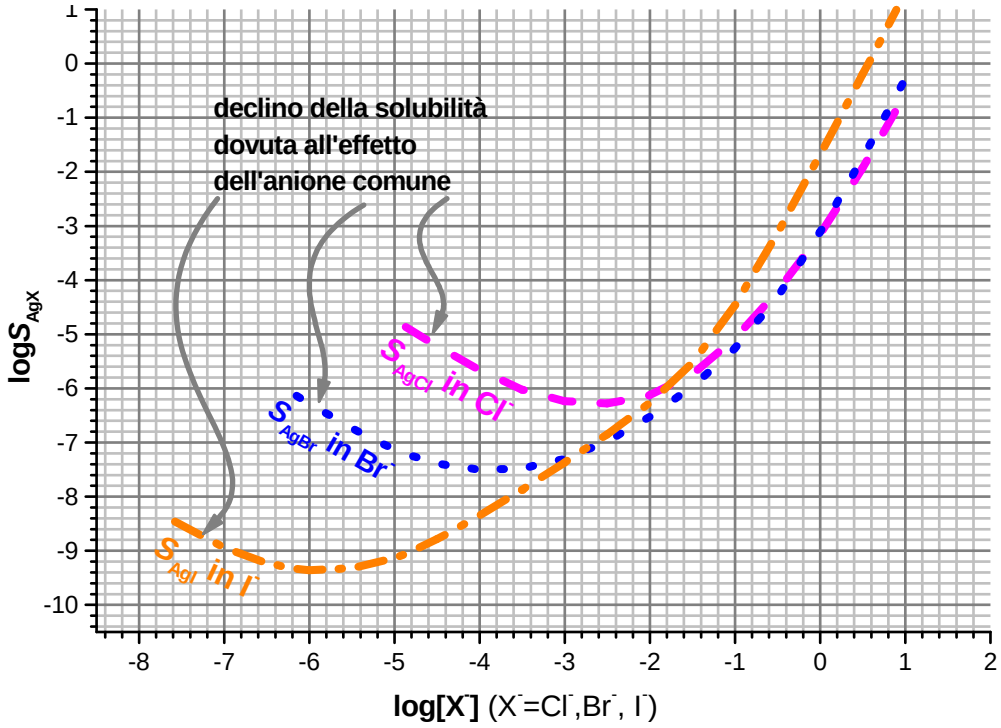
Nota bene che quanto è detto è basato sull'assunzione che non vi siano reazioni collaterali del catione e/o dell'anione. Se questo non è il caso (come spesso accade) i risultati ottenuti sulla base di questa semplice descrizione possono essere molto diversi dalla reale solubilità del sale.

- Ciò è dimostrato dal seguente grafico che mostra la solubilità dell'argento cloruro in funzione della concentrazione del cloruro nella soluzione:



La formazione di complessi dell'argento con il cloruro produce un aumento di solubilità ad alte concentrazioni di cloruro (il che è giusto l'opposto di quello che sarebbe previsto sulla base dell'effetto del catione comune!)

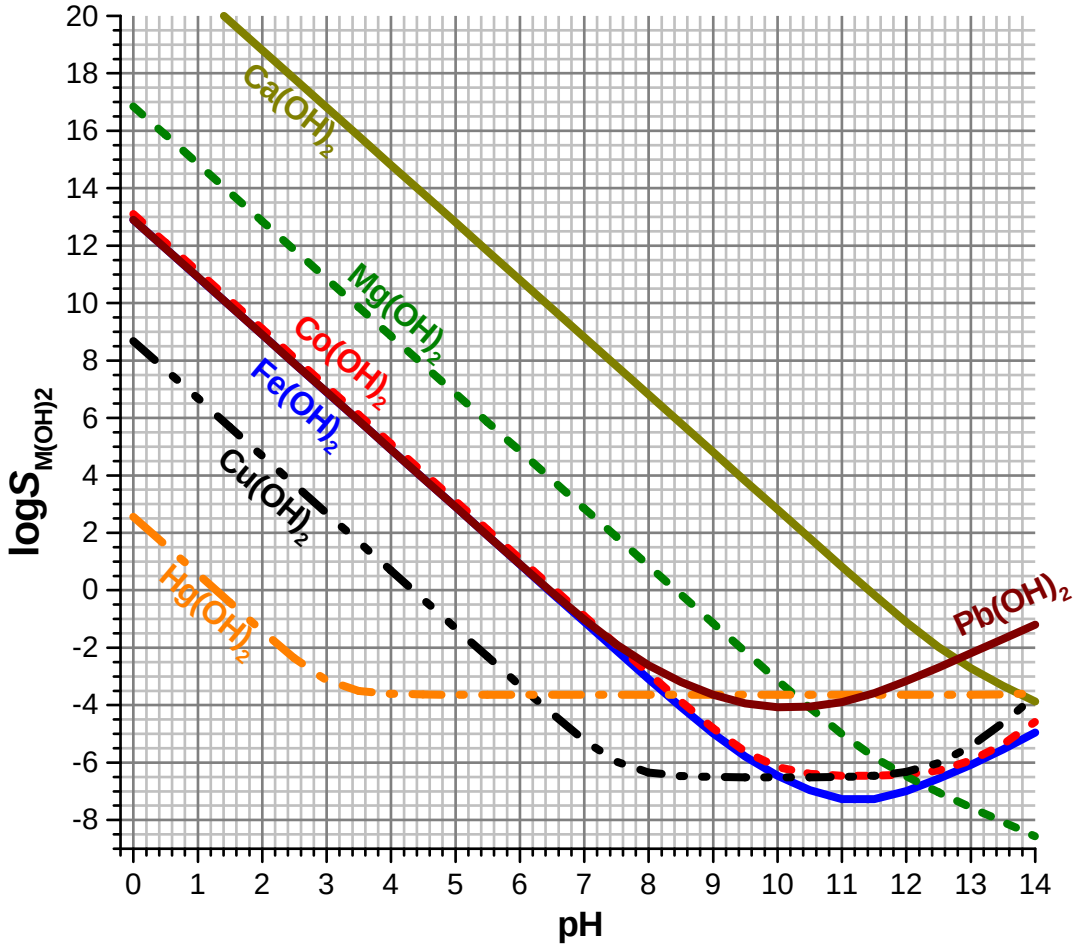
La figura seguente mostra che l'effetto è del tutto generale:



La solubilità di AgCl, AgBr e AgI aumentano se nella soluzione sono presenti concentrazioni elevate rispettivamente di cloruro, bromuro o ioduro.

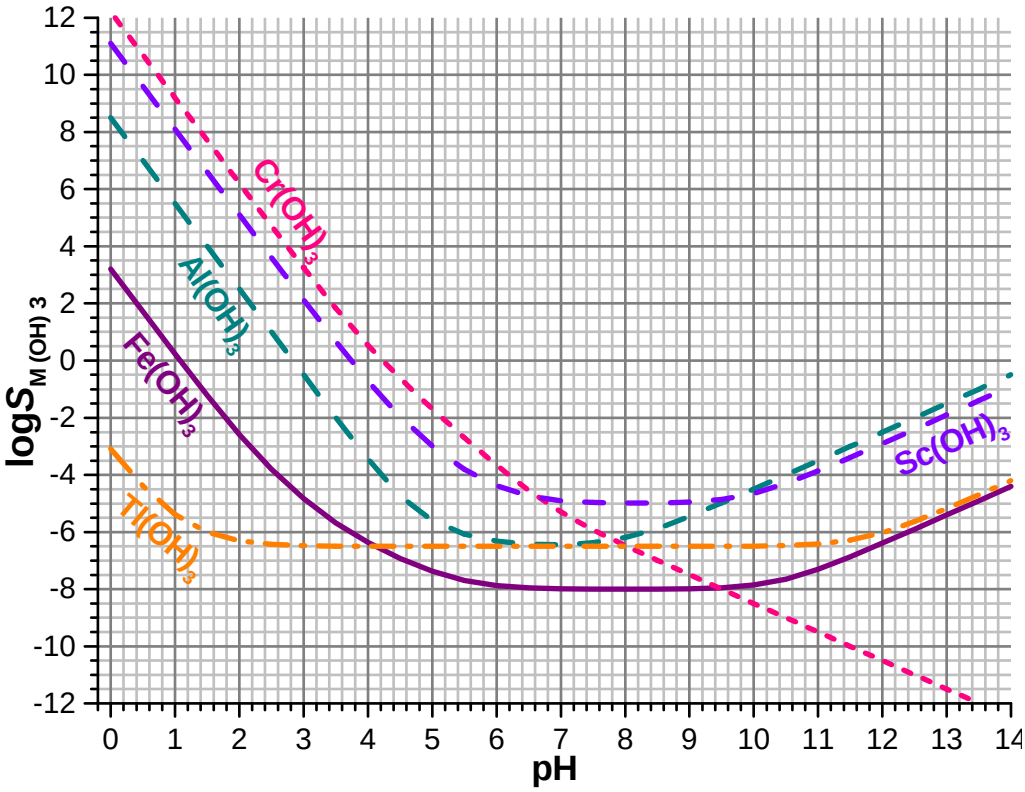
- In maniera completamente analoga la solubilità degli idrossidi quasi invariabilmente aumenta se nella soluzione è presente un eccesso di base forte(i.e. eccesso di OH^-):

Ciò è dimostrato figura seguente:



nella

Nota che tutti gli idrossidi si sciolgono in acidi ma solo alcuni raggiungono solubilità elevate in eccesso di alcali (questi ultimi sono detti anfoteri).
Nota ancora che l'aumento di solubilità degli idrossidi in ambiente alcalino è dovuto
alla formazione di idrossocomplessi anionici del metallo.
Nota ancora che la solubilità degli idrossidi dei metalli diminuisce all'aumentare della carica del catione come si può evincere dal confronto fra la figura precedente e quella che segue:



TITOLAZIONI DI PRECIPITAZIONE

Se $B_mA_n(s)$ è un sale poco solubile del catione B^{b+} e dell'anione A^{a-}, allora l'addizione di una soluzione del catione B^{b+} ad una soluzione che contiene l'anione A^{a-} (o viceversa) risulta nella formazione di un precipitato; e condizioni possono spesso essere stabilite sotto cui la precipitazione è semplicemente descritta dalla reazione :

$$m\,B^{b+} + n\,A^{a-} \leftrightarrows B_mA_n(s) \qquad K = K_{ps}^{-1} \qquad \textbf{(B10)}$$

Si può pensare di sviluppare una titolazione intorno ad una reazione di precipitazione se:

1) Il prodotto di solubilità del sale è sufficientemente basso
2) Il solido ha una definita e nota stechiometria.
3) L'equilibrio di formazione del precipitato è rapido
4) Esiste un modo per rivelare il punto di fine della titolazione.

In pratica poche reazioni di precipitazione soddisfano accettabilmente questi requisiti e quindi a fronte di un gran numero di reazioni di formazione di precipitato note vi sono comparativamente pochi metodi per titolazione basati su reazioni di precipitazione.

Come risultato di questo stato di cose solo un limitato numero di titolazioni di precipitazione sono di uso corrente, e, fra queste, il posto di primo piano è tenuto dai metodi argentimetrici (o argentometrici). I metodi argentimetrici sono basati sull'uso di una soluzione standard di $AgNO_3$ come titolante, e sono usati per la determinazionte di anioni che formano sali insolubili con Ag^+ , *i.e.* alogenuri, tiocianato, ossalato e meno frequentemente fosfato e arseniato. All'inverso, l'argento può essere determinato con una soluzione standard di uno di questi anioni, di solito una soluzione standardizzata di KSCN. Ciò consente di eseguire i metodi argentimetrici, oltre che nella normale forma diretta, anche in una forma indiretta.

Nelle titolazioni argentimetriche indirette un volume misurato, e leggermente in eccesso, di soluzione standard di $AgNO_3$ è aggiunto al campione contenente l'anione da determinare. L'anione è completamente precipitato a causa della presenza di un eccesso di Ag^+, anche quando il suo sale di argento non ha un prodotto di solubilità molto basso. La retrotitolazione dell'Ag^+ in eccesso nella soluzione, dopo la precipitazione dell'analita, con una soluzione standard di KSCN, consente di calcolare la concentrazione dell'analita dalla differenza fra l'argento totale aggiunto e l'eccesso che permane nella soluzione dopo la precipitazone. Le titolazioni argentimetriche indirette consentono risultati accurati anche per la determinazione di anioni i cui sali di argento sono relativamente solubili.

ARGENTIMETRIA

1) Le reazioni argentimetriche più comuni sono basate sulla semplice reazione primaria :

$$Ag^+ + A^- = AgA(s) \qquad (30)$$

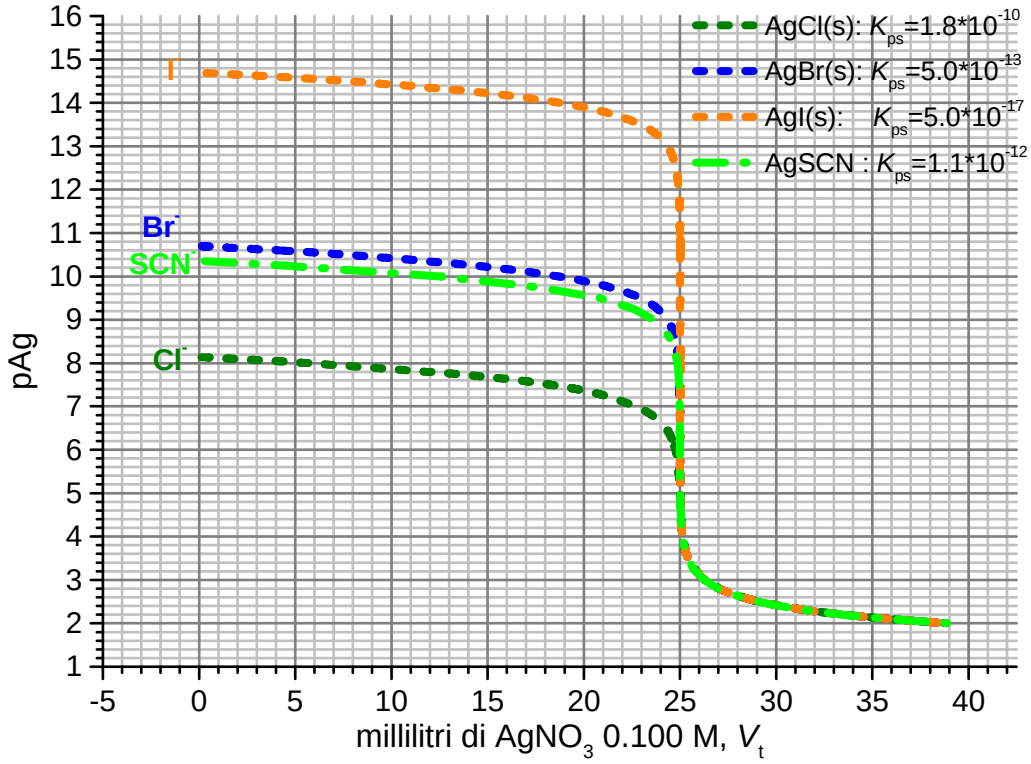
la cui costante di equilibrio è :

$$\frac{1}{[Ag^+][A^-]} = \frac{1}{K_{ps}} \qquad (40)$$

2) La soluzione titolante è una soluzione 0.100 M di $AgNO_3$
3) La curva di titolazione è costituita dal grafico che riporta pAg in funzione del volume di titolante aggiunto.
4) Il pAg al punto equivalente si calcola facilmente dalla (40) tenendo presente che al punto equivalente la concentrazione dell'argento e quella dell'anione titolato hanno uguali concentrazioni. Quindi:

$$[Ag^+]_{eq} = \sqrt{K_{ps}}$$

- Esempio di curve di titolazione argentimetriche:



Titolazioni argentimetriche di 100 ml di soluzioni 0.025 M di cloruro, bromuro, ioduro e tiocianato con soluzione standard 0.100 M di $AgNO_3$.

5) Al punto equivalente di una titolazione argentimetrica vale la relazione:

$$°C_{Ag}V_{eq} = °C_{A}V_{0}$$

Che consente di calcolare il numero di moli (o concentrazione) dell'anione A^- dalla concentrazione nota dell'argento nitrato usato nella titolazione:

DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI FINE DI UNA TITOLAZIONE ARGENTIMETRICA

1) Metodo di Mohr : Titolazioni argentimetriche dirette che usano cromato di potassio, K_2CrO_4, come indicatore.

2) Metodo di Fajans : Titolazioni argentimetriche dirette in cui viene usato un particolare tipo di indicatori detti
indicatori di adsorbimento.

3) Metodo di Volhard: Titolazioni argentimetriche indirette in cui l'anione, generalmente un alogenuro, è precipitato con un eccesso noto di soluzione standard di $AgNO_3$. L'Ag^+ residuo è quindi determinato in ritorno con una soluzione standard di KSCN. Il punto di fine della retrotitolazione dell'Ag^+ con SCN^- è messo in evidenza dall'apparire nella soluzione della colorazione rossa del complesso del tiocianato con Fe^{3+}, che è aggiunto alla soluzione come indicatore

1) METODO DI MOHR(cloruri)

- In questo metodo l'indicatore è una soluzione al 5% di K_2CrO_4 che viene aggiunta alla soluzione titolata che viene aggiunt in ragione di 1 ml ogni 50 ml di soluzione titolata.
- La logica del metodo è che l'aggiunta di $AgNO_3$ alla soluzione titolata contenente cloruro produce prima la formazione di un precipitato bianco di AgCl(s) ($K_{ps} = 1.8*10^{-10}$) e quindi successivamente un precipitato di colore rosso di Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1.3*10^{-12}$).

- La concentrazione del cromato (CrO_4^{2-}) nella soluzione titolata determina la differenza fra il punto di arresto e il punto equivalente della titolazione (e quindi l'errore sistematico di titolazione).
- Teoricamente la precipitazione del cromato di argento inizia quando la concentrazione di Ag^+ nella soluzione ha raggiunto un valore di:

$$[Ag^+] = \left(\frac{K_{ps}^{Ag2CrO4}}{[CrO_4^{2-}]} \right)^{1/2}$$

Affinché la precipitazione del cromato inizi esattamente al punto equivalente, cioè quando:

$$[Ag^+]_{eq} = \sqrt{K_{ps}^{Agcl}}$$

deve verificarsi la relazione:

$$\left(K_{ps}^{AgCl}\right)^{1/2} = \left(\frac{K_{ps}^{Ag2CrO4}}{[CrO_4^{2-}]} \right)^{1/2}$$

$$\Downarrow$$

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{K_{ps}^{Ag2CrO4}}{K_{ps}^{AgCl}} \right) = \frac{1.3*10^{-12}}{1.8*10^{-10}} = 0.007\ M$$

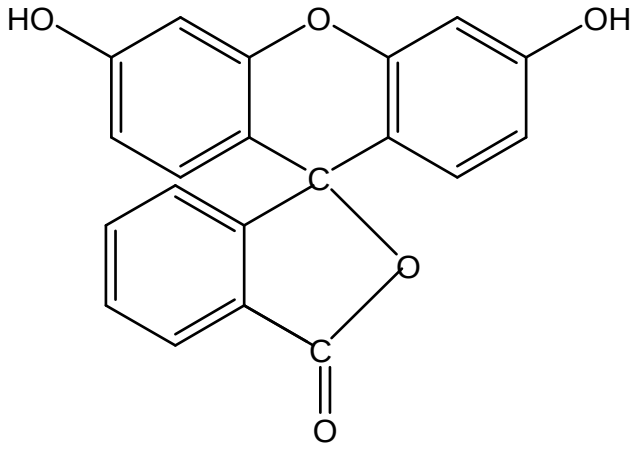
- Se la concentrazione del cromato nella soluzione durante la titolazione eccede 0.007 M la titolazione verrà arrestata prematuramente (errore in difetto sul cloruro); per contro se si usa una concentrazione di cromato più bassa di 0.07 M allora il punto equivalente sarà superato(errore in eccesso sul cloruro).
- Il metodo di Mohr non può essere usato per bromuro e ioduro! Infatti, con un ragionamento analogo a quello svolto sopra per il cloruro, si può vedere che per arrestare la titolazione ragionevolmente vicino al punto equivalente nel caso di bromuro e ioduro sarebbero necessarie concentrazioni indesiderabilmente alte di cromato. Nota,fra l'altro, che il cromato impartisce alla soluzione una netta colorazione gialla già a concentrazioni relativamente basse e la rivelazione del colore rosso dell'argento cromato diventa sempre più difficile all'aumentare della concentrazione di cromato.
- Durante l'esecuzione del metodo di Mohr occorre mantenere nella soluzione un pH non inferiore a 7, in quanto a pH più bassi il cromato viene protonato ad $HCrO_4^-$ e ciò conduce ad un ritardo della precipitazione di Ag_2CrO_4 (ciò è descritto dicendo che si verifica una

perdita di sensibilità dell'indicatore in soluzioni acide). Il pH delle soluzioni acide è se necessario aggiustato prima della titolazione con sodio bicarbonato o borace.

- Durante l'esecuzione del metodo di Mohr una temperatura superiore a 20°C non è desiderabile poiché provoca analogamente una diminuzione di sensibilità dell'indicatore.

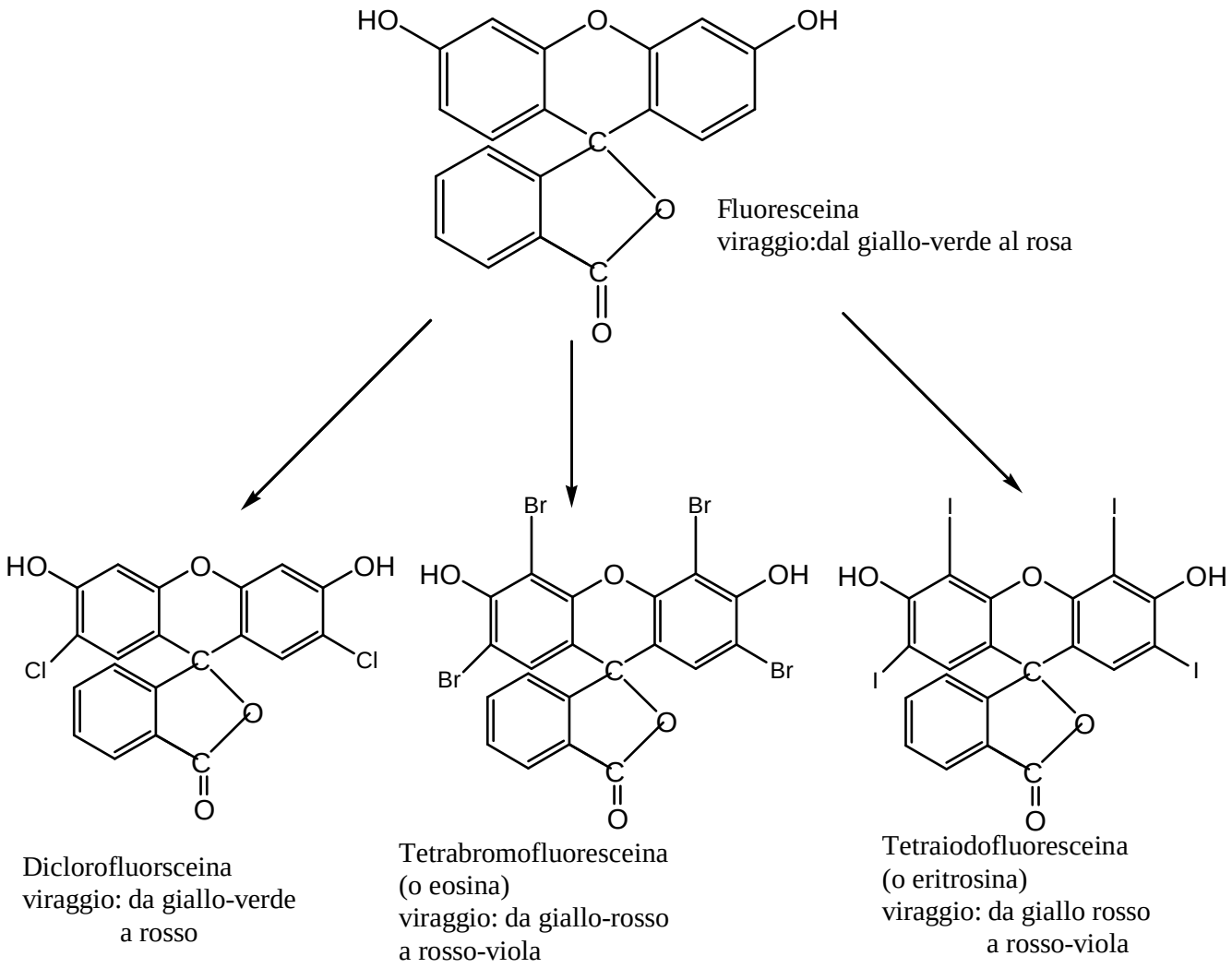
2) -Metodi di Fajans

- Il metodo di Fajans è basato sull'uso della fluoresceina e suoi derivati che sono detti indicatori di adsorbimento. La fluoresceina corrisponde alla struttura:



Fluoresceina (il primo indicatore di adsorbimento)

- Derivati della fluoresceina sono preparati per sostituzione di vari gruppi sul cromoforo della fluoresceina:



- La fluoresceina è un acido debole (pK_a ~ 7), e la sua struttura elettronica è assai flessibile e deformabile. Il fluoresceinato di argento è un sale poco solubile (*K*ps ~ 10^{-8}) di colore rosa mentre in soluzione la fluoresceina è di colore giallo/verde. Fajans notò che se la titolazione del cloruro con l'argento veniva eseguita in presenza di fluoresceina, in soluzione neutra o leggermente alcalina, il precipitato di AgCl(s) si colorava in rosa, quando le particelle di AgCl(s) acquisivano una carica positiva (cioè immediatamente dopo il punto equivalente). Egli intepretò il cambiamento di colore, postulando che gli ioni fluoresceinato, carichi negativamente, andavano a costituire un secondo strato di carica negativa, intorno alle particelle di AgCl(s), che divenivano cariche positivamente a seguito dell'adsorbimento di Ag^+ dopo il punto equivalente. Prima del punto equivalente lo ione fluoresceinato non interagisce col precipitato poiché esso è carico negativamente (adsorbimento di cloruro sul precipitato). A riprova che è lo ione fluoresceinato la causa dell'effetto notato, e non la fluoresceina indissociata, si può menzionare il fatto che vi è una graduale perdita di sensibilità dell'indicatore al diminuire del pH.
- La perdita di sensibilità della fluoresceina a bassi pH ne impedisce l'uso in soluzioni acide. Alcuni derivati della fluoresceina possono invece essere usati anche a pH relativamente bassi

  - dicloro(R)fluoresceina può essere adoperata fino a pH ≅ 4 (tampone acido acetico/acetato)
  - tetrabromofluoresceina (o *eosina*) anche in acido nitrico diluito
  - tetraiodofluoresceina(o *eritrosina*) anche in ambiente molto acido (ma non è quasi mai usata poiché dà viraggi prematuri).

3) Metodo di Volhard.

- Il metodo di Volhard è una titolazione argentimetrica indiretta e richiede l'uso di due soluzioni standard:
    1. Una soluzione 0.100 M di $AgNO_3$
    2. Una soluzione 0.100 M di KSCN (Tiocianato di potassio).
- Esso consiste nell'aggiunta alla soluzione titolata, contenente l'anione da determinare A^- di un eccesso noto di soluzione standard di $AgNO_3$ in modo da provocare la preprecipitazione quantitativa di AgA(s):

$$Ag^+ + A^- = AgA(s) \qquad (1)$$

- L'argento non cosumato dalla reazione di precipitazione (1) è quindi determinato in ritorno titolando con la soluzione standard di tiocianato di potassio e il numero di moli di A^- nel campione determinato per differenza fra il numero di moli di argento aggiunti e quelli determinati nella soluzione durante la titolazione con la soluzione standard di tiocianato.
- Nel metodo di Volhard (cioè durante la titolazione di ritorno dell'argento con tiocianato) viene usato come indicatore una soluzione al 5% di allume ferrino($FeNH_4(SO_4)_2$) in ragione di 3-4 ml ogni 50 ml di soluzione titolata. Ciò realizza in soluzione una concentrazione di circa 0.015 M di Fe^{3+} nella soluzione.
- La titolazione è arrestata quando si osserva in soluzione una colorazione rossa.
- Durante la titolazione dell'argento con il tiocianato si ha la precipitazione di AgSCN(s,bianco) e la concentrazione di SCN^- permane a valori molto bassi fino al punto equivalente. Un leggero eccesso di titolante dopo il punto equivalente provoca la reazione di formazione di complesso fra il Fe(III) e il tiocianato:

$$Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+} \qquad \beta_1 = 1.4*10^2$$

- Il complesso $FeSCN^{2+}$ che è di colore rosso è responsabile del colore della soluzione.
- L'uso di Fe^{3+} come indicatore ha una fondamentale conseguenza: Il metodo di Volhard deve essere eseguito in soluzioni molto acide per evitare la precipitazione del molto insolubile idrossido di ferro (0.1-1.6 M HNO_3).
- La titolazione dell'argento in ritorno viene eseguita in presenza del precipitaton di AgA(s). Nel caso del cloruro la reazione di <<metatesi>>:

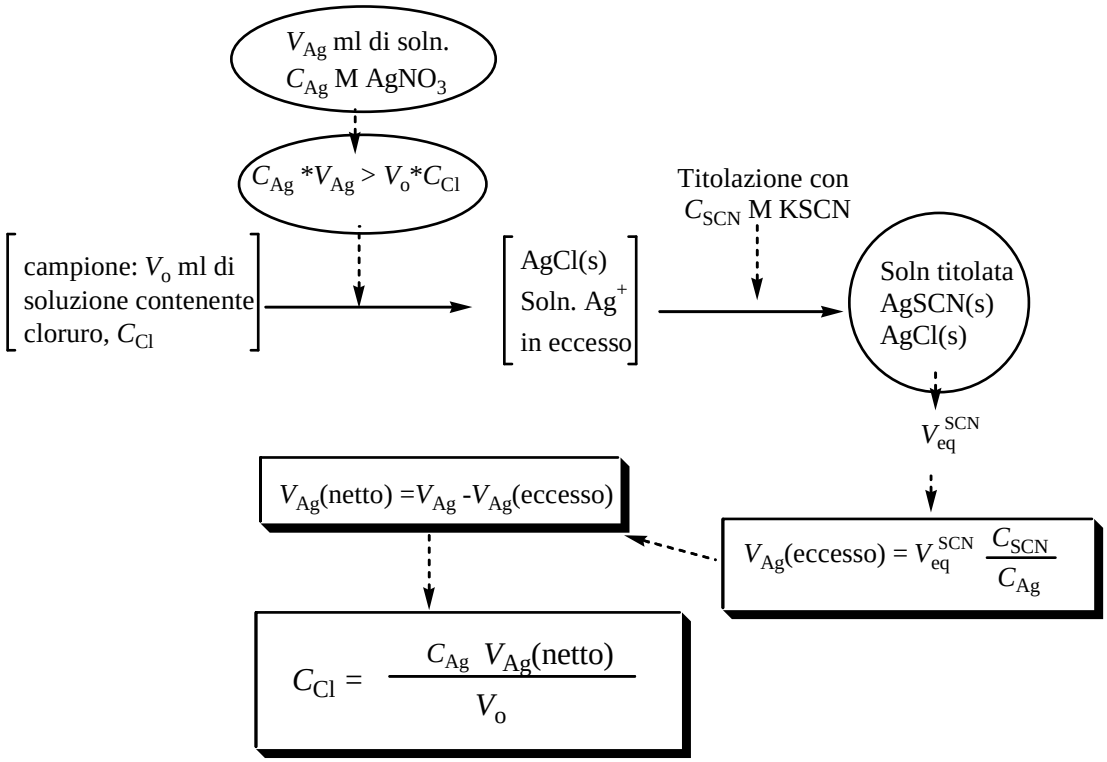
$$AgCl(s) + SCN^- = AgSCN(s) + Cl^- \qquad K = \frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \left(\frac{K_{ps}^{AgCl}}{K_{ps}^{AgSCN}}\right) = \frac{1.8*10^{-10}}{1.0*10^{-12}} = 180$$

Può provocare la ridissoluzione del precipitato: ciò è evitato aggiungendo nitrobenzene o etere etilico alla soluzione. Il solvente organico è adsorbito sul precipitato ed evita la reazione di metatesi. Nell'analisi di ioduro e bromuro con il metodo di Volhard la reazione di metatesi non costituisce un problema grazie alla minore solubilità di AgBr e AgI.

- Nella determinazione dello ioduro con il metodo di Volhard l'indicatore deve essere aggiunto dopo l'argento nitrato per evitare l'ossidazione dello ioduro da parte del ferro(II)):

$$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- = 2\ Fe^{2+} + I_2 \qquad \Delta E° = 0.23\ V$$

- Il seguente schema descrive i calcoli necessari durante la titolazione del cloruro con il metodo di Volhard:



Calcolo della concentrazione di cloruro incognita dopo la titolazione di Volhard.

SPETTROFOTOMETRIA UV-VIS

1.1 INTRODUZIONE

La spettroscopia ottica comprende i metodi sviluppati per l'investigazione della materia con l'ausilio della radiazione elettromagnetica che può essere generata dal sistema stesso o che può essere portata dall'esterno a interagire con il sistema. La spettrometria misura i fenomeni che ne risultano e procura dati che forniscono informazioni sul sistema.
In una variante della spettroscopia, al campione in studio è fornita energia (per riscaldamento o altrimenti) e ciò risulta nella sua evaporazione, dissociazione delle sue molecole in atomi e radicali. Una parte dell'energia assorbita può essere restituita sotto forma di radiazione elettromagnetica che è opportunamente quantificata per dedurre informazioni sulla composizione del campione o di altra natura. Questo gruppo di metodi spettroscopici è conosciuto come *spettroscopia di emissione*.
In alternativa il campione sotto analisi può essere irradiato con radiazione da una sorgente esterna che interagisce con il sistema. L'interazione della radiazione con la materia può risultare in un ampio range di fenomeni ben conosciuti che comprendono riflessione , rifrazione , diffusione.. etc. Di particolare rilievo per l'analisi chimica sono 1) l'assorbimento della radiazione da parte del campione, che opportunamente quantificato sfocia in un ampio gruppo di metodi che costituiscono complessivamente la *spettroscopia di assorbimento* e 2) l'emissione secondaria o *luminescenza*, che è il fenomeno per cui parte della radiazione assorbita è riemessa di nuovo come radiazione elettromagnetica più o meno modificata. I fenomeni di luminescenza sono subclassificati come, *fluorescenza*, nel caso in cui la riemissione avviene immediatamente dopo l'assorbimento, e *fosforescenza* che è una sorta di luminescenza ritardata in cui la riemissione avviene su una scala dei tempi di molti ordini di grandezza più lunga della fluorescenza. La fluorescenza è di gran lunga il fenomeno più utile agli scopi analitici e i metodi che derivano dalla quantificazione della radiazione fluorescente sono raccolti sotto il termine fluorimetria.
In quel che segue noi siamo principalmente interessati alla spettroscopia di assorbimento ultravioletto (UV) e visibile (VIS) ma gran parte della discussione iniziale è di carattere piuttosto generale e può essere trasferita mutatis mutandis ad altri settori della spettroscopia ottica.
Spettroscopia di assorbimento UV-VIS è lo studio dei fenomeni connessi all'assorbimento da parte di un campione di radiazione corrispondente alle regioni UV-VIS dello spettro della radiazione elettromagnetica. La regione UV-VIS è solo una sottile regione dello spettro della radiazione elettromagnetica come è mostrato nella Fig.1.
La radiazione elettromagnetica di diverse regioni dello spettro può avere effetti distintamente differenti durante la sua interazione con la materia benchè la natura della radiazione elettromagnetica resti la stessa da un estremo all'altro dello spettro. Infatti secondo le moderne vedute la radiazione elettromagnetica è sempre costituita di particelle, i fotoni. Tuttavia i fotoni costituenti la radiazione possono avere energie largamente variabili. Allora la radiazione è classificata in base all'energia dei fotoni costituenti. Nella Fig.1 l'energia dei fotoni cambia con continuità da 10^{-6}Kcal/mole per la radiazione di bassa energia (onde radio) a 10^{8} Kcal/mol per la radiazione di alta energia (raggi γ). Su un piano pratico questa drammatica variazione dell'energia della radiazione comporta che un vasto ed eterogeno gruppo di strumenti e tecniche debbano essere impiegati per la generazione, la misurazione e in generale per la manipolazione della radiazione. E' così che risulta conveniente dividere lo spettro della radiazione elettromagnetica in regioni che comprendono radiazioni che possono essere manipolate in maniera simile. La maniera in cui ciò è fatto e i nomi attribuiti alle varie regioni sono mostrati nella Fig.1: ovviamente non vi può essere una netta distinzione fra una regione e l'altra e i loro limiti sono posti in maniera elastica.

Occorre tuttavia realizzare che i fotoni non sono particelle nel senso classico o newtoniano del termine bensì particelle in senso quantistico. Secondo la fisica quantistica un fotone che appare nello

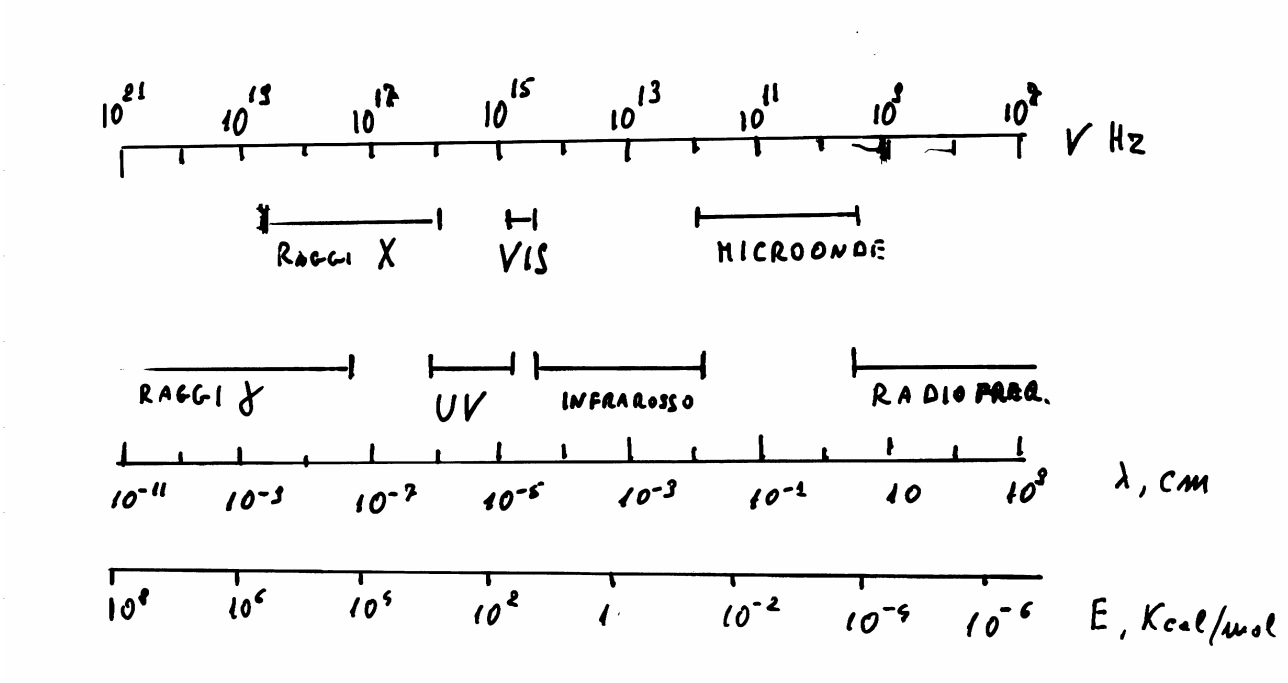


Fig.1- Spettro della radiazione elettromagnetica.

spazio emette un'onda sferica, rappresentata come un campo elettrico e magnetico oscillante, che si propaga nello spazio. Le variazioni del campo elettrico e magnetico sia nello spazio che nel tempo sono periodiche e descrivibili mediante funzioni seno e coseno come si vede nella Fig.2. Si può notare che i vettori campo elettrico e campo magnetico restano sempre fra loro perpendicolari.

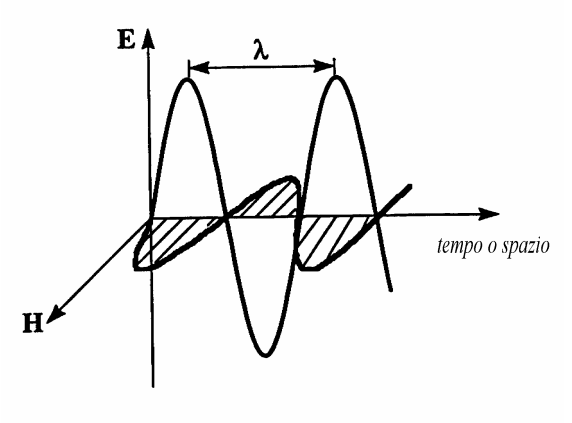


Fig.2- Radiazione elettromagnetica : E è il campo elettrico e H il campo magnetico.

L'onda emessa da un fotone è, come qualunque onda, dotata di una lunghezza d'onda, di solito indicata con λ e che è espressa in qualunque conveniente unità di lunghezza . Secondo un uso consolidato l'Angstrom (1 A $=10^{-10}$ m) è usato per i raggi-X, il nanometro (1 nm = 10^{-9} m) nella regione dell'UV-VIS e il micrometro (1 μm = 10^{-6} m) per lunghezze d'onda corrispondenti all'infrarosso). La frequenza ν (di norma espressa in Hertz) può in alternativa ed equivalentemente

essere usata per caratterizzare l'onda associata ad un fotone. Infatti per le onde elettromagnetiche λ e ν sono sempre relazionate l'una all'altra :

$$\lambda\nu = u \qquad (10)$$

Qui u rappresenta la velocità dell'onda e l'eq.(10) è nota come *relazione di dispersione* per le onde elettromagnetiche. Le onde elettromagnetiche si possono propagare e nel vuoto e in un mezzo materiale (aria, acqua, vetro etc.). Il fatto è e sta che tutte le onde elettromagnetiche si propagano nel vuoto con la stessa velocità $c = 3*10^8$ m/s . Nel vuoto allora l'eq.(10) si scrive :

$$\lambda\nu = c \qquad (20)$$

Quando un'onda elettromagnetica passa dal vuoto in un mezzo materiale la sua velocità diminuisce ($u \leq$ c). Segue dall'eq.(10) che nel passaggio dal vuoto ad un mezzo materiale o λ o ν o entrambi devono diminuire. Di fatti si trova che ν resta costante e λ diminuisce.
A differenza di ciò che accade nel vuoto si trova che nei mezzi materiali la velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche può essere diversa per radiazioni di diversa frequenza. Cioè il rapporto :

$$c/u = N \qquad (30)$$

che è detto indice di rifrazione assoluto è una caratteristica di un dato mezzo che dipende dalla frequenza. L'indice di rifrazione assoluto dell'aria è così vicino all'unità a tutte le frequenze che non si commette un errore apprezzabile se si assume che la velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche nell'aria è uguale a c.
Un aspetto fondamentale della teoria della radiazione elettromagnetica è che la frequenza dell'onda associata ad un fotone dipende dalla sua energia. La relazione di Planck fornisce la connessione fra l'energia di un fotone, E, e la frequenza dell'onda corrispondente :

$$E = h\nu \qquad (40)$$

h è la costante di Planck ed è pari a $6.626*10^{-34}$ joule-sec. Secondo l'eq.(40) allora le diverse regioni dello spettro della radiazione elettromagnetica che si distinguono per la diversa energia dei fotoni, corrispondono a ben definiti intervalli di frequenza e ciò è ancora mostrato nella Fig.1.
La frequenza è quindi un modo alternativo e largamente usato per presentare l'informazione circa l'energia di una radiazione. E' subito visto che energie elevate corrispondono a frequenze elevate. e la Fig.1 copre l'intervallo di frequenze fra 10^7 e 10^{22} Hertz. In spettroscopia assai di frequente la lunghezza d'onda λ nel vuoto è impiegata per veicolare l'informazione dell'energia dei fotoni di una data radiazione. Infatti tenendo conto dell'eq.(20), l'eq.(40) può essere scritta:

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad (50)$$

L'energia dei fotoni è allora inversamente correlata alla lunghezza d'onda essendo la radiazione di bassa lunghezza d'onda di elevata frequenza ed energia. La Fig.1 copre un intervallo di lunghezze d'onda fra 10^3 e 10^{-11} cm. L'energia, frequenza o lunghezza d'onda della radiazione è il principale parametro che determina gli effetti dell'interazione radiazione-materia.
Noi saremo anche interessati all'intensità di un fascio di radiazione che è indicata con I . L'intensità della radiazione non è connessa all'energia dei fotoni componenti la radiazione, che resta la stessa

indipendentemente dall'intensità, ma piuttosto al numero di fotoni presenti nel raggio e che attraversano l'unità di superficie perpendicolare alla direzione di propagazione nell'unità di tempo.
La varietà di radiazioni elettromagnetiche disponibile lascia ben immaginare la possibilità di suscitare uno svariato numero di fenomeni nella materia che possono essere la base di uno svariato numero di tecniche spettroscopiche. Infatti vi è un nutrito gruppo di tecniche spettroscopiche utilizzanti radiazione di diversa energia e la spettroscopia UV-VIS che è il principale interesse qui è solo un membro di questo ampio catalogo di tecniche che impiega radiazione elettromagnetica compresa nell'intervallo di lunghezze d'onda fra circa 200 e 700 nanometri.

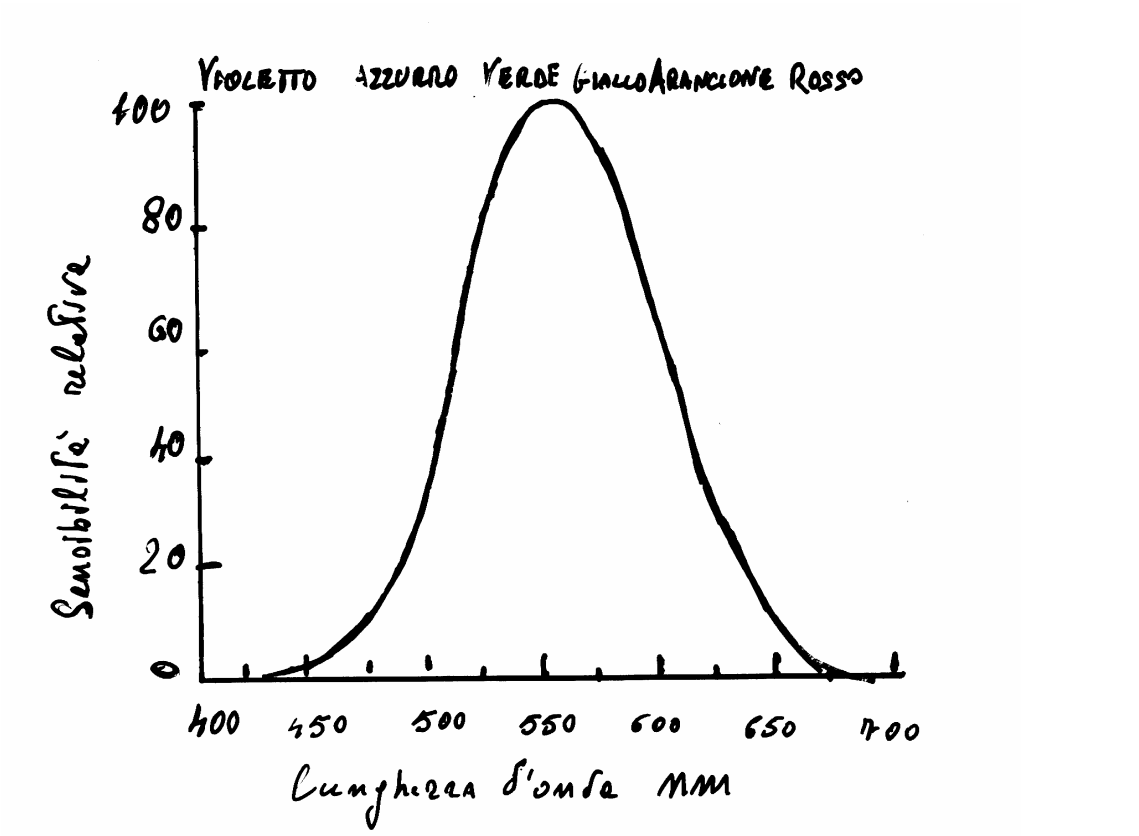


Fig.3- Sensibilità dell'occhio umano a radiazione di diversa lunghezza d'onda.

La Fig.3 giustifica l'attribuzione dell'aggettivo visibile alla radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda compresa fra 400 e 700 nm. Essa rappresenta la sensibilità relativa dell'occhio umano alla radiazione elettromagnetica e si vede che l'occhio percepisce con la massima sensibilità la luce con λ = 555 nm. Luce di questa lunghezza d'onda produce una sensazione di giallo verde. Si vede che la sensibilità dell'occhio è decaduta praticamente a zero al di sotto di 350 nm e luce di lunghezza d'onda inferiore a 350 nm non è visibile. All'estremo inferiore di lunghezze d'onda visibili inizia la regione dell'ultravioletto. La radiazione UV che è comunemente usata in analisi si estende solo fino a 200 nm poiché radiazione di lunghezza d'onda inferiore, benchè potenzialmente di grande utilità è difficile da usare in quanto viene assorbita dai componenti dell'atmosfera e ciò complica enormemente gli esperimenti poiché i componenti dell'aria devono essere esclusi da tutto l'apparato sperimentale.
Benchè come si vede la radiazione UV-VIS è solo una strettissima regione dello spettro della radiazione elettromagnetica la spettroscopia di assorbimento UV-VIS è un potente mezzo di indagine e di analisi, di grande versatilità e vasta applicabilità e convenienza. Ciò è senz'altro da attribuire alle peculiari proprietà della materia che risulta in un processo di assorbimento della radiazione UV-VIS molto selettivo da parte di un gran numero di composti o specie chimiche.

Prima di passare all'esame dei fattori che determinano l'assorbimento selettivo di radiazione da parte di un campione consideriamo da un punto di vista fenomenologico il processo di misura dell'assorbimento di radiazione e le leggi che lo governano.

1.2 – LA MISURA DELL'ASSORBIMENTO E LE LEGGI DELL'ASSORBIMENTO.

Le applicazioni analitiche di norma contemplano la misura dell'assorbimento di radiazione da parte di un liquido o di una soluzione dell'analita. Solo raramente sono misurati campioni gassosi o solidi. L'esperimento alla base della misura dell'assorbimento è intimamente connesso con la disponibilità di radiazione monocromatica (*i.e.* di radiazione di una singola lunghezza d'onda o frequenza). Che questo possa costituire un problema si evince dal fatto che le sorgenti di radiazione UV-VIS comunemente disponibili producono radiazione policromatica, cioè contenente fotoni di diversa energia.

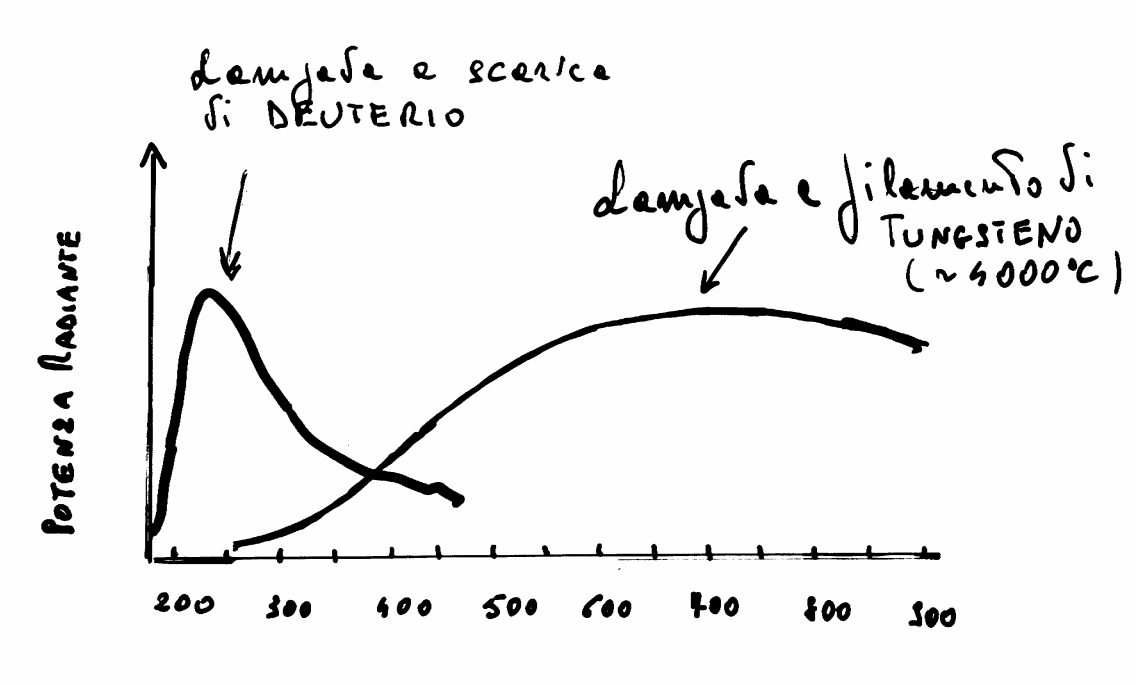


Fig.4- Distribuzione dell'intensità emessa in funzione della lunghezza d'onda da parte delle due più comuni sorgenti di radiazione nel visibile (lampada a tungsteno) e nell'ultravioletto (lampada a scarica di idrogeno)

La Fig.4 rappresenta lo spettro della radiazione emessa da lampade a filamento di tungsteno e a scarica di deuterio che sono le comuni sorgenti di radiazione per l'UV-VIS.

L'esperimento di assorbimento, come comunemente concepito ed eseguito, implica la misura dell'assorbimento ad una ben definita lunghezza d'onda e la possibilità di modificare con continuità la lunghezza d'onda della radiazione impiegata. E' allora del tutto evidente che è necessario disporre di mezzi che consentano di isolare dallo spettro continuo della sorgente radiazione di qualunque desiderata lunghezza d'onda e di eseguire una scansione della lunghezza d'onda su un certo intervallo che può al limite comprendere tutta la regione UV-VIS. Infatti il risultato di un tipico esperimento di assorbimento è di solito riassunto in un grafico che mostra l'entità dell'assorbimento (appropriatamente quantificato secondo quanto sarà detto fra breve) ad ogni lunghezza d'onda durante la scansione su un prefissato intervallo. Ad un tale grafico è

applicato il termine di spettro di assorbimento UV-VIS. In uno spettro di assorbimento UV-VIS una grandezza correlata all'assorbimento è riportata sull'ordinata in funzione della lunghezza d'onda. Diverse grandezze possono essere usate per esprimere l'assorbimento e l'apparenza dello spettro di un dato campione può cambiare drammaticamente dipendentemente dalla misura impiegata.
Tre diversi modi di presentare i dati di assorbimento sono qualitativamente rappresentati in Fig.5 : a) è uno spettro di trasmittanza, *T*, b) è uno spettro di assorbanza, *A*, e c) è uno spettro logaritmico (log*A*).

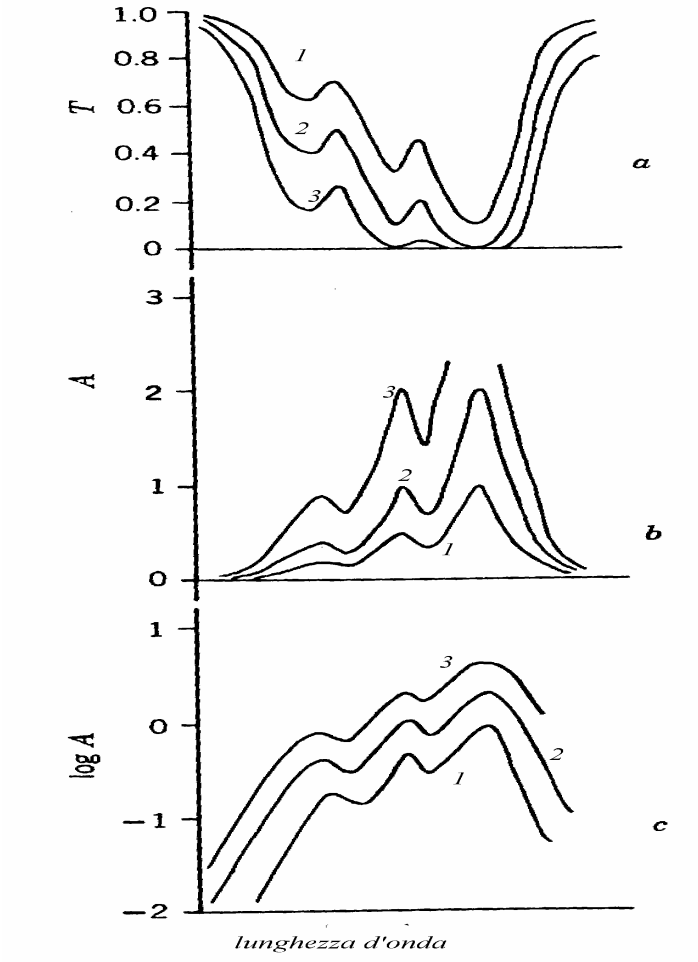


Fig.5- Diversi modi di rappresentare dati di assorbimento.a) spettro di trasmittanza; b)spettro di assorbanza; c) spettro logaritmico. In ciascun grafico vi sono tre curve corrispondenti ipoteticamente a concentrazioni diverse dello stesso composto: 2→*c*; 1→*c*/2; 2→2*c*

Si deve dedurre dalla Fig.5 come fatto generale che l'assorbimento avviene selettivamente a definite lunghezze d'onda. Il grado di selettività tuttavia dipende largamente dalla natura del campione (se liquido o gassoso) e dalla composizione dettagliata del sistema assorbente. La selettività dell'assorbimento di campioni gassosi è maggiore che per campioni allo stato liquido in cui l'assorbimento ha luogo su un intervallo di lunghezza d'onda che può essere anche molto ampio. In ogni caso le curve di assorbimento sono assai variabili ed è in questa variabilità dello spettro di assorbimento UV-VIS che risiede l'utilità della tecnica.
Deve risultare che uno spettrofotometro, che è lo strumento impiegato per la misura dell'assorbimento deve essere dotato, oltre che di una sorgente di radiazione continua UV-VIS anche di un componente atto ad isolare dallo spettro della sorgente radiazione di una desiderata lunghezza d'onda. Questo componente è il monocromatore. Il monocromatore di uno spettrofotometro può quindi in astratto essere manovrato in maniera da dirigere sul campione

radiazione monocromatica di lunghezza d'onda nota escludendo tutte le altre componenti presenti nella radiazione della sorgente.
I principi su cui opera un monocromatore vengono discussi più avanti. Tuttavia qualunque possa essere il monocromatore di uno strumento l'idea di disporre di radiazione di una singola lunghezza d'onda è un'astrazione che mai è realizzata in pratica. Infatti la radiazione che lascia il monocromatore aggiustato per trasmettere la lunghezza d'onda nominale λ_i non è mai perfettamente monocromatica. Essa contiene infatti radiazione in un più o meno stretto intervallo (che dipende dalla performance del monocromatore e da altri fattori strumentali) di lunghezze d'onda intorno al valore nominale. Per ragioni teoriche si può pensare che la radiazione cosidetta monocromatica che lascia il monocromatore si distribuisce intorno al valore nominale λ_i, come mostrato in Fig.6

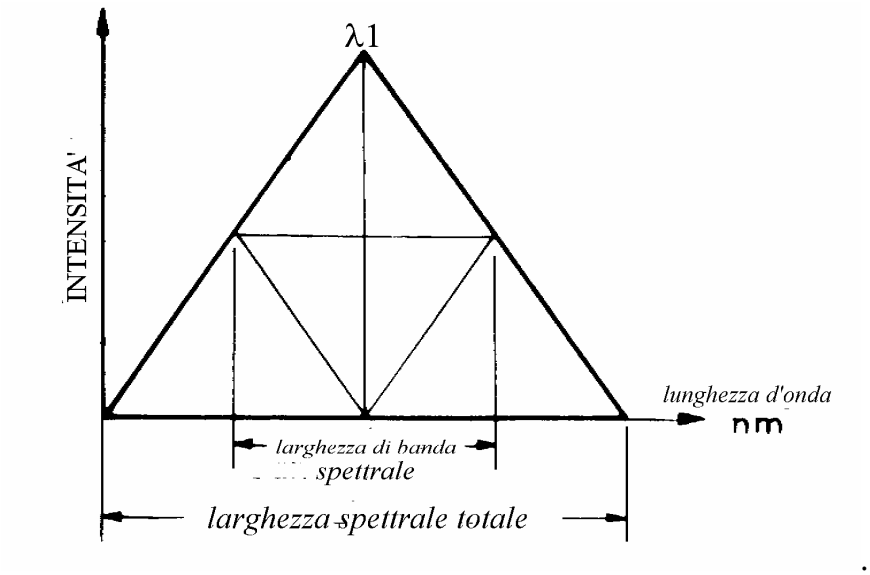


Fig.6- Distribuzione teorica dell'intensità del raggio in uscita da un monocromatore intorno alla lunghezza d'onda nominale λ_1. La larghezza di banda spettrale (SBW) corrisponde alla larghezza del triangolo a metà altezza.

Il triangolo in figura mostra che l'intensità della radiazione diminuisce sia a lunghezze d'onda maggiori che minori di quella nominale e la larghezza del triangolo a metà della sua altezza $\Delta\lambda_i$ è detta larghezza di banda spettrale (SBW). Risulta che il 75% della radiazione ha lunghezze d'onda entro un intervallo $\pm\,\Delta\lambda_i/2$ intorno a λ_i e la larghezza di banda spettrale è una importante caratteristica di un monocromatore che determina di quanto l'ideale della radiazione monocromatica è avvicinato. Nella moderna spettrofotometria si possono spesso impiegare bande di larghezza al di sotto del nanometro.
La misura dell'assorbimento in spettroscopia analitica è una misura comparativa che richiede che il raggio di lunghezza d'onda nominale λ_i, che lascia il monocromatore, sia passato prima attraverso un riferimento e poi attraverso il campione come schematizzato nella Fig.7.
Il raggio che lascia la fenditura di uscita del monocromatore ha intensità I_o ed è diretto prima attraverso il riferimento ospitato in una opportuna cella ottica o *cuvette*. Il raggio attenuato dal riferimento ed eventualmente dalle pareti della cuvette (per riflessione o per assorbimento) è convogliato ad un rivelatore che produce un segnale misurabile, S (di solito una corrente) proporzionale all'intensità, I_r. Cioè :

$$S_r = K*I_r \qquad (1)$$

L'esperimento è ripetuto sostituendo il riferimento con il campione ed in tale situazione l'intensità del raggio attenuato è I_c . Si ha :

$S_c = K*I_c$ (2)

La primordiale misura dell'assorbimento è il rapporto $I_c/I_r = T$, a cui è applicato il termine di *trasmittanza*, che è dedotto dai valori misurati dei segnali di uscita del rivelatore, cioè :

$T = I_c/I_r = S_c/S_r$ (3)

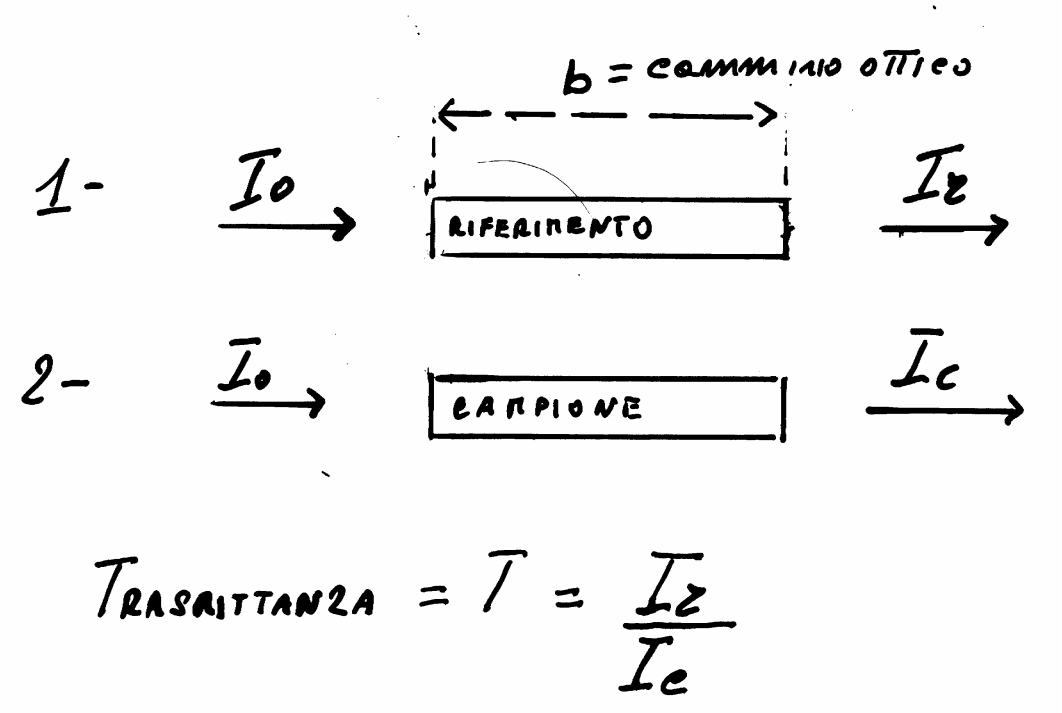


Fig.7- Natura comparativa della misura dell'assorbimento da parte di un campione. (correggi: $T=Ic/I_r$)

Si deve pensare che la trasmittanza dipende solo dalla misura in cui il raggio incidente è attenuato dal campione e dal riferimento, mentre l'attenuazione dal raggio ad opera di altri fattori (riflessione o assorbimento da parte della celle o altro) che non mutano nel passare dal riferimento al campione si elidono e sono del tutto immateriali. Così evidentemente non è per l'attenuazione da parte del riferimento poichè evidentemente la trasmittanza di un campione misurata rispetto a riferimenti diversi può apparire del tutto diversa. Evidentemente il riferimento deve essere scelto in maniera oculata e consistente con gli scopi della misura. Nel caso più semplice e durante la misura dell'assorbimento da parte di una soluzione il riferimento può essere semplicemente il solvente e in tal modo l'attenuazione del raggio del campione è completamente attribuibile ai soluti.
Quando come riferimento è usato il solvente, è in astratto del tutto immateriale se il solvente assorbe o meno radiazione nell'intervallo di interesse. Tuttavia quando possibile il solvente è scelto in modo da essere trasparente alla radiazione usata. Infatti un assorbimento troppo forte da parte del solvente
può ridurre l'intensità del raggio uscente dalla cella a valori così bassi da essere difficili da misurare con precisione. In pratica in spettrometria UV-VIS acqua, etanolo, idrocarburi saturi come esano e cicloesano sono la scelta di default e solo raramente altri solventi sono considerati.
La stessa considerazione si applica al materiale della cella che accomoda il riferimento e il campione che è meglio che sia trasparente alla radiazione usata. Per misure nel visibile celle di vetro sono generalmente in uso e sono completamente soddisfacenti. Nella regione dell'UV celle di quarzo o di silice fusa sono generalmente usate. La geometria delle celle è di grande rilievo ai fini del risultato della misura. E' necessario che le facce della cella su cui incide la radiazione siano

perfettamente lisce e piatte e fra di loro parallele in modo che opportunamente posizionate il raggio incida perpendicolarmente sulle facce della cella: ciò minimizza le perdite di radiazione dovute ad una serie di fenomeni ottici e consente di avere un definito cammino ottico *b*, come mostrato nella Fig.7.
In un caso più complicato in cui si desidera misurare l'attenuazione del raggio esclusivamente dovuta ad un singolo componente (per esempio un analita) di una soluzione con molti componenti allora occorrerà usare come riferimento una soluzione del tutto identica al campione eccetto per l'analita che deve essere assente. Il riferimento in tal caso è più appropriatamente chiamato bianco.
Infine è del tutto evidente che l'intensità del raggio incidente, I_o, deve restare costante durante tutto il tempo che intercorre fra la misura del riferimento e del campione. Ai fini della costanza di I_o il fattore cruciale è la stabilità della radiazione emessa da parte della sorgente continua.
Evidentemente fluttuazioni nell'intensità della radiazione emessa dalla sorgente causano fluttuazioni nel valore della trasmittanza misurata. Per evitare ciò e rendere le misure di trasmittanza riproducibili è necessario assicurare una sorgente stabile e ciò in buona misura può essere ottenuto alimentando la sorgente con corrente stabilizzata e mediante opportuni accorgimenti. Ciò è quanto accade con i cosidetti strumenti a singolo raggio. Uno schema a blocchi delle parti essenziali di uno strumento a singolo raggio è mostrato nella Fig.8.

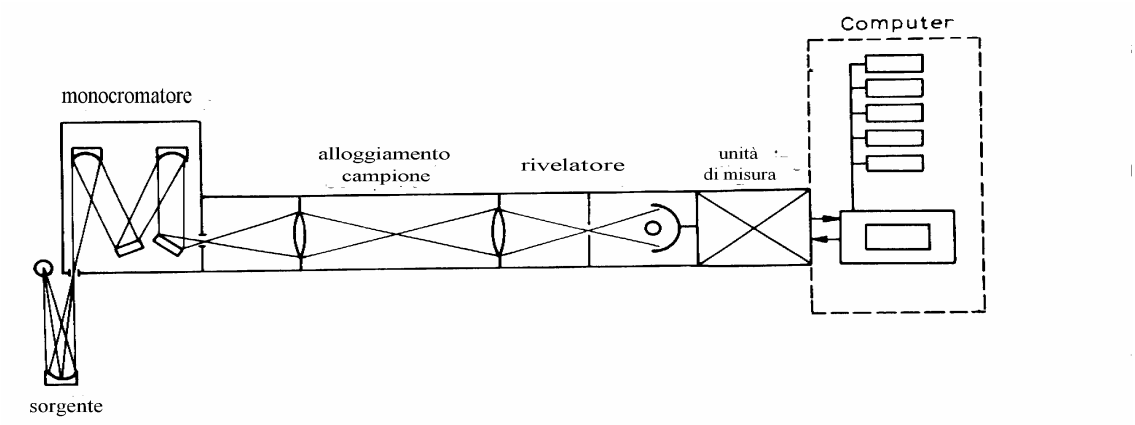


Fig.8- Schema a blocchi di uno spettrofotometro UV-VIS a singolo raggio.

Ovviamente negli strumenti più vecchi o economici il computer può essere assente.
Tuttavia una strategia alternativa è possibile che consente di compensare per la variazione di intensità del raggio incidente. Tale strategia è implementata negli strumenti a doppio raggio. Qui in astratto il raggio incidente è diviso in due parti di uguale intensità con un apposito dispositivo. Uno dei due raggi è fatto passare attraverso una cuvette contenente il solvente o il riferimento e il secondo attraverso una identica cuvette contenete il campione. Il rapporto fra le intensità dei due semiraggi in uscita dalle due celle è evidentemente indipendente da eventuali variazioni dell'intensità del raggio principale che evidentemente modificano dello stesso fattore l'intensità dei due semiraggi.
Ai fini dell'entità dell'assorbimento la distanza percorsa dal raggio incidente attraverso il riferimento e il campione, *b*, per uso internazionale espressa in cm e detta *cammino ottico*, è di enorme importanza. Il cammino ottico deve essere identico nel campione e nel riferimento. Questo non è un problema negli strumenti a singolo raggio poichè la stessa cella è usata in successione per il riferimento e per il campione. Negli strumenti a doppio raggio per contro occorre disporre di una coppia di celle perfettamente identiche sia sotto il profilo del cammino ottico che sotto il profilo dell'assorbimento della radiazione da parte delle pareti della cella. Tali coppie di celle si dicono matched e sono vendute in coppie. Occorre però dire che i moderni spettrofotometri sotto controllo

di microprocessori sono in grado di compensare per eventuali differenze nell'assorbimento della cella campione e di riferimento e rendono non necessario l'uso di celle strettamente matched.
Evidentemente T diminuisce al diminuire della permeabilità del campione alla radiazione incidente.
Se tutta la luce è assorbita dal campione e il rivelatore resta al buio allora T =0. Per contro T=1 per un mezzo trasparente alla radiazione incidente. In pratica T può assumere qualunque valore fra zero ed uno ed uno spettro di trasmittanza è solo una curva che mostra come T varia in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente (vedi Fig.5a).
La trasmittanza (ad ogni lunghezza d'onda) ovviamente dipende dalla natura e composizione del campione. Tuttavia è del tutto intuitivo che essa anche dipende dallo spessore o cammino ottico del raggio nel campione.
La legge di Lambert esprime l'attenuazione del raggio incidente, I_o, dopo aver percorso la distanza b attraverso una data sostanza o soluzione di data composizione:

$$I/I_o = T = 10^{-a'*b} \qquad (70)$$

Cioè la trasmittanza decresce esponenzialmente con il cammino ottico. La costante a' che appare nell'eq.(70) dipende dalla lunghezza d'onda per una data sostanza assorbente o soluzione di data composizione.
E' utile per ragioni che saranno subito evidenti riarrangiare l'eq.(70) nella forma :

$$A = -\log(I/I_o) = \log(1/T) = a*b \qquad (80)$$

La funzione A definita dall'eq.(80) è detta *assorbanza* e si può vedere che l'assorbanza (che è invariabilmente un numero positivo) è proporzionale al cammino ottico. Nella maggior parte dei casi gli spettri di assorbimento rappresentano l'assorbaza in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente (vedi Fig.5b). Infatti noi potremmo sintetizzare l'intera discussione dicendo che lo scopo della spettrofotometria UV-VIS è la misura dell'assorbanza di un campione in funzione della lunghezza d'onda.
La convenienza e lo scopo dell'assorbanza risulta evidente quando noi consideriamo l'assorbimento di radiazione da parte di soluzioni (caso di grande importanza pratica) sotto l'ipotesi che il solvente sia trasparente alla radiazione UV-VIS o anche quando la trasmittanza è misurata usando il solvente come riferimento. Nel caso di una soluzione di un singolo componente a concentrazione molare c_1 si trova semplicemente che l'assorbanza è linearmente dipendente da c_1 :

$$A = a' c_1 \qquad (90)$$

La relazione (90), in cui a'è per un dato soluto dipendente dalla lunghezza d'onda e in genere anche dal solvente è conosciuta semplicemente come legge di Beer. La legge di Beer e quella di Lambert possono essere combinate per ottenere quella che è generalmente chiamata legge di Lambert-Beer :

$$A = \varepsilon_1 b c_1 \qquad (95)$$

La legge di Lambert-Beer (LBL) incorpora sia l'effetto del cammino ottico che della concentrazione.
Il parametro ε_1 che appare nella LBL e che è lunghezza d'onda e solvente dipendente (ma entro certi limiti concentrazione indipendente) è una caratteristica del soluto assorbente . Poichè b è invariabilmente espresso in cm, ε_1 ha le dimensioni di $M^{-1}cm^{-1}$ quando, come detto, la concentrazione è espressa in moli/litro : esso è noto come assorbività molare o semplicemente assorbività.

Dall'eq.(95) si vede che la misura dell'assorbività di una particolare specie chimica richiede celle con cammini ottici noti con estrema accuratezza. Tali celle, molto costose, possono avere cammini ottici noti entro ±0.0005 cm e sono il prodotto di un'industria estremamente raffinata. Sono disponibili in letteratura estensive tabulazioni di assorbività per uno sterminato numero di sostanze. Molte sostanze hanno assorbività molari dell'ordine di 10^4 come si può vedere in Tab.1. Ciò implica che valori di *bc* non lontani da 10^{-4} danno valori di assorbanza dell'ordine dell'unità che sono generalmente considerate altamente desiderabili come sarà discusso successivamente. In pratica una in una celle da 1 cm, che è il formato più comune, soluzioni con concentrazioni dell'ordine di 10^{-4} M possono facilmente essere misurate. Tuttavia celle con cammini ottici di 10 cm sono piuttosto frequenti e i moderni strumenti possono misurare con buona precisione anche assorbanze così basse come 0.01 il che abbassa la concentrazione misurabile fino a circa 10^{-6} M per un buon assorbente.
Al diminuire dell'assorbività concentrazioni via via maggiori o cammini ottici più lunghi sono necessari per ottenere una assorbanza misurabile.
La legge di LB può essere estesa a soluzioni con molti componenti nell'ipotesi che non vi siano interazioni apprezzabili fra i vari soluti.Tale estensione è nota come legge dell'additività dell'assorbimento ed è espressa dalla relazione (100) :

$$A = \varepsilon_1 b\, c_1 + \varepsilon_2 b\, c_2 + \varepsilon_3 b\, c_3 \ldots\ldots = A_1 + A_2 + A_3 \ldots\ldots \qquad (100)$$

In linea di principio le assorbività molari dei vari componenti si possono determinare dall'assorbimento della soluzione del singolo componente.

1.3- I PROCESSI FISICI ALLA BASE DELL'ASSORBIMENTO DI RADIAZIONE UV-VIS.

L'assorbività molare di una molecola o specie assorbente varia drammaticamente al variare della lunghezza d'onda della luce incidente. Ciò conferisce agli spettri di assorbimento il loro caratteristico aspetto caratterizzato grossolanamente da più o meno alti massimi che si susseguono su una linea di base più o meno piatta. Ciò è esemplificato in varie figure precedenti.
Ma quale è la ragione per le elevate variazioni di assorbività con la lunghezza d'onda?
E' subito detto. Una molecola assorbe specificamente un singolo fotone la cui energia è tale da consentire il passaggio della molecola dallo stato fondamentale in cui normalmente si trova ad uno stato eccitato di energia più elevata. Il fatto che l'assorbività varia così drammaticamente con la lunghezza d'onda è solo il risultato del fatto che i livelli energetici di una molecola sono discreti o quantizzati. Cioè una molecola non può assumere qualunque energia il che porterebbe all'assorbimento indiscriminato di radiazione ma solo energie discrete, diciamo $E_1, E_2, E_3 \ldots$
Allora la condizione necessaria, ma non sufficiente, per l'assorbimento di radiazione di frequenza ν è che sia verificata la relazione :

$$E_x - E_y = h\nu \qquad (110)$$

La condizione (110) non è tuttavia sufficiente poiché alcune transizioni sono proibite. Tuttavia le transizioni fra diversi stati energetici di una molecola non sono semplicemente permesse o proibite. Piuttosto ciascuna transizione ha una definita probabilità ed è questa probabilità che modula le assorbività molari a diverse lunghezze d'onda. In linea di principio la probabilità di una data transizione dipende in una maniera involuta dalle caratteristiche degli stati fra cui avviene la transizione.

Per i presenti scopi è utile pensare al processo di assorbimento da parte di una specie X come una reazione bimolecolare irreversibile fra X e i fotoni, cioè :

$X + h\nu \rightarrow X^*$ (112)

X* rappresenta la sostanza assorbente in uno stato energetico più elevato di X. In tutti i casi di interesse qui X è prima dell'assorbimento completamente presente nello stato energetico più basso che è noto come *stato fondamentale*. Poiché nella stragrande maggioranza dei casi le sostanze continuano ad assorbire energia indefinitamente deve esistere un meccanismo che consente il ritorno di X* allo stato fondamentale. A parte i casi di luminescenza o fotolisi, l'energia assorbita è normalmente dissipata in tempi assai brevi (dell'ordine di 10^{-8} secondi) sotto forma di calore via urti con altre specie chimiche dell'ambiente, cioè :

$X^* \rightarrow X$ + energia termica (114)

Il processo di dissipazione è così veloce che in pratica non vi è un accumulo di molecole nello stato eccitato ed è consistente con quanto normalmente si osserva pensare che il numero di molecole assorbenti resti inalterato durante il processo di assorbimento.
Se questo modello è accettato senza ulteriori giustificazioni allora, come nel trattamento cinetico di una reazione chimica si può subito stabilire che la velocità della reazione (112) è proporzionale alla concentrazione di X, [X], e a quella dei fotoni che a sua volta è proporzionale alla intensità, *I*, della radiazione incidente.Allora la velocità con cui i fotoni vengono rimossi per assorbimento è :

velocità = $K_{abs*}\, I_*[X]$ (116)

K_{abs} è una sorta di costante di velocità che dipende dalla lunghezza d'onda e , capisci bene, dallo stato energetico finale X*. Di fatto ad ogni transizione $X \rightarrow X^*$ si può associare una definita probabilità e la costante di velocità è proporzionale a tale probabilità.
La descrizione dei livelli energetici di una molecola e delle probabilità di transizione fra detti livelli è un problema assai involuto e al di fuori della presente trattazione. Insieme con il modello sopra presentato, che fornisce una spiegazione qualitativa della selettività osservata dell'assorbimento, solo una descrizione intuitiva e qualitativa dei livelli energetici di una molecola è necessaria per creare uno sfondo teorico entro cui collocare gli usi analitici della spettroscopia di assorbimento.
Per i presenti scopi è sufficiente pensare che l'energia totale di una molecola sia costituita da energia traslazionale, elettronica, vibrazionale e rotazionale che sono approssimativamente indipendenti l'una dall'altra :

$E = E_{tras} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el}$ (118)

La prima di queste, che è l'energia cinetica che la molecola possiede in virtù della sua traslazione, è priva di interesse nel presente contesto poiché la transizione fra livelli traslazionali per assorbimento di radiazione è proibita.
Le restanti componenti dell'energia totale di una molecola sono di interesse qui e tutte possono avere solo definiti valori chiamati livelli energetici. Una molecola che è nel più basso stato energetico elettronico, vibrazionale e traslazionale è detta essere nel suo stato fondamentale.
A temperature normali non è lontano dal vero pensare che tutte le molecole sono nel loro stato fondamentale. A partire dallo stato fondamentale una molecola può passare ad uno stato eccitato per assorbimento di radiazione. Vi sono diverse possibilità. Per esempio una molecola può cambiare solo il suo stato rotazionale. Gli stati rotazionali sono energeticamente assai vicini e per produrre una transizione fra stati rotazionali è di conseguenza necessaria radiazione di energia relativamente

bassa. In pratica le energie coinvolte nelle transizioni rotazionali corrispondono a radiazione di elevata lunghezza d'onda (rispetto al visibile) nella regione delle microonde. Ancora una transizione può implicare il cambiamento dello stato vibrazionale della molecola (senza alterare il suo stato elettronico). Le energie richieste per le transizioni vibrazionali sono all'incirca dieci volte quelle richieste per transizioni fra stati rotazionali e corrispondono a transizioni nella regione dell'infrarosso dello spettro della radiazione elettromagnetica. E' ovvio che una transizione vibrazionale può normalmente avvenire in più di un modo corrispondenti a diversi stati rotazionali dello stato vibrazionale eccitato. La spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso è un potente e diffuso metodo di indagine. La differenza in energia fra lo stato elettronico fondamentale e quelli eccitati è molto maggiore delle corrispondenti differenze fra stati rotazionali e vibrazionali. In pratica le transizioni fra stati elettronici richiedono radiazione di relativamente elevata energia corrispondente appunto a radiazione nella regione UV-VIS. Allora l'assorbimento di radiazione UV-VIS implica la transizione fra lo stato elettronico fondamentale e uno stato elettronico eccitato e gli spettri UV-VIS sono anche noti come spettri elettronici. Una transizione elettronica può avvenire in molti modi a seconda dello stato vibrazionale e rotazionale di arrivo. In qualche modo uno stato elettronico è assimilabile ad una sorta di scatola cinese che cela un certo numero di scatole più piccole (che sono i livelli vibrazionali) ciascuna delle quali contiene scatole ancora più ridotte (che rappresentano i livelli rotazionali). Per ogni stato elettronico, una molecola poliatomica con *n* atomi ha 3n-5 (se lineare) o 3n-6 (se non lineare) stati vibrazionali possibili anche se le energie di alcuni di questi stati possono coincidere. Per esempio una molecola come il benzene ha 30 vibrazioni possibili ma solo 20 sono di diversa energia. Il fatto che una transizione elettronica può essere accompagnata da contestuali variazioni del livello vibrazionale di una molecola ha come risultato palpabile che una molecola è di solito in grado di assorbire radiazione UV-VIS a diverse lunghezza d'onda assai vicine piuttosto che ad una singola lunghezza d'onda come sarebbe il caso per una transizione esclusivamente elettronica. Questo è uno dei fattori del caratteristico aspetto a bande di assorbimento degli spettri UV-VIS. Tecnicamente questo effetto è sintetizzato dicendo che le bande elettroniche degli spettri UV-VIS sono dotate di struttura fine vibrazionale. In astratto vi è la possibilità che sovrapposte alla struttura fine vibrazionale di una banda UV-VIS vi sia una ulteriore struttura corrispondente a contestuali modifiche dello stato rotazionale della molecola. Questa ulteriore possibilità allargherebbe ulteriormente il range di lunghezze d'onda assorbite da una molecola. Tuttavia le rotazioni delle molecole nelle fasi condensate, come le soluzioni che sono di preminente interesse qui, sono spesso impedite e in genere la struttura fine rotazionale è assente dagli spettri elettronici di soluzioni o liquidi. Essa tuttavia può essere osservata negli spettri di gas, specialmente a basse pressioni.

La struttura fine vibrazionale e/o rotazionale è tuttavia raramente osservata nell'UV-VIS a causa della finita larghezza della banda spettrale della luce incidente e l'assorbimento è osservato come un continuo in una più o meno ristretta regione di lunghezze d'onda. Cioè, come si dice di solito, la banda elettronica non può essere risolta nella sua struttura vibrazionale e tanto meno rotazionale. L'essenza di questa discussione è incorporata nella Fig.9.

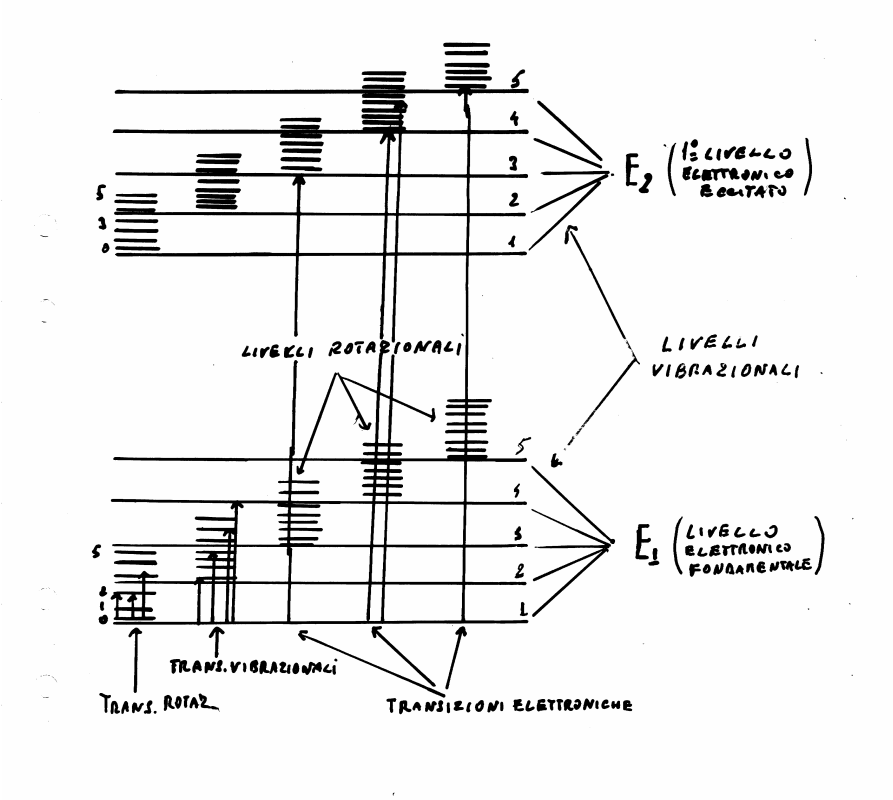


Fig.9- Rappresentazione schematica dello stato fondamentale e del primo stato elettronico eccitato di una molecola con associati livelli vibrazionali e rotazionali.

Come si può osservare dagli spettri della Fig,10 la larghezza delle bande di uno spettro UV-VIS è notevolmente minore per le sostanze allo stato gassoso che per i liquidi e le soluzioni. Questo ben documentato e noto fenomeno è attribuito al fatto che nelle fasi condensate le interazioni, intramolecolari nei liquidi e intermolecolari soluto-solvente nelle soluzioni, parzialmente rimuovono la quantizzazione dei livelli energetici fra cui avvengono le transizioni.

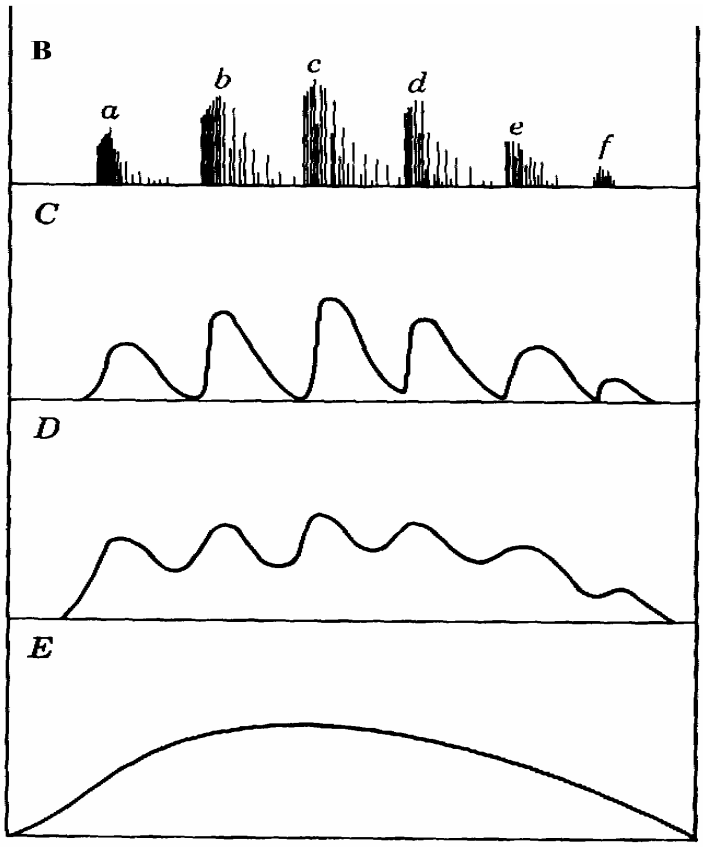


Fig.10- Simulazione dell'effetto delle forze intermolecolari su una banda di assorbimento UV-VIS: B, spettro di assorbimento del vapore a pressioni molto basse con la struttura rotazionnale e vibrazionale risolta; C, lo stesso vapore a pressioni più elevate (scomparsa della struttura rotazionale); D, in un liquido con deboli forze intermolecolari (ancora visibile la struttura vibrazionale); E, in un liquido con forti interazioni e scomparsa della struttura vibrazionale.

1.4- CARATTERISTICHE GENERALI DEGLI SPETTRI DI ASSORBIMENTO E LUNGHEZZA D'ONDA ANALITICA.

Si deve concludere che lo spettro di assorbimento UV-VIS contiene dettagliate informazioni sui livelli energetici di una molecola i quali a loro volta dipendono dalla composizione e struttura della molecola. Uno spettro UV-VIS raccoglie allora un enorme quantità di informazioni benchè queste possano in genere solo raramente essere lette. In ogni caso dipendentemente dall'uso dello spettro le caratterische di maggior interesse sono il numero di bande di assorbimento (picchi) la loro posizione lungo l'asse delle lunghezze d'onda, l'intensità della banda (altezza del picco) e la forma delle bande di assorbimento.

Le bande osservate negli spettri UV-VIS possono avere larghezza e intensità largamente variabili. Tuttavia quando isolate e prive di interferenze, possono essere approssimate con delle gaussiane come mostrato in Fig.11.1. La larghezza della banda è di solito caratterizzata dalla sua ampiezza a metà altezza, indicata con δ nella figura.

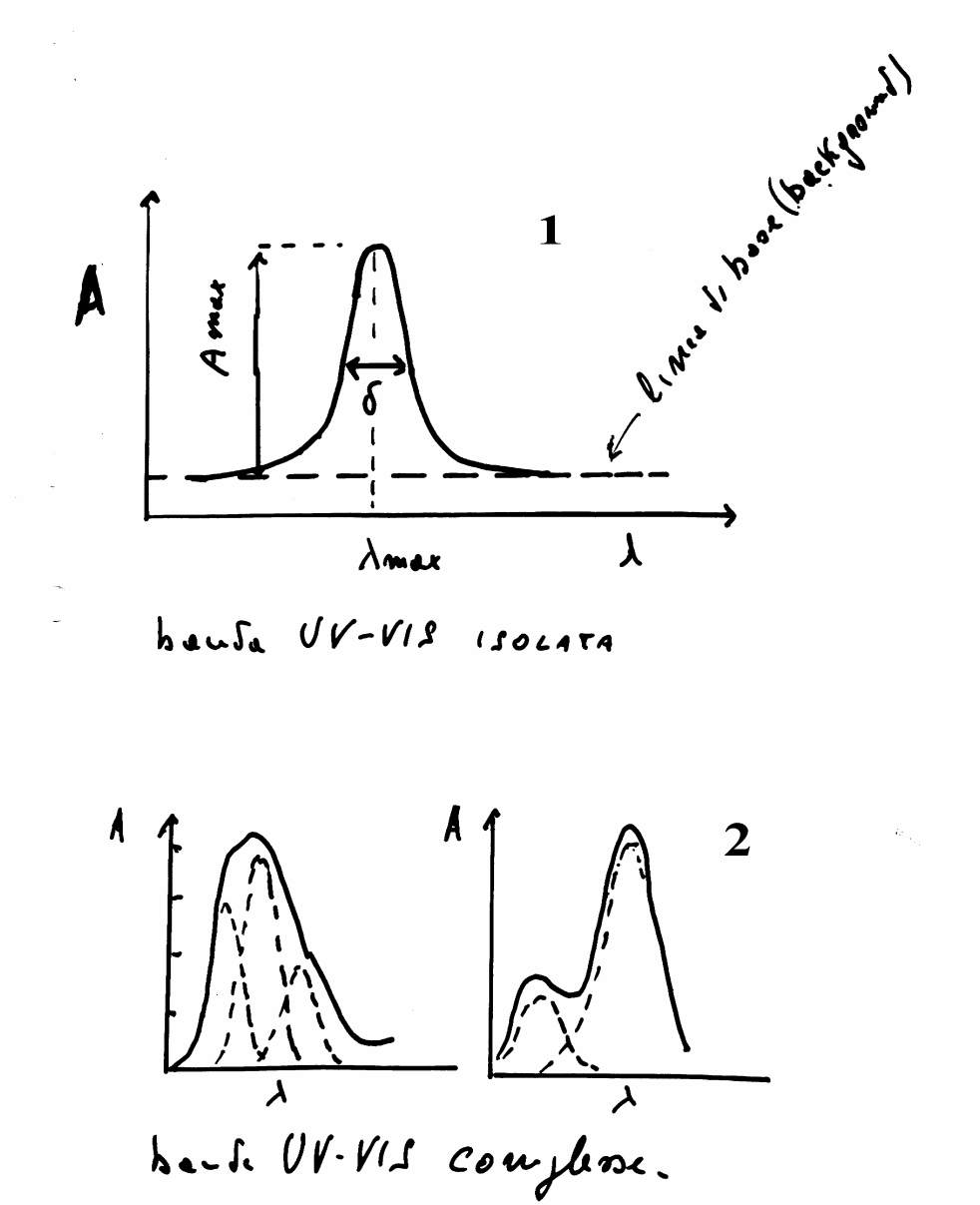


Fig.11- 1) forma idealizzata gaussiana di una banda di assorbimento UV-VIS : è indicata la lrghezza della banda a metà altezza. 2) bande di assorbimento distorte risultanti dalla somma di più bande non risolte: a tratteggio sono indicate le bande componenti.

Spesso bande larghe e irregolari possono essere osservate come quelle mostrate in Fig.11.2. Ciò accade più frequentemente negli spettri di liquidi o di soluzioni in solventi polari. Queste bande complesse sono il risultato della sovraposizione di bande adiacenti e sono generalmente incontrate negli spettri di sistemi complessi e di soluzioni contenenti diverse specie assorbenti. Esse possono essere risolte nelle bande componenti con procedure numeriche di simulazione degli spettri sotto l'assunzione che le bande componenti siano delle gaussiane. L'uso analitico della spettroscopia UV-VIS richiede normalmente che l'assorbanza del campione sia misurata ad una singola lunghezza d'onda, la lunghezza d'onda analitica. Il caso in cui sono richieste misure a più di una lunghezza d'onda nell'analisi contemporanea di diversi componenti verrà trattato più avanti.
E' in genere conveniente scegliere la lunghezza d'onda analitica in corrispondenza di un massimo di assorbimento. Ciò perchè è in tal modo possibile misurare concentrazioni più basse dell'analita.

Solo nel caso di specie fortemente assorbenti in soluzioni concentrate possono altre scelte essere considerate. La scelta di una lunghezza d'onda analitica in corrispondenza di un massimo di assorbimento ha tuttavia una ulteriore e più sottile ragione.
La spettroscopia analitica è un metodo comparativo oltre che nel senso detto nel paragrafo precedente anche nel senso che la concentrazione dell'analita è derivata confrontando l'assorbanza del campione con una curva di calibrazione assorbanza-concentrazione costruita misurando l'assorbanza di standards a concentrazioni note dell'analita. Secondo la legge di LB i grafici assorbanza-concentrazione dovrebbero essere costituiti da rette :

$$A = \varepsilon * b * c = k * c \qquad (120)$$

di pendenza (sensibilità) determinata dall'assorbività dell'analita alla lunghezza d'onda analitica e dal cammino ottico. Un esempio di grafico assorbanza- concentrazione è dato in Fig.12, che è la retta di calibrazione per la determinazione del rame dopo averlo trasformato nel suo complesso con dietilditiocarbammato.

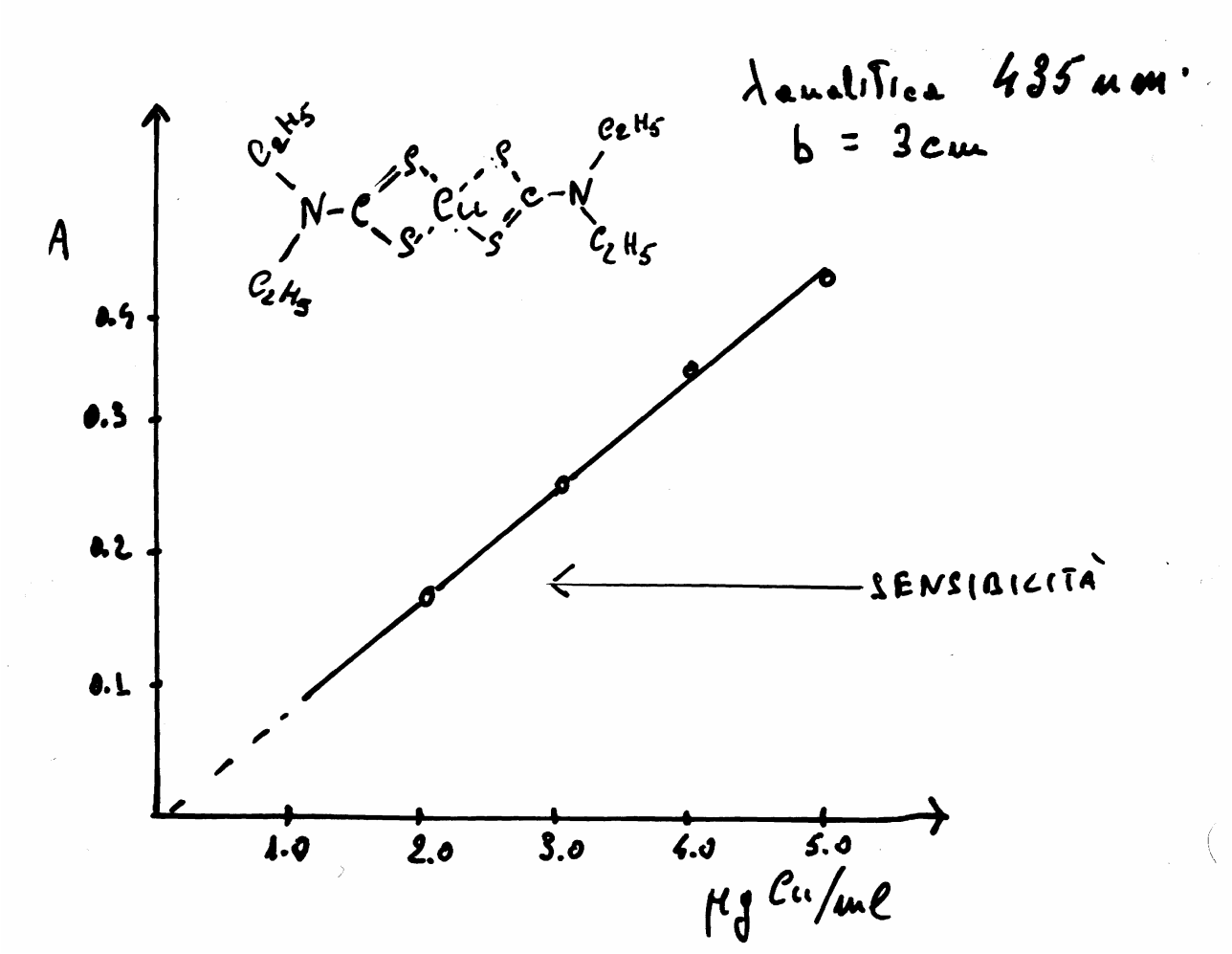


Fig.12- Retta di calibrazione per la determinazione spettrofotometrica del rame.

Questa è una situazione desiderabile poiché solo pochi punti sono necessari per tracciare la retta di calibrazione. Tuttavia la legge di LB è strettamente valida solo per luce incidente perfettamente monocromatica. Il fatto che la luce incidente non è in pratica monocromatica ma contiene lunghezze d'onda nell'intervallo $\pm 1/2\Delta\lambda$ può produrre deviazioni dalla legge di Beer e grafici assorbanza-concentrazione non lineari. Ciò è molto più probabile se la lunghezza d'onda analitica è scelta in

corrispondenza di una regione dello spettro dove l'assorbività varia rapidamente con la lunghezza d'onda (*i.e.* su una ripida spalla di una banda di assorbimento). Per contro in un massimo di assorbimento l'assorbività è praticamente indipendente dalla lunghezza d'onda e i grafici di calibrazione sono lineari a dispetto della scarsa monocromaticità del raggio incidente. L'effetto della larghezza di banda sullo spettro e sul grafico assorbanza concentrazione è mostrato nella fig.11. Per mostrare l'origine di tale effetto considera il caso semplificato in cui la radiazione usata, di intensità totale $I_{o,}$ è composta di sole due lunghezze d'onda λ_1 e λ_2 a cui l'assorbività dell'analita è rispettivamente ε_1 e ε_2 . La componente di lunghezza d'onda λ_1 è una frazione I_{o1} dell'intensità totale e analogamente I_{o2} è la frazione dell'intensità attribuita alla radiazione di lunghezza d'onda λ_2. La legge di LB è seguita da ciascuno dei due raggi separatamente, cioè :

$$I_1 = I_{o1}10^{-\varepsilon_1 * b * c} \qquad (130)$$

$$I_2 = I_{o2}10^{-\varepsilon_2 * b * c} \qquad (140)$$

L'assorbanza misurata è :

$$A = \log (I_{o1} + I_{o2})/(I_{o1}10^{-\varepsilon_1 * b * c} + I_{o2}10^{-\varepsilon_2 * b * c}) \qquad (150)$$

Se si considera la situazione in cui la lunghezza d'onda di interesse è λ_1 e che $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, secondo la (150) vi sono due casi in cui la legge di LB è esattamente seguita. Il primo è naturalmente quando la radiazione incidente è monocromatica : quindi $I_{o2} = 0$ e l'eq.(150) risulta in :

$$A = \varepsilon_1 * b * c \qquad (160)$$

L'altro caso è quando $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ed ancora una volta la (150) si riduce alla (160). In tutti gli altri casi l'assorbanza misurata è inferiore a quella prevista dall'eq.(150) in una misura che dipende sia dalla differenza delle assorbività che dalla frazione dell'intensità del raggio incidente che è presente alla lunghezza d'onda indesiderata. Deve così risultare che è in genere sconsigliabile l'uso di lunghezze d'onda analitiche situate in regioni dello spettro dell'assorbente in cui l'assorbività dipende marcatamente dalla lunghezza d'onda. Il confronto fra le due possibili scelte è presentato nella Fig.13. Difficoltà dello stesso tipo si possono incontrare quando la lunghezza analitica è in corrispondenza di un massimo molto acuto: in tale situazione la larghezza della banda spettrale deve essere ridotta adeguatamente (deve essere inferiore alla larghezza del picco) o grafici assorbanza-concentrazione non lineari saranno ottenuti. Una ulteriore ragione per usare una lunghezza d'onda analitica in corrispondenza di un massimo dipende dalla irriproducibilità della lunghezza d'onda nominale (che dipende dallo strumento impiegato). Considera il caso della curva di calibrazione determinata su un particolare strumento in un particolare laboratorio e che un'analisi è eseguita usando la curva di calibrazione determinata precedentemente, dopo che lo spettrofotometro è stato usato ad altre lunghezze d'onda. Nel riportare lo spettrofotometro alla lunghezza d'onda desiderata vi sarà in generale una irriproducibilità nella lunghezza d'onda effettiva della radiazione (benchè la lunghezza d'onda nominale sia la stessa rispetto alla quale è stata determinata la retta di calibrazione). Una tale irriproducibilità non crea alcun problema se la lunghezza d'onda analitica è in corrispondenza di un largo massimo poiché allora vi è un range piuttosto ampio di lunghezze d'onda in cui l'assorbività dell'analita non cambia. Il vantaggio ovviamente diminuisce se la lunghezza d'onda analitica è in corrispondenza di un picco assai stretto e in un caso simile l'eventualità di commettere errori nel caso di uso differito della retta di calibrazione va adeguatamente considerato.

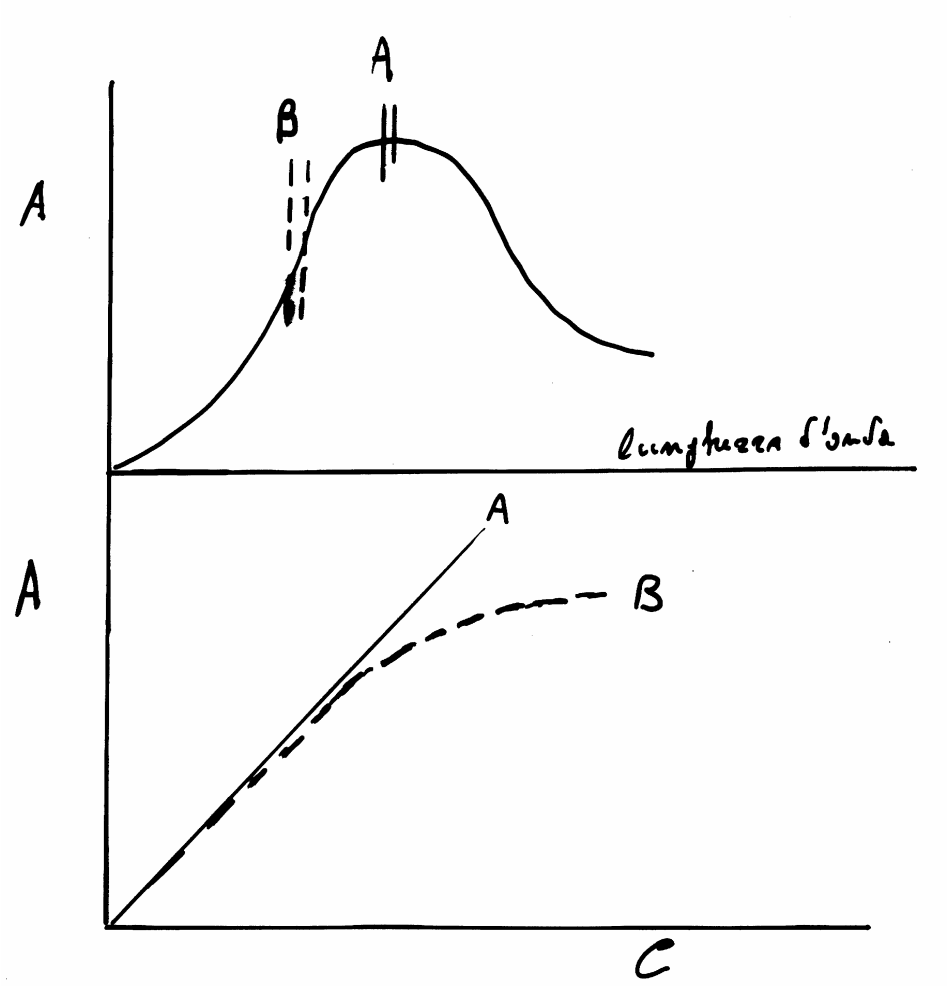


Fig.13- Giustificazione della scelta della lunghezza d'onda analitica in corrispondenza di un massimo di assorbimento.

1.5- ALTRE CAUSE DI DEVIAZIONE DALLA LEGGE DI BEER.

A parte quanto detto sopra, a proposito delle deviazioni dalla linearità del grafico assorbanza *vs.* concentrazione dovuta alla non monocromaticità del raggio incidente, deviazioni dalla linearità frequentemente si riscontrano dovute ad altre cause.
I casi più frequentemente riscontrati in pratica di grafici di calibrazione non lineari sono mostrati nella Fig.14. La situazione mostrata nella Fig.14a è descritta come deviazione negativa, mentre la deviazione positiva corrisponde alla Fig.14c.
Ai fini della discussione conviene raccogliere le deviazioni dalla legge di LB sotto due intestazioni :

a) Deviazioni connesse al campione stesso.
b) Fattori strumentali.

In connessione con il punto a) la concentrazione della specie assorbente è di grande rilievo per numerose ragioni. Quando si costruiscono grafici dell'assorbanza contro la concentrazione uno frequentemente trova che il grafico è una linea retta fino a che la concentrazione non eccede un determinato valore che dipende dalla sostanza. Più spesso la deviazione è del tipo mostrato nella Fig.14a con l'assorbanza che declina ad elevate concentrazioni . Il fenomeno è attribuito ad interazioni intramolecolari fra le molecole della specie assorbente che risultano in una alterazione o

distorsione della loro struttura elettronica con conseguente modificazione delle loro proprietà rispetto all'assorbimento di radiazione. Talvolta deviazioni dalla legge di Beer sono anche osservate a concentrazioni relativamente basse delle specie assorbenti in presenza di elevate concentrazioni di altri soluti (elettroliti etc) per ragioni analoghe. In pratica queste sono le stesse cause responsabili dell'allargamento delle bande spettrali.

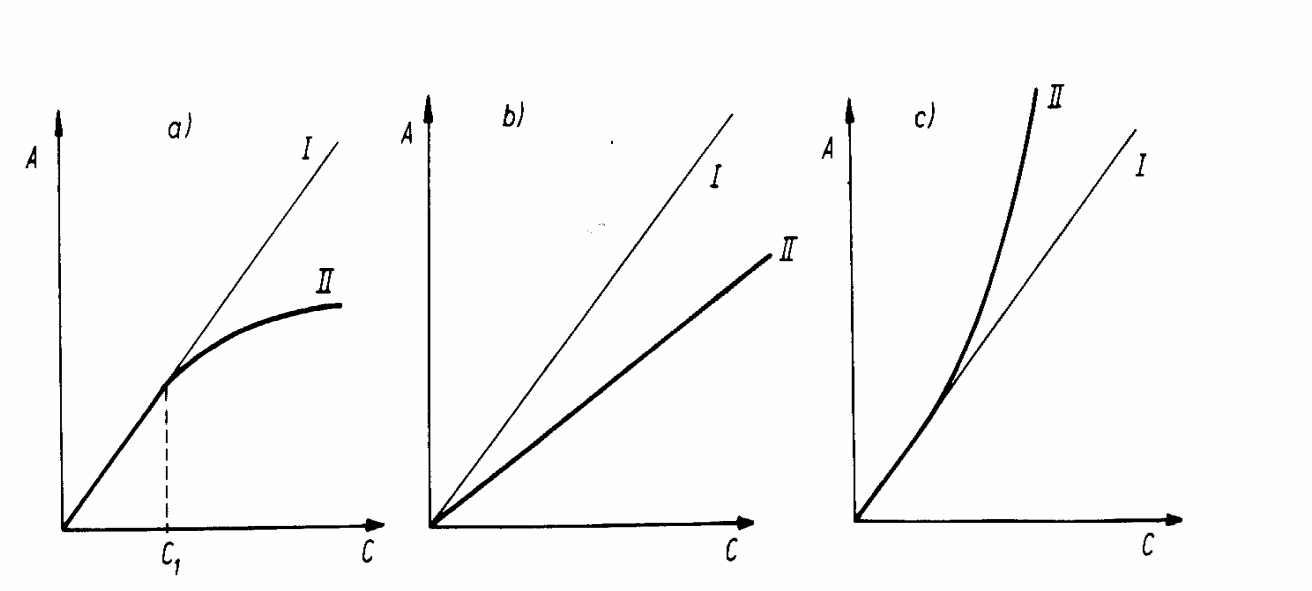


Fig.14- Possibili deviazioni dalla legge di Lambert-Beer: I) legge di LB e II a) deviazione negativa; b) valore dell'assorbanza più piccolo di quello reale; c) deviazione positiva.

Una più specifica ragione di deviazioni ad alte concentrazioni sta nel fatto che l'assorbività di una data specie dipende dall'indice di rifrazione del mezzo in cui è dispersa. Una soluzione diluita ha probabilmente lo stesso indice di rifrazione del solvente puro su un ampio range di concentrazione ma questa condizione deve necessariamente cessare di essere vera aumentando la concentrazione.
Si può ancora menzionare una più sottile ragione per le deviazioni osservate ad elevate concentrazioni che è collegata al fatto che nel processo di assorbimento una molecola è una sorta di bersaglio per i fotoni incidenti che espone una definita superficie utile per la collisione . La probabilità della collisione e quindi dell' assorbimento aumenta con la superficie utile totale offerta ai fotoni dalle molecole bersaglio All'aumentare della concentrazione le molecole bersaglio tendono parzialmente ad eclissarsi l'una con l'altra e la superficie totale utile per la collisione con i fotoni incidenti diminuisce. Ciò in definitiva si traduce in una diminuzione della probabilità dell'assorbimento e dell'assorbività di una data specie all'aumentare della concentrazione.
Tutto sommato è corretto e prudente pensare alla legge di Beer come una legge limite che è strettamente valida in soluzioni sufficientemente diluite. Problemi originanti dalle sopra ricordate ragioni non si verificano molto frequentemente durante le applicazioni analitiche della spettrofotometria UV-VIS poichè le soluzioni di interesse hanno normalmente concentrazioni ben al di sotto di 0.1 M.
Grafici assorbanza-concentrazione non lineari risultano nella maggioranza dei casi da cause chimiche.
Considera il fatto che la concentrazione *c* che appare nella ralazione :

$$A = \varepsilon * b * c = k * c \qquad (120)$$

è la concentrazione della specie assorbente o più precisamente che *c* è la concentrazione di equilibrio di una particolare specie . Per evitare confusioni per la generica specie *i* la concentrazione

di equilibrio dovrebbe essere indicata secondo l'uso comune con [*i*] e la relazione assorbanza concentrazione scritta :

$A = \varepsilon_* b_* [i] = k_* [i]$ (122)

Ora [*i*] non è necessariamente uguale alla concentrazione totale o analitica di *i* che è correttamente indicata con c_i.
Per esempio nel caso in cui l'analita è l'acido picrico, che si può indicare per brevità con HPi, si può preparare una soluzione a concentrazione c_{HPi} , di tale acido, sciogliendo un adatto peso dell'acido puro. L'assorbimento di radiazione nel giallo da parte delle soluzioni di acido picrico è dovuto allo ione picrato che si forma dalla dissociazione dell'acido picrico:

$HPi = Pi^- + H^+$ (130)

$[HPi] + [Pi^-] = c_{HPi}$ (140)

Evidentemente vi è normalmente una sostanziale differenza fra la concentrazione della specie assorbente $[Pi^-]$ e la concentrazione totale dell'acido picrico, c_{HPi} . Infatti è facile intuire come il rapporto $[Pi^-]/ c_{HPi}$ sia concentrazione dipendente poichè il grado di dissociazione dell'acido aumenta all'aumentare della diluizione. In pratica $[Pi^-]/ c_{HPi}$ tende all'unità a concentrazioni sufficientemente basse e diminuisce al crescere di c_{HPi} . Ora se noi prepariamo un grafico dell'assorbanza di soluzioni di acido picrico in funzione della concentrazione dell'assorbente, *i.e.*$[Pi^-]$, noi certamente troveremo una linea retta di equazione (il cammino ottico è supposto unitario) :

$A = \varepsilon_{Pi-*} [Pi^-]$ (150)

in cui ε_{Pi-} è l'assorbività dello ione picrato. Dividendo primo e secondo membro della (150) per c_{HPi} si ha :

$A/c_{HPi} = \varepsilon_{Pi-} [Pi^-]/ c_{HPi}$ (160)

Dalla (150) si può facilmente vedere che il rapporto A/c_{HPi} non è costante (infatti diminuisce all'aumentare della concentrazione dell'acido picrico) e quindi un grafico dell'assorbanza delle soluzioni di acido picrico in funzione di c_{HPi} non è lineare ma mostrerà deviazioni negative dalla retta di equazione (150) che è seguita a basse concentrazioni dove $[Pi^-]/ c_{HPi}$ è praticamente unitario.
Quella descritta sopra non è in verità un reale fallimento della legge di LB e solo deriva dal fatto che per costruire il grafico assorbanza-concentrazione noi abbiamo utilizzato una concentrazione c_{HPi} che non è la concentrazione della specie assorbente che è invece $[Pi^-]$. Nel caso dell'acido picrico o anche di qualunque acido il sopra descritto inconveniente può essere superato agevolmente aggiungendo alle soluzioni un leggero eccesso di NaOH in modo da rendere $c_{HPi} = [Pi^-]$ o in maniera più generale tamponando la soluzione il che rende $[Pi^-]/ c_{HPi}$ costante (benchè possibilmente minore di uno con una conseguente diminuzione di sensibilità).
L'eq.(150) è solo un caso particolare dell'assorbanza di una soluzione di un acido HX, a concentrazione totale c_{HX}, in cui possibilmente alla lunghezza d'onda analitica sia HX che X^- assorbono, ciascuno con assorbività ε_{HX} e ε_{X-}. In tal caso si ha che l'assorbanza della soluzione è data da :

$A = \varepsilon_{HX}[HX] + \varepsilon_X[X^-]$ (170)

Da questa è subito visto che :

$A/ c_{HX} = \varepsilon_{HX}[HX]/ c_{HX} + \varepsilon_X[X^-]/ c_{HX}$ (180)

ed un grafico di A in funzione di c_{HX} non è lineare a meno che non si provveda a rendere costanti i rapporti $[HX]/ c_{HX}$ e $[X^-]/ c_{HX}$ per esempio tamponando la soluzione. La (180) fa prevedere deviazioni positive dalla legge di Beer ad alte concentrazioni quando $\varepsilon_{HX} > \varepsilon_X$ (Fig.13c).
La sopra descritta situazione è tutt'altro che peculiare agli acidi e una situazione simile si crea ogni volta che la specie assorbente è coinvolta in un equilibrio chimico.
Un ulteriore esempio, che spesso ricorre nell'analisi spettrofotometrica dei metalli può ulteriormente chiarire la situazione. L'analisi spettrofotometrica del ferro è basato sull'assorbimento di radiazione visibile a circa 480 nm che si sviluppa nelle soluzioni di Ferro(III) a seguito dell'aggiunta alle soluzioni di tiocianato(SCN^-). Il tiocianato forma con il ferro(III) una serie di complessi $FeSCN^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, ...$Fe(SCN)_6^{3-}$ che sono le specie responsabili dell'assorbimento. L'assorbività dei vari complessi del ferro con il tiocianato aumenta all'aumentare del numero di leganti intorno all'atomo di ferro. Per esempio l'assorbività di $Fe(SCN)_2^+$ è circa due volte quella di $FeSCN^{2+}$. Ora l'assorbanza di una soluzione che contiene i complessi ferro tiocianato è in generale data (assumendo un cammino ottico unitario) dalla legge di additività dell'assorbimento :

$A = \varepsilon_1[FeSCN^{2+}]+\varepsilon_2[Fe(SCN)_2^+]+.....\varepsilon_6[Fe(SCN)_6^-]$ (190)

Se un grafico è preparato riportando l'assorbanza delle soluzioni in funzione della concentrazione di ferro c_{Fe} si otterrà in generale un andamento non lineare come si vede dal fatto che A/c_{Fe} non è costante :

$A/c_{Fe} = \varepsilon_1[FeSCN^{2+}]/ c_{Fe} +\varepsilon_2[Fe(SCN)_2^+]/ c_{Fe} +.....\varepsilon_6[Fe(SCN)_6^-]/ c_{Fe}$ (200)

Di fatto il rapporto fra la concentrazione di equilibrio dei vari complessi e la concentrazione totale del ferro è dipendente dalla concentrazione del legante libero, *i.e.* $[SCN^-]$, e fintanto che questa non è rigorosamente tenuta costante non ci si potrà aspettare di ottenere un grafico A vs. c_{Fe} lineare. In pratica il problema è risolto aggiungendo a tutte le soluzioni di ferro un eccesso noto e controllato di tiocianato tale che tutto il ferro sia presente sotto forma di $[Fe(SCN)_6^{3-}]$ e sotto tali condizioni la concentrazione totale di ferro è identica alla concentrazione della specie assorbente.
Una situazione più complicata esiste nelle soluzioni acquose di potassio cromato. Qui in linea di principio quattro differenti specie possono esistere, H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} fra di loro in equilibrio via reazioni acido base e in aggiunta il dimero $Cr_2O_7^{2-}$ (dicromato) che è formato dalla reazione :

$2HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $K_{eq} = 10^3$ (210)

Una tale situazione fa facilmente prevedere una complessa relazione fra l'assorbanza della soluzione e la concentrazione di Cr(VI). Tuttavia l'ostacolo è facilmente superato eseguendo tutte le misure di assorbanza in soluzioni nettamente alcalinizzate dove l'unica specie assorbente è CrO_4^{2-}.
In connessione al punto b) occorre menzionare che gli errori di carattere strumentale largamente sono peculiari allo strumento impiegato e sono difficili da stabilire e discutere in maniera generale. Noi abbiamo già menzionato l'importanza della larghezza di banda spettrale che produce errori che possono generalmente essere ovviati scegliendo una lunghezza d'onda analitica in corrispondenza di

un massimo. In ogni caso la larghezza della banda spettrale che incide sul campione deve essere sufficientemente inferiore alla larghezza della banda misurata.
Un'altra causa di errore di carattere generale deriva da imperfezioni meccaniche dello strumento che producono variazioni della lunghezza d'onda effettiva della radiazione incidente rispetto a quella nominale impostata sul monocromatore in misure successive. E' stato riportato che errori di questo tipo possono insorgere a seguito di variazioni della temperatura del sistema ottico dello strumento, che sarebbe meglio alloggiare in una stanza termostata.Questo anche eviterebbe variazioni di temperatura del campione misurato che analogamente possono produrre variazioni dello spettro di assorbimento.
Errori nelle misure di assorbanza e non linearità delle curve assorbanza-concentrazione possono derivare dalla presenza di radiazione estranea, ben al di fuori della larghezza di banda spettrale, tanto che si può pensare che essa non sia assorbita.Questa componente non assorbita della radiazione incidente è conosciuta come *stray radiation*. E' compresa sotto questo termine anche la radiazione che per una ragione o per l'altra arriva al rivelatore senza aver attraversato la cella ottica e quindi non è assorbita. L'origine di questa radiazione estranea che ha una intensità caratteristica I_s per ciascuno strumento e per ciascuna lunghezza d'onda è probabilmente diversa da strumento astrumento. La principale sorgente di stray radiation è probabilmente il sistema ottico dello strumento che a seguito di riflessioni multiple, rifrazioni o altro produce una certa radiazione vagante all'interno dello strumento. Una banale causa di stray radiation è la penetrazione di luce dall'ambiente all'interno della camera in cui è alloggiato il campione: ciò può naturalmente essere facilmente evitato. In ogni caso considera ora cosa accade quando durante la misura di assorbanza al raggio monocromatico incidente è costantemente sommata l'intensità della radiazione estranea. L'assorbanza misurata, A*, è :

$$A^* = \log(I_o+\mathrm{Is})/(I+I_s) = \log(1+I_s/I_o)/(I/I_o+I_s/I_o) = \log(1+I_s/I_o)/(10^{-A}+I_s/I_o) \qquad (220)$$

La Fig.14 è un grafico dell'eq.(220) per vari valori di I_s/I *100 (percentuale di stray radiation nel raggio incidente) da cui si può vedere che l'effetto della radiazione estranea è principalmente osservato ad elevati valori dell'assorbanza (cioè a relativamente elevate concentrazioni e cammini ottici). Ovviamente la stray radiation produce deviazioni negative dalla legge di LB in una misura che dipende dalla sua entità rispetto al raggio incidente . A causa di ciò i costruttori di spettrofotometri non risparmiano sforzi per diminuire il livello di radiazione estranea all'interno dello strumento. Uno dei mezzi più efficaci per ridurre il livello di stray radiation è quello di usare un doppio monocromatore .
La misura dell'assorbanza di un campione richiede di confrontare l'intensità del raggio che ha attraversato il riferimento, I_r, con l'intensità del raggio dopo che ha attraversato il campione, I_s. La misura di queste intensità è eseguita mediante un rivelatore, che è un dispositivo che produce un segnale misurabile , *S*, proporzionale all'intensità del raggio che colpisce il rivelatore, *i.e.* $S= K*I$. La risposta del rivelatore deve essere lineare su un ampio range di intensità, cioè *K* deve essere una costante indipendente da *I*. Se la risposta del rivelatore non è lineare la relazione :

$$I_o/I = S_o/S \qquad (230)$$

che è assunta per determinare il rapporto delle intensità dei due raggi non è più corretta ed una misura falsata dell'assorbanza ovviamente ne risulta. In pratica un tale fattore è completamente al di fuori del controllo dell'operatore ed è completamente affidato al controllo del costruttore dello strumento. Altri errori strumentali che però sono sotto il controllo dell'operatore e che possono essere evitati con l'esercizio di una ragionevole cura concernono variazioni nel posizionamento delle cuvettes o anche più semplicemente la presenza di materiali estranei sulle pareti esposte al raggio incidente. Occorre infine menzionare che in alcuni strumenti di bassa qualità si possono

incontrare deviazioni dalla legge di Beer che non risultano nella usuale curvatura del grafico assorbanza- concentrazione ma meramente in una diminuzione della pendenza come esposto nella Fig.13b.

2.1- SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO UV-VIS DIRETTA E INDIRETTA.

Le applicazioni analitiche della spettroscopia UV-VIS sono convenientemente classificate come metodi diretti e indiretti. I metodi diretti sono praticabili nei casi in cui l'analita come tale assorbe fortemente e selettivamente in qualche regione fra 200 e 700 nm. In un tale caso tutto ciò che è richiesto è la preparazione di una soluzione analitica di concentrazione opportuna (dissolvendo un campione solido in un idoneo solvente o eventualmente diluendo un campione liquido) e successiva misura dell'assorbanza. Tuttavia anche se l'analita non è un buon assorbitore UV-VIS l'analisi via spettroscopia di assorbimento è ancora possibile se esso può essere trasformato mediante appropriate manipolazioni chimiche in un assorbitore UV-VIS che abbia le necessarie caratteristiche . Se questo è il caso il metodo sarà detto indiretto ed in un metodo indiretto, secondo una spesso usata espressione, è necessario sviluppare il colore nel campione analizzato mediante opportune reazioni chimiche. I metodi diretti trovano applicazione eminentemente nel settore dell'analisi organica. In analisi inorganica la principale applicazione dei metodi diretti riguarda l'analisi di ioni dei lantanidi e di poche altre specie, principalmente alcuni anioni inorganici. Ovviamente si deve capire che un gran numero di composti organici sono forti assorbitori UV-VIS mentre ciò è meno frequente per le piccole specie inorganiche. La distinzione fra metodi diretti e indiretti ha un significato operativo poichè implicano distintamente diverse procedure sia nella preparazione della soluzione analitica sia per le procedure di valutazione ed elaborazione dei dati di assorbanza che finalmente risultano nel valore della concentrazione di un dato costituente del campione analizzato nella soluzione analitica. Per tale ragione essi sono trattati in paragrafi separati.

2.2- METODI DIRETTI

L'assorbimento di radiazione UV-VIS da parte dei composti organici è intimamente connessa con il concetto di cromoforo. Quando si considera il comportamento di una sostanza organica rispetto all'assorbimento di radiazione UV-VIS in relazione alla sua struttura invariabilmente si trova che l'assorbimento di radiazione è correlato con speciali gruppi funzionali. E' generalmente riscontrato che gli idrocarburi saturi non assorbono nella regione dell'UV-VIS e deve essere subito chiaro che un buon assorbitore è in genere dotato di un certo grado di insaturazione. Un cromoforo è quindi un gruppo funzionale che esibisce uno o più legami multipli carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomi . I seguenti sono comuni cromofori presenti in una grande varietà di molecole organiche:

C=C e C≡C, C=O, N=N, C=N , C≡N, N=O, NO_2..etc

Il concetto di cromoforo ha attualmente assunto un significato più generale ed indica qualsiasi gruppo funzionale che è capace di assorbimento selettivo nella regione di lunghezze d'onda fra 200 e 700 nm. Con questo nuovo significato il numero dei cromofori frequentemente incontrati nelle molecole organiche risulta esteso ed include i gruppi funzionali C-Cl, C-Br, C-I, -S-, -N- , -O-.
Si può comprendere qualitativamente il meccanismo di assorbimento della radiazione da parte dei semplici cromofori considerando il caso della formaldeide, H_2CO. I legami nelle molecole organiche sono stabiliti per interazione di orbitali atomici p e s e nella Fig.15 è rappresentata la situazione dei legami nella formaldeide e una rappresentazione qualitativa dei suoi livelli energetici che è una situazione tipica per la maggior parte dei cromofori non aromatici.
Secondo una collaudata descrizione nello stato fondamentale della formaldeide vi sono coppie di elettroni in orbitali σ, π (di legame), e n (di non legame), che risultano completamente occupati.

Agli orbitali σ di legame, che sono di più bassa energia, corrispondono orbitali σ^* antilegame che per contro hanno energia molto alta. Analogamente vi sono orbitali π^* di antilegame . Gli elettroni ospitati nell'orbitale di legame π hanno energia maggiore di quelli ospitati nell''orbitale σ e per contro l'orbitale π^* ha energia minore di quella di σ^*. Sull'ossigeno vi sono elettroni di non legame ospitati in orbitali atomici dell'ossigeno indicati con *n*. Gli elettroni di non legame hanno energia più elevata di quelli di legame (sia σ che π). Come si vede dalla figura vi sono un certo numero di transizioni possibili corrispondenti fisicamente alla promozione di un singolo elettrone in un orbitale

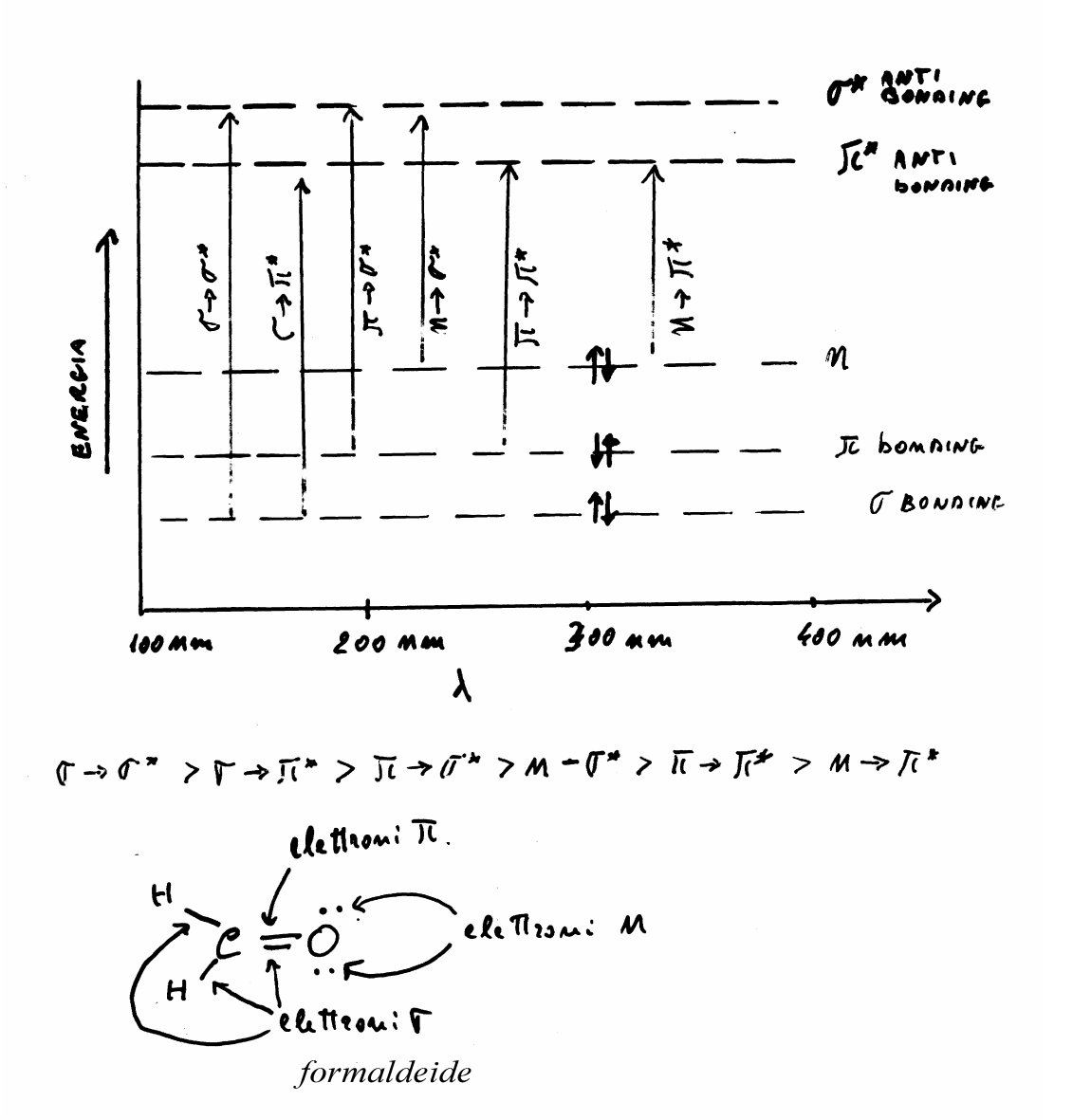


Fig.15- Diagramma delle energie degli orbitali molecolari della formaldeide. Gli orbitali fino a n sono occupati. Una situazione simile è ritrovata in numerosi semplici cromofori non aromatici.

vuoto di antilegame σ^* o π^* . Generalmente l'energia di tutte le possibili transizione decresce nell'ordine : $\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* > \pi \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$. Come si vede dalla figura le transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$ cadono al di sotto di 200 nm (vacuum UV) e non sono osservate nello spettro UV. Le transizioni $\pi \rightarrow \sigma^*$ sono di energia simile e non osservate. Le transizioni $n \rightarrow \sigma^*$ hanno anche alta energia ma possono talvolta cadere ben al di sopra di 200 nm come nel caso di CH_3I riportato nella Tab.2 la cui transizione $n \rightarrow \sigma^*$ cade a 258 nm.

La transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ è nel UV fra 200 e 300 nm dipendentemente dal composto. Le transizioni di più bassa energia sono $n \rightarrow \pi^*$ che cadono normalmente fra 250 e 600 nm ma sono di intensità piuttosto bassa poichè proibita per simmetria. La transizione di bassa energia $n \rightarrow \pi^*$ ha luogo in tutti quei composti organici in cui vi è un atomo di carbonio legato via un legame multiplo ad un atomo che reca una coppia di elettroni solitari (e.g. C≡N, C=O, C=S etc.). Spesso le bande di uno spettro corrispondenti a specifiche transizioni sono individuate con una varietà di simboli fra cui frequenti sono i seguenti:

transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ banda $N \rightarrow V$

transizioni $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ banda $N \rightarrow Q$

Evidentemente le bande $N \rightarrow V$ cadono a lunghezza d'onda minore rispetto a quelle $N \rightarrow Q$.
In una molecola organica multifunzionale cromofori identici remoti l'uno rispetto all'altro (separati da due o più legami singoli assorbono indipendentemente (cioè λ_{max} resta invariato e le assorbanze di ciascuno si sommano). Piuttosto stranamente se due cromofori diversi, remoti l'uno rispetto all'altro, esistono nella stessa molecola si osserva che la lunghezza d'onda di assorbimento di ciascuno resta invariata ma le assorbività aumentano.
Tuttavia se due cromofori nella stessa molecola sono vicini (coniugati) allora λ_{max} risulta spostata verso il rosso (red shift) e le assorbività aumentano enormemente oltre la semplice additività.
Deve risultare che la coniugazione di cromofori è una situazione strutturale assai desiderabile dal punto di vista dell'analisi di assorbimento. Sistemi di doppi legami coniugati danno origine a cromofori che producono bande di elevata intensità nell'UV-VIS come lo spettro di assorbimento dell'antracene in Fig.16 dimostra.

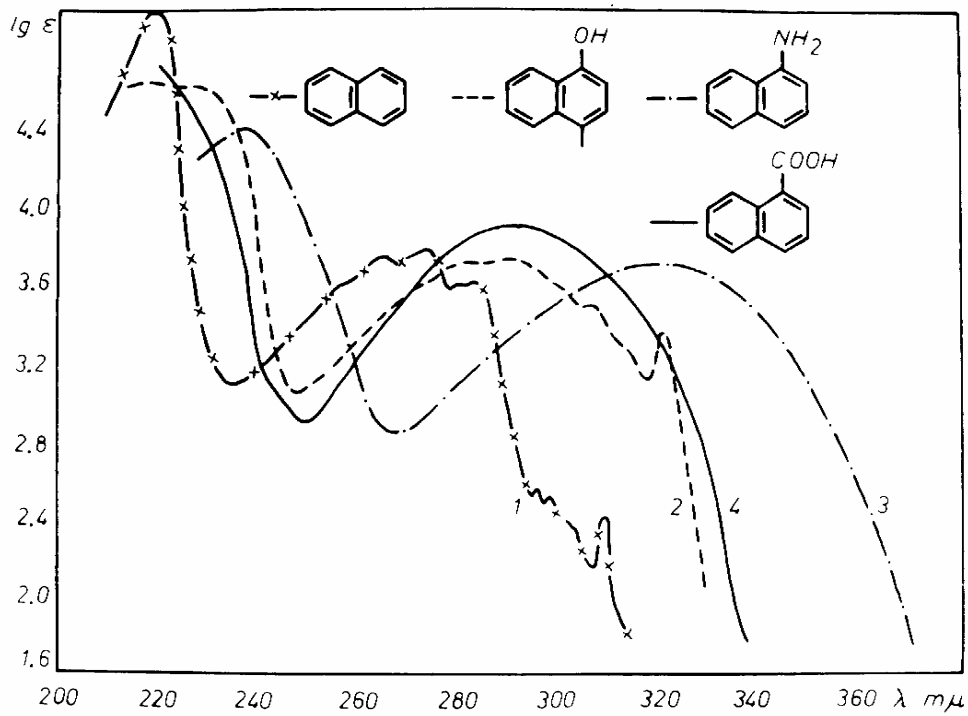


Fig.16- spettro di assorbimento UV/VIS (logε vs λ) del naftalene e alcuni suoi derivati in alcol etilico. Si può vedere l'effetto auxocromico dei sostituenti sul cromoforo base dell'antracene:
1) naftalene; 2) 1-naftolo; 3)1-amminonaftalene; 4) 1-acido naftoico.

Intimamente connesso con il concetto di cromoforo in chimica organica è il concetta di gruppo auxocromico. L'assorbimento da parte di un cromoforo è naturalmente influenzato dalle caratteristiche strutturali nel suo immediato intorno . Raggruppamenti di atomi, che di per se non assorbono nell'UV-VIS ma che se presenti nell'immediato intorno di un cromoforo sono in grado di modificare palpabilmente lo spettro di quest'ultimo aumentando l'intensità dell'assorbimento e spostando λ_{max} a lunghezza d'onda maggiori (red-shift) sono noti come auxocromi. I più comuni auxocromi sono gruppi elettron donatori come : NH_2, NR_2, OH, SH, OR COOH . Gruppi elettron accettori come NO_2, $COCH_3$, CHO, COOH, C=N, SO_3 etc… . hanno di solito un effetto opposto e indesiderabile da un punto di vista analitico sull'assorbimento di un cromoforo.
L'effetto auxocromico di alcuni sostituenti sul naftalene è mostrato in Fig.16. Si deve concludere che vi è un vasto numero di composti organici che possono essere determinati mediante spettrofotometria UV-VIS diretta. L'assorbimento di radiazione UV-VIS da parte dei semplici ioni inorganici, metallici e non, è strettamente connessa con il concetto di transizioni a trasferimento di carica che danno origine nello spettro di assorbimento alle cosidette bande a trasferimento di carica. Gli ioni metallici sono generalmente presenti in soluzione sotto forma di complessi. Le soluzioni, quasi sempre acquose, di semplici sali inorganici, contengono gli ioni in una forma solvatata, in cui diverse molecole di solvente sono coordinate a uno ione centrale via legami di coordinazione. E' ben noto che il legame di coordinazione è formato a seguito della donazione di una coppia di elettroni da parte del legante agli orbitali vuoti, d o f, dello ione metallico, che si comporta come un elettron accettore. La reazione ha in pratica luogo secondo il concetto di reazione acido-base di Lewis. Lo ione solvatato è un complesso a trasferimento di carica poichè carica è donata all'accettore. Una banda a trasferimento di carica si origina a seguito di una transizione di un elettrone da un orbitale localizzato principalmente sul legante ad un orbitale localizzato principalmente sul metallo, cioè una transizione a trasferimento di carica è una sorta di reazione di ossido riduzione interna in cui il legante si ossida e il metallo si riduce. Negli spettri di un vasto numero di ioni metallici idratati le bande a trasferimento di carica sono rinvenute a lunghezze d'onda fra 200 e 250 nm e generalmente sono di intensità considerevole con assorbività intorno a 100 (per esempio V^{2+}, $\varepsilon = 1000$). A parte ciò i metalli di transizione in una configurazione d^n e i lantanidi e gli attinidi in configurazione f^n sono capaci di assorbire sull'intero range UV-VIS e talvolta nell'infrarosso. Questo assorbimento è dovuto a transizioni localizzate sugli ioni metallici di tipo d-d o f-f. Tuttavia le assorbività di queste transizioni difficilmente raggiungono 100 e quindi la loro intensità è troppo bassa per essere di valore analitico.
I lantanidi sono un'eccezione a questa regola poichè gli spettri di assorbimento degli aquo-complessi di questi ioni sono di valore sia nell'analisi qualitativa che quantitativa. Gli spettri di soluzioni acquose di semplici sali dei lantanidi sono piuttosto atipici e costituiti da stretti picchi di assorbimento che li rendono assai simili agli spettri di campioni gassosi. Questa caratteristica insieme con il fatto che gli spettri di differenti lantanidi sono accentuatamente diversi e nel numero e nella localizzazione dei picchi di assorbimento rende conto del fatto che la spettrofotometria diretta dei lantanidi è ancora di valore nell'analisi di questi elementi da soli o in miscela. L'analisi diretta dei lantanidi mediante spettrofotometria UV-VIS è stata l'oggetto di un gran numero di investigazioni e costituisce in qualche modo una sorta di caso unico che verrà illustrato separatamente più avanti.
Benchè possa sembrare strano è di solito ritenuto che le forti bande di assorbimento (ε può essere in alcuni casi così grande come 10000) rinvenute negli spettri di soluzioni di semplici anioni inorganici (per esempio Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, SH^-, SCN^-,CN^-, NO_2^-,NO_3^-,SO_3^{2-},SO_4^{2-}) nell' UV e nel vicino visibile siano in natura bande a trasferimento di carica. E' stata avanzata l'idea che come risultato dell'assorbimento di radiazione da parte di tali anioni si produca un radicale libero ed un elettrone idratato. Il cromato e il permanganato sono fra i pochi anioni inorganici forti assorbitori nel visible e le loro soluzioni (da soli e in miscela) possono prontamente essere analizzate in assorbimento.

Assorbimento nell'UV è anche esibito da un certo numero di piccole molecole inorganiche sia allo stato gassoso che in soluzione. Tali sostanze, come SO_2, sono spesso di interesse ambientale.
Un certo numero di metodi analitici impiega l'assorbimento di radiazione UV da parte di queste semplici specie inorganiche. Come esempio si può citare la determinazione del nitrato in campioni di origine naturale e biologica dal suo assorbimento a 220 nm. Tutti questi metodi soffrono di una certa mancanza di selettività poichè l'assorbimento ha luogo nella regione UV dove un gran numero di sostanze organiche ed inorganiche anche assorbono.
In linea di principio da un punto di vista strettamente tecnico la determinazione della concentrazione incognita di un costituente della soluzione analitica può essere fatta direttamente dalla (232) se la legge di LB è seguita :

$$c = A/(\varepsilon * b) \qquad (232)$$

L'applicazione della (232) con valori di assorbività presi dalla letteratura è per molte ragioni sconsigliabile ed è in generale richiesto durante un lavoro accurato che il prodotto $\varepsilon * b$ venga determinato alla lunghezza d'onda analitica con lo stesso strumento , la stessa cella e sotto le stesse condizioni usate durante la misura della soluzione analitica. Per valutare $\varepsilon * b$ per la sostanza analizzata occorre disporre di un campione puro di tale sostanza da cui preparare soluzioni a concentrazione nota (soluzioni standard). Una procedura molto comune prevede la preparazione di almeno tre soluzioni standard e successiva misura della loro assorbanza. E' così possibile preparare un grafico assorbanza-concentrazione da cui si può giudicare se in effetti la sostanza in oggetto segue la legge di LB. In effetti il grafico assorbanza-concentrazione può servire a calcolare direttamente per interpolazione grafica la concentrazione della sostanza analizzata. In alternativa il valore di $\varepsilon * b$ è valutato dalla sua pendenza e la concentrazione calcolata dalla (232). Se come è stato detto in precedenza deviazioni dalla legge di LB sono apparenti e le cause di ciò non sono individuabili e/o evitabili allora la curva analitica deve essere costruita usando numerose soluzioni standard e la concentrazione dell'analita viene di solito ricavata per interpolazione grafica della curva di calibrazione.
Più spesso che non durante l'esecuzione di un metodo diretto è necessario confrontarsi con il problema dell'eliminazione del "background". Con il termine background si indica il fatto che altri componenti, spesso non ben definiti e fuori dal controllo dell'analista (di solito derivanti dalla matrice del campione) , presenti nella soluzione analitica possono di fatto contribuire all'assorbanza della soluzione. Cioè l'assorbanza misurata non è esclusivamente imputabile all'analita, come implicitamente presupposto usando l'eq.(232) ed ovviamente un errore è commesso se ciò non è riconosciuto. Si deve quindi intendere per background l'assorbimento totale non selettivo non imputabile all'analita e sorge la necessità di correggere il valore misurato dell'assorbanza per liberarlo dall'effetto del background. Il background può anche essere presente nelle soluzioni standards e la sua presenza è facilmente riconosciuta poichè la retta di calibrazione non passa per 0,0. In casi estremi il background degli standards può risultare in un andamento non lineare della curva di calibrazione. A parte ciò è bene dire che in generale il background degli standards è di solito così basso da essere trascurabile.
Anche una riflessione superficiale mostrerà che il modo migliore per correggere per il background è quello di preparare una soluzione (bianco) esattamente uguale alla soluzione analitica a parte per il fatto che nel bianco non è presente l'analita. L'assorbanza di questo bianco (che è talvolta chiamato *bianco campione*) è quindi misurata e sottratta dall'assorbanza della soluzione analitica. Ciò evidentemente non è in generale possibile poichè la composizione della soluzione analitica non è nota ed in ogni caso la preparazione del bianco campione appare piuttosto laboriosa. Un modo molto elegante di preparare un bianco campione è quello di dividere la soluzione analitica in due aliquote e di usare una delle aliquote per la normale misura di assorbanza. La seconda aliquota è invece chimicamente manipolata per estinguere l'assorbimento da parte dell'analita e in linea di

principio a seguito di tale operazione diventa un perfetto bianco campione. Tale procedura è applicata nell'analisi del cerio. Il cerio è determinato dall'assorbimento del Ce(IV) a 320 nm dove il Ce(III) non assorbe. Allora un bianco campione è semplicemente preparato da una porzione della soluzione analizzata di Ce(IV) riducendo il cerio a Ce(III).
Tuttavia altre e più rapide procedure sono spesso utilizzate per eliminare dalle misure di assorbanza il disturbo introdotto dal background. Tutte queste procedure sono in genere basate su una qualche assunzione sulla variazione del background con la lunghezza d'onda e richiedono misure di assorbanza addizionali a una o più lunghezze d'onda diverse dalla lunghezza d'onda analitica.
La procedura più semplice è basata sull'assunzione che il background vari linearmente in una regione più o meno ampia intorno al picco di assorbimento dell'analita (questa assunzione comprende come caso particolare quello in cui il background è costante) . La situazione è mostrata in Fig.17.
Il valore del background in corrispondenza della lunghezza d'onda analitica è estrapolata da due misure di assorbanza a due lunghezze d'onda supplementari λ_2 e λ_3 situate ai due lati della lunghezza d'onda analitica, λ_1. Graficamente l'assorbanza corretta per il background, A_c, è in tal caso l'altezza del picco misurta rispetto alla lina di base costruita congiungendo con un segmento i punti rappresentanti l'assorbanza alle due lunghezze d'onda supplementari.

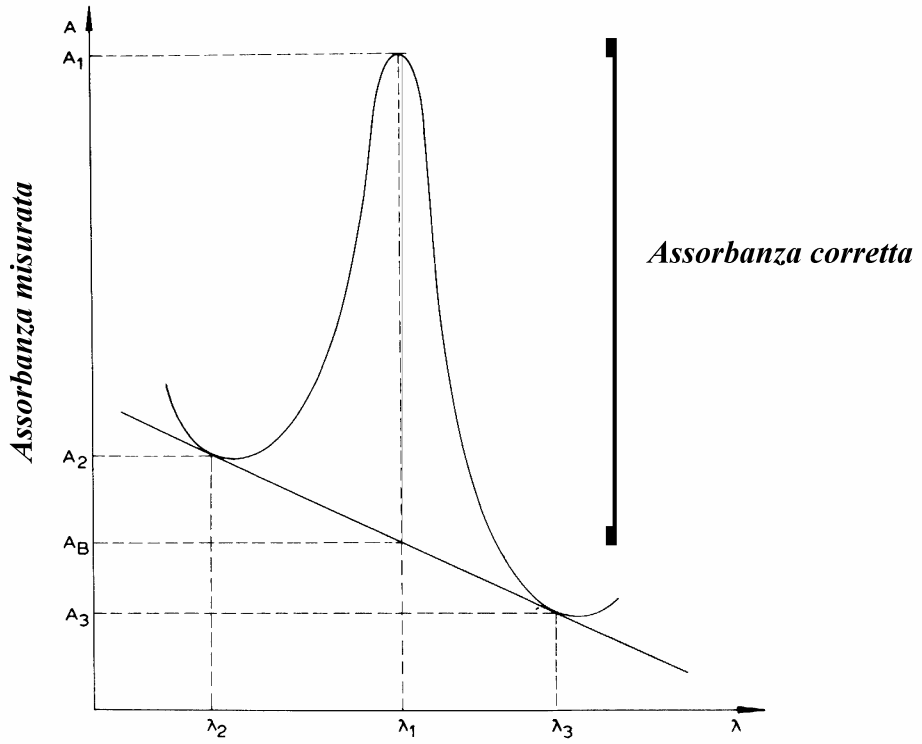


Fig.17- Eliminazione del background mediante estrapolazione lineare (metodo della linea di base).
Il metodo richiede misure di assorbanza supplementari, A_2 e A_3, a due lunghezze d'onda λ_2 e λ_3 ai due lati della lunghezza d'onda analitica, λ_1, dove l'assorbimento da parte dell'analita è molto ridotto. A_Bè il valore calcolato dell'assorbanza del background in corrispondenza della lunghezza d'onda analitica. L'assorbanza corretta A_c è calcolata come A_1-A_B.

Algebricamente l'assorbanza corretta è calcolata dall'espressione :

$A_c = A_1 - (A_3 + (A_2 - A_3)(\lambda_3 - \lambda_1)/(\lambda_3 - \lambda_2))$ (234)

in cui A_1,A_2e A_3 rappresentano le assorbanze misurate a λ_1,λ_2 e λ_3. Nel caso λ_2 e λ_3 siano scelte equidistanti dalla lunghezza d'onda analitica la (234) diventa :

$A_c = A_1 - (A_2 + A_3)/2)$ (236)

Nel caso di un background costante, i.e. un picco su una linea di base orizzontale la (236) diventa ;

$A_c = A_1 - A_2 = A_1 - A_3$ (237)

Nel caso di un background costante si vede dalla (237) che solo la misura dell'assorbanza ad una lunghezza d'onda addizionale è richiesta.
Il valore di A_c valutato dalla (234), (236) o (237) può apparentemente essere usato nell'eq.(232) per valutare la concentrazione :

$c = A_c/(\varepsilon_c * b)$ (238)

Nota bene che nella (238) ($\varepsilon_c * b$), in cui ε_c rappresenta l'assorbività molare corretta, è usata al posto di ($\varepsilon * b$) che appare nella (232). ($\varepsilon_c * b$) è ottenuto dal grafico $A_{corretta}$ vs. concentrazione costruito usando gli standard a concentrazione nota. $A_{corretta}$ rappresenta l'assorbanza degli standards corretta per il background usando la stessa procedura adoperata per correggere l'assorbanza della soluzione analitica. Ciò perchè parte dell'assorbanza sottratta come background può essere in realtà dovuta allo stesso analita e quindi il valore corretto A_c è in realtà più basso del valore reale. Questo errore è corretto usando appunto un'assorbività corretta al posto dell'assorbività reale. $\varepsilon_c = \varepsilon$ nel caso, piuttosto frequente in cui gli standards non esibiscano alcun background.

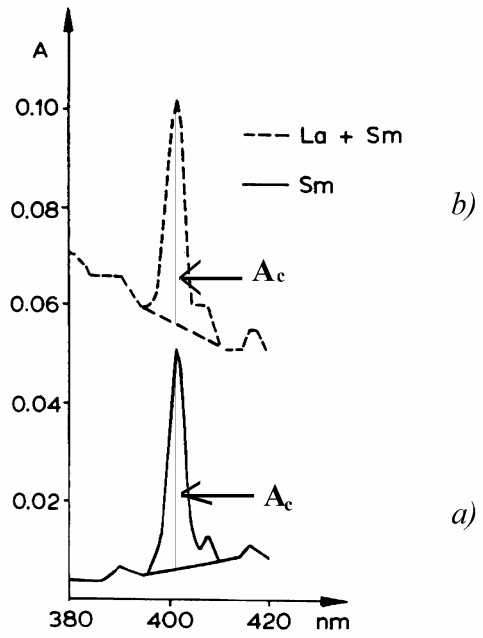


Fig.18- Giustificazione del fatto che la stessa procedura di eliminazione del background deve essere applicata sia agli standards che alla soluzione analitica. a) soluzione standard di samario (III); b) soluzione analitica con la stessa concentrazione di samario di a) ma con un elevato livello di lantanio. L'assorbanza corretta è in ogni caso calcolata

come l'altezza del picco sulla linea di base, anche se è riconosciuto che il background in a) è dovuto all'analita stesso e non come in b) a componenti estranei.

La figura 18a mostra parte dello spettro di una soluzione contenente samario(III) da solo. E' evidente la presenza di un background anche in assenza di altre specie assorbenti. Questo background è probabilmente dovuto ad un assorbimento aspecifico del samario stesso. L'assorbività molare del samario ottenuta dal suo spettro di fig.16a è 3.2 $M^{-1}cm^{-1}$ usando il valore misurato dell'assorbanza (senza correzione). 3.2 $M^{-1}cm^{-1}$ è presumibilmente il valore reale dell'assorbività del samario(III). Ora considera la Fig.18b che è lo spettro della stessa concentrazione di samario in presenza di lantanio, che esibisce solo un assorbimento aspecifico di radiazione nella regione corrispondente al massimo del samario. Se la concentrazione del samario è valutata dallo spettro di Fig.18b utilizzando la sua assorbanza corretta per il background e l'assorbività reale e non corretta ne risulta un errore in difetto sulla concentrazione di oltre il 7 %. Questo errore è enormemente ridotto se per l'assorbività del samario è usto il valore corretto di 2.97. Quest'ultimo è ottenuto ancora dalla fig.18a ma valutando l'assorbanza dall'altezza del picco sopra il background come mostrato in figura. In pratica una maggiore accuratezza è ottenuta usando assorbanze corrette con la stessa procedura di eliminazione del background sia per gli standards durante la costruzione della retta di calibrazione che per la soluzione analitica. Tutto ciò è incorporato nell'eq.(238).

2.3- METODI INDIRETTI

Le tecniche spettrofotometriche indirette richiedono il trattamento della soluzione analitica con un reagente in grado di trasformare la specie di interesse in una nuova specie che ha rispetto all'assorbimento di radiazione le proprietà richieste, cioè essenzialmente di assorbire, con sufficiente intensità, radiazione proporzionalmente alla concentrazione. In linea di principio qualunque tipo di reazione, *i.e.* ossidazione, riduzione, formazione di complessi etc. che produca il desiderato risultato può essere impiegata. Lo scopo dei metodi spettrofotometrici indiretti è evidentemente assai più vasto di quelli diretti poichè in linea di principio consente la determinazione di qualunque sostanza a patto di disporre di una opportuna reazione cromoforica. Un gran numero di reazioni cromoforiche che possono essere applicate sia a sostenze organiche che inorganiche è stato attivamente investigato. Infatti benchè il metodo indiretto sia praticamente una necessità nell'analisi inorganica,
specialmente dei metalli, che come sopra detto non hanno in generale caratteristiche sufficiente per un metodo diretto, è presentemente anche applicato all'analisi organica in cui l'analita è opportunamente derivatizzato prima dell'analisi per conferire più convenienti proprietà rispetto all'assorbimento (introduzione di auxocromi).
Nel campo dell'analisi dei metalli che è un largamente praticato settore di applicazione dei metodi indiretti, reazioni di formazione di complessi dello ione metallico con opportuni leganti sono le più frequentemente impiegate reazioni cromogeniche.
Si può pensare, in analogia con l'analogo concetto sviluppato a proposito degli assorbitori organici, che la reazione di complessazione del metallo risulti nella formazione di un cromoforo di formula generale ML_q. Le proprietà di un tale cromoforo dipendono sia dalla natura dello ione metallico, M, che del legante. Per un dato metallo drammatiche variazioni delle proprietà del cromoforo hanno luogo al variare dello stato di ossidazione del metallo centrale ed eventualmente al variare del solvente. La reazione di formazione di complesso sarà in generale del tipo :

$$M + qL = ML_q \qquad (240)$$

e formalmente descritta dalla costante di formazione β_q che è bene sia sufficientemente elevata da consentire la trasformazione quantitativa del metallo in ML_q con un minimo eccesso di legante. Elevati valori di β_q sono più facilmente conseguiti se L è un chelante in grado di formare con il metallo più legami di coordinazione. A tale riguardo occorre però considerare che nella maggior parte dei casi di interesse pratico L è coinvolto in equilibri collaterali di protonazione (formazione di HL, H_2L ...etc) per cui il pH della soluzione è un fattore da considerare per influenzare il decorso della reazione (240).
Estendendo una precedente discussione, il cromoforo ML_q sarà in generale in grado di assorbire radiazione:1) a seguito di transizioni eminentemente localizzate sul metallo e 2) a seguito di transizioni a trasferimento di carica che risultani nella promozione di un elettrone da orbitali localizzati sul legante L ad un orbitale di più alta energia principalmente localizzato sul metallo
Un esempio di questa situazione è già stato precedentemente menzionato ed è il cromoforo $Fe(SCN)_q^{(q-3)-}$ che è formato per reazione del Fe(III) con tiocianato e che è responsabile della colorazione rossa delle soluzioni di ferro(III) e tiocianato. E' opinione largamente accettata che il forte assorbimento a 480 nm del cromoforo $Fe(SCN)_q^{(q-3)-}$ è dovuta al trasferimento di un elettrone dal tiocianato al ferro. In altre parole si tratta evidentemente di un processo di ossido-riduzione fotochimico. Metodi indiretti esistono per l'analisi spettrofotometrica di numerosi metalli basati sulla formazione di cromofori $M(SCN)_q$. Una caratteristica di questo cromoforo è la sua bassa stabilità ed il fatto a ciò collegato che le soluzioni analizzate contengono complessi di diversa stechiometria e differente assorbività contemporaneamente all'equilibrio. Le procedure analitiche superano le difficoltà introdotte da una tale situazione normalmente prevedendo un largo eccesso di tiocianato e uno stretto controllo della sua concentrazione. I cromofori $M(Cl)_q$, $M(Br)_q$, $M(I)_q$ anche consentono di sviluppare considerevoli assorbimenti nell'UV da parte di molti metalli. Per esempio : $Pb(Cl)_q(\lambda_{max} \approx 240$ nm), $Pb(Br)_q(\lambda_{max} \approx 250$ nm), $Pb(I)_q(\lambda_{max} \approx 280$ nm). Metodi per l'analisi di metalli basati sull'assorbimento di radiazione da parte dei loro complessi con gli alogeni hanno ricevuto considerevole attenzione in vista del fatto che essi sono preparati con estrema facilità senza necessità di reagenti speciali. Si può menzionare a tale proposito la determinazione del bismuto come $Bi(I)_4^-$ che ha una assorbività di $3.4*10^4$ a 340 nm e quella del mercurio come $Hg(I)_4^-$ con $\varepsilon = 2.34*10^4$ a 323 nm. Tuttavia fintanto che L è un legante inorganico è possibile preparare solo un numero limitato di cromofori con proprietà soddisfacenti per l'uso in spettrofotometria indiretta. Tuttavia uno sterminato orizzonte si apre quando si considera la possibilità che L sia un legante organico. Allora non solo è possibile immaginare un indeterminato numero di possibili cromofori ML_q, vista l'ampia scelta di leganti organici disponibili, ma è possibile con una meditata scelta del legante conferire al cromoforo ML_q proprietà inedite rispetto all'assorbimento di radiazione UV/VIS. Considera infatti il caso in cui L è un legante che, oltre che essere dotato dei siti basici necessari alla coordinazione del metallo, sia anche dotato di una struttura insatura tale che il legante allo stato libero sia già un eccellente assorbitore di radiazione visibile. Molti leganti organici conosciuti che contengono strutture aromatiche hanno le proprietà richieste ed infine, opportunamente derivatizzando un colorante, si può ottenere un legante con assorbività anche estremamente elevata. Ora evidentemente la reazione di formazione di complesso non altera, se non in misura limitatata le proprietà di L rispetto all'assorbimento, e quindi il risultato è che il cromoforo ML_q sarà in generale un eccellente assorbitore se tale è il legante libero L, a causa di transizioni prevalentemente localizzate entro la struttura elettronica del legante. Vi è da aspettarsi una stretta similarità fra lo spettro di assorbimento di ML_q e quello di L con eventuali piccole variazioni nella posizione dei massimi di assorbimento, che come si vedrà sono da un punto analitico assai utili.
Una data transizione all'interno della struttura elettronica del legante ha nel cromoforo ML_q una probabilità di verificarsi q volte maggiore che l'analoga transizione nel legante libero e ciò consente in effetti di realizzare valori di assorbività particolarmente elevati . Queste sono le premesse sulla base delle quali una vivace attività di ricerca si è sviluppata per molti anni nel

tentativo di sviluppare leganti cromogenici da impiegare in spettroscopia di assorbimento UV/VIS dei metalli. Un punto debole di questo approccio è prevedibilmente costituito dal fatto che lo spettro visibile di ML_q dipende scarsamente dalla natura del metallo ed è da aspettarsi che un variegato gruppo di metalli produca essenzialmente lo stesso cromoforo con un dato legante. Ciò significa essenzialmente che un metodo spettroscopico indiretto basato sull'assorbimento di radiazione da parte di ML_q è esposto ad un vasto numero di interferenze spettrali poichè numerosi metalli presenti nel campione analizzato sono trasformati in specie che assorbono alla lunghezza d'onda analitica.

Per ragioni intrinseche alla logica del metodo indiretto, la specificità (o anche solo la selettività) non può essere affidata alla scelta di una lunghezza d'onda analitica a cui solo la specie di interesse assorbe, e allora l'unico ragionevole modo di umentare la selettività è quello di utilizzare leganti che sono consciamente studiati e realizzati per la complessazione specifica di un particolare metallo o anche di un ristretto gruppo di metalli. Questo obiettivo è stato lungamente e vigorosamente perseguito e sono stati riportati un gran numero di leganti cromogenici che esibiscono una più o meno accentuata selettività per la complessazione di ristretti gruppi di metalli, ma occorre ammettere che l'obietivo di sintetizzare leganti cromogenici specifici per ciascun metallo è lontano dall' essere stato raggiunto. Cionondimeno i risultati conseguiti non sono privi di valore e l'analisi indiretta di praticamente qualunque metallo è possibile scegliendo oculatamente per ogni caso dal vasto reportorio di leganti cromogenici che sono stati descritti e spettroscopicamente caratterizzati.

Superficialmente il metodo diretto e indiretto appaiono simili, per esempio nel criterio di scelta della lunghezza d'onda analitica o nella fase finale di misura dell'assorbanza della soluzione e degli standards a concentrazione nota dell'analita, ma ovviamente essi differiscono per il fatto che nel metodo indiretto è presente uno step di reazione che è assente nel metodo diretto. Questo fatto introduce tuttavia profonde differenze nella procedura complessiva di valutazione dei dati da cui la concentrazione è infine calcolata. Infatti la reazione cromogenica lascia nella soluzione che è sottoposta alla misura finale uno strascico che è costituito da reagenti che per necessità sono utilizzati in più o meno largo eccesso per condurre la reazione . In particolare e di particolare rilievo qui è un eccesso di legante libero che deve essere realizzato nella soluzione analitica per produrre e mantenere il cromoforo ML_q. Ora considera il fatto che il legante L è un assorbitore assai simile al cromoforo ML_q nella regione di lunghezze d'onda che contiene la lunghezza d'onda analitica e, benchè sia un prerequisito del metodo che al massimo di assorbimento di ML_q in corrispondenza del quale è scelta la lunghezza d'onda analitica l'assorbività di L sia di gran lunga inferiore a quella di ML_q, che L è capace in generale di assorbire radiazione alla lunghezza d'onda analitica. Allora l'assorbanza misurata sarà (supponendo b=1cm) :

$$A = \varepsilon_{ML_q}[ML_q] + \varepsilon_L[L] \qquad (250)$$

Evidentemente non è possibile calcolare la concentrazione del metallo dall'assorbività di ML_q come nel metodo diretto, anche se questa fosse nota. Tuttavia considera che nella soluzione misurata la concentrazione totale (o analitica) del legante c_L è così ripartita :

$$c_L = [L] + q[ML_q] \qquad (260)$$

e allora utilizzando la (260) sulla (250) si ha per l'assorbanza misurata :

$$A = \varepsilon_{ML_q}[ML_q] + \varepsilon_L(c_L - q[ML_q]) = (\varepsilon_{ML_q} - q\varepsilon_L)[ML_q]) + \varepsilon_L c_L \qquad (270)$$

La (270) è alla base dei metodi indiretti di analisi spettrofotometrica. In pratica una serie di soluzioni standard con concentrazioni variabili del metallo sono preparate ma tutte con la stessa concentrazione analitica del legante c_L presente nella soluzione analitica. Nota bene che il rapporto legante/metallo nella soluzione deve essere sempre maggiore di q o non tutto il metallo potrà essere

trasformato in ML_q. Una soluzione è preparata esattamente come le altre soluzioni standard ma con una concentrazione nulla del metallo. Ciò si può fare eseguendo la stessa procedura di preparazione ma utilizzando solo i reagenti ed acqua distillata. Questa soluzione è detta bianco (più precisamente questo è un particolare tipo di bianco che è noto come *bianco di reagenti*). Per i presenti scopi conviene pensare che il bianco ha una assorbanza :

$$A_{bianco} = \varepsilon_L c_L \qquad (280)$$

In generale l'assorbanza del bianco conterrà anche il contributo di altre sostanze usate come reagenti, per esempio componenti di un tampone o altro, ma fintanto che la loro concentrazione è tenuta costante nella soluzione misurata le argomentazioni svolte di seguito non ne sono influenzate.
Le assorbanze A_i di tutte le soluzioni compreso il bianco sono ora misurate rispetto allo stesso riferimento, e.g. il solvente, e un grafico assorbanza-concentrazione è costruito riportando l'assorbanza di ciascuno standard corretta per l'assorbanza del bianco, cioè ($A_i - A_{bianco}$) in funzione della concentrazione nota del metallo negli standards. Secondo la (270) una retta è ottenuta la cui pendenza come si vede non è l'assorbività del cromoforo ML_q , ε_{ML_q} ma piuttosto ($\varepsilon_{ML_q} - q\varepsilon_L$) che è detta assorbività efficace di ML_q. L'assorbività efficace così determinata è usata per calcolare la concentrazione del metallo dal valore misurato dell'assorbanza della soluzione analitica corretta per l'assorbanza del bianco, cioè :

$$c_M = (A_{analitica} - A_{bianco}) / \varepsilon_{efficace} \qquad (290)$$

La (290) è analoga alla relazione impiegata nei metodi diretti ma con l'assorbività efficace del cromoforo ML_q che sostituisce l'assorbività e con l'assorbanza della soluzione analitica sostituita con l'assorbanza corretta per l'assorbanza del bianco di reagenti. Nota bene che questa procedura è accurata se tutti i reagenti hanno nelle soluzioni standard, nella soluzione analitica e nel bianco la stessa concentrazione e a tal fine un rigido protocollo di preparazione deve essere predisposto.
L'uso dell'assorbività efficace comporta evidentemente una certa caduta della sensibilità ma se alla lunghezza d'onda analitica l'assorbività del legante è molto ridotta rispetta a quella del cromoforo l'effetto non è intollerabile. Come detto il disporre di una lunghezza d'onda analitica a cui l'assorbività del legante è molto ridotta rispetto a quella del cromoforo ML_q è un prerequisito del metodo indiretto e una tale condizione è di solito in breve espressa dicendo che i picchi di ML_q devono in certa misura essere spostati rispetto a quelli del legante.

Un esempio della procedura è fornito dalla determinazione del Fe(II) per formazione del cromoforo $Fe(ferrozina)_3$ che ha un massimo di assorbimento a 562 nm dove la ferrozina libera assorbe debolmente. Supponi che si debba determinare il Ferro(II) in un campione liquido che presumibilmente contiene fra 10^{-4} e 10^{-5} M di ferro. 1 ml del campione viene trattato con 2 ml di una soluzione di un riducente per trasformare l'eventuale ferro(III) in ferro (II) e 2 ml di una soluzione di ferrozina 1 mM e quindi con 2 ml di tampone NH_3/NH_4^+ per tamponare il pH ad un valore che consente la completa formazione del complesso ferro(II)-ferrozina. Il volume finale della soluzione è quindi portato a 10 ml e supponi che l'assorbanza di una aliquota di soluzione , misurata a 562 nm, risulti essere 0.177. Supponi ora di disporre di una soluzione standard di Ferro(II), ottenuta sciogliendo un sale puro di ferro(II) in acqua distillata e sia la sua concentrazine $5.00 * 10^{-5}$ M. Si prelevino 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 e 5 ml di soluzione stock di ferro in sette palloni da 10 ml e si aggiunga a ciascun pallone 1 ml di soluzione riducente, 2 ml di soluzione di ferrozina e 2 ml di tampone e finalmente acqua fino a 10 ml. Nei sette palloni vi sono evidentemente sette soluzioni che contengono, 0, $2.5 * 10^{-6}$M, $5 * 10^{-6}$M , $1 * 10^{-5}$M, $1.5 * 10^{-5}$M ,$2 * 10^{-5}$ M e $2.5 * 10^{-5}$ M di ferro (II).

ma che evidentemente sono identiche fra di loro e con la soluzione analitica incognita per quel che attiene alla concentrazione di tutti gli altri reagenti. In particolare la soluzione che non contiene ferro è il bianco di reagenti.
Le assorbanze misurate di tutte queste soluzioni sono rispettivamente 0.030, 0.100, 0.172, 0.307, 0.450,0.585, 0.722. Un grafico delle assorbanze corrette per il bianco contro la concentrazione degli standards è mostrato in Fig.17 ed è lineare.

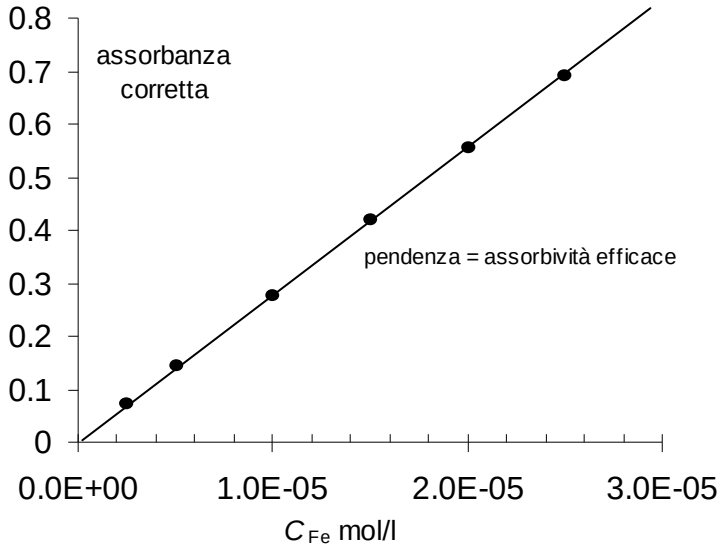


Fig.19- Retta di calibrazione per la determinazione del ferro(II) a 562 nm come complesso con ferrozina. Cella da 1cm. tampone NH_3/NH_4^+.

La pendenza della retta è l'assorbività efficace del complesso Fe(II)(ferrozina)$_3$ e risulta essere 28000 $M^{-1}cm^{-1}$. La concentrazione del ferro nella soluzione analitica sottoposta a misura è allora ottenuta applicando l'eq.(280) :

c_{Fe} = (0.177-0.030)/28.000 = $5.25*10^{-6}$ M

Poichè 1 ml di campione è stato diluito a 10 ml prima della misura dell'assorbanza la concentrazione nel campione è $5.25*10^{-5}$ M corrispondente a $5*10^{-5}*0.001*55.847*10^{6}$ =2.79 microgrammi di ferro.

La potenza dell'analisi spettrofotometrica indiretta è ulteriolmente aumentata affiancando alla reazione di formazione di colore uno step di separazione e concentrazione. Ciò è possibile ogni volta che il cromoforo ML_q è elettricamente neutro ed è quindi solubile in un solvente organico immiscibile con la soluzione analitica che di solito è acquosa. In pratica la soluzione analitica è equilibrata con un piccolo volume di solvente organico e il cromoforo è completamente estratto (trasferito) nella fase organica. Questa è quindi recuperata e l'assorbanza del cromoforo direttamente determinata nel solvente organico. Si può a tale proposito menzionare l'analisi del rame a seguito della reazione di formazione di colore con dietilditiocarbammato :

2*dietilditiocrbammato + Cu^{2+} = Cu(dietiditiocarbammato)$_2$ (250)

Il cromoforo Cu(dietiditiocarbammato)$_2$ è neutro e molto solubile in tetracloruro di carbonio in cui è facilmente trasferito dibattendo la soluzione analitica con CCl_4. La misura di assorbanza è eseguita in tetracloruro di carbonio a 436 nm (ε =13000). La retta di calibrazione è mostrata in fig.

3.1- DETERMINAZIONE CONTEMPORANEA DI DUE O PIU' COMPONENTI DELLA SOLUZIONE ANALITICA MEDIANTE MISURE DI ASSORBIMENTO A DUE O PIU' LUNGHEZZE D'ONDA.

Se nella soluzione analitica sono presenti diverse specie assorbenti è in linea di principio possibile dedurre la concentrazione di tutti gli assorbitori da misure di assorbanza, opportunamente pianificate, ad un numero di lunghezze d'onda pari al numere dei componenti da determinare.
Ciò è addirittura banale nel caso in cui sia possibile isolare nello spettro della soluzione regioni di lunghezze d'onda in cui l'assorbimento possa individualmente essere attribuito a ciascun singolo assorbitore. Infatti, sotto tale peculiare circostanza, la determinazione della concentrazione di diversi componenti si riduce ad una mera ripetizione, alla lunghezza d'onda analitica di ciascun componente, della procedura di analisi applicata alla determinazione di un singolo componente e di cui si è discusso nei paragrafi precedenti. La Fig.18a mostra un caso ideale in cui tale situazione è verificata. L'assorbitore 1 può essere determinato dall'assorbanza della soluzione analitica in corrispondenza del suo massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda λ_1, e l'assorbitore 2 dall'assorbanza alla lunghezza d'onda analitica λ_2.
La Fig.18a, come è facilmente intuibile rappresenta una situazione estremamente favorevole che non si può pensare rappresentativa del caso generale, che naturalmente deve prevedere che vi sia una certa sovrapposizione degli spettri di assorbimento dei due componenti. La Fig.18b è un caso in cui alla lunghezza d'onda analitica dell'assorbitore 2 non vi è assorbimento da parte del componente 1. La concentrazione di 2 può allora essere determinata mediante la normale procedura da misure di assorbanza alla lunghezza d'onda analitica λ_2. Così non è per il componente 1 poiché l'assorbività di una miscela di 1 e 2 alla lunghezza d'onda del massimo di 1 sarà in parte dovuta all'assorbitore 2. Tuttavia si può vedere che a λ_1, l'assorbimento da parte di 2 è aspecifico e tutto sommato la concentrazione di 1 si può determinare dall'assorbanza della soluzione analitica a λ_1, applicando una procedura di eliminazione del background. Però riflettendo sulla Fig.18b risultano apparenti altre strategie per la soluzione del problema analitico proposto. Innanzitutto risulta dalla Fig.18b che nel punto indicato con I in figura, alla lunghezza d'ond λ_I, le assorbività delle sostanze 1 e 2 sono identiche, cioè $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Un tale punto è chiamato punto di isoabsorbività e risulta che l'assorbanza di una soluzione alla lunghezza d'onda λ_I, solo dipende dalla concentrazione totale, $C= c_1+c_2$, degli assorbitori 1 e 2 , cioè :

$$A_{\lambda I} = \varepsilon bC = \varepsilon_2 bC = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 \qquad (300)$$

E' evidente dalla (300) che l'opinione comune secondo cui nel punto di isoabsorbività l'assorbanza della soluzione è proporzionale alla concentrazione totale degli assorbitori è implicitamente basata sull'assunzione che l'assorbanza della soluzione analitica verifica la legge di additività delle assorbanze. Questo può generalmente essere ritenuto vero per soluzioni diluite che sono di

preminente interesse qui. Allora si può subito vedere che la determinazione contemporanea di 1 e 2 può essere eseguita scegliendo come lunghezze d'onda analitiche λ_1, a cui il componente 1 è determinato nel solito modo e λ_I, a cui è possibile determinare la somma di concentrazioni, $C = c_1 + c_2$. La determinazione di C può essere fatta indifferentemente dalla retta di calibrazione assorbanza- c_1 o assorbanza-c_2 alla lunghezza d'onda del punto di isoabsobività, costruita usando soluzioni a concentrazione nota dei componenti 1 o 2. In pratica in un caso come quello della Fig.18b la cosa più conveniente è di preparare una serie di standards del componente 2 che vengono misurati sia alla lunghezza d'onda analitica di 2, λ_2, che alla lunghezza d'onda del punto di isoabsorbività. Dai due grafici allora si valutano rispettivamente c_2 e C e infine $c_1 = C - c_2$ è ottenuto per differenza. Tuttavia ad una più approfondita riflessione si rivela una ulteriore e più generale

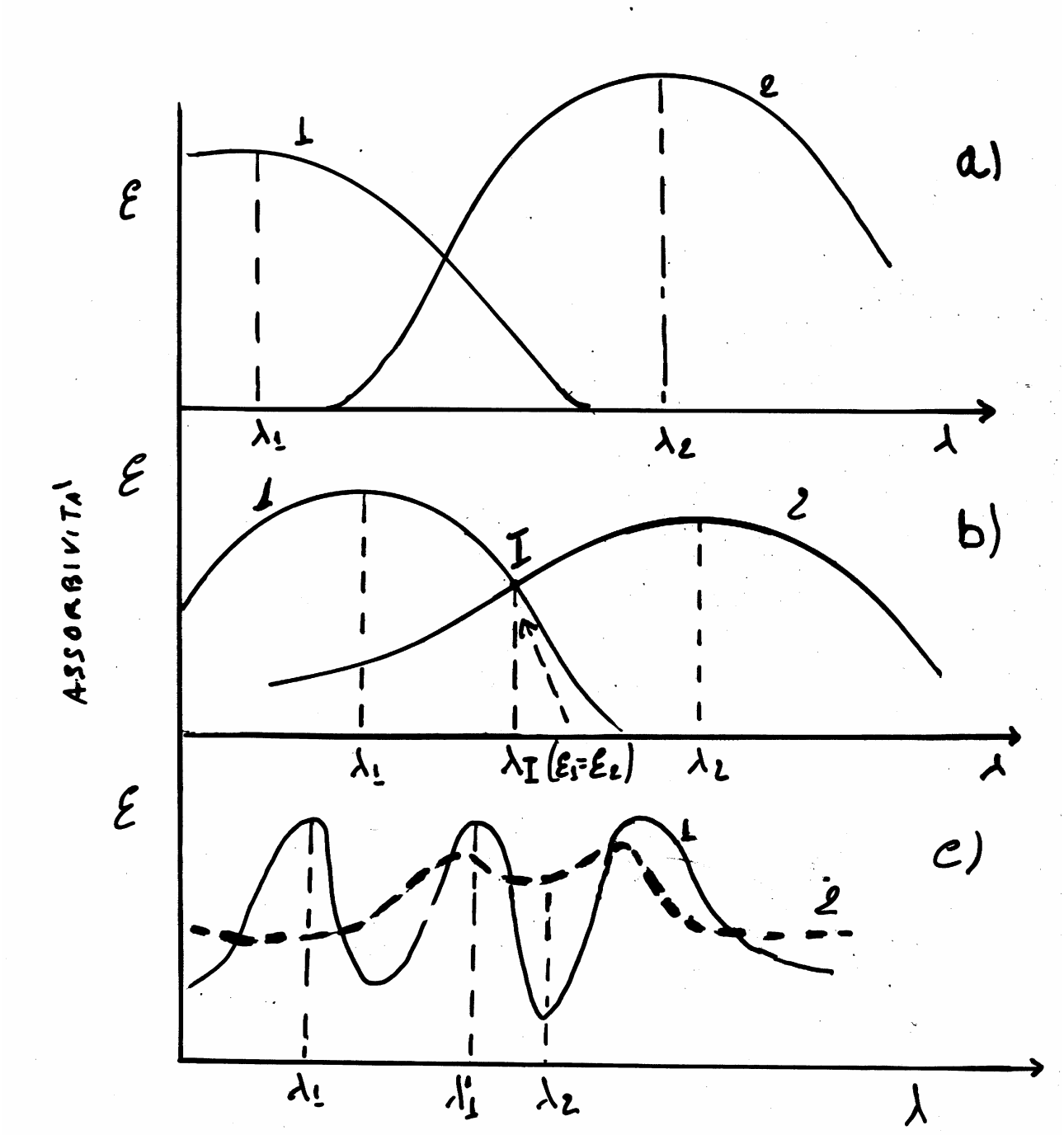


Fig.20- Alcuni esempi di selezione delle lunghezze d'onda analitiche durante l'analisi contemporanea di due assorbitori 1 e 2 nella soluzione analitica. Nota bene che la figura rappresenta le assorbività dei due assorbitori.

strategia che appare almeno in astratto completamente indipendente dalle caratteristiche degli spettri dei singoli componenti. Infatti se si può assumere che i singoli componenti seguono la legge di LB e le loro miscele si adeguano alla legge di additività delle assorbanze, cosa del resto già assunta nella strategia precedente, allora dette $\varepsilon_{1,\lambda 1}$, $\varepsilon_{2,\lambda 1}$ e $\varepsilon_{1,\lambda 2}$ e $\varepsilon_{2,\lambda 2}$ le absorbività di 1 e 2 alle lunghezze d'onda analitiche λ_1, λ_2 (secondo come indicato dai pedici) si può scrivere :

$$A_{\lambda 1} = \varepsilon_{1,\lambda 1} b c_1 + \varepsilon_{2,\lambda 1} b c_2 \qquad (310)$$

E contemporaneamente :

$$A_{\lambda 2} = \varepsilon_{1,\lambda 2} b c_1 + \varepsilon_{2,\lambda 2} b c_2 \qquad (320)$$

Allora se due serie di standards sono preparate, una per il componente 1 e la seconda per il componente 2, e ciascuna serie è misurata alle lunghezze d'onda analitiche λ_1 e λ_2 è possibile costruire quattro grafici assorbanza concentrazione da cui si possono valutare i quattro coefficienti $\varepsilon_{1,\lambda 1} b$, $\varepsilon_{1,\lambda 2} b$, $\varepsilon_{2,\lambda 1} b$, $\varepsilon_{1,\lambda 2} b$. Le equazioni (310) e (320) allora costituiscono un sistema lineare di due equazioni nelle due incognite c_1 e c_2 che è facilmente risolto, per esempio col metodo dei determinanti . Si ha :

$$c_1 = b^{-1} \frac{\begin{vmatrix} A_{\lambda_1} & \varepsilon_{2,\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} & \varepsilon_{2,\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_{1,\lambda_1} & \varepsilon_{2,\lambda_1} \\ \varepsilon_{1,\lambda_2} & \varepsilon_{2,\lambda_2} \end{vmatrix}} = b^{-1} \frac{\varepsilon_{2,\lambda_2} A_{\lambda_2} - \varepsilon_{2,\lambda_1} A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda 2} - \varepsilon_{2,\lambda_1} \varepsilon_{1,\lambda_2}}$$

(330)

$$c_2 = b^{-1} \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_{1,\lambda_1} & A_{\lambda_1} \\ \varepsilon_{1,\lambda_2} & A_{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_{1,\lambda_1} & \varepsilon_{2,\lambda_1} \\ \varepsilon_{1,\lambda_2} & \varepsilon_{2,\lambda_2} \end{vmatrix}} = b^{-1} \frac{\varepsilon_{1,\lambda_1} A_{\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} A_{\lambda_1}}{\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda 2} - \varepsilon_{2,\lambda_1} \varepsilon_{1,\lambda_2}}$$

Il denominatore delle equazioni (330) dipende solo dalle assorbività dei componenti della miscela ed è completamente evidente che esse possono essere usate fintanto che:

$$\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda 2} - \varepsilon_{2,\lambda_1} \varepsilon_{1,\lambda_2} \neq 0 \qquad (340)$$

La relazione (340) fornisce la fondamentale condizione per la scelta delle due lunghezze d'onda analitiche. Si può anche aggiungere che l'accuratezza della determinazione aumenta all'aumentare del denominatore esposto nella (340) . In particolare è facile intuire come la condizione più favorevole sia quella discussa precedentemente ed esposta nella Fig.18a quando esiste una lunghezza d'onda, λ_1, a cui solo assorbe il componente 1(*i.e.* $\varepsilon_{1,\lambda 1} \neq 0$ e $\varepsilon_{2,\lambda 1}=0$) , e una lunghezza

d'onda λ_2 a cui l'assorbimento è completamente imputabile a 2 (*i.e.* $\varepsilon_{2,\lambda 2} \neq 0$ e $\varepsilon_{1,\lambda 2}=0$) . Sotto tali condizioni la (340) si riduce a:

$$\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda 2} \neq 0 \qquad (340)$$

che ovviamente è sempre soddisfatta. La situazione rappresentata sopra realizzata il caso limite di una regola che vige nell'analisi contemporanea di due componenti mediante spettroscopia di assorbimento e che consente di realizzare la massima accuratezza nella determinazione. La regola in questione è chiamata regola della divergenza (delle assorbività) e fornisce il criterio per la scelta delle due lunghezze d'onda analitiche nell'analisi di più componenti. Questa è formalmente espressa dicendo che risultati accurati nell'analisi di due componenti sono ottenuti scegliendo λ_1 e λ_2 così che i rapporti :

$$\frac{\varepsilon_{1,\lambda_1}}{\varepsilon_{2,\lambda 1}} \quad \text{e} \quad \frac{\varepsilon_{2,\lambda 2}}{\varepsilon_{1,\lambda_2}} \qquad (350)$$

risultino, compatibilmente con le caratteristiche degli spettri dei due assorbitori, sufficientemente elevati. Ciò in pratica significa che ad una lunghezza d'onda l'assorbimento deve essere principalmente attribuibile al componente 1 e alla seconda lunghezza d'onda l'assorbimento deve essere principalmente dovuto al componente 2. La Fig.18c è una rappresentazione grafica del criterio della massima divergenza. La lunghezza d'onda λ_2 è scelta poiché l'assorbimento è dovuto principalmente al componente 2 (nota come λ_2 non corrisponda al massimo di assorbimento di 2 che non è usato poiché in corrispondenza del massimo il componente 1 ha pressochè la stessa assorbivita). Sembrerebbe che λ_1 e λ'_1 siano scelte possibili per l'altra lunghezza d'oda analitica (entrambe corrispondono a massimi dello spettro del componente1). Tuttavia λ_1 è fra le due la scelta migliore poiché l'assorbività di 2 è minore a λ_1 che a λ_2.
Vi è una connessione fra il problema di eliminazione del background discusso precedentemente e la questione dell'analisi di una miscela discussa qui. Supponi che, durante la determinazione della concentrazione di un singolo componente nella soluzione analitica, il segnale analitico appaia disturbato da un potente background che è principalmente attribuibile ad un secondo componente come è il caso della determinazione del samario(III) in presenza di lantanio secondo quanto discusso precedentemente e mostrato alla figura 18. Il problema del background può essere risolto, oltre che come detto con il metodo della linea di base, anche, e forse più soddisfacentemente, mediante la determinazione contemporanea di samario(III) e lantanio, usando la procedura di questo paragrafo. Ciò naturalmente richiede misure ad una seconda lunghezza d'onda dove possibilmente l'assorbività del lantanio è grande rispetto a quella del samario e la costruzione di un grafico assorbanza-concentrazione per il lantanio. Questo metodo di eliminazione del background è anche applicabile nei metodi indiretti considerando il legante libero come un secondo componente.
In astratto e parzialmente anche in concreto la sopra delineata procedura può essere estesa ad un qualsivoglia numero di assorbitori sempre sotto l'ipotesi di validità della legge di additività delle assorbanze. Così tre componenti possono essere determinati da misure a tre differenti lunghezze d'onda scelte come sopra in accordo con il criterio della massima divergenza. Nell'affrontare un tale problema è bene aver presente che occorre preparare tre serie di standards ognuno dei quali deve essere misurato alle tre diverse lunghezze d'onda per valutare in totale i nove valori di assorbività richiesti nel calcolo. Benchè ciò si possa senz'altro fare occorre tener presente che il rischio di errori di vario tipo rapidamente aumenta all'aumentare del numero di costituenti incogniti. Così l'analisi contemporanea di due componenti è una procedura comune che non pone particolari esigenze di strumentazione e di calcolo e l'analisi di tre componenti è al confine fra quello che è possibile

eseguire esercitando una ragionevole cura e ciò che richiede un impegno e una strumentazione che è oltre quello che è considerato normale.

4.1- LA PRECISIONE DELLE MISURE SPETTROFOTOMETRICHE.

La questione della precisione, o meglio dell'imprecisione o errore, delle analisi spettrofotometriche attiene al fatto, normalmente constatato, che determinazioni ripetute della concentrazione di un componente nella soluzione analitica pervengono a valori che, a causa della variazione di un gran numero di fattori che sono scarsamente sotto il controllo dell'operatore, si disperdono intorno ad un valore centrale, c, in una misura che è caratterizzata dall'errore o imprecisione Δc . A causa di ciò a compimento dell'analisi è utile e corretto fornire il risultato nella forma $c \pm \Delta c$, ovvero come un intervallo in cui vi è una definita probabilità che capiti il valore reale della concentrazione, piuttosto che come un singolo valore della concentrazione. L'ampiezza dell'intervallo $\pm \Delta c$, che è dedotta dall'analisi della dispersione dei singoli valori della concentrazione intorno ad un valore centrale (*e.g.* la media dei valori), è una diretta misura dell'imprecisione complessiva del metodo. Per contro la precisione, che misura la ripetibilità delle determinazioni, aumenta al diminuire di Δc.
Imprecisioni di vario tipo ed entità sono introdotte in ogni step del protocollo complessivo di analisi e Δc risulta dall'operare di un gran numero di fattori individuali di imprecisione ma almeno in astratto è possibile pensare di disaggregare l'imprecisione di un'analisi nelle sue numerose componenti. Ora qui, evidentemente, noi siamo interessati ai contributi all'imprecisione che derivano da operazioni che sono squisitamente associate alle tecniche spettrofotometriche. Molta della discussione successiva si svolge intorno all'imprecisione relativa $\Delta c/c$ (o errore relativo), poichè questa, meglio di Δc serve a giudicare se l'imprecisione di un metodo o di un particolare step della procedura analitica sia tollerabile , ovvero che è lo stesso, se la precisione sia accettabile, tenuto conto dell'uso presunto del risultato.
In spettrofotometria la concentrazione di un componente della soluzione analitica è essenzialmente determinata dalla legge di Lambert e Beer, cioè :

$$c = A/\varepsilon b \qquad (360)$$

Come detto precedentemente la sensibilità, εb, è determinata in una serie di esperimenti separati e per gli scopi della presente discussione si assumerà che essa sia nota con grande precisione
Allora variazioni casuali di c possono solo derivare da variazioni casuali dell'assorbanza, ΔA, osservate lungo una serie di misure ripetute. Ora evidentemente differenziando la (360), sotto l'ipotesi che εb è costante, si ha :

$$\Delta c = (\Delta A/\varepsilon b) \qquad (390)$$

Si può vedere che l'imprecisione sull'assorbanza si ripercuote direttamente sull'imprecisione assoluta della concentrazione. Per quanto attiene all'imprecisione relativa sulla concentrazione

causata da una data imprecisione sull'assorbanza si ha dividendo primo e secondo membro della (390) per *c* e quindi usando la (360) :

$\Delta c/c = \Delta A/A$ (400)

La (400) è assai semplice e mostra come l'imprecisione relativa sulla concentrazione sia identica all'imprecisione relativa sull'assorbanza. Il problema ora è : quale è per un dato metodo e strumento l'imprecisione relativa intrinseca delle misure di assorbanza ? Prima di tutto occorre aver chiaro che $\Delta A/A$ può essere determinato sperimentalmente. A tal fine una soluzione di data assorbanza *A* è misurata diverse volte e la distribuzione dei valori dell'assorbanza esaminati per ricavare ΔA e quindi $\Delta A/A$. Abbastanza sorprendentemente si trova che se tale esperimento è ripetuto con soluzioni di differente assorbanza il valore rilevato di $\Delta A/A$ non è lo stesso. Se i valori sperimentali di $\Delta A/A$ sono posti in grafico in funzione di *A* si trova, per gli strumenti in cui la misura dell'intensità della radiazione è fatta fotoelettricamente (cioè quando il rivelatore è un dispositivo in cui è prodotto un segnale elettrico proporzionale all'intensità del raggio incidente sul rivelatore, come è praticamente sempre presentemente), un caratteristico andamento che è mostrato nella Fig.19 (che è stata ottenuta con un diffuso spettrofotometro a singolo raggio). E' generalmente trovato che $\Delta A/A$

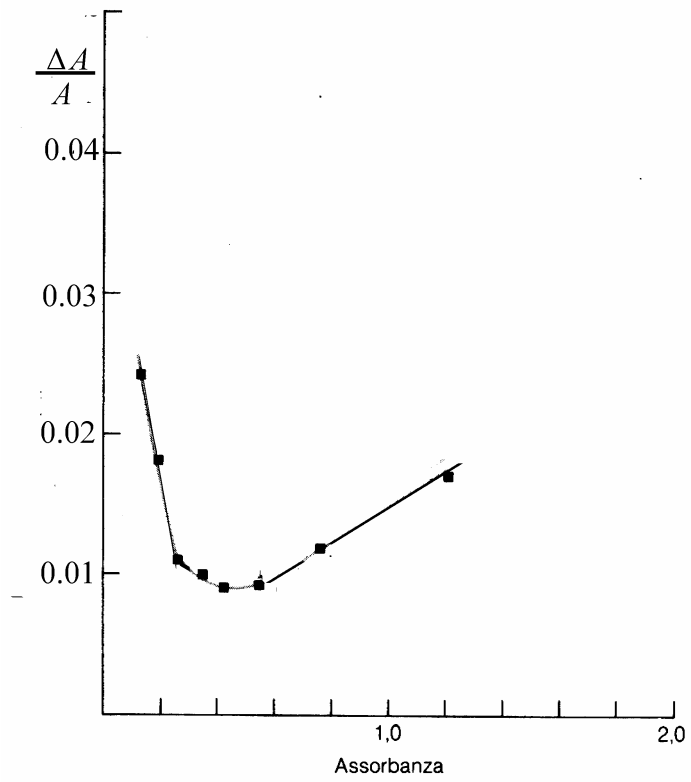


Fig.21- Andamento della precisione relativa dell'assorbanza in funzione dell'assorbanza per un comune modello di spettrofotometro.

aumenta drammaticamente in vicinanza di entrambi gli estremi dell'intervallo di assorbanza, cioè ad assorbanze vicino a zero e a valori di *A* vicini, diciamo, a 4, quando praticamente solo una piccolissima frazione della luce incidente (0.01%) attraversa il campione e colpisce il rivelatore (che praticamente è al buio quando *A*= 4). Infatti l'intervallo di assorbanze misurabili è sempre limitato superiormente e tale limite dipende dal fatto che il rivelatore non produce più alcun segnale misurabile se la luce che su esso incide ha una intensità praticamente nulla. I costruttori degli

spettrofotometri forniscono il valore massimo dell'assorbanza misurabile e tale limite va interpretato in maniera rigida nel senso che assorbanze che eccedono detto limite sono prive di significato. Opportune diluizioni del campione e/o riduzioni del cammino ottico vanno fatte in tali casi per riportare l'assorbanza della soluzione analitica entro il limite misurabile. Ma vi è di più, a causa del caratteristico andamenti della funzione $\Delta A/A$ che esibisce un ampio minimo, situato in molti casi fra A=0.4 e A=0.5, si deve dedurre, sulla base della (400), che determinazioni di concentrazione mediante spettrofotometria fotoelettrica hanno la massima precisione relativa ed un minimo errore relativo, se l'assorbanza della soluzione analitica cade nell'intervallo diciamo, fra 0.1 e 1 (tenuto conto che il minimo di $\Delta A/A$ è molto ampio e che il valore dell'assorbanza in corrispondenza del minimo può cambiare leggermente da strumento a strumento). La scoperta di questo peculiare andamento dell'imprecisione fotometrica ha dato il via a numerose indagini teoriche e sperimentali finalizzate alla ricerca delle cause e alla spiegazione dei fatti osservati.
Una molto intellegibile causa di fluttuazione dell'assorbanza in una serie di misure ripetute deriva dall'operazione di estrazione della cella dal suo alloggiamento e successivo riposizionamento. Tralasciando il fatto che una manipolazione negligente della cella durante questa fase può lasciare tracce di grasso o altro materiale sulle pareti della cella che sono esposte alla radiazione, con conseguente variazione casuale dell'assorbanza, la questione di interesse è soprattutto la riproducibilità con cui la cella può essere riposizionata nel raggio incidente dopo che è stata estratta. In pratica si deve ammettere che benchè l'alloggiamento della cella di uno spettrofotometro sia consciamente progettato per consentire il posizionamento ripetibile della cella, strettamente quest'ultima verrà in generale posizionata in maniera leggermente diversa durante una sequenza di misure e il risultato di ciò saranno piccole variazioni di cammino ottico che naturalmente producono variazioni dell'assorbanza misurata. Ora si ottiene differenziando la legge di Lambert e Beer rispetto a b :

$$\Delta A = \varepsilon c \, \Delta b \qquad (402)$$

e dividendo primo e secondo membro per $A = \varepsilon cb$ la (402) diventa :

$$\Delta A/A = \Delta b/b \qquad (404)$$

Secondo la (404) l'errore relativo sull'assorbanza misurata dovuto a irriproducibilità di riposizionamento della cella è uguale alla variazione relativa del cammino ottico e questa è ragionevolmente indipendente dal valore dell'assorbanza del campione. In pratica $\Delta b/b$ può essere piccolo o grande per un dato strumento e operatore, ma strettamente l'irriproducibilità relativa sull'assorbanza e quindi sulla concentrazione non è correlata al valore dell'assorbanza. Se per esempio Δb fosse 0.01 mm per una cella da 1 cm allora l'errore relativo sull'assorbanza è sempre 1% a tutti i valori di assorbanza. Analogamente questa fonte di errore produrrebbe incertezze relative di 1% su tutte le concentrazioni determinate. Tuttavia è evidente che questo risultato è in contrasto con l'andamento dell'imprecisione relativa sull'assorbanza mostrata in Fig.19, che non è affatto indipendente dall'assorbanza. Si deve dedurre che vi deve essere qualche altra ragione per il peculiare andamento della curva in Fig.19.
Al fine di scoprire e commentare i fattori che determinano questa situazione è bene ricordare che l'assorbanza in spettrofotometria è una grandezza derivata dalla misura dell'intensità del raggio che ha attraversato il riferimento e il campione, cioè :

$$A = -\log (I/I_o) \qquad (410)$$

Dalla (410) è facile vedere che imprecisioni nell'assorbanza possono derivare dalla primordiale imprecisione o errore nella misura del rapporto (I/I_o) che è $\Delta(I/I_o)$. E' conveniente per i successivi

sviluppi assumere che l'incertezza sul rapporto (I/I_o) è interamente dovuta all'incertezza su I e che quindi I_o non sia affetto da apprezzabili imprecisioni, cioè $\Delta(I/I_o) = \Delta I/I_o$. La giustificazione di ciò è solo che trattamenti in cui tale assunzione non è fatta pervengono a risultati non drammaticamente diversi e sono per contro piuttosto involuti da un punto di vista algebrico. Se I_o è supposto esatto si perviene immediatamente alla relazione (420) differenziando la (410) rispetto a I:

$$\Delta A = -1/2.3\ ((\Delta I/I) \qquad (420)$$

Secondo la (420) l'incertezza sull'assorbanza dipende direttamente dall'imprecisione relativa dell'intensità misurata. La relazione (420) insieme con la (430), che è ottenuta dividendo entrambi i membri per A, sono di fondamentale importanza per la comprensione del successivo argomento, in quanto collegano l'errore sull'assorbanza all'errore sulla grandezza effettivamente misurata da uno spettrofotometro:

$$\Delta c/c = \Delta A/A = -(\Delta I/I)*(\ln(I_o/I))^{-1} = (\Delta I/I)*E^{-1} \qquad (430)$$

Nella (430) abbiamo introdotto una variabile ausiliaria, E, proporzionale all'assorbanza :

$$E = 2.3A = \ln(I_o/I) \qquad (440)$$

che consente di semplificare le successive relazioni .
Il secondo membro della (430) dipende dall'assorbanza evidentemente in maniera esplicita attraverso il fattore E^{-1}. Se questo fosse l'unico effetto dell'assorbanza (cioè se $(\Delta I/I)$ fosse costante e indipendente da I) allora si potrebbe prevedere che la precisione relativa sulla concentrazione aumenta all'aumentare dell'assorbanza e si dovrebbe suggerire come mezzo per migliorare la precisione quello di condurre misure ad alti valori dell'assorbanza. Tuttavia ciò sarebbe ancora contrario a quello che si vede nella Fig.19. Si deve allora necessariamente ammettere che $(\Delta I/I)$ per i comuni rivelatori fotoelettrici non è costante ma dipende in qualche modo da I, cioè dall'assorbanza visto che I è correlato all'assorbanza dalla relazione :

$$I = I_o\exp(-E) \qquad (432)$$

Cioè I, l'intensità del raggio emergente dal campione diminuisce all'aumentare di E, ovvero dell'assorbanza. Il problema dell'andamento della funzione $\Delta A/A$ è quindi ridotto al problema di sapere come ($\Delta I/I$) cambia con I per un particolare rivelatore.
A tal fine considera il fatto che la misura dell'intensità della radiazione in uno spettrofotometro comporta un'operazione di trasformazione o trasduzione dell'intensità della radiazione in un segnale elettrico misurabile, S, ad opera del rivelatore, e considera che sotto le normali condizioni di operazione S è semplicemente proporzionale a I :

$$S = k*I \qquad (450)$$

cosicchè :

$$\Delta I = \Delta S/k \qquad (460)$$

e ancora :

$\Delta I / I = \Delta S/S = (S/\Delta S)^{-1}$ (470)

k è spesso chiamata sensibilità, ΔS rumore e il rapporto ($S/\Delta S$) rapporto segnale rumore del rivelatore . Allora finalmente si vede dalle (460) e (470) che l'imprecisione nella misura dell'intensità deriva dall'imprecisione sulla misura del segnale elettrico in uscita dal rivelatore. L'imprecisione sull'intensità è minima per un rivelatore di elevata sensibilità, a parità di altre condizioni.
Il termine rumore che è applicato a ΔS evoca il fatto che il segnale elettrico che esce da un trasduttore generalmente fluttua entro più o meno ampi limiti, che dipendono dalla natura specifica dei processi fisici alla base della trasduzione, e ΔS è una misura di tali fluttuazioni.
Supponi che il rivelatore sia un semplice fototubo che consiste di un grosso catodo, ricoperto da uno strato di un metallo alcalino o alcalino terroso o ancora da un ossido di un metallo alcalino terroso, tenuto ad un potenziale più negativo di un piccolo anodo. Quando la luce colpisce il catodo elettroni sono emessi dalla superficie i quali sono raccolti all'anodo e fluiscono attraverso il circuito esterno dove è rivelata una corrente proporzionale all'intensità della radiazione incidente. Va da sè che in astratto la corrente nel circuito esterno dovrebbe essere nulla quando il fototubo è tenuto al buio e non vi è radiazione incidente sul catodo. Tuttavia questo non è il caso e comunemente anche in tale condizione si può osservare attraverso il circuito esterno una piccola corrente fluttuante intorno a zero, che per ovvie ragioni è detta corrente di buio. Le fluttuazioni della corrente al buio sono caratterizzate da $(\Delta S)_{buio}$. Risulta del tutto chiaro che poichè $S = 0$ al buio, $(\Delta S/S)_{buio} = (\Delta I/I)_{buio} \rightarrow \infty$. Se si usa tale risultato nella (430) si può subito apprezzare come vi debba essere una degradazione della precisione relativa dell'assorbanza e della concentrazione ad alti valori di assorbanza , quando in pratica il rivelatore resta al buio, poichè in tale condizione $(\Delta I/I) \rightarrow (\Delta I/I)_{buio} \rightarrow \infty$. $(\Delta S/S)$ e $(\Delta I/I)$ cambiano quando il rivelatore non è al buio e questo cambiamento può risultare da una variazione di ΔS (cioè del rumore o fluttuazioni del segnale) ovvero dalla variazione di S o ancora poichè variano entrambi. In astratto la variazione di $(\Delta S/S)$ e $(\Delta I/I)$ con S può anche essere molto complessa. Tuttavia in molti casi si trova che le fluttuazioni del segnale ΔS sono le stesse di quelle che si osservano al buio indipendentemente dal livello del segnale. Cioè ΔS è una costante caratteristica del rivelatore (e del modo in cui è operato) e quindi $\Delta S/S$ diminuisce al crescere del segnale. Tale condizione è meglio espressa dicendo che il rapporto segnale/rumore $S/\Delta S$ aumenta linearmente con il segnale e si trova che un gran numero di rivelatori ha un comportamento di questo tipo. Ora se così stanno le cose, una volta fissati i vari parametri che regolano lo spettrofotometro, p.e. la larghezza della banda spettrale, I_o ha un definito valore e così $(\Delta I/I_o) = (\Delta I)_{buio}/I_o$. Nota però che $(\Delta I)_{buio}/I_o$ ha un definito valore per uno strumento sotto definite coondizioni di operazione , e per un dato strumento esso può essere modificato modificando I_o (cosa che si ottiene modificando la larghezza della fessura che seleziona la banda spettrale in uscita dal monocromatore, ovvero modificando $(\Delta I)_{buio}$, per esempio alterando la caduta di potenziale fra l'anodo e il catodo del rivelatore. In ogni caso sotto definite condizioni di operazione dello strumento si ha, sostituendo la (432) nella (430) :

$\Delta c/c = \Delta A/A = - [(\Delta I)_{buio}/I_o] * \exp(E)/E$ (480)

Un grafico della funzione $\exp(E)/E$ in funzione di E è presentato nella Fig.20 da cui si può vedere che essa ha un minimo ad $E = 1$ cioè ad $A = 0.43$.
Secondo la (480) determinazioni spettrofotometriche hanno la massima precisione se condotte ad assorbanze nell'immediato intorno di A=0.43. Tuttavia la precisione realmente conseguibile dipende

anche dal fattore $(\Delta I)_{buio}/I_o$ e lo strumento deve essere operato in maniera da minimizzare, per quanto possibile questo fattore. Poichè $(\Delta I)/I_o = (S_o/\Delta S)^{-1}$ occorre operare in maniera da massimizzare il rapporto segnale/rumore.
In uno spettrofotometro in cui I_o può essere misurato con un'imprecisione di 0.5% (cioè in cui $(\Delta I/I_o) = 0.005$) fornisce valori dell'assorbanza o della concentrazione che sono precisi al meglio entro 0.5*exp(1) = 2.72*0.5 = 1.4% . Per confronto con lo stesso strumento, in mancanza di controindicazioni, si può conseguire una precisione doppia se operato in modo da raddoppiare l'intensità del raggio incidente. Ovviamente il fattore primordiale che regola I_o è l'intensità di

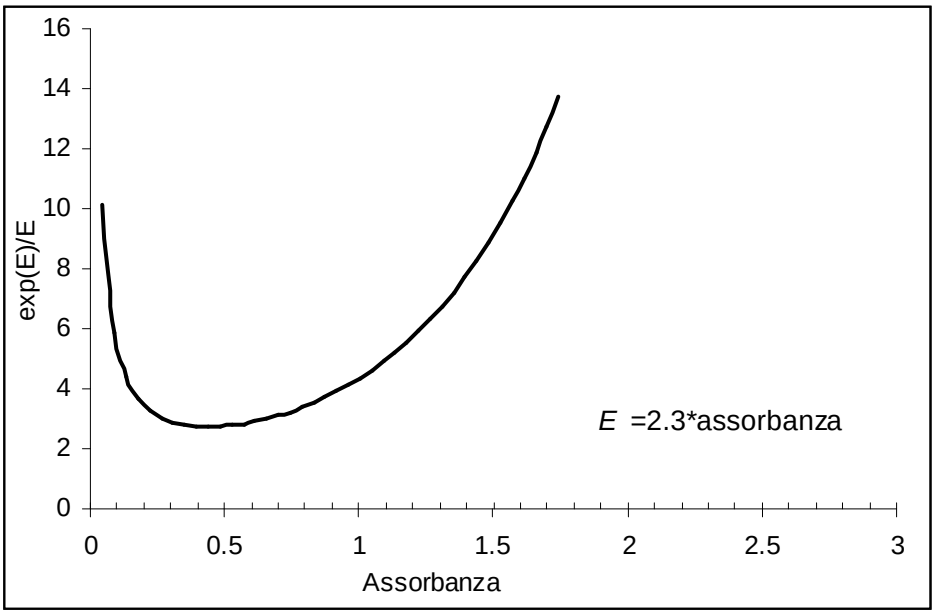


Fig.22- Dipendenza della precisione fotometrica in funzione dell'assorbanza previsto assumendo un rumore costante del segnale del rivelatore.

emissione da parte della sorgente alla lunghezza d'onda analitica. A parità di altri fattori sorgenti più intense consentono risultati più precisi. Dal lato del rivelatore è evidente che un elevato rapporto segnale/rumore permette di migliorare la precisione.
Il valore di 0.43 che è il valore di assorbanza a cui, secondo il trattamento precedente, è possibile conseguire la massima precisione non va interpretato troppo rigidamento in vista del fatto che il modello sviluppato sopra è basato su assunzioni che non sono necessariamente corrette per tutti i casi e anche perchè l'imprecisione aumenta piuttosto lentamente a sinistra e a destra del minimo come si vede dalla Fig.20. I limiti $0.1<A<1$ suggeriti da molti autori appaiono quindi del tutto giustificati.

2-SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO

2.1-GLI ATOMI COME ASSORBITORI DI RADIAZIONE UV/VIS.

Gli atomi degli elementi allo stato gassoso hanno proprietà spettroscopiche che sono note da lungo tempo e che hanno giocato un ruolo di primo piano nella indagine e comprensione della struttura elettronica degli elementi, che è un blocco fondamentale della conoscenza chimica moderna. Sotto molti punti di vista gli atomi allo stato gassoso sono degli assorbitori ideali di radiazione. Infatti gli atomi in un'atmosfera rarefatta posseggono esclusivamente energia di tipo elettronico (oltre all'energia traslazionale che è priva di interesse da un punto di vista spettroscopico in quanto le transizioni fra livelli traslazionali sono proibite) e quindi possono assorbire radiazione solo a seguito di transizioni elettroniche. In un'atmosfera rarefatta i livelli elettronici possibili di un atomo sono rigorosamente quantizzati essendo le interazioni responsabili dell'allargamento delle bande di assorbimento in soluzione pressochè completamente assenti. Così solo fotoni di altrettanto strettamente definita lunghezza d'onda, che verifichi la solita relazione :

$$E_1 - E_o = h\nu = hc/\lambda \qquad (1)$$

in cui E_1 e E_o sono due livelli elettronici atomici ($E_1 > E_o$), possono essere assorbiti.

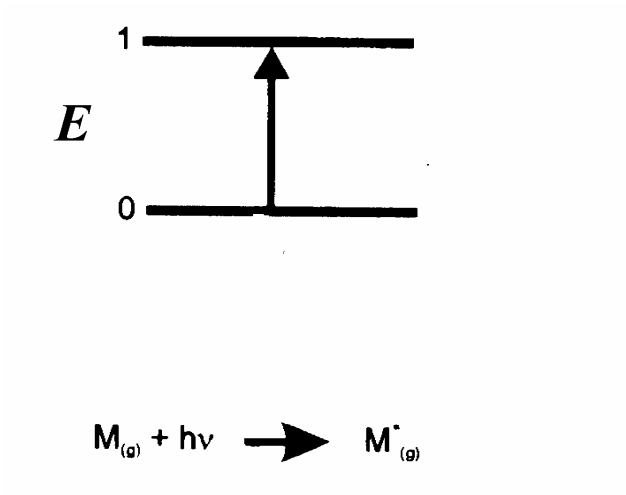


Fig.1- Eccitazione di un atomo dal livello 0 al livello 1 per assorbimento di radiazione di rigorosamente definita frequenza.

Cioè negli assorbitori atomici, la selettività dell'assorbimento della radiazione, che è una caratteristica di tutti gli assorbitori anche molecolari in fasi condensate come discusso precedentemente, raggiunge la sua massima espressione essendo praticamente ridotti ad un assoluto minimo i fattori che parzialmente rimuovono la quantizzazione dei livelli energetici . Ciò deve significare che se noi misuriamo l'entità dell'assorbimento da parte di un gas atomico in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente, secondo lo schema ben collaudato dell'assorbiometria, questo sarà praticamente nullo ovunque, eccetto che per estremamente strette regioni di lunghezza d'onda, tanto strette che è inappropriato parlare di bande di assorbimento e si parla più propriamente di righe di assorbimento. Il termine riga deve probabilmente essere connesso con il fatto che in assoluto il primo assorbimento da parte di vapori atomici osservato è stato quello della

luce solare da parte dei vapori atomici che costituiscono l'atmosfera del sole. Tale assorbimento è infatti rivelato da una serie di linee nere (comunemente poi chiamate righe) contenute nello spettro del sole. Una riga è in sostanza una banda di assorbimento la cui larghezza tende a zero.
Un atomo è in buona sostanza un assorbitore che normalmente si trova in uno stato di minima energia, che è lo stato fondamentale, e che può essere eccitato ad una serie di stati di energia più elevata, gli stati eccitati. Ciascun atomo è dotato di una esclusiva serie di stati eccitati che possono essere rappresentati disponendoli in ordine di energia crescente in un diagramma come quello di Fig.2 che è in particolare il diagramma dei livelli energetici del sodio. Ciascuno stato è descritto da un simbolo, nel linguaggio della spettroscopica chiamato *termine*, e in un diagramma dei livelli energetici i termini sono regolarmente spaziati lungo l'orizzontale.

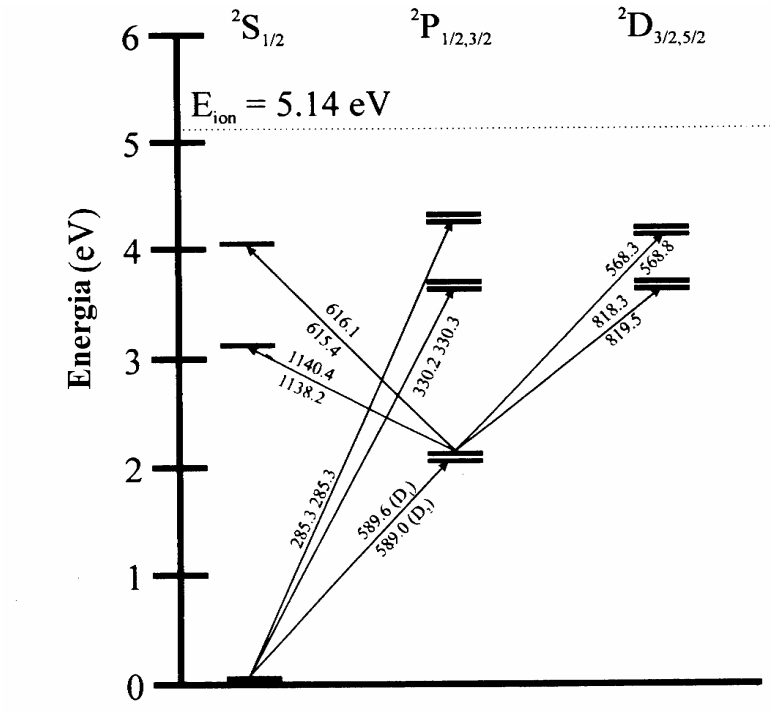


Fig.2- Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di sodio. Lo stato fondamentale corrisponde alla configurazione elettronica :$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Il simbolo di un termine ha la forma generale $^{2S+1}L_J$ in cui L è un piccolo intero detto numero quantico del momento angolare orbitale totale (L = 0,1,2..). Invariabilmente per rappresentare L invece del numero è usata convenzionalmente una lettera così attribuita : S significa 0, P significa 1, D significa 2. Un termine generico così assume una forma del tipo $^{2S+1}S_J$, $^{2S+1}P_J$, $^{2S+1}D_J$ etc. $^{2S+1}$ che appare nell'apice di sinistra del termine è detto molteplicità ed individua il numero di stati che solo differiscono per il momento magnetico totale di spin (S è il numero quantico dello spin totale). J è un intero che è correlato al numero di stati di uguale energia (cioè degeneri) che hanno lo stesso momento angolare orbitale totale : il numero di stati degeneri è $2J$+1 ed è anche chiamato peso statistico dello stato, indicato con g =$2J$+1. Dalla Fig.2 si deve intendere che il termine del sodio nello stato fondamentale è $^2S_{1/2}$ che ha molteplicità 2 ed è doppiamente degenerato (infatti questo stato corrisponde ad una configurazione elettronica con un elettrone spaiato in un orbitale 3s che ha molteplicità due a causa delle due possibili orientazioni dello spin dell'elettrone ed ha anche una degenerazione di due poichè i due

stati di spin sono isoenergetici) . Altri stati di energia più elevata, ma ancora di tipo $^2S_{1/2}$ sono quelli in cui il singolo elettrone di valenza è posto nell'orbitale 4s, 5s etc...
Vi sono poi stati $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$ con pesi statistici 2 e 4 corrispondenti al singolo elettrone dell'atomo di sodio in uno dei tre orbitali 3p, 4p... I termini P sono indicati come doppietti nel diagramma corrispondenti a $^2P_{1/2}$, a più bassa energia, e $P_{3/2}$ ad energia di poco più alta.
Il lettore non dovrebbe troppo preoccuparsi a questo stadio del simbolismo dei termini spettroscopici essendo il fatto essenziale da recepire dalla Fig.2 solo che a ciascun atomo è in linea di principio associabile un diagramma dei livelli energetici elettronici e che tale diagramma è unico e caratteristico di ciascun atomo.
Allora un atomo può passare per assorbimento di radiazione di ben definita lunghezza d'onda dallo stato fondamentale ad uno qualunque degli stati eccitati. Queste transizioni che si dipartono dallo stato fondamentale sono dette di risonanza. Si vede dalla Fig.2 che non tutte le possibili transizioni sono indicate, ciò perchè ad ogni transizione è associata una definita probabilità ed alcune transizioni sono proibite nel senso che la loro probabilità è praticamente nulla. Ciò naturalmente semplifica lo spettro di assorbimento.
Non occorre tuttavia pensare che i livelli energetici di un atomo, anche in una atmosfera rarefatta, siano perfettamente quantizzati e infinitamente sottili. Piuttosto l'energia di un livello può variare, benchè entro limiti assai ristretti, a causa dell'operare del principio di indeterminazione di Heisemberg. Uno stato eccitato di un atomo dura infatti solo per un tempo limitato e assai piccolo, il tempo di vita Δt, che è connesso all'incertezza sull'energia dello stato ΔE dalla relazione :

$$\Delta t * \Delta E = h/2\pi \qquad (10)$$

in cui h è la costante di Planck. In pratica il tempo di vita finito degli stati eccitati induce una parziale rimozione della quantizzazione ovvero conferisce una definita larghezza alle energie dei livelli atomici col risultato di produrre assorbimento di radiazione in uno stretto ma finito intervallo di lunghezze d'onda, $\Delta\lambda_n$. Questa primordiale e inevitabile larghezza delle righe di assorbimento è detta larghezza naturale della riga. La larghezza naturale della riga dipende dal tempo di vita dello stato eccitato e quindi può essere differente per differenti transizioni ma normalmente essa è dell'ordine di 10^{-4}-10^{-5} nm.
Tuttavia se le linee di uno spettro di assorbimento atomico sono esaminate ad altissima risoluzione si può osservare che esse hanno una forma definita come mostrato nella Fig.3, con un massimo di assorbimento in corrispondenza di λ_m, e una larghezza a metà del massimo, $\Delta\lambda$, che è maggiore della larghezza naturale della riga. Si trova che $\Delta\lambda$ è funzione di un certo numero di caratteristiche della popolazione atomica osservata come la temperatura e la pressione parziale degli atomi di interesse nella fase gassosa esaminata. La pressione parziale determina la frequenza degli urti interatomici ed è riconosciuto che l'aumento della frequenza delle collisioni che si determina all'aumento della pressione parziale produce un'espansione dell'energia corrispondente ad un particolare livello elettronico e conseguente aumento della larghezza della riga di assorbimento. Questa causa di dilatazione delle linee di assorbimento è chiamata allargamento di pressione e sotto le normali condizioni operative tale allargamento ammonta a parecchi millesimi o alcuni centesimi di nm. Una seconda e generale causa di allargamento è costituito dall'effetto Doppler. L'effetto Doppler riguarda tutti i fenomeni ondulatori e consiste essenzialmente nel fatto che ad un osservatore in movimento nella stessa direzione dell'onda, l'onda appare in effetti avere una frenquenza inferiore a quella reale. Per contro una frequenza più alta apparirà all'osservatore che si muove nella direzione opposta a quella di propagazione dell'onda ovvero verso la sorgente.

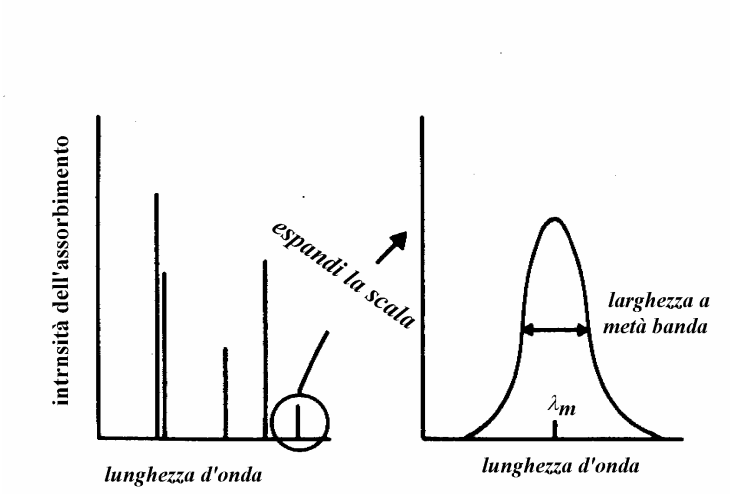


Fig.3- La forma di una riga di assorbimento atomico

Una popolazione di assorbitori atomici è costituita da atomi in movimento caotico a velocità estremamente elevata. E' ragionevole che alcuni atomi in movimento verso la sorgente della radiazione assorbano a frequenze alquanto più basse di quella richiesta per la transizione poichè ad essi tale radiazione appare della giusta frequenza tenuto conto dell'incremento di frequenza dovuto ad effetto Doppler. Il contrario accade ad atomi che sono raggiunti dalla radiazione mentre essi si allontanano dalla sorgente. A questi atomi appare della giusta frequenza radiazione che in realtà ha una frequenza più elevata del necessario. Gli atomi che non hanno componenti della velocità lungo la direzione di propagazione dell'onda vedono la radiazione della frequenza reale ed assorbono solo la radiazione della frequenza richiesta dall'energia della transizione. E' evidente che il risultato di questo meccanismo in cui viene assorbita la frequenza che appare piuttosto che quella reale è un assorbimento a frequenze diverse da parte di atomi che hanno moti differenziati rispetto alla sorgente e ciò si traduce in un allargamento del profilo di lunghezze d'onda assorbito. L'effetto Doppler dipende quindi dal moto degli atomi e si accentua all'aumentare della loro velocità. In tal modo non può destare sorpresa il fatto che i trattamenti teorici dell'allargamento Doppler pervengano al risultato che tale allargamento aumenta all'aumentare della temperatura del gas atomico. Infatti la temperatura regola l'energia traslazionale e quindi i moti atomici, la cui velocità aumenta con la temperatura. La larghezza di una linea atomica dovuta all'effetto Doppler , $\Delta\lambda_{D,}$ è più precisamente data da :

$$\Delta\lambda_D = 7.16*10^{-7}\lambda_m\,(T/M)^{1/2} \qquad (20)$$

in cui T è la temperatura Kelvin del gas atomico ed M la massa atomica dell'atomo. Si può calcolare dall'eq.(20) che nelle normali condizioni di osservazione (cioè temperature di 2000-3000 °K) l'allargamento Doppler è paragonabile all'allargamento di pressione ed ammonta in genere a 0.01 nm o meno. Infine sommando tutti gli effetti di allargamento, la larghezza di una riga atomica appare comunque estremamente stretta e difficilmente può eccede alcuni decimi di nm. Questo è un valore assai ridotto se si considera che la larghezza di una banda di assorbimento molecolare è di alcune decine di nanometri e può talvolta arrivare a100 nm.

Le sopra descritte caratteristiche degli assorbitori atomici aprono in astratto sterminate possibilità alla spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS). In linea di principio se

da un campione liquido o solido si potesse generare una popolazione allo stato gassoso degli atomi degli elementi presenti nel campione e lo spettro di assorbimento di tale vapore atomico potesse essere registrato secondo lo schema usuale dell'assorbiometria, cioè a seguito della scansione della lunghezza d'onda della luce incidente, si potrebbero ricavare dall'esame di tale spettro informazioni sia qualitative che quantitative sulla composizione elementare del campione. L'informazione qualitativa dipende dal numero e posizione delle righe di assorbimento che come detto è una caratteristica esclusiva ed unica di ciascun elemento. A tal fine di notevole utilità risulta l'ampiezza estremamente ridotta delle righe di assorbimento che prevedibilmente riduce la possibilità di sovrapposizioni di righe di assorbimento e interferenze spettrali. A scopi quantitativi l'intensità dell'assorbimento in corrispondenza di una particolare riga di un particolare elemento è prevedibilmente correlata dalla legge di Lambert e Beer al numero o alla concentrazione degli atomi responsabili dell'assorbimento nel vapore esaminato. In definitiva appare a prima vista completamente possibile risalire dallo spettro di assorbimento di un gas atomico alla composizione qualitativa e quantitativa del campione da cui esso è stato generato. Ma questo ambizioso progetto si imbatte ben presto al momento della realizzazione in un certo numero di ostacoli di ordine pratico alcuni dei quali ancora attualmente non sono stati e probabilmente non saranno mai superati ed altri per contro hanno trovato soluzione a seguito dell'applicazione di un certo numero di ingegnosi dispositivi, che obbligano a tenere una netta distinzione fra la spettrofotometria UV-VIS molecolare e quella atomica, benchè entrambe utilizzino radiazione nello stesso intervallo di lunghezze d'onda (200-800 nm) e siano entrambe basate sulla stessa legge dell'assorbimento, *i.e.* la legge di Lambert e Beer di cui si è approfonditamente discusso nel capitolo precedente.

2.2- SORGENTI CONTINUE E DISCRETE DI RADIAZIONE : LA STRATEGIA VINCENTE DELL'AAS.

Benchè possa a prima vista sembrare che si possa indefinitamente restringere la larghezza della banda spettrale che esce da un monocromatore, selezionando zone sempre più ridotte della luce dispersa dall'elemento disperdente del monocromatore, ciò in pratica non è conciliabile con la necessità di tenere oltre un certo livello minimo, l'intensità globale del raggio selezionato. Tale livello minimo dell'intensità del raggio incidente sul campione, cioè I_o, è imposto dalla sensibilità del sistema di rivelazione che non fornisce più alcun segnale se I_o è al di sotto di una certa soglia. Allora è necessario sempre adottare un compromesso fra l'esigenza di luce perfettamente monocromatica e la necessità di avere una intensità minima per la sua rivelazione. Ora il fatto è e sta che la minima larghezza di banda praticabile con un monocromatore e con i sistemi di rivelazione in uso è molto maggiore della larghezza delle righe di assorbimento atomico. La situazione che si presenta durante la scansione continua da parte di un monocromatore della luce di una sorgente continua quando la lunghezza d'onda nominale tramessa dal monocromatore coincide con il massimo di una riga atomica è qualitativamente quella rappresentata nella Fig.4b. Cioè l'assorbitore è in grado di assorbire solo una piccola frazione della luce incidente poichè la maggior parte di quest'ultima ha lunghezze d'onda che non possono in alcun modo essere assorbite poichè al di fuori del profilo di assorbimento. Una questione simile sorge ed è gia stata discussa in connessione con la misura dell'assorbanza molecolare in corrispondenza di uno stretto picco di assorbimento. Ma qui, in AAS, la questione assume contorni addirittura paradossali data la vastità della banda incidente rispetto alle righe atomiche. Il risultato di una tale situazione è

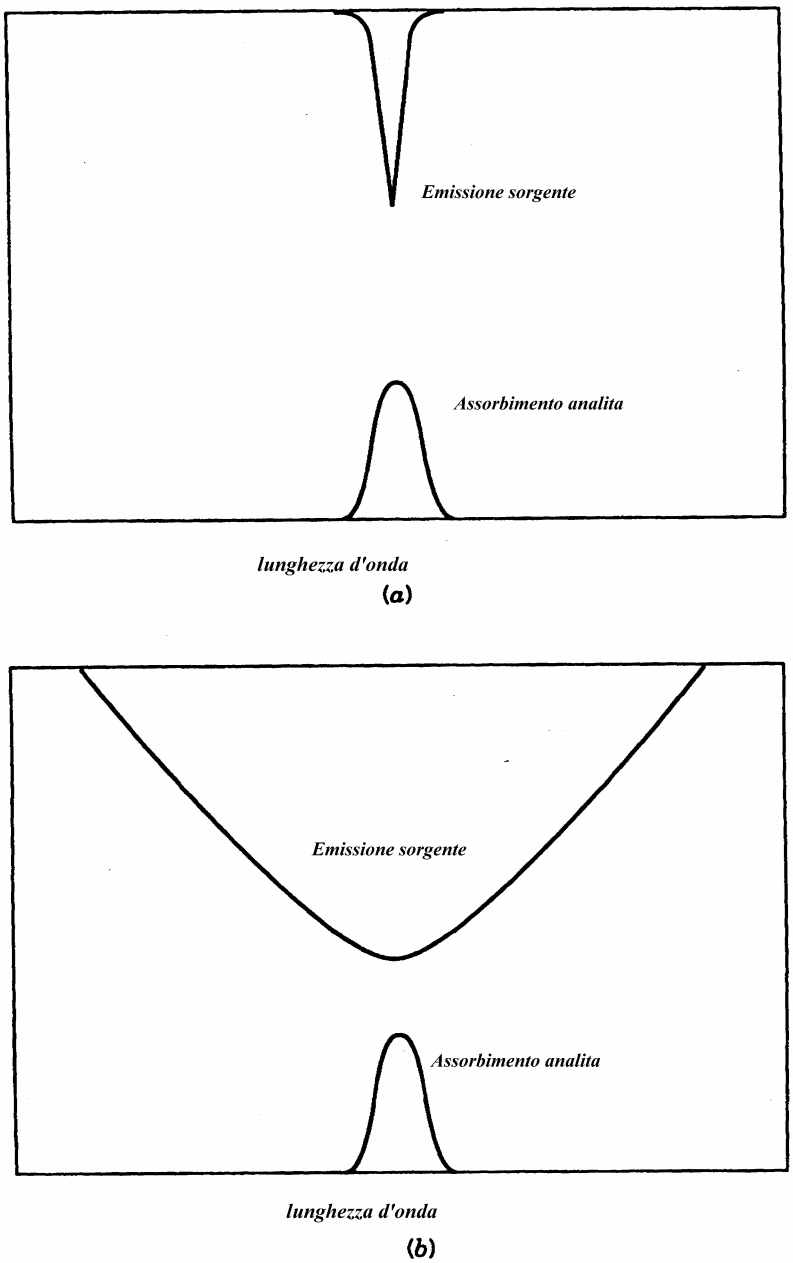
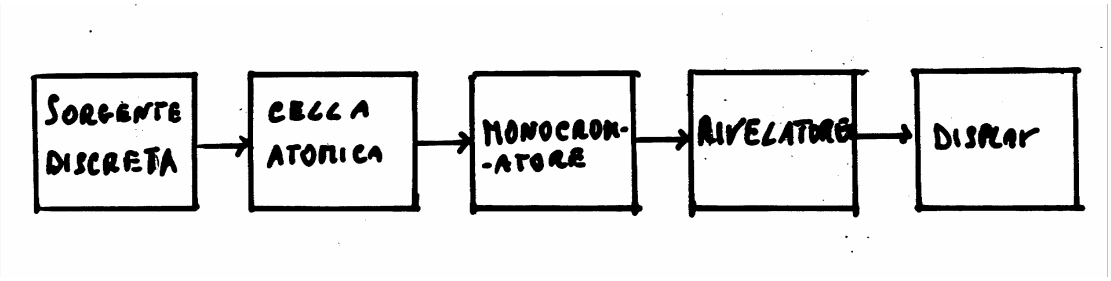


Fig.4- Relazioni fra la larghezza della banda incidente e il profilo di assorbimento : a) situazione ideale con radiazione incidente e provilo di assorbimento in relazione chiave/serratura; b) situazione sfavorvole con la larghezza della banda incidente più ampia del profilo di assorbimento.

ovviamente che l'entità dell'assorbimento risulterà drammaticamente ridotto e il profilo di assorbimento enormemente allargato fino a scomparire del tutto per le righe più strette. La relazione corretta, fra la larghezza della banda incidente e quella assorbita, per la rivelazione delle righe di assorbimento e la misura quantitativa dell'assorbanza, è quella mostrata in Fig.4a. Questa relazione in cui la luce incidente è una sorta di chiave che deve essere abbastaza sottile per penetrare nella serratura, cioè la riga di assorbimento, non può essere realizzata con la sequenza sorgente continua-monocromatore tipica dell'absorbiometria molecolare. Questa è la ragione per cui la spettrofotometria di assorbimento atomico, tanto promettente, era praticamente inutilizzata quando la

spettrofotometria di assorbimento molecolare aveva già raggiunto un elevato grado di sviluppo. Mentre il problema della scansione dello spettro di assorbimento di un vapore atomico resta a tutt'oggi largamente irrisolto, il problema della misura dell'assorbanza in corrispondenza di una particolare riga di assorbimento è stato brillantemente superato con la sostituzione della sorgente continua di radiazione tipica dell'absorbiometria classica con una sorgente discreta di radiazione, cioè una sorgente in grado di produrre radiazione esclusivamente della frequenza richiesta. Con una tale sorgente il monocromatore evidentemente risulta superfluo poichè il raggio è già monocromatico all'uscita dalla sorgente. In pratica però, benchè il ruolo del monocromatore sia molto ridimensionato nelle moderne tecniche di AAS, esso è ancora parte integrante di un moderno spettrofotometro per assorbimento atomico. Vi sono numerose ragioni per mantenere il monocromatore all'interno dello spettrofotometro per AA ma la principale è che la sorgente di luce discreta di cui abbiamo detto sopra non è in generale solo in grado di emettere ad una singola frequenza ma piuttosto ad un certo numero di frequenze discrete.
Cioè, spostando alla sorgente la stessa terminologia usata per l'assorbimento, una sorgente discreta produce un certo numero di righe di emissione, di solito piuttosto distanziate fra loro. Il monocromatore allora ha solo lo scopo essenziale di separare le diverse righe di emissione della sorgente e ciò in effetti non richiede se non un monocromatore capace di una ridotta performance visto che in genere le varie righe della sorgente distano di molti nanometri. Per ragioni che saranno successivamente apparenti il monocromatore è in uno strumento per AA posto dopo la cella di assorbimento piuttosto che fra sorgente e cella come nella spettrofotometria di assorbimento molecolare.
La configurazione di uno spettrofotometro per AAS è quindi come segue :



Occorre realizzare che uno spettrofotometro AAS così configurato non è in grado di eseguire la scansione dello spettro essendo essenzialmente uno strumento a canale singolo che può solo rivelare l'assorbimento a lunghezze d'onda corrispondenti a righe di emissione della sorgente. La sorgente deve essere cambiata (sostituita da un'altra sorgente) quando si modifica la lunghezza d'onda in corrispondenza della quale l'assorbimento è misurato. E' evidente che in questa forma le possibilità dell'AAS per l'analisi qualitativa di un vapore atomico e per l'analisi quantitativa contemporanea di molti componenti sono drasticamente ridotte. Tuttavia la quantificazione di un singolo componente per volta, ciascuno con un'appropriata sorgente discreta, è ancora un obiettivo di grande valore analitico specialmente se si considera che limiti di rivelazione estremamente bassi possono essere raggiunti e che la tecnica è relativamente libera da interferenze.

2.3- LA LAMPADA A CATODO CAVO

Le applicazioni della AAS subirono un vertiginoso impulso con la descrizione intorno agli anni 60-70 di una sorgente discreta di radiazione di basso costo e facile da operare che aveva proprietà praticamente ideali per l'uso in uno spettrofotometro per assorbimento atomico. Questa sorgente è basata sul fatto noto da lungo tempo che una

popolazione atomica è in grado di emettere sotto opportune condizioni radiazione esattamente della stessa frequenza di quella assorbita. Il principio e il meccanismo è assai semplice ed è dimostrato in Fig.5. In pratica l'emissione di radiazione da parte di un atomo è solo il processo inverso dell'assorbimento e quando gli stati coinvolti nella transizione sono gli stessi i fotoni assorbiti o emessi sono esattamente della stessa frequenza.

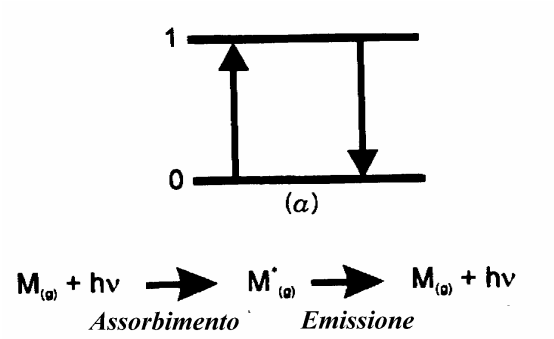


Fig.5- Relazione fra la frequenza assorbita e la frequenza emessa a seguito di una transizione di verso opposto fra due livelli energetici di un atomo.

Allora l'idea assai semplice è quella di utilizzare come sorgente di radiazione per la misura dell'assorbimento da parte di un vapore di atomi di tipo M una vapore di atomi dello stesso tipo tenuto sotto condizioni che assicurino una frazione non trascurabile degli atomi negli stati eccitati M*, in modo che si possa ottenere radiazione di risonanza a seguito del loro ritorno allo stato fondamentale. Per esempio la spettrofotometria di assorbimento atomico del ferro utilizza la radiazione emessa da atomi di ferro eccitati presenti in un vapore di atomi di ferro.
Una lampada a catodo cavo è lo strumento in cui si realizzano le condizioni per l'emissine di radiazione da parte degli atomi di un particolare elemento. Essa è schematizzata nella Fig.6 e consiste essenzialmente di un anodo ed un catodo, fra cui è applicata una caduta di potenziale di alcune centinaia di volts, contenuti in un bulbo di vetro dotato all'estremità di una finestra di quarzo permeabile alla radiazione UV/VIS .

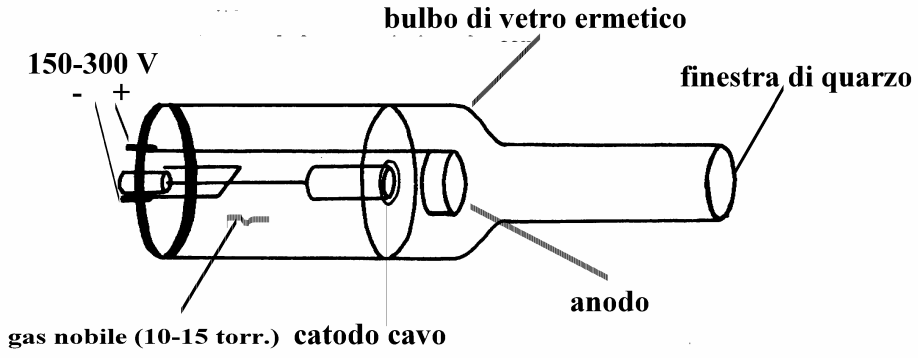


Fig.6- Lampada a catodo cavo.

Per ragioni concernenti l'efficienza e la durata della lampada il catodo è forgiato nella forma di una coppa o cilindro cavo del metallo di cui si desidera suscitare lo spettro di emissione. Il metallo (o anche altro elemento) può anche semplicemente essere deposito su un supporto di altro materiale o, talvolta essere inglobato in un materiale complesso. Così per produrre lo spettro di emissione del ferro il catodo è di ferro e per produrre lo spettro del rame il catodo è di rame. Sono attualmente prodotte lampade a catodo cavo per oltre 60 elementi. Il bulbo di vetro è ermeticamente chiuso e contiene un gas inerte, di solito neon, a bassa pressione (10-15 Torr). Durante l'uso una corrente di 3-30 mA è suscitata fra l'anodo e il catodo e questa corrente induce la ionizzazione degli atomi del gas di riempimento che formano ioni positivi. Gli ioni positivi del gas nobile sono accelerati verso la cavità del catodo cavo dove a seguito del violento impatto spostano gli atomi del metallo del catodo che vengono liberati all'interno della cavità. Si produce quindi un vapore atomico che resta confinato alla ristretta regione delimitata dal catodo cavo. La collisione con gli ioni del gas nobile e con la corrente elettronica produce l'eccitazione degli atomi del vapore atomico che diventano degli emettitori di righe di radiazione della stessa frequenza degli atomi che si desiderano osservare. Un punto importante della questione è se il profilo di una riga di emissione di una lampada a catodo cavo sia sufficientemente stretto da verificare la relazione chiave/serratura della Fig.5b con il profilo di assorbimento dell'analita. La risposta è che le righe di emissione di una sorgente a cadoto cavo hanno una larghezza circa dieci volte inferiore del profilo di assorbimento dell'analita alla stessa frequenza e cioè circa 0.001 nm e la ragione di ciò è subito detta. Le linee di assorbimento hanno una ampiezza che è essenzialmente determinata dalle collisioni degli atomi dell'analita e dall'effetto Doppler che è temperatura dipendente. Ora il fatto è che durante l'uso, la pressione parziale degli atomi emettitori all'interno della cavità del catodo e la loro temperatura sono di gran lunga più basse della pressione parziale e della temperatura del vapore atomico nella cella di assorbimento. Ciò implica naturalmente che l'allargamento di pressione e per effetto Doppler delle righe di emissione è di gran lunga inferiore del corrispondente allargamento del profilo di assorbimento. La situazione è quindi quella descritta in Fig.5b. Oltre che soddisfare la fondamentale relazione chiave/serratura vi sono altri fattori che hanno contribuito alla vastissima diffusione delle lampade a catodo cavo.

La radiazione emessa è intensa e stabile. L'assorbimento è indipendente dall'intensità della radiazione incidente e quindi aumentando l'intensità del raggio non si aumenta il grado di assorbimento. Tuttavia un'intensità elevata del raggio incidente è di solito desiderabile e ricercata poichè consente di operare il rivelatore a bassa sensibilità e ciò risulta in un miglioramento del rapporto segnale/rumore e per conseguenza della precisione delle misure.

La stabilità della radiazione emessa dalla lampada è un'altro fattore importante poichè la spettrofotometria di assorbimento atomico è di natura comparativa (esattamente come la spettrofotometria di assorbimento molecolare) ed è richiesto che il raggio incidente abbia la stessa intensità durante tutta la procedura di comparazione. La stabilità della sorgente consente di operare con una configurazione a singolo raggio che è più semplice da realizzare e quindi più economica. Il controllo della caduta di potenziale agli elettrodi e un breve periodo (5-10 min) di riscaldamento iniziale dopo che la lampada è stata accesa consentono di ottenere una emissione stabile abbastanza per la maggior parte delle applicazioni. Durante l'operazione di una lampada a catodo cavo una corrente di 3-30 mA fluisce fra gli elettrodi. I costruttori indicano per ogni lampada la corrente massima di operazione. E' bene attenersi strettamente a questo limite. Operando la lampada a catodo cavo ad una corrente maggiore di quella indicata produce un aumento dell'intensità della radiazione ma anche innesca fenomeni secondari che producono un degradazione

(allargamento e distorsione) del profilo delle righe di emissione. Inoltre la durata della lampada, che è molto lunga (500-1000 ore di operazione) se adoperata entro i limiti di corrente indicati, si accorcia drasticamente con l'uso a correnti più elevate del consetito.
In linea di principio più di un elemento può essere incorporato nel catodo cavo in modo che la radiazione emessa dalla lampada contenga contemporaneamente le righe di vari elementi. La convenienza di una tale lampada consiste nella possibilità di misurare l'assorbimento da parte di numerosi elementi nel vapore atomico di interesse sequenzialmente senza la necessità di cambiare la sorgente. Questo approccio tuttavia ha dei limiti nella possibile sovrapposizione di righe vicine emesse da diversi elementi ed a volte nelle difficoltà di incorporare in maniera efficiente diversi elementi in un comune catodo. Presentemente sono prodotte solo un certo numero di lampade bielemento.
Recentemente sono state prodotte e commercializzate sorgenti discrete di radiazione alternative alle lampade a catodo cavo in cui gli atomi dell'elemento di interesse sono eccitati per esposizione a radiazione di frequenza corrispondente alle microonde o radiofrequenze. Nella lampada ,cosidetta senza elettrodi (EDL = electrodless lamp), l'elemento di cui si desidera suscitare lo spettro (spesso sotto forma di un alogenuro) è alloggiato in un piccolo tubo di quarzo che è riempito di gas nobile a bassa pressione e posizionato nella bobina di un generatore di frequenze radio o microonde di elevata intensità. E' riportato che almeno per alcuni elementi le lampade senza elettrodi hanno un distinto vantaggio rispetto all'intensità e stabilità dell'emissione.

3.1- L'ULTERIORE NECESSITA' DELL'AAS DI UNA CELLA ATOMICA.

Fin qui noi abbiamo piuttosto lungamente parlato dell'assorbimento di radiazione da parte di vapori atomici e potrebbe non essere chiaro a questo punto in che maniera l'analisi spettrofotometrica di un vapore atomico sia connessa con le esigenze quotidiane di analisi che riguardano quasi esclusivamente campioni solidi o soluzioni di vario tipo. Infatti noi non abbiamo ancora parlato di un ulteriore dispositivo invariabilmente presente in uno spettrofotometro per AA, che costituisce l'elemento di collegamento fra l'analisi dei campioni liquidi o solidi e l'analisi di un vapore di atomi allo stato elementare che è il campo di applicazione dell' AAS. Questo dispositivo è la cella atomica. Per cella atomica si intende in AAS un qualunque dispositivo che sia in grado di generare in maniera riproducibile da un campione solido o una soluzione un gas costituito dagli atomi degli elementi presenti nel campione. Naturalmente vi sono molti modi di decomporre un campione nei suoi atomi ma una cella atomica deve soddisfare un certo numero di requisiti alcuni imposti dal fatto che trattasi di uno step di una procedura di analisi quantitativa e altri imposti dal fatto che il vapore deve essere generato in una locazione tale da consentire misure di assorbimento necessarie alla sua quantificazione. Si può senz'altro prevedere che qualunque sia la cella atomica essa deve essere un dispositivo capace di realizzare una temperatura sufficientemente alta (2000-3000 °C) che è la condizione *sine qua* per l'esistenza allo stato gassoso della maggior parte degli elementi. Ma questa benchè necessaria non è affatto una condizione sufficiente.
E' bene ricordare che un fenomeno chimico-fisico è utile in chimica analitica se esso è linearmente correlato alla concentrazione o quantità di un particolare componente nel campione sottoposto ad analisi. Ora risulta facilmente che l'assorbanza di un vapore atomico, misurata in corrispondenza della riga di assorbimento di un particolare componente del vapore, è proporzionale secondo la legge di Lambert e Beer alla concentrazione degli atomi esaminati nel vapore. Quindi in perfetta sintonia con quanto già fatto nell'assorbiometria molecolare si può senz'altro scrivere :

$$A = \varepsilon * b * c_{\text{vapore}} \qquad (30)$$

in cui i simboli hanno il loro solito significato a parte che *c* ora denota la concentrazione dell'assorbitore nel gas atomico. Affinchè la (30) sia di qualche valore nell'analisi di solidi e liquidi è evidentemente richiesto che c_{vapore} sia
linearmente correlabile alla concentrazione dell'elemento esaminato nel campione analizzato, cioè deve essere :

$$c_{\text{vapore}} = k * c_{\text{campione}} \qquad (40)$$

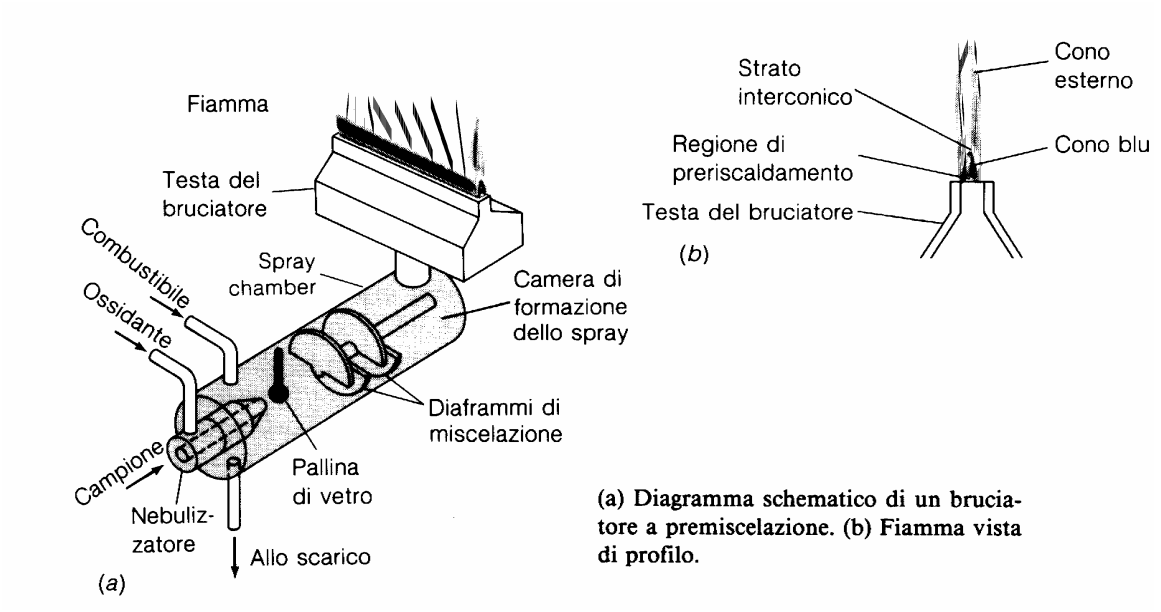
Solo se la (40) è soddisfatta allora si potrà correlare attraverso l'equazione (50) l'assorbanza misurate alla concentrazione dell'elemento nel campione :

$$A = k * \varepsilon * b * c_{\text{campione}} \qquad (50)$$

La spettrofotometria di assorbimento atomico così come la spettrofotometria di assorbimento molecolare è un metodo comparativo in cui il coefficiente $k * \varepsilon * b$ che appare nell'eq.(50) deve essere determinato dall'assorbanza di standards a concentrazione nota ed esso non deve naturalmente variare durante la procedura in cui prima sono misurati gli standards e successivamente il campione. Ciò naturalmente implica che la cella atomica deve avere un definito e costante cammino ottico, *b*. Cioè lo spessore del vapore nella cella atomica atrraversato dal raggio incidente proveniente dalla lampada a catodo cavo deve essere lo stesso durante il processo di atomizzazione degli standards e dell'incognito. Analogamente *k*, che è una sorta di efficienza del processo di atomizzazione, deve restare invariata e deve essere sufficientemente elevata per realizzare una adeguata sensibilità. Evidentemente quando sottoposti a queste restrizioni il numero di dispositivi a cui è corretto applicare il termine di cella atomica si restringe notevolmente. In pratica solo due tipi di celle atomiche sono di uso comune e queste sono la fiamma a combustione e il fornetto elettrotermico di grafite (GF = graphite furnace). La fiamma è tuttavia la cella atomica più comune e più facile da usare.

3.2- LE FIAMME COME CELLE ATOMICHE.

Una fiamma è una reazione chimica fra un riducente ed un ossidante entrambi allo stato gassoso. La temperatura in una fiamma varia a secondo dell'ossidante e del riducente ma è comunemente fra 2000 e 3000 °C per la maggior parte delle comuni fiamme. In ogni caso un'adatta combinazione di ossidante e riducente permette di raggiungere le temperature necessarie all'atomizzazione della maggior parte degli elementi. La fiamma aria-acetilene che è molto popolare in AAS raggiunge temperature intorno a 2300 °C e permette l'analisi di oltre 30 elemeti. Con una fiamma più riducente come quella ad ossido nitroso-acetilene è possibile raggiungere temperature oltre i 3000 °C e produrre vapori atomici di oltre 60 elementi. Per fare di una fiamma una cella atomica occorrono un gran numero di accorgimenti ed attualmente le fiamme sono esclusivamente adoperate per l'atomizzazione di campioni liquidi, il che implica che eventuali campioni solidi devono essere preventivamente dissolti prima di essere atomizzati su fiamma.
Una cella atomica a fiamma per assorbimento atomico si presenta come mostrato nella Fig.7. Il flusso dell'ossidante e del riducente che alimentano la fiamma deve essere adeguatamente controllato, evitando per quanto possibile moti turbolenti, per ottenere un'adeguata stabilità della fiamma. I gas sono premescolati ed entrano alla base del bruciatore che è disegnato come una lunga fessura per aumentare il cammino ottico del



(a) Diagramma schematico di un bruciatore a premiscelazione. (b) Fiamma vista di profilo.

Fig.7- Atomizzatore a fiamma.

raggio proveniente dalla sorgente e che attraversa la fiamma durante le misure di assorbimentoo. La miscela di gas brucia formando una zona di reazione interna molto calda (la zona di reazione) che vista trasversalmente al bruciatore ha la forma di un cono. I gas non bruciati proseguono verso le regioni esterne, più fredde, della fiamma dove la reazione è completata.

L'atomizzazione di una soluzione nella fiamma avviene ad opera del nebulizzatore che è un componente integrato nella cella atomica. Il nebulizzatore è costituito da un capillare di platino (o altro materiale resistente alla corrosione) che è collegato mediante un tubo di materiale polimerico di piccolo diametro alla soluzione da atomizzare alloggiata in un beaker o altro. La soluzione fluisce a causa della caduta di pressione prodotta all'uscita del capillare di platino dal rapido flusso dell'ossidante (aria nel caso della fiamma aria-acetilene) verso un bersaglio costituito da una sferetta di vetro o altro idoneo materiale su cui si infrange violentemente disgregandosi in minute goccioline. Le goccioline di dimensioni colloidali formano con i gas di combustione un aerosol che entra nella fiamma alla base della zona di reazione. Le gocce di dimensioni maggiori cadono tuttavia senza arrivare alla fiamma e sono convogliate all'esterno tramite un tubicino di scarico.

Si può dedurre da quanto detto che non tutta la soluzione aspirata dal nebulizzatore raggiunge la fiamma e infatti l'efficienza del nebulizzatore è di solito intorno al 10%. Si trova che efficienze più elevate del nebulizzatore, mentre a prima vista desiderabili, sono da evitare poichè disturbano la combustione nella fiamma. In ogni caso è richiesto che l'efficienza del processo di nebulizzazione qualunque essa possa essere resti costante o la necessaria relazione (50) sarà violata. La performance del nebulizzatore influenza quella dell'intera cella atomica. Infatti un'atomizzazione soddisfacente è ottenuta se il solvente è preventivamente e rapidamente evaporato all'entrata della soluzione nella fiamma e ciò è favorito dalla produzione di piccole gocce di grandezza uniforme da parte del nebulizzatore. La rapida evaporazione del solvente nella zona di reazione della fiamma lascia i soluti in forma di piccole particelle solide che sono prontamente decomposte dall'elevata temperatura presente nella zona di reazione. Se il solvente non è evaporato

rapidamente le goccioline di soluzione possono essere trasportate attraverso la fiamma senza decomposizione. Sotto condizioni ideali nella zona di reazione della fiamma, che è quella monitorata dal raggio incidente, si produce una uniforme popolazione di atomi dell'analita allo stato fondamentale poichè l'assorbimento è quasi invariabilmente misurato in corrispondenza di una frequenza di risonanza. La velocità con cui la soluzione è aspirata dipende dalla viscosità, densità etc.. della soluzione e quindi dal solvente. E' meglio evitare i solventi organici se possibile poichè essi disturbano la fiamma agendo da combustibili secondari.
E' del tutto evidente che qualunque processo che produce una diminuzione della popolazione atomica sul cammino del raggio provoca una diminuzione dell'assorbimento ed in definitiva una caduta della sensibilità del metodo. A tal riguardo l'importaza dell'allineamento della fiamma col cammino del raggio è del tutto evidente ed il bruciatore è fornito di controlli che ne cosentono sia la rotazione che il movimento lungo la verticale. La procedura di allineamento normalmente prevede di inserire un piccolo schermo sul cammino del raggio per identificarne la posizione e quindi di regolare l'altezza della fessura del bruciatore in modo che sia alcuni mm al di sotto del raggio. Ulteriori aggiustamenti possono essere fatti successivamente dopo che la fiamma è stata avviata. Vi sono numerosi fattori che modificano la popolazione di atomi dell'elemento analizzato allo stato fondamentale realizzata nella cella atomica. Un primo fattore è la composizione anionica della soluzione analizzata. Infatti dopo il primo step di evaporazione del solvente il metallo analizzato è presente nella fiamma sotto forma di piccole particelle del sale del metallo con uno degli anioni della soluzione. Alcuni sali come i cloruri sono prontamente atomizzati alle alte temperature della fiamma mentre altri sono piuttosto resistenti (refrattari) alla decomposizione termica (come per esempio i fosfati) e possono attraversare la fiamma senza decomposizione. Una tale situazione è indesiderabile perchè tali particelle solide nella fiamma deviano il raggio e sottraggono intensità al raggio che attraversa la fiamma. In presenza di una tale situazione è consigliabile passare ad una fiamma più calda (ossido nitroso-acetilene) che è in grado di decomporre i refrattari.
Naturalmente un fattore di primaria importanza ai fini della performance complessiva di una cella atomica a fiamma è la temperatura e composizione della fiamma. I possibili effetti della temperatura e composizione della fiamma sono trattati separatamente nel paragrafo successivo.

3.2- EFFETTO DELLA TEMPERATURA DELLA CELLA ATOMICA.

E' bene tener presente che qualunque reazione collaterale che coinvolge l'assorbitore nella cella atomica ne diminuisce la concentrazione e rappresenta un effetto indesiderabile poichè diminuisce la sensibilità del metodo. E' anche necessario tener presente che l'assorbitore in AAS è l'atomo neutro dell'elemento analizzato nel suo stato fondamentale che a seguito dell'assorbimento di radiazione nella cella atomica è eccitato ad uno stato di più alta energia. Ciò è come dire che l'assorbimento di radiazione è misurato in corrispondenza di una riga di risonanza. Ciò implica che eventuali atomi già presenti nella fiamma in uno stato eccitato non saranno visti dalla radiazione e produrranno una diminuzione della sensibilità. La relazione fra questo aspetto della questione e la temperatura della fiamma si può vedere considerando che la distribuzione di una popolazione di atomi fra i diversi livelli energetici possibili è temperatura dipendente. Più precisamente la distribuzione di una popolazione di atomi fra diversi stati energetici disponibili segue la distribuzione di Boltzmann. Secondo questa distribuzione se N_o rappresenta il numero di atomi di una popolazione atomica allo stato fondamentale

ed N_e è il numero di atomi di tale popolazione che si trova in uno generico stato eccitato che ha una energia ΔE in eccesso rispetto allo stato fondamentale, allora secondo Boltzmann:

$$N_e/N_o = g_e/g_o * \exp(-\Delta E/kT) \cong \exp(-\Delta E/kT) \qquad (60)$$

Nella (60) T è la temperatura della popolazione atomica (della cella atomica) e k è la costante di Boltzmann ($1.3805*10^{-23}$ Joule/°K). g_e e g_o sono i pesi statistici rispettivamente dello stato eccitato e dello stato fondamentale. Siccome il rapporto g_e/g_o è un rapporto fra piccoli interi gli argomenti che seguono non sono drammaticamente modificati se tale fattore è eliminato e la distribuzione di Bolzmann ridotta alla più semplice forma approssimata mostrata nell'eq.(60). In AAS la massima sensibilità è realizzata se la temperatura della cella atomica è tale che il 100% degli atomi provenienti dal processo di atomizzazione è presente allo stato fondamentale. Tuttavia l'eq.(60) mostra che la popolazione degli stati eccitati aumenta con la temperatura e specialmente gli stati eccitati di energia vicina allo stato fondamentale possono risultare apprezzabilmente popolati alle alte temperature delle fiamme. Tuttavia anche in un caso sfavorevole come quello dell'atomo di cesio il cui primo stato eccitato è molto vicino allo stato fondamentale (la corrispondente transizione avviene a 852.1 nm) si può calcolare che il rapporto N(eccitato)/N(fondamentale) è solo $4.44*10^{-4}$ a 2000°C (fiamma aria-acetilene) e $7.24*10^{-3}$ a 3000°C (fiamma ossido nitroso-acetilene). Queste cifre sono piuttosto rassicuranti e mostrano come il 100% degli atomi sono prodotti in una fiamma allo stato fondamentale. Questa oltre ad essere una delle ragioni della elevata sensibilità delle teniche AAS è una situazione estremamente fortunata poichè se così non fosse un accurato controllo della temperatura della fiamma sarebbe richiesto per mantenere la validità dell'eq.(50).
Una reazione collaterale che invece può creare notevole disturbo è il fatto che gli atomi di interesse possono essere trasformati alle alte temperature della fiamma negli ioni corrispondenti secondo una reazione del tipo :

$$M = M^+ + e \qquad (70)$$

Si trova che la reazione (70) può essere trattata come una normale reazione con una costante di equilibrio K data da :

$$K = [M^+][e]/[M] \qquad (80)$$

K dipende solo dalla temperatura e dal metallo. In particolare i metalli con un basso potenziale di ionizzazione, i.e.alcalini ed alcalino terrosi, hanno valori di K relativamente elevati alle temperature delle fiamme. Ciò implica che per questi metalli la reazione (70) che effettivamente sottrae atomi assorbenti dalla cella atomica trasformandoli in ioni che non sono visti può in effetti portare ad una caduta della sensibilità. Per percepire l'entità del problema in alcuni casi limite si può menzionare che il valore di K per il potassio a 2500 °C è tale da lasciar prevedere che metà del potassio è presente nel gas atomico come ioni K^+. Per il sodio si trova che circa il 10% è ionizzato. Una tale situazione è comunemente descritta come interferenza di ionizzazione. L'interferenza di ionizzazione va soppressa in qualche modo quando presente per esempio usando una zona più fredda della fiamma o meglio creando nella fiamma un ambiente riducente, cioè ricco di

elettroni. Ciò si può fare nel modo più semplice alimentando la fiamma con una miscela ricca di combustibile ovvero aggiungendo alla soluzione analizzata un elemento con un basso potenziale di ionizzazione come il Cs il quale si dissocia preferenzialmente nella fiamma e sposta a destra la reazione (70).
In alcuni casi la natura stessa dei gas che alimentano la fiamma può essere di rilievo poichè essi possono direttamente reagire con il gas atomico.
Infine si può sinteticamente dire che qualunque fattore in grado di modificare la popolazione degli atomi nello stato fondamentale nella fiamma ha le potenzialità di essere una interferenza nel senso che può alterare la relazione di diretta proporzionalità fra il numero di atomi nella fiamma e la concentrazione nella soluzione analizzata (relazione (50)) su cui sono basate tutte le applicazioni quantitative dell'AAS.

4.1- LA MISURA DELL'ASSORBANZA DI UN GAS ATOMICO NELLA FIAMMA.

Benchè siano prodotti strumenti per AAS a doppio raggio che hanno uno scopo analogo a quello della configurazione a doppio raggio degli spettrofotometri per assorbimento molecolare, cioè di compensare per eventuali variazioni dell'intensità emessa dalla sorgente, la maggior parte degli strumenti per spettrofotometria di assorbimento atomico in uso adottano la configurazione a singolo raggio, affidando la necessaria stabilità dell'emissione da parte della sorgente al controllo della corrente attraverso la lampada a catodo cavo. Una tipica configurazione a singolo raggio è mostrata sotto :

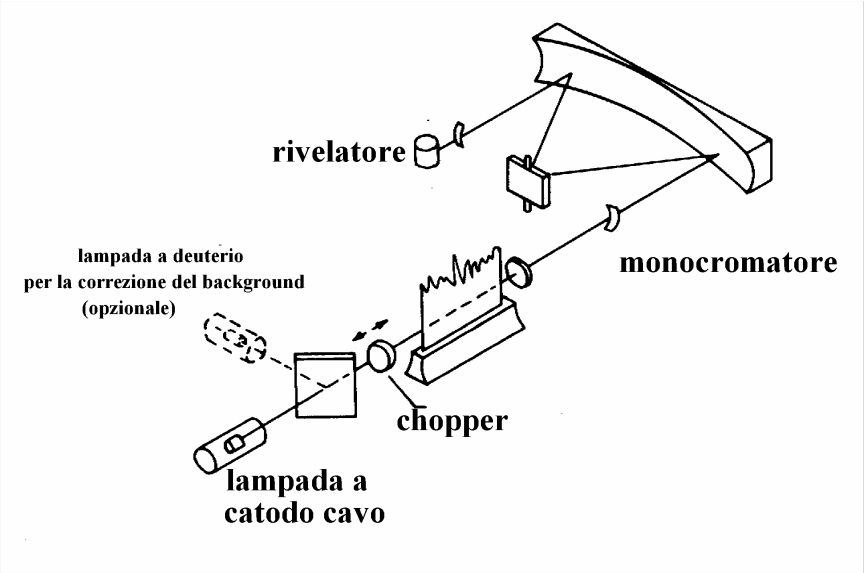


Fig.8- Schema di uno spettrofotometro per assorbimento atomico a singolo raggio.

Prima di iniziare la misura di assorbanza sul vapore incognito, acqua è aspirata nella fiamma e il monocromatore è aggiustato per trasmettere una stretta regione di lunghezze d'onda intorno alla riga di emissione della lampada a catodo cavo in corrispondenza della quale si deve misurare l'assorbanza. Per un dato elemento vi sono diverse possibili scelte della riga di assorbimeto. Di solito si sceglie una riga in corrispondenza della quale l'assorbimento è più intenso (l'assorbività più elevata) a meno che una tale scelta non sia praticabile a causa della presenza nelle immediate vicinanze della riga analitica di una linea di assorbimento di un altro elemento presente nel campione. La scelta della riga da misurare di solito non costituisce un problema poichè le lunghezze d'onda più adatte per

ciascun elemento si possono leggere in una sorta di vademecum dell'assorbimento atomico che è fornito a corredo di ogni strumento. Sono anche assai diffusi dei poster che rappresentano una tavola periodica che riporta in corrispondenza di ciascun elemento la lunghezza d'onda analitica più conveniente. Mentre acqua distillata è nebulizzata nella fiamma si legge l'intensità del raggio incidente I_o. Questa intensità costituisce la linea di base (zero assorbanza) o il background a cui verranno paragonate tutte le intensità misurate successivamente. Questa iniziale operazione è di solito riferita con la locuzione "aggiustare lo strumento a 100% trasmittanza ". Quando l'acqua distillata è sostituita con una soluzione che contiene l'atomo da esaminare la fiamma genera una popolazione atomica dell'elemento nel suo stato fondamentale, il raggio che attraversa la fiamma è attenuato e lo strumento calcola $\log(I_o/I)$. A questo punto si rivela un problema specifico dell'assorbimento atomico poichè in mancanza di ulteriori accorgimenti l'assorbanza misurata risulta più bassa di quella reale. La ragione di ciò è assai semplice ed è che una frazione seppure piccola (come dimostrato in precedenza) degli atomi dell'elemento esaminato nella cella atomica sono presenti in stati eccitati ed emettono radiazione della stessa lunghezza d'onda di quella analitica che raggiunge il rivelatore il quale misura una una intensità del raggio attenuato più grande di quella che sarebbe misurata in assenza di emissione. L'effetto assume dimensioni assai rilevanti in presenza di un forte assorbimento quando l'intensità del raggio attenuato, I, è relativamente bassa. E' necessario trovare un modo per distinguere la radiazione proveniente dalla sorgente a catodo cavo da quella della stessa frequenza prodotta nella cella atomica. In pratica è necessario mettere il rivelatore in condizione di vedere solo la radiazione proveniente dalla sorgente. Ciò è ottenuto negli spettrofotometri per assorbimento atomico attraverso la modulazione o pulsazione della luce proveniente dalla sorgente. In pratica la luce della lampada è interrotta con una precisa frequenza da un'elica rotante, detta chopper, posta fra la sorgente e la fiamma, in modo che il rivelatore vede la luce della sorgente solo per brevi e definiti periodi. Il chopper sovrappone cioè alla frequenza caratteristica della radiazione una seconda frequenza quella di modulazione. La frequenza di modulazione è assente dalla luce proveniente dalla fiamma (che non è modulata) e il rivelatore può essere aggiustato (locked) in modo da rivelare soltanto la radiazione modulata.
L'introduzione della modulazione quindi consente al rivelatore di vedere solo la radiazione della lampada a catodo cavo mentre è assolutamente cieco a qualunque radiazione generata nella e dalla fiamma.

4.2-ASSORBIMENTO ASPECIFICO DA PARTE DELLA CELLA ATOMICA E CORREZIONE PER IL BACKGROUND.

Il profilo del raggio analitico proveniente dalla lampada a catodo cavo ha una ampiezza che difficilmente eccede 0.003 nm ed è attenuato da un assorbitore il cui profilo di assorbimento ha una larghezza dell'ordine di 0.01 nm. Sembrerebbe allora che, a causa di questa assai specifica relazione che noi conosciamo essere la relazione chiave/serratura fra il raggio incidente e il suo conseguente assorbimento, non ci dovrebbero essere ulteriori problemi che ostacolano la misura dell'attenuazione del raggio specificamente dovuta agli atomi di una particolare specie presenti nella cella atomica. Sfortunatamente la situazione è lontana dall'essere tale. Infatti occorre comprendere che la nebulizzazione di un campione complesso nella fiamma modifica la composizione chimica della fiamma rispetto a quella esistente al momento iniziale quando lo strumento è stato aggiustato a trasmittanza zero. In generale specie molecolari di varia natura non decomposte alla temperatura della fiamma e particelle solide di composti refrattari, ossidi dei metalli ed altro, poste sul cammino del raggio incidente saranno in grado di sottrarre intensità, cioè

diminuire la trasmissione della luce proveniente dalla sorgente a catodo cavo. Le specie molecolari infatti saranno in generale capaci di assorbire radiazione su ampi intervalli di lunghezze d'onda che possono comprendere la stretta riga analitica e le particelle solide possono diffondere e deviare una parte del raggio che quindi non pervenendo al rivelatore produce un'attenuazione che non è attribuibile all'analita. Il risultato di questo stato di cose, che non è nella sostanza diverso da quanto si riscontra in absorbiometria molecolare, è che l'assorbanza misurata non può in generale essere completamente attribuita all'assorbimento specifico, chiave/serratura, da parte delle specie atomiche di interesse, ma è in parte dovuta all'assorbimento o pseudoassorbimento non specifico da parte di molecole e particelle solide. L'effetto assume maggior rilievo se la riga analitica è nell'UV dove un gran numero di piccole molecole e radicali sono capaci di assorbimento. Ora il fatto è e sta che l'assorbanza che appare nella legge di Lambert e Beer è l'assorbanza specificamente dovuta agli atomi di interesse e quindi per risultati accurati l'assorbanza misurata deve in qualche modo essere corretta per eliminare la componente dovuta ad altre cause di attenuazione del raggio misurato. In pratica noi siamo ancora una volta di fronte al problema dell'eliminazione del background dall'asssorbanza misurata. La questione è riassunta in maniera schematica nella figura seguente.

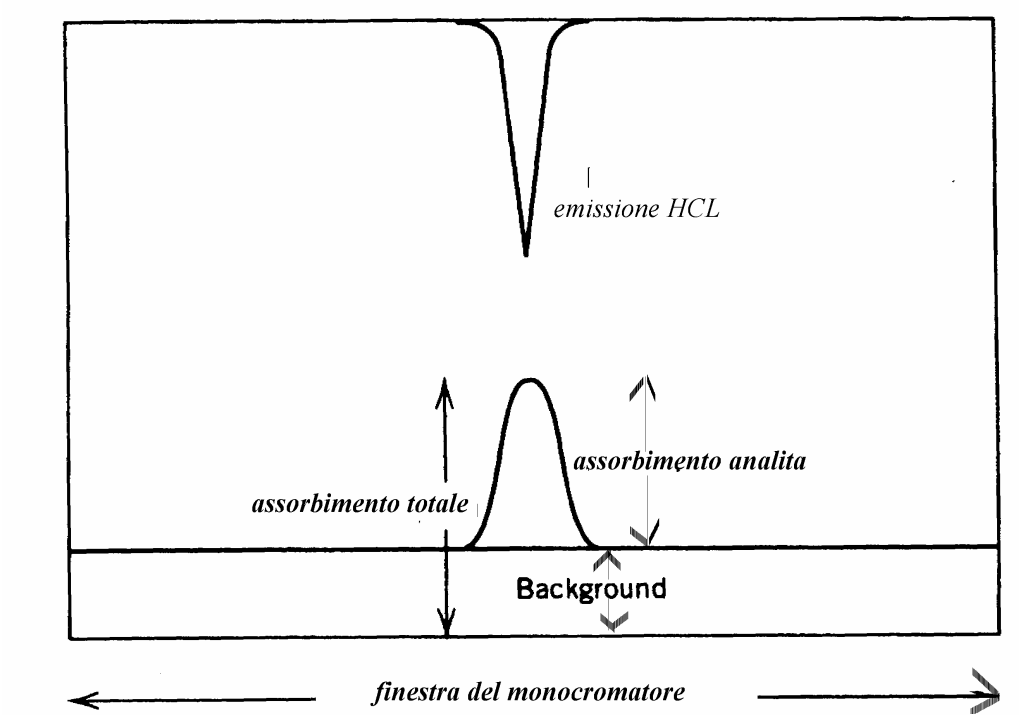


Fig.9- Rappresentazione schematica del problema del background.

I metodi di correzione del background necessariamente partono da una qualche assunzione sulla struttura del background. Il caso rappresentato in Fig.9 è un caso limite ideale in cui il background è costante e indipendente dalla lunghezza d'onda. Tuttavia vero è che il background deriva da un assorbimento aspecifico e quindi scarsamente dipendente dalla lunghezza d'onda specialmente se si tiene conto del fatto che il profilo di assorbimento è assai stretto. In buona sostanza si può spesso assumere che la curva che rappresenta il background tagli dolcemente il profilo di assorbimento cioè secondo una comune locuzione si può assumere che il background è non strutturato e non cambi apprezzabilmente alla destra e alla sinistra del segnale analitico. Questa considerazione è

alla base del più comune metodo di eliminazione del background usato in assorbimento atomico. Questo metodo, chiamato metodo della sorgente continua, consiste nel passare attraverso la cella atomica la radiazione continua proveniente da una lampada accessoria ad arco di deuterio o a filamento di tungsteno (dipendentemente dal fatto che la riga analitica sia nell'UV o nel VIS). Una tale lampada accessoria è mostrata anche nello schema di Fig.8. Quando la luce proveniente dalla sorgente continua è passata attraverso la cella atomica il monocromatore trasmette al rivelatore una larga banda di radiazione che contiene anche frequenze corrispondenti alla riga analitica. Il rivelatore allora misura l'attenuazione complessiva della banda continua dovuta ancora una volta sia all'analita che ad altri assorbimenti aspecifici. Tuttavia in questo caso l'assorbimento da parte dell'analita fornisce solo un contributo assai piccolo o trascurabile all'attenuazione complessiva della radiazione continua. Ciò perchè la banda continua trasmessa dal monocromatore può essere larga 1 nm e l'assorbimento dell'analita avviene su una riga che non eccede in ampiezza 0.01 nm. Cioè in pratica l'analita può essere responsabile di circa 1% dell'attenuazione della banda continua. In definitiva questa è la stessa questione che impedisce l'uso in AAS di sorgenti continue. Allora l'assorbanza misurata quando la cella atomica è illuminata con la sorgente continua è esclusivamente dovuta a cause aspecifiche di attenuazione e non in misura apprezzabile agli atomi dell'analita. Ciò è precisamente il contributo all'assorbanza da parte del background. Quindi finalmente l'assorbanza corretta in corrispondenza di una particolare riga analitica è ottenuta sottraendo all'assorbanza totale misurata mentre la cella atomica è attraversata dalla radiazione specifica della HCL, l'assorbanza misurata quando la cella atomica è illuminata con radiazione continua da una lampada a deuterio o a tungsteno. La compensazione avviene elettronicamente da parte di idonea circuiteria dello strumento che passa automaticamente dalla radiazione della HCL alla radiazione della sorgente continua.Per l'accuratezza della correzione è necessario che i raggi della HCL e della sorgente continua compiano lo stesso percorso attraverso la cella atomica questo perchè l'ambiente chimico della cella atomica non è uniforme. La difficoltà di realizzare questa condizione è uno dei limiti del metodo della sorgente continua. Ovviamente il metodo non è praticabile anche quando viene meno l'assunzione che il background è uniforme sull'intera banda di radiazione trasmessa dal monocromatore, cioè quando si è in presenza del cosidetto background strutturato, come accade nel caso di un 'interferenza spettrale quando nella cella atomica vi sia un altro elemento che assorbe in corrispondenza o quasi della linea analitica.

Altri metodi di correzione del background che non soffrono dei limiti del metodo della sorgente continua e non richiedono l'ingombrante presenza di una sorgente continua sono stati presentati. Fra questi si possono menzionare il metodo di correzione di Zeeman che richiede l'applicazione alla cella atomica di un intenso campo magnetico (e non può essere usato con gli atomizzatori a fiamma) e il metodo di Smith e Hieftje che è basato su un effetto (detto di autoinversione) che si produce sull'emissione di una lampada a catodo cavo quando è operata ad elevate correnti (anche alcune centinaia di milliamperes invece dei normali 3-30 mA). I metodi Smith- Hieftje e Zeeman sono spesso usati con il fornetto di grafite dove il problema del background è normalmente più severo che per gli atomizzatori a fiamma.

5.1- USO QUANTITATIVO DEI DATI DI AAS.

Quando un campione incognito è sottoposto ad analisi via AAS il dato primordiale rilevato è l'assorbanza, ad una specificata lunghezza d'onda, di un vapore atomico generato dal campione in esame mediante una cella atomica che nel presente contesto è una fiamma. Generalmente parlando un tale dato solo contiene informazioni analitiche sulla cruda composizione elementare del campione poichè evidentemente qualunque informazione sulle specie chimiche che realmente costituiscono il campione o, che è lo stesso, sul modo in cui gli atomi del vapore sono combinati nel frammento di materia analizzato, è irrimediabilmente persa durante il violento step di atomizzazione. Se si possono assicurare condizioni in cui l'atomizzazione è condotta in maniera riproducibile e tale che risulti :

$$c_{\text{vapore}} / c_{\text{campione}} = k \qquad (40)$$

allora la legge di Lambert e Beer applicata al vapore atomico nella cella atomica:

$$A = \varepsilon * b * c_{\text{vapore}} \qquad (30)$$

può essere scritta :

$$A = k * \varepsilon * b * c_{\text{campione}} \qquad (50)$$

L'eq.(50) è della forma :

$$A = S * c_{\text{campione}} \qquad (80)$$

in cui S è la sensibilità. A differenza della sensibilità in spettrofotometria di assorbimento molecolare, che unicamente dipende dall'assorbività della specie esaminata e dal cammino ottico del raggio incidente, la sensibilità in spettrofotometria atomica dipende dall'ulteriore fattore k. Secondo la (40) formalmente k rappresenta la concentrazione della popolazione atomica dell'elemento esaminato nella cella atomica prodotta quando viene vaporizzata una soluzione a concentrazione unitaria dell'analita e quindi ben merita di essere chiamata *efficienza di atomizzazione*. In linea di principio si dovrebbero predisporre condizioni per massimizzare l'efficienza di atomizzazione poichè ciò evidentemente conduce ad una maggiore sensibilità, tuttavia ciò che veramente è irrinunciabile è che durante l'intera procedura analitica k resti invariata Evidentemente una variazione dell'efficienza di atomizzazione può risultare in apparenti deviazioni positive o negative dalla legge di Lambert e Beer. Si deve concludere che l'uso della relazione (80) appare più impervio in AAS che in absorbiometria molecolare.
E' del tutto evidente che S non può essere calcolato a priori e anzi, a causa della dipendenza da k, è giudizioso pensare che persino con lo stesso strumento la sensibilità possa leggermente cambiare di giorno in giorno. A parte le differenze notate sopra, la sensibilità è valutata in AAS nella stessa maniera che in absorbiometria molecolare cioè misurando una serie (almeno 3 ma preferibilmente 5) di soluzioni contenenti l'analita a concentrazione nota. Con tali dati si può costruire una curva di calibrazione assorbanza-concentrazione che generalmente parlando ha la forma mostrata nella Fig.10.

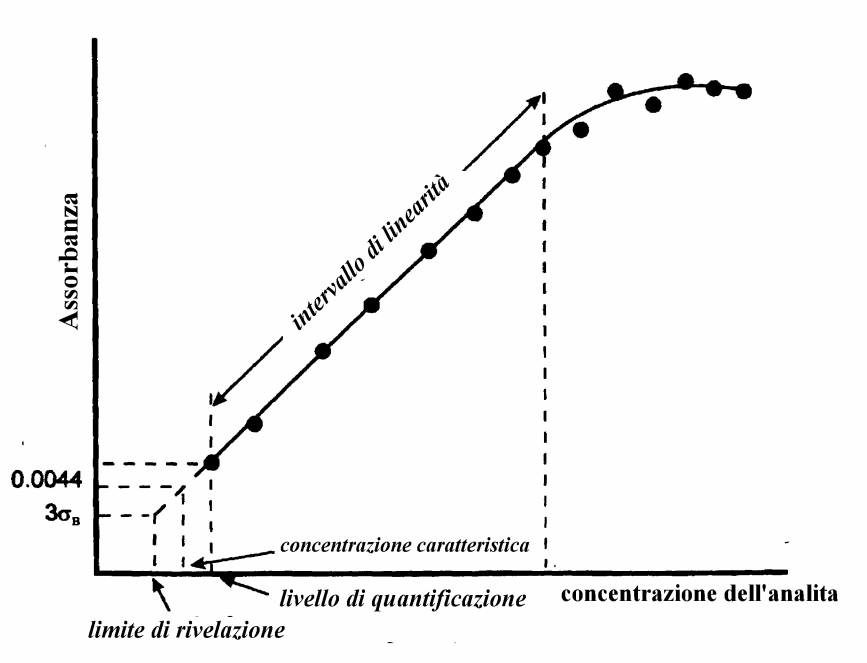


Fig.10- Grafico di calibrazione da dati AAS.

Di solito il grafico assorbanza-concentrazione non è lineare se non su un limitato range di concentrazione che è detto intervallo di linearità. La curva si piega verso l'asse della concentrazione a concentrazioni sufficientemente elevate e uno può immaginare numerose cause per un tale comportamento, come già visto in precedenza. Tuttavia in AAS è riconosciuto che la principale causa delle deviazioni dalla linearità è la *stray radiation* cioè radiazione di lunghezza d'onda al di fuori del profilo di assorbimento dell'analita ma comunque all'interno della finestra del monocromatore che quindi attraversa la cella atomica senza essere assorbita. La principale causa di stray radiation in AAS è una debole emissione continua di cui sono in genere capaci le lampade a catodo cavo. I campioni dovrebbero essere trattati in maniera da riportare l'assorbanza entro il range di linearità, il che consente di ottenere risultati precisi con relativamente pochi standards. Come misura della sensibilità in AAS è usata la *concentrazione caratteristica*, c_c. Questa è, vedi Fig.10, la concentrazione di analita (tipicamente la concentrazione è espressa in parti per milione, ppm = mg/litro) che produce un'assorbanza di 0.0044. La relazione fra sensibilità e concentrazione caratteristica è quindi :

$$S = 0.0044/ c_c \qquad (100)$$

La concentrazione dell'analita in un campione incognito può essere letta direttamente dal grafico di calibrazione. Il limite di quantificazione è solo la concentrazione dello standard più diluito usato per la costruzione del grafico. Esso è utile poichè indica il limite inferiore di concentrazione che può essere determinata da una dato grafico, nel senso che la valutazione di concentrazioni più basse del limite di quantificazione richiede una estrapolazione che è intrinsecamente meno certa.
Meno semplice è l'idea di limite di rivelazione usato in AAS per indicare sia la sensibilità che la precisione del metodo. La misura dell'assorbanza di un bianco dovrebbe dare in astratto un'assorbanza identicamente nulla. Tuttavia a causa di incontrollabili fluttuazioni strumentali e non una sequenza di *n* misure del bianco risultano in valori di assorbanza A_{bi}

che hanno un valore medio A_b e che si disperdono intorno a tale valore centrale con una deviazione standard :

$$\sigma_B = \sqrt{\Sigma \frac{\left(A_{bi} - \overline{A}\right)}{n-1}} \qquad (110)$$

Se le fluttuazioni sono casuli il valore medio dell'assorbanza del bianco deve essere nullo. Ma dal significato statistico della deviazione standard del bianco è evidente che in singole determinazioni valori di assorbanza così elevati come σ_B sono frequentemente ottenuti anche in assenza dell'analita. All'inverso la registrazione di un'assorbanza di σ_B per un campione analizzato non può essere assunta come indicazione della presenza dell'analita. Indicazione positiva della presenza dell'analita si ottiene solo quando l'assorbanza è sufficientemente maggiore di σ_B. In pratica dal punto di vista statistico vi è ragionevole certezza che il segnale misurato sia dovuto all'analita se l'assorbanza misurata è almeno $3*\sigma_B$. $3*\sigma_B$ è quindi una sorta di limite statistico correlato alle fluttuazioni casuali dell'assorbanza : assorbanze al di sotto di questo limite non indicano con ragionevole certezza la presenza dell'analita essendo per raggiungere una tale conclusione necessaria un'assorbanza al di sopra di tale limite. E' ben giustificato quindi chiamare la concentrazione di analita che corrisponde ad un'assorbanza di $3*\sigma_B$ limite di rivelazione (LOD = limit of detection). Si può vedere che il LOD è correlato alla sensibilità e alla deviazione standard del bianco dalla relazione (110) :

$$\text{LOD} = (3*\sigma_B)/S = (3*\sigma_B * c_c)/0.0044 \qquad (120)$$

Risulta dalla (120) e dalla (100) che la concentrazione caratteristica e il LOD specificano sia la sensibilità che la precisione del metodo.
La sensibilità (data sotto forma di concentrazione caratteristica) è un utile indice che fornisce all'analista informazioni su quanto bene lo strumento è stato ottimizzato. Per esempio la sensibilità del rame in AAS in fiamma è 0.03 ppm e questo significa che una soluzione contenente solo 0.03 μg/ml di rame fornisce un'assorbanza di 0.0044. In AAS con un'atomizzatore a fiamma la sensibilità per quasi tutti i metalli è fra 1 e 0.01 ppm.
Anche il LOD della maggior parte degli elementi con un atomizzatore a fiamma è grossolanamente fra 1 e 0.01 ppm. Non occorre tuttavia intendere che si possa determinare comunemente una concentrazione di un dato elemento così bassa come il suo LOD. Infatti una determinazione in corrispondenza del LOD ha un errore relativo assai elevato :

Errore relativo ad una concentrazione corrispondente al LOD $= \sigma_B/(3*\sigma_B) = 0.33$ (= 33 %) (130)

In tal modo un ulteriore indice è generalmente fornito, il limite di determinabilità, che indica il valore minimo pratico di concentrazione che può essere determinato con un'accettabile precisione. Il limite di determinabilità è di solito ottenuto moltiplicando il LOD per un coefficiente scelto in maniera che l'errore relativo commesso nella determinazione di una concentrazione pari al limite di determinazione abbia un prefissato valore. Per esempio se l'errore relativo sulla concentrazione deve essere contenuto entro il 10% allora il limite di determinazione è tre volte il LOD.

A parte la precisione è naturalmente di estrema importanza l'accuratezza della determinazione cioè la misura in cui la concentrazione determinata sia in effetti vicina al suo valore reale o accettato. Poichè in AAS la concentrazione è ottenuta interpolando la curva di calibrazione che stabilisce la relazione fra l'assorbanza misurata e la concentrazione è chiaro che il presupposto per determinazioni accurate è che la stessa relazione colleghi la concentrazione del campione con la sua assorbanza di quella determinata usando gli standards. Per esempio, se ci limitiamo a considerare il range di linearità della curva di calibrazione, la relazione :

$$A = S_{*}c \qquad (140)$$

con lo stesso valore della sensibilità deve applicarsi sia agli standards che al campione.
In principio se il campione abbia o meno la stessa sensibilità degli standards non è possibile provarlo cosicchè durante la determinazione di un campione incognito la validità della relazione:

$$A_{\text{campione}} = S_{\text{standards}*}c_{\text{campione}} \qquad (150)$$

è una sorta di atto di fede. Una volta che $S_{\text{standards}}$ è stata stabilita mediante una curva di calibrazione qualunque causa che provochi una deviazione, positiva o negativa dell'assorbanza del campione dal valore calcolato dalla (150) è chiamata interferenza. I'interferenza in analisi è quindi un concetto relativo ad una assunta relazione fra il segnale analitico e la concentrazione. Per assunto non vi sono interferenze se il campione e gli standards hanno la stessa dipendenza del segnale analitico dalla concentrazione. Un modo per eliminare qualunque interferenza è quindi quello di selezionare gli standards in maniera che per un dato campione sia soddisfatta la relazione (150). Il modo più certo di ottenere un tale risultato è quella di rendere gli standards chimicamente del tutto identici al campione, in pratica di fare in modo che standards e campione differiscano soltanto per la concentrazione dell'analita ed abbiano la stessa composizione qualitativa e quantitativa rispetto ad altri componenti (la matrice) che in una maniera o nell'altra possono influenzare il segnale analitico. Quando questa condizione è soddisfatta si dice che campione e standards sono compatibili (matched). L'idea di preparare una serie di standards ad hoc per ciascun campione benchè assai attraente in quanto elimina alla radice il problema delle interferenze, è a dir poco laboriosa e spesso impossibile da attuare vista la prevedibile mancanza di conoscenza sulla composizione della matrice di un campione sottoposto ad analisi. Piuttosto l'approccio pratico è quello di preparare una serie di standards dell'analita con prodotti facilmente reperibili in un elevato grado di purezza e di usare questa serie di standards per tracciare una curva di calibrazione che poi è applicata a tutti i campioni , praticamente senza riguardo alla matrice. E' ovvio che in tale contesto l'assunzione che le interferenze siano nulle, benchè ancora possibile, non può rappresentare il caso generale. Allora generalmente parlando l'uso di standards non compatibili (unmatched) deve in qualche maniera prevedere di correggere il segnale analitico in modo da riportarlo al valore previsto dalla (150) o risultati anche grossolanamente erronei (inaccurati) saranno ottenuti. Un tale approccio presuppone ovviamente che siano riconosciute le cause di interferenza e che si sia poi in grado di valutarne l'effetto sul segnale analitico. Nel tentare di classificare le interferenze uno non può prescindere da due considerazioni. Innanzitutto l'idea di interferenza è relativa ed assume un significato preciso solo rispetto ad una serie di standards. Strettamente quindi non si può parlare di interferenze se non si sono descritti gli standards. Quando tale descrizione non è data implicitamente la discussione delle interferenze è riferita a degli

astratti standards che contengono solo l'analita e il solvente e in cui l'analita non sperimenta alcuna interazione specifica con l'ambiente. In secondo luogo l'interferenza è certamente caratteristica del metodo nel senso che ciò che può portare a delle modificazioni del segnale registrato con un metodo basato sulla AAS in fiamma può essere del tutto innocuo se la determinazione dello stesso componente è eseguito con un'altra tecnica. In pratica ciascuna tecnica ha le sue specifiche cause di interferenza.
Tuttavia è utile condurre alcune considerazioni di carattere generale. Se noi ci limitiamo al caso della dipendenza lineare del segnale analitico dalla concentrazione, il segnale analitico del campione dipenderà dalla concentrazione secondo una relazione del tipo :

$$A_{\text{campione}} = S_{\text{campione}} * c_{\text{campione}} + a \qquad (160)$$

Se $a \neq 0$ l'interferenza sarà detta addittiva e se $S_{\text{standards}} \neq S_{\text{campione}}$ l'interferenza sarà di tipo moltiplicativo. Le interferenze additive modificano l'assorbanza in una misura che non dipende dalla concentrazione dell'analita nel campione. In presenza di interferenze additive risultati accurati si possono ancora ottenere sottraendo dall'assorbanza misurata il valore di a e usando l'assorbanza così corretta nella (150). In AAS le cosidette interferenze spettrali sono in generale di tipo additivo. Le interferenze spettrali sono causate da concomitanti (*i.e.* sostanze presenti insieme all'analita nel campione) che influenzano la quantità di radiazione dalla lampada a catodo cavo che raggiunge il rivelatore. Per esempio un concomitante che che ha un profilo di assorbimento che si sovrappone a quello dell'analita (cioè che ha una linea di assorbimento entro pochi centesimi di nanometro dalla riga di assorbimento dell'analita) attenua la radiazione della riga analitica e produce un aumento dell'assorbanza ed un errore in eccesso sulla concentrazione dell'analita. Il background è un ulterioere esempio di interferenza additiva presente in tutti i metodi spettroscopici. Come si è visto specifiche tecniche di correzione sono usate in AAS per la correzione delle interferenze spettrali.
La correzione per le interferenze moltiplicative che dipendono dalla concentrazione dell'analita è più difficile e l'approccio pratico per ovviare alle inaccuratezze da esse introdotte consiste essenzialmente nell'eliminarle rendendo in tal modo $S_{\text{standards}} = S_{\text{campione}}$. Come detto sopra un modo è quello di modificare gli standards ma la modificazione del campione è senza dubbio di maggiore interesse pratico. La manipolazione del campione necessaria per eliminare le interferenze moltiplicative dipende ovviamente dalla loro natura. Le cosidette interferenze chimiche sono tipicamente di natura moltiplicativa. Le interferenze chimiche sono quelle in cui un concomitante reagisce con l'analita e modifica la concentrazione degli atomi dell'analita nella cella atomica. Un gran numero di interferenze chimiche sono state scoperte in AAS.
Fra queste di carattere generale sono la formazione di composti volatili fra l'analita ed altre specie presenti nella soluzione o nella fiamma. Questi composti volatili sono dispersi nell'ambiente prima di poter essere decomposti negli atomi dell'assorbitore. I cloruri causano questo tipodi interferenze durante l'analisi di molti metalli. Dall'altro lato è altrettanto frequente che composti refrattari che contengono l'analita e che non sono decomposti nella fiamma possano portare ad una diminuzione della concentrazione degli atomi dell'analita nella cella atomica con conseguente diminuzione dell'assorbanza.
Anche la ionizzazione degli atomi dell'analita nella fiamma è un particolare tipo di interferenza chimica. Le interferenze chimiche possono essere minimizzate aggiungendo al campione opportuni modificatori di matrice che eliminano l'interferenza. Per esempio la formazione di composti refrattari può essere evitata aggiungendo alla soluzione un legante (per esempio EDTA) che complessa il metallo impedendo la formazione del refrattario e che è facilmente decomponobile nella fiamma. Un effetto analogo si ottiene

aggiungendo alla soluzione un metallo che blocca l'anione che è responsabile della formazione del refrattario. Così piccole concentrazioni di La^{3+} nella soluzione bloccano il fosfato impedendo la formazione di fosfati refrattari.
Un modo di controllare l'accuratezza di una determinazione o anche un modo di condurre una determinazione in presenza di interferenze moltiplicative è quello di usare il metodo delle addizioni standard. Questo è un metodo che può essere applicato a tutte le determinazioni strumentali e rappresenta un modo quasi ideale di eliminazione degli effetti moltiplicativi della matrice (ma non per quelli additivi).
Il metodo consiste nella preparazione di un certo numero di soluzioni per costruire un grafico assorbanza –concentrazione. A ciascuna soluzione è aggiunta sempre la stessa aliquota di campione e aliquote via via crescenti di una soluzione stock piuttosto concentrata dell'analita. Tutte le soluzioni sono quindi portate allo stesso volume finale con acqua distillata. Evidentemente la concentrazione dell'analita aumenta lungo la serie ma ciascuna soluzione contiene la stessa matrice poichè la stessa quantità di campione è stata adoperata per preparare ciascuna soluzione e tutte le soluzioni hanno lo stesso volume. La concentrazione dell'analita può essere formalmente pensata come costituita da due componenti quella costante proveniente dal campione, $c_{campione}$ e una componente variabile c_{stock} proveniente dai variabili volumi di soluzione stock aggiunta. Se si prepara un grafico come quello di Fig.11 dell'assorbanza misurata in funzione di c_{stock} si ottiene una retta e si può dimostrare che l'intercetta della retta sull'asse delle ascisse (ottenuta estrapolando la retta attraverso i punti sperimentali ad assorbanza zero) è $-c_{campione}$.

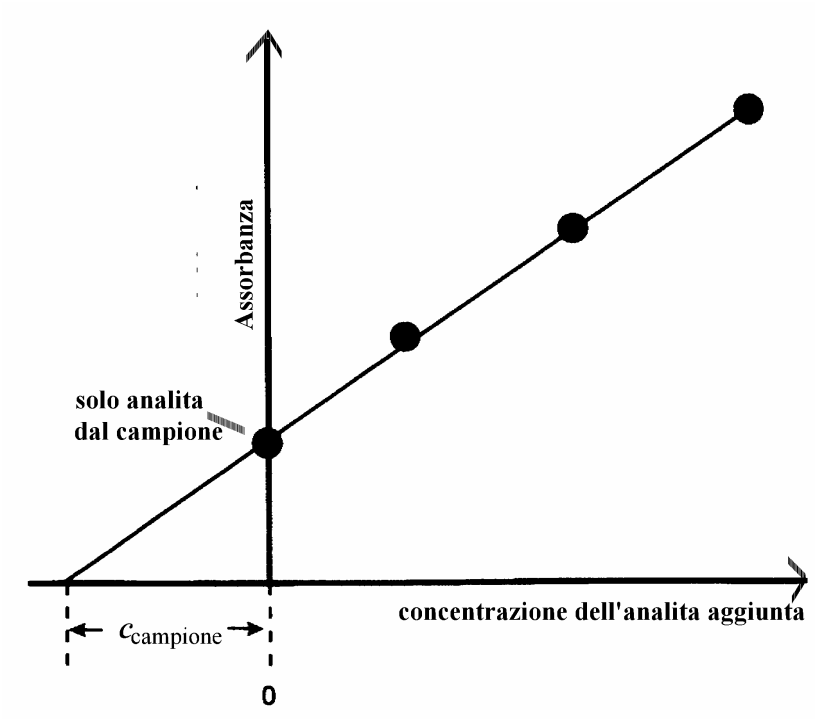


Fig.11- Rappresentazione grafica del metodo delle addizioni standard.