

# POTENZIOMETRIA

## Generalità

E' fondata sulla misura della f.e.m. di una pila, costituita di un elettrodo di riferimento a potenziale noto e costante, e da un elettrodo indicatore avente potenziale variabile al variare della concentrazione della specie ionica che si vuole determinare.

Il potenziale di un elettrodo è dato dalla equazione di Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

da cui risulta che **E** è proporzionale (in soluzioni diluite) alla concentrazione ionica, **E<sub>0</sub>**, potenziale normale, rappresenta il potenziale che assume l'elettrodo quando la concentrazione degli ioni è unitaria; **n** è la valenza del metallo; **F** la carica elettrica espressa in Faraday (96500 Coulomb).

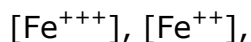
Sostituendo i logaritmi decimali a quelli naturali, alla temperatura di 18 °C si ha:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \ln C$$

Quando in soluzione la specie ionica esiste in due diversi stati di valenza (reazioni di ossido-riduzione) l'equazione assume la forma:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \ln \frac{[OSS]}{[RID]}$$

dove [OSS] e [RID], indicano rispettivamente la concentrazione della specie ionica nella forma ossidata e nella forma ridotta, ad esempio :



ed E<sub>0</sub> il potenziale che assume l'elettrodo quando le concentrazioni della forma ossidata e nella forma ridotta sono unitarie.

## Elettrodi

Per le applicazioni elettrochimiche il termine elettrodo di riferisce al sistema metallo-soluzione.

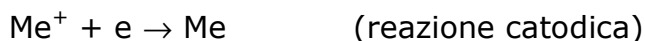
La grandezza caratteristica di un elettrodo è il suo potenziale normale, che è costante ad una data temperatura.

Si hanno elettrodi reversibili rispetto al catione (elettrodi di prima specie), reversibili rispetto all'anione (di seconda specie), ed elettrodi di ossido-riduzione.

- ♦ *Elettrodi di prima specie*: gli elettrodi di prima specie sono rappresentati da una bacchetta o lamina di metallo immerso nella soluzione dei suoi ioni, ad es.:

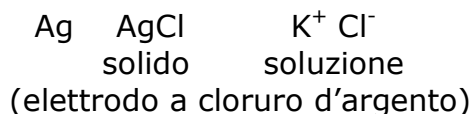
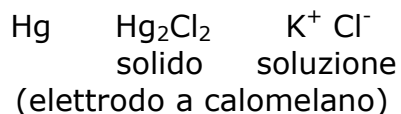


La reazione elettrodica riguarda la scarica o la formazione del catione :



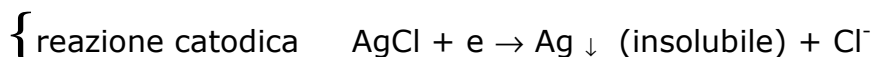
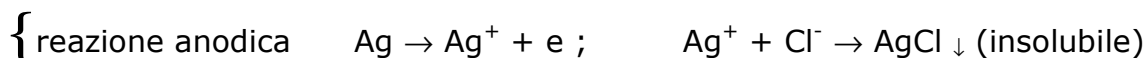
- ♦ *Elettrodi di seconda specie*: gli elettrodi di seconda specie di uso comune sono costituiti da un metallo ricoperto da uno strato di un suo sale poco solubile ed immerso nella soluzione di un elettrolita avente l'anione in comune con il sale che ricopre il metallo.

Ad es.:



Quando il metallo passa in soluzione come catione (reazione anodica) sottrae ioni  $\text{Cl}^-$  formando con questo il sale insolubile che precipita.

Quando il catione del sale insolubile si scarica sul metallo (reazione catodica) la soluzione si arricchisce di ioni  $\text{Cl}^-$



Quando l'elemento non si presta per la costruzione dell'elettrodo ( gas, liquidi, solidi di difficile lavorazione) è necessario usare un metallo di supporto (platino) su cui l'elemento si fissa a pressione (gas) o a concentrazione (solidi) costante.

- ♦ *Elettrodi di ossido-riduzione*: sono costituiti da un metallo inerte, generalmente platino immerso nella soluzione contenente gli stati ridotti ed ossidati del catione o dell'anione che costituisce l'elettrodo. Il potenziale dell'elettrodo dipende dal rapporto tra le concentrazioni della forma ossidata e dalla forma ridotta. Quando entrambe hanno concentrazione unitaria si ha il valore del potenziale normale di ossido-riduzione.

## **Titolazione potenziometrica**

Per eseguire una titolazione potenziometrica si pongono due elettrodi nella soluzione da titolare, uno di essi funge da riferimento mentre l'altro è detto elettrodo indicatore.

La natura di quest'ultimo dipende dal tipo di reazione che avviene nel corso della titolazione.

Si segue l'andamento della differenza di potenziale fra i due elettrodi durante la titolazione, un improvviso aumento o diminuzione segna in questo caso il punto di viraggio.

Oggi sono in commercio strumenti in cui questa brusca variazione aziona un meccanismo che provvede a chiudere automaticamente la buretta, permettendo così all'analista di compiere nel frattempo altre operazioni.

Le titolazioni potenziometriche hanno due grossi vantaggi rispetto all'uso dei comuni indicatori, sono generalmente più accurate e soprattutto si possono usare nel caso di soluzioni fortemente colorate, caso nel quale è impossibile apprezzare il cambiamento di colore di un indicatore.

Poiché non è possibile misurare cambiamenti di potenziale di un singolo elettrodo, è necessario formare la cella galvanica:

$$E_{cella} = E_{indicatore} + E_{riferimento}$$

se  $E_{riferimento}$  è costante, si ha (per  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):

$$E_{cella} = \text{costante} + \frac{0,058}{n} \lg C$$

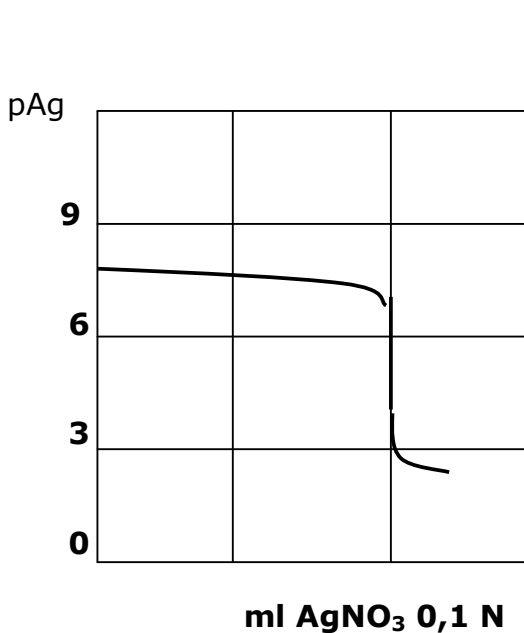


fig. 1 curva di titolazione  $\text{Cl}^-$

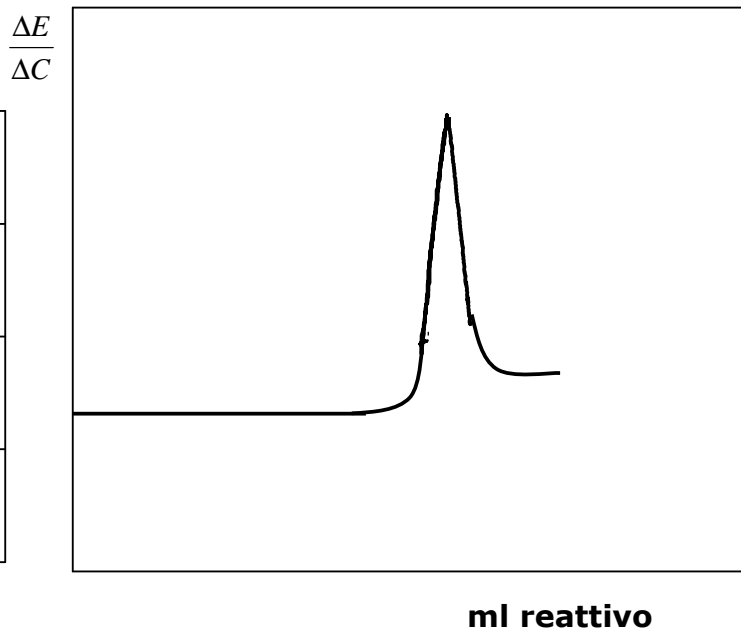


fig.2 curva derivata

Titolando la specie ionica a cui l'elettrodo indicatore è sensibile decresce la concentrazione  $C$  è di conseguenza decresce la f.e.m. della cella (fig.1).

Quando  $C$  tende a  $0$  si ha un salto di potenziale che indica il punto di equivalenza della reazione.

Se la reazione di titolazione non comporta un salto di potenziale sufficientemente elevato, per definire con esattezza il punto di equivalenza si riportano su un grafico i valori del rapporto  $\frac{\Delta E}{\Delta C}$  in funzione dei  $\text{ml}$  di reattivo aggiunti (fig.2).

Al punto di equivalenza si avrà la massima variazione di potenziale ( $\Delta E$ ) per una data diminuzione della concentrazione ( $\Delta C$ ).

## Apparecchiature

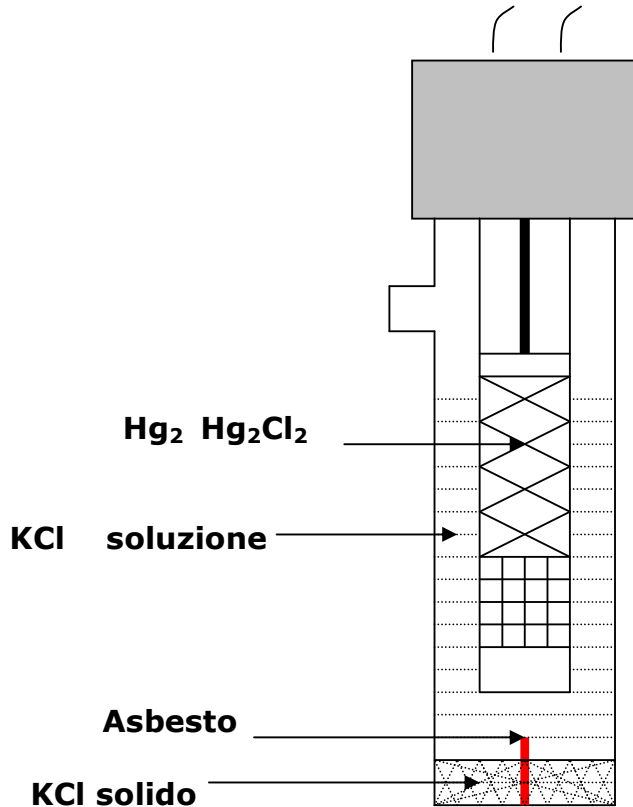


Fig. 3 Elettrodo a calomelano

*Elettrodi di riferimento:* devono avere le seguenti caratteristiche:

- ♦ Riproducibilità ottenibile senza accorgimenti particolari;
- ♦ Piccolo coefficiente di temperatura;
- ♦ Reversibilità;
- ♦ Potenziale costante ad una data temperatura;
- ♦ Possibilità di essere usati con ponte salino di KCl per stabilire il contatto fra i due elettrodi della cella.

In pratica si usa l'elettrodo di seconda specie a calomelano (fig. 3).

La concentrazione del cloruro potassico nell'elettrodo può essere variata da 3,5 M (soluzione satura) a 0,1 M i corrispondenti valori del potenziale elettronico sono compresi tra +0,2415 e +0,3337 V a 25 °C.

*Elettrodi indicatori:* possono essere costituiti da una bacchetta a lamina di metallo della stessa specie ionica che si vuole dosare.

L'uso di tali elettrodi è però valida solo per quegli elementi che hanno potenziale normale di ossido-riduzione superiore a quello dell'idrogeno scelto per convenzione uguale a zero.

Gli elementi che hanno potenziale normale negativo non possono essere usati come elettrodi per i corrispondenti cationi perché su questi elettrodi si scaricherebbe l'idrogeno dell'acqua e non lo ione metallico.

Tuttavia anche in questo caso se la concentrazione dello ione è tale da rendere l'elettrodo positivo, la sovratensione impedisce la scarica dell'idrogeno.

I metalli nobili sono i più indicati per la costruzione di elettrodi indicatori.

Molti elettrodi di largo impiego sono di seconda specie.

Tra questi il più importante è l'elettrodo a vetro per la determinazione degli ioni idrogeno (pH).

*Elettrodi a vetro:* per misure di pH

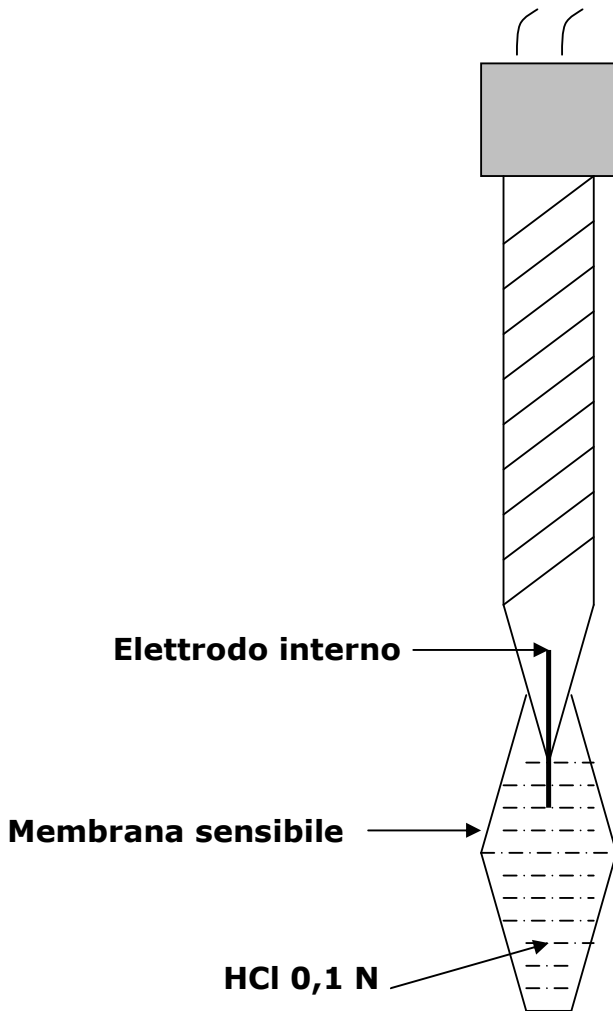


Fig. 4 elettrodo a vetro

L'elettrodo è costituito da un elettrodo interno di riferimento rinchiuso entro una sottile membrana di vetro, contenente una soluzione di acido cloridrico (fig.4).

Per la fabbricazione della membrana si usa in genere il vetro Corning 015 (SiO<sub>2</sub> 72%, Na<sub>2</sub>O 22%, CaO 6%) che ha elevato potere igroscopico e conducibilità relativamente alta.

Due soluzioni (quella contenuta nell'ampolla e quella in esame) di diversa concentrazione idrogenionica separate dalla membrana danno una d.d.p. proporzionale alla differenza di pH; per ogni unità di pH si ha una variazione di potenziale di 57,7 mV.

La membrana di vetro bagnata ha elevata resistenza (50-200 megaΩ a 25°C).

Il flusso di corrente non deve pertanto superare i :

$$10^{-11}, 10^{-12} \text{ amp.}$$

se si vuole nelle misure di f.e.m. la precisione del millivolt:

$$10^{-11} \text{ amp} \times 100 \text{ mega } \Omega = 1 \text{ mV}$$

La resistenza della membrana è variabile al variare della temperatura tuttavia un compensatore di temperatura, presente nell'elettrodo a vetro, consente il suo uso in un certo intervallo di temperatura.

L'elettrodo a vetro può essere usato in ambiente riducente, ossidante, ed in genere la presenza di ioni estranei non disturba il suo funzionamento.

Può dare errore in presenza di proteine, colloidi idrofilo, sostanze che aderiscono alla superficie della membrana in soluzione troppo concentrate di acidi, in ambienti nettamente alcalino.

Anche concentrazioni notevoli di ioni di metalli alcalini disturbano la misura.

Delle tabelle indicano in questo caso la correzione da apportare al valore di pH trovato.

#### *Pila di Weston:*

è la pila campione usata come riferimento per la misura di f.e.m..

E' costituita dalla combinazione di due elettrodi di seconda specie a Cd e Hg collegati da una soluzione satura di CdSO<sub>4</sub>



Ha d.d.p. costante 1,0183 V.

### Potenziometro:

il potenziometro è uno strumento di zero con inserito un galvanometro per determinare il punto di equivalenza tra una f.e.m. nota ed una f.e.m. incognita messa in opposizione. Fig. 5.

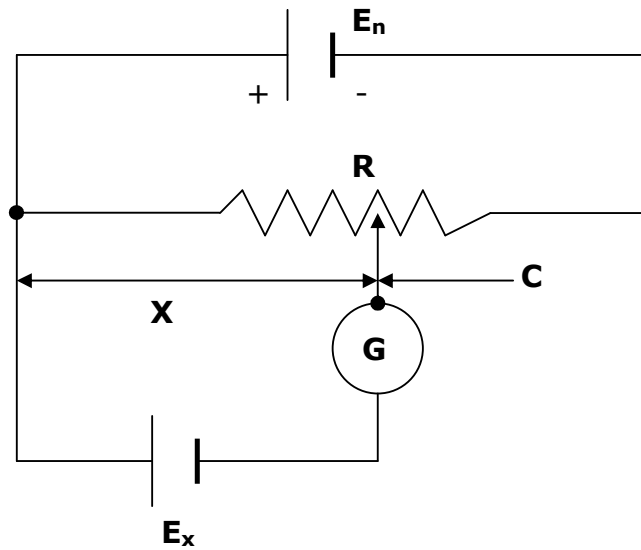


Fig. 5 Circuito del potenziometro

La corrente  $i$  che passa dalla batteria attraverso la resistenza  $R$  produce su questa una caduta di potenziale  $i R$ .

Inserendo in opposizione la f.e.m. incognita e spostando il cursore  $C$  lungo  $R$ , il galvanometro  $G$  segnerà lo zero quando la caduta di potenziale  $X i$  eguagli  $E_x$ .

Si stabilisce allora il rapporto :

$$\frac{E_x}{E_n} = \frac{X}{R} ; \quad E_x = \frac{X}{R} E_n$$

La resistenza  $R$  deve essere elevata (10 - 20  $\Omega$ ) in modo che la corrente emessa dalla batteria sia molto piccola.

Misurando l'intensità di corrente con un milliamperometro l'errore con cui si determina  $E_x$  non supera il 2% del valore teorico.

Misure più precise si hanno standardizzando la caduta di potenziale lungo  $R$  con una pila campione.

Si usa in genere come riferimento la pila Weston che ha una d.d.p. 1,0183 V.

Il circuito è rappresentato in fig. 6.

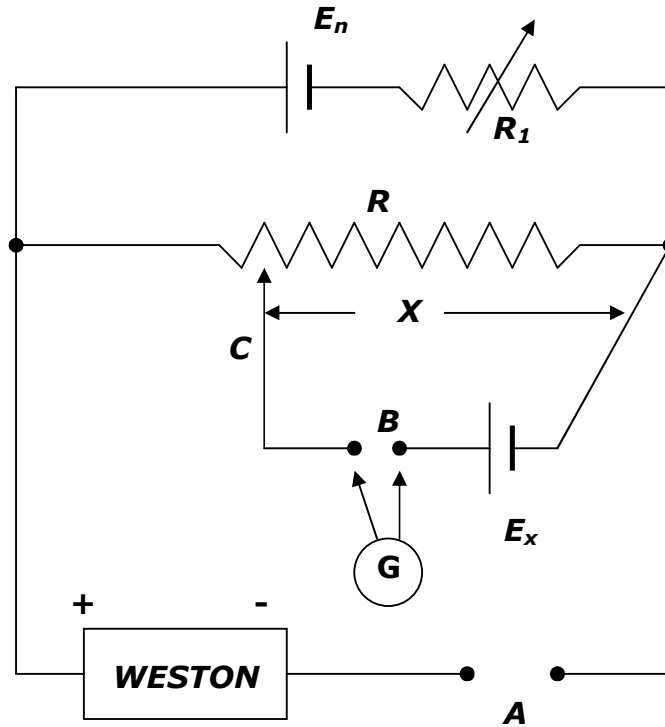


Fig. 6

Si mette in opposizione ad  $E_n$  la pila Weston inserendo il galvanometro sul circuito **A** e si varia  $R_1$ , sino a che il galvanometro segna zero.

In tali condizioni la caduta di potenziale  $i R$  eguaglia la d.d.p. 1,0183 V della pila campione.

Si interrompe il circuito **A** collegando il galvanometro con il circuito **B** della cella  $E_x$  e si sposta il cursore **C** fino a che il galvanometro segna zero.

Poiché la caduta di potenziale  $i R$  è stata regolata a 1,0183 V si ha:

$$\frac{E_x}{1,0183} = \frac{x}{R} \quad ; \quad E_x = 1,0183 \frac{x}{R}$$

In pratica, le varie parti che costituiscono un potenziometro sono riunite in una cassetta.

Il filo a caduta di potenziale  $R$  è sostituito da una serie di resistenze che si inseriscono mediante un commutatore a spazzola posto sul pannello dello strumento.

Un secondo commutatore serve a variare la resistenza di regolazione  $R_1$  in modo che sulla resistenza di misura  $R$  si abbia sempre la stessa caduta di potenziale anche variando la f.e.m. della batteria.

#### *pH-metro:*

è essenzialmente un potenziometro con amplificazione elettronica della corrente.

L'amplificazione è necessaria data l'elevata resistenza della cella da cui si vuole misurare il pH.

La precisione della misura è di  $\pm 0,01$  pH.

Si hanno anche pH-metri a lettura diretta costituiti essenzialmente da un circuito con inserito un galvanometro.

Lo spostamento dell'ago sul galvanometro è proporzionale al pH della soluzione in cui l'elettrodo a vetro e l'elettrodo di riferimento sono immersi.

La precisione di questo secondo tipo di strumento è però più limitata.

Prima di eseguire la misura di pH è sempre necessario tarare lo strumento con soluzioni tampone a pH noto.

## Applicazioni analitiche

L'analisi potenziometrica è possibile quando siano soddisfatte le seguenti condizioni:

- ♦ La reazione deve essere stechiometrica;
- ♦ Non si devono avere reazioni secondarie;
- ♦ La velocità di reazione deve essere sufficientemente elevata.

Il reattivo titolante si aggiunge con buretta aspettando, dopo ogni aggiunta, che il potenziale letto sullo strumento sia divenuto costante.

### Titolazione acido-base

Si usa come indicatore l'elettrodo a vetro e come riferimento l'elettrodo a calomelano.

L'andamento della curva ottenuta riportando su un grafico le variazioni di potenziale (o pH) in funzione dei ml di reattivo aggiunti varia con la forza dell'acido e della base.

Il salto di potenziale al punto di equivalenza è tanto più elevato quando più forti sono l'acido e la base che reagiscono fig. 7, e poiché si verifica quando è stata aggiunta la quantità stechiometrica di reattivo cadrà intorno a pH 7 nelle titolazioni acido-base forte.

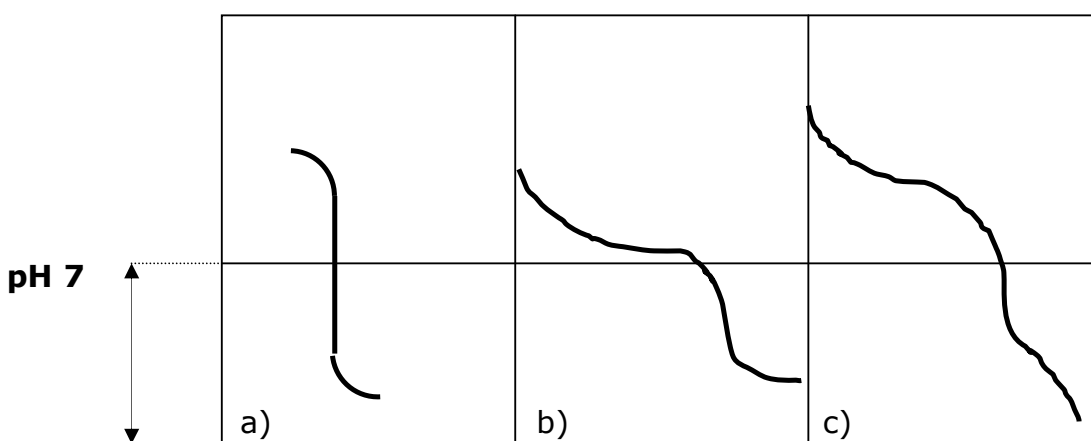


fig. 7 titolazione acido base:  
a)acido forte-base forte  
b)acido debole base forte  
c)acido debole base debole

In zona alcalina nelle titolazioni acido debole-base forte (idrolisi alcalina del sale ottenuto) e in zona acida nelle titolazioni acido forte-base debole (idrolisi acida del sale ottenuto).

Non è possibile seguire le titolazioni acido debole-base debole in cui il pH varia molto lentamente ed anche al punto di equivalenza il salto di potenziale non è apprezzabile con sufficiente precisione.

Nel caso di acidi deboli polibasici è possibile titolare separatamente gli idrogeni acidi quando le costanti di prima, seconda, terza dissociazione differiscono notevolmente tra loro.

Solo in tali condizioni si apprezzano con precisione i salti di potenziale corrispondenti alla neutralizzazione dei singoli idrogeni.

Analogamente è possibile titolare miscele di acidi (o di basi) quando le costanti di dissociazione dei singoli acidi (o delle singole basi) differiscono in modo apprezzabile fig.8.

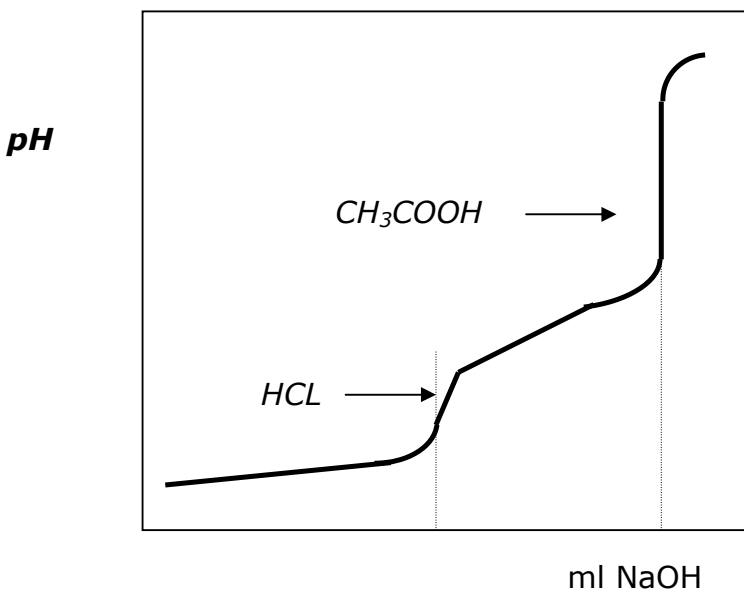


Fig.8

Curva di titolazione di miscela di  
Acido cloridrico e acido acetico

## Titolazioni di precipitazione

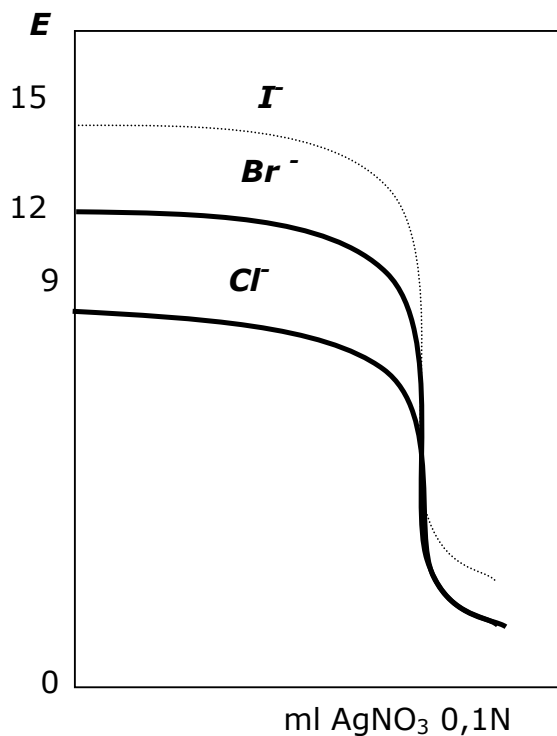


fig. 9

Lo ione da determinare deve formare con il reattivo un composto insolubile e l'elettrodo indicatore scelto deve essere sensibile ad una delle specie ioniche che partecipano alla reazione di titolazione.

Aggiungendo il reattivo titolante si sottraggono alla soluzione gli ioni da dosare che precipitano e conseguentemente varia il potenziale dell'elettrodo.

Al punto di equivalenza l'aggiunta di reattivo in eccesso determina un aumento improvviso della concentrazione e quindi un salto di potenziale.

L'elettrodo indicatore è spesso costituito da una bacchetta di metallo della stessa specie dello ione in esame o del catione del reattivo titolante .

Quando ciò non sia possibile (vedi elettrodi indicatori) si usa una bacchetta o lamina di metallo nobile.

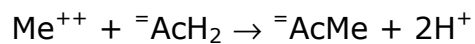
Si riporta in fig. 9 la titolazione degli ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , con  $\text{AgNO}_3$ .

### *Titolazione di complessazione:*

Si eseguono aggiungendo alla soluzione un reattivo capace di complessare lo ione in esame e di sottrarlo quindi all'equilibrio ionico che influisce sul potenziale dell'elettrodo indicatore.

Il metodo si applica alla titolazione potenziometrica di numerosi metalli usando come complessante l'acido etildiamminotetracetico (EDTA).

Poiché nella reazione sono liberati ioni  $H^+$ , come indicatore si può usare un elettrodo sensibile al catione complessato oppure un elettrodo sensibile a variazioni di pH.



### *Titolazione di ossido-riduzione:*

Trovano nel metodo potenziometrico le condizioni ideali per essere eseguite.

Come elettrodo indicatore si usa un filo di platino (o una lamina) -vedi elettrodi di ossidoriduzione-, come riferimento si usa un elettrodo a calomelano o l'elettrodo a vetro.

Spesso è necessario attivare la reazione con la temperatura o con opportuni catalizzatori.

Il potenziale di equivalenza si può calcolare con la formula di Nernst.