

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO

**Intensificazione sostenibile delle produzioni
ortofrutticole di qualità - 1° anno**

**Elementi di chimica analitica del
suolo e dei fitofarmaci (4 CFU)**

Prof. Marcello Mascini

mmascini@unite.it

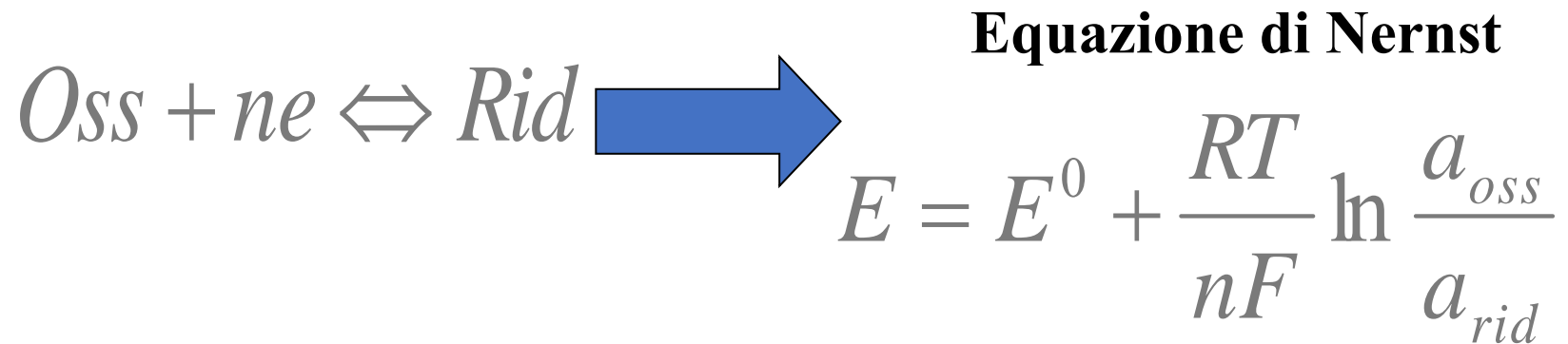
ELETTROCHIMICA

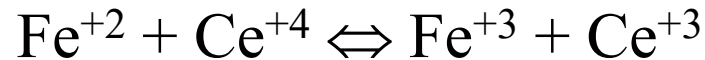
Tratta delle trasformazioni tra energia chimica ed energia elettrica

Alla base ci sono reazioni di ossidoriduzione, cioè con scambio di elettroni tra reagenti e prodotti della reazione

Potenziometria

Usa i potenziali elettrodi per misurare la concentrazione degli analiti





La reazione avviene con scambio di elettroni lo ione ferro(II) ne perde uno e si *ossida* e lo ione cerio(IV) lo acquista e si *riduce*.

Lo ione cerio(IV) è un **ossidante** e lo ione ferro(II) è un **riducente**.

Fe^{+2} ha *numero di ossidazione* +2

Ce^{+4} ha *numero di ossidazione* +4

Fe^{+3} ha *numero di ossidazione* +3

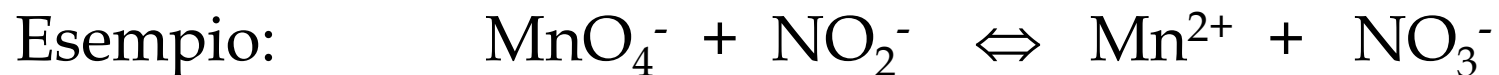
Ce^{+3} ha *numero di ossidazione* +3

Come assegno i numeri di ossidazione a ioni o molecole poliatomiche? p.es HCl , KMnO_4 , H_2CO_3 , CO_2

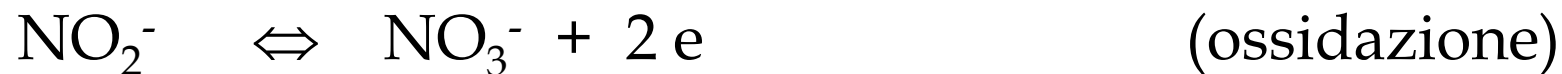
REGOLE PER LA DETERMINAZIONE DEL N.O.

- a) Atomi e molecole allo stato elementare ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{S}_8$) = 0
- b) Elementi del gruppo I = +1 ; Elementi del Gruppo II = +2
- c) Idrogeno = +1, tranne che negli idruri del I e II gruppo (LiH, MgH_2) dove n.o. = -1
- d) Ossigeno = -2, tranne che nei perossidi (-1), superossidi (-1/2) e in F_2O (+2)
- e) Alogeni (gruppo VII) nei composti binari = -1
- f) Qualsiasi ione monoatomico = carica dello ione
- g) La somma dei n.o. in una molecola neutra $\Sigma \text{n.o.} = 0$, in uno ione poliatomico $\Sigma \text{n.o.} = \text{carica dello ione}$

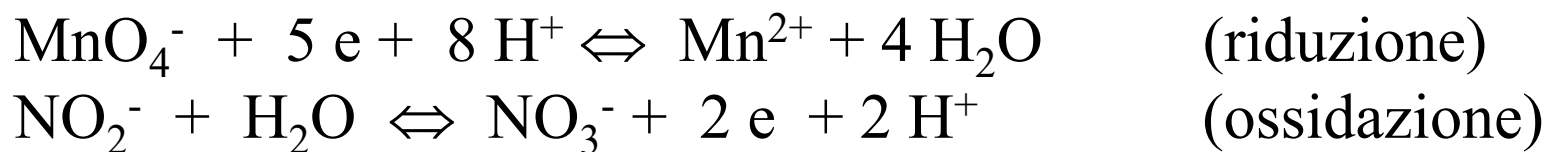
BILANCIAMENTO DI EQUAZIONI REDOX



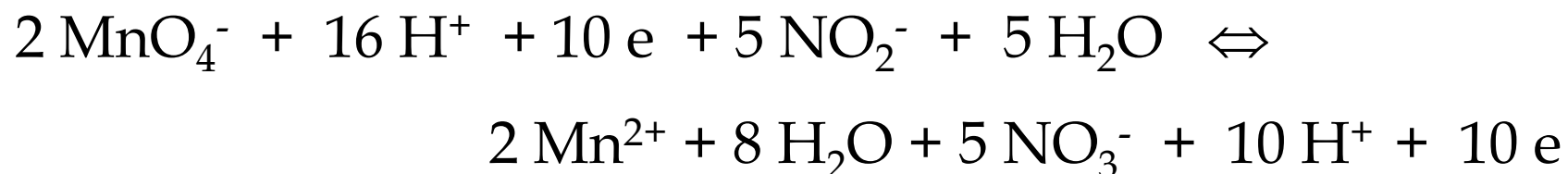
Si scompone la reazione in 2 *semireazioni* e si bilancia la carica aggiungendo gli elettroni scambiati:



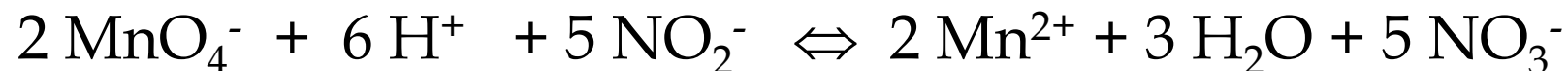
Poi si bilanciano separatamente aggiungendo H^+ , OH^- o H_2O (siamo in ambiente acquoso!):



Quindi si ricombinano le 2 semireazioni facendo in modo che gli elettroni persi ed acquisiti siano uguali. In questo esempio si moltiplica la prima semireazione per 2 e la seconda per 5.



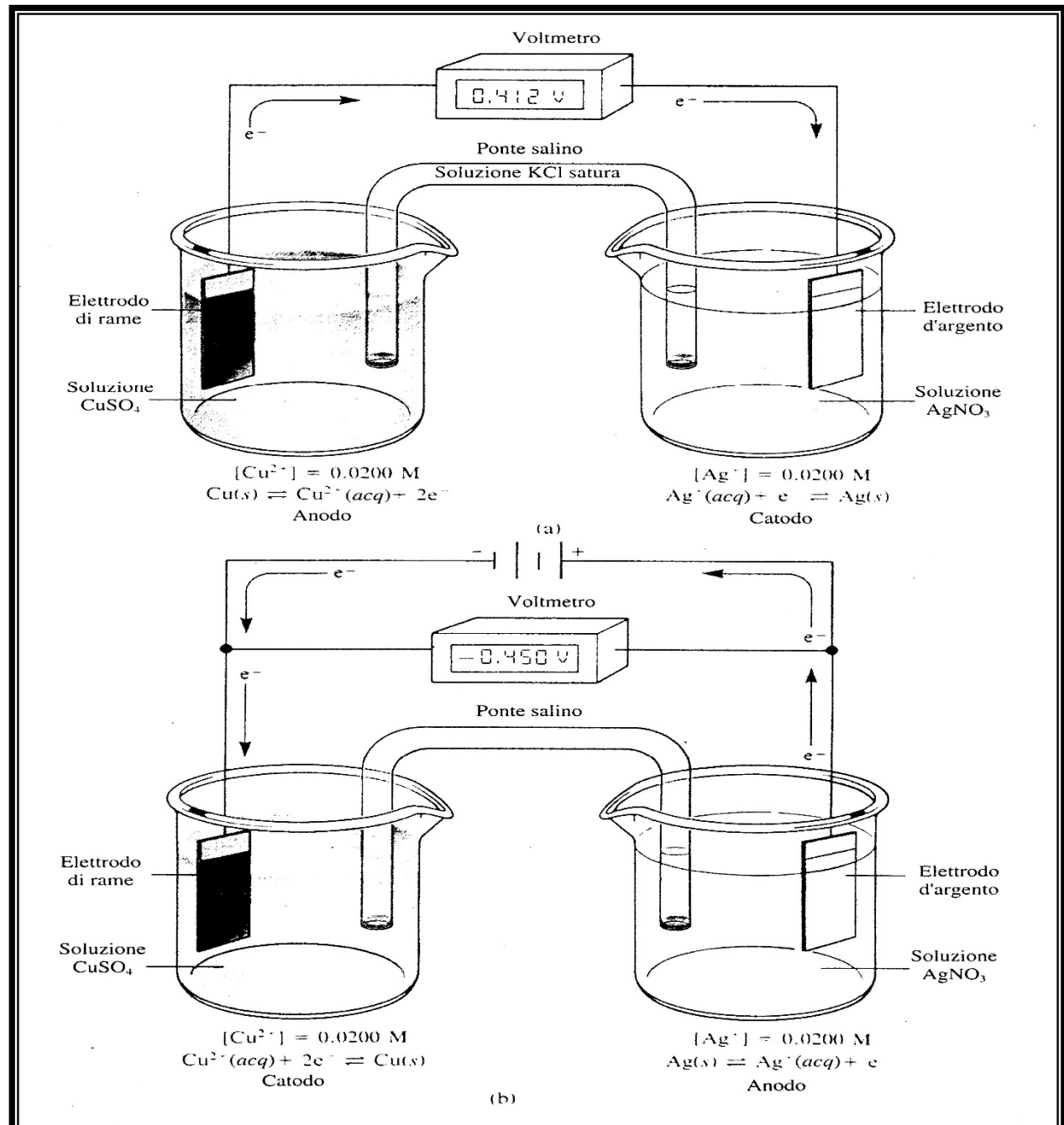
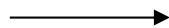
che diventa:



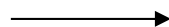
Il potenziale redox di una coppia (ridotto/ossidato) esprime la capacità della coppia ad ossidarsi o ridursi. Viene calcolato mettendolo in relazione a quello di una coppia (H_2/H^+) il cui valore viene posto uguale a zero.

Per comprendere i potenziali redox bisogna sapere come funziona una cella elettrochimica. Ne esistono 2 tipi: le celle galvaniche e quelle elettrolitiche.

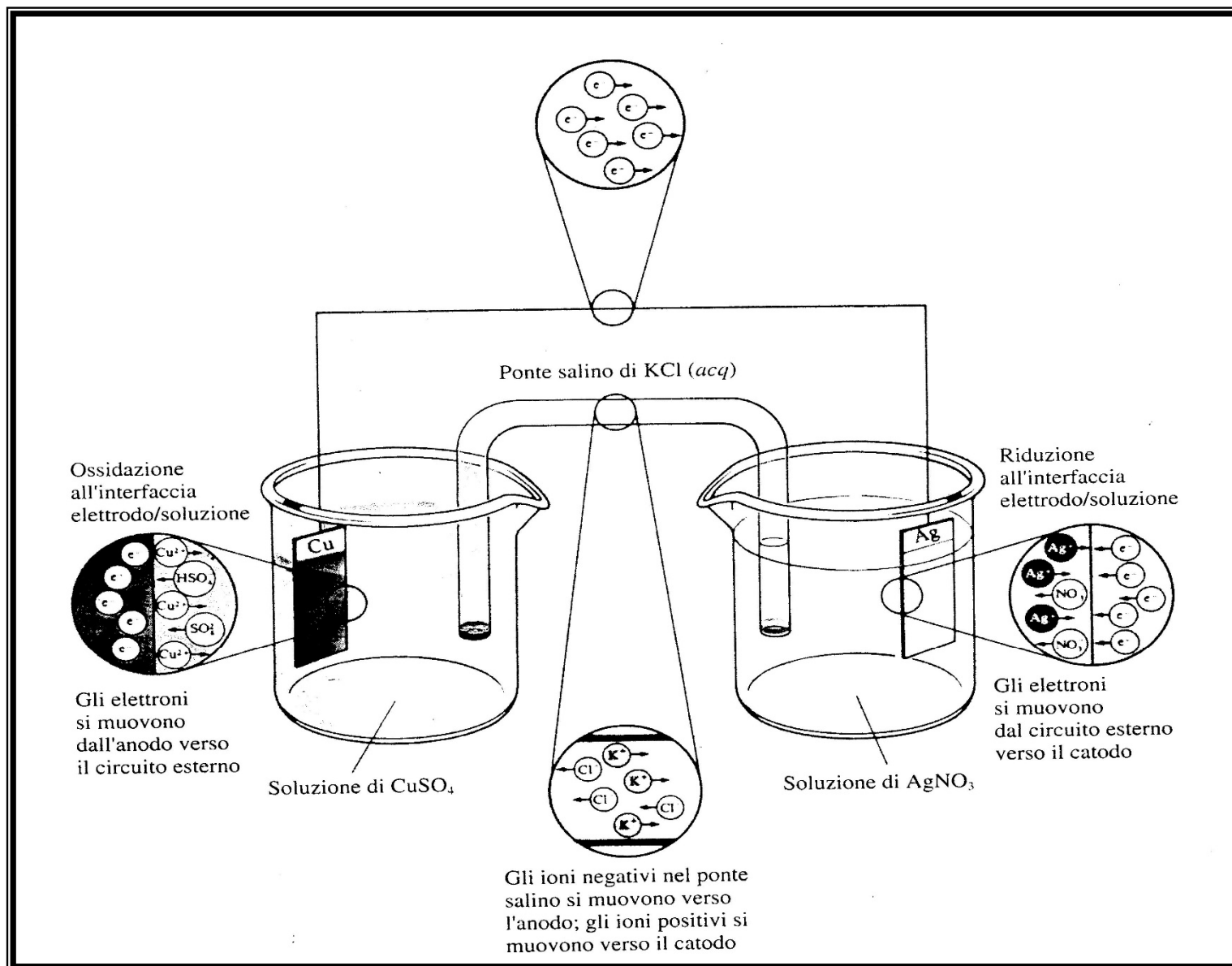
cella
galvanica
(reazione spontanea)



cella
elettrolitica
(reazione forzata)



Movimento di carica (corrente) in una cella galvanica



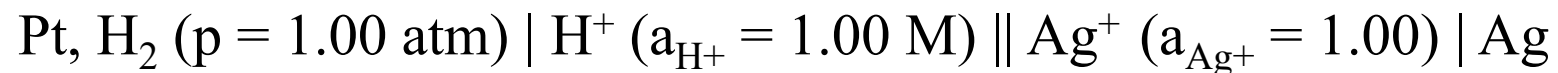
Reazione redox:



Il valore di potenziale (E) misurato in una cella galvanica è una misura della tendenza della reazione ad avvenire.

Prendere come *riferimento* la coppia redox H_2/H^+ significa che il potenziale redox di una coppia viene misurato nei confronti dell'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno. Questa è una semicella (elettrodo) costituita da un filo di Pt ricoperto di nero di platino immerso in una soluzione acquosa di ioni H^+ con attività unitaria (circa 1 M) su cui viene gorgogliato H_2 alla pressione di 1 atm.

Il potenziale elettrodico standard E^0 è definito come il potenziale di un elettrodo con reagenti e prodotti ad attività unitaria nei confronti dell'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno



Per convenzione IUPAC (international union of pure and applied chemistry) le semireazioni si scrivono nel verso della riduzione e il segno del potenziale è uguale alla carica dell'elettrodo confrontato con SHE

Il segno in pratica indica se la riduzione è spontanea rispetto a SHE

Tabella 15-1
Potenziali elettrodi standard*

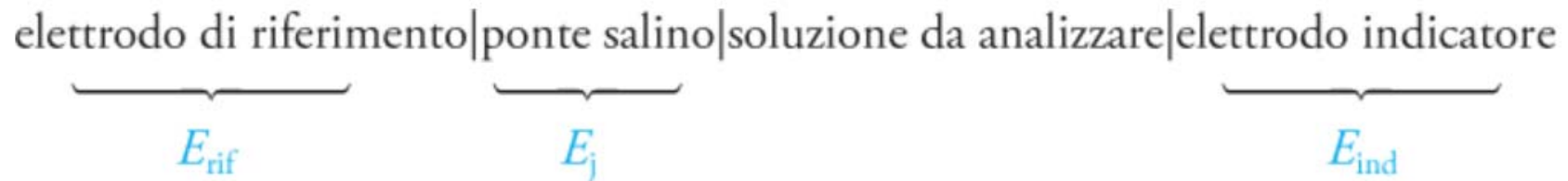
Reazioni	E^0 a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(acq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.763

* Vedi Appendice 4 per un elenco più esteso.

PRINCIPI GENERALI

Non è possibile determinare i valori assoluti dei potenziali di semicella, ma solo i potenziali di cella.

E' necessario quindi un elettrodo di riferimento con un potenziale noto, che deve essere indipendente dalle condizioni sperimentali



L'elettrodo indicatore sviluppa un potenziale che dipende dalla concentrazione (attività) dell'analita.

E_j potenziale di giunzione

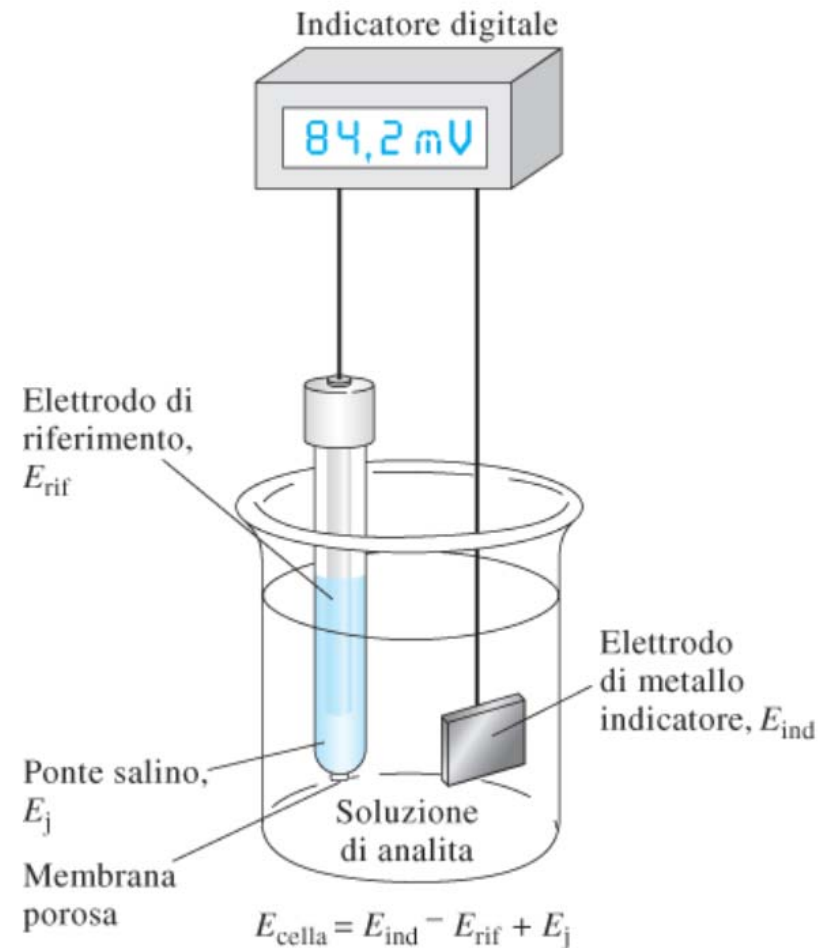
CELLA PER ANALISI POTENZIOMETRICA

L'analisi potenziometrica di un analita prevede la misura del potenziale di cella, la sua correzione sulla base dei potenziali di riferimento e di giunzione liquida, ed il calcolo della concentrazione di analita dal potenziale dell'elettrodo indicatore.

E_{ind} è correlato con la concentrazione dell'analita.



La concentrazione dell'analita può essere determinata solo mediante una opportuna calibrazione del sistema elettrodico con soluzioni a concentrazione nota.



Potenziometria diretta è sempre necessaria una taratura con uno standard nelle stesse condizioni di forza ionica

Il limite di concentrazione inferiore misurabile in potenziometria diretta è $10^{-4}/10^{-5}$ mol/L (risposta nernstiana), ed è dovuto ad impurezze, ad esempio, per un elettrodo di Cu in una soluzione in cui è presente $\text{Ag}^+ 10^{-10}$ mol/L abbiamo che:

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.03 \log 10^{-1} = 0.31 \quad \text{per } \text{Cu}^{2+} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 + 0.03 \log 10^{-6} = 0.16 \quad \text{per } \text{Cu}^{2+} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.80 + 0.06 \log 10^{-10} = 0.20 \quad \text{Ag}^+ \text{ sarà quindi in grado di ossidare il Cu metallico nella soluzione diluita.}$$



Altra limitazione è data dalla impossibilità di “tamponare” piccole concentrazioni consumate nella reazione elettrochimica.

Titolazioni potenziometriche è meno importante

ELETTRODI DI RIFERIMENTO

L'elettrodo di riferimento ideale ha un potenziale costante indipendente dalla composizione della soluzione da misurare.

E_{rif} non deve variare anche al passaggio di piccole correnti

- Elettrodo a Calomelano → $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{saturo}), \text{KCl}(\text{xM})//$
- Elettrodo ad Argento/cloruro d'argento → $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{saturo}), \text{KCl}(\text{saturo})//$

Elettrodi indicatori di ossido-riduzione

Elettrodi di prima specie: metallo in una soluzione con i suoi ioni, indicatori di cationi:

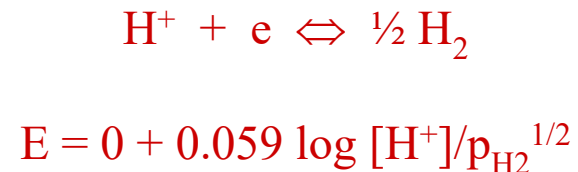


$$E = E^0 + RT/nF \ln [\text{Me}^{n+}]$$



deposizione elettrolitica del metallo su un catodo inerte o preparando un amalgama con Hg. Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi formano amalgama.

L'elettrodo ad idrogeno è un elettrodo di prima specie:



è costituito da Pt su cui viene fatto gorgogliare H_2 a p costante, se ricoperto di nero di Pt o di Pd l'equilibrio viene raggiunto più rapidamente

Il potenziale può essere determinato con una accuratezza di ± 0.02 mV, soggetto ad interferenze da impurezze

Elettrodi di seconda specie: metallo/sale poco solubile del metallo/anione del sale

I metalli non solo servono come elettrodi indicatori per il loro rispettivo catione, ma possono essere utilizzati anche per misurare l'attività di anioni che formano precipitati poco solubili o complessi stabili con tali cationi.

Il potenziale di un elettrodo di argento, per esempio, dipende in modo riproducibile dall'attività dello ione cloruro in una soluzione satura di cloruro di argento. In questo caso, la reazione elettrodica può essere scritta come segue



$$E = E^0 + 0.059 \log [\text{Ag}^+] = E^0 + 0.059 \log K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-] = E^0 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

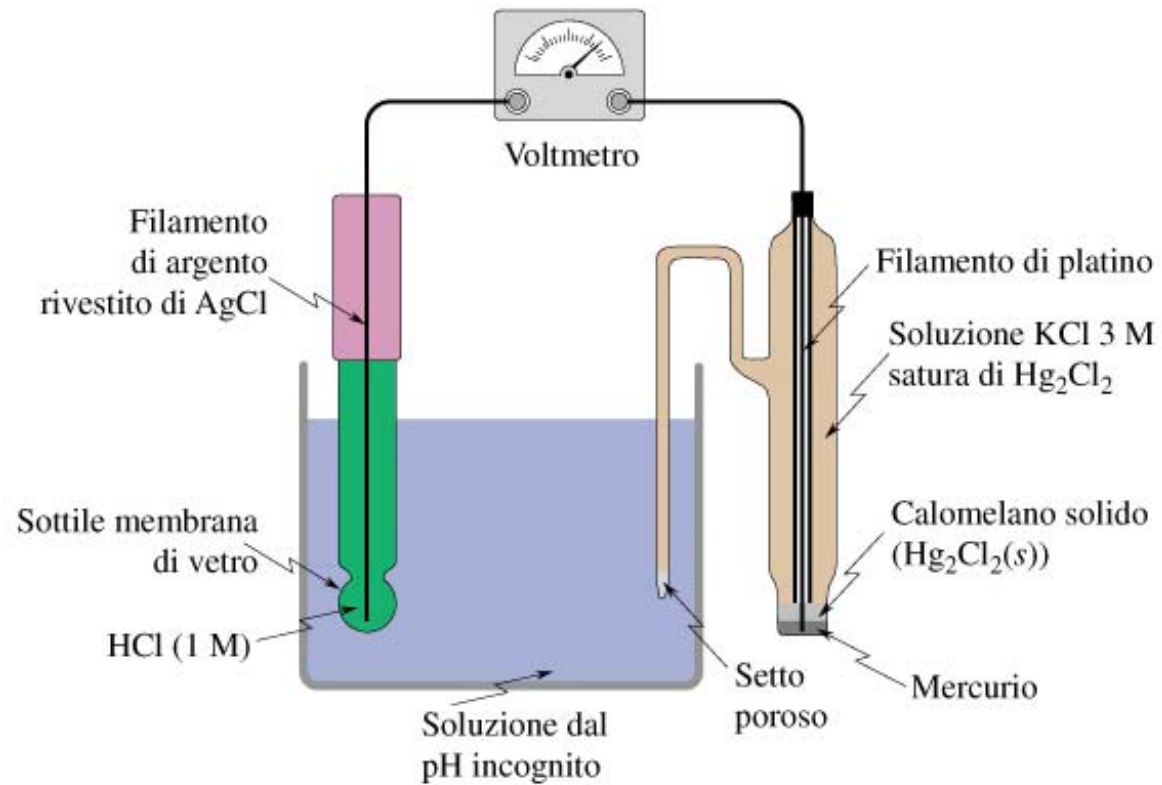
gli elettrodi a calomelano e Ag/AgCl (elettrodi di riferimento) sono di questo tipo



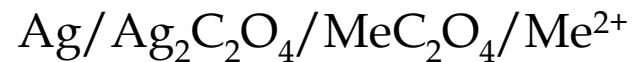
Questi sono elettrodi (semicelle) il cui potenziale si deve mantenere costante nel corso della misura anche se attraversato da una piccola intensità di corrente

Elettrodi di riferimento

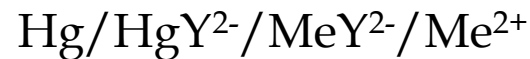
calomelano



Elettrodi di terza specie: *metallo/sale poco solubile del metallo/sale più solubile di un altro metallo/ione metallico in soluzione*



L'elettrodo ad ossalato (anche di Pb) è utilizzato per i metalli alcalino terrosi



L'elettrodo ad EDTA (Y^{4-}) è utilizzato per Zn, Cu, Pb, Ca

Elettrodi redox

Diversi conduttori inerti rispondono ai sistemi redox: il platino, l'oro, il palladio o la grafite possono essere usati per monitorare i sistemi redox.

Il potenziale di un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente cerio (III) e cerio (IV) è dato dalla seguente equazione U

Un elettrodo di platino (in genere Pt che ha $E^0 = 1.2$ V) è quindi un utile elettrodo indicatore nelle titolazioni con soluzioni standard di cerio (IV).

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - 0,0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

Tra questi è importante l'elettrodo a chinidrone che misura il pH. Il chinidrone è una miscela 1:1 di chinone (Q) e idrochinone (H_2Q)

$$E = E^0 + 0.03 \log [\text{Q}]/[\text{H}_2\text{Q}] \cdot [\text{H}^+]^2 = E^0 + 0.059 \log [\text{H}^+]$$

Si realizza con una soluzione satura di chinidrone, si può utilizzare fino a pH 8.5 perché il pK_a è circa 10

Elettrodo a vetro per la misura del pH

L'elettrodo è costituito da:

Ag/AgCl/KCl in tampone a pH 7/ membrana di vetro al Li/ sol pH_x // KCl_{aq}/ AgCl/Ag

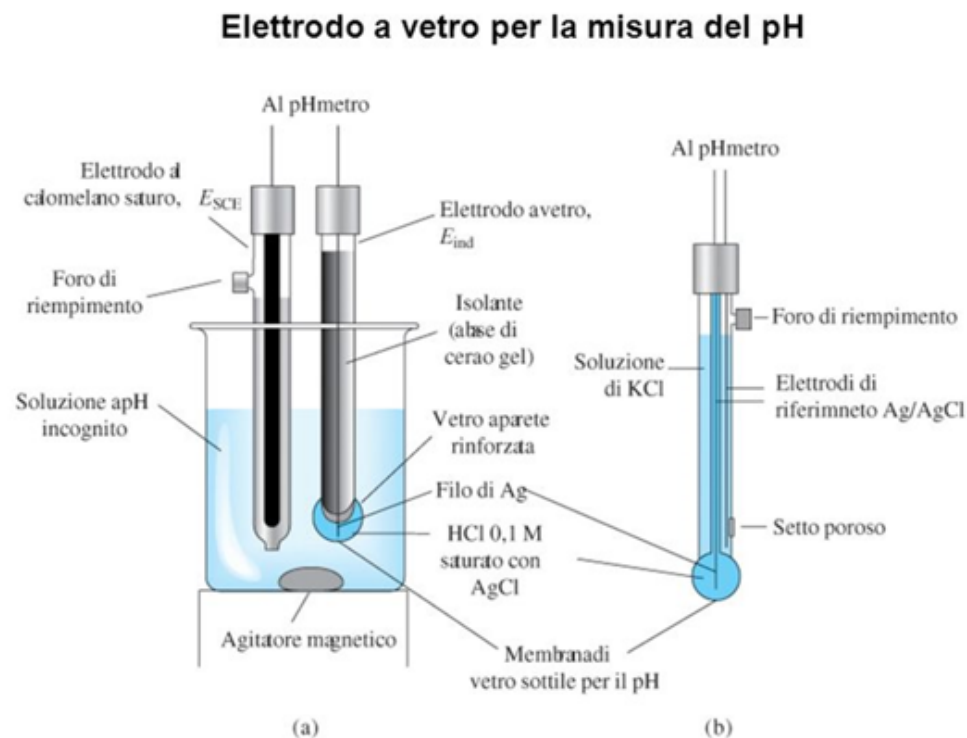
$$E = k - 0.059 \log C_1/C_2$$

C_1 e C_2 sono le concentrazioni di H^+ nei 2 compartimenti, poiché la C della soluzione interna è costante

$$E = k' - 0.059 \log C$$

k tiene conto dei potenziali degli elettrodi di riferimento (interno ed esterno), del potenziale di asimmetria e del potenziale di contatto (giunzione).

per semplicità si può considerare la membrana di vetro (che deve essere ben idratata) permeabile agli H^+ .



Elettrodo a vetro per la misura del pH: potenziali

Il potenziale di asimmetria è generato da tensioni meccaniche tra le superfici del vetro ed è di circa ± 2 mV per un buon elettrodo

Il potenziale di contatto (o di giunzione) è dovuto al contatto tra 2 soluzioni diverse nella cella elettrochimica. La diversa mobilità degli ioni che diffondono verso la soluzione a concentrazione minore crea un doppio strato elettrico che genera il potenziale di giunzione E_j . E_j è funzione di tutte le specie ioniche presenti in soluzione, della loro carica e della loro concentrazione. H^+ e OH^- sono i più mobili.

La presenza in soluzione di un elettrolita inerte in elevata concentrazione minimizza il potenziale di giunzione oltre a mantenere costanti i coefficienti di attività.

L'elettrodo a vetro è il più utilizzato per la misura di pH, per il suo ampio intervallo di misura e per le semplici condizioni operative, nonostante sia meno accurato e preciso dell'elettrodo ad idrogeno e a chinidrone.

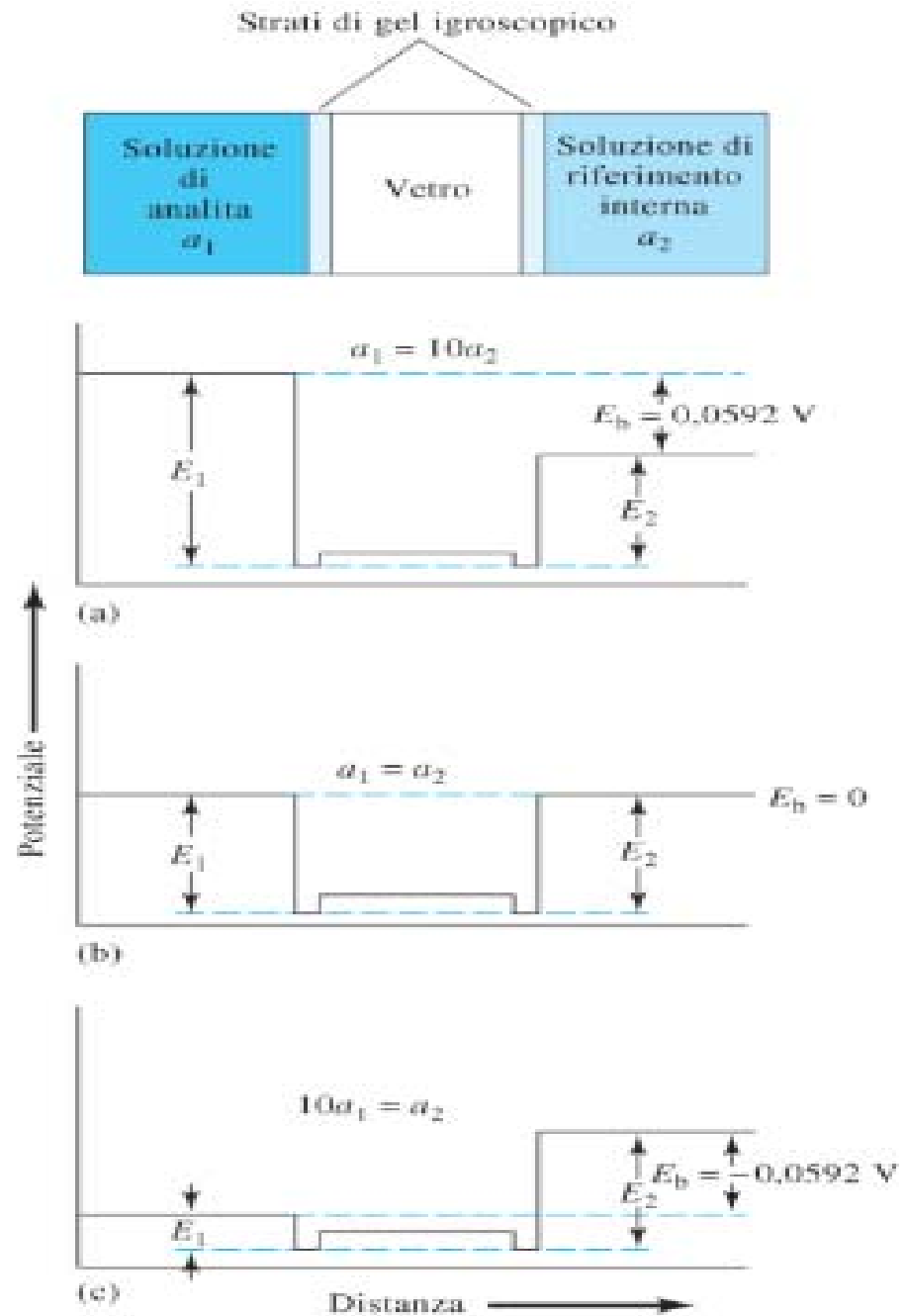
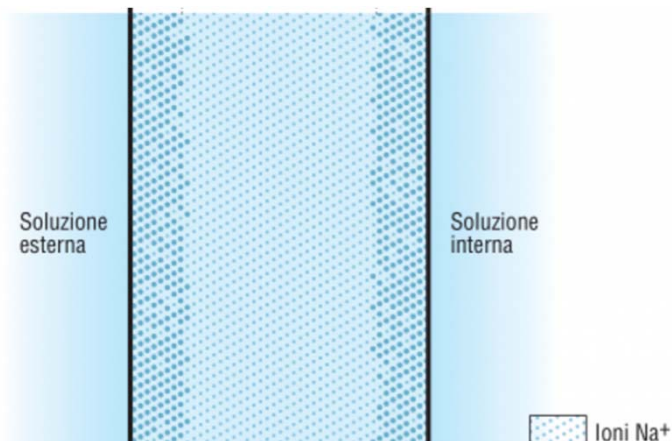
Il primo elettrodo a vetro commerciale risale agli anni 30 (Beckmann), gli elettrodi più comuni sono a 3 componenti $SiO_2(72\%)-Na_2O(22\%)-CaO(6\%)$ oppure $SiO_2(80\%)-Li_2O(10\%)-CaO(10\%)$.

Elettrodi a vetro di diversa composizione vengono utilizzati per la misura di altri cationi monovalenti (Na^+ , K^+ , NH_4^+). Vengono introdotti B_2O_3 o Al_2O_3 nella composizione del vetro. Utili a $pH > 5$.

Il potenziale di interfase

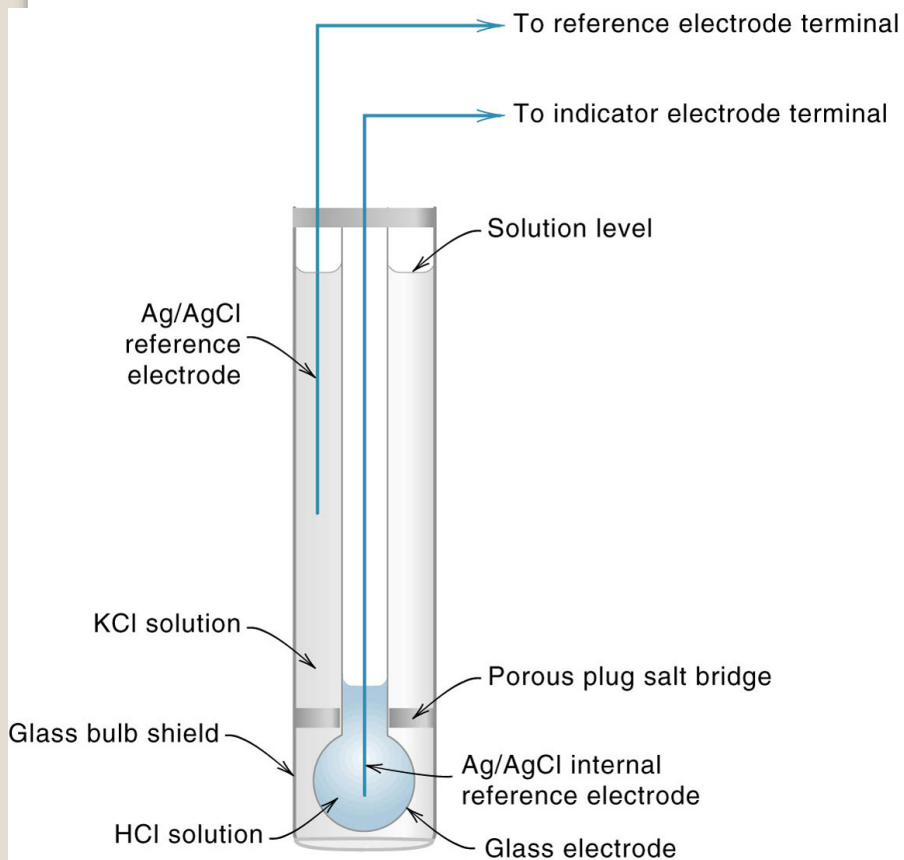
Profilo del potenziale ai due lati di una membrana di vetro dalla soluzione dell'analita alla soluzione interna di riferimento.

I potenziali dell'elettrodo di riferimento non vengono visualizzati.



Elettrodo di riferimento+ elettrodo a pH

Il ponte salino deve essere immerso nella soluzione .



Elettrodo a pH combinato e pHmetro

L'elettrodo è soggetto ad *errore acido* in soluzioni di acido concentrato ed a *errore alcalino* in soluzioni a pH >10 dove diventa sensibile agli ioni Na⁺.

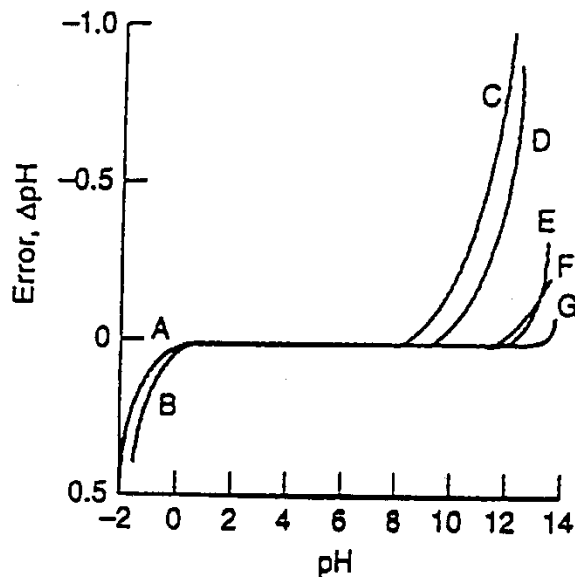
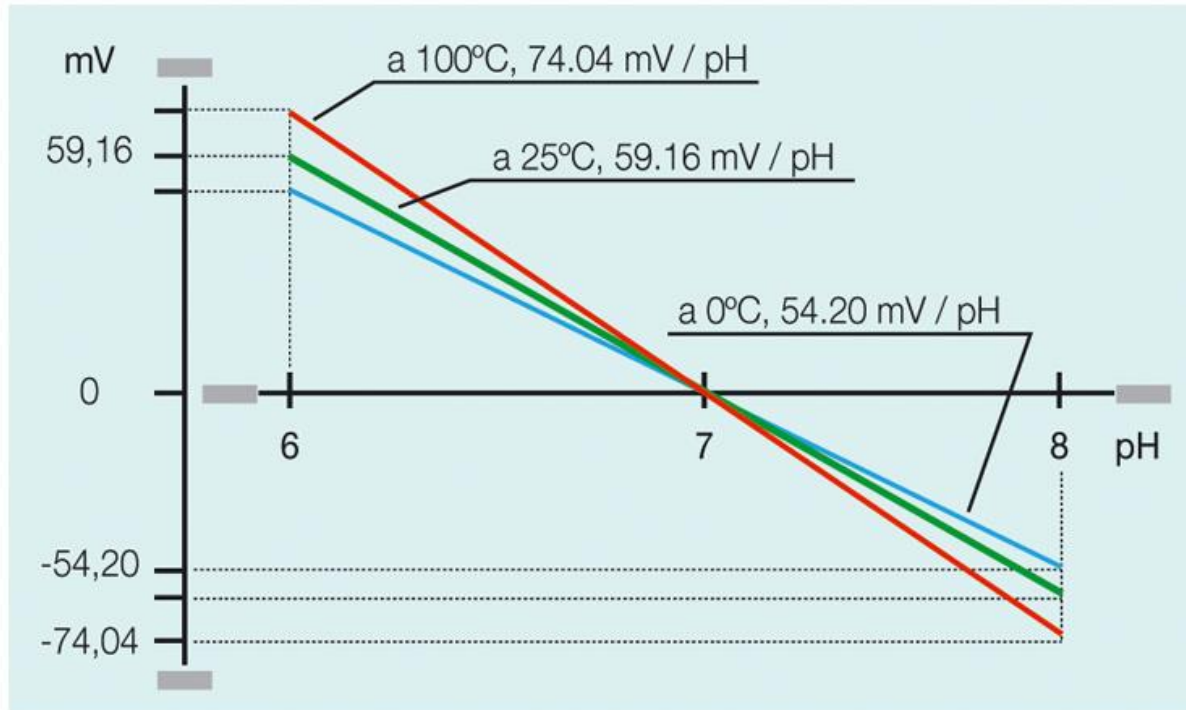


FIGURE 5-7 The alkaline and acid errors of several glass pH electrodes. A, Comings 015/H₂SO₄; B, Comings 015/HCl; C, Comings 015/1 M Na⁺; D, Beckman-GP/1 M Na⁺; E, L&N BlackDot/1 M Na⁺; F, Beckman E/1 M Na⁺; G, Ross electrode. (Reproduced with permission from reference 16.)

Calibrazione di un elettrodo a pH





La Tabella 1 presenta ragionevoli criteri di accettabilità per elettrodi di vetro per la misura del pH sia combinati che separati.

Table . Proposed criteria of acceptability for pH and reference electrodes

Performance characteristic*	Electrode classification	
	"Good"	"Acceptable"
Slope factor† (mV/pH) at 298.15 K	58.8 ± 59.4	57.5–60.0
Noise‡ (mV)	<0.1	≤ 0.2
Shift on stirring§ (mV)	<0.2	≤ 0.3
Response time‡ (sec)	≤ 20	≤ 60
Junction bias†§ (mV)	1.5–2.0	≤ 3
E° pH (difference from expected value)	± 0.2	± 0.5
Isopotential pH (difference from expected value)	± 0.2	± 0.5

*The following approximate equivalences may be useful: 1 mV ≈ 0.017 pH, 0.01 pH ≈ 0.6 mV.

†Measured in pH-4 and pH-7 buffer solution.

‡Peak-to-trough in stirred $3 \times 10^{-3} N$ H_2SO_4 .

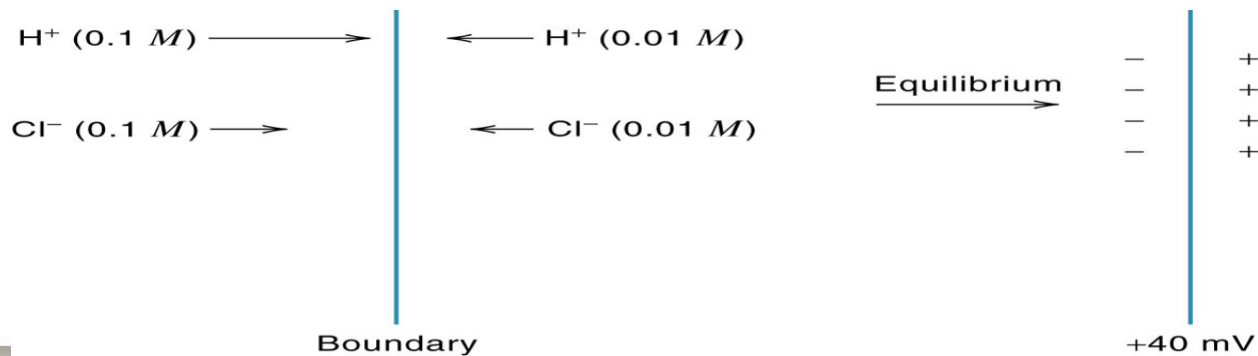
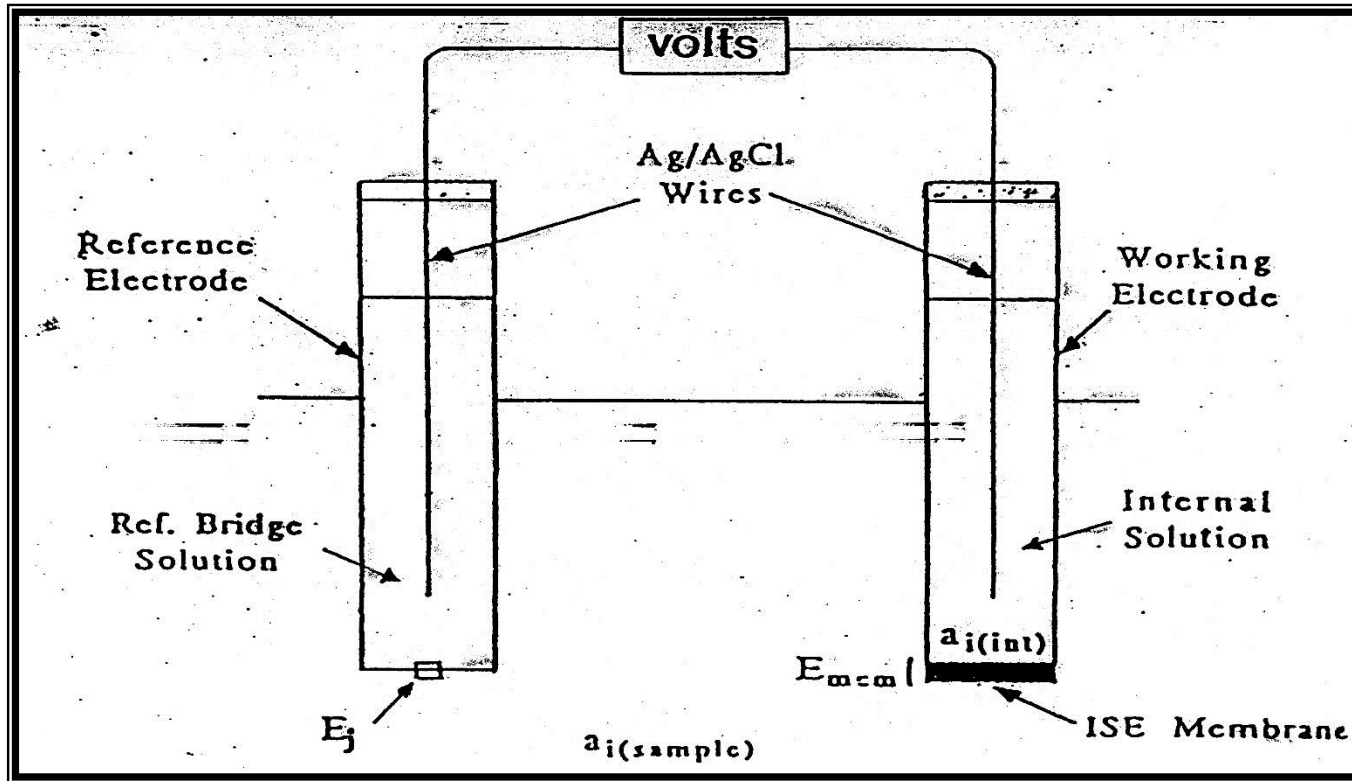
§E.m.f. (stirred)—e.m.f. (quiescent) in $10^{-4} N$ H_2SO_4 .

¶Time to reach equilibrium after (a) stopping and (b) restarting stirring in $10^{-4} N$ H_2SO_4 .

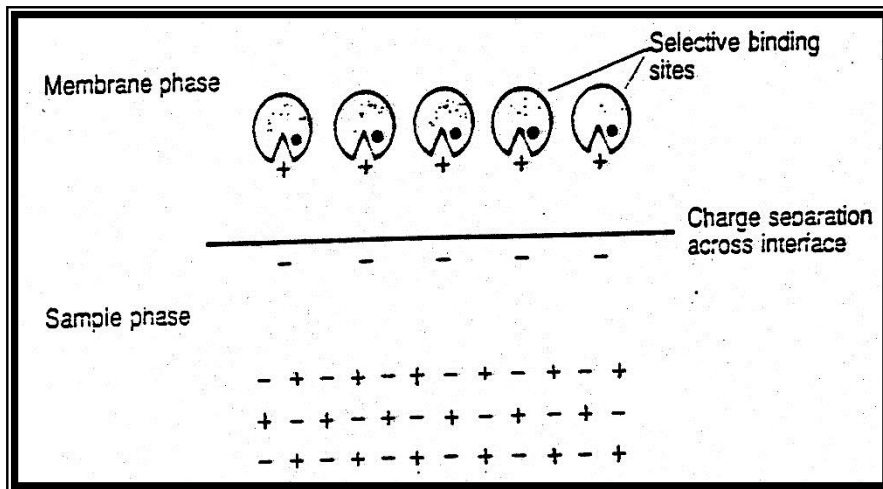
*E.m.f. in pH-4.005 phthalate buffer—e.m.f. in quiescent pH-4.006 ($10^{-4} N$) H_2SO_4 .

*Data on reference half-cell from Ref. 4.

Elettrodi ione selettivi



E_j = potenziale di giunzione

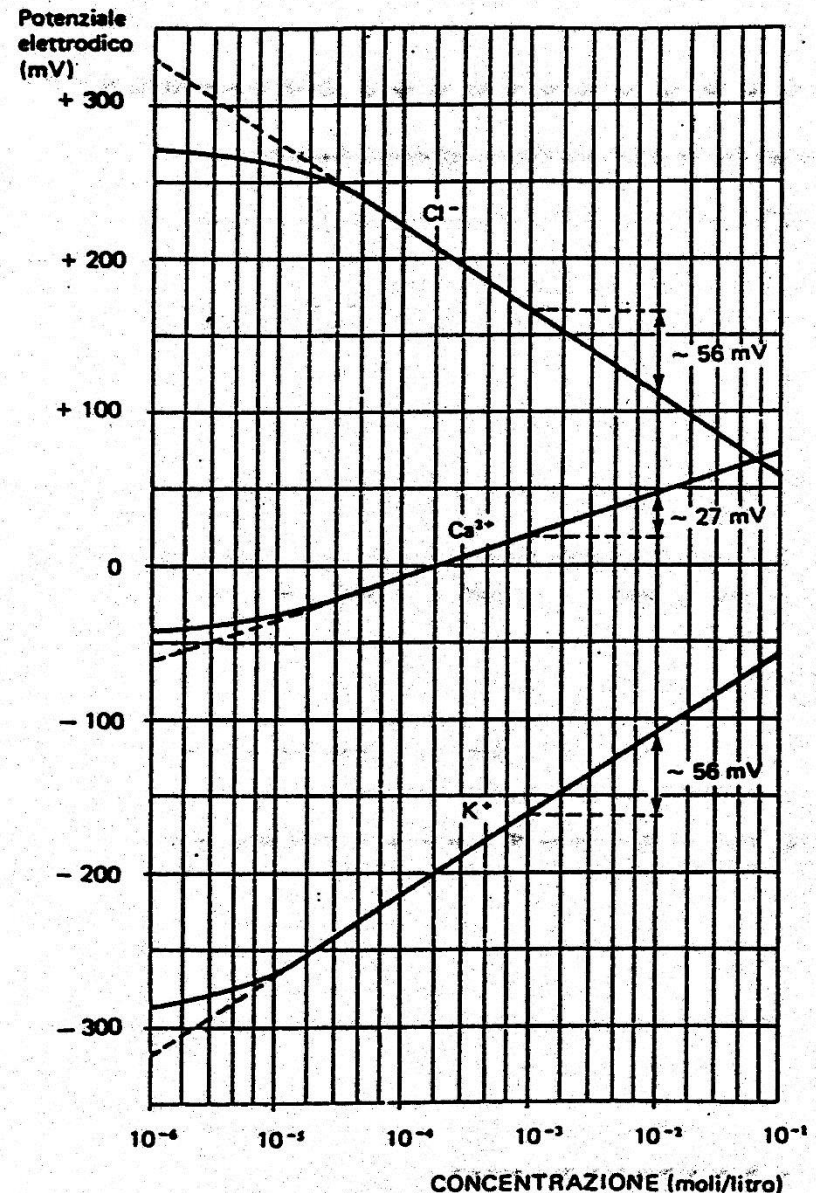


$$E = k + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log a_i$$

Pendenza teorica (a 25 °C)

≈ 59 mV per decade per ioni monovalenti

≈ 28.5 mV per ioni divalenti



Selettività degli elettrodi potenziometrici iono-selettivi (ISE)

Equazione di Nikolskii-Eisenman:

$$E = k + \frac{2.303 RT}{z_i F} \log (a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$

i = ione da misurare, j = ione interferente, k_{ij} = coefficiente di selettività (se la risposta per $i = 50 j$ allora $k_{ij} = 0.02$, se $i = j$ allora $k_{ij} = 1$), z_i/z_j fattore di conversione per interferenti di carica diversa

la risposta dell'elettrodo è considerata selettiva quando $a_i \gg \sum k_{ij} a_j^{z_i/z_j}$
 k_{ij} viene determinata sperimentalmente (misurando il potenziale generato da soluzioni standard di j) ed è funzione della composizione e della configurazione dell'elettrodo usato

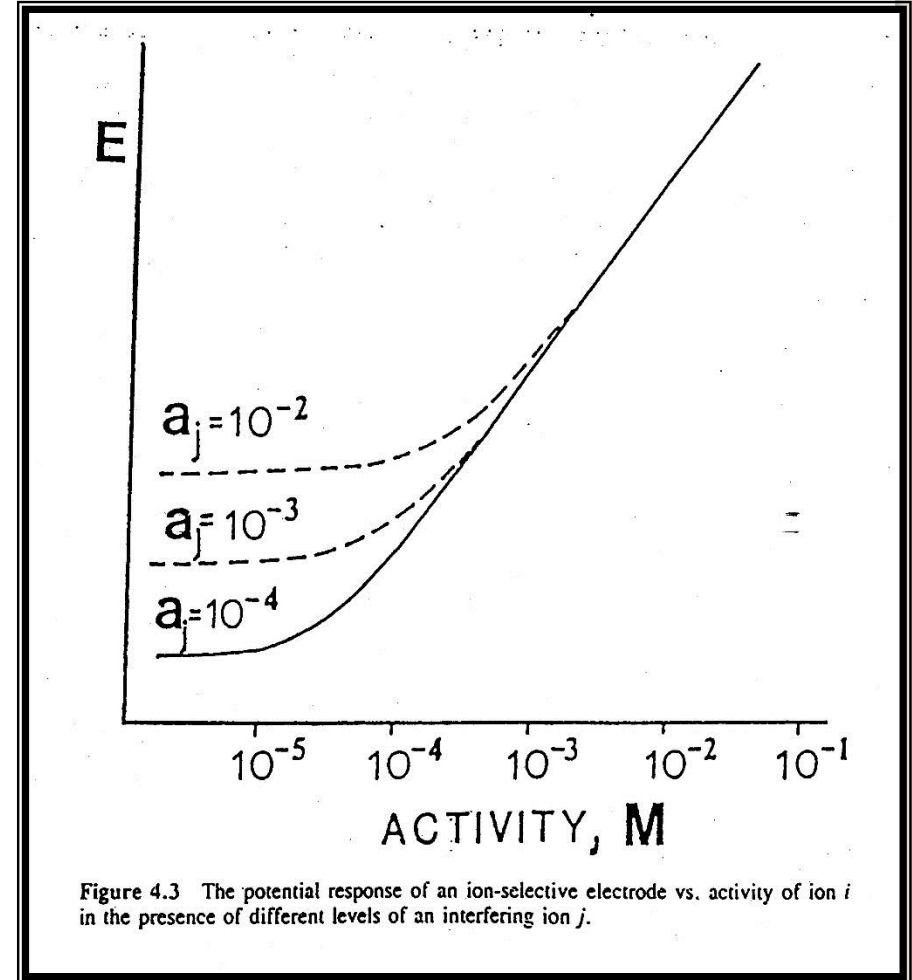
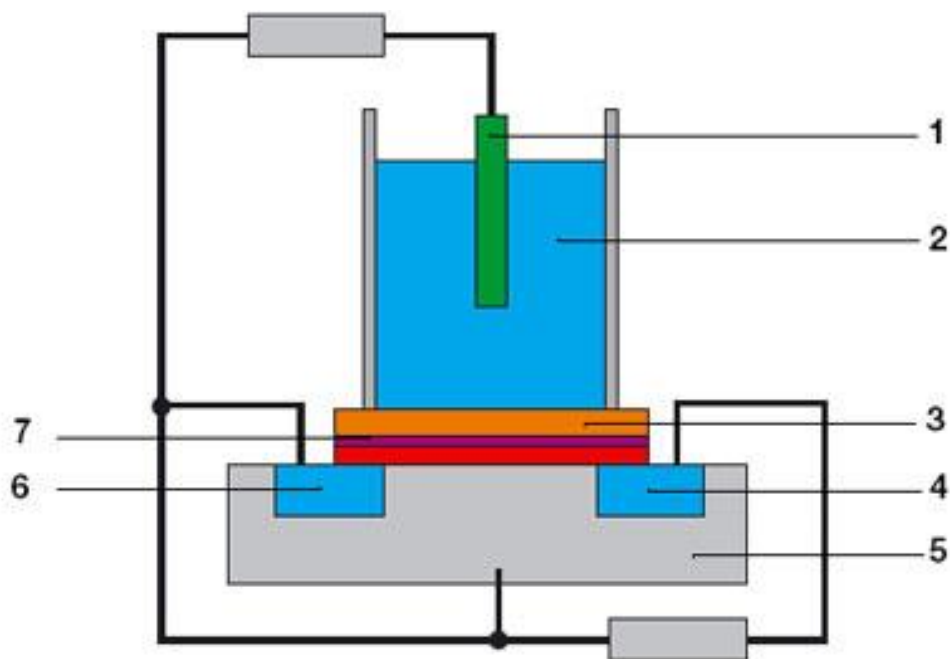


Figure 4.3 The potential response of an ion-selective electrode vs. activity of ion i in the presence of different levels of an interfering ion j .

Elettrodi ione selettivi a effetto di campo (ISFET) .

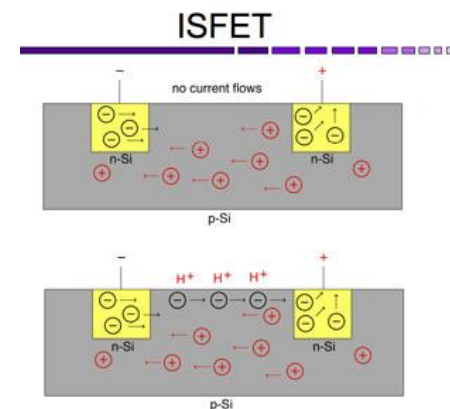
Tecnologia dei semiconduttori, il materiale ione selettivo è simile a quello degli elettrodi tradizionali

Molto robusti ed utilizzati per le misure in campo



- 1 Reference electrode
- 3 Gate region with H^+ ion-sensitive coating
- 5 Silicon substrate (P)
- 7 Insulation

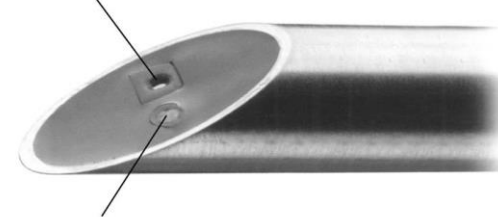
- 2 Measurement medium
- 4 Drain (N)
- 6 Source (N)



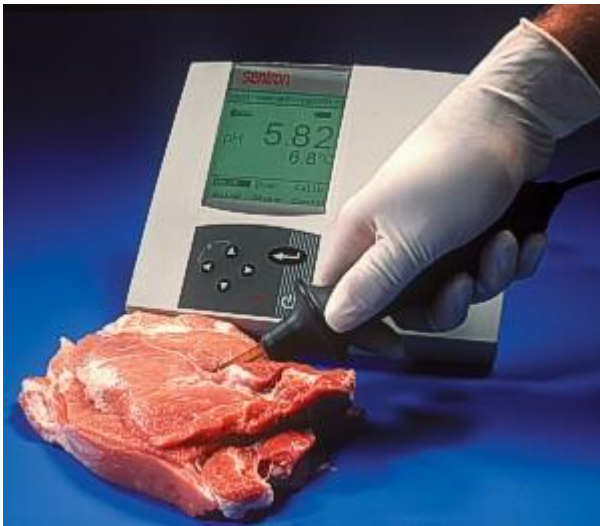
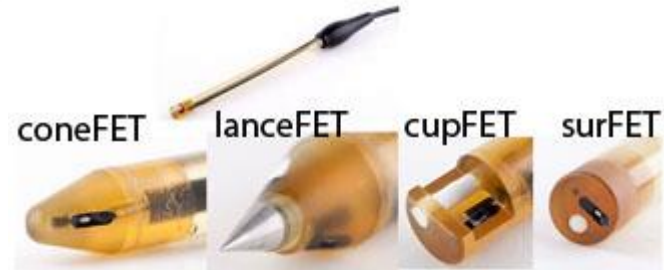
Sensori ISFET a pH



Fast response silicon chip sensor



Built-in reference and medical grade temperature sensor



Elettrodi a membrana liquida:

La membrana è costituita da un polimero (generalmente PVC), da un composto sensibile allo ione (carico o neutro) e da un plasticizzante (p.es. etere o-nitrofenilico) che conferisce le proprietà di una fase liquida.

m). K_{ij} dipende da tutti i componenti!

Scambiatori ionici → ISE per il Ca^{2+} con diesteri alifatici dell'acido fosforico 2 $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ con R avente 8-16 C

Limite di rilevabilità 5×10^{-7} mol/L, $K_{\text{Ca,Mg}} = 0.02$, $K_{\text{Ca,K}} = 0.001$, risposta agli H^+ a $\text{pH} < 5.5$

Sali di ammonio quaternario vengono utilizzati per anioni quali ClO_4^- , SCN^- , HNO_3^- etc.

Scambiatori neutri → Valinomicina per il K^+ , $K_{\text{k,Na}} = 0.002$, selettività maggiore per gli ioni H^+

molti altri composti sono stati sintetizzati tra quelli più riusciti scambiatori per Ca^{2+} , Mg^{2+} e Li^+

Elettrodi a membrana solida

Costituiti da cristalli o precipitati poco solubili

Elettrodo a fluoruri, basato su un cristallo di LaF_3 dopato con Eu, limite di rilevabilità 10^{-6} mol/L, $K_{\text{F,OH}} = 0.1$

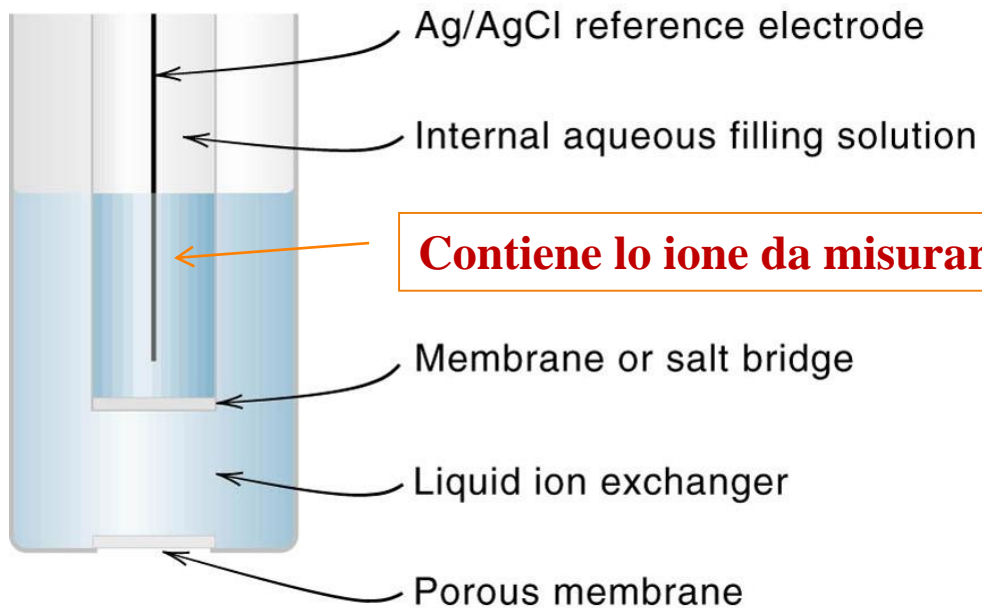
Altri elettrodi sono basati su composti dell'Ag. Ag_2S è un conduttore ionico con Ag^+ come fase mobile. Precipitati misti $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$) sono utilizzati per le misure degli anioni

$K_{ij} = K_{\text{ps Agi}} / K_{\text{ps Agj}}$ di conseguenza l'elettrodo a I^- è molto selettivo nei confronti di Cl^- e Br^- mentre quello a Cl^- non lo è nei confronti di I^- e Br^-

Gli elettrodi chiaramente rispondono anche ad Ag^+ e S^{2-}

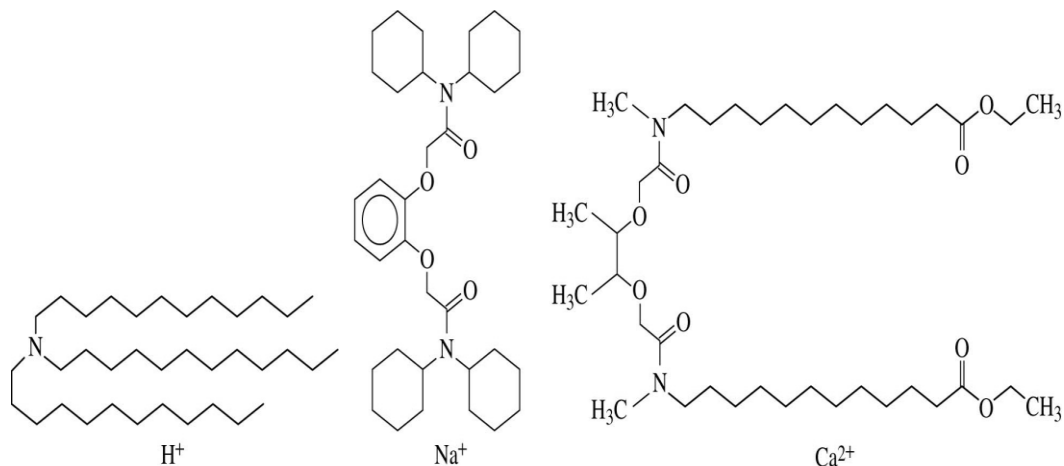
elettrodi simili per cationi possono essere realizzati con $\text{Ag}_2\text{S}-\text{XS}$ ($\text{X} = \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$)

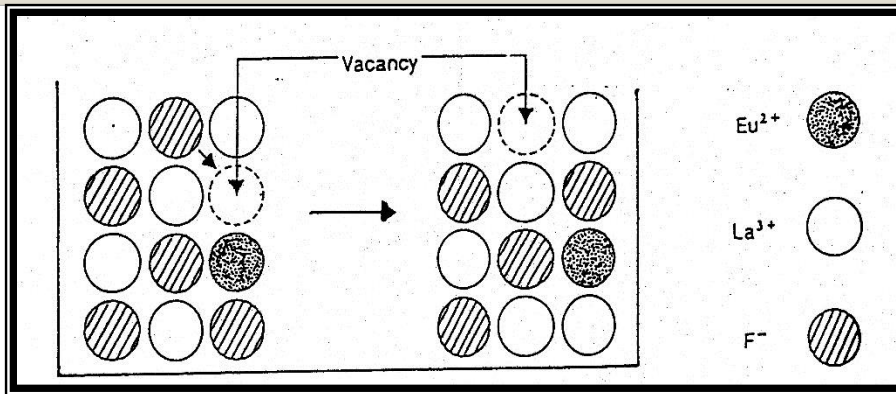
Le membrane vengono costruite sospendendo il precipitato in un materiale di supporto inerte (silicone)



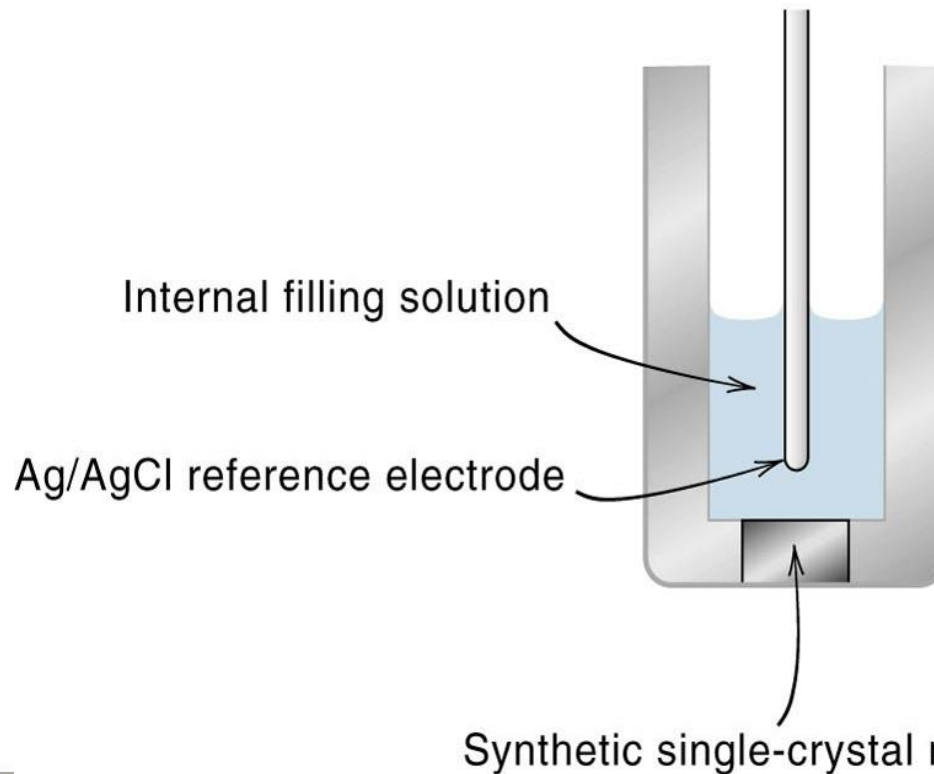
Contiene lo ione da misurare!

La selettività (K_{ij}) dipende da tutti i componenti- tipo di scambiatore , PVC, tipo di plasticizzante.





← Elettrodo a fluoruri



Elettrodi a gas (importanti!)

Elettrodi a $p\text{CO}_2$ e $p\text{NH}_3$

Si misura la variazione di pH di una soluzione di HCO_3^- o NH_4^+ posta tra una membrana gas-permeabile ed un elettrodo a pH.

$$\text{pH} = \text{pK}' + \log [\text{HCO}_3^-] / \alpha p\text{CO}_2$$

α = coefficiente di solubilità

$$\text{pH} = -s \log p\text{CO}_2 - \log \alpha + \text{pK}' + \log [\text{HCO}_3^-]$$

s = sensibilità relativa (0.95-1 per 5-200 mm Hg) = $-\Delta\text{pH} / \Delta \log p\text{CO}_2$

Nel laboratorio clinico ci sono strumenti che effettuano la misura di pH, $p\text{CO}_2$ (ed altri elettroliti). Il campione viene aspirato in una camera di misura e lasciato equilibrare a 37 ± 0.1 °C.

Per l'analisi degli alimenti possono essere usati per la determinazione di ammonio (fertilizzanti), per seguire fermentazioni aerobie.

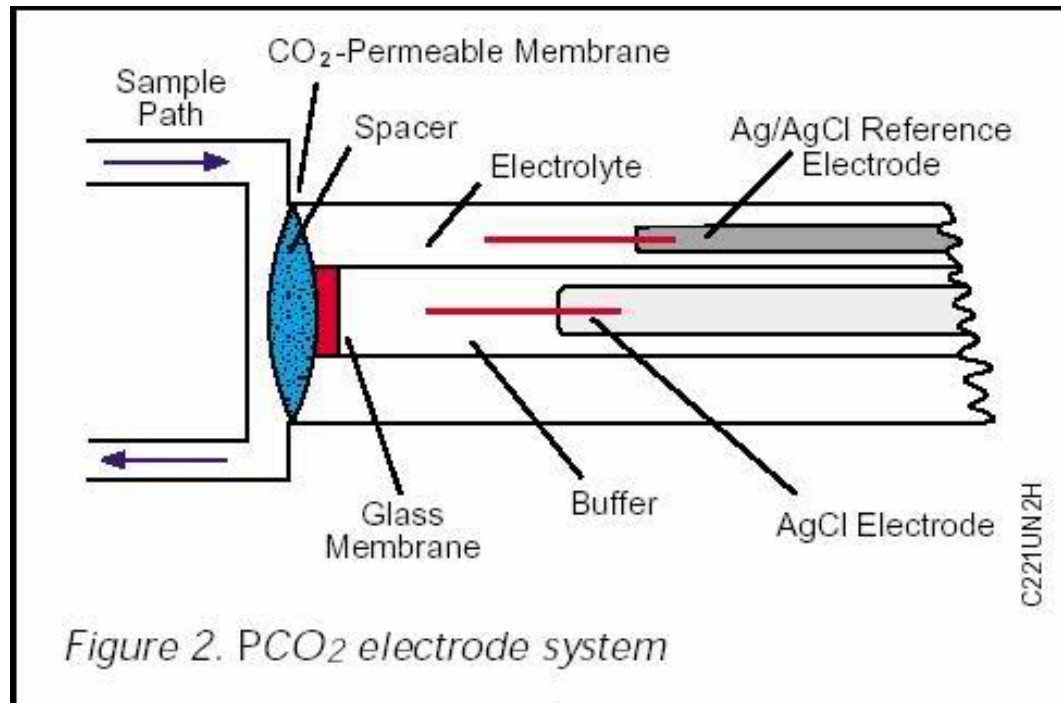


Figure 2. PCO₂ electrode system