

Corso di

Chimica analitica dei materiali

Prof. Enrico Prenesti

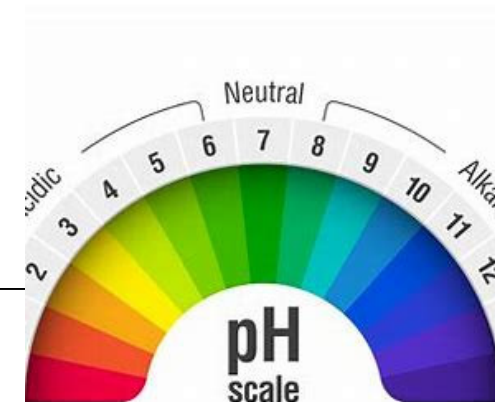
Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: enrico.prenesti@unito.it

Misura del pH

- Il pH
- Misura potenziometrica del pH
- Elettrodo a membrana di vetro
- Tamponi pH-metrici
- Applicazioni analitiche



Il valore pratico della misura di pH

La misura del pH è una fase fondamentale per riconoscere le proprietà chimiche di un composto o di una miscela e può aiutare a condurre studi di controllo di qualità su matrici reali.

Esempi di importanza della misura del pH in diversi campi:

ambientale: controllo delle acque (es. piogge acide, acque reflue)

agroalimentare: controllo di cibi e bevande (es. latte e latticini, vino)

biomedico: analisi chimico-cliniche (es. sangue, urina)

industriale: controllo di processi (es. produzione di coloranti)

La misura del pH più utilizzata è quella con la tecnica potenziometrica ed elettrodo a membrana di vetro.

La *cartina tornasole* è una tipologia di carta assorbente lavorata in modo tale da essere utilizzata al fine di individuare se una soluzione con cui entra in contatto sia acida, neutra o basica.

La misura del pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}} = -\log[\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}}$$

I metodi di analisi potenziometrica si basano sulla **misura del potenziale di celle elettrochimiche in assenza di passaggio di corrente.**

Il potenziale assoluto di una semi-cella non può essere misurato e si misura, quindi, solamente il potenziale di una cella intera.

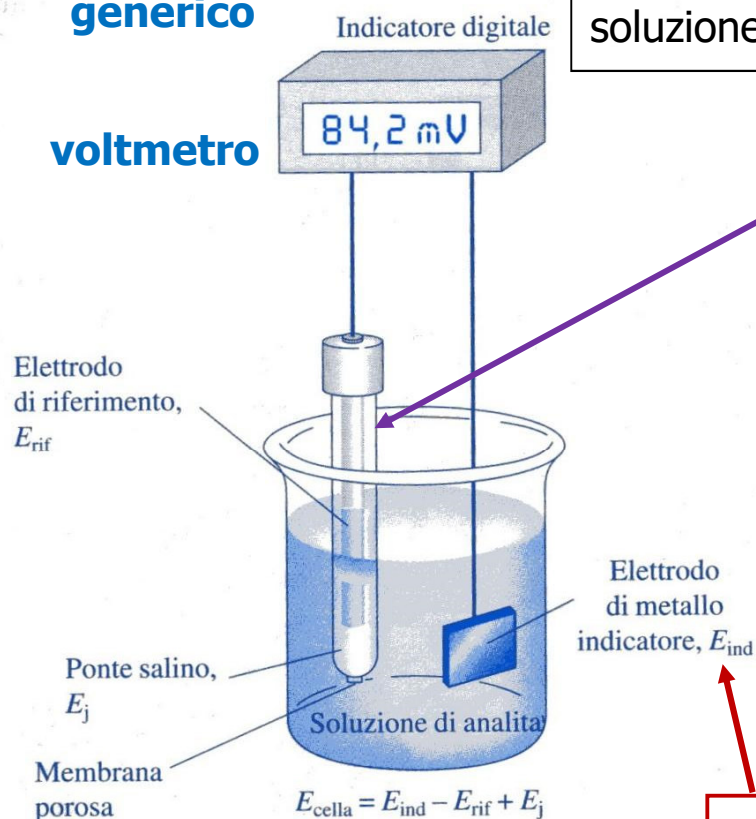
Schema di una cella elettrochimica (pila) per potenziometria:



Misura potenziometrica del pH

apparato
potenziometrico
generico

voltmetro



E_j = potenziale di giunzione.

È dovuto alla diversa velocità di migrazione degli ioni attraverso il ponte salino. Tende ad annullarsi se cationi e anioni nella soluzione del ponte salino hanno circa la stessa mobilità.

L'elettrodo di RIFERIMENTO più comunemente utilizzato è l'elettrodo ad Ag/AgCl.

Un filo di Ag è immerso in una soluzione satura di KCl e AgCl e la semi-reazione di cella è:

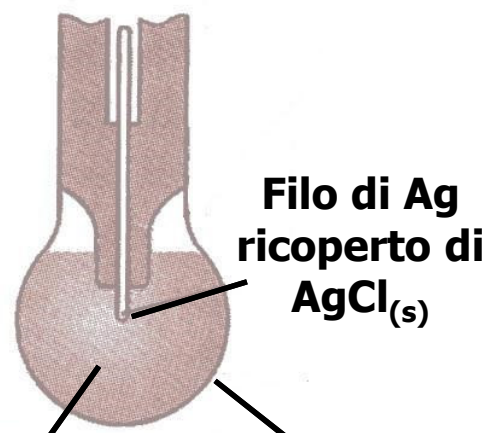


Comunica con la soluzione di analita attraverso un setto poroso che consente la migrazione degli ioni (da cui nasce E_j), ma impedisce il mescolamento della soluzione di riempimento dell'elettrodo con la soluzione esterna.

Per la misura del pH, l'elettrodo indicatore è un ELETTRODO A MEMBRANA DI VETRO.

Elettrodi iono-selettivi

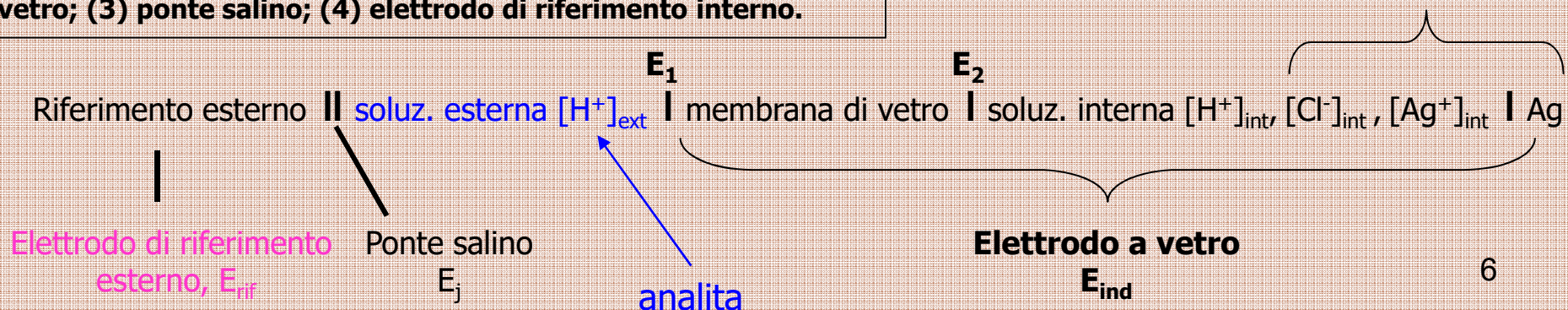
Elettrodo a membrana di vetro



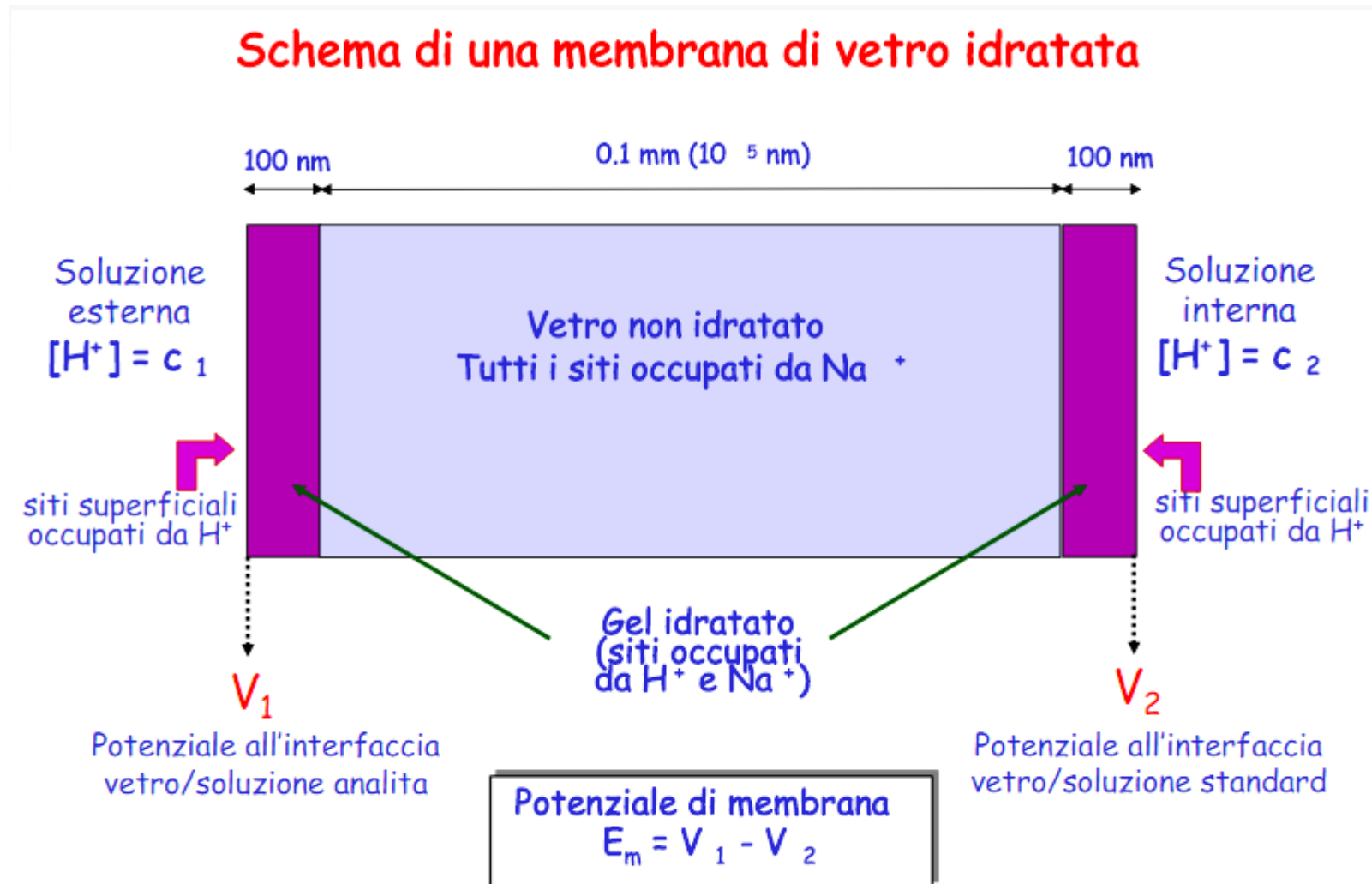
All'interno dell'elettrodo a vetro è contenuto un elettrodo di riferimento ad $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ che pesca nella soluzione di riferimento di HCl $0,1 \text{ M}$ saturata con AgCl . La membrana di vetro separa la soluzione interna da quella esterna. Il circuito è chiuso da un secondo elettrodo di riferimento immerso nella stessa soluzione a pH incognito tramite un ponte salino. La differenza di potenziale misurata è quella tra l'elettrodo di riferimento interno e quello esterno. Tale *d.d.p.* dipenderà *principalmente* dalla differente concentrazione degli ioni H^+ fra la soluzione interna di HCl e la soluzione a pH incognito in cui si immerge l'elettrodo.

Membrana di vetro sensibile alla concentrazione degli ioni H^+
Soluzione acquosa di riempimento: HCl $0,1 \text{ M}$ saturata con AgCl

4 interfacce: (1) elettrodo riferimento esterno; (2) membrana vetro; (3) ponte salino; (4) elettrodo di riferimento interno.



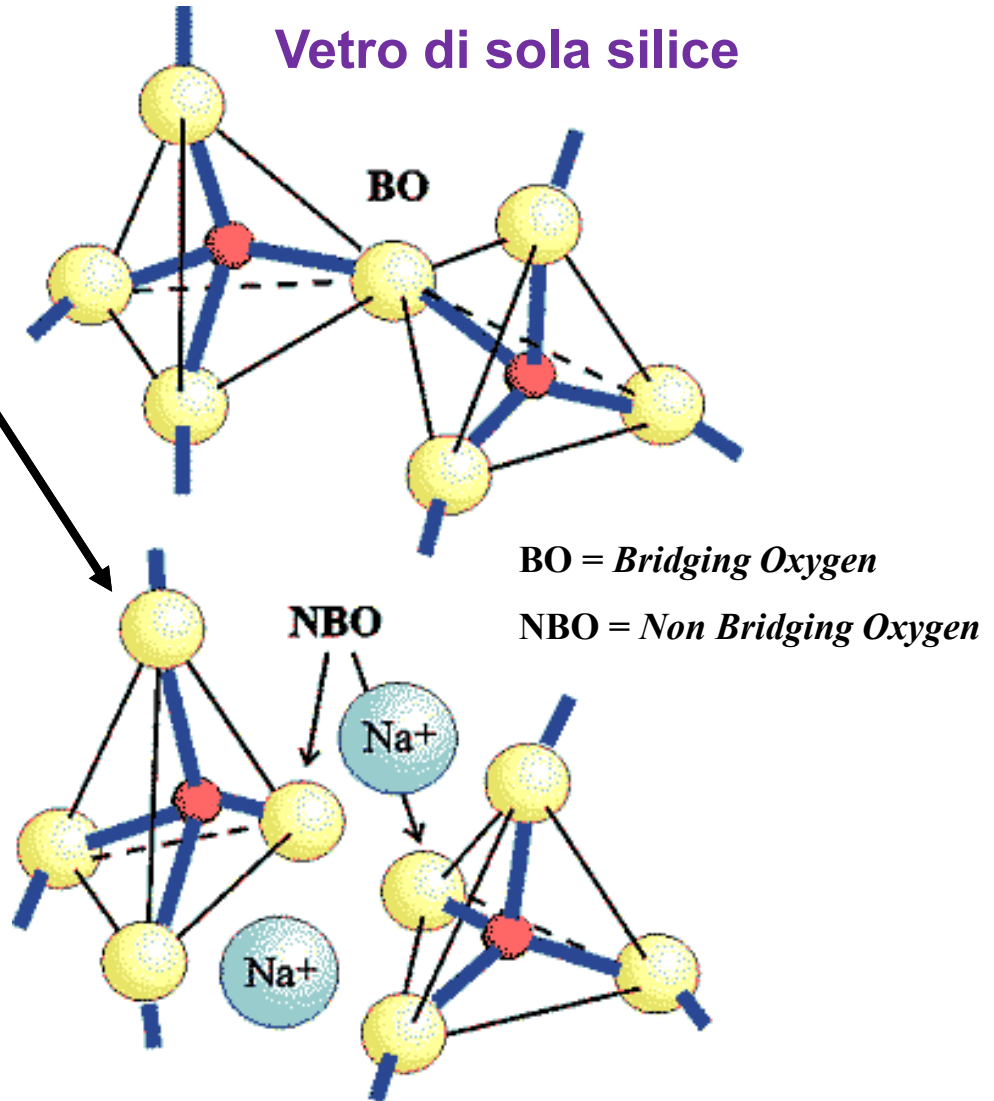
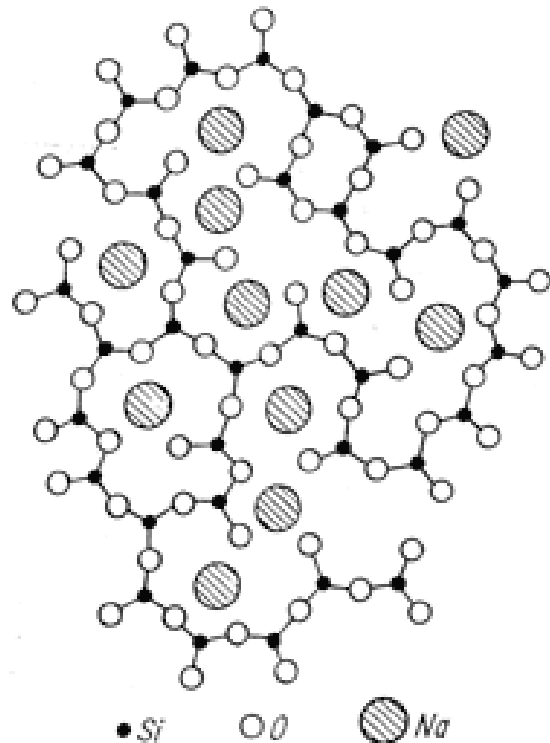
Membrana di vetro e suo potenziale



Il contatto elettrico tra le due soluzioni è assicurato dallo "spostamento" essenzialmente degli ioni monovalenti dello strato anidro centrale

La membrana di vetro

Per i vetri sodio-silicati la conducibilità deriva proprio dagli ioni sodio che si spostano da una posizione interstiziale all'altra.

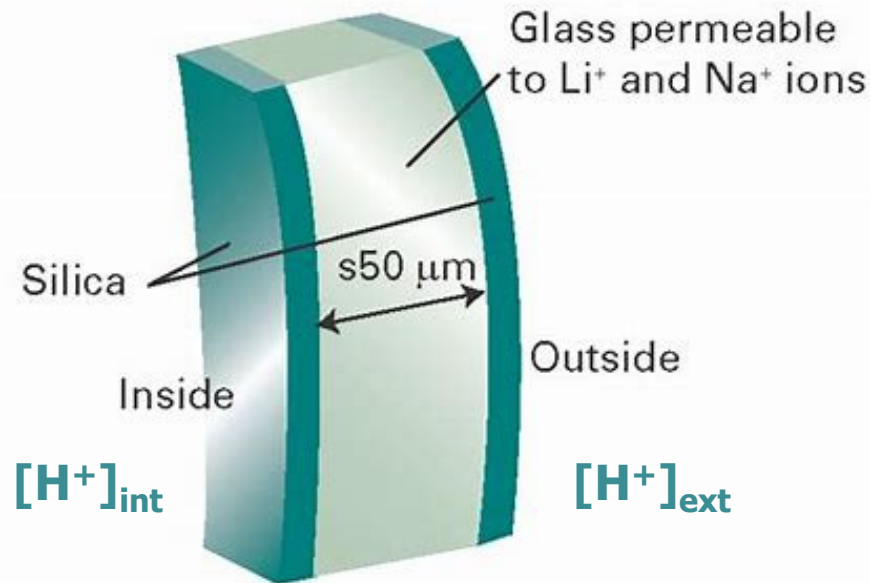


Vetro silice e soda

La membrana di vetro

La bontà di un elettrodo a vetro è determinata essenzialmente dalle proprietà della membrana di vetro. Si tratta di un vetro silicato (un materiale amorfo) composto da una rete tridimensionale di gruppi silicici tetraedrici (come ordine a corto raggio).

Negli interstizi ci sono cationi che bilanciano le cariche negative degli ossigeni. Se i CATIONI sono MONOVALENTI, come Li^+ e Na^+ , si crea una MOBILITÀ IONICA.



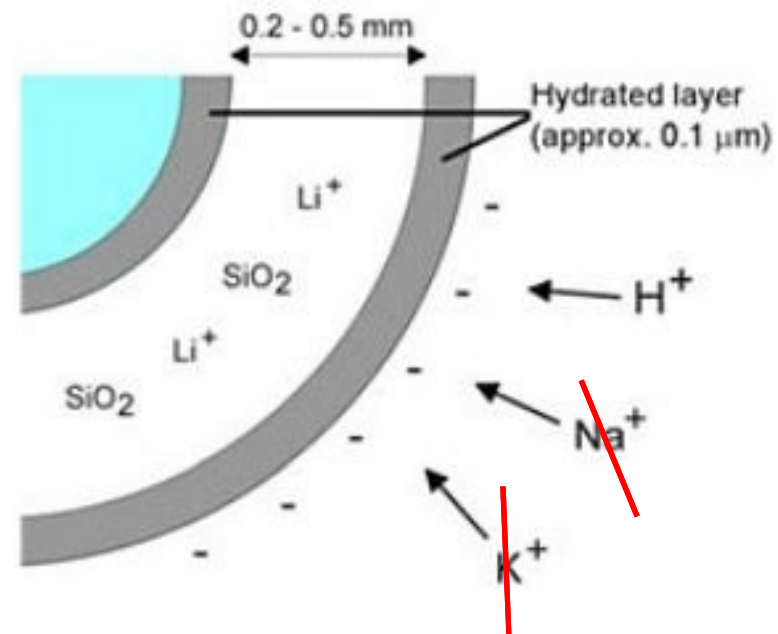
Gli ioni alcalini (Na^+) diffondono dal vetro nella soluzione test mentre gli ioni H^+ della soluzione diffondono nella sottile parte idratata del vetro.

Quando degli ioni diffondono tra due zone a diversa attività c'è una variazione dell'energia libera che viene sfruttata dal pH-metro per la misura.

Lo strato gel della membrana

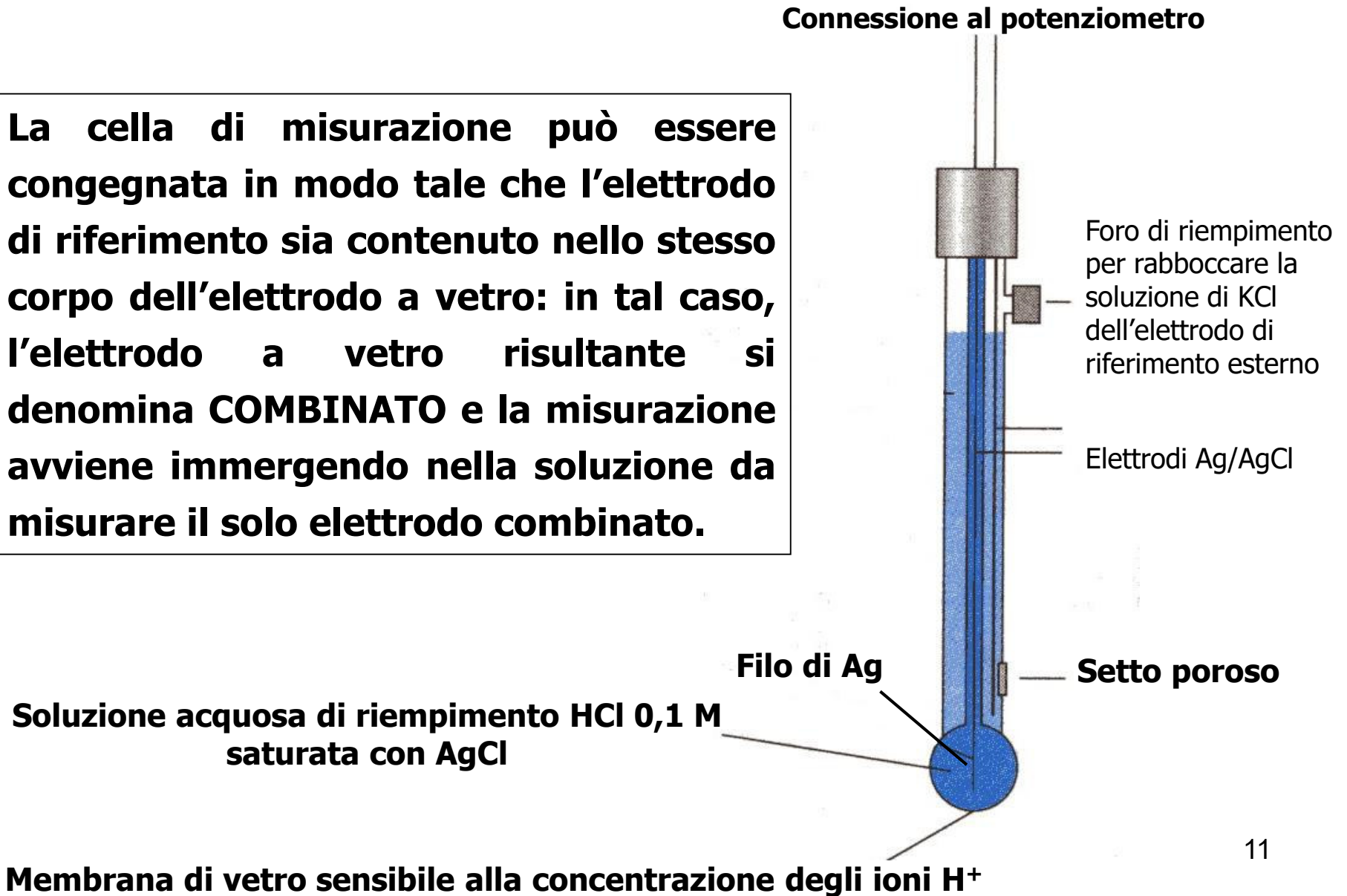
The Gel Layer

- The glass has a lithium silicate skeleton that forms a thin hydrated layer on both sides of the membrane.
- Ions can penetrate this thin layer and alter the electrochemical potential.
- Without the hydrated layer no pH measurements would be possible
- The structure of the glass has been optimised so that virtually only H^+ ions can enter the gel layer



Elettrodo di vetro combinato

La cella di misurazione può essere congegnata in modo tale che l'elettrodo di riferimento sia contenuto nello stesso corpo dell'elettrodo a vetro: in tal caso, l'elettrodo a vetro risultante si denomina **COMBINATO** e la misurazione avviene immergendo nella soluzione da misurare il solo elettrodo combinato.



Procedura per la misura del pH

La misura di pH è una misura potenziometrica diretta: **il valore di pH di una soluzione test è dato dal confronto tra il potenziale letto sul tale soluzione (incognita) e il potenziale di soluzioni di riferimento a concentrazione nota dell'analita (H⁺).**

La **definizione operativa** di pH è stata stabilita dal *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Si basa sulla **calibrazione diretta** del pH-metro con **tamponi pH-metrici standard** attentamente prescritti, seguita dalla determinazione potenziometrica del pH delle soluzioni incognite.

Il pH di una soluzione è in relazione col valore di potenziale letto dal potenziometro secondo **l'equazione di Nernst:**

$$E_{ind} = L + 0,0592 \cdot \log a_{H^+} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

Dunque: $E_{ind} = L - 0,0592 \cdot \text{pH}$

Questa equazione si combina con:

$$E_{\text{cella}} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

$$L = L' + E_{ref\ int} + E_{asim}$$

$$L' = -0,0592 \cdot \log a_2$$

dove a_2 = è l'attività dello ione H⁺ interno all'elettrodo, dunque è un valore costante.

E_{asim} è un potenziale che dipende da piccole differenze tra la parete interna e quella esterna della membrana di vetro. È un parametro che **cambia nel tempo** con l'utilizzo dello strumento (è un problema per la qualità¹²).

Procedura per la misura del pH

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

Poiché si ha: $E_{\text{ind}} = L - 0,0592 \cdot \text{pH}$

$$E_{\text{cella}} = L - 0,0592 \cdot \text{pH} - E_{\text{ref}} + E_j$$

$$E_{\text{cella}} = \underbrace{L - E_{\text{ref}} + E_j}_K - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

K è un potenziale che dipende dall'apparato che si sta utilizzando e che non si mantiene costante nel tempo perché dipende da L , che è legato al potenziale di asimmetria. Dunque, per poter tradurre il valore di potenziale, letto su una soluzione test, in un valore di pH corretto è necessario tarare lo strumento per determinare K almeno giornalmente.

Il pH di una soluzione è in relazione col valore di potenziale letto dal potenziometro secondo l'equazione di Nernst:

$$E = K - 0,0592 \cdot \text{pH} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

da cui si ricava:

$$\text{pH} = (E - K) / (-0,0592) = (K - E) / 0,0592$$

Procedura per la misura del pH

Procedura pratica per la misura di pH (deriva dalla definizione operativa del pH data dal NIST).

TARATURA A UN PUNTO

$\text{pH} = (E - K) / (-0,0592)$ **si assume valida la pendenza nernstiana a 25 °C**

Soluzione standard: $\text{pH}_S = (E_S - K) / (-0,0592)$

Soluzione campione: $\text{pH}_U = (E_U - K) / (-0,0592)$ $U = \textit{Unknown}$

$$\text{pH}_U = \text{pH}_S - [(E_U - E_S) / 0,0592]$$

TARATURA A DUE PUNTI

Soluzione standard 1: $\text{pH}_{S1} = (E_{S1} - K) / s$

Soluzione standard 2: $\text{pH}_{S2} = (E_{S2} - K) / s$

$$s = (E_{S1} - E_{S2}) / (\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1}) \quad s = \textit{slope} = \text{pendenza sperimentale}$$

Soluzione campione: $\text{pH}_U = \text{pH}_{S1} - [(E_U - E_{S1}) / s]$

Procedura per la misura del pH

L'elettrodo per la misura del pH, collegato al potenziometro, è immerso nel tampone pH-metrico commerciale di riferimento, lo strumento registra il valore di potenziale letto e lo associa al valore di pH impostato. Si ripete l'operazione per il secondo tampone di riferimento (per la taratura a due punti).

Si legge il valore di pH della soluzione incognita.

Tutte le soluzioni devono essere mantenute in agitazione e bisogna attendere un tempo sufficiente affinché il segnale strumentale sia stabile.

Ricordare che il valore di pH delle soluzioni è funzione della temperatura, perché il valore di γ_H dipende da T (termostatare aumenta la qualità).

$$\text{pH} = -\log a_H = -\log[H^+] \cdot \gamma_H$$

Un'unità di pH generalmente produce una differenza di potenziale di circa 0,059 V.

Applicazioni analitiche del pH

1) Misura potenziometrica diretta dell'attività dello ione H^+ : misura del pH.

2) Titolazioni potenziometriche: si definiscono pH-metriche quando è utilizzato l'elettrodo a membrana di vetro.

Nelle titolazioni pH-metriche si segue una procedura di titolazione acido-base riportando i valori di potenziale (mV) o di pH in funzione del volume di titolante aggiunto. La procedura di titolazione fornisce dati più attendibili rispetto alla titolazione eseguita con indicatore chimico, ma la procedura è più lunga, anche se automatizzabile.

L'informazione che si ottiene dalla misura diretta del pH è assai diversa da quella che si ottiene da una titolazione pH-metrica.

Esempio

La misura del pH di una soluzione 0,001 M di HCl darà una risposta diversa rispetto a quella di una soluzione 0,001 M di acido acetico, mentre titolando le due soluzioni si ottengono punti equivalenti a uguali volumi di titolante.

