

TECNICHE ELETTROANALITICHE

1. CONDUTTIMETRIA

E' una tecnica elettroanalitica che fornisce informazioni su soluzioni elettrolitiche in base alla misura della loro conduttanza (capacità di condurre la corrente).

Fornisce informazioni sugli insieme delle specie ioniche presenti in soluzione in proporzione alla loro concentrazione carica e mobilità.

Non è una tecnica specifica per un dato analita.

CONDUTTORI

I specie: conduzione avviene attraverso portatori di carica immateriali elettroni o buche

II specie: conduzione avviene attraverso portatori di carica materiale ioni o vacanze

Il trasporto di carica è accompagnato sempre dal trasporto di materia e viceversa.

Per principio di elettroneutralità la presenza di ioni di segno opposto implica un doppio flusso (moto:diffusione migrazione convezione)

CONDUTTIVITA'

Un materiale possiede la proprietà della conduttività elettrica quando possiede particelle cariche libere di muoversi al suo interno.

Per definizione è la quantità di elettricità che attraversa in 1 secondo un cubetto di lato 1 cm tra le cui facce opposte viene applicata una differenza di potenziale di 1 Volt.

SPECIFICA: il risultato del movimento di tutti gli ioni in soluzione sotto l'influenza di un campo elettrico una misura di conduttività fornisce una indicazione globale degli elettroliti presenti in soluzione.

Dipendenza dalla concentrazione ed elettroliti deboli.

conduttività molare limite ossia a diluizione infinita

Legge di Kohlrausch - migrazione indipendente degli ioni:

la conduttività ionica molare limite è caratteristica di ciascuno ione ed indipendente dell'elettrolita di partenza; quindi, si può ricavare anche per combinazione di dati relativi ad altri elettroliti o singoli ioni.

MISURE DIRETTE

Taratura e misura

- KCl puro, essiccato fino a peso costante
- Soluzione preparata in molalità (più precisa, indipendente da T),
- Utilizzo della corrente alternata (normalmente alla frequenza di 1000 Hz) in modo da evitare polarizzazione o addirittura processi elettrolitici agli elettrodi
- Controllo accurato della temperatura
- Eventuale correzione della temperatura

MISURE INDIRETTE

Titolazioni conduttimetriche

- prendere tanti punti lontano dal punto finale per poter tracciare rette di interpolazione e trovare il punto finale dalla loro intersezione.
- Metodo accurato per soluzioni diluite concentrate
- utile per titolazioni critiche
- controllare la temperatura che deve rimanere costante
- controllare l'assenza di CO₂
- il volume della soluzione non deve variare

2. POTENZIOMETRIA

Misura **passivamente** il potenziale di una soluzione tra due elettrodi, influenzando molto poco la soluzione nel processo.

Un elettrodo è chiamato elettrodo di riferimento e ha un potenziale costante, mentre l'altro è un elettrodo indicatore il cui potenziale cambia con la composizione del campione. Pertanto, la differenza di potenziale tra i due elettrodi fornisce una valutazione della composizione del campione.

CELLE ELETTROCHIMICHE

2 conduttori di I specie (elettrodi) immersi in un conduttore di II specie (elettrolita)

- **elettrolizzatori**: elettrica a chimica
- **pile**: chimica a elettrica

Mettendo a contatto due soluzioni di elettroliti diverse per natura e o concentrazione degli ioni costituenti, si ha la tendenza degli ioni a interdiffondere per abbattere il gradiente di potenziale chimico che si è venuto a creare; così facendo poiché gli ioni sono carichi e di mobilità diverse si crea alla giunzione una separazione di cariche e quindi una differenza di potenziale chiamata potenziale interliquido.

Un **ponte salino** è una soluzione di un elettrolita equitrasferente molto concentrata rispetto alle due soluzioni adiacenti.

Così facendo, data la differenza di concentrazione, il trasporto alle due giunzioni che si creano al posto dell'unica precedente è supportato in massima parte dagli ioni costituenti il ponte: il potenziale interliquido risulta annullato.

Potenziale ricavato dalla legge di Nerst

ELETTRODI DI RIFERIMENTO

- Valore di potenziale accuratamente conosciuto
- Potenziale costante e insensibile a variazioni di composizione della soluzione analitica
- Potenziale costante anche durante il passaggio di piccole correnti
- Facile da costruire e gestire
- Stabile nel tempo
- Riproducibile
- Reversibile

SHE: idrogeno

Elettrodo di difficile gestione sperimentale

SCE: calomelano saturo

Estremamente stabile

Potenziale abbastanza variabile con la temperatura, non utilizzabile per $T > 75^\circ\text{C}$

Ag/AgCl

Compatto e miniaturizzabile; usato negli elettrodi combinati

Estremamente stabile, anche ad alte temperature

Fotosensibile

ELETTRODI INDICATORI

Redox o metallici

Metallo inerte in contatto con una soluzione contenente una coppia redox ($\text{Pt}|\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$): reversibile alla coppia redox.

I specie

Metallo in contatto con una soluzione contenente ioni della stessa specie ($\text{Ag}|\text{Ag}^+$): reversibile allo ione (Ag^+)

II specie

Metallo ricoperto di un suo sale o di un complesso stabile ed immerso in una soluzione contenente il controione ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$): reversibile al controione (Cl^-)

III specie

Metallo ricoperto di un suo sale o di un complesso stabile, sale o complesso poco solubile di un altro metallo, immerso in una soluzione contenente lo ione del secondo metallo (Pb|Pb ossalato|Ca ossalato|Ca²⁺): reversibile al secondo ione (Ca²⁺)

ISE (Ion Selective Electrode): ionoselettivi (basati su membrane)

ELETTRODI ISE

Elettrodi che mostrano una risposta Nerstiana verso un singolo ione in soluzione, grazie alla presenza di una membrana non porosa.

Primari:

- membrana di vetro
- membrana cristallina
- membrana liquida

A membrana multipla

ELETTRODO A VETRO

Basato su una membrana vetrosa

MISURE DIRETTE

(-) Pt|Hg|Hg₂Cl₂ |KCl 4,8 m(sat.) || Elettrodo "a vetro" pH-metrico (+)

MISURE INDIRETTE: TITOLAZIONI

Misura del potenziale di un elettrodo indicatore in funzione del volume di titolante: ottenimento della curva di titolazione completa.

- Dati più accurati per soluzioni sia diluite sia concentrate
- Non c'è necessità di tarare lo strumento (misura indiretta)
- Molto utile per titolazioni critiche (soluzioni torbide o colorate)
- Sistema automatizzabile (titolatori automatici)
- Maggior tempo richiesto per la titolazione

Determinazione del punto finale

- 1) Stima visiva del punto di flesso
- 2) Calcolo della derivata prima
- 3) Calcolo della derivata seconda
- 4) Gran's Plot

3. TECNICHE VOLTAMMETRICHE

Variazione del potenziale nel tempo e registrazione della corrente in funzione del potenziale (o del tempo).

Da E qualitative

Da I quantitative

Dalla forma del segnale voltammetrico meccanistiche

4. AMPEROMETRIA

Tecnica di analisi quantitativa: correlazione tra corrente e concentrazione di un'analita.

Tecnica basata sul rilevamento della corrente tra un elettrodo di lavoro (W) ed un contro elettrodo (C) a un potenziale prefissato tra un elettrodo di lavoro e riferimento (R).

TITOLAZIONI

La corrente è indicatore del progredire della titolazione

A 3 ELETTRODI

Da una prova voltammetrica individuo un potenziale di W (riferito a R) a cui è elettroattivo e in condizione di corrente limite

A 2 ELETTRODI POLARIZZABILI

In questo caso non posso più controllare il potenziale di uno degli elettrodi, ma possiamo controllare la differenza di potenziale tra i due elettrodi.

Se viene mantenuta piccola (80-100mV) che è l'unico modo affinché circoli una corrente faradica avendo quindi l'ossidazione sull'anodo e una riduzione sul catodo e devono essere copresenti i due componenti di una coppia redox chimicamente ed elettrochimicamente reversibili.

Finestra di potenziale di poco superiore alla differenza di potenziale tra la reazione diretta e quella inversa per una coppia redox reversibile ($59/n$ mV) a condizione che siano presenti entrambe le specie della coppia redox.

TITOLAZIONE DI I₂

TITOLAZIONE DI Fe²⁺

KARL FISCHER TITRATION TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE

TITOLAZIONI PH

TITOLAZIONI PER PRECIPITAZIONE

TITOLAZIONI ARGENTIMETRICHE

TITOLAZIONI REDOX

ELETTRODI A MEMBRANA NON CRISTALLINA

TITOLAZIONI COMPLESSIMETRICHE

TITOLAZIONI

DEFINIZIONE

Una titolazione è una procedura analitica volumetrica che serve per determinare la concentrazione di un analita per aggiunta di un titolante a concentrazione nota.

REQUISITI NECESSARI

- stechiometria di reazione fissa e nota
- reazioni completamente spostata verso destra
- reazione rapida
- punto finale rilevabile
- assenza di reazioni parassite
- titolante più concentrato dell'analita per minimizzare gli effetti di diluizione

VEQ = punto teorico quantità di titolante esattamente equivalente (moli) alla quantità di analita

VEP = punto in cui avviene un cambiamento fisico associato alle condizioni di equivalenza chimica

ERRORE = VEP-VEQ

RETROTITOLAZIONE = consiste nell'aggiungere al campione incognito una quantità nota di titolante che sia ben oltre quanta ne occorra per completare la reazione.

Il campione reagirà consumando parzialmente il titolante aggiunto.

L'eccesso di titolante viene quindi a sua volta titolato con un secondo titolante a concentrazione nota con cui il primo titolante reagisce in modo veloce e facilmente rilevabile.

Esistono diversi tipi di titolazione, classificati in funzione della reazione su cui si basano o della tecnica adottata per il rilevamento del punto finale:

- titolazioni **acido-base**: basate sulla neutralizzazione di un acido da parte di una base o viceversa
- titolazioni **redox**: basate sulla reazione tra un ossidante ed un riducente
- titolazioni **complessometriche**: basate sulla reazione di formazione di composti di coordinazione
- titolazioni **per precipitazione**: basate sulla reazione di formazione di sali poco solubili (precipitati)
- titolazioni **conduttimetriche**: si segue la conducibilità elettrica della soluzione
- titolazioni **potenziometriche e ph-metriche**: si segue il potenziale a circuito aperto della soluzione
- titolazioni **amperometriche e voltammetriche**: si segue la corrente ad un potenziale fisso o variabile
- titolazioni **spettrofotometriche**: si segue un assorbimento luminoso del campione
- titolazione **radiochimiche**: che sfruttano reattivi marcati o l'induzione di radioattività

1. ACIDO BASE

Basata sulla neutralizzazione di un acido da parte di una base o viceversa.

La determinazione del punto finale può avvenire attraverso l'uso di indicatori acido base

- L'indicatore agisce come un acido o una base debole addizionale
- L'indicatore deve essere più debole perché deve essere titolato dopo l'analista
- Deve essere presente a concentrazioni basse in modo da non interferire con la curva di titolazione e il punto finale
- Variazione di colore netta e ben distinguibile

Viraggio quando una delle due forme colorate dell'indicatore è presente il rapporto almeno 10:1 sull'altro.

- $\text{pH}(\text{viraggio}) = \text{pK}_{\text{In}} \pm 1$
- Il pH di viraggio dell'indicatore ($\text{pK}_{\text{a}} \pm 1$) deve coincidere con il pH al punto di equivalenza

- Fenolftaleina $\text{pK}_{\text{a}} 9.4$ vira a pH 8-10 dall'incolore al rosso
- Verde di bromocresolo $\text{pK}_{\text{a}} 4.7$ vira a pH 4-5.6 da giallo a blu

L'uso di indicatori cromatici presuppone la conoscenza della curva teorica di titolazione

2. COMPLESSIOMETRICHE

Utilizzano la capacità di determinati composti organici di formare complessi stabili con ioni di metalli in soluzione.

Leganti polidentati = più doppietti elettronici = più di un legame coordinativo = complessi più stabili = chelati.

EDTA

È uno dei complessanti più utilizzati

- forma complessi uno a uno con la maggior parte dei metalli
- forma complessi stabili e solubili in acqua
- elevata costante di formazione
- standard primario
- normalmente usato come sale bisodico per aumentarne la solubilità

La forza e la stabilità dei complessi con l'EDTA dipendono dal pH

per ottenere **punti finali molto netti** le soluzioni sono normalmente tamponate in **condizioni basiche**.

INFLUENZA DI AGENTI AUSILIARI

Spesso la titolazione di uno ione metallico con EDTA è condotta ad un pH relativamente alto in cui il metallo non chelato non è solubile.

In queste condizioni, per prevenire la precipitazione dell'analita, prima della chelazione con EDTA, può essere aggiunto alla soluzione un agente complessante ausiliario (spesso basta la base coniugata del sistema tampone) **per mantenere il metallo (ione) in soluzione prima del punto finale**.

INDICATORI METALLOCROMICI

Nelle titolazioni complessiometriche l'individuazione dell'end point viene effettuata mediante l'uso di indicatori metallocromici.

Sono acidi poliprotici in grado di formare chelati con l'analita in esame, e sono caratterizzati dal fatto che, in opportune condizioni di pH, l'indicatore libero e quello legato al metallo hanno diversa colorazione.

- Devono ovviamente essere complessanti più deboli dell'EDTA
 1. EDTA reagisce con il metallo non complessato con l'indicatore
 2. Al PF e dopo l'EDTA sposta il complesso metallo-indicatore → viraggio di colore
- nero di eriocromo T e calmagite

DUREZZA

causata dalla presenza di sali di metalli alcalino-terrosi, in particolare calcio e magnesio.

Durezza totale	ioni dei metalli alcalino terrosi presenti nell'acqua in combinazione con anioni di acidi forti e deboli	titolazione complessometrica del Ca^{2+} e del Mg^{2+} con EDTA. Tamponare a pH 9 con tampone ammoniacale. L'EDTA si lega prima al Ca e poi al Mg a causa delle costanti di formazione dei complessi
Durezza temporanea	ioni dei metalli alcalino terrosi presenti nell'acqua in combinazione con anione bicarbonato (HCO_3^-)	titolazione pH-metrica dei bicarbonati (base debole) con HCl
Durezza permanente	ioni dei metalli alcalino terrosi presenti nell'acqua in combinazione con anioni di acidi forti	Dalla differenza dei primi due

3. PRECIPITAZIONE

Si basano su reazioni di precipitazione cioè sulla formazione nell'ambiente di reazione di composti separabili in fase in fase solida; il titolante deve quindi reagire con l'analita dando un composto poco solubile.

Le curve di titolazione sono delle **sigmoidi** → plone in funzione dei volumi aggiunti di reattivo titolante.

- il loro andamento dipende sia dalla **concentrazione dell'analita sia dal valore del prodotto di solubilità**

Risultano tanto più ripide quanto maggiori sono le concentrazioni e quanto minori i prodotti di solubilità. Ioni che formano precipitati con prodotti di solubilità molto più grandi di 10^{-10} non generano punti finali soddisfacenti.

Analiti presenti **in miscela** possono essere determinati singolarmente se hanno due prodotti di solubilità diversi tali per cui la prima precipitazione sarà quasi terminata prima dell'inizio della seconda. L'analita con il precipitato meno solubile precipita per primo.

METODO DI MOHR

Titolazione diretta

- titolante: AgNO_3
- indicatore: soluzione al 5% p/v di K_2CrO_4
- $6 < \text{pH} < 9$

Durante la titolazione **precipita prima il meno solubile AgCl** ;
dopo il punto di equivalenza, l'eccesso di **Ag^+ fa precipitare Ag_2CrO_4 di colore rosso mattone.**

PRECAUZIONI OPERATIVE

Tamponare il pH (bicarbonato di sodio)

Durante la titolazione il **colore rossastro** del cromato d'argento comincerà a spargersi più diffusamente nella soluzione, mostrando che il punto finale è vicino.

Anche la formazione di un **precipitato e di grumi** di AgCl indica che il punto finale è vicino

ERRORI

Se la concentrazione del cromato è troppo elevata in soluzione si crea una colorazione intensa sui toni del giallo, che interferisce con la colorazione dell'indicatore.

Per questo motivo si aggiunge poco cromato, che però risulta inferiore a quello necessario a dare inizio alla precipitazione del cromato di argento appena raggiunto il punto finale.

CORREZIONE

misura del bianco: si fa una titolazione utilizzando una sospensione di CaCO_3 (che fornisce la stessa torbidità dell'argento cloruro), nelle stesse condizioni della titolazione del campione.

Il volume determinato in questa titolazione (che teoricamente dovrebbe essere 0) viene sottratto al volume di argento nitrato usato nella titolazione del campione incognito.

Prima di raggiungere una quantità apprezzabile di cromato di argento, tale da poter essere osservata dall'occhio umano, deve essere raggiunta una concentrazione di $\text{Ag}^+ > 1.35 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

LIMITAZIONI

METODO DI FAJANS

Si basa sull'utilizzo di un **indicatore di adsorbimento** (processo chimico-fisico per cui molecole, atomi o ioni formano un legame chimico o instaurano un'interazione di tipo fisico attraverso legami di Van der Waals, sulla superficie dell'interfase tra adsorbato ed adsorbente)

- Indicatore di Adsorbimento: FLUORESCEINA,

= colorante organico che può essere adsorbito o deadsorbito dalla superficie di un solido e che presenta due colorazioni differenti.

- Si lavora in condizioni basiche in cui la fluoresceina è deprotonata

In condizioni elettrostatiche opportune il fluoresceinato si adsorbe su Ag^+ , formando FLUORESCEINATO di Ag (rosa intenso) adsorbito.

- PRIMA DEL PUNTO FINALE: eccesso di cloruri che formano uno strato di cariche negative che tengono lontano il FLUORESCEINATO (**verde**) che diventa **biancastro** perché precipita AgCl
- DOPO IL PUNTO FINALE: eccesso di ioni argento che formano uno strato di cariche positive che attraggono e adsorbono... FLUORESCEINATO di Ag (**rosa intenso**) adsorbito.
- Adsorbimento reversibile

• Per avere un ADSORBIMENTO EFFICACE, le particelle di AgX devono essere molto piccole, ossia avere dimensioni tipiche delle particelle colloidali (0.001-0.1 μm). In questo modo si fornisce una superficie molto grande per il fenomeno di adsorbimento.

Per questo motivo bisogna evitare che le particelle coalescano:

- 1) ANTICOAUGULANTE: destrina
- 2) AGITAZIONE VIGOROSA

• Lavorare a pH basici. Se non permesso da condizioni sperimentali: usare altri indicatori.

METODO DI VOLHARD

Titolazione indiretta o retrotitolazione

• si aggiunge alla soluzione da titolare una quantità nota e in eccesso di AgNO_3 per precipitare quantitativamente AgX

• l'eccesso di Ag^+ viene retrotitolato con una soluzione titolata di KCNS con indicatore solfato doppio di ferro(III) e ammonio

$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}(s)$

• dopo il punto finale si forma il complesso $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ rosso intenso

PRECAUZIONI

• pH estremamente acido, per evitare la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$

• durante la retrotitolazione, reazione di metatesi: $\text{AgCl}(s) + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$ con conseguente maggior consumo del titolante KSCN : ERRORE per DIFETTO!

Se prima della retrotitolazione si aggiungono piccole quantità di nitrobenzene, il precipitato di cloruri si ricopre di uno strato superficiale idrorepellente che impedisce il contatto con la soluzione di tiocianato e quindi la metatesi. Non c'è bisogno per bromuri e ioduri che hanno una solubilità minore di AgSCN

SVANTAGGI GENERALI DEI METODI CHE USANO AgNO_3 :

- 1) Costo di AgNO_3
- 2) Fotosensibilità di AgNO_3
- 3) AgNO_3 se non ben conservato, forma impurità di Ag

4. REDOX

Sfruttano reazioni di ossidoriduzione tra l'analita e il titolante.

Gli agenti riducenti tendono a reagire con l'ossigeno atmosferico e pertanto vengono usati poco nelle titolazioni dirette.

Si preferisce utilizzarli nelle titolazioni indirette o retrotitolazioni.

prerequisiti analita un solo stato di ossidazione

Proprietà reagire quantitativamente con l'analita

può essere rimosso

AGENTI RIDUCENTI

- FERRO (II)

- preparato da Sale di Mohr o da Sale di Oesper
- facilmente e rapidamente ossidabile all'aria, durano solo un giorno; si può inibire l'ossidazione lavorando in ambiente acido
- Titolazione INDIRETTA: l'eccesso di Fe(II) si titola con potassio dicromato o Ce(IV)

- TIOSOLFATO

- Na₂S₂O₃ è un riducente moderatamente forte, che è relativamente stabile all'aria, ma decompone lentamente a solfiti e zolfo. Possibili anche degradazioni batteriche → Preparare soluzioni di fresco
- Standardizzazione con standard primario KIO₃ in presenza di un eccesso di KI e in ambiente acido H₂SO₄. Si utilizza come indicatore la salda d'amido.
- titolazione indiretta di iodio prodotto in una reazione dell'analita di interesse
- retrotitolazione di specie che vengono ossidate dallo iodio il cui eccesso è poi retrotitolato con tiosolfato.

TITOLAZIONE DELLO IODIO CON TIOSOLFATO

Effettuare la titolazione fino a che la soluzione passa da bruno a giallo intenso e quindi a giallo pallido. Solo a questo punto aggiungere poche gocce dell'indicatore: salda d'amido.

La salda non viene aggiunta prima, perché ad alte concentrazioni di iodio tende a decomporre.

La salda d'amido in presenza di iodio dà una colorazione blu intensa.

Proseguire la titolazione con Na₂S₂O₃ fino a che il colore blu scompare (tutto lo I₂ è diventato I⁻)

- La salda tende a decomporre facilmente: stabilizzanti e antibatterici o preparazione di fresco;
- titolazione ben agitata per prevenire eccessi locali di tiosolfato, che decompone in acido a dare acido solforoso (H₂SO₃) e zolfo colloidale che rende la soluzione opalescente.

Generalmente è **poco usato come riducente** perché:

- reazione con ossidanti forti porta a stati di ossidazione oltre il tetrato (es. SO₄²⁻), con reazioni non stechiometriche
- si possono formare complessi misti

AGENTI OSSIDANTI

- POTASSIO PERMANGANATO

- KMnO₄ non è uno standard primario; inoltre non è stabile all'aria e alla luce e decompone a MnO₂ (nel tempo, ogni 1-2 settimane, la soluzione necessita di essere filtrata e ristandardizzata).
- La semireazione dipende dal pH.
- Si lavora sempre a pH fortemente acido per H₂SO₄ (pH = 1):
- In ambiente debolmente acido, neutro o basico: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2(s) + 2H_2O \rightarrow MnO_2$ solido marrone-nero
- In ambiente fortemente basico (2M NaOH): $MnO_4^- + e = MnO_4^{2-} \rightarrow$ manganato VERDE

- CERIO IV

- Ce⁴⁺ + e = Ce³⁺ [1.7 V in 1 M HClO₄; 1.61 V in 1N HNO₃; 1.47 V in 1N HCl; 1.44 V in 1M H₂SO₄]
- Passaggio di colore da giallo-arancio ad incolore, anche se poco intenso
- Indicatori : ferroina, diphenylamine
- Preparazione delle soluzioni standard in acido solforico, stabili per diversi mesi, anche se scaldate:
- Standardizzazione con sodio ossalato, a 50°C in ambiente acido per HCl e contenente iodio come catalizzatore: $2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 + \rightarrow 2Ce^{3+} + 2CO_2 + 2H$

- **POTASSIO DICROMATO**

- $K_2Cr_2O_7$ standard primario, soluzioni stabili anche se scaldate. $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- Generalmente reagisce più lentamente rispetto a precedenti
- Dicromato arancione, mentre $Cr(III)$ è verde, ma poco intensi

- **BROMO DA POTASSIO BROMATO**

- $KBrO_3$ standard primario, poco usato per titolazioni dirette, bensì come fonte di bromo (soluzioni instabili): $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + H_2O$
- Il bromo viene fatto reagire soprattutto con sostanze organiche e in alcuni casi in reazioni di sostituzione
- Applicazione: determinazione dell'idrossichinolina e dei metalli

IODIMETRIA E IODOMETRIA

Iodio = debole ossidante, usato per la determinazione di alcuni riducenti forti

IODIMETRIA = titolazione di un analita riducente direttamente con iodio (ossidante) con la produzione di ioduro

- Lavorare a pH debolmente acidi: a pH più bassi l'amido decompone
- le soluzioni di iodio sono poco stabili all'aria (volatilità di I_2), inoltre I_2 attacca la plastica
- ossidazione dello ioduro cambia titolo della soluzione: $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$
- il fatto di essere un debole ossidante, lo rende più selettivo

IODOMETRIA = lo iodio è il prodotto, ovvero un analita ossidante viene aggiunto ad un eccesso di ione ioduro per produrre iodio che verrà poi titolato solitamente con una soluzione standard di tiosolfato.

SET UP SPERIMENTALE

TITOLAZIONE ARGENTIMETRICHE

- Elettrodo di riferimento | ponte salino esente da alogenuri || soluzione incognita | filo di Ag +
 - Pt | Hg | Hg₂Cl₂ | KCl sat. || KNO₃ || soluzione incognita | filo di Ag | Pt +
- Necessità di una doppia camicia per contenere il secondo ponte salino

REDOX

ISE, NON CRISTALLINA, EDTA

- Elettrodo di riferimento | ponte salino || soluzione incognita | ISE Ca²⁺/Mg²⁺ +

DUREZZA

- 1) Durezza totale: titolazione complessometrica del Ca²⁺ e del Mg²⁺ con EDTA ed ISE Ca²⁺/Mg²⁺
- 2) Durezza temporanea: titolazione pH-metrica dei bicarbonati (base debole) con HCl
- 3) Durezza permanente: dalla differenza dei primi due

TITOLAZIONI

1. Buretta con EDTA, nero beuta
2. Elettrodo a calomelano con doppio ponte salino (KCl e KNO₃) campione titolante AgNO₃ filo di Ag
3. Buretta con HCl, TRIS, verde di bromocresolo

CONDUTTOMETRIA

4. Cella con due elettrodi di Pt platinato; corrente alternata

POTENZIOMETRIA

5. - Pt | Hg | Hg₂Cl₂ | KCl sat. || soluzioni a diversa concentrazione di KCl | ISE K⁺

AMPEROMETRIA

6. Cella con 2 elettrodi di Pt tra cui E costante, corrente continua

RESIDUO FISSO

CALCIO

MAGNESIO

POTASSIO

CLORURO