

Chimica Analitica

Equilibri in Soluzione

Lezione 5

Metodo di Gran

Abitualmente, l'elettrodo (pHmetro) si tara utilizzando due / tre soluzioni tampone a pH noto, cioè ad attività nota dello ione H^+ . Questa taratura è definita **taratura in attività**.

Taratura in concentrazione

Le costanti di dissociazione/formazione degli acidi e di complesso-formazione vengono espresse in funzione delle concentrazioni dei prodotti e dei reagenti (forza ionica controllata, costante ed in eccesso rispetto alle concentrazioni delle specie coinvolte).

Per la **taratura dell'elettrodo in concentrazione** si applica il metodo di Gran.

Metodo di Gran

Il metodo di Gran è un sistema di linearizzazione di una curva di titolazione acido forte – base forte nella forma pH *vs* volume titolante, o forza elettromotrice *vs* volume di titolante.

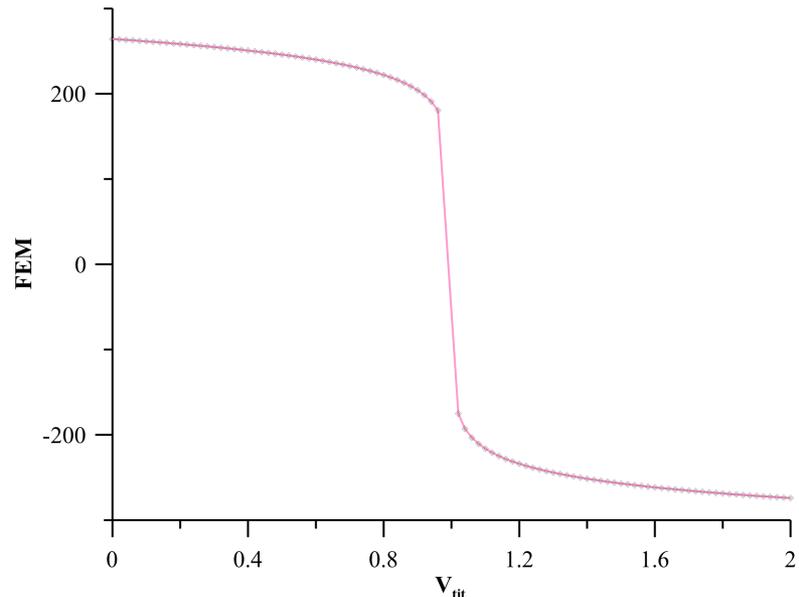
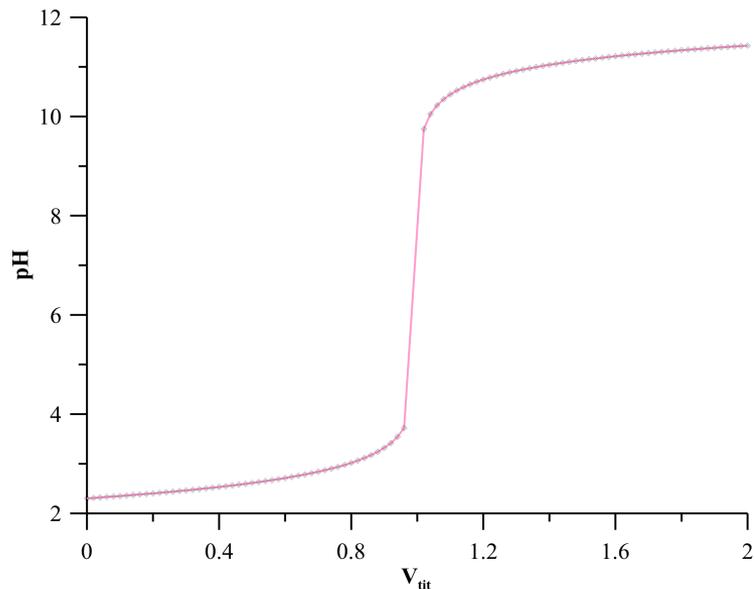
Il metodo di Gran fornisce diverse informazioni.

- Verifica il buon funzionamento dell'elettrodo,
- Tara l'elettrodo (calcola il suo potenziale standard),
- Verifica che l'equazione di Nerst sia seguita in funzione della concentrazione,
- Individua il volume equivalente della titolazione,
- Verifica il grado di *carbonatazione* della base.

Metodo di Gran

Curva di titolazione di 20 mL di acido forte 0.005 M (in un ambiente a forza ionica 0.1 M) con 2 mL di base forte 0.1 M.

Titolazione ottenuta misurando ad ogni aggiunta di titolante il pH della soluzione, o la forza elettromotrice FEM in mV.



Metodo di Gran

Il metodo di Gran si basa sulla equazione di Nerst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[H^{+}]$$

Dove

E è il potenziale misurato (mV),

E° il potenziale standard dell'elettrodo (mV),

R è la costante dei gas,

T è la temperatura espressa in gradi Kelvin,

F è la costante di Faraday,

n è il numero di elettroni scambiati.

Metodo di Gran

A temperatura di 298 K (25° C), $n=1$ per lo ione idrogeno e tenendo conto della trasformazione da logaritmo naturale a logaritmo decimale, il rapporto RT/nF corrisponde a 59 mV.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[H^{+}] \longrightarrow E = E^{\circ} + 59 \log[H^{+}]$$

Abbiamo sostituito l'attività con il termine $[H^{+}]$, cioè abbiamo espresso la legge di Nerst rispetto alla concentrazione dello ione idrogeno.

Perché ciò sia valido, si deve operare in condizioni tali che la legge sia seguita in funzione della concentrazione dello ione idrogeno.

Metodo di Gran

L'attività è proporzionale alla concentrazione tramite il coefficiente di attività γ .

Il coefficiente di attività γ , secondo la teoria di Debye-Huckel, è funzione della forza ionica della soluzione.

Il coefficiente di attività γ è costante se la forza ionica è costante.

La forza ionica di una soluzione è data da

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Dove

C_i è la concentrazione di ogni singolo ione in soluzione
 z_i è la sua carica

Metodo di Gran

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Nel caso, per esempio, di una soluzione di KCl 0.1 M la forza ionica sarà

$$\mu = \frac{1}{2} ((0.1 \times 1) + (0.1 \times 1)) = 0.1M$$

Nel caso di una soluzione di CaCl₂ 0.1 M la forza ionica sarà

$$\mu = \frac{1}{2} ((0.1 \times 2^2) + (0.2 \times 1)) = \frac{1}{2} (0.4 + 0.2) = 0.3M$$

Metodo di Gran

Dato

- il numero di moli di acido forte da titolare $C_H \times v^0$ 

- noto il volume di base aggiunta $C_{OH} \times v_{OH}$ 

La concentrazione $[H^+]$ dopo ogni aggiunta risulta

$$[H^+] = \frac{C_H v^0 - C_{OH} v_{OH}}{v^0 + v_{OH}}$$

Metodo di Gran

$$[H^+] = \frac{C_H v^o - C_{OH} v_{OH}}{v^o + v_{OH}}$$

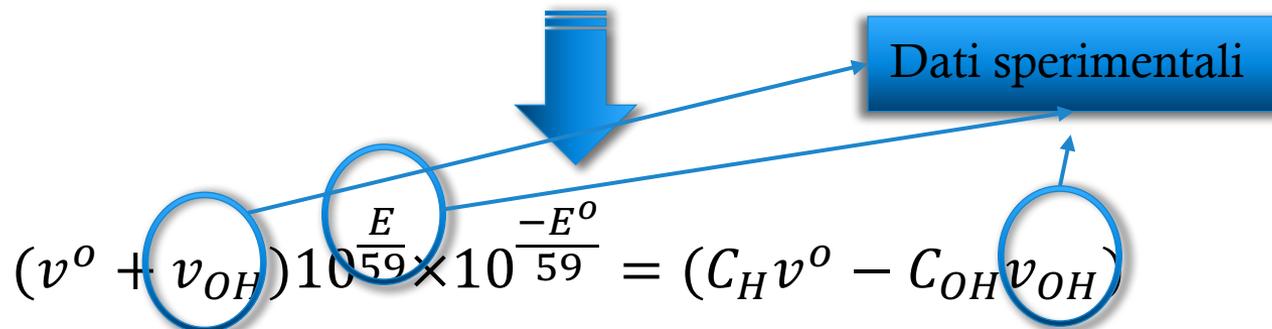
$$E = E^o + 59 \log[H^+]$$

Ricavando il valore $[H^+]$ dall'equazione di Nerst

$$[H^+] = 10^{\frac{E-E^o}{59}}$$

si ottiene

$$(v^o + v_{OH}) 10^{\frac{E-E^o}{59}} = (C_H v^o - C_{OH} v_{OH})$$



Metodo di Gran

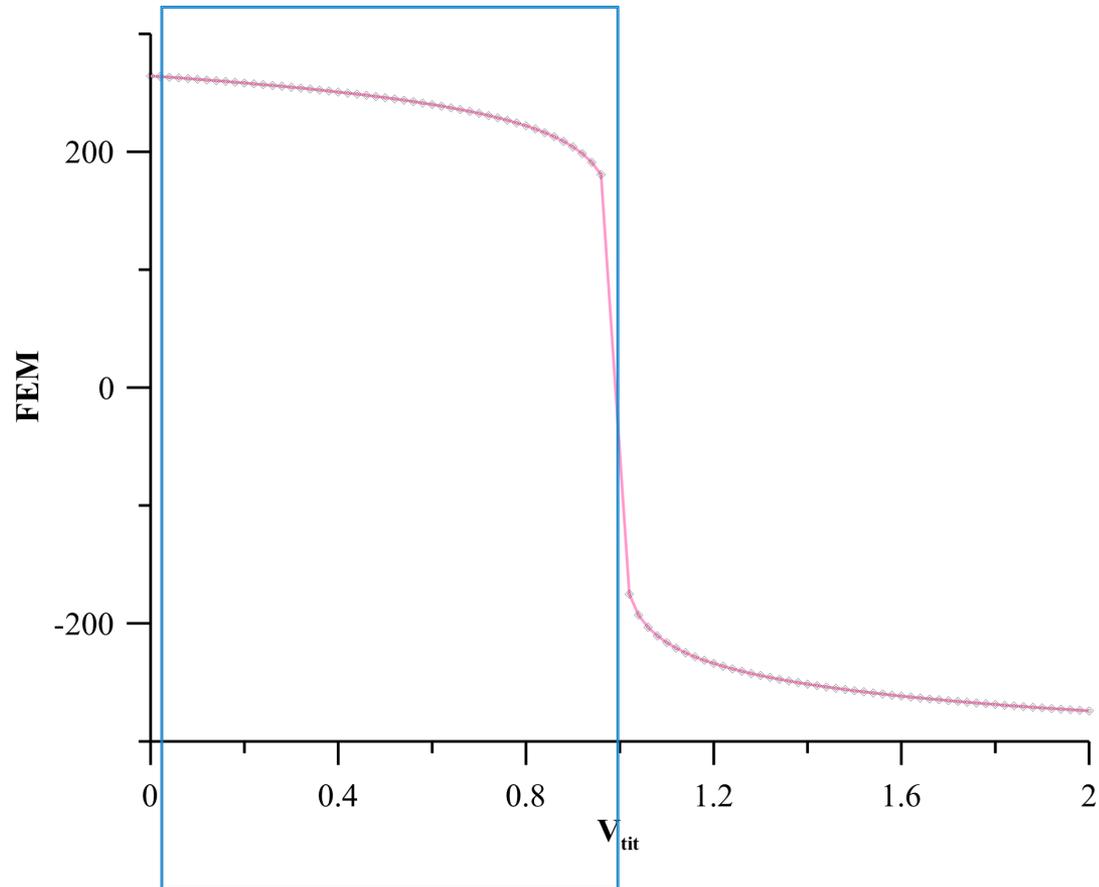
$$(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}} \times 10^{\frac{-E^o}{59}} = (C_H v^o - C_{OH} v_{OH})$$

The diagram illustrates the equation $(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}} = 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_H v^o - 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$ with variables highlighted in thought bubbles:

- y is associated with the left side of the equation: $(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}}$.
- a is associated with the first term on the right side: $10^{\frac{E^o}{59}} \times C_H v^o$.
- b is associated with the second term on the right side: $10^{\frac{E^o}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$.
- x is associated with the variable v_{OH} in the second term.

Quest'ultima equazione è l'equazione di una retta $y = a + bx$

Metodo di Gran



Metodo di Gran

Consideriamo di voler effettuare una taratura dell'elettrodo utilizzando 20 ml di HCl 5×10^{-3} M e titolandoli con aggiunte crescenti di OH⁻ 0.100 M.

Utilizzando 0.01ml come aggiunta costante di OH⁻, il punto di equivalenza si avrà dopo l'aggiunta di 1 mL=100 aggiunte.

$$[H^+] = \frac{C_H v^o - C_{OH} v_{OH}}{v^o + v_{OH}}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	v(OH)	E						
2	0.01	265.968898						
3	0.02	265.695958						
4	0.03	265.420356						
5	0.04	265.142037						
6	0.05	264.860944						
7	0.06	264.577019						
8	0.07	264.290199						
9	0.08	264.000423						
10	0.09	263.707626						
11	0.1	263.411741						
12	0.11	263.112698						
13	0.12	262.810427						

$$(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}} = 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_H v^o - 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$$

Calcoli (Colpo) 12 A A

Incolla G C S A

C2 fx | =(20+A2)*10^(B2/59)

	A	B	C	D
1	v(OH)	E	Y(Gran)	
2	0.01	266.0	644457.8	Inter
3	0.02	265.7	637948.2	
4	0.03	265.4	631438.5	
5	0.04	265.1	624928.8	
6	0.05	264.9	618419.1	



 Aggiungi elemento grafico



 Layout veloce



 Cambia colori

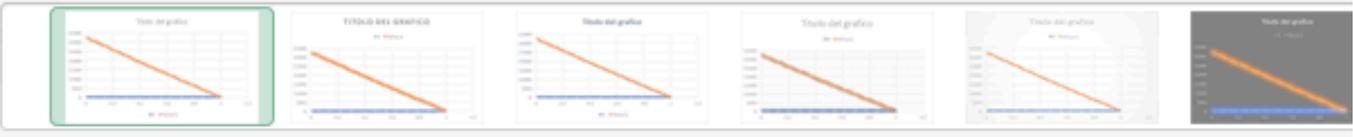
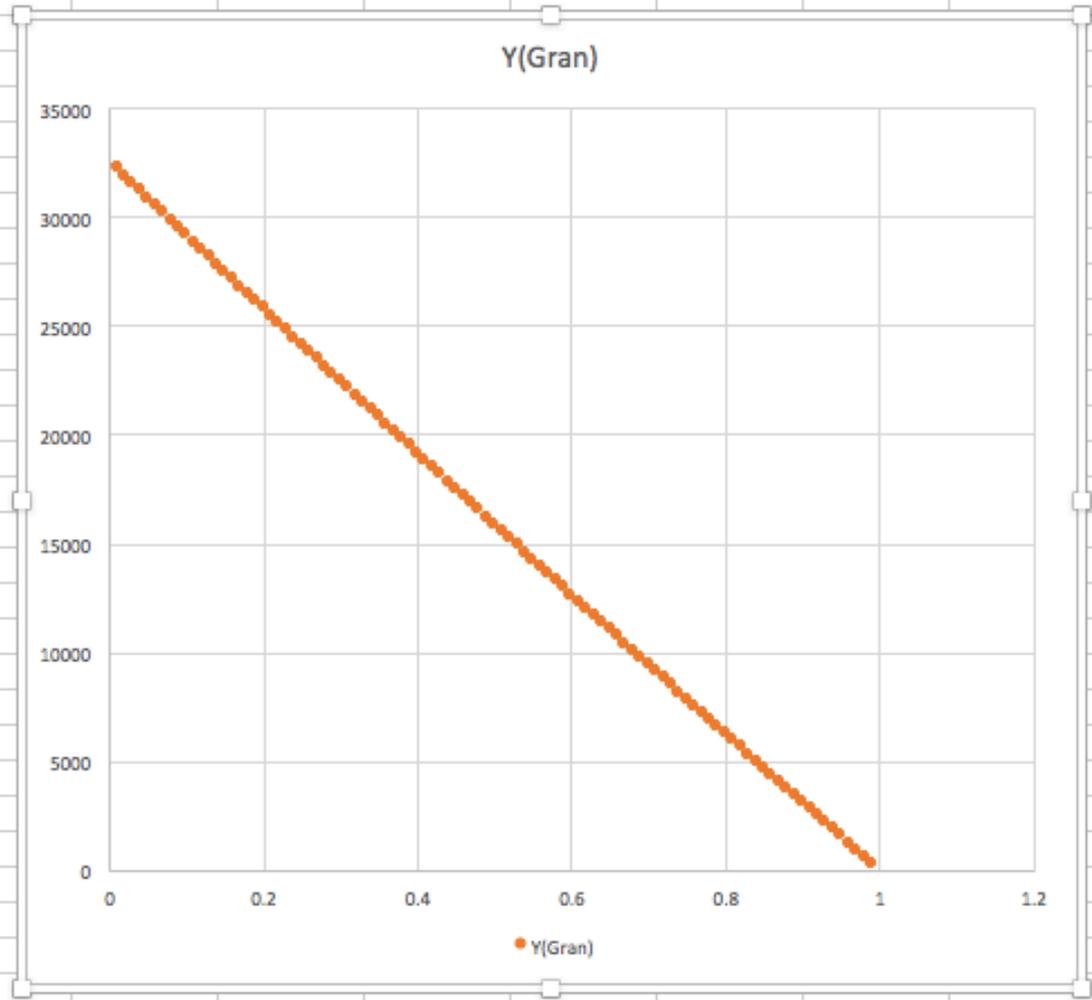
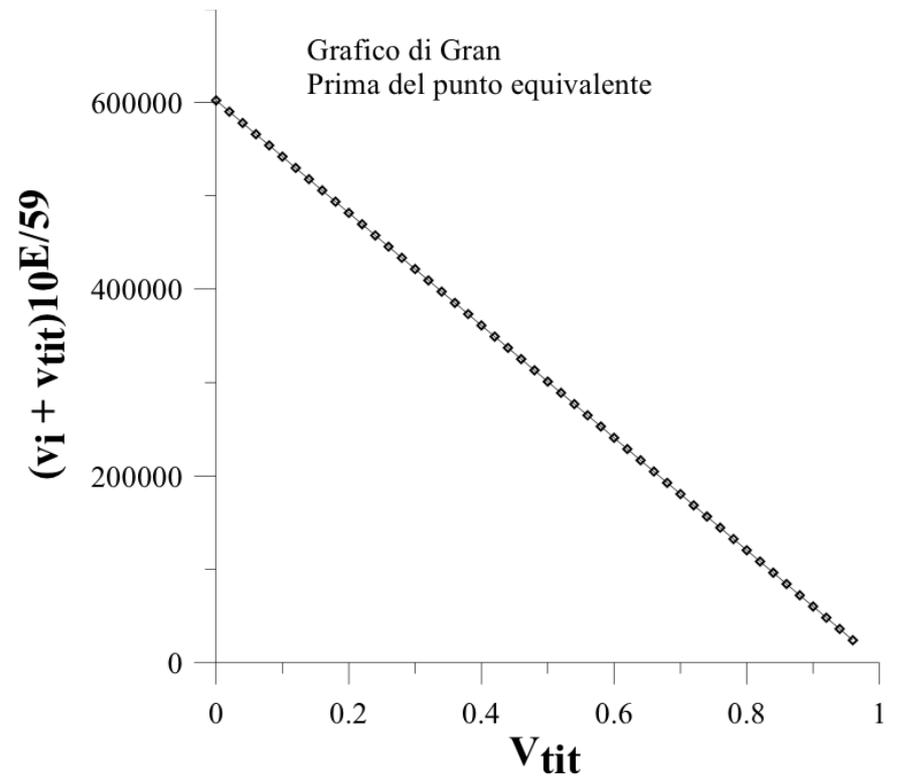
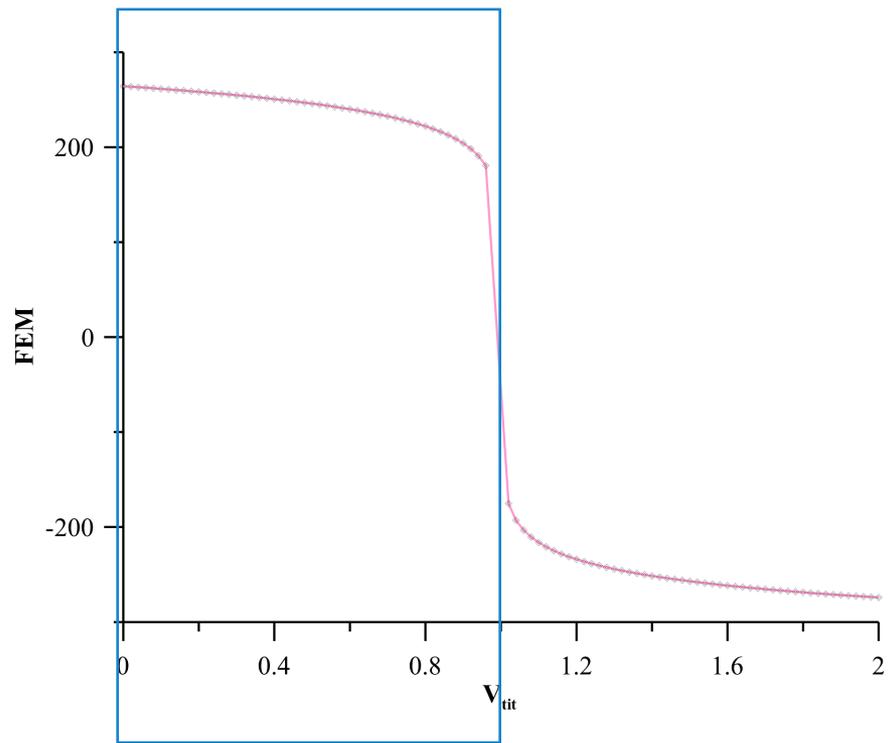


Grafico 1   

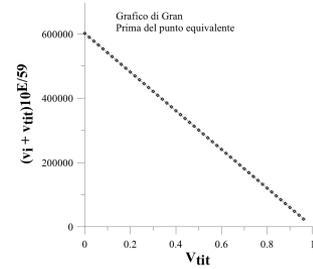
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	v(OH)	E	Y(Gran)									
2	0.01	266.0	32226.8									
3	0.02	265.7	31885.6									
4	0.03	265.4	31544.7									
5	0.04	265.1	31204.1									
5	0.05	264.9	30863.9									
7	0.06	264.6	30524.0									
8	0.07	264.3	30184.5									
9	0.08	264.0	29845.3									
0	0.09	263.7	29506.4									
1	0.1	263.4	29167.9									
2	0.11	263.1	28829.7									
3	0.12	262.8	28491.9									
4	0.13	262.5	28154.3									
5	0.14	262.2	27817.2									
6	0.15	261.9	27480.3									
7	0.16	261.6	27143.8									
8	0.17	261.2	26807.6									
9	0.18	260.9	26471.8									
0	0.19	260.6	26136.3									
1	0.2	260.3	25801.1									
2	0.21	259.9	25466.2									
3	0.22	259.6	25131.7									
4	0.23	259.2	24797.5									
5	0.24	258.9	24463.7									
6	0.25	258.5	24130.2									
7	0.26	258.2	23797.0									
8	0.27	257.8	23464.1									
9	0.28	257.5	23131.6									
0	0.29	257.1	22799.3									
1	0.3	256.7	22467.5									
2	0.31	256.3	22135.9									
3	0.32	256.0	21804.7									



Metodo di Gran



Metodo di Gran



$$(v^0 + v_{OH}) 10^{\frac{E}{59}} = 10^{\frac{E^0}{59}} \times C_H v^0 - 10^{\frac{E^0}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$$

The equation is annotated with colored circles and thought bubbles: a blue bubble 'y' points to the left side; a green bubble 'a' points to the first term on the right; a red bubble 'b' points to the second term on the right; and a yellow bubble 'x' points to the v_{OH} term.

Intercetta all'origine di tale retta è

$$a = 10^{\frac{E^0}{59}} \times C_H v^0$$

Pendenza

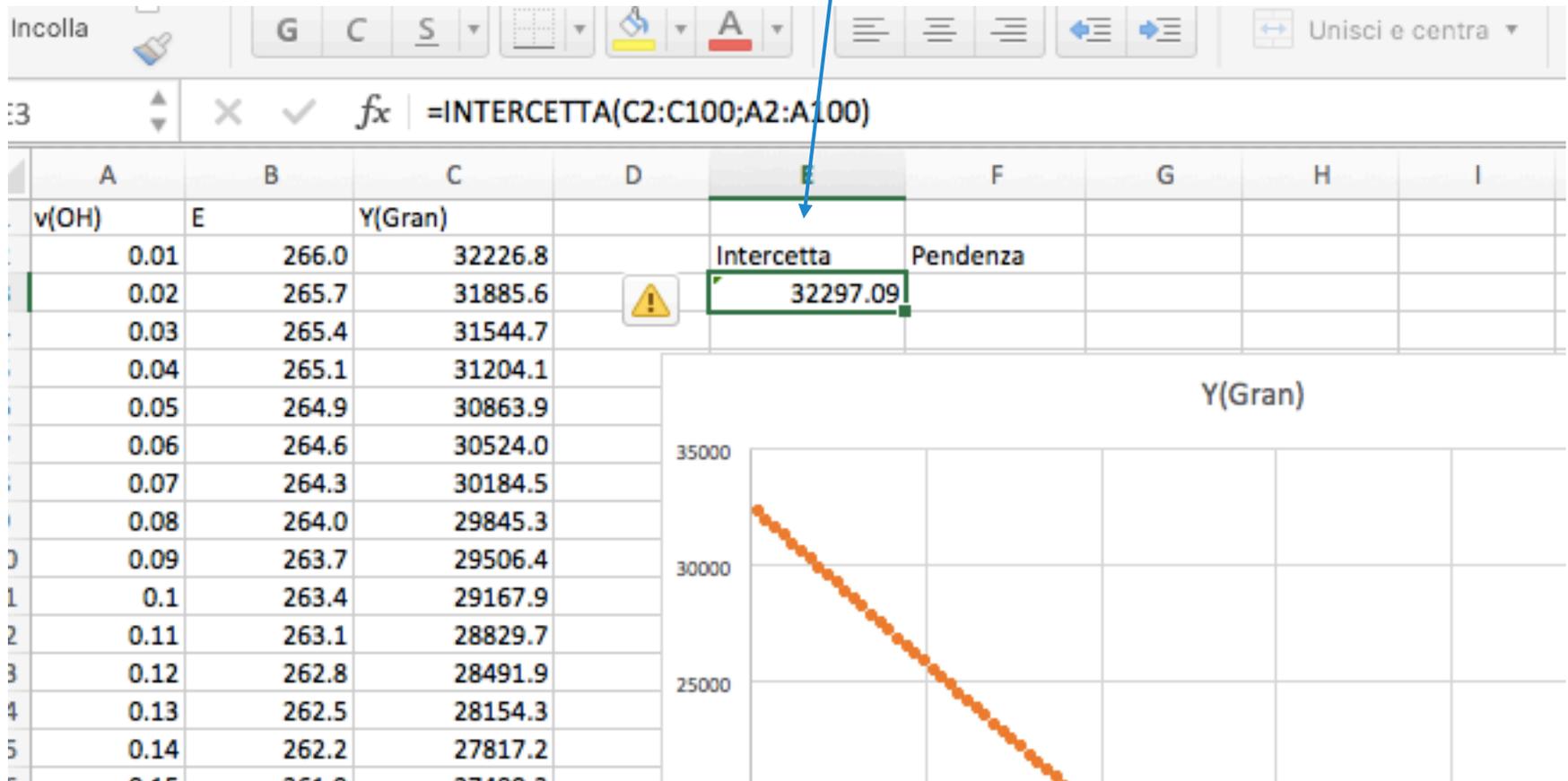
$$b = -10^{\frac{E^0}{59}} \times C_{OH}$$

$$-\frac{b}{C_{OH}} = 10^{\frac{E^0}{59}}$$

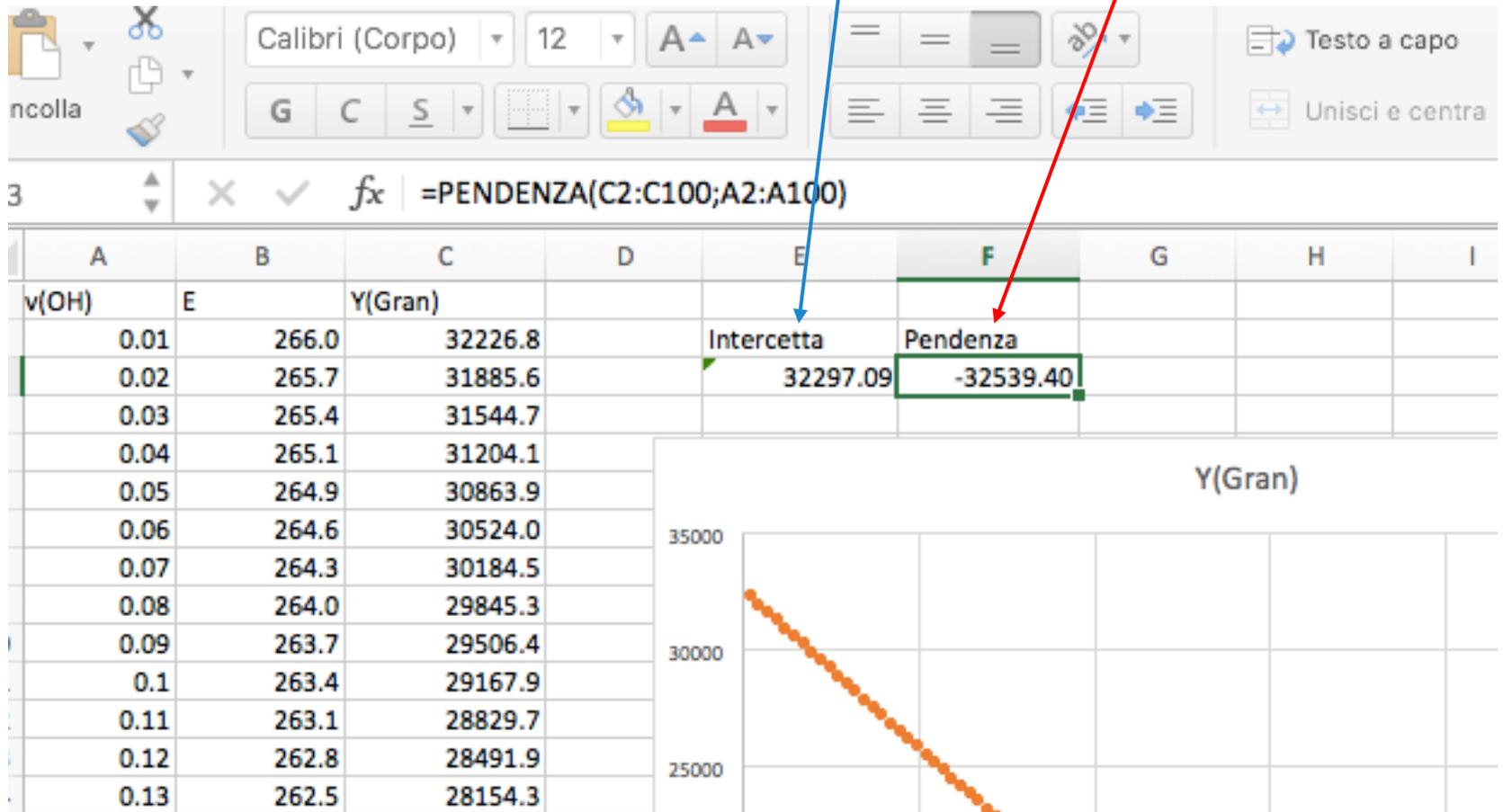
Potenziale standard dell'elettrodo

$$E^0 = 59 \times \log \left(\frac{-b}{C_{OH}} \right)$$

$$(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}} = 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_H v^o - 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$$



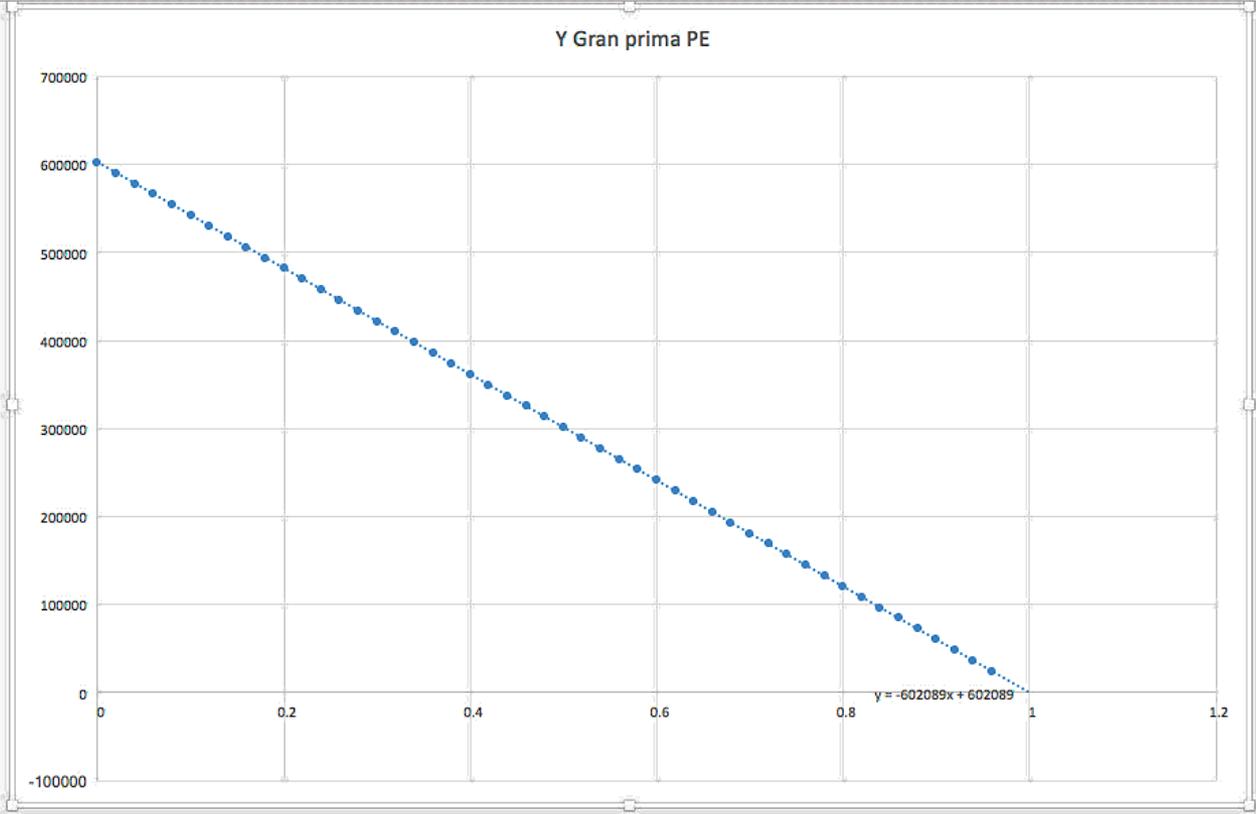
$$(v^o + v_{OH})10^{\frac{E}{59}} = 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_H v^o - 10^{\frac{E^o}{59}} \times C_{OH} v_{OH}$$



Struttura grafico

Aggiungi elemento grafico | Layout veloce | Cambia colori

Scambia righe/colonne | Selezione dati | Cambia tipo di grafico | Sposta grafico



Formato linea di tendenza

Opzioni linea di tendenza

- Esponenziale
- Lineare
- Logaritmica
- Polinomiale
- Potenza
- Media mobile

Nome linea di tendenza

- Automatica
- Personalizzata

Previsione

Futura: 0.0 periodi

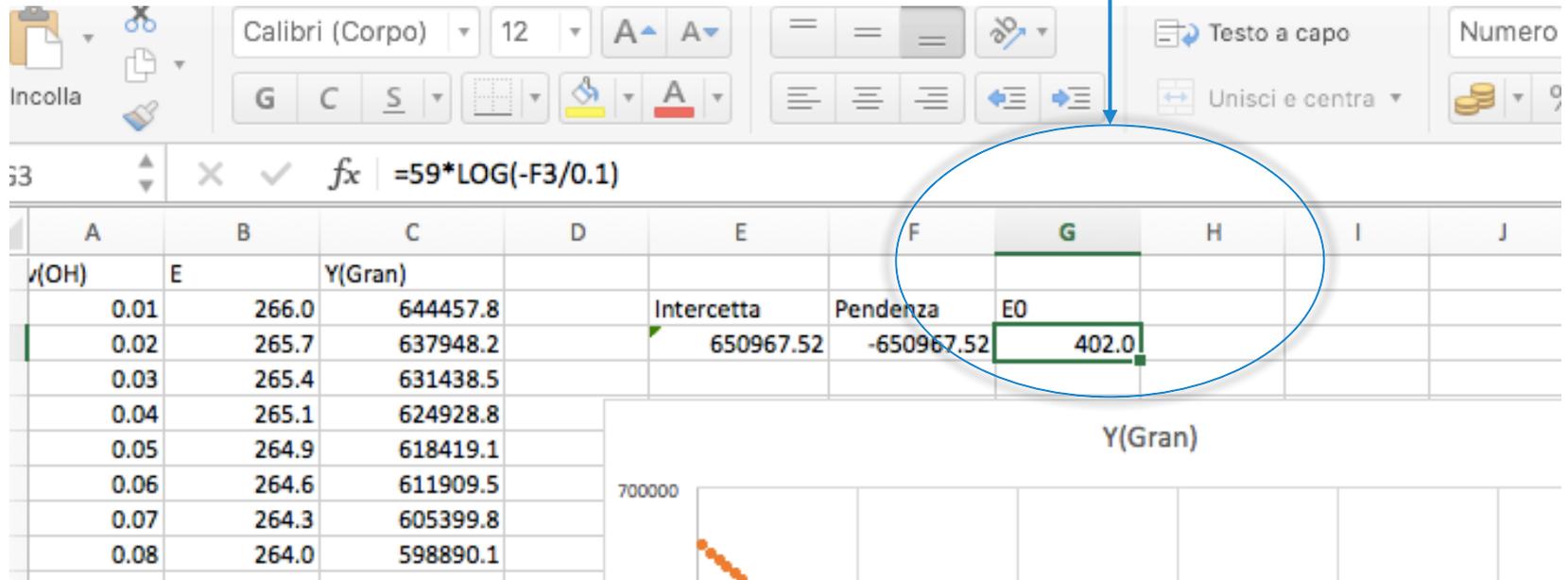
Retrospectiva: 0.0 periodi

Imposta intercetta

Visualizza l'equazione sul grafico

Visualizza il valore R quadrato sul grafico

$$E^0 = 59 \times \log \left(\frac{-b}{C_{OH}} \right)$$



Metodo di Gran

Dopo il punto equivalente vale la relazione

$$[OH^-] = \frac{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}{v^0 + v_{OH}}$$

da cui

$$[H^+] = K_w \times \frac{(v^0 + v_{OH})}{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}$$

Equazione di Nerst


$$[H^+] = 10^{\frac{E-E^0}{59}}$$

Come nel caso del primo tratto, si eguagliano i termini $[H^+]$

$$10^{\frac{E-E^0}{59}} = K_w \times \frac{(v^0 + v_{OH})}{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}$$

Metodo di Gran

$$10^{\frac{E-E^0}{59}} = K_w \times \frac{(v^0 + v_{OH})}{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}$$

Invertendo l'equazione, si ottiene

$$10^{\frac{-E}{59}} \times 10^{\frac{E^0}{59}} = \frac{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}{K_w(v^0 + v_{OH})}$$

Moltiplicando ambo i membri per $(v^0 + v_{OH})$ e dividendo per $10^{\frac{E^0}{59}}$, si ottiene

$$(v^0 + v_{OH}) \times 10^{\frac{-E}{59}} = 10^{\frac{-E^0}{59}} \frac{C_{OH}v_{OH} - C_H v^0}{K_w}$$

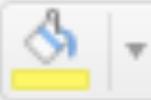
Metodo di Gran

$$(v^o + v_{OH}) \times 10^{\frac{-E}{59}} = 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}v_{OH} - C_H v^o}{K_w}$$

Svolgendo l'equazione, si ha

The diagram illustrates the expansion of the equation from the previous slide. The original equation is enclosed in a blue oval labeled 'y'. It is then expanded into two terms: the first term, $10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{-C_H v^o}{K_w}$, is enclosed in a green oval labeled 'a'; the second term, $10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}}{K_w} \times v_{OH}$, is enclosed in a red oval labeled 'b'. The variable v_{OH} in the second term is further highlighted by a yellow oval labeled 'x'.

$$(v^o + v_{OH}) \times 10^{\frac{-E}{59}} = 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{-C_H v^o}{K_w} + 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}}{K_w} \times v_{OH}$$

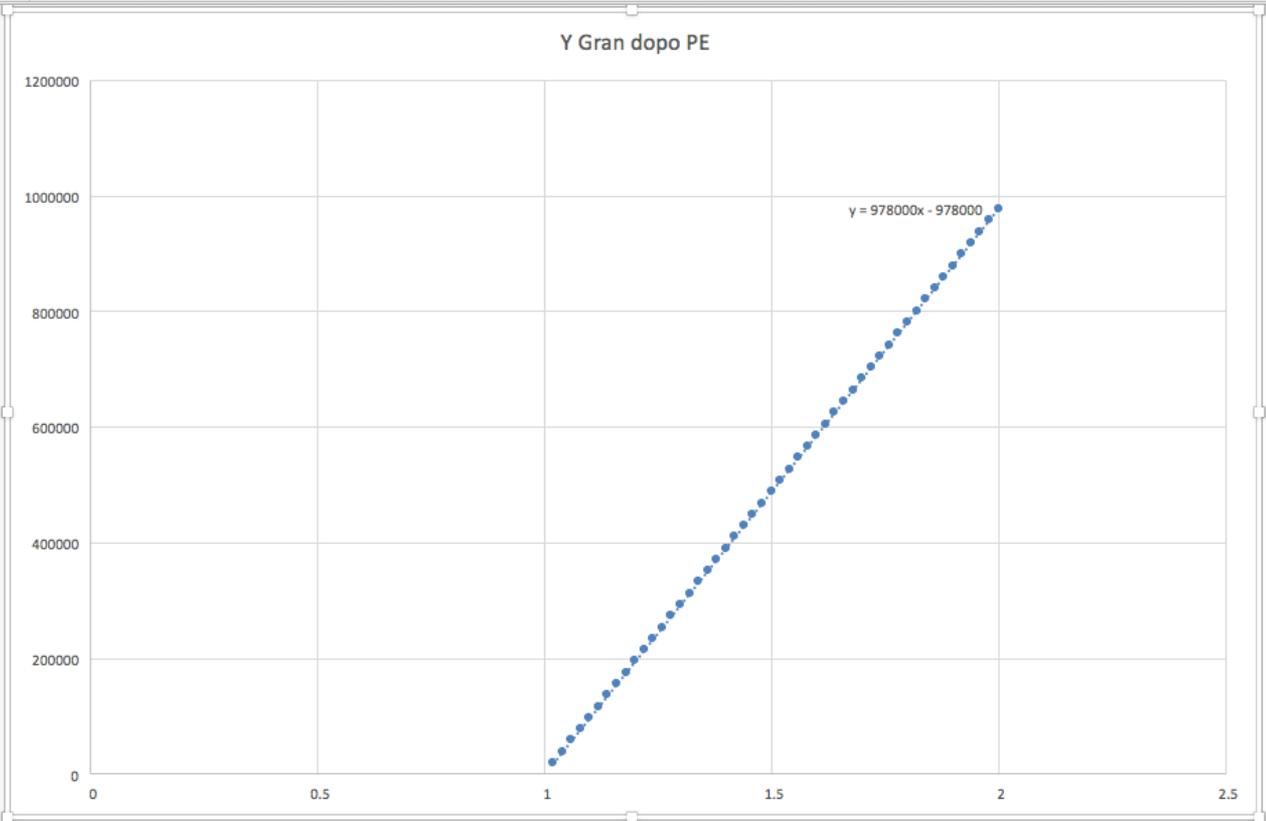
Incolla     

C102   f_x | $= (20 + A102) * 10^{(-B102/59)}$

	A	B	C	D	E
7	0.96	182.6	26038.7		
8	0.97	175.2	19529.0		
9	0.98	164.8	13019.4		
0	0.99	147.0	6509.7		
1	1				
2	1.01	-155.41	9045.7		
3	1.02	-173.16			
4	1.03	-183.53			

Aggiungi elemento grafico Layout veloce Cambia colori

Scambia righe/colonne Seleziona dati Cambia tipo di grafico Sposta grafico



Formato linea di tendenza

Opzioni linea di tendenza

- Esponenziale
- Lineare
- Logaritmica
- Polinomiale Grado: []
- Potenza
- Media mobile Periodo: []

Nome linea di tendenza

- Automatica Lineare (Y Gran dopo PE)
- Personalizzata []

Previsione

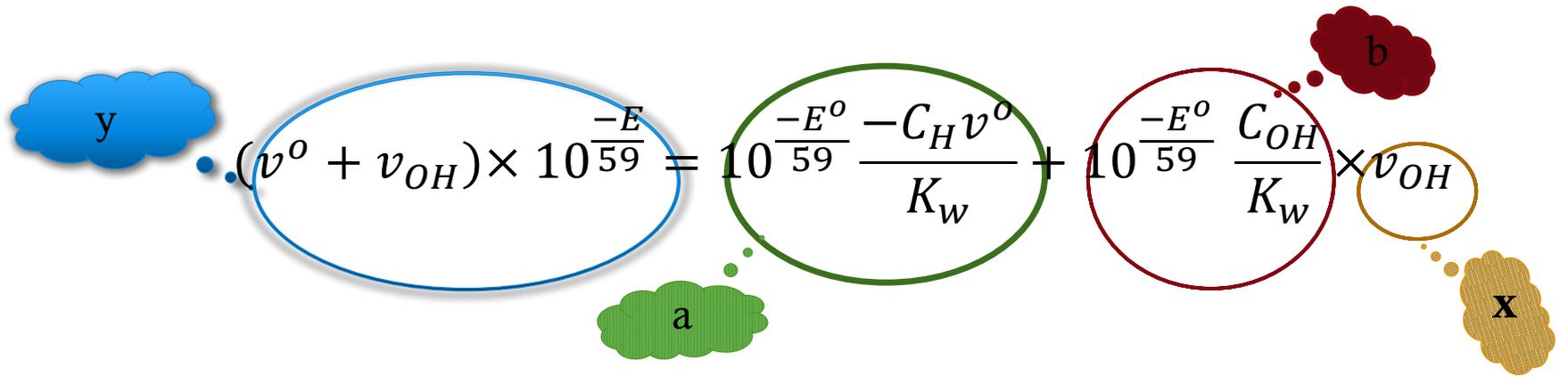
Futura [0.0] periodi

Retrospettiva [0.0] periodi

Imposta intercetta [0.0]

Visualizza l'equazione sul grafico

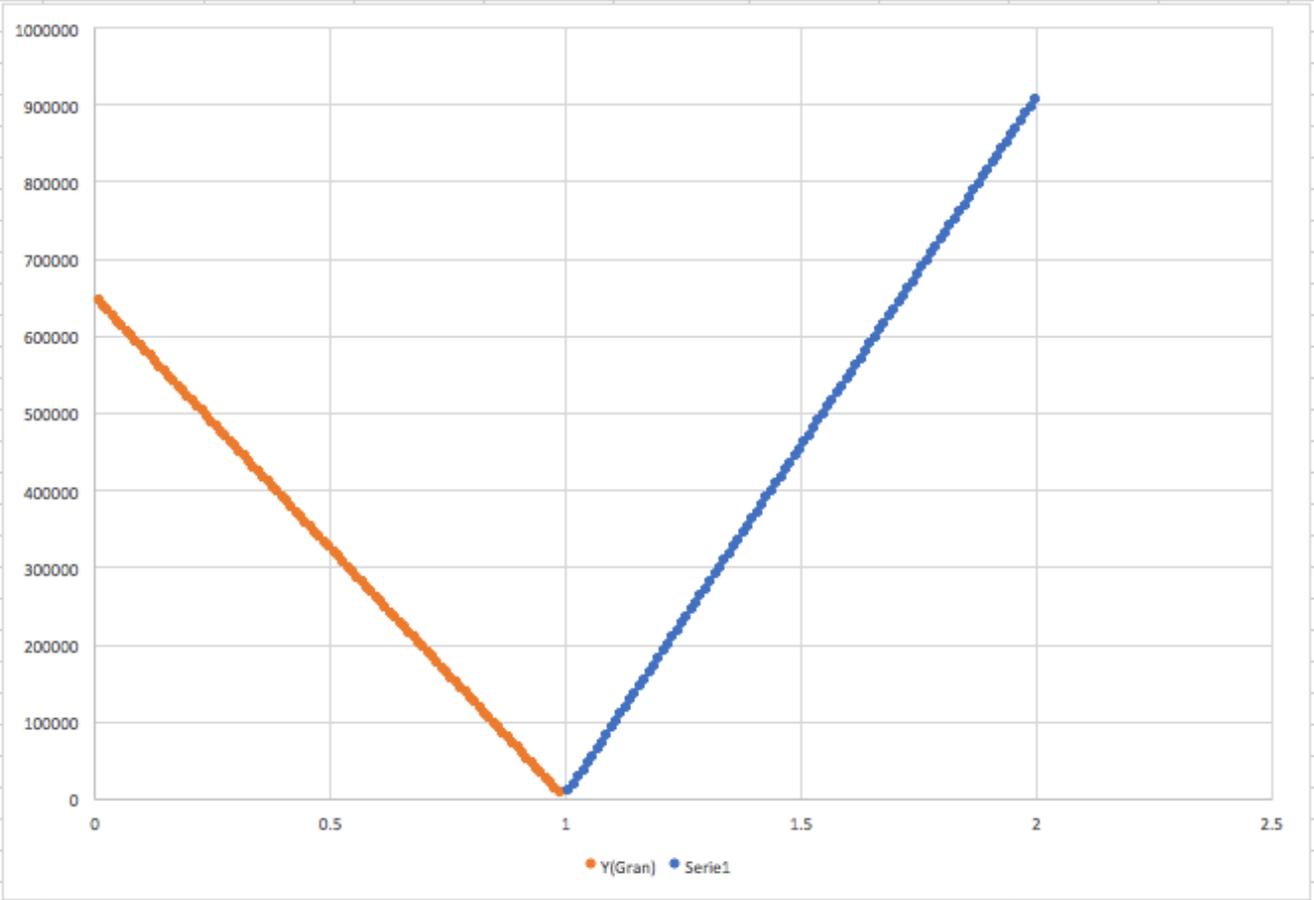
Visualizza il valore R quadrato sul grafico



D6 f_x

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	OH)	E	Y(Gran)			Acido				Basico				
2	0.01	266.0	644457.8		Intercetta	Pendenza	E0		Intercetta	Pendenza				
3	0.02	265.7	637948.2		650967.52	-650967.52	402.0		-904566.9	904566.9				

4	0.03	265.4	631438.5
5	0.04	265.1	624928.8
6	0.05	264.9	618419.1
7	0.06	264.6	611909.5
8	0.07	264.3	605399.8
9	0.08	264.0	598890.1
0	0.09	263.7	592380.4
1	0.1	263.4	585870.8
2	0.11	263.1	579361.1
3	0.12	262.8	572851.4
4	0.13	262.5	566341.7
5	0.14	262.2	559832.1
6	0.15	261.9	553322.4
7	0.16	261.6	546812.7
8	0.17	261.2	540303.0
9	0.18	260.9	533793.4
0	0.19	260.6	527283.7
1	0.2	260.3	520774.0
2	0.21	259.9	514264.3
3	0.22	259.6	507754.7
4	0.23	259.2	501245.0
5	0.24	258.9	494735.3
6	0.25	258.5	488225.6
7	0.26	258.2	481716.0
8	0.27	257.8	475206.3
9	0.28	257.5	468696.6
0	0.29	257.1	462186.9
1	0.3	256.7	455677.3
2	0.31	256.3	449167.6
3	0.32	256.0	442657.9
4	0.33	255.6	436148.2



y

$$(v^o + v_{OH}) \times 10^{\frac{-E}{59}}$$

$$10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{-C_H v^o}{K_W}$$

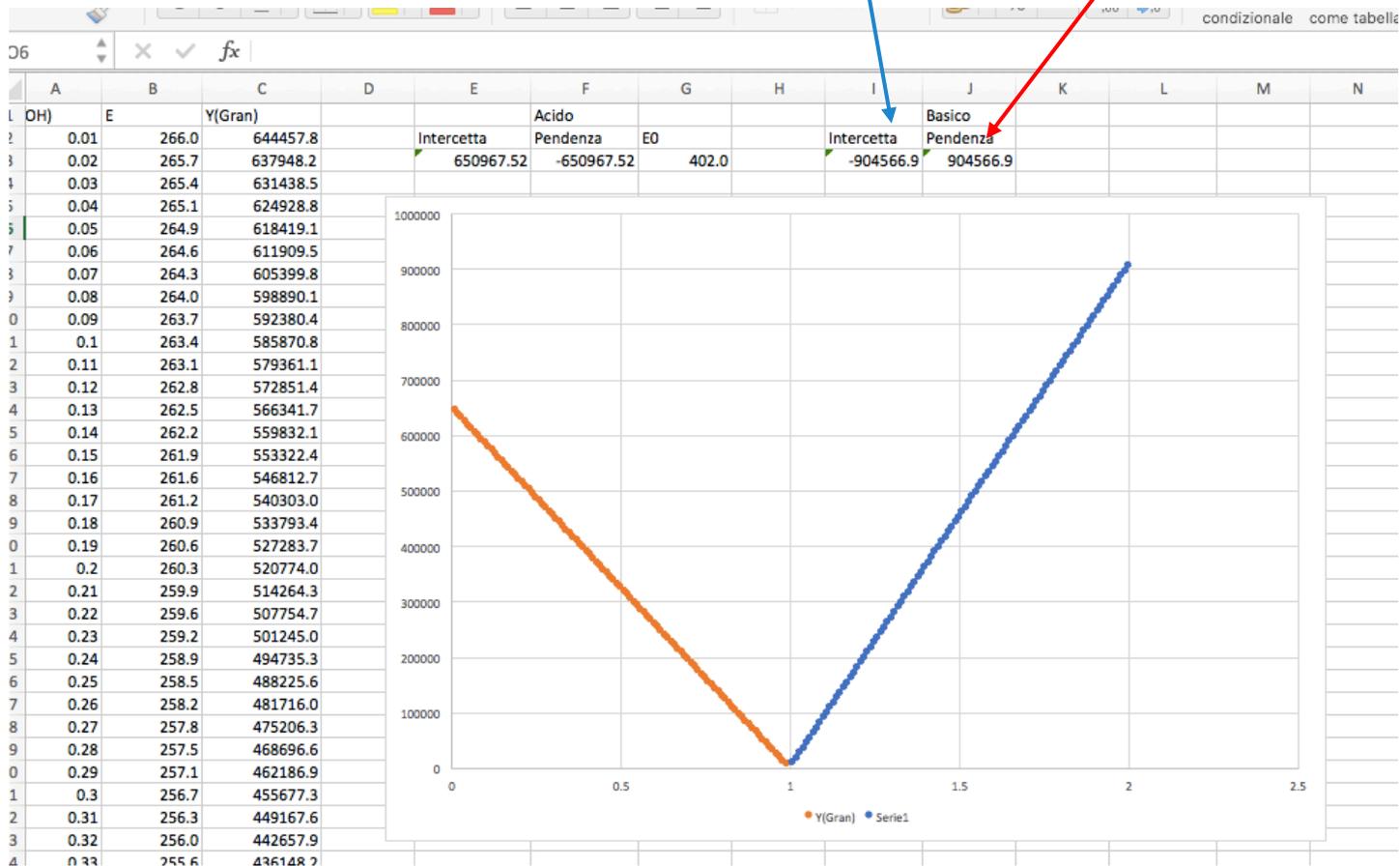
$$+ 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}}{K_W} \times v_{OH}$$

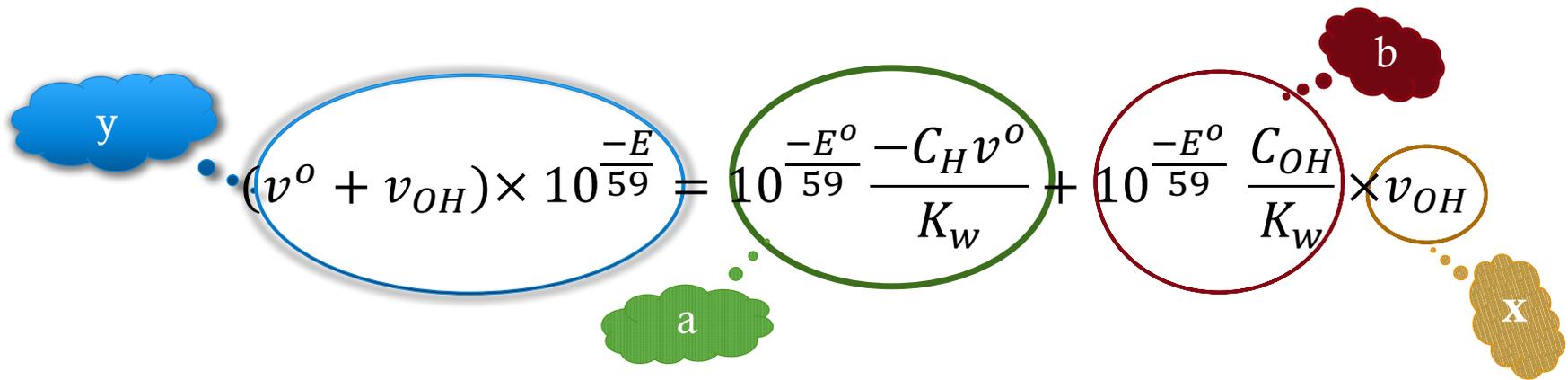
a

b

x

x





Noti a o b si ricava la K_w

$$b = 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}}{K_w}$$

$$K_w = 10^{\frac{-E^o}{59}} \frac{C_{OH}}{b}$$

$$-\text{Log}(K_w) = \frac{E^o}{59} - \text{Log}\left(\frac{C_{OH}}{b}\right)$$

Calibri (Corpo) 12 A A

G C S

Testo a capo

Unisci e centra

Generale

000

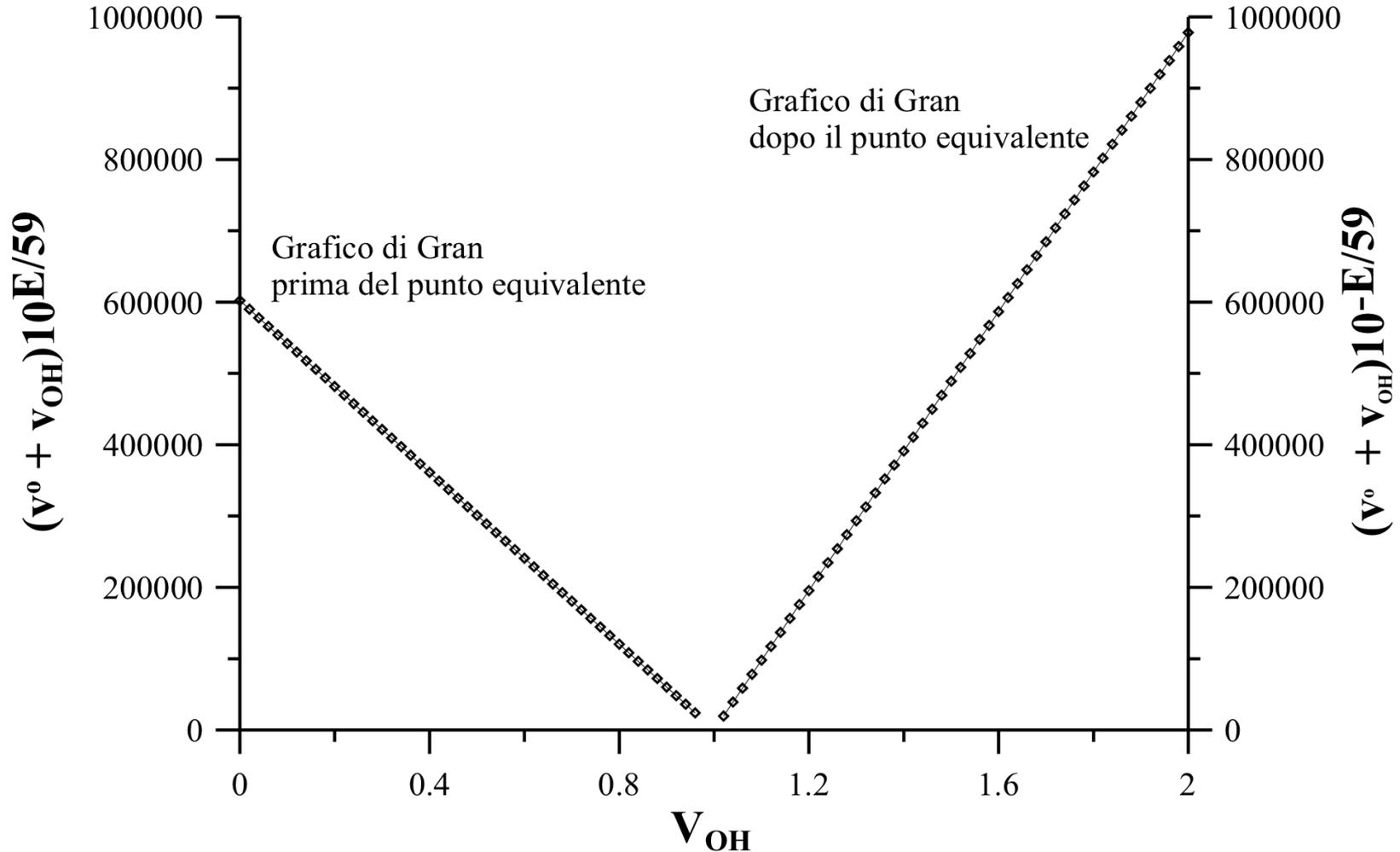
Formattazio
condizional

f_x | $=(402/59)-\text{LOG}(0.1/J3)$

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	Y(Gran)			Acido				Basico			
266.0	644457.8		Intercetta	Pendenza	E0		Intercetta	Pendenza		pKw	
265.7	637948.2		650967.52	-650967.52	402.0		-904566.9	904566.9		13.77	
265.4	631438.5										
265.1	624928.8										
264.9	618419.1										
264.6	611909.5										
264.3	605399.8										
264.0	598890.1										
263.7	592380.4										
263.4	585870.8										
263.1	579361.1										
262.8	572851.4										
262.5	566341.7										
262.2	559832.1										
261.9	553322.4										
261.6	546812.7										
261.2	540303.0										
260.9	533793.4										



Metodo di Gran



Gran Plot

