

Università degli Studi  
di Napoli Parthenope

# Chimica elettroanalitica

a.a. 2023-2024



# INDICE

Introduzione e cenni storici

Principi dell'elettrochimica

Tipi di celle elettrochimiche

Correnti nelle celle

Potenziali elettrodi

Equazione di Nernst

La pila

Calcolo dei potenziali delle celle

Determinazione sperimentale dei potenziali standard

Calcolo costanti delle redox

Costruzione curva di titolazione redox

Indicatori di ossido-riduzione

Reagenti ausiliari

Applicazione dei riducenti standard

Applicazione degli ossidanti standard

Ossidanti forti

Rilevamento punti finali titolazioni

Preparazione delle soluzioni standard

Karl Fischer

Casi studio

# INTRODUZIONE



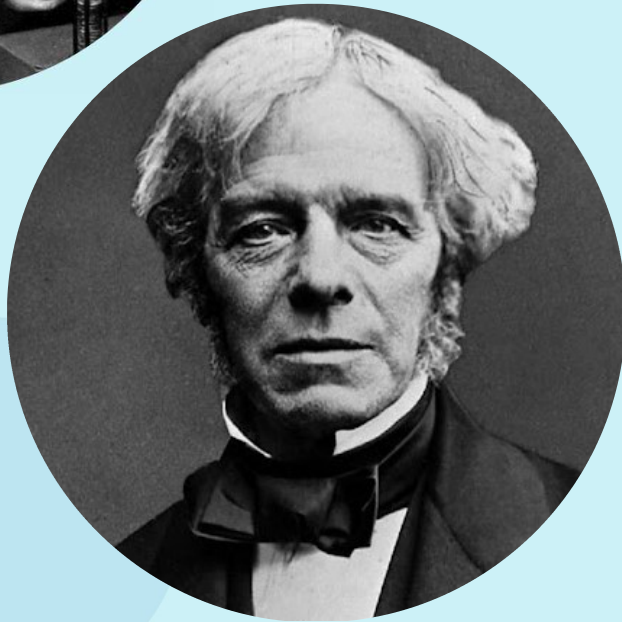
La **chimica elettroanalitica** (o **elettrochimica analitica**) è la branca della chimica analitica che impiega metodi elettrochimici per rilevare la natura e la concentrazione di specie chimiche in soluzione che si basano su proprietà elettriche di una soluzione dell'analita quando è inserita in una cella elettrochimica.



Le tecniche analitiche elettrochimiche presentano il vantaggio di essere specifiche nei confronti di particolari stati di ossidazione di un elemento.



Nelle tecniche elettroanalitiche di norma ciò che si misura è l'attività piuttosto che la concentrazione.



## CENNI STORICI

- L'elettrochimica come campo scientifico è stato formalmente sviluppato nel corso del XVIII e XIX secolo.
- Uno dei punti fondamentali nello sviluppo dell'elettrochimica è stata l'opera di Alessandro Volta nel XVIII secolo.
- Successivamente, Michael Faraday ha compiuto importanti scoperte nell'elettrochimica.

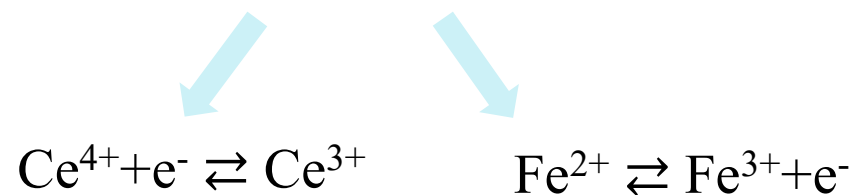
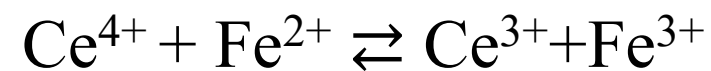


# PRINCIPI DELL'ELETTROCHIMICA



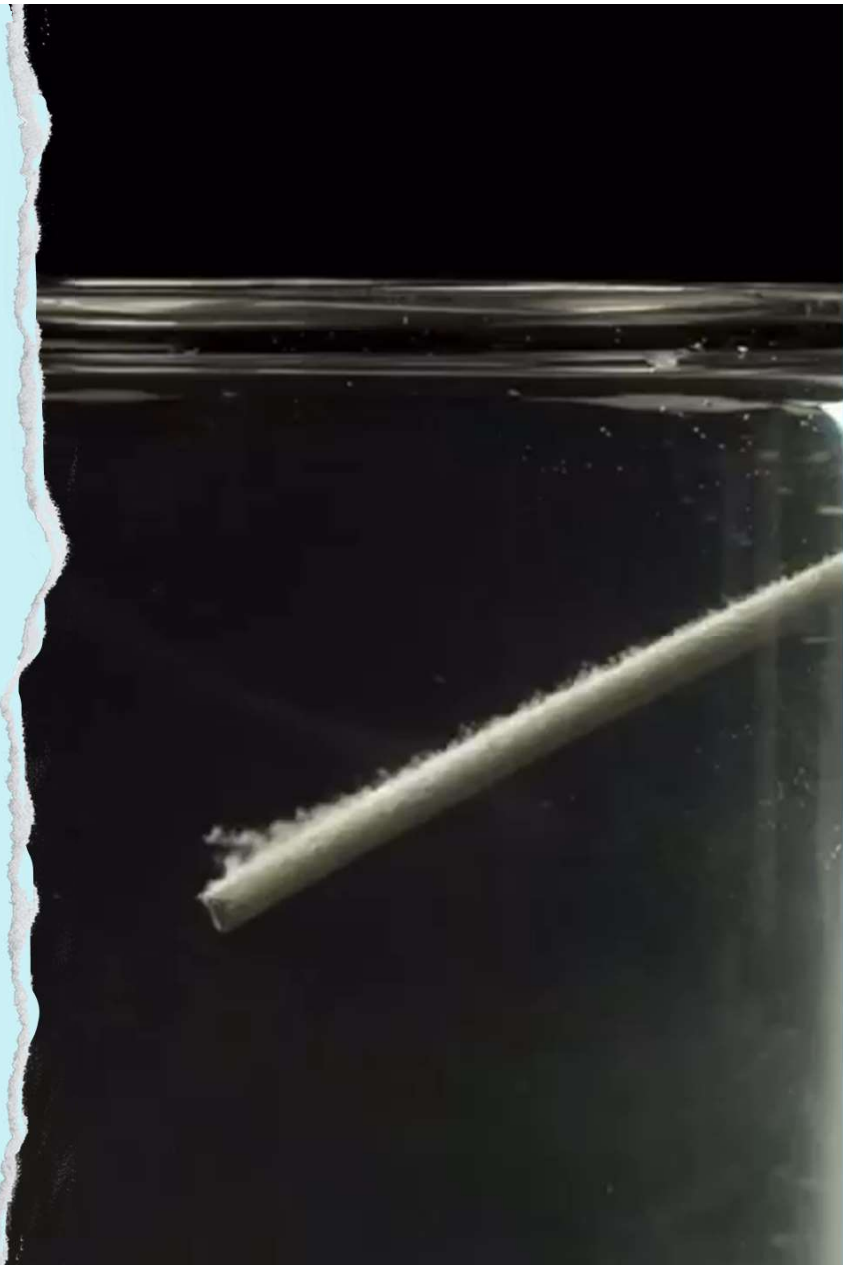
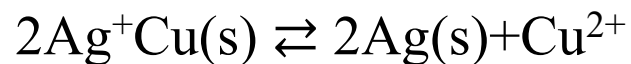
Nell'elettrochimica, le reazioni di ossido-riduzione sono fondamentali e coinvolgono il trasferimento di elettroni tra specie chimiche.

La reazione è descritta dall'equazione:

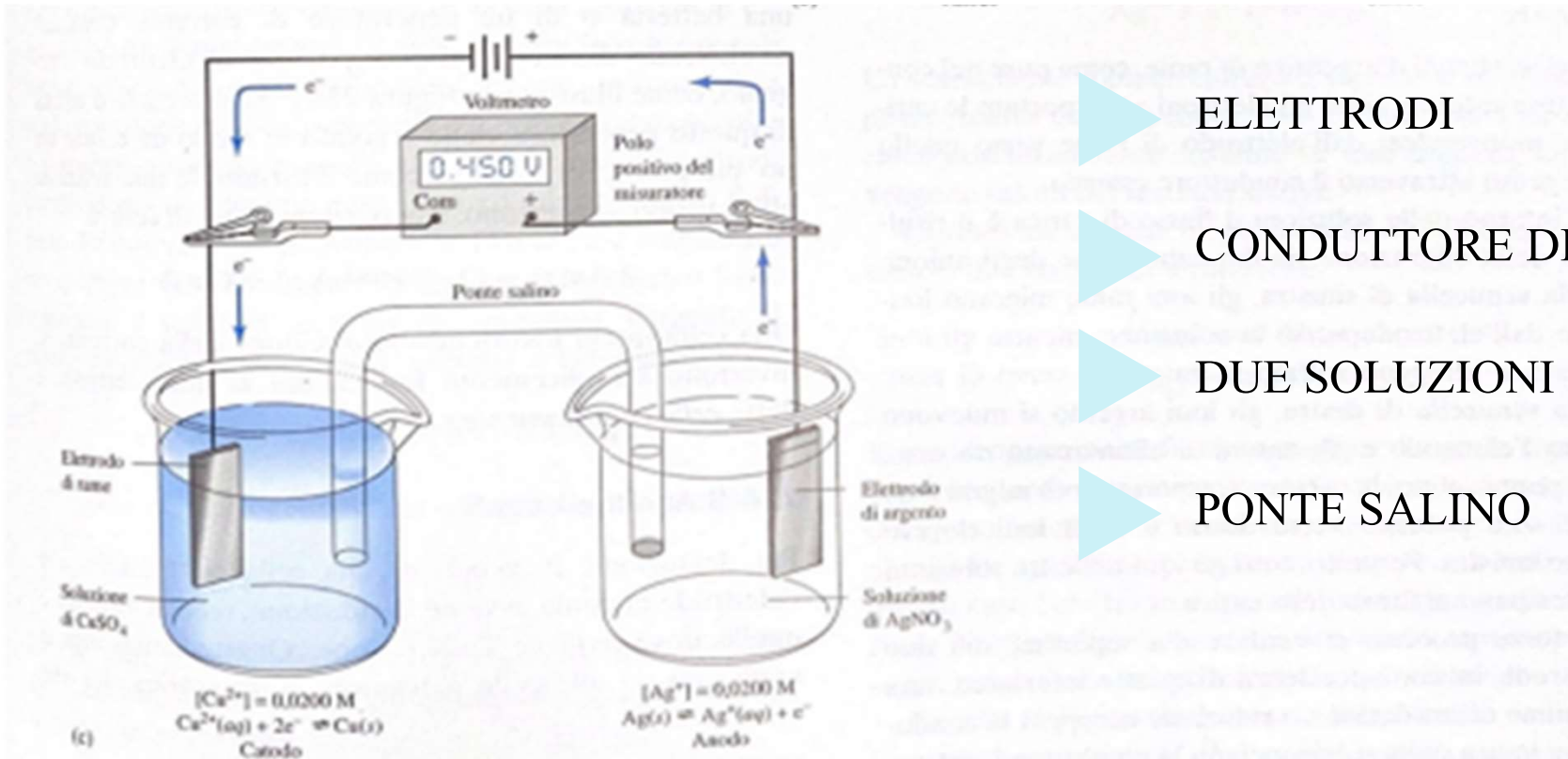


Le reazioni redox possono essere condotte in due modi: nel primo la reazione viene eseguita per contatto diretto tra ossidante e riducente in un opportuno contenitore. Nel secondo, la reazione viene condotta in una cella elettrochimica in cui i reagenti non vengono a contatto diretto l'uno con l'altro.

Un esempio di contatto diretto è "l'albero d'argento"

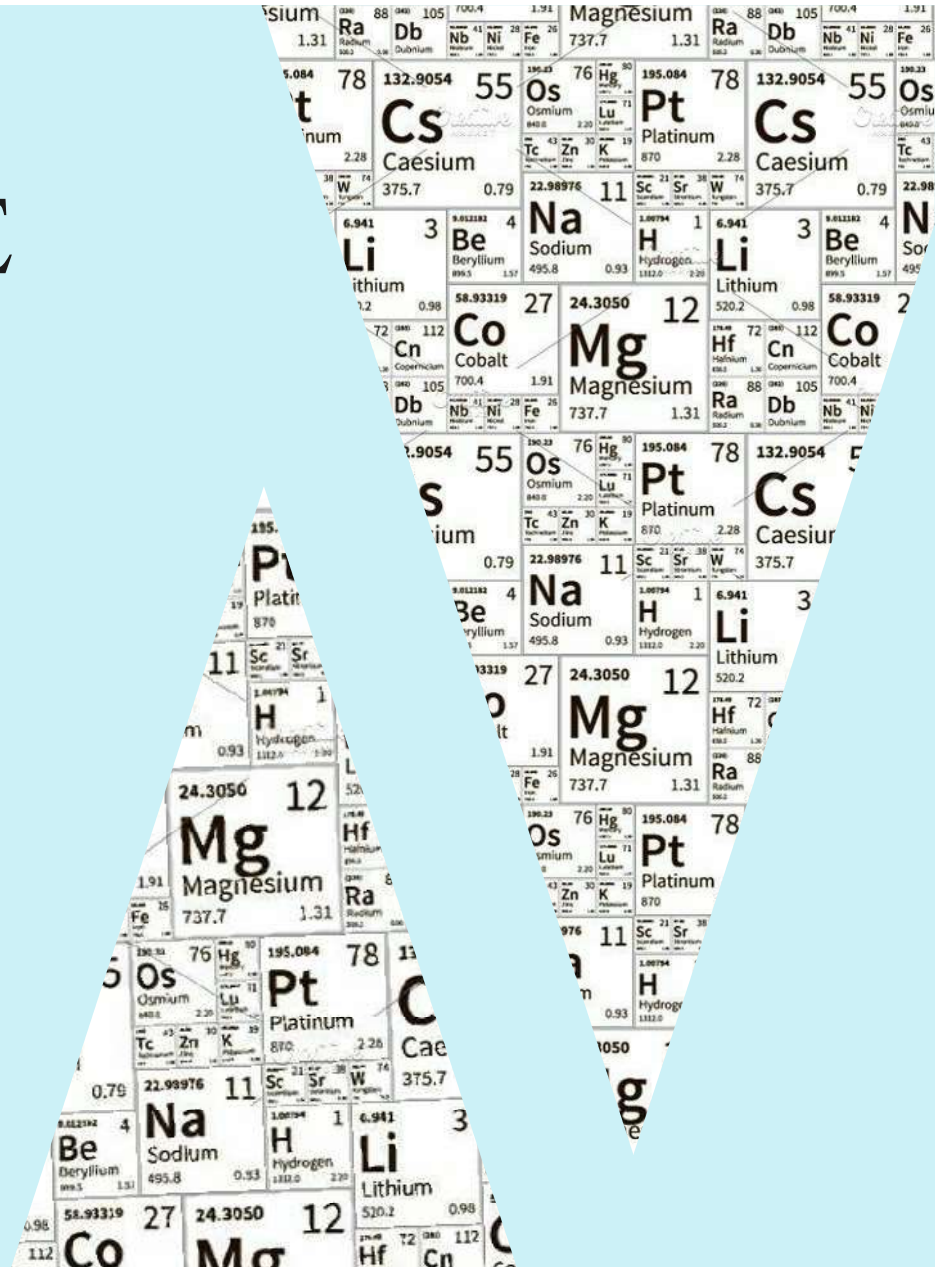


# CELLE ELETTROCHIMICHE



# DIVERSI TIPI DI CELLE ELETTROCHIMICHE

- Celle elettrochimiche reversibili
- Celle elettrochimiche irreversibili
- Cella galvanica
- Cella elettrolitica
- Celle a combustibile
- Celle fotovoltaiche
- Cella a giunzione liquida
- Cella galvanica senza giunzione liquida







## **Celle elettrochimiche reversibili**

**Sono dispositivi in cui la reazione elettrochimica può avvenire in entrambe le direzioni con la stessa facilità. Sono considerati modelli ideali e sono utilizzati in laboratorio**

## **Celle elettrochimiche irreversibili**

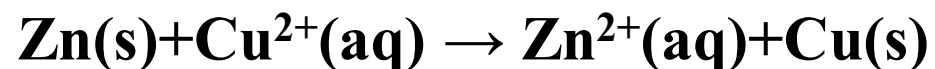
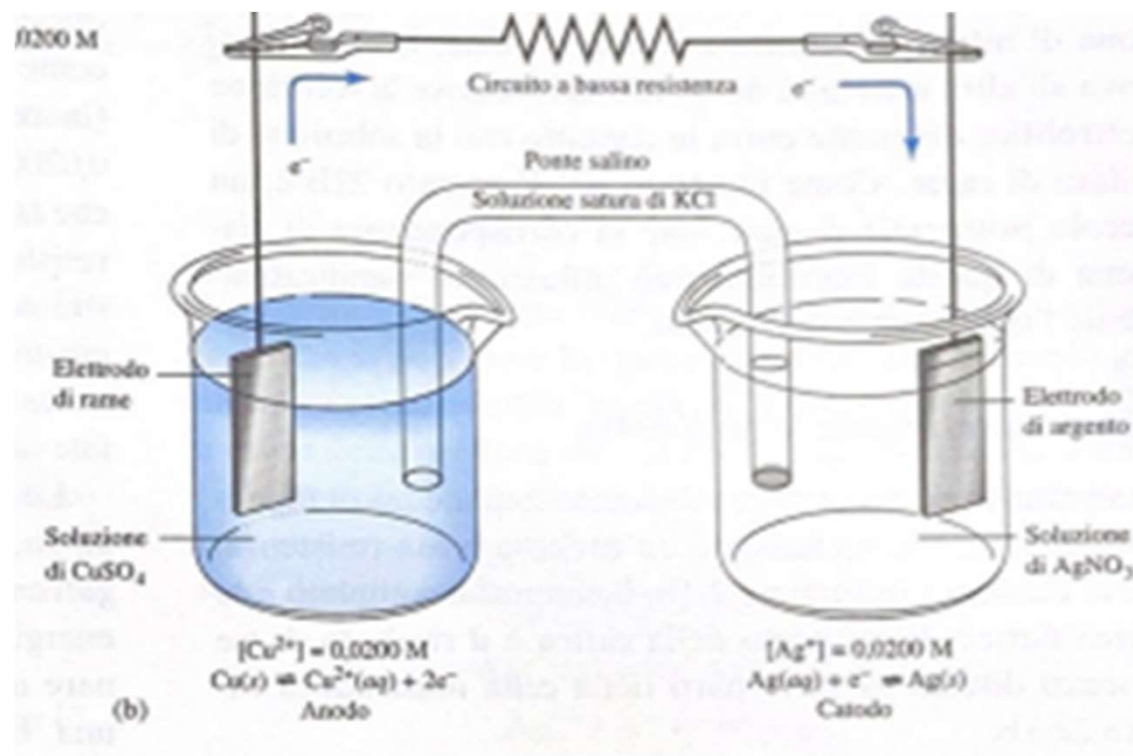
**Sono dispositivi in cui la reazione elettrochimica non può avvenire in entrambe le direzioni con la stessa facilità. Sono comuni nelle applicazioni pratiche e industriali**



# CELLA GALVANICA

È un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica attraverso una reazione redox spontanea.

Un esempio comune di cella galvanica è la pila di Daniel.



Di seguito alcuni dei concetti matematici fondamentali coinvolti nello studio della pila di Daniel

1.

## **Equazione di potenziale di cella**

L'equazione di potenziale di cella combina i potenziali standard degli elettrodi coinvolti nella reazione di ossido-riduzione.

Per la pila di Daniel, gli elettrodi coinvolti sono di zinco e rame.

2.

## Legge di Ohm

La legge di Ohm è applicabile anche alla pila di Daniel quando viene collegata al circuito esterno per generare corrente

$$\mathbf{I} = \frac{\Delta V}{R}$$

3.

### **Equazione di conservazione della carica**

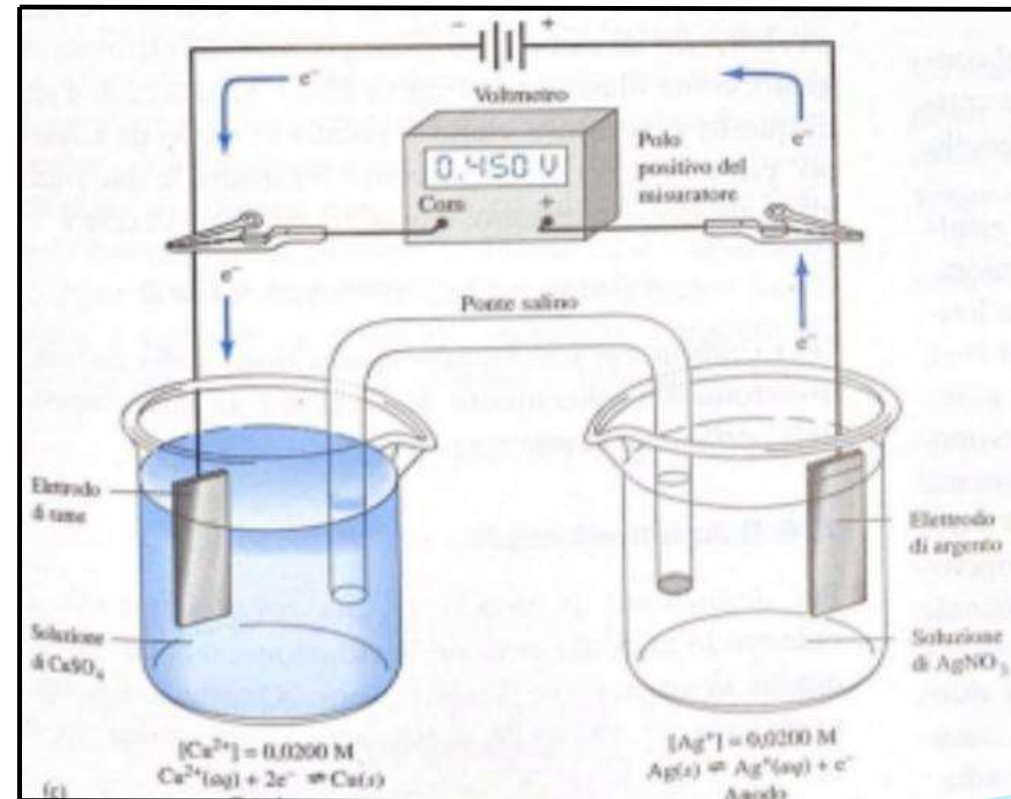
“ La quantità di carica che fluisce attraverso il circuito esterno della pila di Daniel è uguale alla quantità di carica che viene trasferita attraverso la reazione elettrochimica all'interno della cella”

$$\mathbf{Q \text{ reagenti} = Q \text{ prodotti}}$$

# CELLA ELETTROLITICA

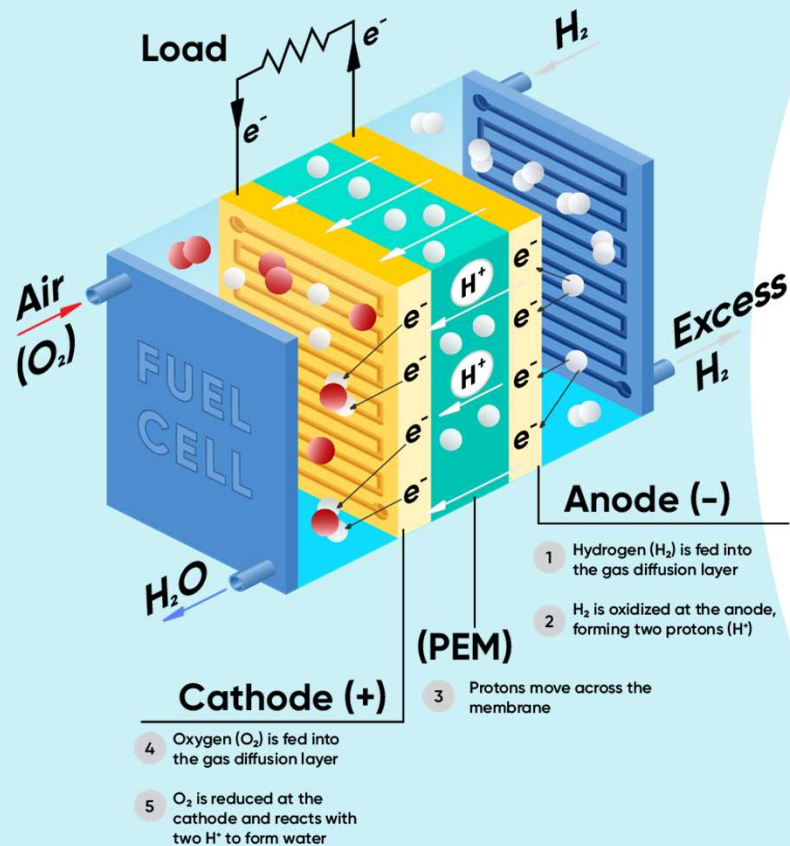
È un dispositivo che converte energia elettrica in energia chimica attraverso una reazione redox non spontanea.

Richiede un'alimentazione esterna ed è utilizzata per scopi come l'elettrolisi.

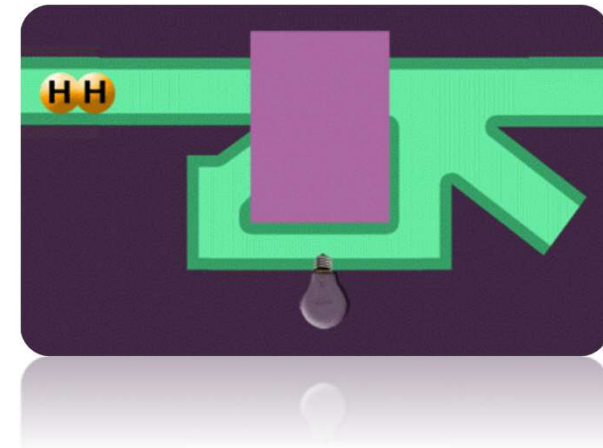




# CELLA A COMBUSTIBILE

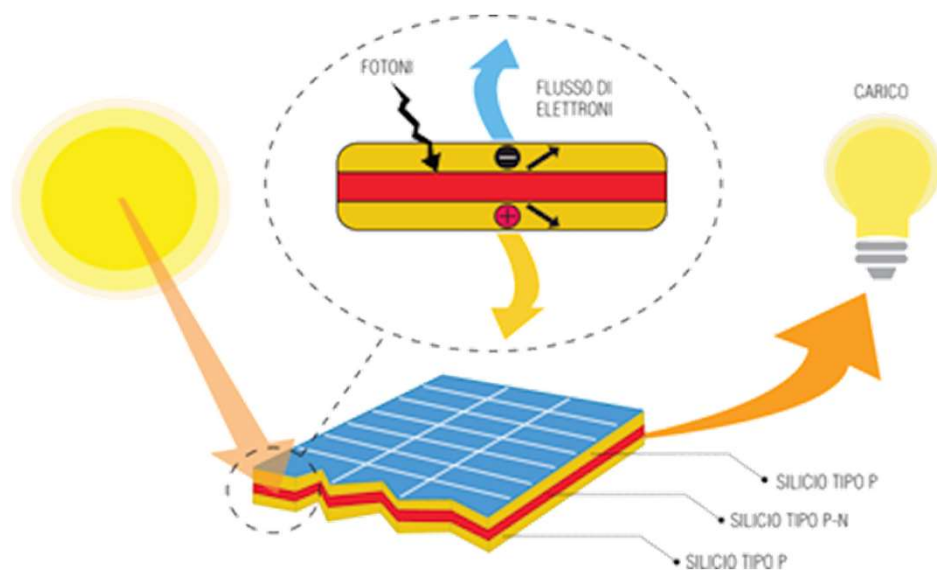


Convertono l'energia chimica del combustibile in energia elettrica. Sono considerate una promettente fonte di energia rinnovabile per il futuro.



# CELLA FOTOVOLTAICA

Questo tipo di cella converte l'energia solare in energia elettrica sfruttando il principio dell'effetto fotovoltaico.

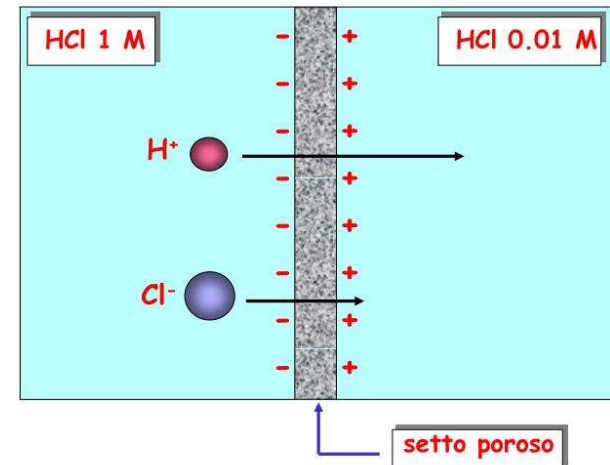


# CELLA ELETTROCHIMICA

## A GIUNZIONE LIQUIDA

Una giunzione liquida è una regione in cui due soluzioni elettrolitiche diverse si mescolano. Viene spesso utilizzata nei sensori di pH e nelle celle elettrochimiche per facilitare il flusso di ioni tra le soluzioni senza mescolarle direttamente.

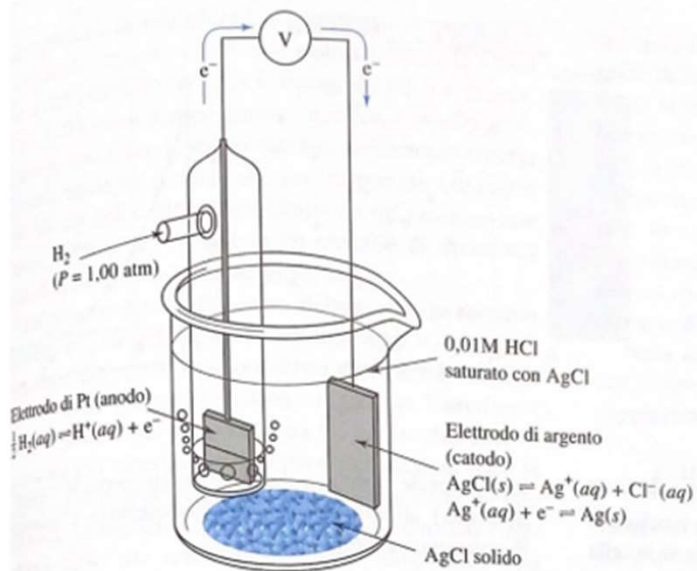
Potenziale di giunzione liquida  $E_j$



Questo piccolo valore di potenziale può essere minimizzato interponendo una soluzione concentrata (ponte salino) di un opportuno elettrolita (di solito KCl).

# CELLA ELETTROCHIMICA

## SENZA GIUNZIONE LIQUIDA



È una cella in cui gli elettrodi condividono un comune elettrolita e si elimina l'effetto dei potenziali di giunzione



## Pillole di nomenclatura

I chimici usano una notazione scientifica per descrivere le celle elettrochimiche:



comparto anodico

comparto catodico

Regola del (+) a destra: quando si misura il potenziale di cella, si collega il conduttore positivo con l'elettrodo a destra della cella.

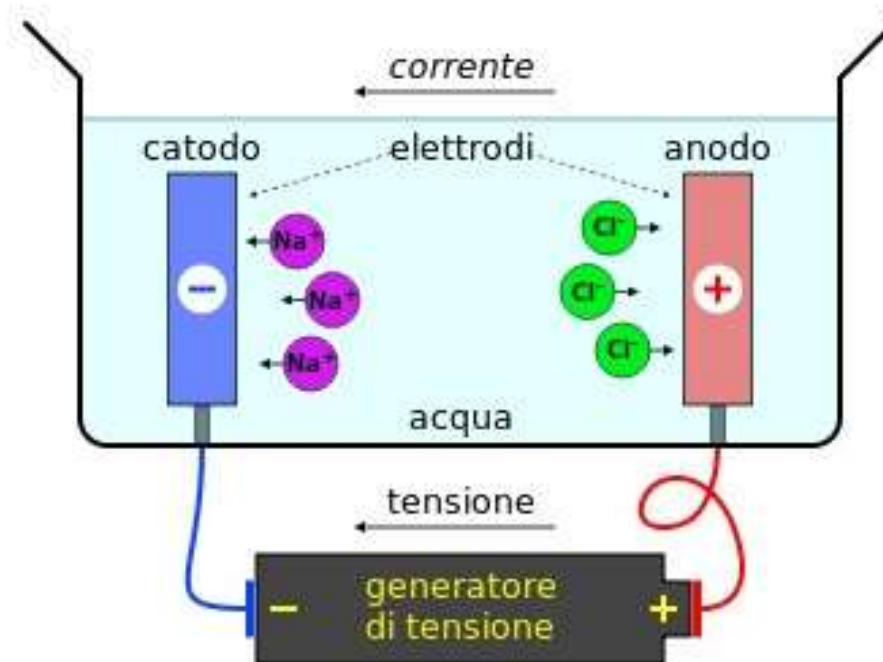


# Correnti nelle celle elettrochimiche

Le correnti in una cella elettrochimica sono il flusso di carica elettrica che si verifica attraverso il circuito esterno quando avviene una reazione di ossido-riduzione.

Il trasporto della carica è il risultato di tre processi:

- 1- gli elettroni trasportano le cariche dall'elettrodo di rame verso quello d'argento attraverso il conduttore esterno;
- 2- il flusso di carica è il risultato della migrazione di cationi ed anioni;
- 3- la reazione di ossidazione o riduzione ai bordi degli elettrodi permette alla conduzione ionica della soluzione di accoppiarsi con la conduzione elettronica dell'elettrodo, creando così un circuito completo per il flusso di carica.



# Potenziali elettrodi

I potenziali elettrodi ( $E$ ) sono misure della tendenza di un elettrodo a guadagnare o perdere elettroni in una reazione di ossido-riduzione.

Sono indicatori della capacità di un elettrodo di servire da catodo o da anodo in una cella elettrochimica.

**+**  $\longrightarrow$  **Tendenza all'ossidazione**

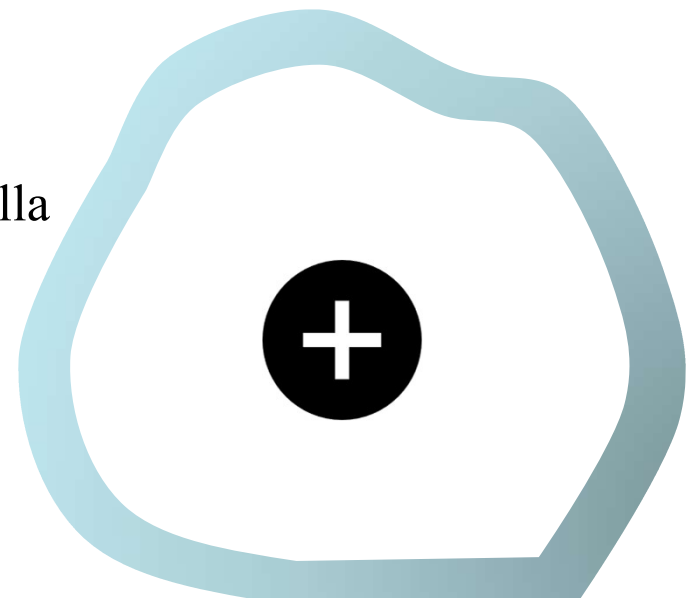
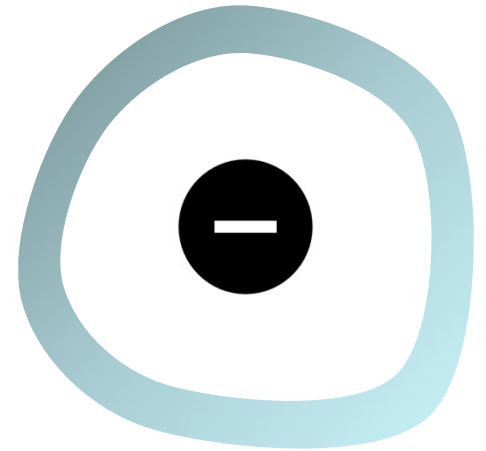
**-**  $\longrightarrow$  **Tendenza alla riduzione**

Sono espressi rispetto al potenziale standard.

# Potenziale standard di riduzione $E_0$

Il potenziale standard è il potenziale elettrochimico di un elettrodo misurato in condizioni standard: temperatura di 25°C (298K), pressione di 1 atm e concentrazione degli ioni 1M.

Utilizzato per prevedere la spontaneità e la direzione delle reazioni redox e per calcolare il potenziale di cella in condizioni non standard.



## **Potenziale di giunzione liquida $E_j$**

Originato dalla presenza nel sistema di separazioni (interfasi) fra soluzioni a diversa composizione. Risultato di una distribuzione diversa dei cationi e degli anioni lungo la zona di confine.

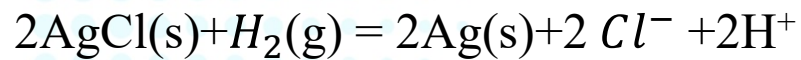
## **Potenziale ohmico o Caduta IR**

La soluzione elettrolitica offre resistenza al passaggio della corrente: l'effetto di IR aumenta il potenziale necessario al funzionamento di una cella elettrolitica.

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{destra}} - E_{\text{sinistra}} - IR$$

## EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE SUI POTENZIALI ELETTRODICI: EQUAZIONE DI NERNST

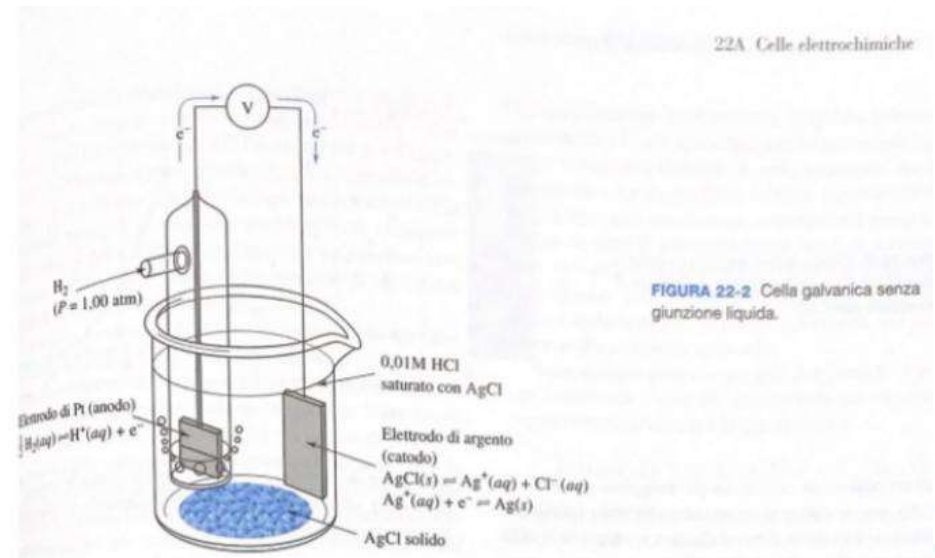
L'attività  $a_x$  della specie X è data da  $a_x = \gamma_x [X]$



$$K = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Ag}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{AgCl}}^2} \longrightarrow K = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$Q = \frac{(a_{\text{H}^+})_i^2 (a_{\text{Cl}^-})_i^2}{(p_{\text{H}_2})_i}$$

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K}$$



$$\Delta G = -(Q \cdot V) \longrightarrow \Delta G = -nFE_{\text{cella}}$$



$$\begin{aligned}
 E_{cella} &= -\frac{RT}{nF} \ln Q + \frac{RT}{nF} \ln K = \\
 &= -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})_i^2 (a_{Cl^-})_i^2}{(p_{H_2})_i} + \frac{RT}{nF} \ln K
 \end{aligned}$$

L'ultimo termine  
è una costante:

$$E_{cella}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E_{cella} = E_{cella}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H^+})_i^2 (a_{Cl^-})_i^2}{(p_{H_2})_i}$$

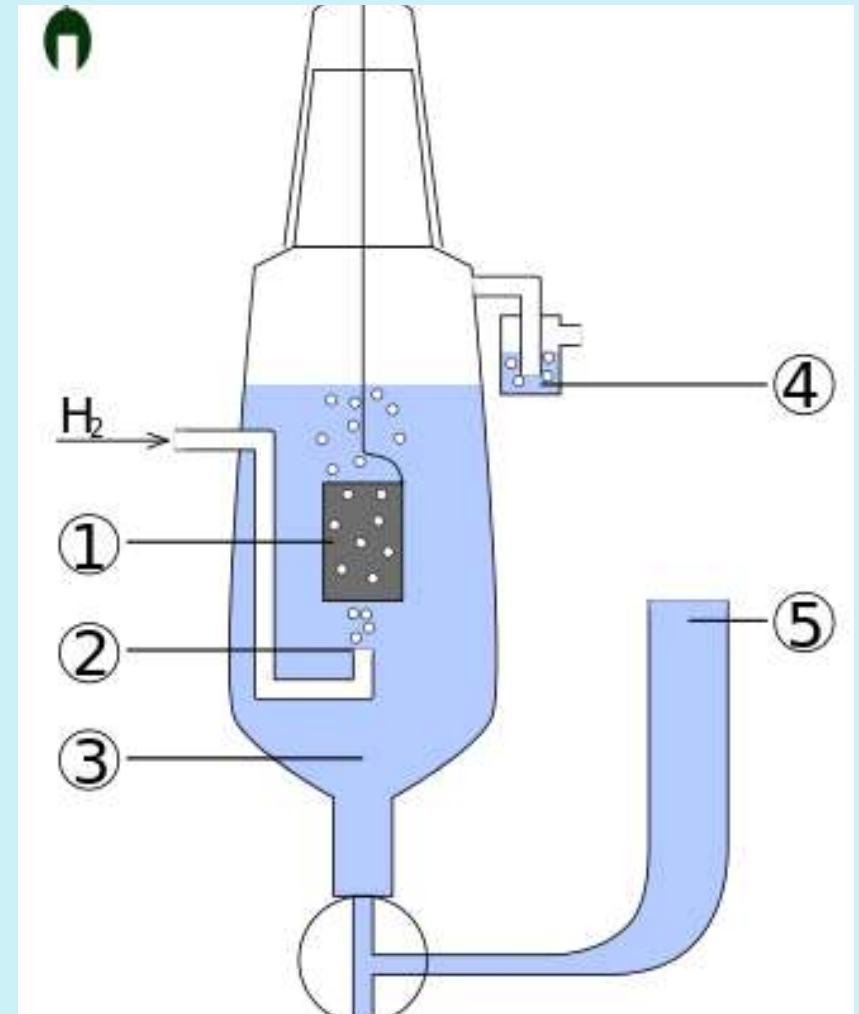
EQUAZIONE DI NERNST:  $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

**L'elettrodo a idrogeno standard (SHE)** è un riferimento con il quale confrontare le semi-celle.

L'idrogeno viene fatto gorgogliare attraverso l'elettrolita per stabilire una pressione parziale costante di idrogeno sopra la soluzione elettrolitica.

È di :

- facile costruzione
- reversibile
- dal comportamento riproducibile



Ci sono diverse ragioni per cui si utilizza l'idrogeno gorgogliato

- Stabilizzazione della pressione parziale di idrogeno.

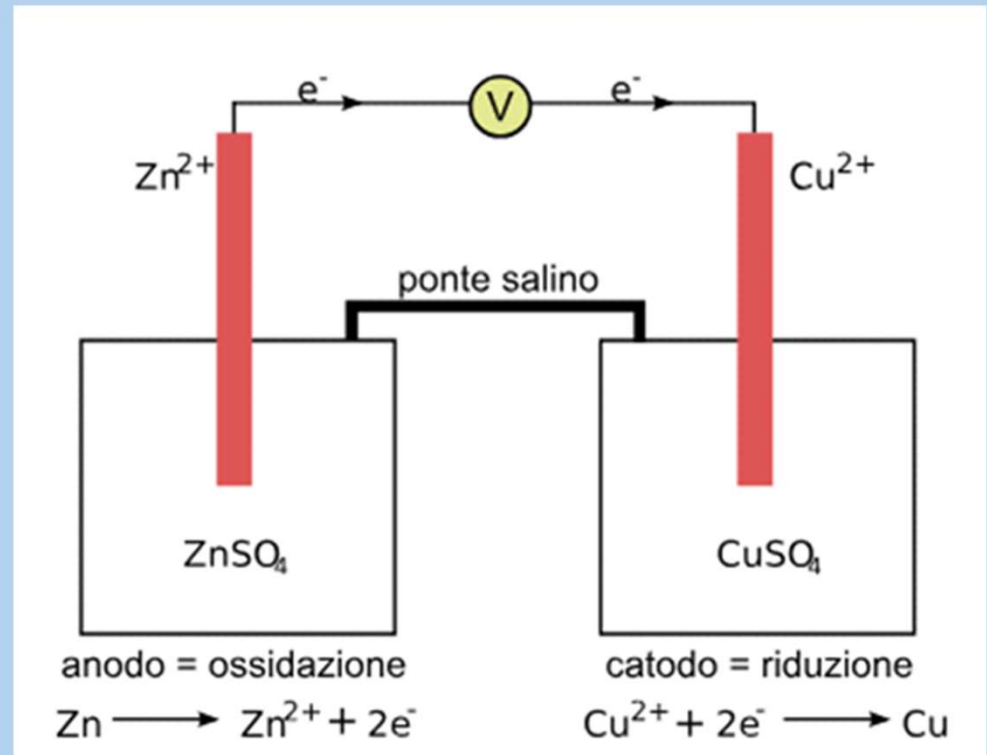
- Eliminazione di impurità

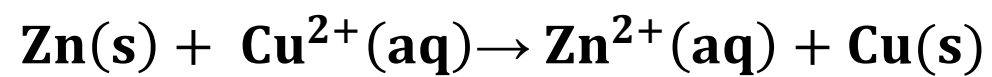
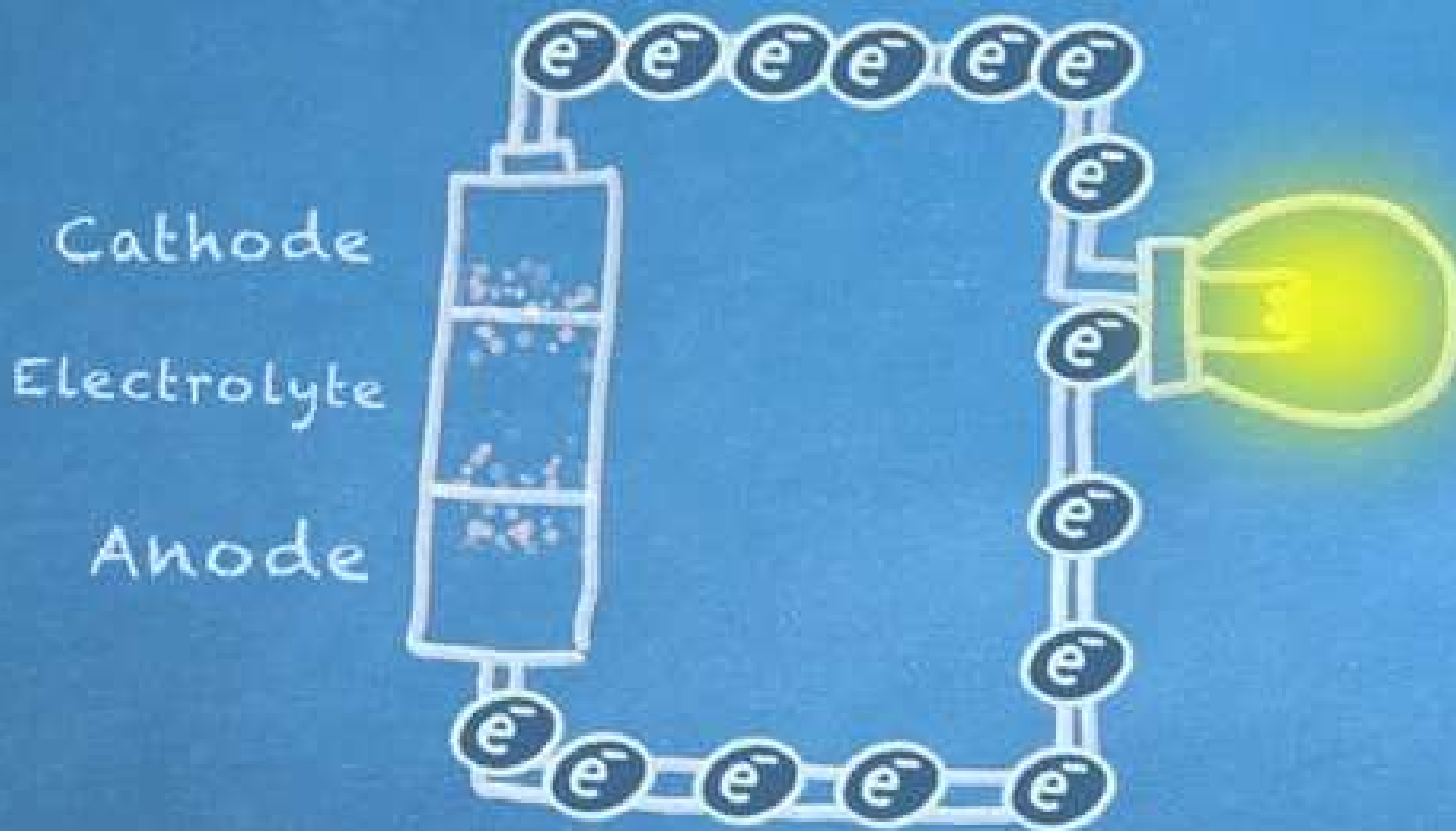
- Reazione di riduzione ben definita



# LA PILA

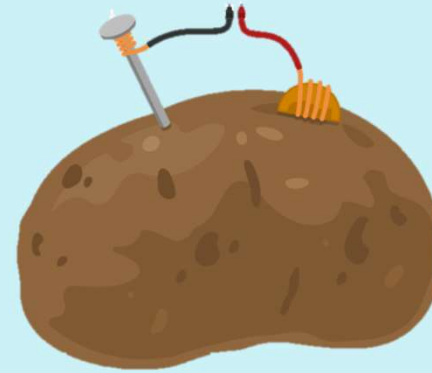
Una batteria o pila, è un dispositivo elettrochimico che permette di ricavare energia elettrica da una reazione chimica chiamata ossidoriduzione. La configurazione della pila permette di intercettare il flusso di elettroni tra le due sostanze, che costituisce la corrente elettrica che alimenta il circuito cui la pila è collegata. Questi dispositivi hanno sempre due poli, chiamati elettrodi.







Oggi siamo in grado di realizzare una pila direttamente a casa, utilizzando persino materiali insospettabili





# POTENZIALE TERMODINAMICO

Per calcolare il potenziale ottenibile da una cella galvanica o il potenziale necessario per rendere operativa una cella elettrochimica, si possono utilizzare i potenziali standard elettrodi e l'equazione di Nernst

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{destra}} - E_{\text{sinistra}}$$

# DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DEI POTENZIALI STANDARD

Il calcolo di potenziale di una cella o del potenziale richiesto per il funzionamento di una cella elettrolitica. Questi potenziali calcolati sono teorici. Non prendono in considerazione i potenziali di giunzione all'interno della cella.

POTENZIALI  
STANDARD  
DI RIDUZIONE

REAZIONI DI ELETTRODO	$E^{\circ}$ (V vs. SHE)*	REAZIONI DI ELETTRODO	$E^{\circ}$ (V vs. SHE)*
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+3,03	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+2,07	$2D^+ + 2e^- \rightleftharpoons D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,1263
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1,50	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,1364
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge$	-0,15
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	-0,20
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,3583	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23	$Mn^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0,342
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,19	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0,96	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,92	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,74
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7996	$V^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons V$	-0,876
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0,7961	$Cr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,770	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb$	-1,10
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,18
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	-1,18
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,21
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,534	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1,53
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,522	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,63
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,34	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,66
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,22	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,36
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,158	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2,86
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,05

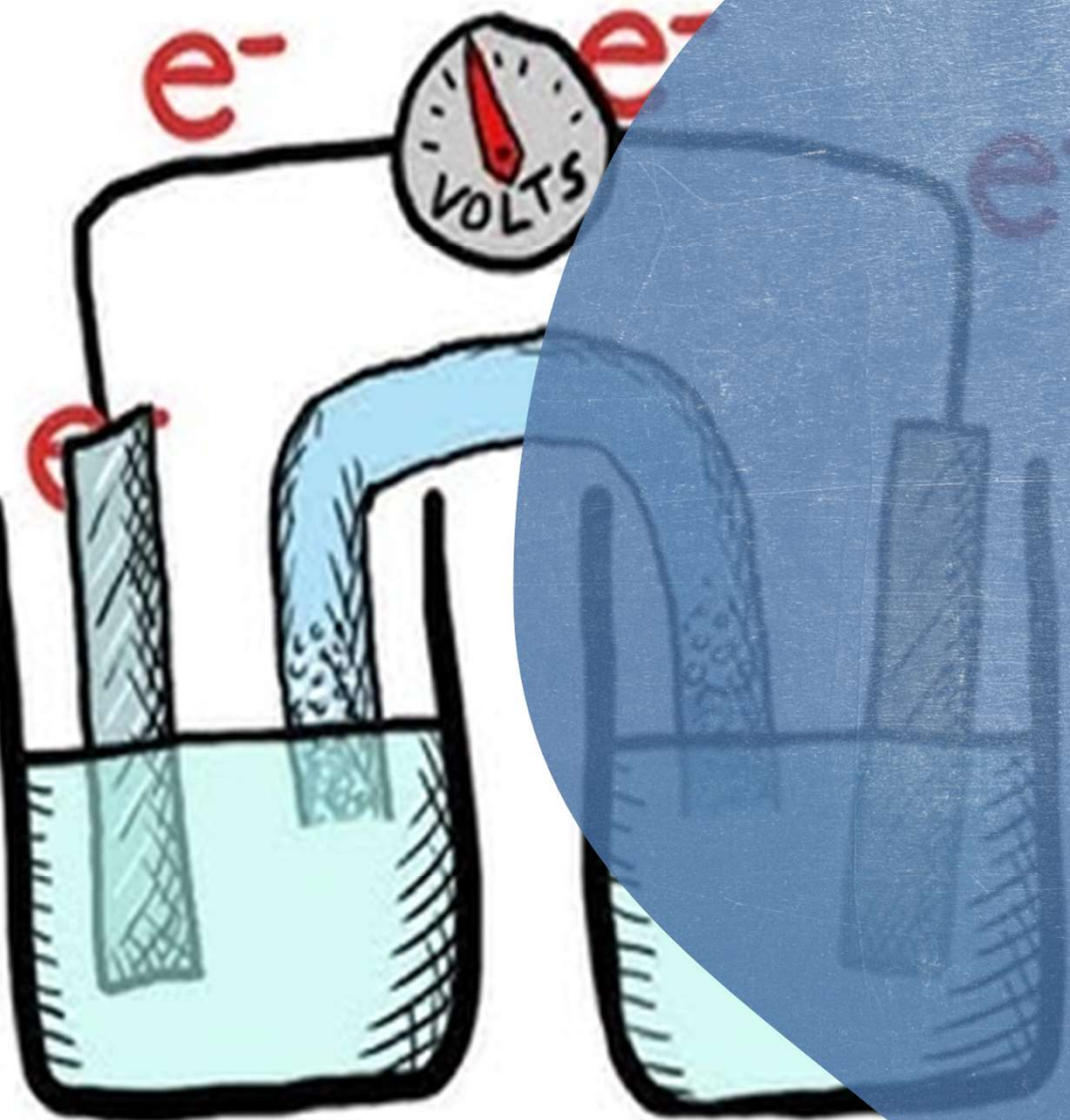
\* Potenziale misurato rispetto a un elettrodo standard a idrogeno (SHE, Standard hydrogen electrode)



ESEMPIO DI PILA DI DANIELL IN  
CONDIZIONI STANDARD







$$E^{\circ}_{Cu} = + 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Zn} = - 0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{destro}} - E_{\text{sinistro}}$$



$$\Delta E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

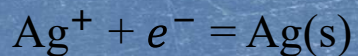
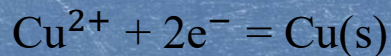
$$\Delta E = 0,34 - (- 0,76) = \underline{\underline{1,10 \text{ V}}}$$

ESEMPIO DI PILA DI DANIELL IN  
CONDIZIONI NON STANDARD





Le due semi-reazioni e i potenziali standard sono:



$$E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$



Inserendo questi valori nell'equazione di Nernst otteniamo i potenziali elettrodi in condizioni non standard:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{RID}]^n}{[\text{OX}]^n}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,020} = 0,29 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,80 - 0,0592 \log \frac{1}{0,020} = 0,70 \text{ V}$$



Attraverso l'equazione per calcolare il potenziale termodinamico:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{destra}} - E_{\text{sinistra}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Otteniamo:

$$E_{\text{cella}} = 0,70 - 0,29 = \underline{\underline{+ 0,41 \text{ V}}}$$



Possiamo definire la variazione dell'energia di Gibbs utilizzando i potenziali standard:

$$\Delta G = -nFE_{cella}$$

•Dove:

- $\Delta G$  è l'energia libera di Gibbs della reazione.
- $n$  è il numero di elettroni trasferiti nella reazione.
- $F$  è la costante di Faraday (96485 C/mol).
- $E$  è il potenziale della cella elettrochimica.

$$\Delta G = -2 \times 96485 \text{ C/mol} \times 0.41 \text{ V} = -79,11 \text{ J (18,90 kcal)}$$

## $\Delta E$ e COSTANTI DI EQUILIBRIO



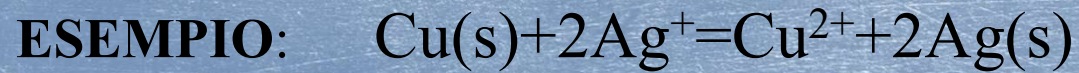
$$K_{eq} = ?$$

Facendo reagire due coppie redox con potenziali diversi, si ha una reazione chimica che procede fino a quando i potenziali risultano uguali (quindi  $\Delta E = 0$ ). In tali condizioni viene raggiunto l'equilibrio chimico per cui è possibile calcolarne  $K_{eq}$ .

Data la reazione generica  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ ,  $K_{eq}$  è uguale a:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$





$$K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ag}]}{[\text{Cu}][\text{Ag}^+]^2} \rightarrow K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad \text{Rapporto definito anche come } Q$$

Il suo potenziale di cella è dato dall'Equazione:

$$E_{\text{cella.}} = E_{\text{destro}} - E_{\text{sinistro}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cella}} = \Delta E = 0$$

$$E_{\text{destro}} = E_{\text{sinistro}} = E^\circ_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Cu}}$$

All'equilibrio, i potenziali elettrodi per tutte le semi-reazioni in un sistema di ossido-riduzione sono uguali.



Sostituiamo le equazioni di Nernst per i due potenziali elettrodi nell'Equazione:

$$E^{\circ}_{Ag} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = E^{\circ}_{Cu} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Riordiniamo l'equazione:

$$E^{\circ}_{Ag} - E^{\circ}_{Cu} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

Per le proprietà dei logaritmi invertiamo il rapporto e cambiamo il segno:

$$\Delta E^{\circ} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} \rightarrow \Delta E = \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$



**Combinando i termini logaritmici e riordinando si ha:**

$$\frac{2(\Delta E^\circ)}{0,0592} = \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad \longrightarrow \quad \log K_{eq} = \frac{n(\Delta E^\circ)}{0,0592}$$

Posiamo ottenere l'Equazione anche dalla variazione di energia di Gibbs:

$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta G^\circ}{0,0592} = \frac{nFE^\circ_{cella}}{0,0592}$$

A 25°C e dopo la conversione in logaritmo in base 10, possiamo scrivere:

$$\log K_{eq} = \frac{n(E^\circ_{destro} - E^\circ_{sinistra})}{0,0592}$$

## COSTRUZIONE DI CURVA DI TITOLAZIONE REDOX

Una curva di titolazione viene generata tracciando la variazione del potenziale elettrochimico in funzione del volume di titolante aggiunto.

Dipende da:

- potenziale standard dell'analita
- potenziale standard del titolante



1. Calcolo del  
potenziale  
teorico

2. Misurazione  
sperimentale del  
potenziale

**CURVA DI TITOLAZIONE  
REDOX**

3. Costruzione della  
curva di titolazione

4. Analisi  
dei dati



# EFFETTO DELLE VARIABILI SULLE CURVE DI TITOLAZIONE REDOX

Il calcolo del potenziale del sistema al punto di equivalenza in una titolazione di ossido riduzione può differire da quello di un altro punto della titolazione per diversi motivi:



concentrazioni

natura degli  
elettrodi

velocità di aggiunta del  
titolante

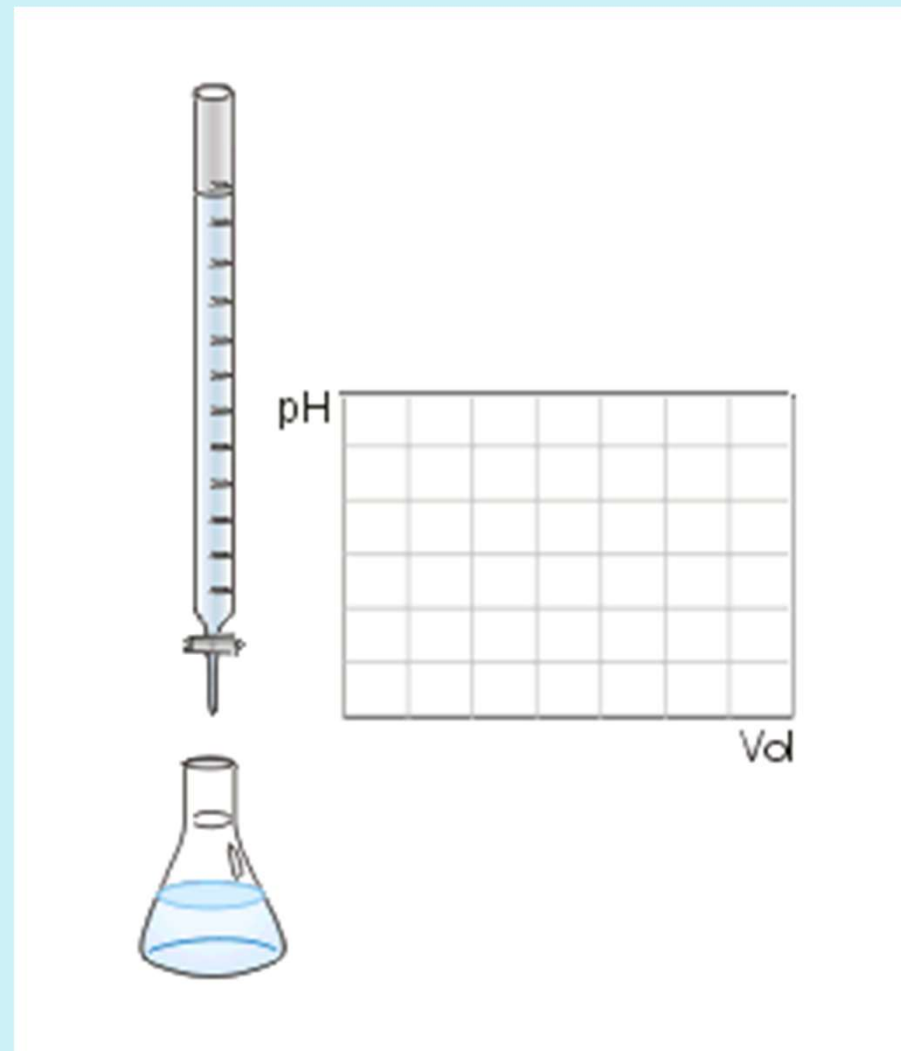
natura dell'analita e del titolante

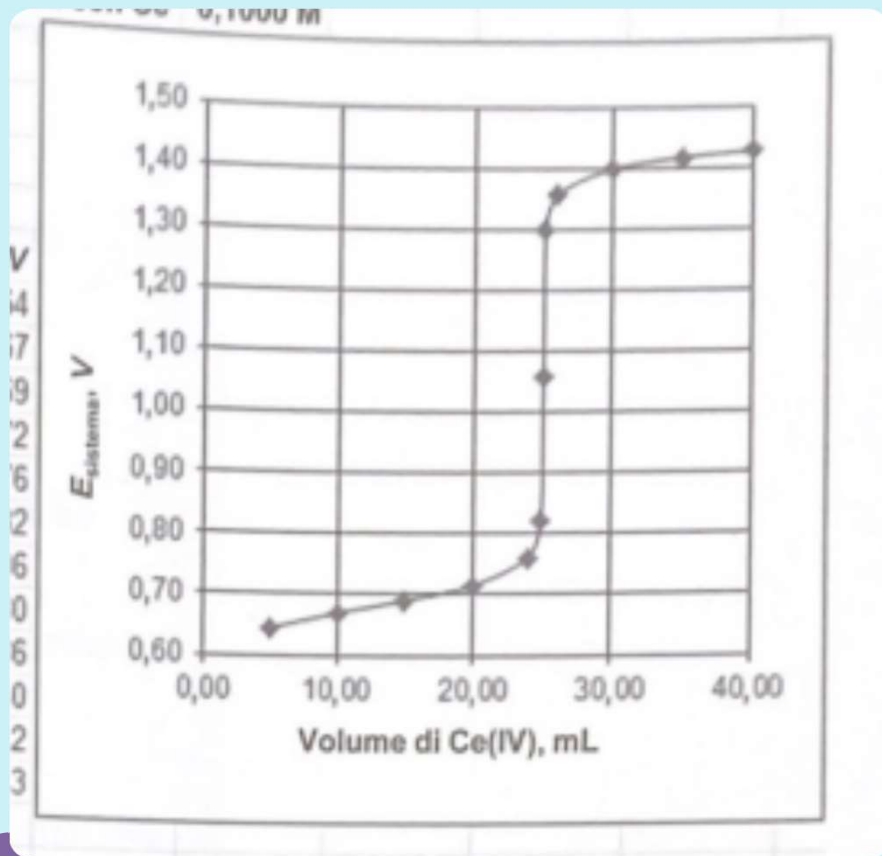
temperatura

purità delle soluzioni

stechiometria della reazione

composizione del sistema





- Titolazione di 50,00mL di  $\text{Fe}^{2+}$  0,05000 M con  $\text{Ce}^{4+}$  0,1000 M. Prima del punto di equivalenza il potenziale del sistema è calcolato dalle concentrazioni di  $\text{Fe}^{3+}$  e di  $\text{Fe}^{2+}$ . Dopo il punto di equivalenza sono state usate le concentrazioni di  $\text{Ce}^{4+}$  e di  $\text{Ce}^{3+}$ .



La curva per titolazione di ossidoriduzione può diventare asimmetrica intorno al punto di equivalenza in determinate circostanze.

Ciò può accadere:

- reazioni laterali
- cinetica di una reazione non uniforme
- effetti di diluizione
- errori sperimentali

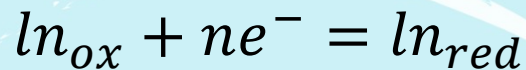




## INDICATORI DI OSSIDO-RIDUZIONE

Per ottenere i punti finali per le titolazioni redox si utilizzano gli indicatori redox generici e gli indicatori specifici.

- Gli indicatori generici dipendono dalle variazioni di potenziale elettrodo.
- Gli indicatori specifici dipendono dalla chimica delle sostanze.



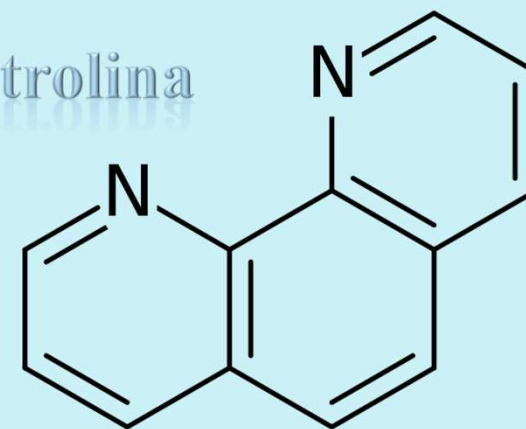
## ALCUNI ESEMPI DI INDICATORI REDOX

Alcuni indicatori di ossido-riduzione\*

Indicatore	Colore		Potenziale di transizione, V	Condizioni
	Forma ossidata	Forma ridotta		
Complesso ferro(II)/ 5-nitro-1,10- fenantrolina	Blu pallido	Rosso-violetto	+1,25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M
Acido 2,3'-Difenilammino dicarbossilico	Blu-violetto	Incolore	+1,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 7-10 M
Complesso ferro(II)/ 1,10-fenantrolina	Blu pallido	Rosso	+1,11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M
Complesso ferro(II)/ 5-metil-1,10- fenantrolina	Blu pallido	Rosso	+1,02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M
Erioglaucina A	Blu-rosso	Giallo-verde	+0,98	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M
Acido difenilammino solfonico	Rosso-violetto	Incolore	+0,85	Acido diluito
Difenilammina	Violetto	Incolore	+0,76	Acido diluito
p-Etossicrisoidina	Giallo	Rosso	+0,76	Acido diluito
Blu di metilene	Blu	Incolore	+0,53	Acido 1 M
Indaco tetrasolfonato	Blu	Incolore	+0,36	Acido 1 M
Fenosafranina	Rosso	Incolore	+0,28	Acido 1 M

\*Dati derivati in parte da I. M. Kolthoff e V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, p. 140, New York: Interscience, 1942

Ortofenantrolina



Soluzione amido-iodio





La scelta dell'indicatore dipende da:



• pH



• Natura dei reagenti coinvolti



• Tipo di analisi che si intende condurre

## REAGENTI AUSILIARI OSSIDANTI E RIDUCENTI

I reagenti ausiliari ossidanti e riducenti sono utilizzati nelle titolazioni redox per facilitare o aumentare la velocità delle reazioni di ossido-riduzione. Un esempio di reagenti riducenti ausiliari sono i metalli.



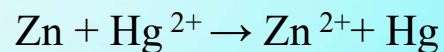
Un'alternativa alla filtrazione è l'uso di un riduttore...

Il riduttore di Jones e il riduttore di Walden sono entrambi reagenti ausiliari utilizzati nelle titolazioni redox per ottenere l'analita con lo stesso numero di ossidazione

RIDUTTORE DI JONES  $\neq$  RIDUTTORE DI WALDEN

Un dispositivo utilizzato per ridurre uno ione in soluzione a un numero di ossidazione più basso

Esempio:



Reagente ausiliario riducente utilizzato nelle titolazioni redox

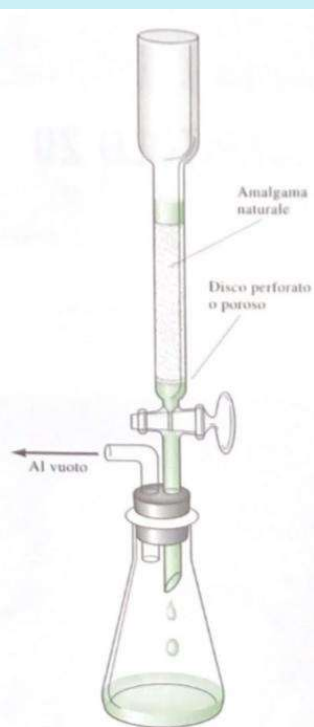
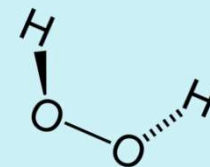
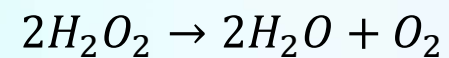
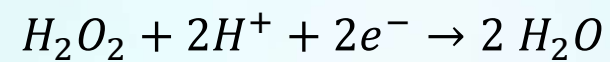


Figura 20-1 Un riduttore di Jones.

## REAGENTI AUSILIARI OSSIDANTI



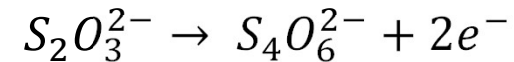
Esempi di reagenti ossidanti sono il perossido di sodio e il perossido di idrogeno:





# APPLICAZIONE DEI RIDUCENTI STANDARD

Le soluzioni standard dei riducenti tendono a reagire con l'ossigeno. Per la titolazione degli analiti ossidanti invece si usano metodi indiretti come l'uso del tiosolfato di sodio. Con lo iodio lo ione tiosolfato viene ossidato a ione tetratioato attraverso la seguente semireazione:



Se si devono titolare soluzioni molto acide si previene l'ossidazione all'aria dello ioduro in eccesso coprendo la soluzione con un gas inerte come l'azoto.

# RILEVAMENTO DEI PUNTI FINALI NELLE TITOLAZIONI IODIO/SOLFATO



Le titolazioni che coinvolgono lo iodio vengono eseguite con una sospensione di amido come indicatore.

Si può usare anche una sospensione fresca dell'indicatore.

## APPLICAZIONE DI AGENTI OSSIDANTI STANDARD

Gli agenti ossidanti standard sono scelti in base a:

- forza dell'analita
- velocità della reazione tra ossidante e analita
- stabilità delle soluzioni standard dell'ossidante
- costo
- disponibilità di un indicatore soddisfacente

20-3  
comuni ossidanti usati come soluzioni standard

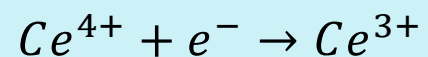
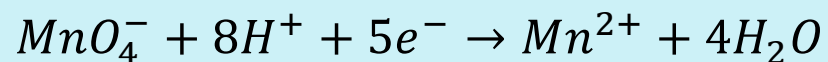
Reagente e formula	Prodotto di riduzione	Potenziale standard, V	Standardizzato con	Indicatore*	Stabilità†
Permanganato di potassio, $\text{KMnO}_4$	$\text{Mn}^{2+}$	1,51 <sup>1</sup>	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Fe, $\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_4^-$	(b)
Bromato di potassio, $\text{KBrO}_3$	$\text{Br}^-$	1,44 <sup>1</sup>	$\text{KBrO}_3$	(1)	(a)
Cerium(IV), $\text{Ce}^{4+}$	$\text{Ce}^{3+}$	1,44 <sup>2</sup>	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Fe, $\text{As}_2\text{O}_3$	(2)	(a)
Bicromato di potassio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}^{3+}$	1,33 <sup>1</sup>	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Fe	(3)	(a)
Iodio, $\text{I}_2$	$\text{I}^-$	0,536 <sup>1</sup>	$\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	amido	(c)



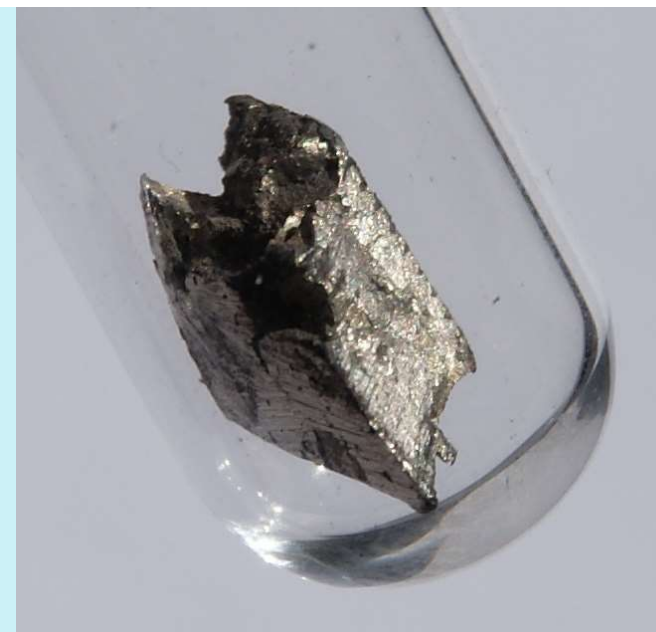
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

# OSSIDANTI FORTI: PERMANGATO DI POTASSIO E CERIO(IV)

Le loro semireazioni sono:



Le forze ossidanti delle soluzioni di permanganato e di cerio (IV) sono paragonabili.





# RILEVAMENTO DEI PUNTI FINALI

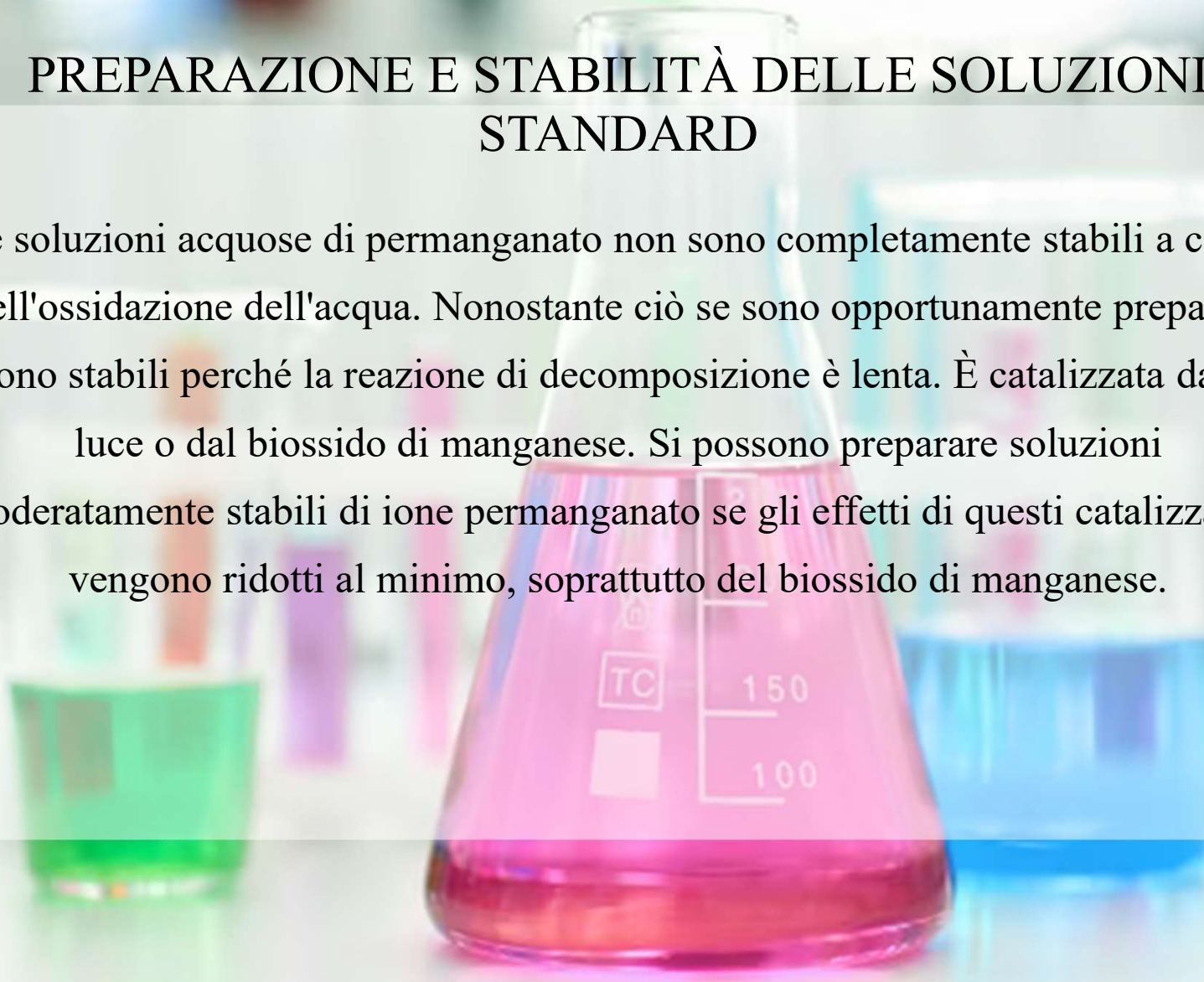


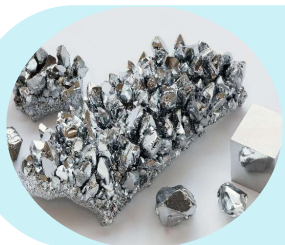
Nel permanganato di potassio il colore dominante è il porpora e fornisce un punto finale. Al contrario le soluzioni di Cerio(IV) sono di colore giallo-arancio ma non è utilizzato come indicatore nelle titolazioni.



## PREPARAZIONE E STABILITÀ DELLE SOLUZIONI STANDARD

Le soluzioni acquose di permanganato non sono completamente stabili a causa dell'ossidazione dell'acqua. Nonostante ciò se sono opportunamente preparate sono stabili perché la reazione di decomposizione è lenta. È catalizzata dalla luce o dal biossido di manganese. Si possono preparare soluzioni moderatamente stabili di ione permanganato se gli effetti di questi catalizzatori vengono ridotti al minimo, soprattutto del biossido di manganese.





## Determinazione Cromo in campioni acquosi

Il Cromo è un metallo importante per monitorare i campioni ambientali.

In acqua il Cromo può esistere come specie Cr(III) o Cr(VI).

### CONFRONTO TRA Cr(III) E Cr(VI)

Per determinare il Cr(III) il campione viene ossidato con un eccesso di permanganato.

Il cromo in tracce è un nutriente essenziale.

Per determinare la presenza di Cr(VI) quest'ultimo ossida il reagente difenilcarbazide.

Il Cr(VI) è usato nelle soluzioni acquose come inibitore di corrosione.

24

Cr



CROMO (VI)

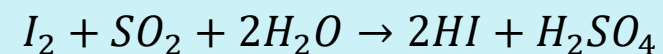


CROMO (III)

# TITOLAZIONE KARL-FISCHER

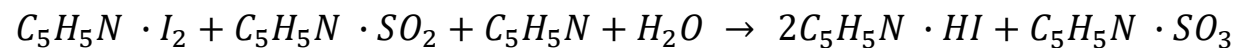


Il metodo di Fischer è usato per determinare l'acqua contenuta nei composti organici. Si basa su una reazione di ossidoriduzione del biossido di zolfo mediante iodio.

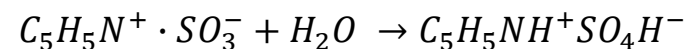


Per stabilizzare la stechiometria della reazione, Fischer aggiunge la piridina ( $C_5H_5N$ ), e metanoloanidro come solvente.

- $I_2$ ,  $SO_2$  e  $SO_3$  sono complessati dalla piridina



- Il solfito di piridinio può consumare acqua: questa reazione è indesiderata può essere impedita con metanolo.



**La reazione avviene in tre step:**

1. **Solvolisi:**  $2ROH + SO_2 \rightleftharpoons RSO_3^- + ROH_3^+$
2. **Tamponamento:**  $B + RSO_3^- + ROH_2^+ \rightleftharpoons BH^+SO_3R^- + ROH$
3. **Redox:**  $B \cdot I_2 + BH^+SO_3R^- + B + H_2O \rightleftharpoons BH^+SO_4R^- + 2BH^+I^-$





## RILEVAMENTO DEL PUNTO FINALE

Un punto finale, in una titolazione di Fischer, può essere osservato in base alla colorazione marrone del reagente in eccesso. Più comunemente i punti finali sono ottenuti con misure elettroanalitiche.

# PROPRIETÀ E APPLICAZIONI DEL REAGENTE

- Il reagente di Fischer si decompone molto velocemente: è necessario evitare la contaminazione del reagente e del campione con l'umidità atmosferica.
- Il reagente viene applicato nella determinazione dell'acqua in molti acidi organici, alcoli, esteri ed eteri.



## DETERMINAZIONE DI CADMIO (II) E PIOMBO (II) NEI SUCCHI DI FRUTTA MEDIANTE ANALISI CRONOPOTENZIOMETRICA IN STRIPPING CHIMICO

*F. Lo Coco<sup>1</sup>, P. Monotti<sup>2</sup>, L. Ceccon<sup>1</sup>, V. Novelli<sup>3</sup>, G. Micali<sup>4</sup>, R. Coppolino<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Dipartimento di Scienze Economiche, Università di Udine, Via Tomadini 30 A, 33100 Udine*

<sup>2</sup>*Consulente del Laboratorio Chimico Steroglass, Via Romano di Sopra 2/c, S. Martino in Campo, 06079 Perugia*

<sup>3</sup>*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università di Udine, Via Cotonificio 108, 33100 Udine*

<sup>4</sup>*Dipartimento di Studi su Risorse, Imprese, Ambiente e Metodologie Quantitative, Università di Messina, Piazza S. Pugliatti 1, 98100 Messina*

<https://air.uniud.it/handle/11390/858366>

L'assorbimento dei metalli pesanti con la dieta avviene sia in forma inorganica attraverso i sali che come costituenti di molecole organiche (proteine, grassi, carboidrati e acidi nucleici). Alcuni metalli pesanti (zinco, rame, ferro, selenio, etc.) sono nutrienti essenziali per la salute, mentre altri (alluminio, mercurio, cadmio, piombo, stagno, etc.) sono tossici o comunque non se ne conoscono effetti benefici. In ogni caso tutti sono pericolosi se assunti in eccessive quantità (1,2). I metalli pesanti sono presenti negli alimenti sia naturalmente, sia come risultato di attività umane (pratiche agricole, emissioni industriali, gas esausti, etc.), che per contaminazione durante i processi industriali, la conservazione e la cottura (3). Esiste una relazione tra gli effetti a lungo termine sulla salute e la presenza dei metalli pesanti negli alimenti ed è quindi essenziale, nell'interesse della protezione della salute pubblica, mantenerli a livelli tossicologicamente accettabili (1). Tra i metalli pesanti il cadmio ed il piombo rivestono un ruolo di primaria importanza data la loro inerzia metabolica (2). La FAO/WHO ha fissato per il cadmio un limite settimanale di  $7 \mu\text{gKg}^{-1}$  di peso corporeo per gli adulti (4) e per il piombo un limite settimanale di  $25 \mu\text{gKg}^{-1}$  di peso corporeo per gli adulti (5). Il regolamento 221/2002 della commissione europea (6), che è in vigore dal 5 aprile 2002 e che ha emendato il regolamento 466/2001 (7), fissa i limiti massimi per alcuni contaminanti negli alimenti tra cui cadmio e piombo. Il regolamento è accompagnato dalla direttiva 2001/22/EC (8) che stabilisce i metodi di campionamento e le procedure di analisi. Anche se le concentrazioni dei metalli nelle bevande sono di solito basse, la loro assunzione può contribuire significativamente ad aumentare la quantità dato il loro potenziale grande consumo. La determinazione dei metalli pesanti nei succhi di frutta e nelle bevande può essere fatta mediante tecniche spettrofotometriche, sia in assorbimento che in emissione, e tecniche elettroanalitiche (9-11).

In questo lavoro è stata utilizzata la cronopotenziometria in stripping chimico per la determinazione di cadmio (II) e piombo (II) nei succhi di frutta, previo incenerimento del campione. Gli ioni metallici sono stati concentrati come amalgame sull'elettrodo lavorante costituito da grafite vetrosa rivestita di un film sottile di mercurio e strippati da un adatto ossidante. L'analisi quantitativa è stata effettuata con il metodo delle aggiunte standard. Una buona linearità è stata ottenuta nel campo di concentrazioni esaminato, come dimostrano i coefficienti di determinazione che sono stati del 99.8% per il cadmio (II) e del 99.6% per il piombo (II) ( $n=4$ ). Recuperi del 90-97% per il cadmio (II) e del 91-98% per il piombo (II) sono stati ottenuti con aggiunte, a differenti livelli, di cadmio (II) e di piombo (II) al campione.

I limiti di rivelabilità sono stati  $1,8 \text{ ng g}^{-1}$  per il cadmio(II) e  $2,4 \text{ ng g}^{-1}$  per il piombo(II), mentre le misure di ripetibilità su tre campioni indipendenti analizzati tre volte ( $n=9$ )

hanno mostrato coefficienti di variazione del 7,8% per il cadmio (II) e 6,5% per il piombo (II).

La metodica è stata messa a punto analizzando dieci diversi campioni di succhi di frutta ed i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti mediante analisi spettrofotometrica di assorbimento atomico. Il paired t-test ha mostrato che le medie non differiscono significativamente. Le medie trovate per i campioni analizzati mostrano un intervallo di concentrazione che è pari a N.D. -  $3,0 \text{ ng g}^{-1}$  per il cadmio (II) e  $8,2-21,3 \text{ ng g}^{-1}$  per il piombo (II).





**UNIMORE**  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI  
MODENA E REGGIO EMILIA

## Sviluppo di un sensore elettrochimico a base di carbon black per la determinazione di cannabinoidi

Il lavoro di Tesi è incentrato su uno studio elettroanalitico volto allo sviluppo di un sensore amperometrico per la determinazione simultanea di due cannabinoidi, il Delta-9-tetraidrocannabinolo (THC) e il cannabidiolo (CBD), che costituiscono...

 unimore.it / 5 apr 2020

### Abstract

This work focuses on an electroanalytical study aimed at the development of an amperometric sensor for the simultaneous determination of two cannabinoids, Delta-9-tetrahydrocannabinol (THC) and cannabidiol (CBD), which respectively constitute the psychoactive and non-psychoactive component of the Cannabis sativa plants. In both cases the electrochemical detection is based on the oxidation of the phenolic group; due to the close similarity between the two molecules, they lead to very similar electrochemical responses since the oxidation of the two analytes takes place almost at the same potential value. To achieve a sensor capable of discriminating the two molecules, it was first necessary to develop a suitable electrochemical detection method. For this purpose, voltammetric analyzes were performed in cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Preliminary measurements were carried out in a conventional three-electrode cell, consisting of a graphite working electrode (Gr) or a glassy carbon electrode (GC), a counter electrode, consisting of a twisted platinum wire, and an electrode of reference, of Ag/AgCl/KCl 3M. In this work, a comparison of the performances, in terms of precision and sensitivity of the measurement, of the Gr electrode and the GC electrode for cannabinoids analysis was done. The performance of the Gr electrode, used as such, was then compared with that of electrodes obtained by modifying the electrode surface with Carbon Black (CB), a carbon-based nanostructured material. In particular, the modification took place via drop casting technique, using CB with different degrees of oxidation and with different chemical surface composition, called N220, PL6, HP160 and superP. The analyzes were performed, in this case, with resorcinol (RC) solutions, because it contains the same electroactive group as the cannabinoid derivatives, but it is cheaper; all solutions were prepared in Britton-Robinson buffer (BRB) 0.1M at pH 7, with the addition of MeOH 30%. In view of the applicability of the sensor with a portable device, we have moved on to the use of screen printed electrodes (SPE), made by the University of Tor Vergata. The SPEs were used as such and by modifying the surface of the working electrode with the CBs, that in the first part of this work turned out to be the most efficient: N220 and superP. An experimental design was carried out with these SPEs, which included the analysis of nine solutions with different concentrations of CBD and THC, analyzed three times with each of the three electrodes: bare SPE, SPE-N220 and SPE-superP. Solutions containing only CBD, only THC, the blank in the absence of both and the mixture of the two analytes in the ratio 1:1, 1:2 and 2:1 were examined; also in this case, the solutions were prepared in the mixture of BRB 0.1 M at pH 7 and MeOH 30%, such as resorcinol. The chemometric analysis was carried out on the obtained dataset by the chemometrics group of Reggio Emilia, in order to verify the possibility of discriminating samples containing only THC, only CBD or a mixture of both on the base of the electrochemical signals. The results of the various analyzes can be a starting point for further future investigations.

<https://morethesis.unimore.it/theses/available/etd-03042020-174734/>



# Trends in single-impact electrochemistry for bacteria analysis

Hassiba Smida <sup>1</sup>, Arthur Langlard <sup>1</sup>, Dorine Ameline <sup>1</sup>, Christine Thobie-Gautier <sup>1</sup>, Mohammed Boujtita <sup>1</sup>, Estelle Lebègue <sup>2</sup>

Affiliations [+](#) expand

PMID: 36754873 DOI: 10.1007/s00216-023-04568-z

## Abstract

Single-impact electrochemistry for the analysis of bacteria is a powerful technique for biosensing applications at the single-cell scale. The sensitivity of this electro-analytical method has been widely demonstrated based on chronoamperometric measurements at an ultramicroelectrode polarized at the appropriate potential of redox species in solution. Furthermore, the most recent studies display a continuous improvement in the ability of this sensitive electrochemical method to identify different bacterial strains with better selectivity. To achieve this, several strategies, such as the presence of a redox mediator, have been investigated for detecting and identifying the bacterial cell through its own electrochemical behavior. Both the blocking electrochemical impacts method and electrochemical collisions of single bacteria with a redox mediator are reported in this review and discussed through relevant examples. An original sensing strategy for virulence factors originating from pathogenic bacteria is also presented, based on a recent proof of concept dealing with redox liposome single-impact electrochemistry. The limitations, applications, perspectives, and challenges of single-impact electrochemistry for bacteria analysis are briefly discussed, based on the most significant published data.

**Keywords:** Bacterial cell; Blocking electrochemical collisions; Chronoamperometry; Redox mediator; Single-impact; Ultramicroelectrode.

© 2023. Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature.

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36754873/>

# BIBLIOGRAFIA

Skoog, Douglas A, et al. *Chimica Analitica Strumentale*. Napoli, Edises, 2009.

Holler , James F. , and Stanley R. Stanley R. Crouch. *Fondamenti Di Chimica Analitica Di Skoog E West*. 2015. 3rd ed., Edises, 2015.

“Determinazione Di Cadmio E Piombo Nei Succhi Di Frutta Mediante Analisi Cronopotenziometrica in Stripping Chimico.” *Air.uniud.it*, [air.uniud.it/handle/11390/858366](http://air.uniud.it/handle/11390/858366).

MASTROMAURO, GIULIA. “Sviluppo Di Un Sensore Elettrochimico a Base Di Carbon Black per La Determinazione Di Cannabinoidi.” *Morethesis.unimore.it*, 5 Apr. 2020, [morethesis.unimore.it/theses/available/etd-03042020-174734](http://morethesis.unimore.it/theses/available/etd-03042020-174734)

Smida, Hassiba, et al. “Trends in Single-Impact Electrochemistry for Bacteria Analysis.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 9 Feb. 2023, <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04568-z>

“Wikiwand - Chimica Elettroanalitica.” *Wikiwand*, [www.wikiwand.com/it/Chimica\\_elettroanalitica](http://www.wikiwand.com/it/Chimica_elettroanalitica).

Berdini, Ivan. “Come Funziona Una Batteria?” *IvanBerdini.it*, 14 June 2016, [www.ivanberdini.it/2016/06/14/come-funziona-una-batteria/](http://www.ivanberdini.it/2016/06/14/come-funziona-una-batteria/). Accessed 12 Apr. 2024.





**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**

A cura di:

Beneduce Carolina 0123002803

Derviso Giulia 0123002887

Iannuzzelli Sara 0123002908

Passaro Jamira 0123002835

Picariello Francesca Pia 0123002730

Savarese Giorgia 0123002888

Travaglio Giada 0123002911