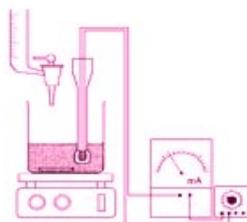


# - quaderni di analisi chimica strumentale -

## ELETTROCHIMICA



### Indice generale

|  |    |
|--|----|
| 1 - INTRODUZIONE.....  | 2  |
| 1.1 Analisi strumentale in campo elettrochimico.....                               | 2  |
| 1.2 Riepilogo sulle grandezze elettriche.....                                      | 2  |
| 2 - LE OSSIDO RIDUZIONI.....   | 3  |
| 2.1 Le reazioni di ossido-riduzione.....   | 3  |
| 2.2 Lo stato di ossidazione.....   | 4  |
| 2.3 Bilanciamento delle ossido-riduzioni (metodo delle semireazioni).....          | 6  |
| 2.4 Scheda di riepilogo sulle ossido-riduzioni.....                                | 7  |
| 2.5 Esercizi su stati di ossidazione e ossido-riduzioni.....                       | 8  |
| 3 - L'ELETTROCHIMICA.....  | 9  |
| 3.1 La scala di reattività redox.....  | 9  |
| 3.2 Tendenza a ossidarsi e ridursi di alcune specie chimiche.....                  | 10 |
| 3.3 Le pile.....   | 11 |
| 3.4 Forza elettromotrice di una pila e potenziali di riduzione.....                | 12 |
| 3.5 L'elettrolisi.....   | 14 |
| 3.6 Scheda di riepilogo sulle pile.....  | 15 |
| 3.7 Scheda di riepilogo sull'elettrolisi.....                                      | 16 |
| 4 - ELETTRODI E POTENZIALI .....   | 17 |
| 4.1 LA LEGGE DI NERNST: il legame tra potenziali e concentrazioni.....             | 17 |
| 4.2 Tipi di elettrodo e loro potenziale.....                                       | 18 |
| 4.3 Rappresentazione schematica di una pila e calcolo della f.e.m.....             | 19 |
| 4.4 Equilibrio nelle reazioni redox.....   | 21 |
| 5 - APPLICAZIONI ANALITICHE.....   | 22 |
| 5.1 Le principali tecniche strumentali.....  | 22 |
| 5.2 Titolazioni ossidimetriche.....  | 22 |
| 6 - LA POTENZIOMETRIA.....   | 26 |
| 6.1 Generalità.....  | 26 |
| 6.2 Misura della differenza di potenziale.....                                     | 26 |
| 6.3 Elettrodi di riferimento.....  | 27 |
| 6.4 Elettrodi indicatori.....  | 28 |
| 6.5 Le titolazioni acido-base potenziometriche.....                                | 29 |
| 6.6 Elaborazione dei dati: dalla curva di titolazione al punto di equivalenza..... | 30 |
| 7 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE.....   | 32 |
| 7.1 Esercizi sui calcoli elettrochimici.....                                       | 32 |
| 7.2 Quesiti a risposta aperta.....   | 36 |
| 7.3 Quesiti a risposta multipla.....   | 37 |

# 1 - INTRODUZIONE

## 1.1 Analisi strumentale in campo elettrochimico

L'analisi chimica strumentale, qualitativa e/o quantitativa, prevede la misura di grandezze fisiche (diverse da massa e volume) attraverso opportuna strumentazione; le grandezze fisiche misurate dovranno, ovviamente, essere collegate alla composizione chimica del campione in esame.

Nei metodi elettrochimici di analisi si misurano grandezze fisiche elettriche, perciò è fondamentale conoscere quali sono i principali legami tra fenomeni chimici e fenomeni elettrici, ed in particolare le **ossidazioni-riduzioni**.

Pertanto, prima di affrontare direttamente tali metodologie, è opportuno riprendere alcuni argomenti già affrontati in precedenza, ed in particolare:

- stati di ossidazione
- ossido-riduzioni
- semireazioni e bilanciamento delle ossido-riduzioni
- pile

Questi argomenti, che possono essere ripresi da un qualunque libro di chimica generale, saranno comunque riassunti nelle prime pagine di questo testo.

## 1.2 Riepilogo sulle grandezze elettriche

E' infine importante riassumere brevemente le principali grandezze fisiche utilizzate in campo elettrico, rimandando per chiarimenti o approfondimenti al testo di fisica.

| <b>grandezza fisica</b>   | <b>unità di misura</b>              | <b>descrizione</b>   |
|---|-------------------------------------|--|
| <b><math>\Delta V</math> o d.d.p.</b><br>(differenza di potenziale) | <b>V</b><br>(volt)                  | La d.d.p. tra due punti è, in parole povere, la differenza di energia potenziale elettrica relativa ad una carica unitaria (1C):<br>$1 V = 1 J/C$  |
| <b>I</b><br>(intensità di corrente)                                 | <b>A</b><br>(ampere)                | L'intensità di una corrente elettrica è la quantità di carica (in C) che attraversa una sezione di conduttore nell'unità di tempo (s):<br>$1 A = 1 C/s$  |
| <b>R</b><br>(resistenza elettrica)                                  | <b><math>\Omega</math></b><br>(ohm) | La resistenza elettrica è il rapporto tra la differenza di potenziale e la corrente che attraversa un conduttore:<br>$1 \Omega = 1 V/A$<br>Applicando una certa differenza di potenziale, maggiore è la resistenza del conduttore e minore sarà la corrente che passa:<br>$I = \Delta V / R$ (prima legge di Ohm)<br>L'inverso della resistenza (1/R) viene detta 'conducibilità' o 'conduttanza' ( $\Lambda$ ). |
| <b>q</b><br>(carica elettrica)                                      | <b>C</b><br>(coulomb)               | L'unità di carica elettrica (1 C) è quella carica che, posta su due corpi alla distanza di 1 m, causa una forza di $8,99 \cdot 10^9$ N.<br><i>(La carica di un elettrone è di <math>-1,60 \cdot 10^{-19}</math> C)</i>   |

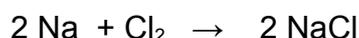
## 2 - LE OSSIDO RIDUZIONI

In tutte le reazioni chimiche ha luogo produzione o consumo di una certa quantità di energia. L'elettrochimica è quella branca della chimica in cui vengono studiate le reazioni nelle quali è prodotta o consumata dell'energia elettrica, e cioè quei processi in cui viene prodotto un lavoro elettrico mediante reazioni chimiche oppure nei quali un lavoro elettrico produce reazioni chimiche.

Le reazioni interessate sono quelle in cui c'è **scambio di elettroni**, cioè si tratta di reazioni di **ossidazione-riduzione ('redox')**.

### 2.1 Le reazioni di ossido-riduzione.

Molte reazioni chimiche avvengono mediante un vero e proprio trasferimento di elettroni da una specie chimica all'altra. Per esempio, se si fa passare una corrente di cloro gassoso su un pezzo di sodio metallico, si assiste alla seguente reazione:



Come sappiamo, NaCl è un composto ionico, formato da ioni  $\text{Na}^+$  e ioni  $\text{Cl}^-$ : questa reazione produce quindi cationi sodio e anioni cloro, ciò significa che vi è stato un trasferimento di elettroni dagli atomi di sodio agli atomi di cloro.

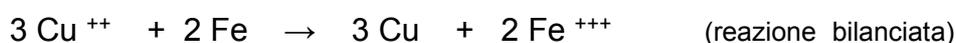
Vi sono molte reazioni come la precedente nelle quali una specie chimica perde elettroni a vantaggio di un'altra specie che li acquista. Per esempio, immergendo un chiodo di ferro in una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{++}$ , si osserva dopo pochi istanti una colorazione rossa sulla parte immersa del chiodo. Inoltre in soluzione sono presenti ioni  $\text{Fe}^{3+}$ . Questa è la prova che è avvenuta una reazione in cui il ferro ha perso elettroni ed il rame li ha acquistati:



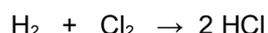
Diremo che:

- quando un elemento cede elettroni si ossida,
- quando un elemento acquista elettroni si riduce.

L'ossidazione di un elemento è sempre accompagnata dalla riduzione di un altro e viceversa, e **il rapporto molare in cui le due specie reagiscono è tale che il numero di elettroni ceduti da una specie è uguale agli elettroni acquistati dall'altra.**



Esiste però una certa difficoltà per classificare talune reazioni, ad esempio del tipo:



perché sarebbe illogico affermare che non vi sia stato un certo spostamento di elettroni verso l'atomo di cloro, in quanto più elettronegativo; d'altra parte non si può ammettere che sia avvenuta una cessione di elettroni dall'idrogeno al cloro in quanto il legame H-Cl è covalente polare e non ionico.

## 2.2 Lo stato di ossidazione

Per risolvere questo problema si ricorre al concetto di 'stato di ossidazione' (o 'numero di ossidazione').

*Il numero (o stato) di ossidazione rappresenta la carica elettrica che un elemento di un composto assumerebbe se considerassimo tutti i legami in cui è impegnato come se fossero ionici (attribuendo le coppie in comune, nel caso di legame covalente polare, all'elemento più elettronegativo).*

Quindi lo stato di ossidazione rappresenta il numero di elettroni in più o in meno rispetto al numero atomico e può essere positivo, negativo e anche zero.

Da questa definizione si capisce che per calcolare lo stato di ossidazione di un elemento in un composto dovremmo conoscerne la formula di struttura...

... ma per fortuna (nella maggior parte dei casi) possiamo anche farne a meno seguendo una serie di semplici regole:

| ... calcolo dello stato di ossidazione ...   | ...esempi...   |
|--|--|
| 1. un elemento non legato a niente non avrà né elettroni in più né in meno rispetto al suo numero atomico e quindi avrà numero di ossidazione uguale a <b>zero</b> | <b>He</b><br>N.O. (He)= 0  |
| 2. in un elemento sotto forma di ione il numero di ossidazione è pari alla carica dello ione;  | <b>Cu<sup>++</sup></b><br>N.O.(Cu)=+ 2   |
| 3. in una molecola costituita da atomi tutti uguali il numero di ossidazione è zero  | <b>O<sub>2</sub></b><br>N.O.(O)= 0   |
| 4. in un composto costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è zero   | <b>H<sub>2</sub>O</b><br>N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-2   |
| 5. in uno ione costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è pari alla carica dello ione   | <b>CO<sub>3</sub><sup>-</sup></b><br>N.O.(C)=+4      N.O.(O)=-2  |
| 6. l'ossigeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione -2 (eccetto che nei perossidi in cui vale -1)  | <b>H<sub>2</sub>O</b><br>N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-2<br><b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b><br>N.O.(H)= +1      N.O.(O)=-1 |
| 7. l'idrogeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione +1 (eccetto che negli idruri metallici in cui vale -1)   | <b>HCl</b><br>N.O.(H)= +1      N.O.(Cl)=-1<br><b>NaH</b><br>N.O.(H)= -1      N.O.(Na)=+1                                 |
| 8. i metalli alcalini quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +1   | <b>NaCl</b><br>N.O.(Cl)= -1      N.O.(Na)=+1   |
| 9. i metalli alcalino-terrosi quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +2   | <b>CaCl<sub>2</sub></b><br>N.O.(Cl)= -1      N.O.(Ca)=+2   |
| 10. per gli altri elementi ci aiuterà la tavola periodica...   | <b>FeO</b><br>N.O.(Fe)= +2      N.O.(O)=-2<br><b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b><br>N.O.(Fe)= +3      N.O.(O)=-2         |

N.O.='numero di ossidazione' o 'stato di ossidazione'

Sulla base del numero di ossidazione possiamo dare un'ulteriore definizione di ossidazione e di riduzione:

- un elemento si ossida se aumenta il proprio stato di ossidazione.
- un elemento si riduce se diminuisce il proprio stato di ossidazione.

Quando si vuole indicare lo stato di ossidazione dei vari elementi in un composto, si può seguire una delle due notazioni:

- quella degli esempi (  $Fe_2O_3$  : N.O.(Fe)= +3 N.O.(O)=-2 )
- la scrittura sopra ogni simbolo:  $^{+3}Fe_2^{ -2}O_3$

Per individuare se una determinata reazione è di ossido-riduzione oppure no è necessario scrivere i numeri di ossidazione di tutti gli elementi, se nessuno lo cambia la reazione non è una redox, altrimenti sì.

ESEMPIO 1: Consideriamo la reazione  $2 Fe + O_2 \rightarrow 2 FeO$  :

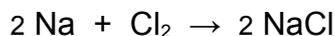
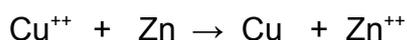
- scriviamo gli stati di ossidazione sopra ad ogni elemento:  $2 \overset{0}{Fe} + \overset{0}{O}_2 \rightarrow 2 \overset{+2}{Fe} \overset{-2}{O}$
- osserviamo così che Fe si ossida (da 0 a +2) e O si riduce (da 0 a -2): si tratta quindi di una redox!

ESEMPIO 2: Consideriamo la reazione  $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$  :

- scriviamo gli stati di ossidazione sopra ad ogni elemento:  $\overset{+1}{H} \overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{Na} \overset{-2}{O} \overset{+1}{H} \rightarrow \overset{+1}{Na} \overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{H} \overset{-2}{O}$
- osserviamo così che NON cambia alcuno stato di ossidazione: NON si tratta quindi di una redox!

### **Qualche altro esempio di ossido-riduzione:**

(provare a scrivere gli stati di ossidazione e ad individuare chi si ossida e chi si riduce)



Naturalmente in una redox ci sarà sempre chi si ossida e chi si riduce.

E' possibile, e utile, talvolta scomporre la redox in due semireazioni dette di ossidazione e di riduzione.

Ad esempio,  $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$ , può essere scomposta in:



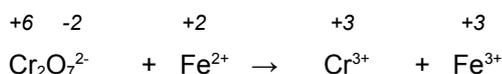
(con  $e^-$  si indica un elettrone)

## 2.3 Bilanciamento delle ossido-riduzioni (metodo delle semireazioni)

Consideriamo la seguente reazione da completare e bilanciare:

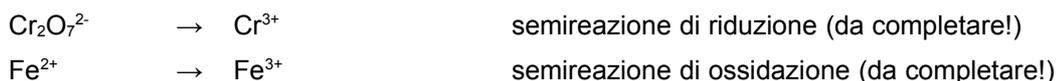


Come prima cosa bisogna assegnare il numero di ossidazione a tutti gli elementi presenti:

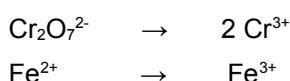


da cui si capisce che il cromo si riduce e il ferro si ossida.

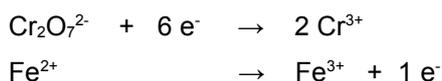
A questo punto si scompone la redox nelle due semireazioni:



Per completare, si bilancia quindi l'elemento interessato al cambio di numero di ossidazione:



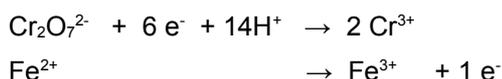
Si individua quindi il numero di elettroni in gioco nelle due semireazioni (basandoci sulle variazioni del numero di ossidazione): il cromo passa da +6 a +3 quindi ogni atomo Cr acquista 3 elettroni, ma dato che gli atomi Cr sono due, gli elettroni in gioco saranno sei; mentre per il ferro, dato che passa da +2 a +3, c'è in gioco un solo elettrone.



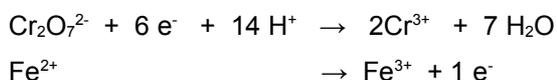
Si procede quindi a bilanciare le cariche vere (da non confondere con i numeri di ossidazione) aggiungendo  $\text{H}^+$  se è specificato che l'ambiente di reazione è acido, oppure  $\text{OH}^-$  se l'ambiente è basico.

Supponiamo che la nostra reazione avvenga in ambiente acido.

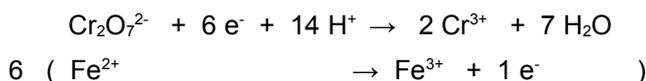
Nella semireazione di riduzione a sinistra ci sono 8 cariche negative e a destra 6 cariche positive, quindi per renderle uguali aggiungiamo 14  $\text{H}^+$  a sinistra (14-8=6 cioè quante sono le cariche a destra); nella semireazione di ossidazione a sinistra e a destra si ha lo stesso numero di cariche e cioè 2 positive.



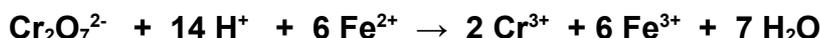
Si bilanciano ora l'ossigeno e l'idrogeno aggiungendo acqua: nella semireazione di ossidazione non c'è necessità di aggiungere acqua in quanto non è presente né ossigeno né idrogeno, mentre nella semireazione di riduzione a sinistra si hanno 7 atomi di ossigeno e 14 atomi di idrogeno che verranno bilanciati dall'aggiunta a destra di 7 molecole di acqua visto che non c'era né ossigeno né idrogeno.



A questo punto bisogna moltiplicare le due semireazioni per dei coefficienti in modo da rendere uguale il numero di elettroni; nel nostro caso basterà moltiplicare la seconda per 6 ed avremo in entrambe 6 elettroni in gioco.



come ultima operazione facciamo la somma, membro a membro, delle due semireazione e semplifichiamo le eventuali specie chimiche uguali:



## 2.4 Scheda di riepilogo sulle ossido-riduzioni

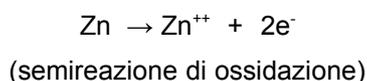
le **OSSIDO-RIDUZIONI**  
sono trasformazioni chimiche in cui  
**varia lo stato di ossidazione** di almeno un elemento,  
e quindi  
**si verifica un trasferimento di elettroni**



### OSSIDAZIONE

- aumento dello stato di ossidazione
- perdita di elettroni

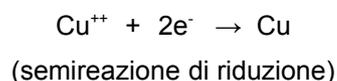
Es.:



### RIDUZIONE

- diminuzione dello stato di ossidazione
- acquisto di elettroni

Es.:



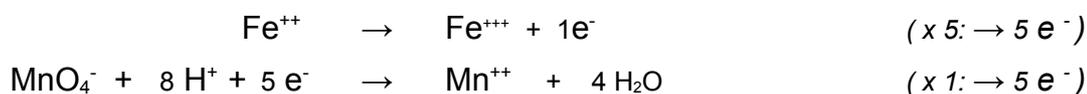
### E' bene ricordare che:

- un processo di ossidazione è sempre accompagnato da uno di riduzione, e viceversa (infatti, se una specie acquista elettroni, un'altra dovrà cederli)
- per stabilire se una certa reazione è una ossido-riduzione, basta scrivere gli stati di ossidazione di ogni elemento sia per i reagenti sia per i prodotti e vedere se qualcuno cambia
- per bilanciare una ossido-riduzione, a parte i casi più semplici, bisogna tenere conto degli elettroni acquistati o ceduti dalle specie in gioco

### BILANCIAMENTO DELLE OSSIDORIDUZIONI (con le semireazioni): UN ESEMPIO

Bilanciare la reazione:  $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{++} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$

Si scrivono le due semireazioni e "si moltiplicano" per numeri interi in modo che gli elettroni ceduti corrispondano a quelli acquistati:

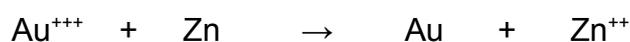
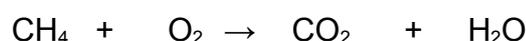
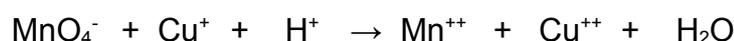
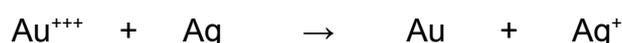
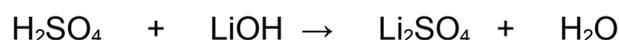


... poi si somma ...

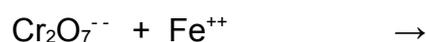


## 2.5 Esercizi su stati di ossidazione e ossido-riduzioni

- 1) Cosa è lo stato di ossidazione?
- 2) Cosa si intende per 'ossidazione' ? E per 'riduzione' ?
- 3) L'elemento che ..... elettroni si ossida, quello che ..... elettroni si riduce.
- 4) Cosa è una reazione di 'dismutazione' ? Fai un esempio! *(per rispondere, consultare qualche testo)*
- 5) La definizione:  
*"Il numero di ossidazione rappresenta la carica elettrica che ha un elemento di un composto"*  
 ti sembra adeguata? Perché?
- 6) Cosa si intende, secondo te, per 'ossidante' ? E per 'riducente' ?
- 7) Scrivi gli stati di ossidazione di ogni elemento per ognuna delle seguenti specie chimiche:  
 Hg, Hg<sup>++</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>.
- 8) Per ognuna delle seguenti reazioni:
  - stabilire se si tratta di una ossido-riduzione
  - indicare (ovviamente solo per le redox!) chi si ossida e chi si riduce
  - effettuare il bilanciamento



- 9) Completare e bilanciare le seguenti redox (in ambiente acido):



*(Altri esercizi analoghi possono essere reperiti su un qualunque testo di chimica generale)*

## 3 - L'ELETTROCHIMICA

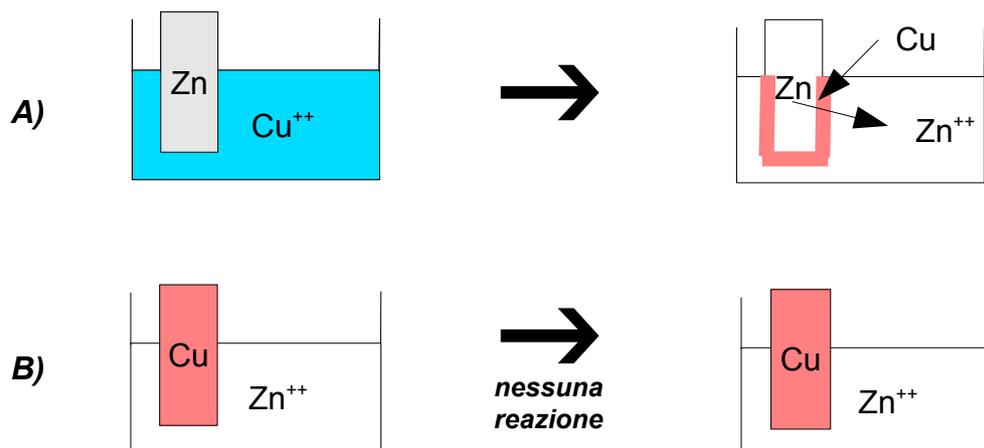
### 3.1 La scala di reattività redox

E' possibile sapere a priori quale sarà il decorso di una reazione redox?

Ad esempio, la reazione  $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$  avviene spontaneamente?

... oppure quella che avviene spontaneamente è la reazione inversa ( $\text{Cu} + \text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}$ ) ?

Supponiamo di effettuare una serie di esperimenti in cui una sbarretta metallica venga immersa in una soluzione contenente altri elementi allo stato ionico, ad esempio :

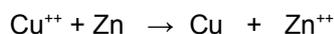


Nel primo esperimento (A) osserviamo che il rame si riduce depositandosi sullo zinco sotto forma di rame metallico Cu, mentre lo zinco si ossida passando in soluzione come Zn<sup>2+</sup>.

La reazione inversa (B) non avviene e quindi possiamo concludere che **il rame ha maggior tendenza dello zinco a ridursi**.

Seguitando in questi esperimenti, cambiando lamine metalliche e soluzioni ioniche, possiamo costruire una tabella in cui gli elementi sono ordinati secondo la loro tendenza a ridursi. Queste tabelle sono riportate su tutti i testi, con a fianco della reazione di riduzione un numero, positivo o negativo, detto "**potenziale standard di riduzione**" (vedremo in seguito); valori alti indicano grande tendenza alla riduzione, cioè si comporteranno da ossidanti, valori bassi indicano grande tendenza all'ossidazione, cioè si comporteranno da riducenti.

Consideriamo ad esempio la reazione:

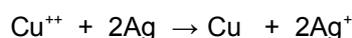


il **potenziale di riduzione** della coppia Cu<sup>++</sup>/Cu (0,34V) è maggiore di quello della coppia Zn<sup>++</sup>/Zn (-0,76V), quindi avviene spontaneamente, in quanto il rame **si riduce** a spese dello zinco

*Riassumendo:*

- visto che la tendenza alla riduzione (potenziale di riduzione) è maggiore per la coppia Cu<sup>++</sup>/Cu ...
- ... Cu<sup>++</sup> tenderà a ridursi (e quindi Zn si ossida)

Consideriamo invece la reazione :



non avviene spontaneamente così come è stata scritta, ma avviene in senso inverso in quanto il potenziale della coppia Ag<sup>+</sup>/Ag (0,80V) è maggiore della coppia Cu<sup>++</sup>/Cu (0,34V) e quindi il catione rame non potrà ridursi a spese dell'argento.

### 3.2 Tendenza a ossidarsi e ridursi di alcune specie chimiche

| coppie<br>'forma ossidata / forma ridotta' | potenziale standard<br>di riduzione * (V) |                                     |                                       |
|--|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| $K^+ / K$                                  | - 2,92                                    | MINIMA<br>TENDENZA<br>A<br>RIDURSI  | MASSIMA<br>TENDENZA<br>A<br>OSSIDARSI |
| $Ca^{++} / Ca$                             | - 2,87                                    |                                     |                                       |
| $Na^+ / Na$                                | - 2,71                                    |                                     |                                       |
| $Al^{+++} / Al$                            | - 1,66                                    |                                     |                                       |
| $Zn^{++} / Zn$                             | - 0,76                                    |                                     |                                       |
| $Fe^{++} / Fe$                             | - 0,44                                    |                                     |                                       |
| $Sn^{++} / Sn$                             | - 0,16                                    |                                     |                                       |
| $Pb^{++} / Pb$                             | - 0,13                                    |                                     |                                       |
| <b><math>H^+ / H_2</math></b>              | <b>0</b>                                  | ← riferimento (convenzionale)       |                                       |
| $Sn^{++++} / Sn^{++}$                      | + 0,15                                    | MASSIMA<br>TENDENZA<br>A<br>RIDURSI | MINIMA<br>TENDENZA<br>A<br>OSSIDARSI  |
| $Cu^{++} / Cu$                             | + 0,34                                    |                                     |                                       |
| $Fe^{+++} / Fe^{++}$                       | + 0,77                                    |                                     |                                       |
| $Ag^+ / Ag$                                | + 0,81                                    |                                     |                                       |
| $O_2 / H_2O$                               | + 1,23                                    |                                     |                                       |
| $Cr_2O_7^{--} / Cr^{+++}$                  | + 1,33                                    |                                     |                                       |
| $Cl^- / Cl_2$                              | + 1,36                                    |                                     |                                       |
| $Au^+ / Au$                                | + 1,50                                    |                                     |                                       |
| $MnO_4^- / Mn^{++}$                        | + 1,52                                    |                                     |                                       |
| $H_2O_2 / H_2O$                            | + 1,77                                    |                                     |                                       |
| $F_2 / F^-$                                | + 2,85                                    |                                     |                                       |

\* Trattandosi di un passaggio di elettroni, ossidazione e riduzione sono fenomeni anche di tipo 'elettrico', per questo è possibile costruire una scala in cui la tendenza a ridursi è espressa in VOLT; vedremo in seguito che questo è direttamente collegato alla costruzione delle 'pile'.

Questa serie permette di stabilire quali reazioni di ossidoriduzione possono avvenire nella realtà, ad esempio:

- La reazione  $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$  **avviene** poiché si ha riduzione di  $Cu^{++}$  e ossidazione di Zn, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione  $Cu + Zn^{++} \rightarrow Cu^{++} + Zn$  **NON avviene** poiché si avrebbe riduzione di  $Zn^{++}$  e ossidazione di Cu, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione  $Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2$  **avviene** poiché si ha ossidazione dello zinco e riduzione dell'idrogeno, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per l'idrogeno rispetto allo zinco: **ecco perché lo zinco viene corroso dall'acido cloridrico!**
- La reazione  $Cu + 2 H^+ \rightarrow Cu^{++} + H_2$  **NON avviene** poiché si avrebbe ossidazione del rame e riduzione dell'idrogeno, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto all'idrogeno: **ecco perché il rame non viene corroso dall'acido cloridrico!**

### 3.3 Le pile

Tornando ad esaminare i risultati degli esperimenti prima detti, si potrebbe concludere che nei casi in cui non si è verificata alcuna variazione non sia accaduto nulla; ma ciò non corrisponde a verità. Quando si immerge nell'acqua una laminetta di un qualsiasi metallo, alcuni suoi ioni abbandonano la lamina e passano quindi in soluzione. La soluzione si arricchisce di ioni positivi e quindi si carica positivamente, la lamina si caricherà negativamente in quanto sono rimasti su essa degli elettroni in più. Quindi tra lamina e soluzione si stabilisce una differenza di potenziale.

Il numero di ioni che abbandonano la lamina può variare in base a:

- tipo di metallo, in quanto è diversa la tendenza all'ossidazione,
- condizioni operative (quali temperatura, moti convettivi, ecc...)

Se si immerge però la lamina in una soluzione contenente ioni della stessa specie, il numero di ioni che abbandonano la lamina sarà ostacolato e regolato dalla presenza degli ioni metallici già presenti in soluzione.

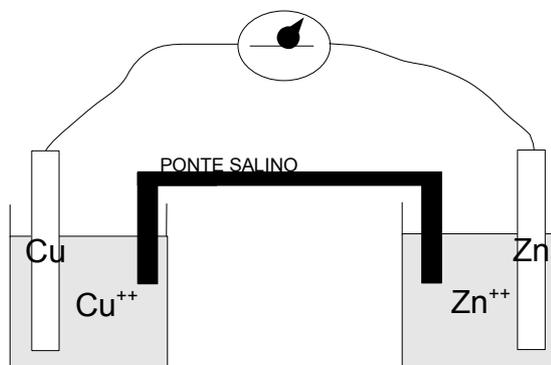
In altre parole si ha una situazione di equilibrio e la differenza di potenziale tra lamina e soluzione risulta costante per una certa concentrazione e temperatura.

*E' possibile usare un processo redox per produrre corrente elettrica, è però necessario che gli agenti ossidanti e riducenti siano tenuti separati per far in modo che il trasferimento degli elettroni avvenga a distanza attraverso un circuito esterno.*

**Un apparecchio che soddisfa questo requisito è la cella galvanica o pila. Il funzionamento si basa sul fatto che due semireazioni possono avvenire contemporaneamente e separatamente, effettuando il trasferimento di elettroni attraverso un conduttore metallico.**

Supponiamo di costruire una pila nel seguente modo: immergiamo una lamina di zinco in una soluzione 1M di solfato di zinco e una lamina di rame in una soluzione 1M di solfato di rame.

Stabiliamo un contatto tra le due soluzioni tramite un ponte salino, che può essere una soluzione satura di nitrato di potassio od anche altri sali ma con la caratteristica che i due ioni abbiano analoga mobilità e non reagiscano con le specie coinvolte nella redox.



Dato che lo zinco ha maggior tendenza ad ossidarsi del rame, la lamina di zinco sarà più ricca di elettroni della lamina di rame, cioè lo zinco avrà un potenziale più basso del rame.

Se ora colleghiamo le due lamine (elettrodi) con un conduttore metallico, su cui è inserito un misuratore, noteremo un passaggio di corrente dalla lamina di zinco alla lamina di rame.

Le situazioni di equilibrio risulteranno turbate per cui altri ioni zinco passeranno in soluzione e altri ioni rame si depositeranno sulla lamina di rame come rame metallico.

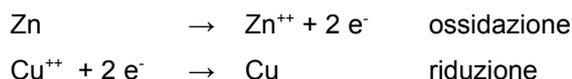
**Infatti, con il procedere della trasformazione, si nota che la lamina di zinco si fa sempre più sottile e la lamina di rame va ingrossandosi.**

L'elettrodo di zinco, quello più ricco di elettroni (cioè quello con potenziale più basso), è negativo mentre quello di rame è positivo.

Nella pila, l'elettrodo negativo è detto anodo e quello positivo catodo.

L'elettrodo negativo è interessato a reazioni di ossidazione, l'elettrodo positivo a reazioni di riduzione.

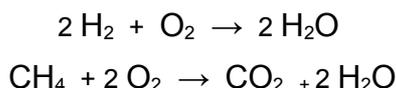
Le semireazioni, che avvengono separatamente e contemporaneamente, sono le seguenti:



la reazione complessiva è quindi:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

### **Le 'celle a combustibile'**

Come abbiamo visto in precedenza, tra le reazioni di ossido-riduzione figurano anche le combustioni, come ad esempio:



Dovrebbe quindi essere possibile (facendo avvenire separatamente le due semireazioni) costruire una vera e propria pila in cui avviene una combustione, formando però direttamente una corrente elettrica.

**Quindi, in una cella a combustibile, l'energia chimica viene trasformata in energia elettrica senza passare per lo sviluppo di calore in una macchina termica.**

In effetti questi dispositivi (chiamati appunto 'celle a combustibile' o 'fuel cell') sono stati realizzati e sono attualmente oggetto di un notevolissimo interesse tecnologico.

Tali ricerche sono anche collegate alle possibilità di utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico.

E' prevedibile che nel prossimo futuro incontreremo notevoli innovazioni nella produzione e trasporto di energia collegato ad una diffusione su larga scala delle celle a combustibile.

Si propone di seguito uno spunto per l'approfondimento dell'argomento:

- Cosa sono le celle a combustibile?
- Come è fatta una cella a combustibile?
- Perché possono risultare vantaggiose?
- Che tipo di applicazioni possono avere?
- A che punto è lo sviluppo tecnologico?

### **3.4 Forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila e potenziali di riduzione.**

Per calcolare il valore della differenza di potenziale generata da una pila, detta anche forza elettromotrice (f.e.m.), è necessario conoscere il potenziale di ciascun elettrodo.

Gli strumenti di misura permettono però di misurare **DIFFERENZE** DI POTENZIALE:

*per questo motivo non si può misurare il potenziale di un singolo elettrodo, ma è necessario collegarne due, COSTITUENDO COSI' UNA PILA.*

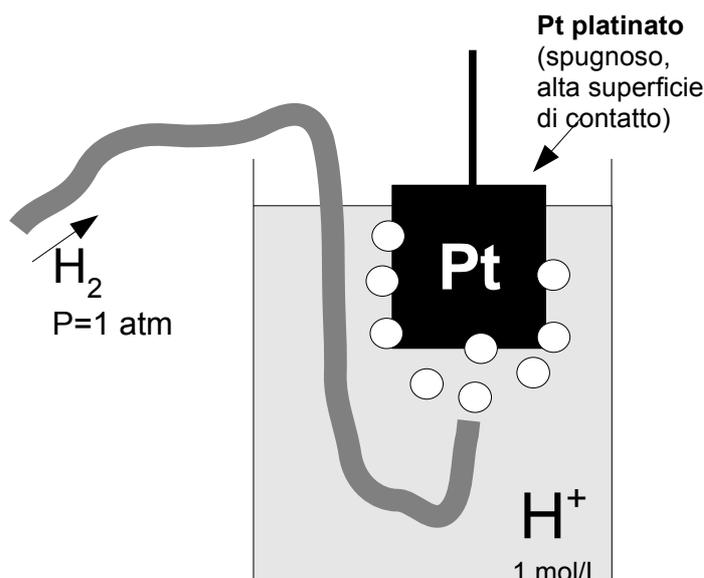
Potendo misurare solo differenze, la misura del potenziale sarà quindi RELATIVA, ponendo cioè a

confronto l'elettrodo in esame con un Elettrodo di Riferimento.

La scelta del riferimento è caduta sull'**"Elettrodo Standard A Idrogeno"** (SHE) al quale viene assegnato, per convenzione,  $E=0,0000V$ .

Questo elettrodo è formato da una soluzione acquosa di HCl 1M (pH=0) in cui pesca una lamina di platino spugnoso sulla quale gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1atm.

$$E = 0,0000 \text{ Volt}$$



Per effettuare le misure, si costruisce la pila come prima detto facendo in modo che la pila non eroghi corrente, con conseguente alterazione degli equilibri elettrolici e quindi della concentrazione degli ioni contenuti nelle due semicelle.

**Per determinare il potenziale di una coppia redox che costituisce un elettrodo, è stata determinata la differenza di potenziale che si stabilisce in una pila costituita da un elettrodo di riferimento (SHE) e dall'elettrodo di cui si vuol determinare il potenziale, immerso in una soluzione 1M dei suoi ioni.**

La differenza di potenziale della pila coincide con il potenziale dell'elettrodo in esame in quanto l'altro, quello di riferimento ad idrogeno, ha per convenzione potenziale zero.

E' così possibile costruire la tabella con i potenziali "standard", ricavati cioè con concentrazioni molari unitarie e temperatura di 298K (25°C); tali tabelle riportano i valori delle varie coppie redox avendo come riferimento il valore 0 per la coppia  $H^+/H_2$ .

(Vedremo poi come calcolare i potenziali in situazioni non "standard".)

La f.e.m. di una pila si calcola secondo:  $E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

per cui se l'elettrodo in esame ha minor tendenza ad acquistare elettroni rispetto a quello di riferimento, esso si comporterà da **anodo**, in quanto soggetto a reazione di **ossidazione**, ed avrà un segno **negativo**.

**In base a questo criterio, il segno negativo ha il significato di una minor tendenza a ridursi degli ioni contenuti nella semicella in esame rispetto agli ioni idrogeno contenuti in quella standard.**

Avendo seguito questo criterio, le semireazioni elettroliche vengono sempre scritte nel senso della riduzione:



I potenziali tabulati vengono quindi chiamati "potenziali di riduzione":

- maggiore è il loro valore, maggiore sarà la tendenza alla riduzione
- minore è il loro valore, minore sarà la tendenza alla riduzione (e quindi ci sarà maggior tendenza alla ossidazione).

Ad esempio, nella tabella precedentemente riportata notiamo che:

- l'oro ha potenziale di riduzione positivo (alto, quindi tende a non ossidarsi)

- il ferro ha potenziale di riduzione negativo (quindi basso, quindi tendenza a ossidarsi)

Vedremo poi come utilizzare tali potenziali standard per ricavare i potenziali reali in diverse situazioni, per calcolare la f.e.m. delle pile e per prevedere la spontaneità delle ossido-riduzioni.

*NB: Qualora non sia già a disposizione, è opportuno avere sempre sotto mano una tabella dei potenziali standard di riduzione (generalmente inserita nei libri di chimica, allegata alle tavole periodiche o comunque facilmente reperibile su internet).*

### 3.5 L'elettrolisi

Come si è visto, in una pila avviene una ossido-riduzione **spontanea** che causa una differenza di potenziale, e genera quindi una corrente elettrica.

E' possibile far avvenire lo stesso una ossido riduzione **non spontanea** ?

Sì! E lo si fa applicando dall'esterno una differenza di potenziale, facendo passare cioè una corrente elettrica: tale processo si chiama elettrolisi.

Nell'elettrolisi si causa quindi una ossido-riduzione non spontanea tramite una corrente elettrica (vedi anche l'esempio nelle pagine seguenti).

Dal punto di vista energetico:

- *in una pila si ha trasformazione di energia potenziale chimica in energia elettrica;*
- *nell'elettrolisi si ha trasformazione di energia elettrica in energia potenziale chimica.*

Dal punto di vista pratico:

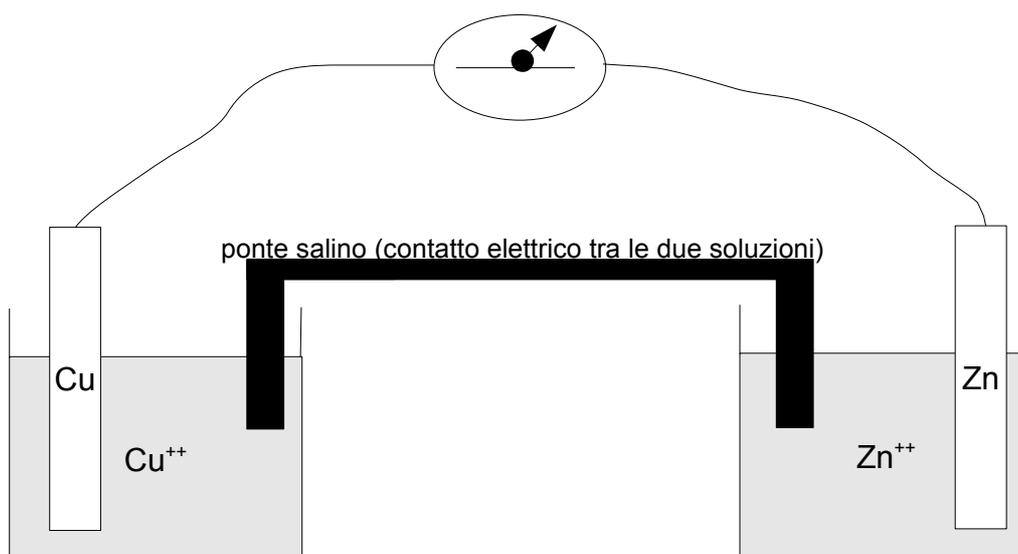
*un dispositivo che riesce a compiere la redox spontanea come pila e poi la reazione esattamente inversa come elettrolisi (per diverse volte e senza grosse alterazioni) è quello che chiamiamo 'pila ricaricabile' o 'batteria'.*

### 3.6 Scheda di riepilogo sulle pile

#### la **PILA** (cella elettrochimica)

se si fanno avvenire **OSSIDAZIONE** e **RIDUZIONE** in recipienti separati  
ma collegati elettricamente  
**IL PASSAGGIO DI ELETTRONI AVVIENE ATTRAVERSO IL CIRCUITO ESTERNO**

Ad esempio la 'pila Daniell' è così costituita:



semireazione di **RIDUZIONE**



elettrodo **POSITIVO**

(vengono 'catturati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$$

semireazione di **OSSIDAZIONE**



elettrodo **NEGATIVO**

(vengono 'liberati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

Reazione complessiva:  **$\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$**

Schematizzazione della pila:  **$\text{Zn} / \text{Zn}^{++} // \text{Cu}^{++} / \text{Cu}$**

Tensione (d.d.p.) \*:  **$\text{d.d.p.} = E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) = + 0,34 \text{ V} - (- 0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$**

*\*(in condizioni standard: concentrazioni 1 mol/L,  $T=298\text{K} = 25^\circ\text{C}$ )*

LA PILA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI PRODUCE ENERGIA ELETTRICA

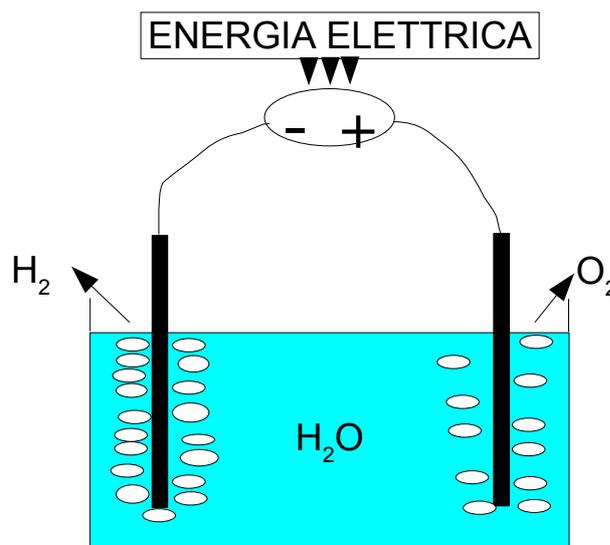
MEDIANTE REAZIONI REDOX SPONTANEE

### 3.7 Scheda di riepilogo sull'elettrolisi

## l' **ELETTROLISI** (celle elettrolitiche)

LA CELLA ELETTROLITICA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI SPENDE ENERGIA ELETTRICA PER FAR AVVENIRE REAZIONI REDOX NON SPONTANEE

Ad esempio l'elettrolisi dell'acqua è così effettuata:



semireazione di **RIDUZIONE**



avviene all'elettrodo **NEGATIVO**

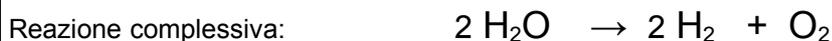
(bisogna 'fornire' elettroni)

semireazione di **OSSIDAZIONE**



elettrodo **POSITIVO**

(bisogna 'togliere' elettroni)



Nota sui termini 'ANODO' e 'CATODO' (... è facile fare confusione!)

Con il termine **CATODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la semireazione di **RIDUZIONE**

Con il termine **ANODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la semireazione di **OSSIDAZIONE**

QUINDI

- nell'elettrolisi:            anodo(+)            e            catodo(-)
- nella pila:                    anodo(-)            e            catodo(+)

## 4 - ELETTRODI E POTENZIALI

### 4.1 LA LEGGE DI NERNST: il legame tra potenziali e concentrazioni

In pratica le coppie redox non vengono sfruttate in condizioni standard, cioè a 298K e concentrazioni 1M, ma in condizioni quanto mai varie per concentrazione e temperatura. L'effettivo potenziale di riduzione di una data coppia OX /RID è dato dalla relazione di Nernst:

$$E = E^\circ_{(OX / RID)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a^*_{OX}}{a^*_{RID}}$$

Dove:

E: potenziale di elettrodo

$E^\circ_{(OX / RID)}$ : potenziale standard della coppia ossidato - ridotto

R: 8,3145  $\frac{J}{mol \cdot K}$  (costante dei gas)

T: temperatura assoluta (in K)

n: numero di elettroni scambiati nella semireazione  $OX + n e^- \rightarrow RID$

F: 96485  $\frac{coulomb}{mol}$  (costante di Faraday)

$a^*_{OX}$ : indica il prodotto delle 'attività' di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ossidata, elevate al loro coefficiente stechiometrico

$a^*_{RID}$ : indica il prodotto delle 'attività' di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ridotta, elevate al loro coefficiente stechiometrico

Spesso risulta preferibile una '**FORMA SEMPLIFICATA DELLA LEGGE DI NERNST**':

*ottenuta considerando  $T=298 K (25^\circ C)$ , tenendo conto che le attività possono essere approssimate con le concentrazioni in mol/L e svolgendo un po' di calcoli ....*

$$E = E^\circ_{(OX / RID)} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[OX]^*}{[RID]^*}$$

Dove: E: potenziale di elettrodo (in Volt)

$E^\circ_{(OX / RID)}$ : potenziale standard della coppia ossidato - ridotto

n: numero di elettroni scambiati nella semireazione  $OX + n e^- \rightarrow RID$

$[OX]^*$ : indica il prodotto delle concentrazioni (mol/L) di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ossidata, elevate al loro coefficiente stechiometrico

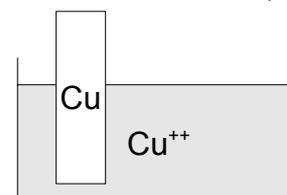
$[RID]^*$ : indica il prodotto delle concentrazioni (mol/L) di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ridotta, elevate al loro coefficiente stechiometrico

**ESEMPIO:** (elettrodo costituito da una lamina di rame immerso in una soluzione contenente  $Cu^{++}$ )

semireazione di riduzione:  $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$

$$E = E^\circ_{(Cu^{++}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

(si considera unitaria l'attività di Cu metallico, non essendo disciolto nella soluzione)



## 4.2 Tipi di elettrodo e loro potenziale

Una lamina metallica immersa in una soluzione costituisce quindi un ELETTRODO.

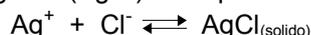
Esistono vari tipi di elettrodo, riportati in tabella con relativi esempi e applicazione della legge di Nernst per il calcolo del loro potenziale:

| TIPO                              | COSTITUZIONE  | Esempio  | Esempio di calcolo del potenziale a 298 K (25°C)  |
|-----------------------------------|---|--|---|
| 1°<br>specie                      | un metallo immerso in una soluzione di suoi ioni  | Es: lamina Cu immerso in soluzione CuSO <sub>4</sub>   | $E = E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$   |
| 2°<br>specie                      | un metallo immerso in una soluzione di un suo sale poco solubile  | Es: lamina Ag immerso in soluzione AgCl/KCl e ricoperto di AgCl  | $E = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log (K_{ps_{AgCl}} / [Cl^-])$ *   |
| 3°<br>specie                      | un metallo inerte immerso in una soluzione contenente una coppia redox                                    | Es: lamina Pt immerso in una soluzione interessata dalla semireazione $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$<br><br>Es: lamina Pt immerso in una soluzione interessata dalla semireazione $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | $E = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$<br><br>$E = E^\circ_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$ |
| 4°<br>specie<br>(elettrodi a gas) | un metallo inerte e poroso saturato da un gas immerso in una soluzione contenente la forma ionica del gas | Es: lamina di Pt spugnosa sotto flusso di idrogeno in soluzione con ioni idrogeno<br><br>$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$   | $E = E^\circ_{(H^+/H_2)} + \frac{0,059}{2} \log ([H^+]^2 / P_{H_2})$<br><br>P: pressione in atm   |

(il potenziale viene calcolato utilizzando la legge di Nernst: vedi dopo)

\*: K<sub>ps</sub> indica il "prodotto di solubilità" di un sale poco solubile

Ad esempio, ponendo del cloruro di argento (AgCl) in acqua si instaura l'equilibrio



e la concentrazione degli ioni argento è correlata a quella degli ioni cloruro tramite il prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

### 4.3 Rappresentazione schematica di una pila e calcolo della f.e.m.

La pila Daniell, che abbiamo già visto, può essere schematizzata nel seguente modo:



e cioè si scrive prima la semicella interessata all'ossidazione, cioè l'anodo, e poi, separata da // la semicella interessata alla riduzione, cioè il catodo. Per quanto riguarda le semicelle, queste vengono scritte specificando la lamina metallica separata da / dagli ioni in soluzione specificandone la concentrazione ( $M$ ).

La forza elettromotrice della pila si calcola, come già detto, facendo la differenza tra il potenziale del catodo e il potenziale dell'anodo, cioè il maggiore meno il minore.

La forza elettromotrice è sempre positiva mentre i potenziali degli elettrodi possono essere sia positivi che negativi.

#### ESEMPIO 1

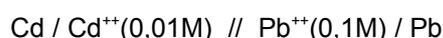
Ad esempio, per la pila Daniell, in condizioni standard (cioè conc.=1M), la f.e.m. sarà:

$$E = E_c - E_a = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a = +0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = +1,10\text{V}$$

Se le concentrazioni non sono unitarie, cioè se non siamo in condizioni standard, dobbiamo applicare l'equazione di Nernst per calcolare i potenziali non standard e procedere nello stesso modo.

#### ESEMPIO 2

Ad esempio se dobbiamo calcolare la f.e.m. della pila:



come prima cosa si calcola il potenziale di ciascun elettrodo:

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] = -0,126 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = -0,155\text{V}$$

$$E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E^{\circ}_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] = -0,403 + \frac{0,059}{2} \log 0,01 = -0,491\text{V}$$

A questo punto bisogna stabilire chi è il catodo e chi è l'anodo.

Dato che il potenziale di riduzione dell'elettrodo di cadmio è più basso di quello dell'elettrodo di piombo, vuol dire che ha maggior tendenza all'ossidazione e quindi....

... l'elettrodo di cadmio è l'anodo (-) e l'elettrodo di piombo il catodo (+), per cui:

$$E = E_c - E_a = -0,155\text{V} - (-0,491\text{V}) = 0,336\text{V}$$

Può capitare il caso in cui una o tutte e due le semicelle siano costituite da un elettrodo inerte, come una lamina di platino immersa in una soluzione di uno ione in due diversi stati di ossidazione.....

**ESEMPIO 3**

Calcoliamo la f.e.m. della pila:



$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,01}{0,1} = 0,712 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} = E^0_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{0,01} = +0,179 \text{ V}$$

per cui:

$$E = E_c - E_a = 0,712\text{V} - 0,179\text{V} = 0,533 \text{ V}$$

Da questo si capisce che è possibile costruire pile costituite da elettrodi uguali immersi in soluzioni contenenti gli stessi ioni ma in concentrazione diversa.

Naturalmente maggiore è la differenza di concentrazione e maggiore risulterà la f.e.m. della pila.

Quest'ultimo tipo di pile si chiamano "pile a concentrazione":

**ESEMPIO 4**

Calcoliamo la f.e.m. della pila:  $\text{Ag} / \text{Ag}^+(0,01\text{M}) // \text{Ag}^+(0,1\text{M}) / \text{Ag}$

L'anodo sarà l'elettrodo immerso nella soluzione più diluita, perché avrà maggior tendenza all'ossidazione.

$$E_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log 0,01 = +0,68\text{V}$$

$$E_{\text{catodo}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log 0,1 = +0,74\text{V}$$

$$E_{\text{cella}} = E_c - E_a = 0,74\text{V} - 0,68\text{V} = 0,06 \text{ V}$$

Esistono anche degli elettrodi il cui potenziale è influenzato anche dal pH.

Questo si verifica tutte le volte che nella semireazione sono in gioco  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  :

**ESEMPIO 5**

Ad esempio consideriamo il seguente elettrodo:  $\text{Pt} / \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$

Il potenziale dell'elettrodo dipende dalle concentrazioni degli ioni permanganato, manganese(II) ma anche idrogeno perché la semireazione di riduzione è:



e quindi la legge di Nernst va scritta nel modo seguente:

$$E = E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

## 4.4 Equilibrio nelle reazioni redox.

Quando una cella eroga corrente vuol dire che avvengono le semireazioni catodiche e anodiche.

All'anodo si ha ossidazione, per cui aumenta la concentrazione degli ioni in soluzione e quindi aumenta il potenziale elettrodico; al catodo si ha riduzione per cui diminuisce la concentrazione degli ioni in soluzione e quindi diminuisce il potenziale elettrodico.

I due elettrodi si avvicinano come valori di potenziale fino a quando non sono uguali; a questo punto si dice che la pila è scarica e la cella è in condizioni di equilibrio:

$$E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0 \quad \text{cioè:} \quad E_{\text{catodo}} = E_{\text{anodo}}$$

Quindi, per un sistema redox l'equilibrio si ha quando esiste uguaglianza dei potenziali elettrodici.

Consideriamo la seguente reazione generica:



le semireazioni elettrodiche sono:  $a A_{\text{OX}} + n e^- \rightarrow a A_{\text{RID}}$



All'equilibrio si avrà:  $E_A = E_B$

Applicando l'equazione di Nernst:  $E_A^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{OX}}]^a}{[A_{\text{RID}}]^a} = E_B^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[B_{\text{OX}}]^b}{[B_{\text{RID}}]^b}$

Da cui, con qualche passaggio algebrico:  $E_B^0 - E_A^0 = \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{OX}}]^a \cdot [B_{\text{RID}}]^b}{[A_{\text{RID}}]^a \cdot [B_{\text{OX}}]^b}$

Ricordando che le concentrazioni sono quelle di equilibrio si ha:

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0,059}{n} \log K_{\text{eq}} \quad \text{e quindi:}$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n \cdot (E_B^0 - E_A^0)}{0,059}$$

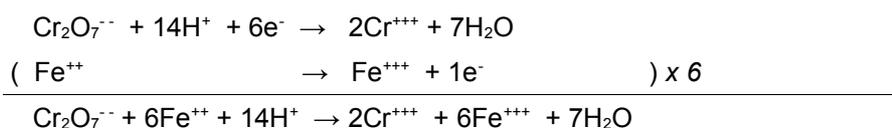
Questa espressione ci consente il calcolo teorico della costante di equilibrio della reazioni redox (a 298K), noti i potenziali standard e il numero totale di elettroni scambiati nella reazione.

Dalla reazione si capisce che quanto più differiscono i potenziali standard tanto più il valore della costante di equilibrio è molto grande o molto piccolo.

Il valore della costante di equilibrio è un dato molto importante se si vuol desumere l'aspetto quantitativo di una redox: alti valori della costante ci indicano che la reazione decorre in modo quantitativo, cioè è quasi tutta spostata a destra.

ESEMPIO: calcolare la  $K_{\text{eq}}$  per la reazione:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$  (da bilanciare)  
sapendo che:  $E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{V}$  e  $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$

Come prima cosa dobbiamo scrivere le semireazioni e bilanciarle:



... e quindi ...  $\log K_{\text{eq}} = \frac{6 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,059} = 57 \quad K_{\text{eq}} = 10^{57}$

# 5 - APPLICAZIONI ANALITICHE

## 5.1 Le principali tecniche strumentali

Nella tabella che segue sono riportati alcuni tra i principali metodi di analisi basati su fenomeni elettrochimici:

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>POTENZIOMETRIA</b>     | Si basa sulla <b>misura della differenza di potenziale</b> tra due elettrodi immersi in una soluzione: un elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e un elettrodo di misura, il cui potenziale dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche in soluzione (in base alla legge di Nernst).<br><br>I valori di potenziale servono a seguire titolazioni e individuare il punto di equivalenza o a determinare parametri chimico-fisici come il pH. |
| <b>ELETTROGRAVIMETRIA</b> | Si basa sul fenomeno dell'elettrolisi: due elettrodi vengono immersi in una soluzione e sottoposti ad una d.d.p.; la specie chimica in analisi reagisce ad un elettrodo creando un deposito del quale <b>si misura la massa</b> .   |
| <b>COULOMBOMETRIA</b>     | Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <b>si misura la corrente</b> che circola in funzione del tempo, determinando infine la carica elettrica (in <i>coulomb</i> , per l'appunto) transitata nella cella in seguito ai fenomeni chimici che si verificano agli elettrodi.  |
| <b>VOLTAMMETRIA</b>       | Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <b>si misura la variazione di corrente</b> che circola variando il potenziale di un elettrodo.   |
| <b>CONDUTTOMETRIA</b>     | Si misura <b>la conducibilità elettrica</b> (l'inverso della resistenza) della soluzione in analisi: la conducibilità è legata alla concentrazione ed al tipo di ioni disciolti nella soluzione.<br><br>La conduttimetria è utile sia per valutare la quantità di sali disciolti sia per seguire alcuni tipi di titolazione.  |

Noi ci occuperemo della potenziometria, sia dal punto di vista teorico che sperimentale.

## 5.2 Titolazioni ossidometriche.

La tecnica volumetrica di analisi quantitativa che si basa sull'ossidazione di una determinata sostanza ad opera di un opportuno ossidante si chiama **ossidimetria** in generale, e in particolare prende il nome dall'ossidante usato, così abbiamo la **permanganatometria, bicromatometria, cerimetria, ...**

Anche in questo tipo di titolazioni occorrerà disporre di un sistema attraverso il quale si possa determinare il punto equivalente. E' quindi opportuno esaminare cosa succede nel corso di una titolazione redox e soffermarci su quelle variazioni che sono più marcate nell'intorno del punto di equivalenza.

La maggior parte degli indicatori delle titolazioni redox sono essi stessi sostanze ossidanti o riducenti sensibili, non alle variazioni di concentrazione di un particolare ione in soluzione, ma piuttosto alla variazione del potenziale elettrico del substrato.

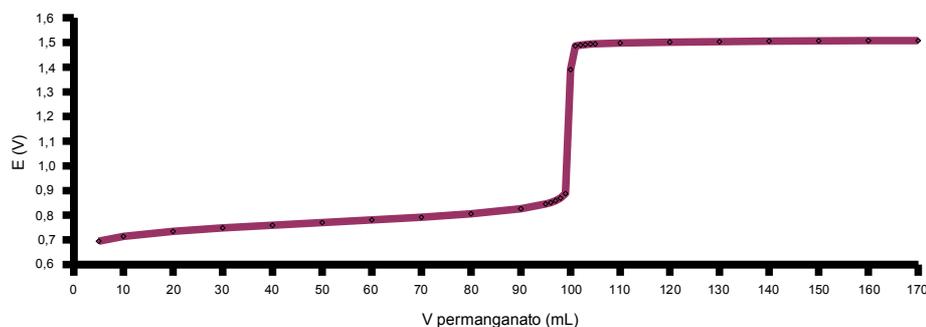
Tuttavia vi possono essere situazioni in cui non è possibile utilizzare indicatori di tipo visivo (ad esempio se il substrato è intensamente colorato, .....): **in questo caso si dovrà utilizzare una tecnica 'strumentale' per individuare il punto di equivalenza.**

### Curve di titolazione.

Nella rappresentazione grafica della titolazione ossidimetrica, in ordinate si riporta il potenziale di semicella e in ascissa i mL di titolante aggiunto.

*Se ad esempio stiamo titolando del  $Fe^{2+}$  con permanganato, in ordinate riportiamo il potenziale di riduzione del sistema  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  oppure  $MnO_4^{2-}/Mn^{++}$  in quanto uguali perché la reazione durante la titolazione è sempre all'equilibrio e di conseguenza i due potenziali sono uguali.*

Calcolando il potenziale per le varie aggiunte di titolante (vedi esempio successivo) si ottiene una curva di titolazione del tipo:

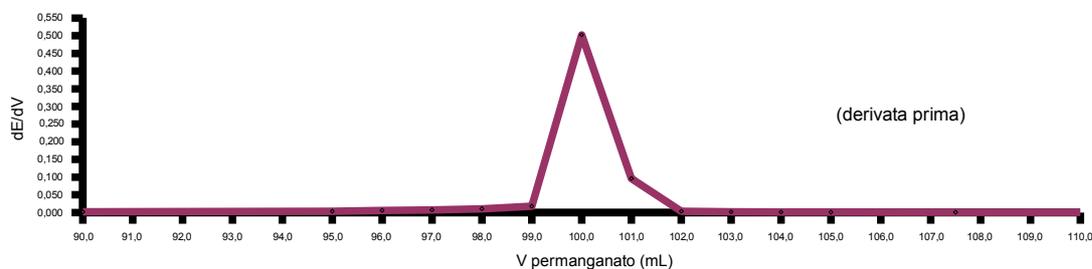


**Nella curva si osserva che si ha una brusca variazione di potenziale in prossimità del punto di equivalenza.**

Il punto di equivalenza può quindi essere individuato attraverso la registrazione della curva di titolazione sperimentale, misurando il potenziale dopo ogni aggiunta di titolante.

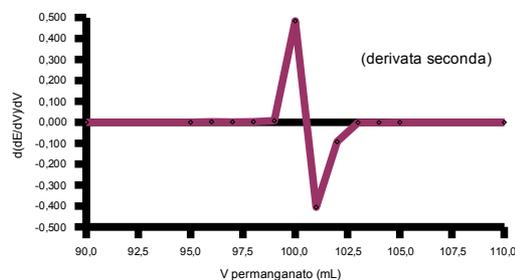
***Il punto di equivalenza si avrà in corrispondenza del punto di massima variazione del potenziale (a parità di aggiunta).***

*Per individuare tale punto è sufficiente riportare in un grafico il 'rapporto incrementale', ovvero la variazione di potenziale divisa per il volume di titolante di ogni aggiunta (in funzione del volume di titolante):*



Dal punto di vista matematico, il rapporto incrementale si ricollega alla 'derivata prima' del potenziale, che risulta massima dove la pendenza della curva è più elevata.

Il punto di massimo della derivata prima può inoltre essere determinato ricavando la 'derivata seconda', che ha valore nullo in corrispondenza del massimo della derivata prima (e quindi del punto di equivalenza).



E' evidente che questo tipo di approccio rende possibile una automazione delle titolazioni: anche per questo sono importanti le tecniche strumentali.

ESEMPIO: *Calcolo della curva di titolazione di Fe<sup>2+</sup> con permanganato (in ambiente acido, pH=0).*

100mL di Fe<sup>2+</sup> 0,1M vengono titolati con MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,02M

La reazione sarà:  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Dalle tabelle ricaviamo:  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V}$  e  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$

1) Potenziale iniziale. Non è possibile calcolarlo perché è presente solo la specie da ossidare con delle tracce della sostanza ossidata che si è formata per motivi diversi.

2) Potenziale prima del punto di equivalenza. La Keq della reazione è molto elevata e quindi si può considerare che tutto il titolante aggiunto vada ad ossidare la nostra specie.

Conoscendo la concentrazione della specie da determinare e le moli aggiunte di ossidante possiamo calcolare la concentrazione della specie ossidata e per differenza la specie ridotta rimasta. Con queste concentrazioni possiamo calcolare il potenziale mediante l'equazione di Nernst.

Ad esempio se si aggiungono 10mL di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,02M il potenziale si calcola nel seguente modo:

$$\text{moli Fe}^{2+} \text{ iniziali} = 0,1\text{mol/L} \cdot 0,1\text{L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{moli MnO}_4^- \text{ aggiunte} = 0,02\text{mol/L} \cdot 0,01\text{L} = 0,0002 \text{ mol}$$

Dalla stechiometria di reazione si osserva che **per ogni mole di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> reagiscono 5 moli di Fe<sup>2+</sup>.**

Quindi 0,0002mol di permanganato aggiunte ossideranno  $5 \cdot 0,0002$  moli di Fe<sup>2+</sup> con formazione di  $5 \cdot 0,0002$  moli di Fe<sup>3+</sup>, per cui le moli di Fe<sup>2+</sup> rimarranno  $0,01 - 5 \cdot 0,0002$

Le concentrazioni (in mol/L) di Fe<sup>2+</sup> e di Fe<sup>3+</sup> saranno:

$$[\text{Fe}^{2+}] = (0,01 - 5 \cdot 0,0002)\text{mol}/0,110\text{L} = 9 \cdot 10^{-3}/0,110 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 0,0002\text{mol}/0,110\text{L} = 10^{-3}/0,110 \text{ mol/L}$$

dove 0,110L è il volume totale della soluzione dopo l'aggiunta di titolante.

Il potenziale sarà:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{10^{-3}/0,110}{9 \cdot 10^{-3}/0,110} = 0,71 \text{ V}$$

Questi calcoli sono uguali per tutte le aggiunte di titolante prima dell'equivalenza.

3) Potenziale al punto di equivalenza.

Al punto di equivalenza, come del resto in tutti gli altri punti della titolazione, i potenziali sono uguali. Per calcolare il potenziale non si fa altro che sommare membro a membro i due potenziali dopo aver moltiplicato le due equazioni di Nernst per opportuni coefficienti in modo da poter raccogliere i due termini logaritmici e quindi si fanno considerazioni sulla stechiometria della reazione.

Ad esempio se a 100mL di Fe<sup>2+</sup> 0,1M si aggiungono 100mL di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 0,02M siamo all'equivalenza perché le moli di MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> sono 1/5 delle moli del Fe<sup>2+</sup> come prescrive la reazione, il potenziale del sistema Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sarà:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

e quello del sistema MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> sarà:

$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ma i due potenziali sono uguali e li possiamo indicare con E, e dopo aver moltiplicato la seconda equazione di Nernst per 5, si somma membro a membro:

$$E + 5E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 5E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 0,059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

e raccogliendo:

$$6E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5 \cdot E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]}$$

Osservando i rapporti di reazione, si ha che  $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$  e lo stesso per  $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$ , fatte queste considerazioni ricaviamo:

$$6E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0,059 \cdot \log[H^+]^8$$

$$\text{e quindi } E = \frac{E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5 \cdot E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}}{6} + \frac{0,059}{6} \log[H^+]^8$$

da cui si vede che il potenziale dipende dal pH.

Questa non è una relazione di carattere generale, ma va ricavata per ogni reazione redox.

A pH=0 ( $[H^+]=1$ ) si ricava:  $E=1,39$  V

#### 4) Potenziale dopo il punto di equivalenza.

Dopo il punto di equivalenza è conveniente basarci sulla coppia ossidante per calcolare il potenziale, questo perché la forma ridotta della specie titolata è piccolissima.

Anche in questo caso basterà conoscere le moli di ossidante aggiunte e le moli di specie ossidata presente all'inizio e la stechiometria della reazione.

Ad esempio se a 100mL di  $Fe^{2+}$  0,1M si aggiungono 110mL di  $MnO_4^-$  0,02M ( $V_{TOT}=0,210$ L) si ha che:

$$\text{moli } Fe^{2+} \text{ iniziali} = 0,01 \text{ mol}$$

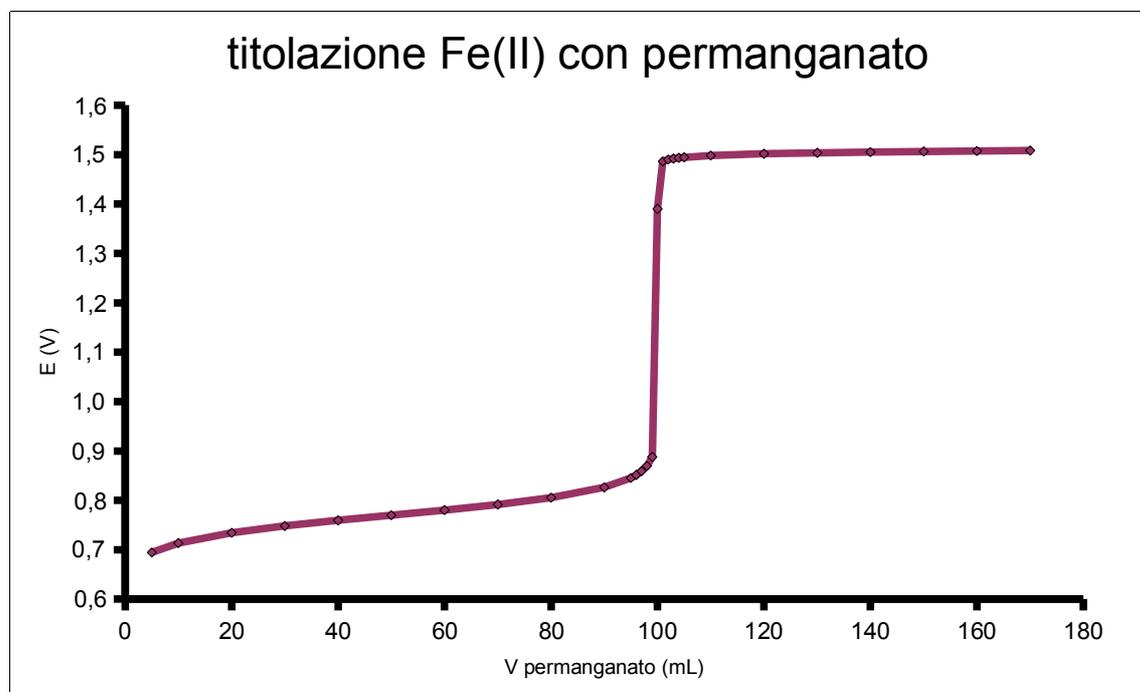
$$\text{moli } MnO_4^- \text{ aggiunte} = 0,02 \cdot 0,110 = 0,0022 \text{ mol}$$

dato che il rapporto di reazione è 5 : 1 si ha che per ossidare 0,01mol di  $Fe^{2+}$  occorrono 0,01/5 mol di  $MnO_4^-$  per cui di quest'ultimo rimangono:  $0,0022 - (0,01/5) = 0,0002$ mol, e di  $Mn^{2+}$  si saranno formate 1/5 delle moli di  $Fe^{2+}$  e cioè 0,01/5 per cui si ha:

$$E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{(2 \cdot 10^{-4} / 0,210) \cdot [H^+]^8}{2 \cdot 10^{-3} / 0,210}$$

Se il pH=0 (cioè  $[H^+]=1$ M) avremo:  $E = 1,51 + 0,0118 \cdot \log 0,1 = +1,49$ V

Calcolando ulteriori punti e riportandoli in un grafico otteniamo la curva di titolazione:



# 6 - LA POTENZIOMETRIA

## 6.1 Generalità

*il principio: potenziale ↔ concentrazioni*

*La potenziometria è una tecnica di analisi strumentale in cui si misura la differenza di potenziale tra due elettrodi immersi nella soluzione: un elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e un elettrodo di misura, il cui potenziale dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche in soluzione (in base alla legge di Nernst)*

*La misura viene effettuata con un potenziometro o millivoltmetro, in grado di effettuare la misura di d.d.p. in condizioni di corrente praticamente nulla.*

*I valori di potenziale servono a seguire titolazioni e individuare il punto di equivalenza o a determinare parametri chimico-fisici come il pH.*

Abbiamo visto che il potenziale di un conduttore metallico è spesso sensibile alla concentrazione di uno o più componenti della soluzione in cui è immerso. E' pertanto possibile usare le misure di potenziale per l'analisi quantitativa di questi componenti.

I metodi analitici basati sulle misure di potenziale sono di due tipi.

Nel primo si confronta il potenziale di un elettrodo indicatore immerso nella soluzione campione, con quello dello stesso elettrodo immerso in una serie di soluzioni standard del componente che si vuol analizzare.

Si parla in questo caso di metodo potenziometrico diretto.

Nel secondo si misura il potenziale di un elettrodo immerso in una soluzione che si sta titolando. Il punto di equivalenza può essere determinato dalle variazioni di potenziale. Il termine che si usa in questo caso è titolazione potenziometrica.

La determinazione potenziometrica del punto finale di una titolazione è stata applicata a molti tipi di reazioni chimiche. Essa permette di lavorare anche con soluzioni colorate od opache nelle quali non sarebbe possibile osservare le variazioni di colore dei normali indicatori. Inoltre questa determinazione è meno soggettiva dei metodi che fanno uso di indicatori ed è per sua natura più accurata.

## 6.2 Misura della differenza di potenziale

Il problema delle misure potenziometriche, è quello di **effettuare misure con flussi di corrente praticamente nulli**.

Attualmente si impiegano **millivoltmetri elettronici**, che permettono inoltre di effettuare correzioni per la temperatura, lettura diretta del pH, ...

La risoluzione di tali strumenti è intorno a valori di 1 mV (o di 0,01 unità di pH in modalità pH-metro).

Qualunque sia il metodo utilizzato, si tratta sempre di misurare il potenziale di un elettrodo, ma per far questo è necessario accoppiarlo ad un elettrodo di riferimento, cioè costruire una pila e misurarne la f.e.m..

Per effettuare una **misura a scopo analitico** bisogna quindi usare:

- un **elettrodo di riferimento** (il cui potenziale è noto e costante)
- un **elettrodo di misura** (*il cui potenziale dipende dalla concentrazione della specie chimica in analisi*)

### 6.3 Elettrodi di riferimento

E' necessario che il loro potenziale sia noto e costante per tutto il tempo dell'analisi.

Il primo elettrodo a cui possiamo pensare è l'elettrodo normale a idrogeno, dato che è l'elettrodo preso come riferimento per la determinazione dei potenziali standard di riduzione ed a cui, per convenzione, è stato assegnato potenziale zero. Questo elettrodo è però di difficile costruzione e manipolazione per cui non viene utilizzato nelle comuni pratiche analitiche.

Si preferiscono altri elettrodi di riferimento, *il cui potenziale è comunque sempre riferito allo 0 dell'elettrodo standard a idrogeno.*

Un elettrodo molto usato è l'elettrodo ad **argento-cloruro d'argento**.

Questo è costituito da un filo di argento ricoperto di AgCl immerso in una soluzione di KCl:



Il suo potenziale è funzione dei seguenti equilibri:



Il potenziale alla superficie dell'elettrodo di argento è dato dall'espressione:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

Poiché la concentrazione degli ioni argento è correlata a quella degli ioni cloruro tramite il prodotto di solubilità:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{cioè} \quad [\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-]$$

Il potenziale può essere espresso in funzione della concentrazione degli ioni cloruro:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log (K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-]) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_{\text{ps}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

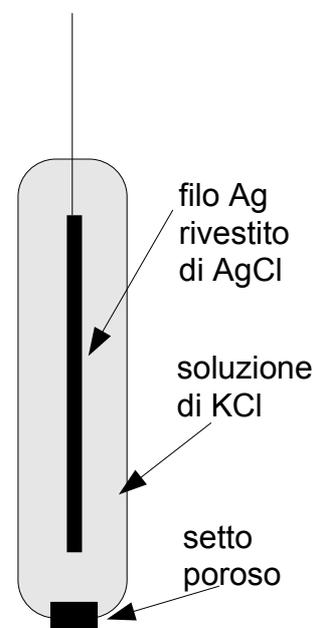
Riunendo in un'unica costante il potenziale standard e il termine con la Kps si ha:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = k - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

Questo tipo di elettrodo, oltre che come elettrodo di riferimento, può essere utilizzato come elettrodo indicatore per lo ione cloruro in quanto il suo potenziale dipende dalla concentrazione degli ioni cloruro.

Esistono, ovviamente, vari tipi di elettrodo di riferimento...

| <b>elettrodo di riferimento</b>                    | <b>potenziale a 25°C</b> (esistono poi tabelle con E a varie temperature) |
|--|---|
| Ag/AgCl, in KCl saturo                             | 197,0 mV  |
| Ag/AgCl, in KCl 3M                                 | 207,6 mV  |
| Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , in KCl saturo | 244,4 mV  |
| Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , in KCl 3M     | 335,6 mV  |



## 6.4 Elettrodi indicatori

**Il potenziale dell'elettrodo indicatore (o "di misura") deve dipendere direttamente dalla concentrazione di uno o più dei reagenti o dei prodotti della reazione analitica.**

Perciò, essendo il potenziale dell'elettrodo di riferimento noto e costante, risulterà variabile, al variare della concentrazione, la f.e.m. della pila: da tali misure verranno estratte le informazioni utili nell'analisi chimica in questione.

E' inoltre opportuno che l'elettrodo indicatore risponda rapidamente alle variazioni di concentrazione e che il suo potenziale sia riproducibile entro limiti ragionevoli.

Sono utilizzati molti elettrodi indicatori. Quando durante l'analisi volumetrica si ha la formazione di un precipitato o di un composto stabile, l'elettrodo migliore è quello costituito dall'elemento stesso del catione che partecipa alla reazione. Così ad esempio, l'elettrodo ad argento può essere impiegato nella titolazione di ioni argento con ioni cloruro, dato che il suo potenziale dipende dalla concentrazione dello ione argento. Anche gli elettrodi a rame, piombo, cadmio e mercurio sono buoni indicatori per i rispettivi cationi. Alcuni dei metalli più duri e fragili come il ferro, il nichel, il cobalto, il tungsteno ed il cromo, non lo sono in quanto tendono ad assumere dei potenziali non riproducibili.

Gli elettrodi metallici servono anche come indicatori per gli anioni che formano precipitati poco solubili con il catione del metallo di cui è costituito l'elettrodo. In questo caso basta saturare la soluzione in esame con il sale poco solubile. Ad esempio è possibile fare in modo che il potenziale dell'elettrodo di argento dipenda dalla concentrazione degli ioni cloruro presenti in soluzione saturando la soluzione stessa con AgCl.

Altro elettrodo indicatore è quello costituito da un metallo inerte, quale platino, e si utilizza quando sia la specie ossidata che la specie ridotta sono in soluzione.

Esiste un altro tipo di elettrodo che viene detto **elettrodo a membrana** : il suo funzionamento si basa sulla proprietà di scambio ionico tra il materiale di cui è costituita la membrana e la soluzione con cui è a contatto.

Il più importante tra gli elettrodi a membrana è l'elettrodo a vetro, utilizzato per misurare il pH di una soluzione.

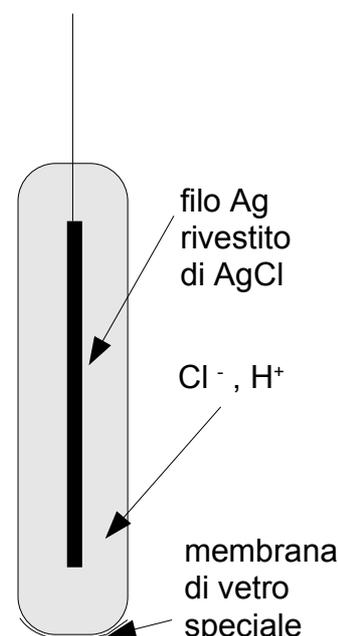
La parte attiva di tale elettrodo è la membrana di vetro speciale (silicati di sodio, litio, bario) che ha la particolare proprietà di scambiare gli ioni idrogeno presenti nelle soluzioni con le quali è in contatto con ioni monovalenti presenti nella zona più esterna del vetro.

L'entità dello scambio è funzione della concentrazione degli ioni idrogeno.

All'interno del tubicino di vetro è presente una soluzione di concentrazione ioni idrogeno nota ed un elettrodo di riferimento, detto interno, in genere ad Ag/AgCl; all'esterno il tubicino è in contatto con la soluzione della quale si vuol misurare il pH.

Il potenziale dell'elettrodo a vetro è dato da:

$$E = K - 0,059pH$$



## 6.5 Le titolazioni acido-base potenziometriche

In una titolazione acido base si utilizza un titolante (acido o base a concentrazione nota) che viene aggiunto gradualmente con buretta; in seguito alla individuazione del punto di equivalenza (in mL) è possibile calcolare le moli di titolante e, in base al rapporto di reazione, la quantità di base o acido in esame.

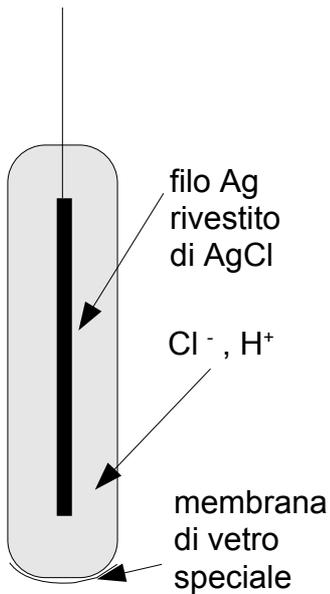
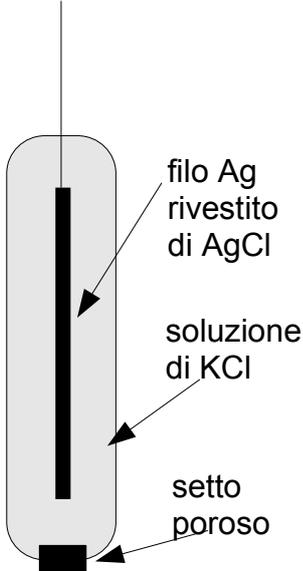
Nella tecnica non strumentale si utilizza un indicatore per individuare il punto di equivalenza; tuttavia in alcune situazioni l'uso di indicatori è problematico, come ad esempio per:

- soluzioni intensamente colorate;
- acidi troppo deboli o troppo diluiti, in cui si ha una variazione di pH non sufficientemente brusca in prossimità del punto di equivalenza;
- titolatori automatici.

In questi casi è possibile ottenere sperimentalmente la curva di titolazione misurando il pH dopo ogni aggiunta per via potenziometrica: dalla curva si individuerà il punto di equivalenza.

Per effettuare una **misura a scopo analitico** bisogna usare, collegati al **potenziometro**:

- un **elettrodo di riferimento** (il cui potenziale è noto e costante)
- un **elettrodo di misura** (il cui potenziale è dipende dalla concentrazione della specie chimica in analisi, in questo caso  $H^+$ )

| L'elettrodo di misura:<br>L'ELETTRODO A VETRO   | Un elettrodo di riferimento:<br>L'ELETTRODO A Ag/AgCl   |
|---|---|
|  <p>Il potenziale di membrana dipende dalla <math>[H^+]</math> della soluzione in cui è immerso l'elettrodo</p> |  <p>Il potenziale è noto e stabile.</p> |

Collegando i due elettrodi si forma una pila, di cui è possibile misurare la differenza di potenziale:

$$E = E^* + 0,059 \log [H^+] \quad \dots \text{ e quindi:} \quad E = E^* - 0,059 \text{ pH}$$

- Spesso si usano “elettrodi combinati”, formati da un elettrodo a vetro e un elettrodo di riferimento inseriti in un unico dispositivo
- Molti potenziometri “automatizzano il calcolo” permettendo di leggere direttamente sul display il valore del pH (previa adeguata taratura con soluzioni a pH noto), e vengono chiamati pH-metri.

## 6.6 Elaborazione dei dati: dalla curva di titolazione al punto di equivalenza

Come abbiamo visto, si ha una brusca variazione di pH in prossimità del punto di equivalenza.

Per individuare il volume corrispondente al punto di equivalenza è opportuno tabulare e riportare in un grafico i rapporti incrementali: il punto di massimo del rapporto incrementale indicherà il punto di equivalenza.

Per capire meglio come operare si veda l'esempio che segue.

### ESEMPIO: titolazione potenziometrica di un acido debole

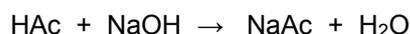
**Si vuole determinare la quantità (in mol) di un acido monoprotico debole e piuttosto diluito contenute in un campione.**

**Il campione è stato quindi titolato con NaOH 0,010 M.**

**La titolazione è stata seguita misurando il pH, dopo ogni aggiunta (di 0,5 mL), utilizzando un potenziometro-pHmetro e un elettrodo a vetro combinato.**

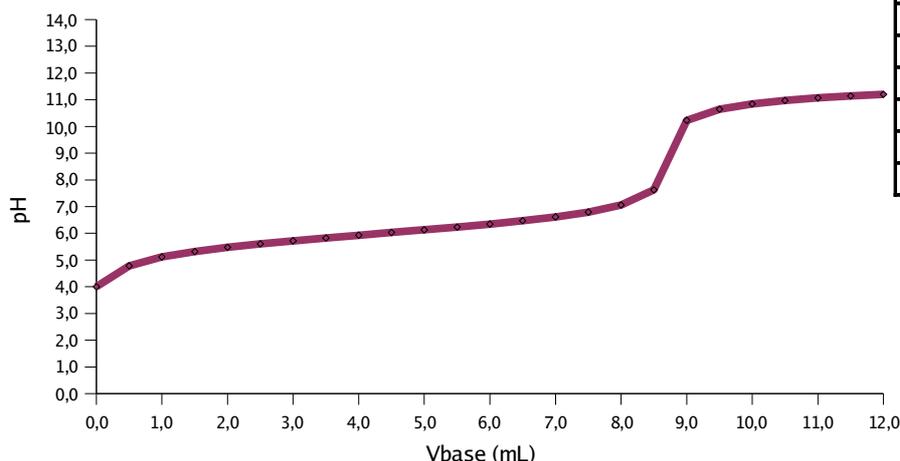
**Le misure effettuate sono riportate nella colonna a fianco.**

Chiamando HAc l'acido monoprotico, la reazione che avviene è:



Per poter determinare la quantità di acido presente bisogna prima individuare, con la miglior accuratezza possibile, il punto di equivalenza.

Per prima cosa, vengono riportate le misure in un grafico, ottenendo così la curva di titolazione:



| Vbase (mL) | pH   |
|------------|------|
| 0,0        | 4,0  |
| 0,5        | 4,8  |
| 1,0        | 5,1  |
| 1,5        | 5,3  |
| 2,0        | 5,5  |
| 2,5        | 5,6  |
| 3,0        | 5,7  |
| 3,5        | 5,8  |
| 4,0        | 5,9  |
| 4,5        | 6,0  |
| 5,0        | 6,1  |
| 5,5        | 6,2  |
| 6,0        | 6,3  |
| 6,5        | 6,5  |
| 7,0        | 6,6  |
| 7,5        | 6,8  |
| 8,0        | 7,1  |
| 8,5        | 7,6  |
| 9,0        | 10,2 |
| 9,5        | 10,6 |
| 10,0       | 10,8 |
| 10,5       | 11,0 |
| 11,0       | 11,1 |
| 11,5       | 11,1 |
| 12,0       | 11,2 |

Nella curva di titolazione ottenuta si osserva una variazione di pH non molto brusca, dovuta al fatto che è stato titolato un acido debole e diluito; si possono trarre le seguenti conclusioni:

- il punto di equivalenza è compreso tra 8,5 mL e 9,5 mL;
- l'utilizzo di un indicatore darebbe probabilmente un viraggio poco netto, con conseguente incertezza.

Per determinare con maggior accuratezza il punto di equivalenza si ricavano i 'rapporti incrementali' e si riportano in un grafico. Si ricorda che tale operazione è analoga all'ottenimento della 'derivata prima' della funzione precedentemente riportata in grafico.

I rapporti incrementali corrispondono al rapporto tra variazione di pH e volume aggiunto per ogni aggiunta.

Consideriamo, ad esempio la prima aggiunta:

$$V_{\text{iniziale}} = 0 \quad \text{pH}_{\text{iniziale}} = 4,0$$

$$V_{\text{finale}} = 0,5 \quad \text{pH}_{\text{finale}} = 4,8$$

Per tale aggiunta avremo:

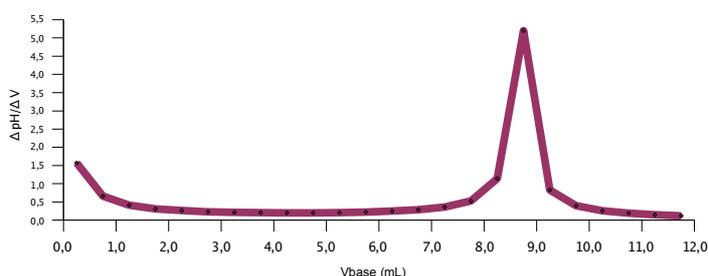
$$\Delta\text{pH} = 4,8 - 4,0 = 0,8 \quad (\text{variazione di pH})$$

$$\Delta V = 0,5 - 0 = 0,5 \quad (\text{variazione di volume})$$

Rapporto incrementale:  $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V} = \frac{0,8}{0,5} = 1,6$

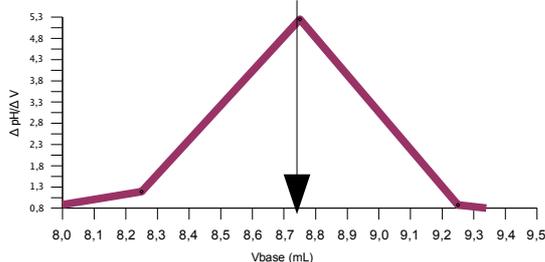
Tale rapporto corrisponde ad un volume intermedio:  $V_{\text{medio}} = \frac{(0+0,5)}{2} = 0,25$

Ripetendo per ogni aggiunta tale operazione si ottiene la tabella a fianco, dalla quale si ricava il grafico sottostante.



| Vbase (mL) | pH   | Vmedio | ΔpH/ΔV |
|------------|------|--------|--------|
| 0,0        | 4,0  | 0,25   | 1,6    |
| 0,5        | 4,8  | 0,75   | 0,7    |
| 1,0        | 5,1  | 1,25   | 0,4    |
| 1,5        | 5,3  | 1,75   | 0,3    |
| 2,0        | 5,5  | 2,25   | 0,3    |
| 2,5        | 5,6  | 2,75   | 0,2    |
| 3,0        | 5,7  | 3,25   | 0,2    |
| 3,5        | 5,8  | 3,75   | 0,2    |
| 4,0        | 5,9  | 4,25   | 0,2    |
| 4,5        | 6,0  | 4,75   | 0,2    |
| 5,0        | 6,1  | 5,25   | 0,2    |
| 5,5        | 6,2  | 5,75   | 0,2    |
| 6,0        | 6,3  | 6,25   | 0,2    |
| 6,5        | 6,5  | 6,75   | 0,3    |
| 7,0        | 6,6  | 7,25   | 0,4    |
| 7,5        | 6,8  | 7,75   | 0,5    |
| 8,0        | 7,1  | 8,25   | 1,1    |
| 8,5        | 7,6  | 8,75   | 5,2    |
| 9,0        | 10,2 | 9,25   | 0,8    |
| 9,5        | 10,6 | 9,75   | 0,4    |
| 10,0       | 10,8 | 10,25  | 0,3    |
| 10,5       | 11,0 | 10,75  | 0,2    |
| 11,0       | 11,1 | 11,25  | 0,1    |
| 11,5       | 11,1 | 11,75  | 0,1    |
| 12,0       | 11,2 |        |        |

Nel grafico si osserva un massimo nella variazione di pH rispetto al volume; tale massimo indica il punto di equivalenza, e può essere facilmente localizzato\*:



Si ricava così che  $V_{\text{base}} = 8,7 \text{ mL}$  al punto di equivalenza.

$$\text{mol (base)} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0087 \text{ L} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

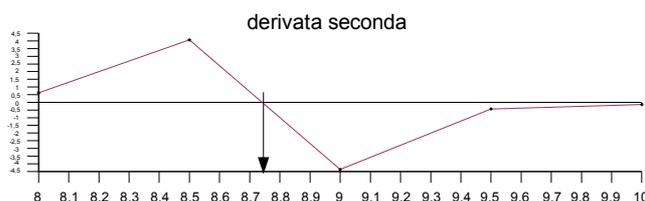
Trattandosi di un acido monoprotico:  $\text{mol (acido)} = \text{mol (base)} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

E' da notare che tali operazioni ripetitive (tabelle, grafici,...) si effettuano in pochissimo tempo con l'aiuto di un foglio elettronico.

E' evidente infine che questa tecnica si presta molto alla automatizzazione delle titolazioni.

\*Nota:

la determinazione del punto di equivalenza, se necessario, può sempre essere effettuata prendendo in considerazione la derivata seconda, che si annullerà in corrispondenza del massimo della derivata prima



# 7 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE

## 7.1 Esercizi sui calcoli elettrochimici

Es. 1: CALCOLARE IL POTENZIALE DI UN ELETTRODO (caso semplice)

**Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione 0,05M di solfato di rame(II).**

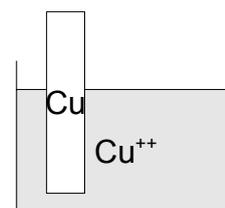
Il solfato di rame(II) ( $\text{CuSO}_4$ ) si scioglie liberando ioni  $\text{Cu}^{++}$ , quindi so che:  $[\text{Cu}^{++}] = 0,05 \text{ mol/L}$

Dalla tabella dei potenziali ricavo:  $E^\circ_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})} = +0,34\text{V}$

La semireazione di riduzione è:  $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(\text{V}) = E^\circ_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{++}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log 0,05 = 0,30 \text{ V}$$



Es. 2: CALCOLARE IL POTENZIALE DI UN ELETTRODO (caso più complesso)

**Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente  $\text{MnO}_4^-$  0,01M,  $\text{Mn}^{++}$  0,1M e avente  $\text{pH}=1,5$ .**

La semireazione di riduzione è:  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{++} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Devo quindi conoscere  $[\text{H}^+]$ :  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  quindi:  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 0,0316$

Dalla tabella dei potenziali ricavo:  $E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++})} = +1,52\text{V}$

Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(\text{V}) = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \log \frac{0,01 \cdot 0,0316^8}{0,1} = 1,37 \text{ V}$$

Es. 3: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina di argento immersa in una soluzione contenente 10 g/L di  $\text{AgNO}_3$ .**

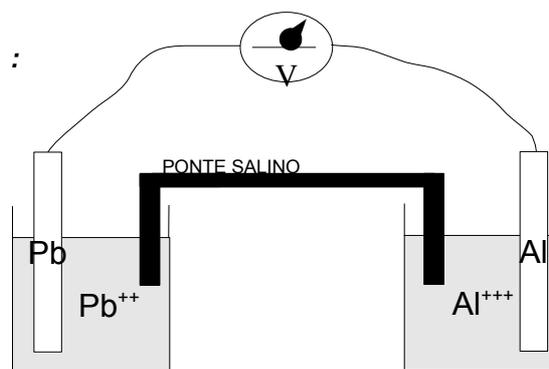
Es. 4: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente  $\text{Fe}^{+++}$  0,05M e  $\text{Fe}^{++}$  1M.**

Es. 5: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  0,1M,  $\text{Cr}^{+++}$  0,01M e avente  $\text{pH}=2$ .**

## Es. 6: CALCOLARE LA d.d.p. DI UNA PILA

Considera la pila  $Al / Al^{+++} (0,2M) // Pb^{++} (0,04M) / Pb$  :

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva



Dalla tabella dei potenziali ricavo:

$$E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} = -0,13V \quad E^{\circ}_{(Al^{+++}/Al)} = -1,66V$$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali dei due elettrodi:

$$E_{(Pb^{++}/Pb)} (V) = E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} + \frac{0,059}{2} \log [Pb^{++}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \log 0,04 = -0,17 V$$

$$E_{(Al^{+++}/Al)} (V) = E^{\circ}_{(Al^{+++}/Al)} + \frac{0,059}{3} \log [Al^{+++}] = -1,66 + \frac{0,059}{3} \log 0,2 = -1,67 V$$

$$d.d.p. = (-0,17 V) - (-1,67 V) = 1,50 V$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di **Pb / Pb<sup>++</sup>**, quindi:

- su Pb c'è il polo POSITIVO e su Al quello NEGATIVO
- Pb<sup>++</sup> si riduce, quindi Al si ossida e la reazione complessiva sarà:  $3 Pb^{++} + 2 Al \rightarrow 3 Pb + 2 Al^{+++}$

Es. 7: Considera la pila  $Cu / Cu^{++} (0,1M) // Ag^{+} (0,5M) / Ag$  :

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva

Es. 8: Considera la pila  $Pt / MnO_4^{-} (0,1M), Mn^{++} (0,1M), pH=1 // Zn^{++} (0,1M) / Zn$  :

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva

Es. 9: Una pila Daniell ( $Zn / Zn^{++} (0,1M) // Cu^{++} (0,5M) / Cu$ ) è così costruita :

- una lamina (5g) di rame immersa in 100 mL di soluzione 0,2 M di  $CuSO_4$
  - una lamina (5g) di zinco immersa in 100 mL di soluzione 0,2 M di  $ZnSO_4$
- Dopo un certo periodo di funzionamento, come tutte le pile, alla fine è completamente scarica:
- perché? cosa è successo?
  - alla fine, quanto peserà la lamina di rame?
  - alla fine, quanto peserà la lamina di zinco?
  - alla fine, quali saranno le concentrazioni delle due soluzioni?

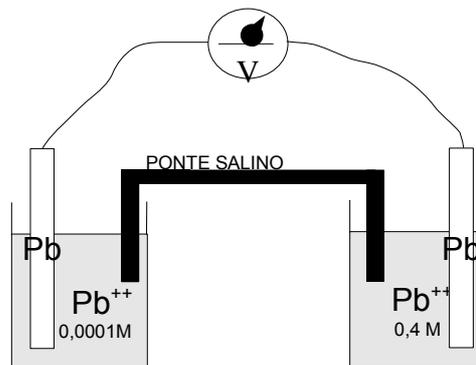
**Es. 10: LA "PILA A CONCENTRAZIONE"**

**E' possibile costruire una pila con due elettrodi fatti con gli stessi materiali?**

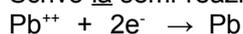
**Si ... a patto che le concentrazioni siano diverse!**

**Considera la pila  $Pb / Pb^{++}(0,0001M) // Pb^{++}(0,4M) / Pb$  :**

- **disegna schematicamente**
- **ricava la d.d.p.**
- **indica il polo positivo e quello negativo**
- **chi si ossida? chi si riduce?**
- **indica la reazione complessiva**



Scrivo la semi-reazione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali dei due elettrodi:

$$E_{destra} (V) = E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} + \frac{0,059}{2} \log 0,4 = E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,01 V$$

$$E_{sinistra} (V) = E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} + \frac{0,059}{2} \log 0,0001 = E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,12 V$$

$$d.d.p. = (E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,01 V) - (E^{\circ}_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,12 V) = 0,11 V$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di **destra** , quindi:

- a destra c'è il polo POSITIVO e a sinistra quello NEGATIVO

- a destra  $Pb^{++} + 2e^- \rightarrow Pb$  , ma a sinistra  $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e^-$  :

**nel complesso** non si consuma nulla ne' si forma nulla!

(equivale semplicemente a una 'migrazione' di ioni da una cella all'altra)

**Es. 11: Considera la pila  $Cu / CuSO_4(0,05g/L) // CuSO_4(50g/L) / Cu$  : ricava la d.d.p.**

**Es. 12: DAL POTENZIALE, RICAVARE LA CONCENTRAZIONE DI UNA SPECIE CHIMICA**

**Un elettrodo costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione di  $Cu^{++}$  ha potenziale 0,28 V: calcola la concentrazione di  $Cu^{++}$ .**

Dalla tabella dei potenziali ricavo:  $E^{\circ}_{(Cu^{++}/Cu)} = +0,34V$

La semireazione di riduzione è:  $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$

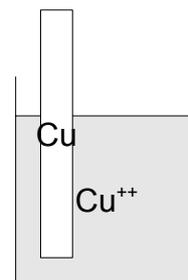
Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(V) = E^{\circ}_{(Cu^{++}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

Sostituendo (l'incognita è  $[Cu^{++}]$ , sottintendiamo le unità di misura):

$$0,28 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}] \quad -0,06 = \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

$$\log [Cu^{++}] = -2,03 \quad [Cu^{++}] = 10^{-2,03} = 0,0093 \text{ mol/L}$$



$$-2,03 = \log [Cu^{++}]$$

**Es. 13: Un elettrodo costituito da una lamina di argento immersa in una soluzione di  $Ag^+$  ha potenziale 0,66 V: calcola la concentrazione di  $Ag^+$ .**

## Es. 14: SAPER PREVEDERE LA SPONTANEITA' DI UNA REDOX

**In una soluzione sono stati introdotti  $Fe^{2+}$  (0,001M),  $Fe^{3+}$  (0,1M),  $Ag^+$  (0,001M) : avviene la reazione  $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$  ?**

Dalla tabella dei potenziali ricavo:

$$E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = +0,81V \quad E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +0,77V$$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali delle due coppie redox:

$$E_{(Ag^+/Ag)}(V) = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = 0,81 + 0,059 \log 0,001 = 0,63 V$$

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}(V) = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \log \frac{0,1}{0,001} = 0,89 V$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , quindi:

- dovrebbe ridursi  $Fe^{3+}$
- nella reazione  $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$  avverrebbe però il contrario (riduzione di  $Ag^+$ )
- quindi la reazione  $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$  **NON avviene spontaneamente**

Es. 15 *L'alluminio viene corrosivo dall'acido cloridrico? Perché?*

**Es. 16 In una soluzione sono stati introdotti  $Fe^{2+}$  (1M),  $Fe^{3+}$  (0,1M),  $Cu^{2+}$  (1M) : avviene la reazione  $Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cu$  ?**

## Es. 17: DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO IN UNA REDOX

**Calcolare la costante di equilibrio della reazione  $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$**

Ricordiamo che la  $K_{eq}$  della reazione è:  $K_{eq} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]}$

Dalla tabella dei potenziali ricavo:  $E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = +0,81V$   $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +0,77V$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione:  $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$   $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Con la legge di Nernst ricavo i potenziali delle due coppie redox:

$$E_{(Ag^+/Ag)} = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] \quad E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

All'equilibrio i potenziali delle due coppie saranno uguali:  $E_{(Ag^+/Ag)} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$

$$E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

... con qualche passaggio algebrico ...  $E^\circ_{(Ag^+/Ag)} - E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,059 \left( \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \log [Ag^+] \right)$

$$0,81 - 0,77 = 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} \quad \frac{0,81 - 0,77}{0,059} = \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} = 0,678 \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} = K_{eq} = 10^{0,678} = 4,8 \quad (L/mol)$$

Es. 18: **Calcolare la costante di equilibrio della reazione**  $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Es. 19: **POTENZIOMETRIA**

**Una soluzione di acido butanoico è stata titolata con KOH 0,0100 M per via potenziometrica (le misure sono riportate in tabella). Calcolare la quantità (in moli e in g) di acido butanoico presente nel campione.**

Indicazioni:

- costruisci il grafico della curva di titolazione
- costruisci la tabella con i rapporti incrementali
- costruisci il grafico del rapporto incrementale (derivata prima)
- individua il punto di equivalenza
- scrivi la formula dell'acido butanoico
- scrivi la reazione chimica
- effettua i calcoli stechiometrici

| V <sub>base</sub> (mL) | pH   |
|------------------------|------|
| 0,0                    | 5,0  |
| 0,5                    | 7,1  |
| 1,0                    | 7,5  |
| 1,5                    | 7,7  |
| 2,0                    | 7,9  |
| 2,5                    | 8,1  |
| 3,0                    | 8,3  |
| 3,5                    | 8,6  |
| 4,0                    | 9,1  |
| 4,5                    | 10,2 |
| 5,0                    | 10,8 |
| 5,5                    | 11,1 |
| 6,0                    | 11,2 |

Es. 20: **Considera l'analisi descritta nell'esercizio precedente.**

- **Di che apparecchiatura (strumenti di misura, dispositivi, materiali ...) hai avuto bisogno?**
- **Se avessi usato un indicatore per individuare il punto di equivalenza, quale avresti scelto? (devi cercare e consultare delle tabelle ....)**
- **Quali problemi sarebbero potuti emergere usando un indicatore?**
- **Saresti in grado di calcolare, sulla base della curva di titolazione ottenuta, la costante di acidità dell'acido butanoico?**

## 7.2 Quesiti a risposta aperta

- 1) La pila: descrizione, principio di funzionamento, calcolo della differenza di potenziale. (max 25 righe)
- 2) Come si effettua una titolazione potenziometrica? su che principi si basa? Quale strumentazione e materiali occorrono? (max 25 righe)
- 3) Descrivi i principali tipi di elettrodo e indica come si calcola il loro potenziale. (max 25 righe)
- 4) La legge di Nernst (espressione, significato, utilizzo) (max 10 righe)
- 5) Cosa è l'elettrodo standard a idrogeno? (max 10 righe)
- 6) Cosa è l'elettrodo a vetro? (max 10 righe)

## 7.3 Quesiti a risposta multipla

Indica **la** risposta corretta

### 1. In una pila

- avvengono trasformazioni chimiche spontanee
- avvengono trasformazioni chimiche non spontanee causate dalla corrente elettrica
- non avvengono mai trasformazioni chimiche
- avvengono trasformazioni chimiche solo quando è scarica

### 2. La forma semplificata della legge di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[OX]^*}{[RID]^*}$$

- è sempre valida
- non è valida se le concentrazioni sono diverse da 1 mol/L
- non è valida se la temperatura è molto diversa da 298K
- non è valida se si scambia più di un elettrone

### 3. Il potenziale di un elettrodo

- si misura direttamente
- si può solo calcolare
- si può determinare solo utilizzando l'elettrodo standard a idrogeno
- si può determinare utilizzando un elettrodo di riferimento a potenziale noto

### 4. Durante il normale funzionamento di una pila

- non si consuma alcuna sostanza
- non si produce alcuna sostanza
- si consumano sostanze e se ne producono altre
- si consumano sostanze, ma non se ne producono altre

### 5. Durante una titolazione, quale delle seguenti grandezze deve sempre essere misurata?

- il volume
- il pH
- la concentrazione
- il potenziale elettrico

### 6. Per misurare il pH bisogna disporre di

- un indicatore
- un potenziometro
- un elettrodo a vetro
- un potenziometro, un elettrodo a vetro, un elettrodo di riferimento

### 7. In una titolazione potenziometrica, per ottenere il punto di equivalenza

- si deve usare un opportuno indicatore
- si deve conoscere prima concentrazione e quantità della specie analizzata
- è utile studiare i rapporti incrementali
- viene direttamente indicato dal potenziometro

### 8. In quale delle seguenti analisi, basate su titolazioni acido-base, è più utile la potenziometria?

- determinazione dell'acido acetico in un aceto di vino bianco
- determinazione dell'acidità in un vino rosso
- determinazione dell'acido cloridrico nell'acido muriatico commerciale
- determinazione della concentrazione dell'ammoniaca commerciale