

APPLICAZIONE DI MISURE POTENZIOMETRICHE

scopo: Determinazione del potenziale elettrodico e dei coefficienti di attività.

1) Le celle galvaniche o pile o elementi galvanici sono sistemi elettrochimici nei quali il passaggio della corrente è alimentato da cambiamenti chimico-fisici spontanei ($\Delta G < 0$), generalmente reazioni di ossidazione e di riduzione, che avvengono agli elettrodi. Questi sistemi, facendo fluire corrente in un circuito esterno, in cui è inserito un utilizzatore di energia elettrica, attuano la conversione di energia chimica in energia elettrica.

La cella sarà formata da due semielementi galvanici in ognuno dei quali vi è contatto tra metallo e soluzione in cui avremo da una parte un metallo che si ossiderà ($Zn(s) \Rightarrow Zn^{++} + 2e^-$) producendo elettroni e dall'altro un metallo che si ridurrà consumando elettroni secondo la reazione di riduzione ($Cu^{++} + 2e^- \Rightarrow Cu(s)$). I due semielementi saranno collegati da un ponte salino contenente una soluzione liquida o gelificata di elettrolita forte, nel nostro caso KCl che garantisce l'elettroneutralità dei due scompartimenti infatti abbiamo la migrazione di K^+ verso lo scompartimento contenente la soluzione $CuSO_4$ che si è negativizzata, e la migrazione di ioni Cl^- verso la soluzione contenente ioni Zn^{++} che si è positivizzata, non impedendo così le ulteriori reazioni di ossidoriduzione.

La somma delle due reazioni elettrodiche dà la reazione redox globale che avviene nella pila durante il suo funzionamento, cioè ($Zn(s) + Cu^{++} \Rightarrow Zn^{++} + Cu(s)$) la reazione che avviene durante il funzionamento è detta reazione di cella e rappresenta il processo elettromotore della cella; fino a quando il suo avanzamento procede spontaneamente ($\Delta G < 0$), si ha il funzionamento della cella, allorché la reazione di cella raggiunge l'equilibrio ($\Delta G = 0$), cessa il flusso di elettroni nel circuito esterno: i due semielementi hanno raggiunto lo stesso valore di potenziale e la pila non è più in grado di funzionare, cioè è scarica.

In ogni semielemento si avranno quindi due fasi a contatto, una a conduzione elettronica (il metallo) e una a conduzione ionica (la soluzione), tra metallo e soluzione si instaurerà uno stato di equilibrio, detto equilibrio elettrochimico, che costituisce il potenziale assoluto reversibile del semielemento; il cui valore non è determinabile sperimentalmente se non relativamente al potenziale di un altro semielemento scelto come riferimento.

2) Procediamo quindi con preparare i due semielementi accertandoci che siano perfettamente levigati che nel nostro caso saranno:

anodo barretta di zinco immersa in soluzione 0,1 M di $ZnSO_4$;

catodo barretta di rame immersa in soluzione 0,1 M di $CuSO_4$;

introduciamo il ponte salino ed attacchiamo i terminali del voltmetro ai due metallici misureremo così una d.d.p che data la elevata impedenza (strumento con resistenza di 10^{14} ohm ,quindi $I \Rightarrow 0$) darà il valore della forza elettromotrice termodinamica della pila Daniell.

3) Equazione di Nerst e misura delle attività

-

$$L_{\text{utile}} = n \cdot F \cdot \Delta E ;$$

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E ;$$

per una generica reazione di equilibrio :



$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q ;$$

$$-n F \Delta E = -RT \ln K + RT \ln Q;$$

$$\Delta E = (RT/nF) \ln K - (RT/nF) \ln Q;$$

Questa equazione permette di calcolare la forza elettromotrice di una pila conoscendo la costante di equilibrio della reazione a quella temperatura e le attività degli elementi partecipanti

Misuriamo attraverso l'equazione di Nerst l'attività delle due soluzioni

Per la soluzione contenente solfato di zinco introduciamo l'elettrodo al calomelano e misuriamo la d.d.p. misurata ed applichiamo l'equazione di nerst:

$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}} \Rightarrow E_{\text{calomelano}} - E_{\text{zinco}} \Rightarrow (E^{\circ} + (0,059/n)\text{Log}(\text{ox} / \text{red})) - (E^{\circ} + (0,059/n)\text{Log}(\text{ox} / \text{red}))$, considerando l'attività del metallo unitaria possiamo calcolare l'attività della soluzione;

Procediamo con lo stesso metodo per la soluzione contenente solfato di rame:

$\Delta E = E_{\text{cat}} - E_{\text{anod}} \Rightarrow E_{\text{rame}} - E_{\text{calomelano}} \Rightarrow (E^{\circ} + (0,059/n)\text{Log}(\text{ox} / \text{red})) - (E^{\circ} + (0,059/n)\text{Log}(\text{ox} / \text{red}))$, considerando l'attività del metallo unitaria possiamo calcolare l'attività della soluzione;

6) Passiamo poi a misurare la d.d.p. di una pila a concentrazione costituita con due semicelle contenenti la stessa soluzione solfato di rame, ma a concentrazioni diverse: tra le due in accordo con la equazione di Nerst si instaurerà una d.d.p.:

$$a_1 > a_2;$$

$$\Delta E = (0,059/n)\text{log}(a_1/a_2)$$

come si vede la d.d.p. non dipende dalla quantità ma solo dalle concentrazioni.