



Insegnamento di Chimica Generale

083424 - CCS CHI - MAT

(I° Semestre) Laboratorio 5

 POLITECNICO DI MILANO



Elettrochimica e Reazioni Redox

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/chimica-generale-lab/>

filmati: pile ed elettrolisi



L'esperienza esemplifica:

- i principi dell'elettrochimica (pile-elettrolisi)
- l'applicazione di reazioni redox

Note di Sicurezza:

- Tutti i reagenti usati nell'esperienza sono da considerare nocivi.
- Le operazioni richiedono l'uso di occhiali e guanti.
- Evitare il contatto con i vari sali e le varie soluzioni (l'esperienza si può in parte realizzare fuori cappa).
- Attenzione all'uso della corrente elettrica – non cortocircuitare i cavi di alimentazione.
- Riporre le soluzioni non usate (contenenti i vari sali) negli appositi recipienti di smaltimento sotto cappa.

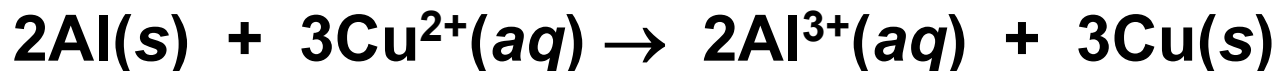


Reazione redox Al + Cu²⁺

- In una provetta sciogliere il CuSO₄ (0.2 g) in acqua (3 mL).
- Prelevare una barretta di Al e introdurla in HCl 10% per 2 min., sciacquarla e immergerla nella soluzione di CuSO₄.
- Notare i cambiamenti di colore della superficie dell'alluminio e della soluzione.



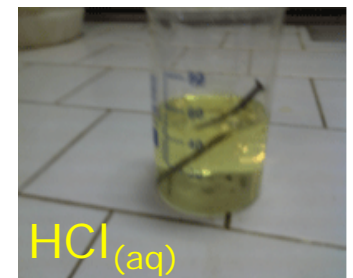
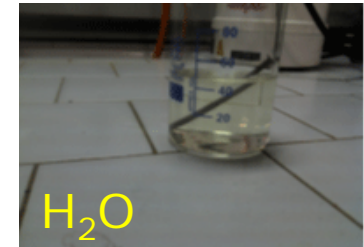
Reazione:





Corrosione del Ferro in H₂O

- Immergere un chiodo di Fe da 8 cm in una soluzione HCl 20% in modo che rimanga immerso per il 90%.
- Notare lo svolgimento di gas ed il lento colorarsi della soluzione.
- Dopo 15 *min.* tolto il chiodo, notare l'aspetto in superficie, e sciacquare
- Mettere 50 *ml* di acqua in un beaker
Scaldare a 70 °C sulla piastra, e poi immergere parzialmente il chiodo.
- Reazione: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{???}$



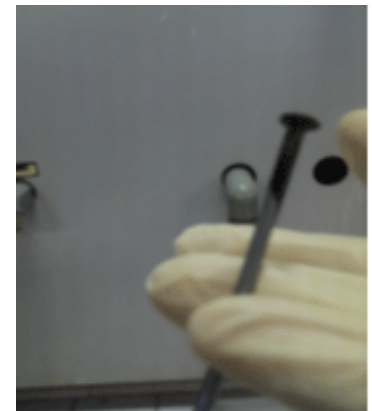


Corrosione del Ferro in H₂O

- Lasciare riposare il sistema per ~ 90 *min.*, riscaldando l'acqua sulla piastra senza ebollizione e controllando l'aspetto della superficie del chiodo (immersa e non) ed il colore della soluzione.

Procedere nel frattempo con le altre sperimentazioni.

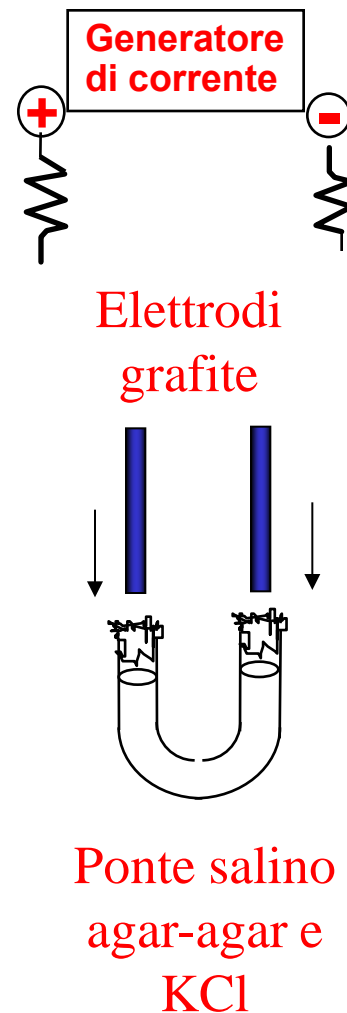
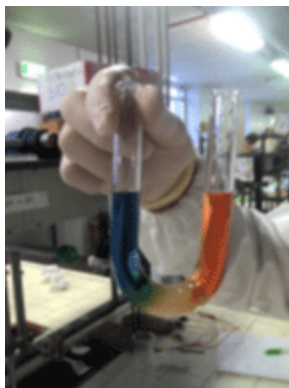
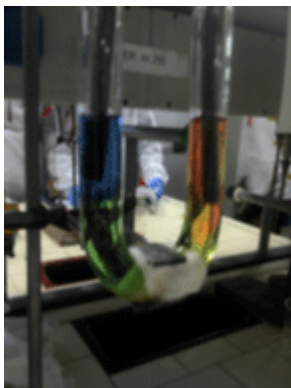
- A metà della sperimentazione 2.4, togliere il chiodo dal beaker e controllare l'acqua e la superficie del chiodo.
- Reintrodurlo in HCl al 20% per 5 *min.* e ricontrollare la superficie; sciacquare il metallo con H₂O e conservare per la sperimentazione sulle pile.





Elettrolisi (1)

- Preparare una soluzione di Na_2SO_4 al 10% (10 mL) e aggiungere 4 gocce di indicatore universale.
- Agitare fino a soluzione omogenea.
- Versare la soluzione in un tubo a U ed introdurre due elettrodi di grafite (puliti con carta vetrata)
- Collegare gli elettrodi alla presa da 12 V e mantenere il collegamento per 5-10 min. Osservare le variazioni di colore nei 2 scomparti e spiegarli in base alle reazioni che avvengono agli elettrodi

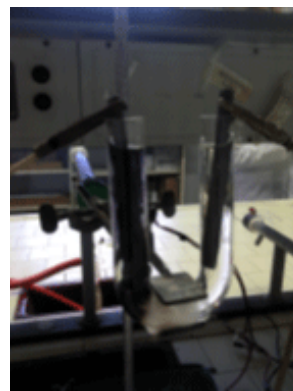


Filmato: //Laboratorio/elettrolisi
dell'acqua x lab1.mpg



Elettrolisi (2)

- Introdurre in un tubo a U una soluzione di KI 0.01 M fino a riempirlo a circa 2 cm dal bordo, introdurre 2 gocce di salda d'amido, agitare e immergere due elettrodi di carbone come in 1.
- Collegare gli elettrodi ai poli di una batteria dal 12 V .
- Osservare le variazioni di colore al polo positivo e negativo e spiegarli in base alle specie liberate nell'elettrolisi. Misurare i volumi dei due gas che si sviluppano ai due elettrodi nel tempo.

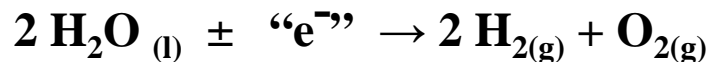




Elettrolisi dell'acqua

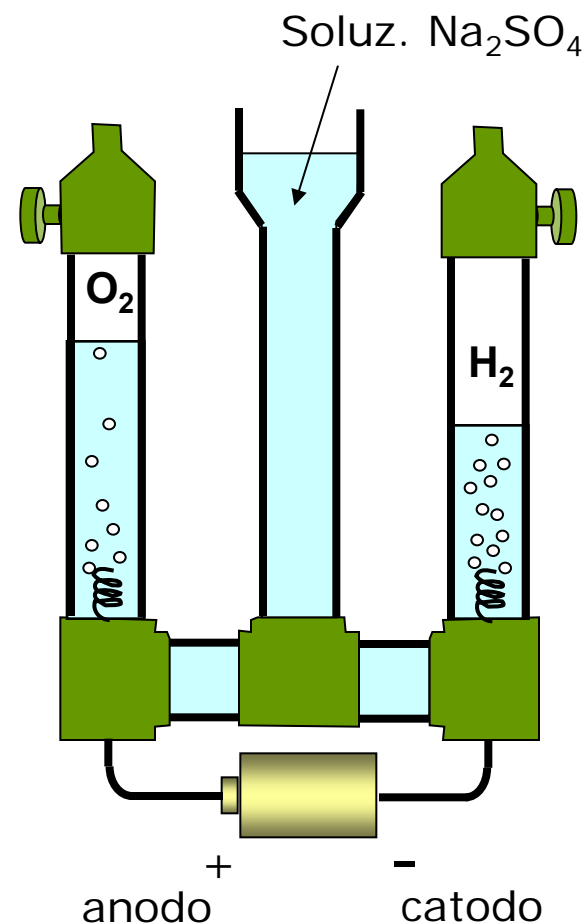
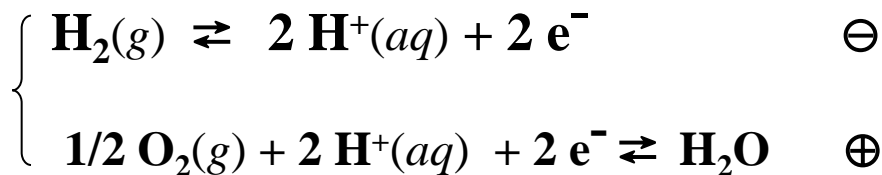


(reazione spontanea, non spontanea nella direzione opposta, **occorre energia** almeno pari al ΔG°)



su elettrodo inerte, p.es. elettrodo di Pt

Reazioni agli elettrodi:



Energia elettrica

- Preparare come nell'elettrolisi (1) una soluzione di solfato di sodio al 10% contenente dell'indicatore universale e introdurla nell'apposito dispositivo a tre bracci in plastica.
- Portare a livello e chiudere le estremità con i relativi rubinetti.
- Applicare la tensione di 12 volt collegando gli estremi dei cavi.
- Notare lo svolgimento dei gas ai due elettrodi di platino e le variazioni di colore nei due bracci del dispositivo.
- Valutare nel tempo la quantità raccolta dei due gas alla sommità dei due bracci e la diffusione dei colori nei due bracci.
- Verificare che il gas formato in maggiore quantità forma una fiamma se aperta il relativo rubinetto e innescato con un accendino.
- Scrivere le reazioni che spiegano la stechiometria osservata.



Pile (1) $\text{KMnO}_4/\text{Fe(II)}$

- Disporre del cotone, sul fondo del tubo a U. Bagnarlo con H_2SO_4 4 N eliminandone l'eccesso.
- Immettere nel tubo, tappando con un dito l'altra estremità, da una parte una soluzione di KMnO_4 0.01% + H_2SO_4 al 10%, e dall'altra FeSO_4 0.1 M + H_2SO_4 al 10%.
- Immergere 2 elettrodi di grafite e collegarli fra loro. Osservare i cambi di colore nel tempo (15 min.). Misurare la d.d.p. erogata con un tester.
- Dopo 15 min., controllare la presenza di ioni Fe^{3+} per aggiunta di KSCN dal colore rosso del complesso. Verificare con sale di Fe^{3+} certo.



Pila Daniell (Zn/Cu)

- In 2 beaker inserire le soluzioni di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e CuSO_4 0.1 M (~40 mL).
- Costruire un ponte salino secondo la procedura descritta (0.1 M di KNO_3 ed 1 g di agar-agar).
- Immergere due barrette pulite di Cu e Zn nei beaker connessi tramite il ponte salino rovesciato. Cortocircuitare i metalli Cu e Zn con un filo di rame.

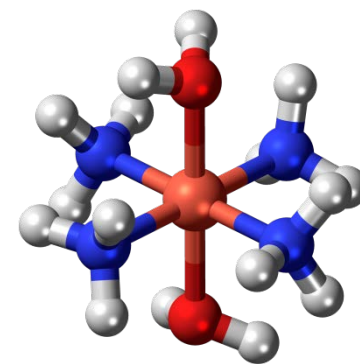
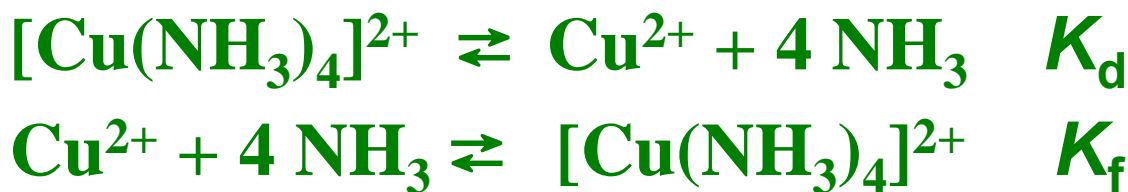




Pila (Cu/[Cu(NH₃)₄]²⁺)

Misurata con un tester la d.d.p. e stabilita la polarità della pila:

- Versare la soluzione di CuNO₃ in una beaker e introdurre in un altro la soluzione 0.1 M di ioni [Cu(NH₃)₄]²⁺ con NH₃ (pH = 11).
- Misurare con il tester la d.d.p.
- Dai valori ottenuti ricavare la K_d o la K_f del complesso [Cu(NH₃)₄]²⁺.





La termodinamica è anche alla base del numero 4 di leganti nel tetraamminorame(II):

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è formato facilmente in acqua con due molecole d'acqua a distanze maggiori,

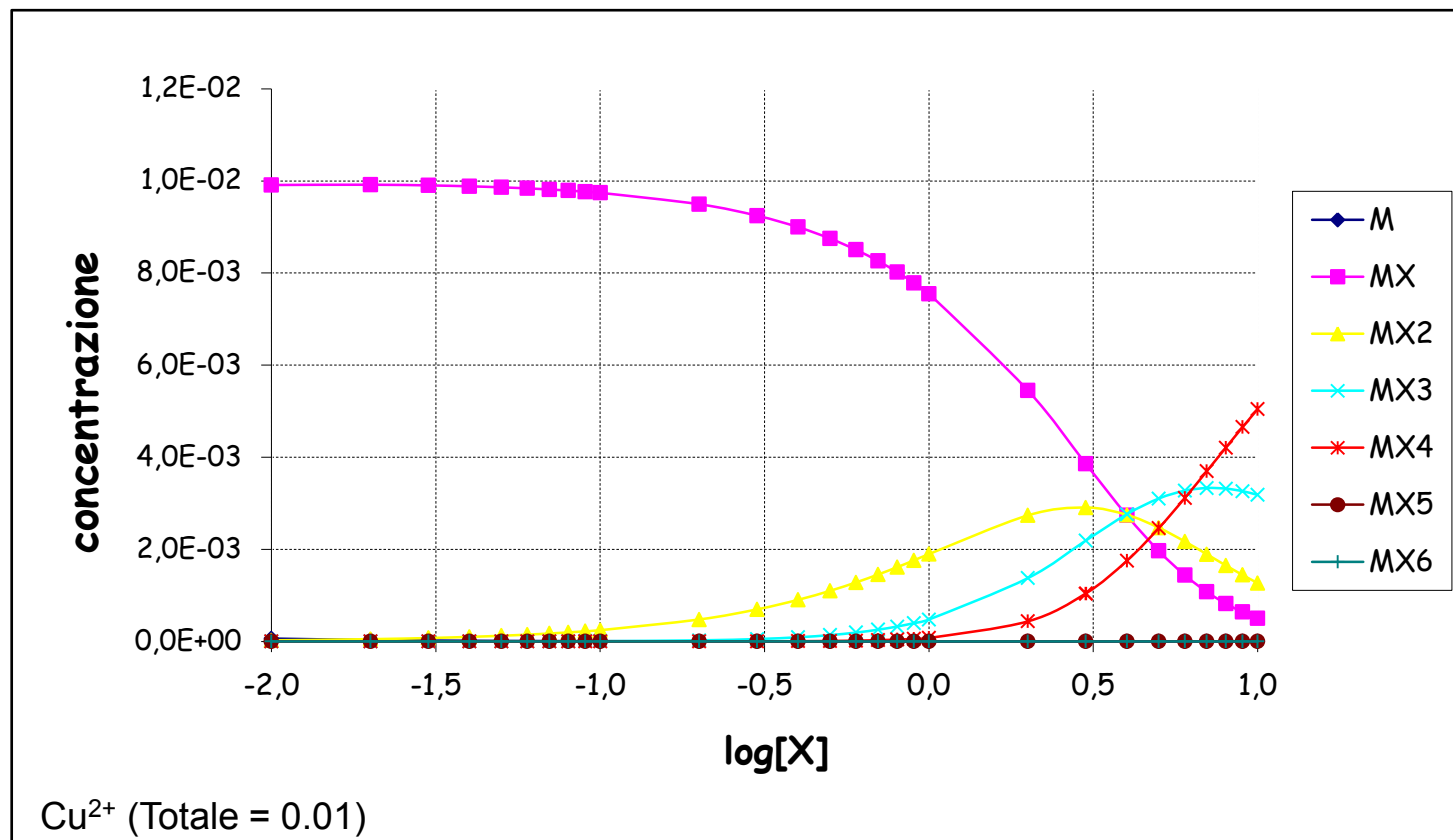
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?? \Rightarrow sono possibili solo in $\text{NH}_3(\text{liq})$. Molti complessi Cu^{2+} hanno una struttura quasi quadrato planare (ottaedro distorto su due vertici opposti).

		Log K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ΔH°
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq})$	+ 4.24	- 23
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}(\text{aq})$	+ 3.59	- 23
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}(\text{aq})$	+ 2.97	- 23
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$	+ 2.20	- 23
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{aq})$	- 0.60	- 16
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3$	$\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$??	??



Distribuzione Complessi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+} = f(\text{NH}_3) (X)$

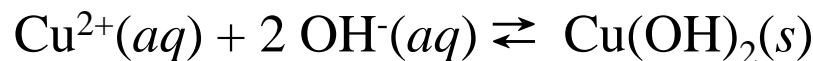
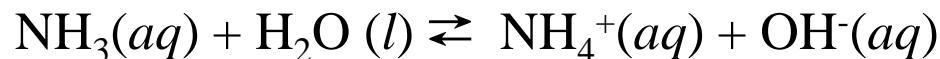
I valori non molto alti delle costanti di complessazione dello ione Cu^{2+} con NH_3 richiedono l'uso di elevate concentrazioni di ammoniaca (X nella figura) per ottenere buone quantità di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (in rosso)



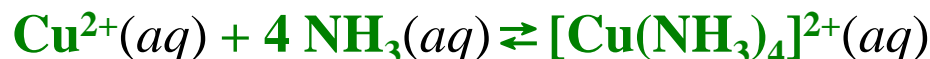


Complessazione dello ione Cu^{2+} con NH_3 e variazione di potenziale della coppia Cu^{2+}/Cu

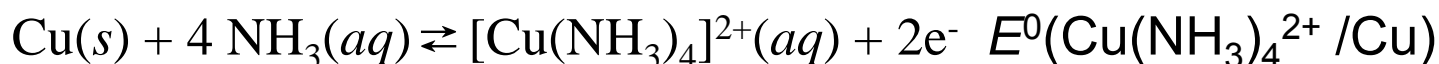
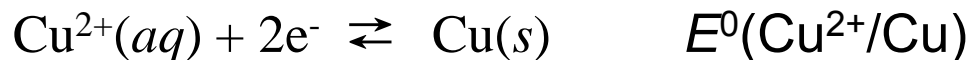
La soluzione limpida di colore celeste diviene dapprima torbida, per la formazione di un abbondante precipitato di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (di colore celeste):



Per ulteriore aggiunta di $\text{NH}_3(aq)$ il precipitato si discioglie interamente dando origine ad una soluzione intensamente colorata in blu-violetto (il colore dello ione tetraamminorame (II)), per effetto dell'equilibrio di complessazione degli ioni rameici



Come conseguenza di questo equilibrio, la concentrazione di ioni Cu^{2+} liberi (cioè non legati ad NH_3) diminuisce ed il potenziale del semi-elemento Cu^{2+}/Cu diventa meno positivo. Ciò è evidenziato da una diminuzione della *f.e.m.* della pila.





Determinazione della K_f del Complesso

Questa cella si può scrivere come:



E l'equazione di Nernst relativa può essere scritta come:

$$E = E^\circ + \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

E la costante di formazione del complesso sarà quindi:

$$\log K_f = \frac{2F \cdot E^\circ}{2.3 \cdot R \cdot T}$$

Assumere che, se $[\text{Cu}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ e $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$, la reazione sia completa. Calcolare la concentrazione del complesso e con i dati calcolare la E° della cella e da questa determinare K_f .



Altre Pile

- Ripetere la sperimentazione con il chiodo di Fe e una soluzione di FeSO_4 0.1 M al posto della semicella a rame. Collegare le due soluzioni con il ponte salino a cui sono stati sostituiti i 2 batuffoli di cotone. **Misurare la *d.d.p.***
- Determinare la *d.d.p.* della pila con semicelle a Cu(II)/Cu e Fe(II)/Fe . Confrontate i valori delle *d.d.p.* misurati con le previsioni termodinamiche.