

# ESPERIENZA 5

## REAZIONI REDOX - ELETTROCHIMICA

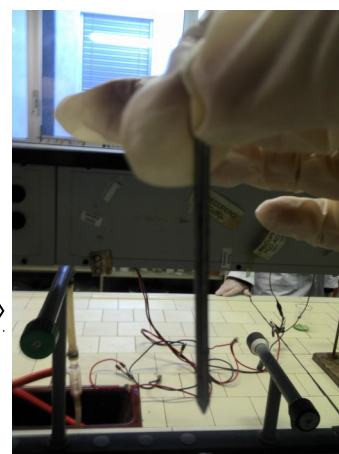
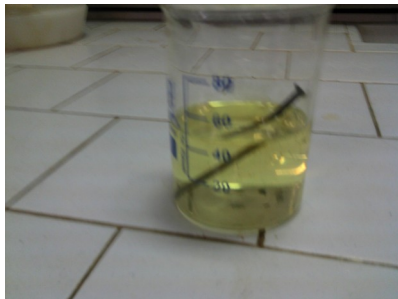
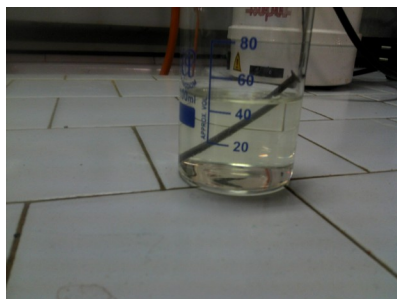
### Preparazione di pile ed elettrolisi

**OBIETTIVO.** *L'esperienza esemplifica i principi fondamentali dell'elettrochimica (pile ed elettrolisi). Le sperimentazioni sono basate su reazioni redox in fase omogenea ed eterogenea. Viene inoltre stimata la costante di instabilità di un complesso mediante misure potenziometriche.*

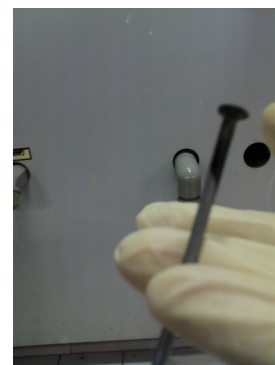
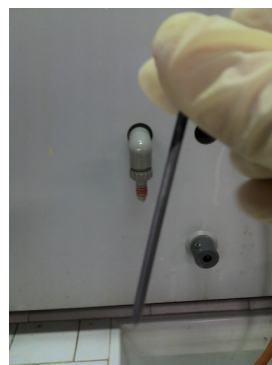
**NOTE SICUREZZA.** Tutti i reagenti usati in questo esperimento devono essere considerati nocivi. Tutte le operazioni richiedono l'uso di occhiali e guanti. Evitare l'ingestione di soluzioni o solidi. Evitare i vapori ammoniacali (lavorare sotto cappa, due gruppi per cappa!). Evitare il contatto con la pelle di tutti i reagenti e, in caso di contatto, lavarsi con abbondante acqua corrente. Riporre le soluzioni non usate contenente sali, acidi e basi, nonché l'acetone di lavaggio e i sali ottenuti, nelle apposite beute o recipienti di raccolta sotto cappa per lo smaltimento.

#### SPERIMENTAZIONE 5.1. CORROSIONE DEL FERRO IN ACQUA

Procurarsi un chiodo di ferro da 7-8 cm, immergerlo in una soluzione (già preparata sotto cappa) di acido cloridrico al 20% in modo che rimanga immerso per il 90%. Osservare lo svolgimento di gas ed il lento colorarsi della soluzione. Dopo 15 minuti togliere il chiodo dalla soluzione acida, notare l'aspetto della superficie metallica, quindi sciacquare con acqua corrente. Introdurre 50 ml di acqua della rete idrica in un beaker; portare a 70-80 °C sulla piastra (non all'ebollizione), quindi introdurre il chiodo in modo che rimanga immerso parzialmente nell'acqua. Lasciare riposare il sistema per circa 90 minuti, riscaldando di tanto in tanto l'acqua sulla piastra riscaldante senza mai portare all'ebollizione e controllando l'aspetto della superficie del chiodo (quella immersa e quella non immersa) ed il colore della soluzione. Procedere nel frattempo con le altre sperimentazioni.

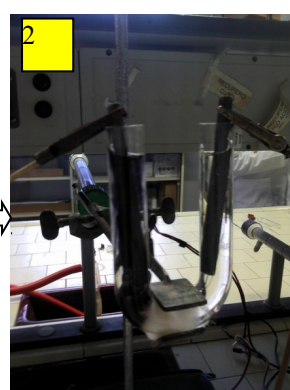
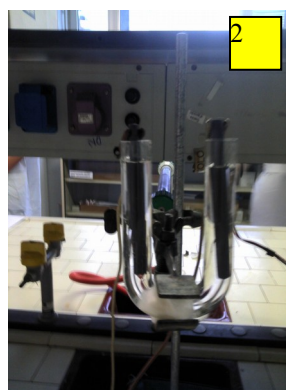
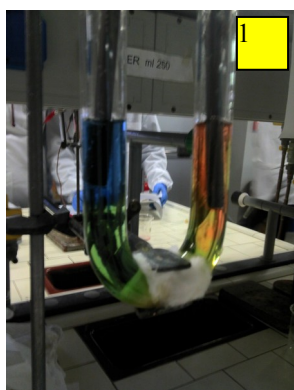


A metà della sperimentazione 5.4, togliere il chiodo dal beaker e controllare il colore e l'omogeneità dell'acqua (che poi può essere eliminata nel lavandino), nonché l'aspetto della superficie del chiodo (la parte immersa e quella non immersa). Reintrodurre il chiodo nella soluzione iniziale di acido cloridrico al 20% per 5 minuti e ricontrollare la superficie; sciacquare la superficie del metallo con acqua di rete e conservare il chiodo per la sperimentazione successiva sulle pile.



## SPERIMENTAZIONE 5.2. ELETTROLISI

- 1) Preparare una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 10% (10 mL) e aggiungere 4 gocce di indicatore universale. Agitare fino ad ottenere una soluzione omogenea. Versare la soluzione in un tubo a U ed introdurre nelle due estremità due elettrodi di grafite in modo che risultino in parte immersi nella soluzione. **Si collegano gli elettrodi ad una presa da 12 V a tensione continua e si mantiene il collegamento per 5 - 10 minuti.** Osservare i cambiamenti di colore nei due scomparti e spiegarli in base alle reazioni che avvengono agli elettrodi.



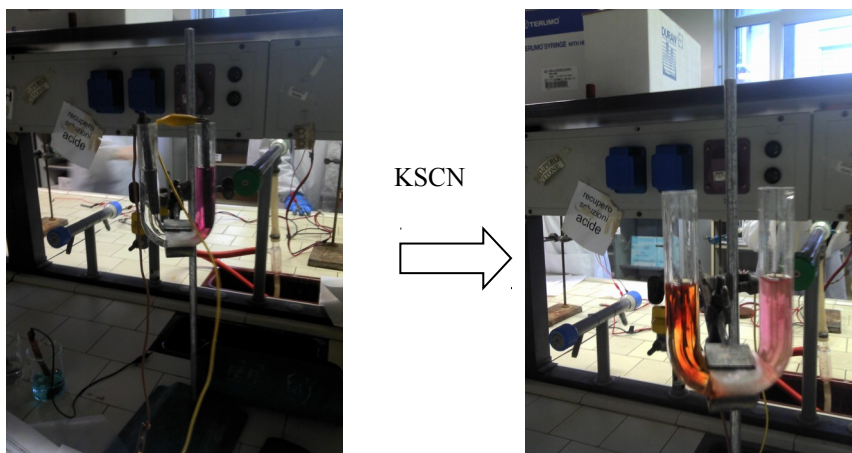
- 2) Introdurre in un tubo a U una soluzione di KI 0,01 M fino a riempirlo a circa 2 cm dal bordo, introdurre 2 gocce di salda d'amido, agitare e quindi immergere due elettrodi di carbone come in 1. **Collegare gli elettrodi ai poli di una batteria dal 12 V.** Osservare i cambiamenti di colore che avvengono al polo positivo e negativo e spiegarli in base alle specie liberate nell'elettrolisi.
- 3) Preparare una soluzione di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 10% (10 mL) e aggiungere 4 gocce di indicatore universale. Agitare fino ad ottenere una soluzione omogenea. Versare la soluzione in un dispositivo in plastica a tre tubi avendo aperto i due rubinetti sui tubi ai lati. Versare cautamente fino alla tacca zero. Chiudere i due rubinetti e connettere le due pile standard fornite al dispositivo. L'elettrolisi della soluzione inizia e si osservano nei due rami del dispositivo delle variazioni di colore e lo sviluppo di gas che viene raccolto alla sommità dei due rami. Monitorare nel tempo l'andamento del colore nel dispositivo e la quantità dei due gas alla sommità dei rami valutando i volumi svolti in base alla graduazione riportata. Spiegare le reazioni che avvengono agli elettrodi e giustificare i volumi dei gas formati in base alla stechiometria del processo.

## SPERIMENTAZIONE 5.3. PILE

- 1) Disporre un batuffolo di cotone, in modo che costituisca una separazione nel mezzo di un tubo a U capovolto, bagnarlo bene con una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N eliminando l'eccesso di acido. Immettere nel tubo, tenendo tappata con un dito l'altra estremità, da una parte una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  0,01% acidificata con acido solforico diluito (10 %), e dall'altra una soluzione diluita di  $\text{FeSO}_4$  (0,1 M),

acidificata come la precedente. **Immergere due elettrodi di grafite (preventivamente puliti in superficie con carta vetrata) e collegarli fra loro.** Osservare eventuali cambiamenti di colore nel tempo (10-15 min.). Misurare la d.d.p. erogata con un tester.

Dopo 15 min., se si ritiene che si siano formati ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , controllarne la presenza per aggiunta di solfocianuro di potassio (KSCN), tenendo presente che lo ione solfocianuro è in grado di formare un complesso rosso sangue con tali ioni. Allo scopo, prelevare due gocce della soluzione contenente ioni ferro ed aggiungere in una provetta 2 gocce di una soluzione di solfocianuro di potassio al 5 %.



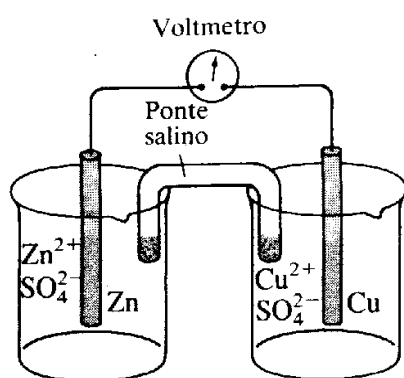
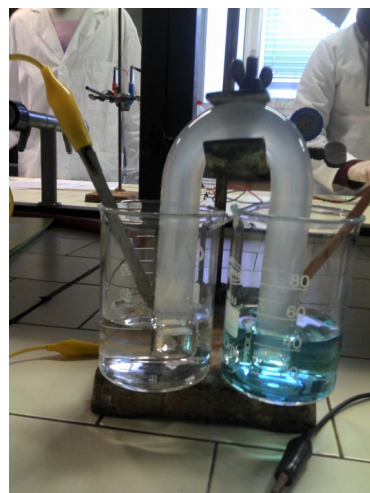
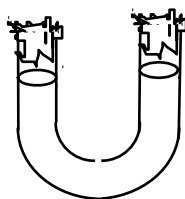
2) **Costruire una pila Daniell** con due soluzioni di  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{CuSO}_4$  0,1 M (circa 40 mL per soluzione).

#### Ponte salino

Il ponte salino può essere costruito secondo la procedura seguente: portare all'ebollizione 100 mL di una soluzione 0,1 M di  $\text{KNO}_3$ , toglierla dal riscaldamento ed aggiungere a caldo 1 grammo di agar-agar agitando continuamente mentre l'agar si scioglie. Inserire in due diversi tubi a U la soluzione ancora calda fino a 2 cm dai bordi, lasciar raffreddare per 10 minuti e quindi inserire del cotone alle estremità in modo che fuoriesca in parte all'esterno.

**Il ponte salino sarà comunque fornito già pronto per l'uso.**

Collegare i due conduttori di II specie nei beaker mediante il ponte salino rovesciato e collegare le due barrette dei metalli Cu e Zn con un filo di rame.



Pila Daniell a ponte salino

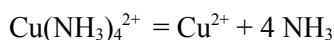
Tubo ad U riempito di agar/KCl (ponte salino)

Pila Daniell assemblata

Misurare con un tester (voltmetro) la d.d.p. fra i due elettrodi e stabilire la polarità degli elettrodi.

**SPERIMENTAZIONE 5.4.** MISURA POTENZIOMETRICA DI COSTANTE DI COMPLESSAZIONE

Sostituire nella pila precedente la soluzione contenente gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , con la soluzione ammoniacale a pH 11 contenente ioni  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  in concentrazione 0,1 molare (disponibile sotto cappa). **Misurare con il tester la d.d.p. della nuova pila.** Dai valori ottenuti ricavare l'ordine di grandezza della costante di instabilità del complesso  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . La reazione di decomposizione del complesso è:



Per la formazione del complesso riferirsi al test

- 3) Ripetere la sperimentazione precedente con il chiodo di ferro ed una soluzione di solfato di ferro(II) 0,1 M al posto della semi-cella a rame. Collegare le due soluzioni (quella contenente Ferro e quella contenente Zinco con il ponte salino a cui sono stati sostituiti i due batuffoli di cotone). **Misurare la d.d.p. con il tester.**
- 4) Terminate determinando la d.d.p. della pila con semi-celle a  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}$  e  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}$ . Confrontate i valori delle d.d.p. misurati e confrontateli con le previsioni termodinamiche.

*Risultati.:*

Raccogliere ordinatamente i risultati sperimentali. Presentare una breve relazione sulle sperimentazioni condotte, individuando le semi-reazioni elettrodeiche e giustificando i valori di d.d.p. misurati.

**DOMANDE DI REVISIONE.** Prima di iniziare l'esperimento rispondere alle seguenti domande:

- 1) Definire brevemente i termini : ponte salino, anodo, catodo, semielemento, pila, potenziale standard, cella elettrolitica, sovratensione, caduta ohmica.
- 2) Sulla base dei dati della tabella dei potenziali redox valutare i potenziali redox standard di tutte le coppie redox da usarsi nella sperimentazione e le espressioni delle relative relazioni di Nerst.
- 3) Stabilire se sono attesi valori positivi o negativi del  $\Delta H^\circ$  per la pila Daniell.
- 4) Stabilire se nelle varie pile sono attese differenze nei valori di d.d.p. impiegando i nitrati dei vari metalli anziché i solfati