

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Le pile e l'equazione di Nernst *Costruzione di alcune pile e applicazione dell'equazione di Nernst*

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Laboratorio didattico di Chimica Generale e Inorganica
Esperienza di laboratorio



Scopo

Scopo dell'esperienza è la costruzione delle seguenti pile:

1. $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (\text{aq}) || \text{AgNO}_3 (\text{aq}) | \text{Ag}$;
2. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) || \text{AgNO}_3 (\text{aq}) | \text{Ag}$;
3. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) || \text{CuSO}_4 (\text{aq}) | \text{Cu}$ (pila Daniell).

(Approfondimento I – convenzione IUPAC per le celle elettrochimiche).

Misurerete in modo approssimato le f.e.m. relative delle tre pile e, osserverete l'effetto della concentrazione ionica sulla f.e.m. della pila Daniell, come previsto dalla legge di Nernst.

Metodo

L'equazione di Nernst esprime il potenziale di riduzione (E), relativamente al potenziale di riduzione standard (E^0), di un elettrodo o di un semielemento o di una coppia redox di una pila, permettendo di calcolare il potenziale dell'elettrodo in condizioni diverse da quelle standard.

La sua espressione per soluzioni non troppo concentrate, nelle quali le attività possono essere approssimate dalle concentrazioni è

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

in cui R è la costante universale dei gas ($8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ o $0.082057 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T è la temperatura assoluta in K, n è il numero di elettroni trasferiti nella semireazione e F è la costante di Faraday ($96485.309 \text{ C mol}^{-1}$).



Raggruppando i termini costanti, tenendo conto del fattore di conversione da logaritmo naturale a logaritmo decimale e riferendosi alla temperatura standard di 298.15 K (25°C), l'equazione può essere espressa tramite il coefficiente 0.05916

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Materiali

Materiali (a disposizione nella propria postazione di lavoro)

sostegno con pinza	voltmetro per la misura della forza
tubo a U con setto poroso (v. figura)	elettromotrice (f.e.m.)
elettrodi metallici di Cu, Zn, Ag	2 b�cher 50 mL
<i>se le lamine metalliche appaiono</i>	2 cilindri graduati da 25 mL di aspetto
<i>ossidate � opportuno ripulirle con</i>	diverso
<i>carta abrasiva</i>	bacchetta di vetro

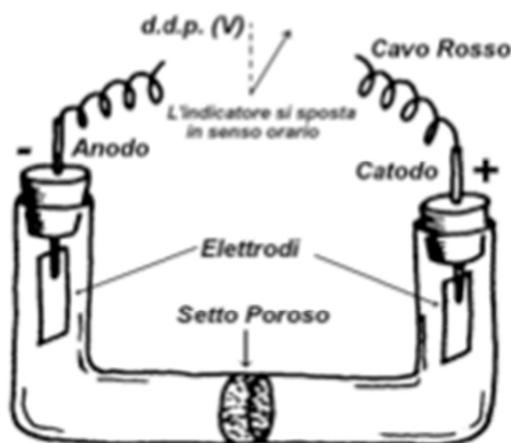


Figura: tubo a U con setto poroso per pile elettrochimiche



Reagenti e materiali (a disposizione sul bancone e in laboratorio)

Solfato di rame in soluzione acquosa 0.1 M, CuSO ₄ (aq – <i>colorazione azzurra</i>)	bottiglia con contagocce di Ranvier
Nitrato di argento in soluzione acquosa 0.1 M, AgNO ₃ (aq – <i>incoloro</i>)	Acido solforico concentrato, H ₂ SO ₄ (96%w, d ^{25°C} = 1.84 g/mL, 17.7 M) in bottiglia scura con contagocce di Ranvier
Solfato di zinco in soluzione acquosa 0.1 M, ZnSO ₄ (aq – <i>incoloro</i>)	a disposizione in laboratorio
Ammoniaca concentrata, NH ₃ (30% in massa, d ^{25°C} = 0.892 g/mL, 17.7 M) in	spruzzetta in polietilene con acqua distillata
	cappe aspiranti in funzione!

Norme di sicurezza

ATTENERSI ALLE NORME DI SICUREZZA DEI LABORATORI CHIMICI E SEGUIRE LE INDICAZIONI DEI DOCENTI ED ASSISTENTI!

Durata

circa 45 minuti

Procedura

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337\text{V}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763\text{V}; E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.779\text{V}$$

Costruzione della pila Cu | [Cu²⁺] = 0.1 M || [Ag⁺] = 0.1 M | Ag

Con attenzione prelevate circa 20-25 mL della soluzione CuSO₄ 0.1 M (*di colore azzurro intenso*) servendovi di uno dei cilindri graduati; per fare questo dovete versare la soluzione direttamente dal suo recipiente nel cilindro. Prelevate analogamente circa 20-25 mL della soluzione AgNO₃ 0.1 M (*incoloro, in bottiglia di vetro scuro*) servendovi dell'altro cilindro graduato (memorizzate o annotate il cilindro). *Dovreste prelevare uguali volumi delle due soluzioni!*



Dopo aver fissato il tubo ad U, illustrato in **Figura 1**, al sostegno mediante una pinza (*in posizione orizzontale con le aperture rivolte verso l'alto*), versate le soluzioni di CuSO_4 (20 mL) e di AgNO_3 (20 mL) nei suoi due rami, contemporaneamente. È necessario riempire contemporaneamente i due rami per evitare che una soluzione (quella versata per prima) passi il setto nel comparto ancora vuoto, per effetto dello squilibrio idrostatico tra le due facce del setto poroso.

Inserite all'interno di ciascuna soluzione l'elettrodo metallico corrispondente al catione nella soluzione, come un tappo. Attenzione! È fondamentale immergere l'elettrodo di rame metallico (*del tipico colore marrone-rame*) nella soluzione di ioni Cu^{2+} (*di colore azzurro*) e l'elettrodo di argento metallico (*del tipico colore grigio-argento*) nella soluzione di ioni Ag^+ (*incolore*).

Collegate tra loro i due elettrodi attraverso il voltmetro e leggete la differenza di potenziale, identificando catodo (elettrodo positivo) e anodo (elettrodo negativo) della pila. *Potete individuare il semielemento positivo osservando il segno del potenziale misurato dal voltmetro digitale: se i due elettrodi sono stati collegati correttamente alle polarità + (terminale rosso) e - (terminale nero) dello strumento, la differenza di potenziale misurata è positiva.*

Approfondimento II – misurare differenze di potenziale

Anche se la concentrazione degli ioni Cu^{2+} e Ag^+ è approssimativamente la stessa (0.1 M), la differenza di potenziale che misurate, f.e.m., non corrisponde esattamente alla differenza dei potenziali standard dei due semielementi, perché il numero di elettroni scambiati è diverso nelle due semi-reazioni





Applicando l'equazione di Nernst (considerando una temperatura di 25°C e logaritmi in base 10) potete determinare il valore teorico (approssimato) della f.e.m.:

$$\begin{aligned} \text{f.e.m.} &= \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 \right) - \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right) \approx \\ &\approx \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 \right) - 0.03\text{V} \end{aligned}$$

Annotato il potenziale misurato e fatte le dovute considerazioni sul suo valore, potete procedere con lo smaltimento delle soluzioni nella cella.

Versate simultaneamente le due soluzioni (solfato di rame e nitrato d'argento) nei comparti della tubo a U nei due b cher 50 mL (posizionati alla giusta distanza).

Entrambe le soluzioni devono essere smaltite nella tanica indicante la dicitura "soluzioni con metalli pesanti"¹ (nell'area di deposito temporaneo dei rifiuti di laboratorio), facendo molta attenzione a non versarle esternamente alla tanica (un b cher alla volta).

Tutta la vetreria usata, tubo a U e cilindri, deve essere lavata con acqua e sciacquata con acqua distillata.

Costruzione della pila Zn | [Zn²⁺] = 0.1 M || [Ag⁺] = 0.1 M | Ag

Procedete alla costruzione della seconda pila seguendo le stesse modalit  e utilizzando le soluzioni di ZnSO₄ 0.1 M (*incolora*) e AgNO₃ 0.1 M (*incolora, in bottiglia di vetro scuro*).

Inserite all'interno di ciascuna soluzione l'elettrodo metallico corrispondente al catione nella soluzione, come un tappo. Ma fate molta attenzione! Perch  questa volta entrambe le soluzioni, quella degli ioni Zn²⁺ e quella di ioni Ag⁺, sono incolori e l'elettrodo di zinco metallico   di *colore grigio opaco (bianco azzurro di forte splendore se non ossidato)* molto simile al *tipico colore grigio-argento* dell'elettrodo di argento metallico.

¹ codice C.E.R. 060313, frasi di rischio: H6–H14.



Se invertite gli elettrodi noterete immediatamente la dissoluzione dell'elettrodo di zinco nella soluzione di ioni Ag^+ , con formazione di un precipitato nero. In tal caso togliere immediatamente gli elettrodi dalla cella, smaltire correttamente le due soluzioni (tanica "soluzioni con metalli pesanti"²), lavare con attenzione (usando lo scovolino se necessario) il tubo a U e iniziare nuovamente la costruzione della pila Zn/Ag.

Collegate tra loro i due elettrodi attraverso il voltmetro e leggete la differenza di potenziale, identificando anche in questo caso catodo e anodo della pila.

Anche in questo caso il numero di elettroni scambiati è diverso nelle due semi-reazioni



E, malgrado la concentrazione degli ioni Zn^{2+} e Ag^+ è approssimativamente la stessa (0.1 M), la differenza di potenziale che misurate, f.e.m., non corrisponde esattamente alla differenza dei potenziali standard dei due semielementi. Analogamente a quanto visto per la pila Cu/Ag, applicando l'equazione di Nernst (considerando la temperatura di 25°C ed i logaritmi in base 10) è possibile calcolare una f.e.m. pari a:

$$\text{f.e.m.} \approx \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right) - 0.03\text{V}$$

Annotate anche questo potenziale misurato e fate le vostre considerazioni sul suo valore. Quindi procedete con lo smaltimento delle soluzioni nella cella, come fatto in precedenza.

Anche in questo caso entrambe le soluzioni devono essere smaltite nella tanica indicante la dicitura "soluzioni con metalli pesanti"³ (nell'area di deposito temporaneo dei rifiuti di laboratorio), facendo molta attenzione a non versarle

² codice C.E.R. 060313, frasi di rischio: H6–H14.

³ codice C.E.R. 060313, frasi di rischio: H6–H14.



esternamente alla tanica (un b cher alla volta).

Tutta la vetreria usata, tubo a U e cilindri, deve essere lavata con acqua e sciacquata con acqua distillata.

Costruzione della pila Daniell, Zn | [Zn²⁺] = 0.1 M || [Cu²⁺] = 0.1 M | Cu

Procedete alla costruzione della terza pila, che altro non   che la pila Daniell, seguendo le modalit  ormai imparate e utilizzando le soluzioni di ZnSO₄ 0.1 M (*incolore*) e CuSO₄ 0.1 M (*di colore azzurro intenso*). *Questa volta per  prendete 1-2 mL in meno della soluzioni di ioni Cu²⁺, in modo tale da lasciare un po' di spazio nel suo comparto per l'aggiunta delle soluzioni di acido solforico e ammoniaca per la seconda parte in cui dovrete valutare l'effetto.*

Inserite all'interno di ciascuna soluzione l'elettrodo metallico corrispondente al catione nella soluzione, come un tappo. Attenzione! l'elettrodo di rame metallico (*sempre del tipico colore marrone-rame*) deve essere immerso nella soluzione di ioni Cu²⁺ (*di colore azzurro*) e l'elettrodo di zinco metallico (*colore grigio opaco*) nella soluzione di ioni Zn²⁺ (*incolore*).

Collegate tra loro i due elettrodi attraverso il voltmetro e leggete la differenza di potenziale, identificando anche in questo caso catodo e anodo della pila.

In questo caso il numero di elettroni scambiati   nelle due semi-reazioni



  lo stesso, E, quindi essendo le concentrazioni degli ioni Cu²⁺ e Zn²⁺ approssimativamente la stessa (0.1 M), la differenza di potenziale che misurate, f.e.m., corrisponde alla differenza dei potenziali standard dei due semielementi

$$\text{f.e.m.} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \right)$$

Annotate anche questo potenziale misurato e procedete con la seconda parte.

Effetto della concentrazione ionica sul valore della f.e.m. della pila Daniell,



Nel vostro tubo a U avete realizzato, e ne avete misurato la f.e.m., una pila Daniell



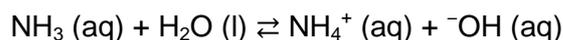
notate la convenzione di riportare a sinistra l'anodo (-) e a destra il catodo (+)

ora, procedete togliendo il tappo-elettrodo di Cu dalla soluzione di solfato di rame (*colorazione azzurro intenso*) e aggiungete ad essa gradualmente circa 3 mL di una soluzione di ammoniaca concentrata di $\text{NH}_3(\text{aq})$ (30% in massa, $d^{25^\circ\text{C}} = 0.892 \text{ g/mL}$, 17.7 M)

Attenzione! Indossate i guanti e gli occhiali ed evitate il più possibile di respirare i vapori dell'ammoniaca concentrata.

L'aggiunta deve essere fatta goccia a goccia agitando la soluzione con la bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta. *3 mL di ammoniaca corrispondono approssimativamente a tre volte l'intero volume del contagocce di Ranvier (contagocce con tappo smerigliato a forma di pipetta completo di tettarella in lattice).*

L'ammoniaca in soluzione acquosa è in equilibrio con gli ioni ammonio NH_4^+



Quando aggiungete l'ammoniaca e agitate (con un po' di vigore) noterete che la soluzione limpida di colore azzurro intenso di rame all'interno della cella diviene dapprima torbida, per la formazione dell'idrossido di rame II, $\text{Cu}(\text{OH})_2$

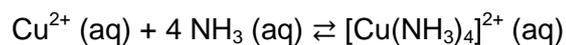


un composto poco solubile in acqua che, quindi, precipita.

Continuando ad aggiungere ammoniaca, il precipitato $\text{Cu}(\text{OH})_2$ si discioglie



interamente dando origine ad una *soluzione intensamente colorata indaco (blu-violetto) per la formazione dello ione tetra-ammino-rame (II)*, dovuto all'equilibrio di complessazione degli ioni rameici



La colorazione indaco l'avrete notata già nel punto di contatto tra la soluzione di ioni Cu^{2+} , limpida e di colore azzurro intenso, e la goccia d'ammoniaca concentrata.

La conseguenza di questo equilibrio è che la concentrazione di ioni Cu^{2+} liberi (cioè non legati a molecole di NH_3) diminuisce e il potenziale del semi-elemento Cu^{2+}/Cu diviene meno positivo

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

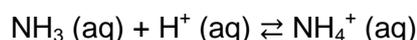
Rimettendo l'elettrodo di rame metallico nella soluzione e collegando tra loro i due elettrodi attraverso il voltmetro, leggerete una differenza di potenziale che evidenzierà la diminuzione della f.e.m. della pila. Annotate il potenziale misurato.

A questo punto, togliete nuovamente il tappo-elettrodo di Cu dalla soluzione di rame (*colorazione indaco intenso*) e aggiungete gradualmente circa 3 mL di una soluzione di acido solforico concentrato, H_2SO_4 (96%w, $d^{25^\circ\text{C}} = 1.84 \text{ g/mL}$, 17.7 M – *la stessa concentrazione molare dell'ammoniaca concentrata*).

Attenzione! Indossate i guanti e gli occhiali e fate molta attenzione nel maneggiare l'acido solforico concentrato.

Anche in questo caso l'aggiunta deve essere fatta goccia a goccia agitando la soluzione con la bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta. *3 mL di acido solforico corrispondono approssimativamente sempre a tre volte l'intero volume del contagocce di Ranvier.*

Così facendo, sposterete l'equilibrio di complessazione verso sinistra, cioè verso gli ioni Cu^{2+} liberi, per effetto della concomitante reazione



Il sistema ripercorrerà al contrario la sequenza di fenomeni osservata aggiungendo l'ammoniaca concentrata (decolorazione con formazione del precipitato di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e dissoluzione del precipitato fino a tornare alla soluzione azzurra – ma meno intensamente di quella iniziale – e limpida di ioni Cu^{2+}).

La concentrazione di ioni Cu^{2+} alla fine sarà circa uguale al valore iniziale (0.1) e ciò potrete verificarlo misurando nuovamente il valore della f.e.m. (*in realtà, risulterà leggermente inferiore per effetto di diluizione dovuta ai volumi di NH_3 aq e H_2SO_4 , circa 6 mL, aggiunti*). Quindi, collegate tra loro i due elettrodi attraverso il voltmetro e leggete e annotate la differenza di potenziale misurata e procedete con lo smaltimento e il lavaggio finale.

Entrambe le soluzioni devono essere smaltite nella tanica indicante la dicitura “soluzioni con metalli pesanti”⁴, come fatto in precedenza e sempre facendo molta attenzione a non versarle esternamente alla tanica (un b cher alla volta).

*Tutta la vetreria usata, tubo a U, cilindri, b cher e bacchetta di vetro, deve essere **LAVATA, DOPO AVER LAVATO BENE LE VOSTRE MANI CON I GUANTI ANCORA INDOSSO, con acqua e sapone PER VETRERIA, UTILIZZANDO LO SCOVOLINO. INFINE, SCIACQUATELA CON ACQUA DISTILLATA E METTETELA TUTTA IN ORDINE ALLA POSTAZIONE DI LAVORO.***

⁴ codice C.E.R. 060313, frasi di rischio: H6–H14.



Informazioni di sicurezza sui prodotti e reagenti chimici usati nell'esperienza

Acido solforico

L'acido solforico, H_2SO_4 , è un acido minerale forte, liquido a temperatura ambiente, oleoso, incolore e con odore caratteristico.

In soluzione acquosa concentrata (>90%) è noto anche con il nome di vetriolo. Soluzioni di anidride solforica, che possono arrivare fino al 30%, in acido solforico sono note come *oleum*.

Solubile in acqua e in etanolo con reazione esotermica anche violenta, in forma concentrata può causare gravi ustioni per contatto con la pelle.

Le proprietà corrosive dell'acido solforico sono accentuate dalla sua violenta reazione esotermica di dissociazione in acqua. Le bruciature causate dall'acido solforico sono potenzialmente più pericolose di ogni altro acido forte (ad esempio l'acido cloridrico), e a questo pericolo va aggiunto quello di disidratazione della pelle per il calore di dissociazione. Il pericolo è ovviamente più grande con soluzioni a concentrazione più alta, ma va ricordato che l'acido solforico anche 1 M (10%) può provocare gravi danni se rimane a contatto con la pelle per un tempo sufficiente. Le soluzioni superiori a 1.5 M devono essere etichettate come *corrosive*, mentre quelle a meno di 0.5 M possono essere considerate *irritanti*.

La diluizione dell'acido solforico può essere ugualmente pericolosa: in merito può essere utile ricordare che bisognerebbe sempre versare l'acido nell'acqua, e non il contrario. L'aggiunta di acqua all'acido può provocare pericolosi schizzi e la dispersione di aerosol di acido solforico, che inalati in quantità eccessive possono avere conseguenze negative sull'organismo. Per evitare tali incidenti è utile tenere a mente la frase "*non dare da bere all'acido*".

A volte si utilizzano meccanismi di raffreddamento nella diluizione di grandi quantità di acido solforico, perché questo processo può portare all'ebollizione incontrollata della soluzione stessa.

Informazioni di sicurezza:

L'acido solforico è:



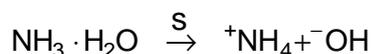
- Sostanza molto corrosiva: provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.
- Per inalazione di vapori determina irritazioni delle vie respiratorie.
- Per contatto con la pelle, provoca bruciature.
- Per contatto oculare, provoca bruciature, cecità (lesione irreversibile del nervo ottico).
- Per ingestione, provoca bruciature dell'apparecchio digerivo. Forti dolori, con



pericolo di perforazione. Può provocare nausea, vomito, diarree. Dopo il periodo di allattamento: stenosi del piloro.

Ammoniaca

L'ammoniaca è un composto dell'azoto di formula chimica NH_3 . In natura a temperatura ambiente è presente come gas incolore, tossico, dall'odore pungente caratteristico, irritante e tossico. È molto solubile in acqua (un litro di acqua riesce a sciogliere oltre 680 litri NTP di ammoniaca a 0°C) cui conferisce una netta basicità dovuta alla sua debole dissociazione ($K_b = 1.85 \cdot 10^{-5}$ a 25°C)



La forma della molecola dell'ammoniaca anidra è tetraedrica deformata; l'atomo di azoto presenta ibridazione sp^3 , occupa la posizione centrale e lega i tre atomi di idrogeno. La base è un triangolo equilatero occupato dai tre atomi di idrogeno mentre il quarto vertice del tetraedro è occupato da una coppia elettronica di non legame (*lone pair*), che è la principale responsabile di tutte le proprietà della molecola (formazione di legami a idrogeno, basicità secondo Lewis e secondo Bronsted-Lowry, elevata permittività elettrica e momento dipolare, elevata solubilità in acqua).

È un composto debolmente basico e reagisce con gli acidi formando i rispettivi sali d'ammonio. È dotata di comportamento riducente, può reagire anche in maniera esplosiva con l'ossigeno.

È tra i solventi polari non acquosi più conosciuti e studiati; la sua proprietà più caratteristica è sciogliere i metalli alcalini formando soluzioni intensamente colorate in blu e di elevata conducibilità elettrica. .

Informazioni di sicurezza:

L'ammoniaca è:



CORROSIVO

- Corrosiva: provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.



PERICOLOSO
PER L'AMBIENTE

- Molto tossica per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.



IRRITANTE

- Irritante per le vie respiratorie. È irritante anche per contatto con gli occhi e può causare ulcerazioni.



L'alta tossicità dell'ammoniaca è da ricercare nel fatto che, disciolta nel sangue, innalza il pH ematico aumentando l'affinità dell'emoglobina per l'ossigeno tanto da renderla incapace di rilasciarlo ai tessuti. Inoltre forma emboli gassosi.

Solfato di rame soluzione 0.1 M

Il solfato di rame (nome IUPAC tetraossosolfato(VI) di rame) CuSO_4 in soluzione è un liquido azzurro, inodore. È un preparato non pericoloso secondo la Direttiva 67/548/CEE.

Informazioni di sicurezza:

Il solfato di rame in soluzione:

- non presenta alcun rischio particolare di tipo chimico-fisico.
- Ha effetti negativi per la salute: può causare dolore in bocca e nella faringe, nausea, diarrea liquida e con presenza di sangue e/o abbassamento della pressione sanguigna. Irritazione oculare, cutanea e delle mucose.
- Presenta effetti negative per l'ambiente, è altamente tossico per gli organismi acquatici e può provocare a lungo termine effetti negativi sull'ambiente acquatico.



Solfato di zinco soluzione 0.1 M

Il solfato di zinco (nome IUPAC tetraossosolfato(VI) di zinco) ZnSO_4 in soluzione è un liquido incolore, inodore. È un preparato non pericoloso secondo la Direttiva 67/548/CEE.

Informazioni di sicurezza:

Il solfato di zinco in soluzione:

- non presenta alcun rischio particolare di tipo chimico-fisico.
- Presenta effetti negative per l'ambiente, è altamente tossico per gli organismi acquatici e può provocare a lungo termine effetti negativi sull'ambiente acquatico.



Nitrato di argento soluzione 0.1 M

Il nitrato di argento AgNO_3 in soluzione è un liquido perfettamente limpido e incolore, inodore. Se esposto a lungo alla luce tende a decomporsi, per questo è necessario conservarlo in recipienti scuri, ben chiuso, protetto dai raggi UV e dalla luce del sole.

Se questa soluzione viene a contatto con la pelle può provocare ustioni (indicazione di rischio da etichetta). Se una soluzione di nitrato d'argento viene a contatto con pelle o tessuti, provoca dopo alcune ore, la comparsa di tipiche macchie marrone, che tuttavia, nel caso della pelle scompaiono nel giro di una decina di giorni grazie al rapido ricambio cellulare. Non altrettanto ovvio è smacchiare i tessuti.

Informazioni di sicurezza:



Il nitrato di argento:

- non presenta alcun rischio particolare di tipo chimico-fisico.



COMBURENTE

- Comburente: non combustibile, favorisce gli incendi per la liberazione di ossigeno, in caso d'incendio può liberare vapori pericolosi (esalazioni di ossidi di azoto).



PERICOLOSO
PER L'AMBIENTE

- Presenta effetti negative per l'ambiente, è altamente tossico per gli organismi acquatici e può provocare a lungo termine effetti negativi sull'ambiente acquatico.



IRRITANTE

- Irritante per le vie respiratorie. È irritante anche per contatto con gli occhi e può causare ulcerazioni.

L'ammoniaca è:



CORROSIVO

- Corrosiva: provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.



Approfondimento I

Convenzione IUPAC per la rappresentazione di celle elettrochimiche

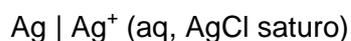
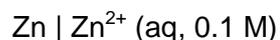
La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ha “normato” (stabilito una convenzione ufficiale, cioè una norma) le modalità con cui rappresentare una qualsiasi semicella e l'accoppiamento di due semicelle per costituire una pila.

La scrittura generale di una semicella è presentata nel modo seguente:

Elettrodo | sostanze a diretto contatto con esso

L'elettrodo è indicato scrivendo il simbolo chimico del materiale che lo costituisce. Per separare l'elettrodo da altre sostanze con cui è in contatto è usata una linea verticale (|). Ogni sostanza costituente la semicella è rappresentata indicando le sole specie che prendono parte attiva nella semireazione, seguite tra parentesi dallo stato e dalle condizioni fisiche. Eventuali cambiamenti di fase nel susseguirsi della lista delle sostanze a contatto con l'elettrodo sono indicati mediante una linea verticale (|). Solitamente per gli ioni in soluzione è indicata la molarità (sarebbe più rigoroso riportare l'attività) e per i gas la pressione parziale.

Alcuni esempi di schematizzazione di semicelle:



In assenza di indicazioni circa la temperatura cui si trova la semicella è sottinteso che la temperatura è quella standard, ossia in ambito dell'elettrochimica pari a 25°C. In caso contrario, deve essere indicata la temperatura cui si trova la semicella.

La schematizzazione di una pila deriva dall'accoppiamento delle due semicelle che la costituiscono. La scrittura generale assume due forme, a seconda che sia presente (||) o no (manca il simbolo ||) un ponte salino o un setto poroso:

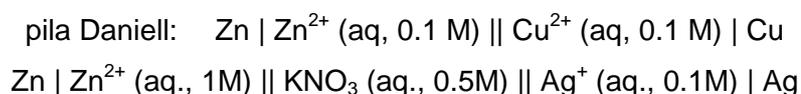


in presenza di un setto poroso: semicella anodica || semicella catodica
in assenza di un setto poroso: semicella anodica semicella catodica

Le regole da seguire sono due:

1. Per convenzione, a sinistra viene scritta la semicella in cui ha luogo la **semireazione di ossidazione** (cioè il *polo negativo* ossia l'*anodo*) e a destra quello dove ha luogo la **semireazione di riduzione** (ovvero il *polo positivo*, cioè il *catodo*).
2. La scrittura inizia e termina con il materiale costituente l'elettrodo. Di conseguenza, Ne segue che per la semicella catodica le sostanze a contatto con l'elettrodo precedono il simbolo chimico che lo costituisce.

Alcuni esempi di scritture di pile con setto poroso o ponte salino:



Approfondimento II – Misurare differenze di potenziale

In una pila gli ioni positivi (cationi) muovono verso il catodo che si trova a potenziale elettrico più basso, gli ioni negativi (anioni) verso l'anodo, a potenziale più alto. All'interfaccia catodo-soluzione avviene una riduzione (assorbimento di elettroni); all'anodo invece ossidazione (cessione di elettroni). Gli elettroni ceduti, sotto l'effetto della f.e.m. passano dall'anodo verso il catodo attraverso un circuito metallico esterno e seguono perciò un percorso da destra a sinistra. Quindi il flusso di cariche elettriche è in parte nel circuito esterno (elettroni) e in parte in soluzione (ioni).

La f.e.m. è la d.d.p. della pila in assenza di passaggio di corrente ed è la massima d.d.p. che una pila può erogare, va quindi misurata in condizioni particolari.

Ricordate che la differenza di potenziale dipende, oltre che dalla natura chimica dei reagenti, anche dalla temperatura e dalla concentrazione delle specie chimiche.



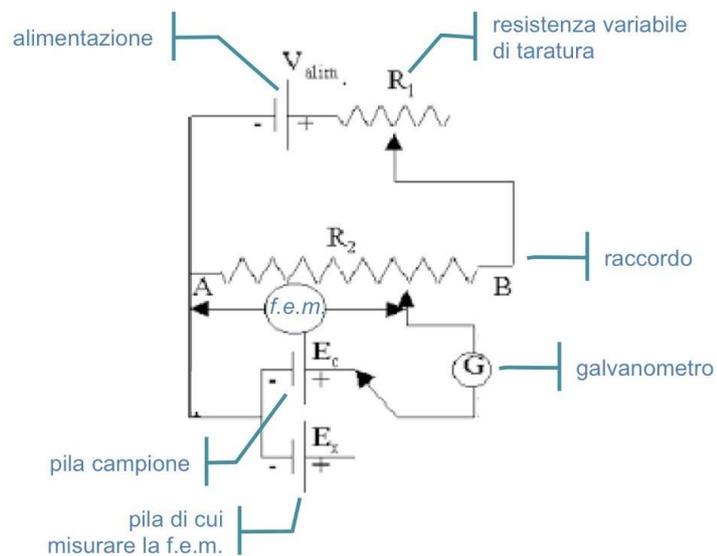
Mentre è possibile determinare il valore della forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila, non è possibile determinare il valore assoluto del potenziale di ciascuna semicella.

Una semicella isolata, infatti, non produce nessuna reazione chimica e inoltre, se collegata a una seconda semicella, può fungere sia da catodo che da anodo a seconda della forza con cui la coppia redox della seconda semicella tende ad ossidarsi o a ridursi.

La corrente è misurata con un amperometro o con un galvanometro a seconda dell'entità della corrente da misurare (il primo, misura correnti da 1 A in su, a meno che non si tratti di un microamperometro, per correnti molto più piccole, dell'ordine di 10^{-9} A, si usa il galvanometro) montato in serie nel circuito.

Per la differenza di potenziale (d.d.p.) si usano i **voltmetri** montati invece in parallelo nel circuito. Rispetto ai dispositivi per la misura della corrente i voltmetri hanno un'elevata resistenza di ingresso e funzionano facendo passare corrente. Nel caso della misura di una f.e.m., si utilizza un dispositivo particolare chiamato **potenziometro**, perché usando un normale voltmetro il passaggio di corrente altererebbe il valore della f.e.m., con il potenziometro permette di misurare la d.d.p. tra i due elettrodi senza influenzarne lo stato di equilibrio: ciò si ottiene operando in assenza di un apprezzabile flusso di corrente elettrica.

Il potenziometro funziona con il metodo dell'opposizione o di Poggendorf, cioè contrappone alla f.e.m. da misurare una forza controelettromotrice, in pratica una forza elettromotrice di valore uguale, ma di segno opposto. Inoltre misurando la f.e.m. per opposizione si opera anche in condizioni di reversibilità del sistema, garantendo la validità delle relazioni matematiche elaborate.



schema di potenziometro con ponte di Poggendorf