

# ESERCIZI – POTENZIOMETRIA

## A. SPUNTI DI RIFLESSIONE

1. Quali sono i probabili fenomeni che permettono a un elettrodo al platino di assumere il potenziale di una soluzione contenente la coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ?

.....  
.....  
.....

2. Che cosa impedisce di calcolare in modo accurato il potenziale di una soluzione che contiene una coppia redox in concentrazione nota?

.....  
.....  
.....

3. Spiegare che cosa sono la differenza di potenziale (d.d.p.,  $V$ ) e la forza elettromotrice (f.e.m.,  $E$ ) di una cella galvanica tenendo presente il concetto di «caduta ohmica»; completare la risposta con un'equazione esplicativa.

.....  
.....  
.....

4. Se una soluzione contiene più coppie redox, per calcolare il potenziale all'equilibrio è sufficiente che siano note le attività di una sola delle coppie redox presenti?

.....  
.....  
.....

5. Facendo riferimento alla serie elettrochimica dei potenziali standard, prevedere che cosa può accadere se si mette un pezzo di zinco in una soluzione acida per  $\text{HNO}_3$  1 N.

.....  
.....  
.....

6. Stabilire che cosa può accadere immergendo un pezzo di rame in una soluzione acquosa, degasata e a pH 1, che contiene  $\text{Cr}^{3+}$  in concentrazione unitaria.

.....  
.....  
.....

7. Zinco e ferro sono posti a contatto l'uno con l'altro. Quale dei due metalli si corrode, se vengono messi su un terreno umido?

.....  
.....  
.....



**8.** Esaminare una situazione analoga a quella della domanda precedente nel caso in cui i metalli siano ferro e rame.

.....  
.....  
.....

**9.** È necessario che una pila sia in funzione perché si stabilisca il potenziale di giunzione?

.....  
.....  
.....

**10.** Su quale principio si basano le titolazioni potenziometriche? Per quale motivo la funzione E/mL titolante ha un andamento sigmoidale?

.....  
.....  
.....

**11.** Per la corretta esecuzione di una titolazione potenziometrica è necessario che le variazioni di volume siano molto piccole?

.....  
.....  
.....

**12.** Perché gli elettrodi selettivi misurano l'attività e non la concentrazione di determinate specie in soluzione?

.....  
.....  
.....

**13.** Spiegare per quale motivo l'aggiunta di KCl a una soluzione ad attività unitaria di  $Zn^{2+}$  determina una sensibile diminuzione del potenziale della coppia  $Zn^{2+}/Zn$ .

.....  
.....  
.....

**14.** Se il volume di una soluzione da titolare per via potenziometrica è insufficiente a bagnare gli elettrodi, come si può intervenire senza pregiudicare la correttezza dell'analisi?

.....  
.....  
.....

**15.** Se si determina l'alcalinità di un'acqua titolando con HCl, è indifferente usare come riferimento l'SSC o l'SCE?

.....  
.....  
.....

**16.** Nel caso di titolazioni acido/base è preferibile ricorrere alla tecnica potenziometrica utilizzando la derivata prima o la derivata seconda?

.....  
.....  
.....



17. Per quale motivo il potenziale che si legge all'inizio di una titolazione redox (prima di qualsiasi aggiunta) è spesso instabile?

.....  
.....  
.....

18. Descrivere, motivandole, le operazioni di taratura del piaccametro con due tamponi.

.....  
.....  
.....

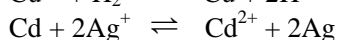
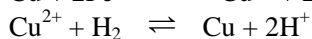
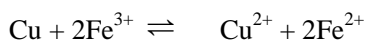
19. Le titolazioni redox potenziometriche possono essere effettuate se la forza ionica della matrice è elevata?

.....  
.....  
.....

## B. PROBLEMI NUMERICI

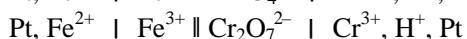
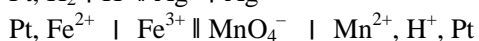
Assumere, salvo diversa indicazione,  $T = 298 \text{ K}$  e  $RT/F = 0,05916$ .

1. Rappresentare schematicamente la catena elettrodica delle celle galvaniche in cui avvengono le seguenti reazioni:



.....  
.....

2. Scrivere le reazioni parziali e globali che si verificano nelle celle rappresentate dalle seguenti catene elettrodiche:



.....  
.....

3. Calcolare il potenziale delle coppie  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  a pH 1 e 5 assumendo che tutti gli ioni siano ad attività unitaria.

.....  
.....

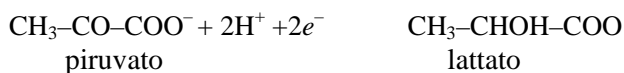
4. Calcolare il potenziale teorico di una semicella costituita da un filo di argento immerso in una soluzione di KCl 0,01 M satura per AgCl.

[Per la semireazione:  $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ ,  $E^0 = 0,222 \text{ V}$ ]

.....  
.....



**5.** Il sistema redox:



assume, in soluzione tampone a pH 6,78, un potenziale di  $-0,59$  V. Calcolare il rapporto piruvato/lattato, sapendo che  $E^0 = -0,19$  V.

.....

.....

**6.** Scrivere la legge di Nernst applicata a una pila a concentrazione la cui catena elettrochimica è:



.....

.....

**7.** Calcolare il pH della soluzione in una semicella che contiene la coppia  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 1,23$  V), sapendo che il potenziale misurato è di  $0,815$  V e assumendo che la pressione parziale dell'ossigeno ( $p_{\text{O}_2}$ ) sia di  $0,21$  bar.

.....

.....

**8.** Prevedere se è possibile ossidare completamente a zolfo elementare lo ione solfuro contenuto in una soluzione acquosa neutra alla concentrazione di  $15$  mg/L, facendovi gorgogliare aria a temperatura ambiente ( $p_{\text{O}_2} = 0,21$  bar). Prendere in esame le diverse semireazioni in cui può essere coinvolto lo ione  $\text{S}^{2-}$  quando si ossida.

.....

.....

**9.** Calcolare la tensione teorica di una pila (a) ferro/zinco, (b) ferro/nichel e (c) ferro/rame in condizioni standard.

.....

.....

**10.** Una pila è costituita da una lamina di ferro e una lamina di piombo immerse, rispettivamente, in una soluzione di  $\text{Fe}^{2+} 1 \text{ M}$  ( $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,447$  V) e in una soluzione di  $\text{Pb}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$  ( $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$  V). Scrivere la reazione globale di cella e calcolare la tensione teorica della pila.

.....

.....

**11.** Calcolare il potenziale teorico di una semicella costituita da una soluzione di  $\text{KCl} 0,1 \text{ M}$  satura per  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e in presenza di Hg metallico.

[Per la semireazione:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$ ,  $E^0 = 0,797$  V;  $K_{\text{ps}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2,10^{-18}$ ]

.....

.....

**12.** Calcolare la tensione della pila che ha come semicelle una lamina di zinco in soluzione acida per  $\text{HNO}_3 1 \text{ N}$  e un elettrodo a idrogeno la cui soluzione interna contiene  $\text{NH}_3 0,01 \text{ M}$  ( $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$ ) e  $\text{NH}_4\text{Cl} 0,04 \text{ M}$ .

.....

.....



**13.** Una pila è costituita da due semicelle in cui gorgoglia idrogeno alla pressione di 1 bar. La prima semicella è formata da un metallo inerte immerso in una soluzione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,15 M ( $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$ ) e il secondo da un metallo inerte immerso in una soluzione di HCl. La tensione della pila è di 0,12 V e gli elettroni nel circuito esterno vanno dalla prima alla seconda semicella. Calcolare la concentrazione di HCl.

.....  
.....

**14.** Il potenziale tabulato per l'SSC, a 25 °C, in soluzione di KCl saturo è di 197,0 mV e in soluzione di KCl 3 M è di 207,6 mV.

Calcolare i valori teorici, sapendo che la solubilità di KCl a 25 °C è di 355 g/L e che  $E^0_{\text{AgCl/Ag}} = 0,222$  V.

Come si possono spiegare le differenze tra i valori teorici e quelli tabulati?

.....  
.....

**15.** Sulla base dei valori tabulati, calcolare la tensione che si dovrebbe misurare in una cella galvanica con elettrodo di riferimento SSC (KCl 3 M) sapendo che con un riferimento SCE si misura una tensione di 1,240 V, a 25 °C.

.....  
.....

**16.** Un analista deve stabilire, per via potenziometrica, la concentrazione di  $\text{SO}_2$  (in mg/L) in un vino.

Ricordando che si tratta di una titolazione iodometrica (in cui il numero di ossidazione dello zolfo passa da +4 a +6) e che, solitamente, il contenuto di  $\text{SO}_2$  in un buon vino deve aggirarsi intorno a 100 mg/L (possibilmente di meno), stabilire quale deve essere la concentrazione della soluzione titolante e quanto campione occorre sottoporre ogni volta ad analisi per minimizzare gli errori se si usa una buretta da 25 mL (div. 1/20).

.....  
.....

**17.** Spiegare perché è possibile titolare  $\text{Cu}^{2+}$  con  $\text{I}^-$  ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34$  V;  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153$  V;  $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,534$  V;  $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,860$  V).

.....  
.....

**18.** Scrivere quale pila si forma quando una sbarretta di alluminio e una di rame, collegate elettricamente da una parte, vengono immerse in una soluzione acida per acido acetico 1 M e contenente una piccola quantità di NaCl.

.....  
.....

