

Sintesi - Capitolo 9

Applicazioni degli elementi galvanici

Potenzimetria diretta e potenziometria indiretta

La *f.e.m.* di una pila può essere calcolata direttamente; quindi, il metodo viene chiamato *potenziometria diretta*. Altrimenti, si tratta di *potenziometria indiretta*.

L'esempio classico della potenziometria diretta è la misura del pH di una soluzione usando un elettrodo a vetro speciale, **combinato**, cioè che include in un unico corpo l'elettrodo di riferimento e quello di misura.

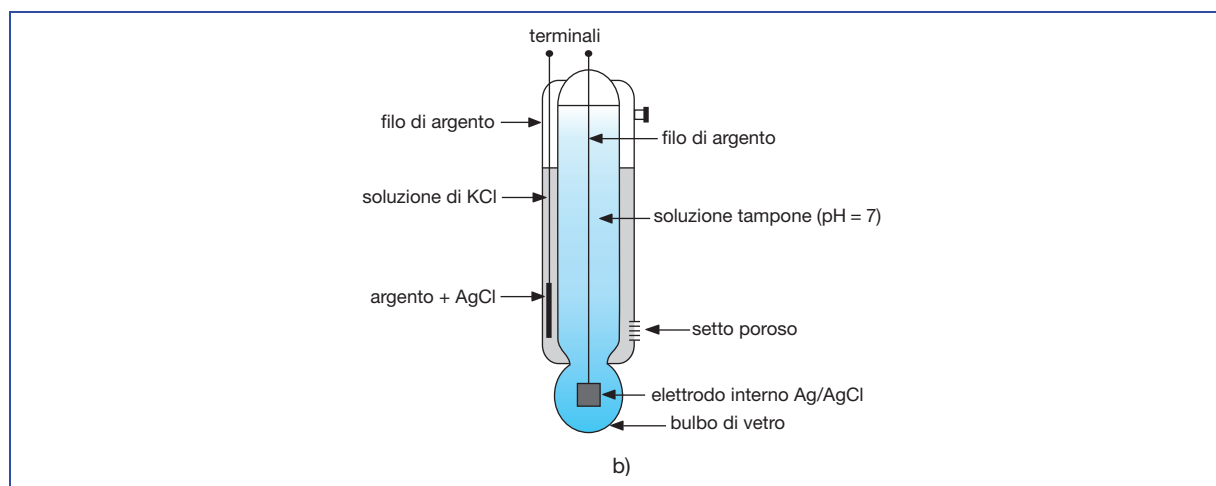
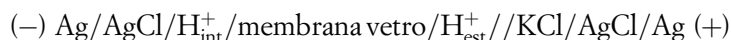


Figura 8.18 b) Elettrodo combinato: vetro/Ag-AgCl.

La pila viene simboleggiata nel seguente modo:



Titolazioni potenziometriche

Alcune titolazioni potenziometriche dirette sono: la determinazione del prodotto di solubilità di un sale insolubile usando un elettrodo combinato di seconda specie; la determinazione del **punto di equivalenza** (p.e.) di una reazione redox usando un elettrodo combinato di terza specie.

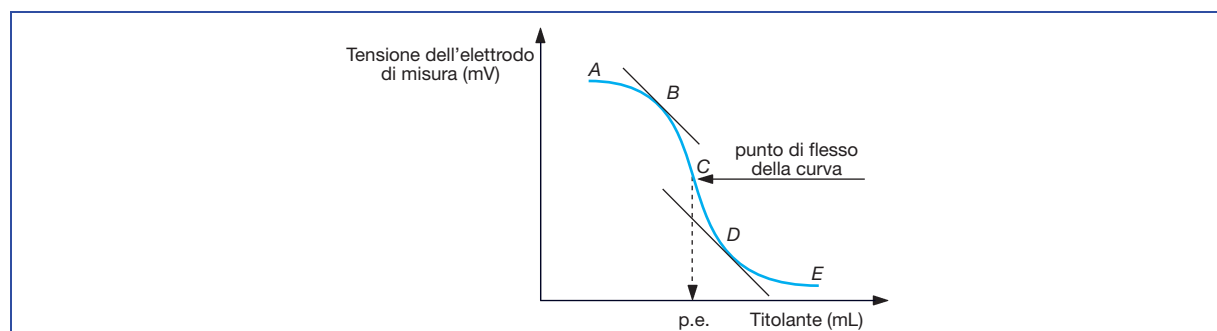


Figura 9.3 Curva di titolazione potenziometrica.

Il punto equivalente di tutte le titolazioni potenziometriche può essere determinato sia con metodi grafici sia con metodi matematici, come quello della derivata prima.

Titolante aggiunto (mL)	E	E	V	E/V
10	0,449	—	—	—
10,09	0,465	0,016	0,09	0,178
10,13	0,478	0,013	0,04	0,32
10,17	0,505	0,027	0,04	0,67
10,21	0,548	0,043	0,04	1,07
10,25	0,585	0,037	0,04	0,92
10,29	0,603	0,018	0,04	0,45
10,33	0,615	0,012	0,04	0,30
10,37	0,623	0,008	0,04	0,20

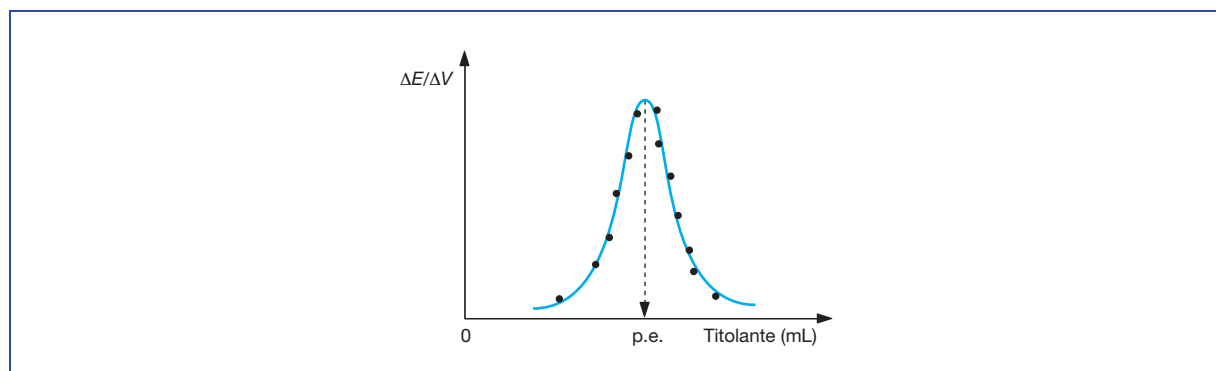


Figura 9.7 Grafico della derivata prima ottenuto in una titolazione potenziometrica.

Pile elettrochimiche

Le **pile elettrochimiche** si suddividono in due gruppi:

- **Celle primarie**, irreversibili e, quindi, non ricaricabili
- **Celle secondarie**, reversibili e ricaricabili, dette anche **accumulatori**.

Le celle primarie sono di solito **a secco**, perché la soluzione acquosa viene adsorbita su un supporto spugnoso e, in qualche caso, anche gelificata.

La **pila Leclanché** è schematizzata nel seguente modo:



All'anodo avvengono le reazioni:

- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$
- $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$

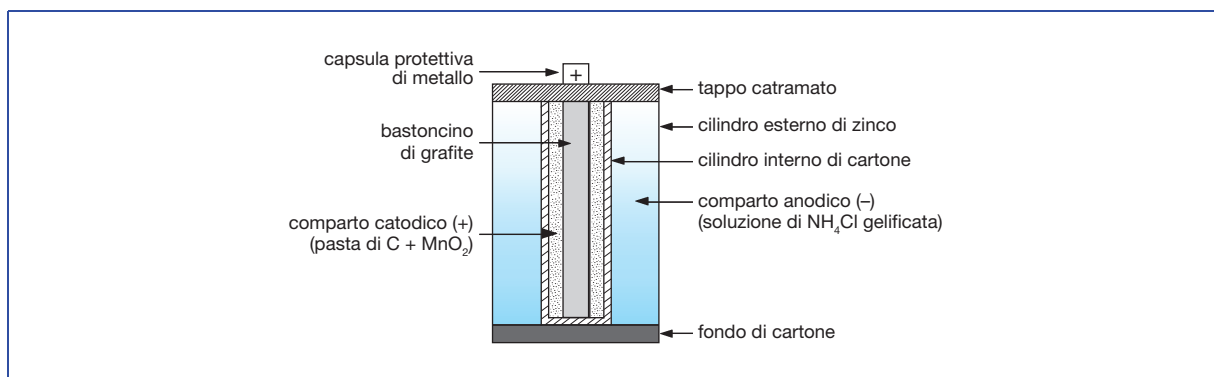


Figura 9.12 Pila Leclanché.

L' NH_4Cl ha la funzione di complessare lo zinco e di fornire ioni H^+ per la successiva riduzione sulla bacchetta di grafite, provocando così una polarizzazione della pila (la bacchetta di grafite è avvolta dal H_2 gassoso che si forma).

Al catodo abbiamo:

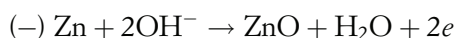


La pila produce una *f.e.m.* di 1,5 V.

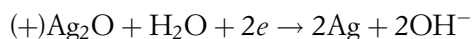
La **pila Ruben**, o **pila a bottone** o **pila a mercurio**, pur avendo dimensioni molto piccole, non viene più usata perché il mercurio è molto tossico sia per l'uomo sia per l'ambiente.

È stata sostituita dalla **pila all'ossido di argento**, di forma simile a quella della pila Ruben.

All'anodo:



Al catodo:



La *f.e.m.* di questa pila è di 1,6 V.